

**Einzelpartikel- und Ensemblemessungen mit
dem Aerosolmassenspektrometer (AMS):
Untersuchungen zu Quellen und chemischer
Zusammensetzung von Aerosolpartikeln im
Submikrometerbereich**

Dissertation
zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

im Promotionsfach Chemie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität
in Mainz

Friederike Freutel

geb. in Wiesbaden

Mainz, Oktober 2012

Dekan:

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

3. Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung: 14.12.2012

Zusammenfassung

Atmosphärische Aerosolpartikel haben einen Einfluss sowohl auf das Klima als auch auf die menschliche Gesundheit, wobei sowohl die Größe, als auch die chemische Zusammensetzung der Partikel maßgeblich sind. Um insbesondere die chemische Zusammensetzung der Partikel in Abhängigkeit ihrer Quellen besser zu verstehen, wurden im Rahmen dieser Arbeit massenspektrometrische Untersuchungen thermisch verdampfbarer Partikel im Submikrometerbereich durchgeführt. Hierzu wurden sowohl die Massenspektren einzelner Partikel, als auch die von Ensembles von Partikeln mit dem Aerodyne Aerosolmassenspektrometer (AMS) in mehreren Feldmesskampagnen untersucht.

Für die Messung von Einzelpartikelmassenspektren wurde das AMS zunächst durch den Einbau eines optischen Partikeldetektors (*light scattering probe*) modifiziert und anschließend eingehend charakterisiert. Dabei wurde festgestellt, dass mit dem Gerät im Partikelgrößenbereich von etwa 400 - 750 nm (untere Grenze bedingt durch die Detektionseffizienz des optischen Detektors, obere Grenze durch die Transmissionseffizienz des Aerosoleinlasssystems) quantitative Einzelpartikelmessungen möglich sind. Zudem wurde die Analyse der erhaltenen Messdaten systematisiert, und durch Einsatz von Standardspektren ein Sortieralgorithmus für die Einzelpartikelmassenspektren entwickelt, der erfolgreich auf Daten von Feldmesskampagnen angewandt werden konnte. Mit diesem Sortieralgorithmus sind zudem quantitative Aussagen über die verschiedenen Partikelbestandteile möglich.

Im Sommer 2009 und im Winter 2010 fanden im Großraum Paris zwei einmonatige Feldmesskampagnen statt, bei denen unter anderem der Einfluss der Abluftfahne der Megastadt auf seine Vororte untersucht wurde. Erhöhte Konzentrationen sekundär gebildeter Aerosolkomponenten (Nitrat, Sulfat, oxidiertes organisches Aerosol (OOA)) waren insbesondere beim Herantransport kontinentaler Luftmassen zu beobachten. Im Gegensatz dazu waren die beobachteten Konzentrationen der Tracer primärer Emissionen NO_x , BC (*black carbon*) und HOA (*hydrocarbonlike organic aerosol*) neben der lokalen Quellstärke insbesondere durch die herrschende Windgeschwindigkeit beeinflusst. Aus dem Vergleich der Messungen an drei Stationen konnte der Einfluss der Megastadt Paris auf seine Vororte (unter Annahme gleicher lokaler Emissionen an den zwei Vorort-Stationen) zu $0,1 - 0,7 \mu\text{g m}^{-3}$ BC, $0,3 - 1,1 \mu\text{g m}^{-3}$ HOA, und $3 - 5 \text{ ppb NO}_x$ abgeschätzt werden. Zudem konnten für zwei Stationen aus den Ensemble- bzw. den Einzelpartikelmessungen unabhängig voneinander zwei verschiedene HOA-Typen unterschieden werden, die den Quellen „Kochen“ und „Autoabgase“ zugeordnet wurden. Der Anteil der Partikel aus den Quellen „Kochen“ bzw.

„Autoabgase“ am Gesamt-HOA betrug 65,5 % und 34,5 % für die Ensemblemessungen in der Innenstadt (nahe vieler Restaurants), und für die Einzelpartikelmessungen in einem Vorort 59 % bzw. 41 % (bezogen auf die Partikelanzahl, welche hier der Masse etwa proportional ist).

Die Analyse der Einzelpartikelmassenspektren erbrachte zudem neue Erkenntnisse über den Mischungszustand der Einzelpartikel. So konnte belegt werden, dass Nitrat, Sulfat und OOA intern gemischt sind, HOA-Partikel aber als externe Mischung mit diesen vorliegen. Zudem konnte anhand der Tagesgänge der Masse pro Partikel von OOA, Nitrat und Sulfat und der Anzahl der diese Substanzen enthaltenden Partikel gezeigt werden, dass der im Ensemblemodus beobachtete fehlende Tagesgang der Sulfat-Massenkonzentration wahrscheinlich durch die gegensätzlichen Effekte der Modulation der Partikelanzahlkonzentration durch die sich verändernde Mischungsschichthöhe und der variierenden Masse an Sulfat pro Partikel (mittägliche photochemische Neuproduktion und Kondensation auf existierende Partikel) erklärt werden kann. Für OOA ist eine ähnliche Erklärung des Ensemblemodus-Tagesganges jedoch nur teilweise möglich; weitere Arbeit ist daher nötig, um auch für diese Substanzklasse belastbare Aussagen aus dem Vergleich der Ensemble- und Einzelpartikelmessungen zu erhalten.

Im Rahmen einer Labormesskampagne an der AIDA-Kammer in Karlsruhe wurden Ensemble- und Einzelpartikelmassenspektren von Bakterien aufgenommen. Es konnte gezeigt werden, dass es prinzipiell möglich ist, Bakterien in Außenluft mittels Einzelpartikelmessungen nachzuweisen, jedoch wahrscheinlich nur bei sehr hohen Anzahlkonzentrationen. Der Nachweis von Bakterien und anderen primären biologischen Aerosolpartikeln mit dem AMS sollte daher in weiterführenden Experimenten noch optimiert werden.

Abstract

Atmospheric aerosol particles have an influence on both climate as well as human health, which both depend on the particle size and their chemical composition. In this work, the chemical composition of particles depending on their sources was investigated by means of mass spectrometric analysis of the particles after their thermal desorption. In several field campaigns, both single particle mass spectra and mass spectra of ensembles of particles were sampled using the Aerodyne aerosol mass spectrometer (AMS).

A light scattering probe was integrated into the AMS to facilitate the measurement of single particle mass spectra, and was extensively characterized. It was found that in the size range of 400 - 750 nm particle diameter, quantitative single particle measurements are possible. The cutoffs are due to the detection efficiency of the light scattering probe (lower limit) and the transmission efficiency of the aerosol inlet (upper limit), respectively. A systematic approach for analysing the measured data is proposed. Furthermore, by means of standard single particle mass spectra, an algorithm for sorting the single particle mass spectra was developed, which is also capable of providing quantitative information about the abundance of different components within the single particles. This sorting algorithm was successfully applied to data acquired during several field campaigns.

In summer 2009 and winter 2010, two one-month field campaigns were taking place in the greater region of Paris to investigate the influence of the plume of the megacity onto its suburbs. Enhanced concentrations of secondary aerosol components (nitrate, sulfate, oxygenated organic aerosol (OOA)) were found especially during time periods when continental air masses were advected. In contrast, the concentrations of primary emission tracers NO_x , BC (black carbon) and HOA (hydrocarbonlike organic aerosol) were influenced both by the local emission strength and by the dominating wind speed. From the comparison of measurements at three measurement sites, the influence of the megacity Paris onto its suburbs (when assuming the same local emission strength at the two suburban sites) could be estimated to $0.3 - 1.1 \mu\text{g m}^{-3}$ HOA, $3 - 5 \text{ ppb}$ NO_x , and $0.1 - 0.7 \mu\text{g m}^{-3}$ BC.

For two of the measurement sites, from ensemble and single particle measurements, respectively, two different types of HOA could be distinguished. These could be assigned to the sources of “cooking” and “exhaust”. From the ensemble measurements at a stationary site in downtown Paris (near many restaurants), the fractions of the sources “cooking” and “exhaust” to the total HOA mass was estimated to about 65.5 % and 34.5 %, respectively. From the single particle measurements at a suburban site, these fractions (related to the

particle number, which is about proportional to the particle mass in this case) were 59 % and 41 %.

The analysis of the single particle mass spectra furthermore gave new insight into the mixing state of the single particles. It could be proved that nitrate, sulfate and OOA were internally mixed, while HOA was abundant as external mixture with those particles. Furthermore, from the diurnal cycles of the mass per particle of OOA, nitrate and sulfate, and from the diurnal cycle of the number of particles containing these materials, it could be shown that the missing diurnal cycle in the total mass concentration of sulfate observed in the ensemble measurements likely is due to the two counteracting factors of modulation of the mixed layer height and the varying mass of sulfate per particle (new photochemical production around noon and condensation onto pre-existing particles). For OOA, a similar explanation for the ensemble diurnal cycle is only partially possible. Further work is needed to gain reliable informations from the comparison of single particle and ensemble measurements for this substance as well.

During a laboratory field campaign at the AIDA facility in Karlsruhe, ensemble and single particle mass spectra of bacteria were acquired. It could be shown that it is possible to detect bacteria in ambient air by means of single particle measurements. However, this likely is only possible during high concentration periods. The detection of bacteria and other primary biological particles with the AMS therefore needs to be improved by further experiments.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	iii
Abstract	v
Inhaltsverzeichnis	vii
1. Einleitung	1
2. Theoretischer Hintergrund	5
2.1 Quellen und Prozessierung von Aerosolpartikeln	5
2.2 Ensemble- und Einzelpartikelmessungen mit dem AMS	8
2.3 Informationen über organisches Aerosol aus AMS-Ensemblemessungen	16
3. Messungen und Datenaufbereitung	19
3.1 Messungen	19
3.1.1 Labormessungen	19
3.1.2 MEGAPOLI Sommer- und Winterkampagne	19
3.1.3 BIOCLOUDS Kampagne	26
3.1.4 Messung Mainzer Außenluft	28
3.2 Datenaufbereitung und -validierung	29
3.2.1 AMS-Messungen	29
3.2.2 Datenvalidierung anderer Messungen der MEGAPOLI Kampagnen	35
4. Informationen aus Ensemblemessungen zu Quellen und Zusammensetzung der Aerosolpartikel in der urbanen Umgebung einer „Megastadt“ – Paris	37
4.1 Luftmasseneinteilung nach FLEXPART	37
4.2 Auftrennung der Organik mittels PMF (MEGAPOLI Sommerkampagne)	39
4.2.1 Durchführung der PMF-Analyse und Unsicherheitsbetrachtung	39
4.2.2 Identifizierung der PMF-Faktoren	41
4.2.3 Vergleichbarkeit der PMF-Lösungen der verschiedenen Stationen	45
4.3 Einfluss von Luftmassenherkunft und Meteorologie	47
4.3.1 Mittelwerte und Tagesgänge	49
4.3.2 Größenverteilungen	59

4.4	Hintergrundmessung (Fallstudie)	66
4.5	Abschätzung des Einflusses der Abluftfahne	67
4.6	Vergleich zwischen Sommer- und Winterkampagne	70
	4.6.1 Vergleich mittlerer Konzentrationen	70
	4.6.2 Größenverteilungen	74
4.7	Zusammenfassung	77
5.	Einzelpartikelanalytik mit dem AMS	79
5.1	Anzahlkonzentrationen und Größenverteilungen	79
	5.1.1 Detektionseffizienz und Bestimmung von Anzahlkonzentrationen	80
	5.1.2 Speichereffizienz	82
	5.1.3 Größenverteilungen	84
5.2	Quantifizierung der Partikelmasse	94
	5.2.1 Vergleich der Massengrößenverteilungen aus Einzelpartikel- und Ensemblemessungen	95
	5.2.2 Integration der Einzelpartikelmassenspektren	97
	5.2.3 <i>Collection efficiency</i> und Vergleichbarkeit zum Ensemblemodus	100
5.3	Variabilität der Massenspektren	104
5.4	Abschätzung des Mischungszustandes von Partikeln	107
5.5	<i>Clustering</i> von Einzelpartikelmassenspektren	110
	5.5.1 Sortieralgorithmus mittels Marker m/z	112
	5.5.2 Korrelationen mit Standardmassenspektren	115
	5.5.3 <i>k-means</i> und <i>fuzzy c-means</i> Algorithmen	119
	5.5.4 Diskussion der Vor- und Nachteile der verschiedenen Methoden und Entwicklung eines Algorithmus, der die Vorteile vereint	125
	5.5.5 Quantifizierung mittels des vorgeschlagenen Sortieralgorithmus und dabei auftretende Unsicherheiten	129
5.6	Anwendung des Sortieralgorithmus auf Daten der MEGAPOLI Sommerkampagne	135
	5.6.1 Anwendung des Algorithmus	135
	5.6.2 Ergebnisse	139
5.7	Zusammenfassung	153

6. Nachweis von PBAP (Bakterien) mittels AMS-Einzelpartikelanalytik	155
6.1 Charakterisierung der <i>high pressure lens</i>	155
6.1.1 Anpassungen in Squirrel	155
6.1.2 Messung der Transmissionseffizienz der HPL	157
6.2 Ensembleergebnisse BIOCLOUDS	160
6.2.1 Charakteristika der Größenverteilungen und Massenspektren von Bakterien	160
6.2.2 Mischung von ATD und Bakterien	166
6.3 Einzelpartikelergebnisse BIOCLOUDS	167
6.4 Diskussion der Anwendung der Ergebnisse aus BIOCLOUDS auf Labormessungen	171
6.5 Anwendung des Sortieralgorithmus auf Einzelpartikeldata von Bakterien in Außenluft	173
6.6 Möglichkeiten und Limitierungen des Nachweises von Bakterien in Außenluft	177
7. Zusammenfassung und Ausblick	181
Anhang A: Verzeichnis verwendeter Abkürzungen und Symbole	187
Anhang B: Elektronische Schwingungen im C-ToF-AMS	193
B.1 Permanente Schwingungen	193
B.2 Sporadische Schwingungen	194
Anhang C: Bedienung der Einzelpartikelanalysesoftware	199
C.1 Prozessierung der Einzelpartikeldata	199
C.1.1 Schritt 1: <i>Index</i>	200
C.1.2 Schritt 2: <i>Analyze</i>	201
C.1.3 Schritt 3: <i>Categorize</i>	207
C.1.4 Schritt 4: Berechne Maske des Minimum-Signals	208
C.2 Analysewerkzeuge und Export der Daten	208
C.3 Vorbereitung der exportierten Daten für eine Datenanalyse in CRISP	210
Anhang D: Weitere Tabellen und Abbildungen	211
Literaturverzeichnis	221

Aus dieser Arbeit hervorgegangene Publikationen	235
Danksagung	239

1. Einleitung

Im Gegensatz zu atmosphärischen Spurengasen, die im Extremfall mehrere Jahrhunderte in der Atmosphäre verbleiben können, beträgt die Lebensdauer atmosphärischer Aerosolpartikel üblicherweise nur wenige Tage bis hin zu einigen Wochen (Seinfeld und Pandis, 2006). Trotz dieser relativ kurzen Verweildauer haben Aerosolpartikel, das heißt luftgetragene feste oder flüssige Teilchen, einen erheblichen Einfluss sowohl auf das Klima als auch auf die menschliche Gesundheit, welche allerdings erst teilweise verstanden sind (IPCC, 2007; Baumbach, 1996; Pöschl, 2005).

Aerosolpartikel sind in einem Größenordnungsbereich von wenigen Nanometern bis hin zu etwa hundert Mikrometern zu finden (Hinds, 1999). Dementsprechend divers sind ihre Quellen, ihre atmosphärische Prozessierung und ihre Effekte auf Gesundheit und Klima. Gesundheitsrelevant sind insbesondere die lungengängigen, als „Feinststaub“ bekannten Partikel mit aerodynamischen Durchmessern unter $2,5\ \mu\text{m}$ (Baumbach, 1996). Doch nicht alle Partikel dieses Größenbereichs sind auch gesundheitsschädlich: hier spielt die chemische Zusammensetzung eine wesentliche Rolle. Bekannt für ihre Karzinogenität sind zum Beispiel einige polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (*polycyclic aromatic hydrocarbons*, PAH), die insbesondere auf Ruß aus Autoabgasen oder Zigarettenrauch zu finden sind (Baumbach, 1996) und mit diesem in die Lunge gelangen. Auch Ruß aus Dieselabgasen selbst steht im Verdacht, karzinogen zu wirken (Baumbach, 1996). Zwar ist vor einigen Jahren eine neue EU-Richtlinie in Kraft getreten, die auch eine Regulierung von Feinststaub bis $2,5\ \mu\text{m}$ enthält (EU-Richtlinie „Luftqualität“, 2008); jedoch sind solche „lokalen“ Regulierungen nur bedingt wirksam, wenn Luftmassen aus umliegenden Gebieten in ein Kontrollgebiet herantransportiert werden. Um den Einfluss lokaler Emissionen besser einschätzen zu können, ist es daher von Interesse, den Anteil der lokal emittierten gegenüber dem der herantransportierten Luftschadstoffe zu quantifizieren.

Aufgrund der großen Zahl betroffener Menschen ist eine solche Charakterisierung der Luftschadstoffe insbesondere für urbane Umgebungen wünschenswert. Jeder zweite Mensch weltweit lebt heutzutage in einer Stadt, und es wird prognostiziert, dass dieser Anteil auch in den kommenden Jahrzehnten noch weiter zunehmen wird (UN DESA, 2008, 2009). Gleichzeitig steigen auch die Einwohnerzahlen der Städte rapide an: die Zahl der sogenannten „Megastädte“, das heißt der Städte mit mehr als 10 Millionen Einwohnern (Molina und Molina, 2004), hat von zweien im Jahr 1950 auf mehr als 20 im Jahr 2011 zugenommen (UN DESA, 2008, 2009). Vor diesem Hintergrund wurden bereits einige großangelegte Feldmess-

kampagnen in Megastädten durchgeführt. Die MILAGRO (*Megacity Initiative: Local and Global Research Observations*) Kampagne im Jahr 2006 diente der Charakterisierung der Emissionen von Mexiko-Stadt und der stattfindenden Transport- und Umwandlungsprozesse (Molina et al., 2010). Zudem hilft der gewonnene Datensatz bei der Evaluierung und Verfeinerung von Modellen (z.B. Hodzic et al., 2009; Mena-Carrasco et al., 2009).

Klima und Topographie von Mexiko-Stadt unterscheiden sich jedoch stark von denen europäischer Megastädte, wie Paris oder London, weshalb die daraus gewonnenen Erkenntnisse nicht einfach auf Modelle für europäische Großstädte übertragbar sind. Im Oktober 2006 und Oktober / November 2007 fanden die REPARTEE (*Regents Park and Tower Environmental Experiment*) Kampagnen in London statt, die speziell darauf ausgelegt waren, Horizontal- und Vertikalflüsse in der Stadt zu messen (Harrison et al., 2012). Im Sommer 2009 und Winter 2010 schließlich fanden zwei großangelegte Messkampagnen im Großraum Paris im Rahmen des MEGAPOLI (*Megacities: Emissions, Urban, Regional, and Global Atmospheric Pollution and Climate Effects, and Integrated Tools for Assessment and Mitigation*) Projektes statt (MEGAPOLI, 2008). Während dieser Kampagnen wurde eine Vielzahl von Messinstrumenten an drei stationären Messorten sowie auf mehreren mobilen Messplattformen (am Boden und in der Luft) betrieben, um Aussagen über die Charakteristiken der Luftverschmutzung in Paris und den Einfluss der lokalen Emissionen des Großraumes Paris auf die lokale und regionale Luftqualität treffen zu können. Die aus diesen Feldmessungen gewonnenen Daten können zudem als Grundlage für Modellstudien dienen, die die Untersuchung des Einflusses der Megastädte auch auf regionaler und globaler Ebene zum Ziel haben (MEGAPOLI, 2008).

Solche Modellstudien ermöglichen nicht nur die Untersuchung der Luftschadstoffkonzentrationen unter gesundheitlichen Aspekten, sondern auch des Einflusses der Emissionen der Megastädte auf das weltweite Klima. Insbesondere der Einfluss der Aerosolpartikel auf das Klima ist bis heute nur schlecht verstanden. Der *Intergovernmental Panel on Climate Change* beurteilte im Jahr 2007 den anthropogenen Aerosolpartikelbeitrag als die „dominierende Unsicherheit“ des gesamten Strahlungsantriebs, und den Grad des wissenschaftlichen Verständnisses des Einflusses der Aerosolpartikel auf das Klima als „durchschnittlich bis niedrig“ (direkter Effekt) beziehungsweise „niedrig“ (indirekter Effekt) (IPCC, 2007). Letzterer Effekt meint insbesondere die Veränderung der Wolkenalbedo durch Aerosolpartikel, die als Wolkenkondensationskeime oder Eiskeime dienen können (Lohmann und Feichter, 2005).

Bereits seit längerem kontrovers diskutiert wird der Beitrag der primären biologischen Aerosolpartikel (PBAP) zur globalen Wolkenbildung (Jaenicke, 2005; Möhler et al., 2007;

Ariya et al., 2009; Després et al., 2012). Zwar weisen einige primäre biologische Partikel Eiskeimfähigkeit bei vergleichsweise hohen Temperaturen auf (Möhler et al., 2007), jedoch wird die durchschnittliche Anzahlkonzentration dieser Partikel in der Atmosphäre als vergleichsweise gering eingeschätzt (Ariya et al., 2009; Möhler et al., 2007). Hoose et al. (2010) schlossen aus Modellstudien, dass der Beitrag von PBAP zur globalen Wolkenbildung weniger als 1 % ausmacht, und auch Sesartić (2011) fand einen vernachlässigbaren Einfluss von PBAP auf die globale Wolkenbildung. Jedoch kann ein größerer Einfluss auf regionaler Ebene nicht ausgeschlossen werden (Hoose et al., 2010; Després et al., 2012). Daher sind weitere Feldmessungen dringend notwendig, um auch nur die typischen Anzahlkonzentrationen an PBAP in verschiedenen Regionen eingrenzen und für Modellstudien zugänglich machen zu können (Després et al., 2012).

Für die Charakterisierung der gesundheitsrelevanten wie auch der klimarelevanten Eigenschaften von Aerosolpartikeln sind also sowohl deren Größe als auch deren chemische Zusammensetzung relevant (Pöschl, 2005). In den vergangenen Jahren hat sich das Aerosolmassenspektrometer (AMS) der Firma Aerodyne, Inc. (Jayne et al., 2000) für die Echtzeit-Messung der chemischen Zusammensetzung von Ensembles von Submikrometerpartikeln etabliert (Canagaratna et al., 2007). Mit dem ToF-AMS (*time-of-flight* AMS) war die Aufnahme kompletter Massenspektren für einzelne Partikel zwar prinzipiell schon immer möglich (Drewnick et al., 2005), jedoch war die Effizienz der Datenaufnahme sehr gering. Dies änderte sich mit der Einführung der sogenannten *light scattering probe* (LSP) als Erweiterung des AMS (Cross et al., 2007; 2009). Eine hiermit nun mögliche Einzelpartikelanalyse wäre insbesondere für die Detektion von PBAP interessant, die in urbanen Umgebungen eine im Vergleich zu anderen Partikeln verhältnismäßig geringe Massenkonzentration aufweisen dürften, insbesondere im Submikrometerbereich (Després et al., 2012). Zudem kann eine solche Einzelpartikelanalyse Informationen über den Mischungszustand der einzelnen Partikel liefern, die über die Analyse eines ganzen Ensembles von Partikeln nicht zugänglich sind.

Die vorliegende Arbeit befasst sich in einem umfangreichen methodischen Teil mit der Weiterentwicklung der Einzelpartikelanalytik mit dem AMS und einer eingehenden Charakterisierung derselben. Zudem beschäftigt sie sich sowohl mit Ensemble- als auch mit Einzelpartikelmessungen mit dem AMS, die während Feldmessungen in Paris (MEGAPOLI Sommer- und Winterkampagnen) und Mainz sowie während Laborstudien zum Nachweis von PBAP an der AIDA Kammer in Karlsruhe (BIOCLOUDS Kampagne) gewonnen wurden. Die Arbeit gliedert sich in sechs Teile: Kapitel 2 gibt einen kurzen Überblick über die wichtigsten

theoretischen Grundlagen, in Kapitel 3 werden die Messkampagnen vorgestellt und die Aufbereitung und Validierung der dabei gewonnenen Messdaten beschrieben. Der Ergebnisteil setzt sich aus drei weiteren Kapiteln zusammen: Kapitel 4 fasst die Ergebnisse der Ensemblemessungen in Paris während der MEGAPOLI Kampagnen zusammen, und zeigt insbesondere auf, inwiefern lokale Emissionen zur Luftqualität in der Megastadt Paris beitragen. In Kapitel 5 wird die Charakterisierung der im Rahmen dieser Arbeit in das AMS des MPI-C Mainz integrierten LSP und die Entwicklung einer Methode zur effizienten Datenaufbereitung der hiermit gewonnenen Einzelpartikeldaten beschrieben. Dieser Algorithmus wird schließlich auf die Daten der MEGAPOLI Sommerkampagne angewandt, um weitergehende Informationen über die chemische Zusammensetzung der einzelnen Partikel zu erhalten. Kapitel 6 schließlich wendet sich der Substanzklasse der PBAP zu: hier werden die Ergebnisse der BIOCLOUDS Laborstudien zusammengefasst, und in einem exemplarischen Versuch gezeigt, inwieweit Bakterien mittels AMS-Einzelpartikelmessungen in Außenluft detektiert werden können. Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung und einem Ausblick in Kapitel 7.

2. Theoretischer Hintergrund

2.1 Quellen und Prozessierung von Aerosolpartikeln

Wie in Kapitel 1 erwähnt, umfasst der Größenordnungsbereich, in dem atmosphärische Aerosolpartikel zu finden sind, Partikeldurchmesser von einigen Nanometern bis hin zu etwa hundert Mikrometern (Hinds, 1999). Abbildung 2.1 zeigt schematisch eine typische Größenverteilung von atmosphärischen Aerosolpartikeln (vgl. z.B. Hinds, 1999). Es sind drei Moden zu beobachten: die Nukleationsmode mit Partikeldurchmessern (d_p) von wenigen Nanometern, die Akkumulationsmode mit Partikeldurchmessern von hunderten Nanometern, und die sogenannte *coarse mode* mit Partikeldurchmessern einiger Mikrometer.

Partikel der Nukleationsmode entstehen durch Nukleation von Molekülen aus der Gasphase, zum Beispiel von H_2SO_4 -Molekülen (Hinds, 1999; Curtius, 2006). Auch für Autoabgase wurde gefunden, dass Nukleation nur in Anwesenheit von H_2SO_4 -Molekülen stattfindet, auf die dann gegebenenfalls im Folgenden organische Substanzen aufkondensieren (Schneider et al., 2005). Diese Partikel wachsen durch Koagulation und Kondensation zu Partikeln der Akkumulationsmode heran. Solche in der Atmosphäre aus Vorläufergasen gebildeten Partikel werden als sekundäre Partikel bezeichnet.

Coarse mode Partikel dagegen entstehen durch mechanische Prozesse, zum Beispiel durch Abrieb von Autoreifen oder von Pflanzen, durch Aufwirbelung von Sand oder Staub (z.B. Saharastaub) und durch den sogenannten *sea spray*, durch den insbesondere Seesalzpartikel in die Atmosphäre gelangen. *Coarse mode* Partikel sind im Allgemeinen primäre Partikel, das heißt Partikel die bereits in dieser Form in die Atmosphäre eingebracht wurden. Auch primäre biologische Aerosolpartikel (PBAP) gehören im Wesentlichen der *coarse mode* an (z.B. Pollen oder Pilzsporen von mehreren Mikrometern Durchmesser), allerdings weisen Bakterien üblicherweise Größen von einem Mikrometer oder weniger auf (Hinds, 1999; Després et al., 2012). Jedoch wurde gefunden, dass Bakterien zumeist in Verbindung mit anderen primären Partikeln (wie Staub oder Pflanzenabrieb) oder in Agglomeraten von mehreren Bakterien emittiert werden, die typischerweise 2 μm (marine Regionen) bzw. 4 μm (kontinentale Regionen) Durchmesser aufweisen (Després et al., 2012), so dass also auch Bakterien letztendlich insbesondere in der *coarse mode* zu erwarten sind. Huffman et al. (2010) kamen zu dem gleichen Ergebnis, konnten aber sporadisch auch einzelne Bakterien oder kleine Bakterien-Agglomerate von nur circa 1,5 μm Größe nachweisen.

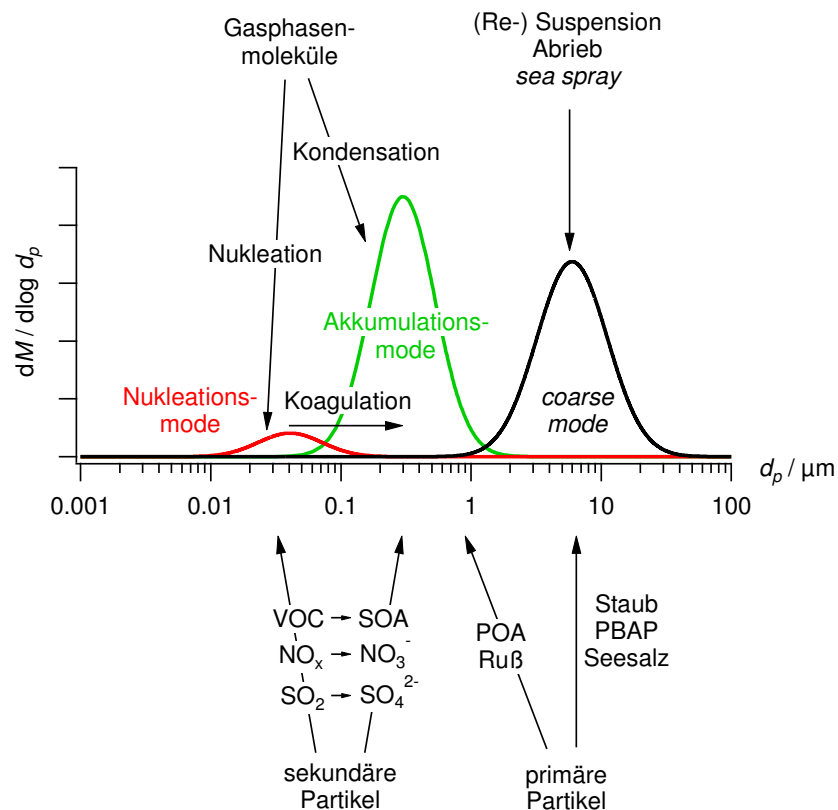


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der typischerweise für atmosphärisches Aerosol gefundenen Partikelgrößenmoden und ihrer wichtigsten Quellen und Erzeugungsmechanismen. [in Anlehnung an (Hinds, 1999)]

Auch Partikel der Akkumulationsmode können durch primäre Emissionen entstehen. Dies sind insbesondere die primären organischen Aerosolpartikel (POA), die zum Beispiel bei Verbrennungsprozessen (Autoabgase oder offenes Feuer) entstehen können. Auch Ruß wird in Form von Agglomeraten emittiert, die ihrer Größe nach der Akkumulationsmode zuzuordnen sind (Schneider et al., 2005). Demgegenüber bestehen die sekundären organischen Aerosolpartikel (SOA) aus organischer Materie, die aus gasförmigen organischen Vorläufersubstanzen (*volatile organic compounds*, VOC) entstanden ist. Dies geschieht im Wesentlichen durch die Oxidation der VOCs, welche den Dampfdruck der Substanzen erniedrigt und gleichzeitig ihre Wasserlöslichkeit erhöht, und insgesamt also die Partitionierung dieser Substanzen in die Partikelphase begünstigt (Jimenez et al., 2009). Ebenfalls durch Oxidation der Vorläufergase können die anorganischen Spezies Salpetersäure und Schwefelsäure entstehen und in die Partikelphase übergehen (Seinfeld und Pandis, 2006). Durch Kondensation unterschiedlicher Spezies auf bereits bestehende Partikel können so intern gemischte Partikel entstehen (das heißt Partikel, bei denen sich verschiedene

Substanzen gemeinsam innerhalb der einzelnen Partikel befinden), während zum Beispiel frisch emittierte primäre Aerosolpartikel extern mit bereits vorhandenen Partikeln gemischt sein können. Auch auf bereits bestehende primäre Partikel können andere Spezies kondensieren, und die in den primären und sekundären Partikeln vorhandenen organischen Spezies können altern, das heißt durch Oxidation chemisch verändert werden, so dass ein äußerst komplexes System von Partikeln unterschiedlicher Größe, Zusammensetzung und Herkunft entsteht.

Die Bestimmung des Partikeldurchmessers kann mittels verschiedener Methoden erfolgen, zum Beispiel anhand des am Partikel gestreuten Lichts oder seiner elektrischen Mobilität. Je nach Messmethode werden damit unterschiedliche Äquivalentdurchmesser bestimmt (also zum Beispiel der optische Partikeldurchmesser d_o oder der Mobilitätsdurchmesser d_{mob}), die bei bekannten Bedingungen ineinander umgerechnet werden können. Für Details hierzu sowie zur Definition verschiedener Partikeldurchmesser s. z.B. (Hinds, 1999; DeCarlo et al., 2004).

Theoretische Beschreibung der Koagulation mit Hilfe der Partikelstoßrate:

Wie bereits erwähnt, können Partikel der Nukleationsmode mit anderen Partikeln koagulieren, wobei ihre Anzahl abnimmt. Wenn keine neuen Partikel der Nukleationsmode gebildet werden, ändert sich dabei dementsprechend die Anzahlgrößenverteilung. Dies kann durch eine vereinfachte Stoßtheorie beschrieben werden, die von der theoretisch bestimmten Stoßrate der Partikel mit Durchmesser d_p (aus der Nukleationsmode) mit der insgesamt vorhandenen Partikeloberflächendichte S ausgeht. Abgeleitet von der theoretischen Stoßrate (Hinds, 1999) ergibt sich so

$$N(t) = N_0 \exp\left(-\frac{1}{4} \cdot \bar{c} \cdot S \cdot t\right) \quad (2.1)$$

mit N_0 der Anzahl der Partikel mit Durchmesser d_p zum Zeitpunkt $t = 0$ s, $N(t)$ ihrer Anzahlkonzentration zum Zeitpunkt t , S der Oberflächendichte (integriert über alle Partikelgrößen) und \bar{c} der mittleren Geschwindigkeit der Partikel mit Durchmesser d_p . Diese kann zufolge der kinetischen Gastheorie ausgedrückt werden als:

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \cdot m}} \quad (2.2)$$

Dabei ist k_B die Boltzmannkonstante ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$), T die Temperatur (für diese wird in dieser Arbeit $20 \text{ }^\circ\text{C}$, also 293 K angenommen), und m die Masse eines einzelnen Partikels mit Durchmesser d_p . Diese kann abgeschätzt werden aus der Annahme kugelförmiger Partikel des Durchmessers d_p mit der Dichte 1 g cm^{-3} .

2.2 Ensemble- und Einzelpartikelmessungen mit dem AMS

Aufbau und Funktionsweise des AMS:

Das Aerosolmassenspektrometer (AMS; Jayne et al., 2000) der Firma Aerodyne, Inc. ermöglicht die quantitative Messung thermisch verdampfbarer Partikel aus dem Submikrometer-Größenbereich. Abbildung 2.2 zeigt eine schematische Darstellung eines C-ToF-AMS (*compact time-of-flight* AMS; Drewnick et al., 2005) mit integrierter *light scattering probe* (LSP; Cross et al., 2007), wie es in dieser Arbeit verwendet wurde. Das ToF-AMS unterscheidet sich von dem von Jayne et al. (2000) beschriebenen Quadrupol-AMS durch den verwendeten Massenanalysator (Flugzeit- statt Quadrupolmassenspektrometer). Analog zum C-ToF-AMS gibt es auch noch das sogenannte HR-ToF-AMS (*high resolution* ToF-AMS), welches eine verlängerte Massenanalysator-Flugzeitkammer besitzt und dadurch eine höhere Massenauflösung erreicht (DeCarlo et al., 2006). Zudem kann bei diesem durch Hinzuschaltung eines weiteren Reflektors die Auflösung weiter verbessert werden (sogenannter W-Modus, im Vergleich zum V-Modus mit nur einem Reflektor und etwas geringerer Auflösung). Das Prinzip der Messung mit dem AMS ist bereits mehrfach eingehend beschrieben worden (z.B. Jayne et al., 2000; Hings, 2006; Drewnick et al., 2005; DeCarlo et al., 2006; Canagaratna et al., 2007), daher werden hier nur die wesentlichen Grundprinzipien erwähnt und lediglich die für die vorliegende Arbeit relevanten Details eingehender erläutert. Die Aerosolpartikel treten durch eine aerodynamische Linse in das Gerät ein und durchqueren anschließend die (weiter unten beschriebene) Partikelflugzeitkammer. Im Ionisationsraum treffen sie auf den Verdampfer, auf dem sie bei üblicherweise circa 600 °C schlagartig (das heißt binnen etwa 50 - 100 µs; Drewnick et al., 2005) verdampfen. Die entstandene Wolke aus Molekülen wird per Elektronenstoßionisation (EI; normalerweise 70 eV) ionisiert, und die entstandenen Ionen werden mittels eines Systems von Ionenlinsen in die Extraktionsregion des ToF-AMS überführt. Aus dieser Extraktionsregion schließlich werden sie durch eine gepulste Spannung (mit einer Pulsfrequenz von im Allgemeinen 50 kHz) orthogonal in das Massenspektrometer beschleunigt, und ihre Ankunft an einem MCP (*micro-channel plate*) Detektor registriert. Aus der Flugzeit der Ionen zwischen orthogonaler Extraktion und Detektion berechnet sich über eine Kalibration ihr Masse-zu-Ladungsverhältnis (m/z).

Ionen duty cycle und single ion area:

Da Ionen unterschiedlicher m/z zum Zeitpunkt der orthogonalen Extraktion unterschiedlich weit in die Extraktionsregion (beziehungsweise darüber hinaus) gedriftet sind, ist der Ionen

duty cycle für unterschiedliche m/z unterschiedlich: Ionen kleinerer m/z werden in der Messung stärker unterschätzt als Ionen größerer m/z , da bei gleicher kinetischer Energie ein größerer Anteil der ersteren die Extraktionsregion zum Zeitpunkt des Extraktionspulses aufgrund ihrer größeren Geschwindigkeit bereits verlassen hat (Hings, 2006). Um dies zu korrigieren, muss eine Ionen *duty cycle* Korrektur durchgeführt werden. Dies geschieht in der Praxis, indem alle Messungen inklusive aller Kalibrationsmessungen auf das gleiche m/z normiert werden, im Allgemeinen auf m/z 28 (Hings, 2006):

$$I_{corr}(m/z) = I(m/z) \cdot \sqrt{\frac{28}{m/z}} \quad (2.3)$$

Dabei ist $I(m/z)$ die unkorrigierte Signalintensität des jeweiligen m/z , und $I_{corr}(m/z)$ die korrigierte Signalintensität. Die Normierung erfolgt hier auf m/z 28. Aus der so korrigierten Signalintensität $I_{corr}(m/z)$ wird mittels der aus einer Kalibration erhaltenen *single ion area* (SI), das heißt der Fläche des Signals eines einzelnen Ions, die Anzahl an Ionen $I_{corr,ion}(m/z)$ nach Gleichung 2.4 berechnet.

$$I_{corr,ion}(m/z) = \frac{I_{corr}(m/z)}{SI} \quad (2.4)$$

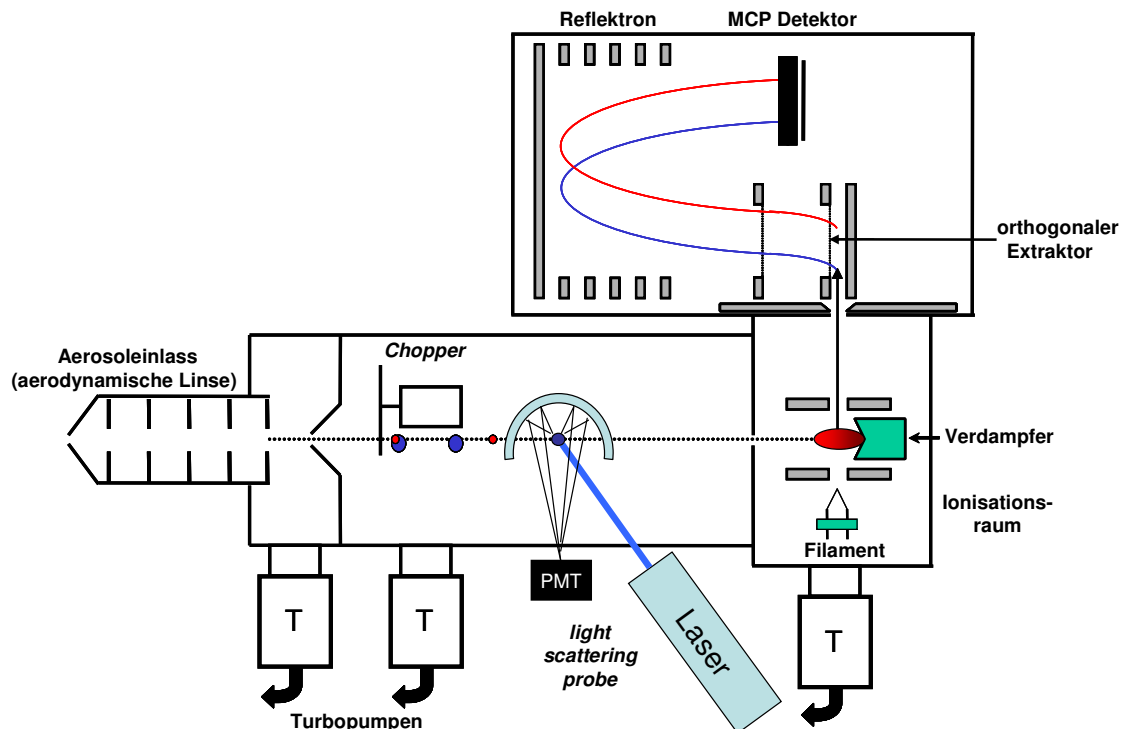


Abbildung 2.2: Schematische Ansicht des C-ToF-AMS mit integrierter LSP. [modifiziert nach (Hings, 2006)]

Messung von Ensemble-Massenkonzentrationen (MS-Modus):

Bei Ensemblemessungen mit dem AMS wird eine Vielzahl von nacheinander aufgenommenen Massenspektren aufsummiert (Massenspektren- oder kurz MS-Modus). Um den Gerätehintergrund zu entfernen, werden abwechselnd zur Messung des Partikelstrahls Messungen durchgeführt, bei denen der *Chopper* den Partikelstrahl vollständig blockiert (vgl. Abb. 2.2). Bei der Datenaufbereitung werden diese Massenspektren von denen der Messung des Partikelstrahls subtrahiert. Aus den so gewonnenen Differenz-Massenspektren eines Ensembles (d.h., typischerweise tausenden von Partikeln) können die Anteile der typischerweise in atmosphärischem Aerosol vorkommenden und mit dem AMS messbaren Spezies Organik, Nitrat, Sulfat, Ammonium und Chlorid mittels der Fragmentierungsmuster-Tabelle von Allan et al. (2004) extrahiert werden. Die gemessene Anzahl an Ionen I_{Ionen} (Summe über alle $I_{corr,ion}(m/z)$ einer Spezies) kann dann mittels folgender Gleichung in eine Massenkonzentration $C_{Spezies}$ (in $\mu\text{g m}^{-3}$) umgerechnet werden (Hings, 2006):

$$C_{Spezies} = \frac{I_{Ionen} \cdot MW_{NO_3^-} \cdot 10^{12}}{N_A \cdot Q \cdot t \cdot IE_{NO_3^-} \cdot RIE_{Spezies}} \quad (2.5)$$

Dabei ist N_A die Avogadro-Konstante ($6 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), Q die Einlassflussrate in $\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$, t die Messdauer in s, $IE_{NO_3^-}$ die Ionisierungseffizienz von Nitrat (in Ionen / Molekül), die in einer Kalibration mit Ammoniumnitratpartikeln bekannter Größe ermittelt wird (IE-Kalibration), $MW_{NO_3^-}$ das Molekulargewicht von Nitrat (62 g mol^{-1}), $RIE_{Spezies}$ die Ionisierungseffizienz der jeweiligen Spezies relativ zu der von Nitrat, und 10^{12} ein Faktor zur Umrechnung von $C_{Spezies}$ in die Einheit $\mu\text{g m}^{-3}$. Die Werte für $RIE_{Spezies}$ sind für die oben genannten typischerweise gemessenen Substanzklassen grundsätzlich bekannt, können jedoch für einzelne Geräte aufgrund instrumenteller Unterschiede stark von den üblicherweise gefundenen Werten abweichen und müssen dann eigens mittels Kalibrationsmessungen bestimmt werden.

Die so bestimmte Massenkonzentration kann durch die *collection efficiency* (CE) der beprobten Partikel beeinflusst sein: Bei weniger als 100 % *collection efficiency* muss $C_{Spezies}$ noch entsprechend mit dem Inversen des CE-Wertes multipliziert werden, um korrekte Massenkonzentrationen zu erhalten. Die *collection efficiency* beinhaltet alle Partikelverluste, die im Gerät selbst auftreten; dies sind insbesondere Verluste aufgrund der Transmissions-effizienz der aerodynamischen Linse, aufgrund unzureichender Fokussierung des Partikelstrahls auf den Verdampfer, und aufgrund des Abprallens von Partikeln vom Verdampfer, bevor sie vollständig oder auch nur teilweise verdampft werden konnten (Huffman et al., 2005).

Je nach Größe und Form der Partikel dominieren unterschiedliche dieser Faktoren den beobachteten Wert der CE: so ist die Transmissionseffizienz der aerodynamischen Linse ein wesentlicher limitierender Faktor der *collection efficiency* für die kleinsten und größten Partikel (bei Verwendung der „Standardlinse“ < 70 nm und > 750 nm, s.u.). Für asphärische Partikel kann die Fokussierung des Partikelstrahls der wesentliche limitierende Faktor sein, da für diese im Gegensatz zu sphärischen Partikeln Auftriebskräfte eine Rolle spielen, welche zu einer Divergenz des Partikelstrahls führen (Huffman et al., 2005). Für typische atmosphärische Aerosolpartikel im Größenbereich der maximalen Transmissionseffizienz der Linse dominiert jedoch das Abprallen von Partikeln vom Verdampfer die *collection efficiency* (Huffman et al., 2005). Dieses Abprallen ist wesentlich beeinflusst von der Phase der Aerosolpartikel (fest / flüssig), weswegen reine Nitratpartikel (flüssig) eine *collection efficiency* von 100 % aufweisen, von Sulfat dominierte Partikel bei niedriger relativer Feuchte jedoch einen weitaus geringeren (etwa 30 %) (Matthew et al., 2008). Unter typischen atmosphärischen Bedingungen wird (mittels Vergleich zu Messungen anderer, parallel messender Instrumente) zumeist ein CE-Wert von etwa 0,5 gefunden (Canagaratna et al., 2007). Bei erhöhter Transmissionseffizienz der aerodynamischen Linse für Partikel mit Durchmessern > 750 nm wird zudem ein erheblicher Einfluss der Partikelgröße auf die *collection efficiency* aufgrund verstärkten Abprallens größerer Partikel vom Verdampfer gefunden (Hinds, 1999; diese Arbeit, Abschnitt 5.2.3).

Messung von Ensemble-Massengrößenverteilungen (PToF-Modus):

Neben der Messung der Massenkonzentration einzelner Spezies ist das AMS zudem in der Lage, Massengrößenverteilungen der Partikel zu messen, in denen diese Spezies vorkommen. Dies wird dadurch möglich, dass die Partikel nach der Expansion aus der aerodynamischen Linse ins Vakuum eine größenabhängige Geschwindigkeit annehmen (Hings, 2006). Um dies zu nutzen, kann der *Chopper*, der am vorderen Ende der bereits erwähnten Partikelflugzeitkammer (s. Abb. 2.2) befestigt ist, genutzt werden, um den Partikelstrahl nur periodisch passieren zu lassen. Dies geschieht durch zwei auf der rotierenden Scheibe des *Choppers* angebrachte Schlitze, die bei dem in dieser Arbeit verwendeten Gerät etwa 2 % der Fläche der gesamten Scheibe ausmachen (sogeannter *Chopper duty cycle*).

Mittels Messung der Reflexion des Lichts einer Leuchtdiode an der *Chopperscheibe* kann festgestellt werden, wann der *Chopper* Partikel passieren lässt. Dies dient als Startpunkt für die Flugzeitmessung. Danach wird wie auch im MS-Modus etwa alle 20 μ s ein Massenspektrum aufgenommen, nur dass in diesem sogenannten PToF-Modus (*particle time-of-*

flight-Modus) die Massenspektren für jeden Zeitpunkt nach Öffnen des *Choppers* separat verarbeitet und gespeichert werden. Durch Summierung vieler solcher *Chopperzyklen* können nach Partikelflugzeit (und damit -größe) aufgelöste Massenspektren des Partikelensembles erhalten werden. Die Größe der Partikel wird dabei mittels einer Kalibrationskurve berechnet, die aus der Messung der Flugzeit (näherungsweise bestimmt aus der Zeit zwischen der Öffnung des *Choppers* und der Detektion im Massenspektrometer) von Partikeln verschiedener bekannter Größen bestimmt wird. Eine detaillierte Beschreibung des Messprinzips des PToF-Modus und der Auswertung und Unsicherheiten der mittels PToF-Modus erhaltenen Daten ist in (Hings, 2006) zu finden.

Um quantitative Massenkonzentrationen im PToF-Modus zu erhalten, werden die daraus gewonnenen Größenverteilungen der verschiedenen Spezies routinemäßig auf die entsprechenden im MS-Modus gemessenen Massenkonzentrationen skaliert. Diese Skalierung mit dem Faktor $Scale_{PToFToMS}$ korrigiert für den Umstand, dass im PToF-Modus Partikelsignal aus langsamer Verdampfung lediglich zu einer Erhöhung des aufgrund der kürzeren Messdauer als im MS-Modus nicht berücksichtigten Hintergrundsignals führt.

„Herkömmliche“ Einzelpartikelanalytik mit dem AMS (BFSP-Modus):

Mit dem „herkömmlichen“ AMS ohne LSP können Einzelpartikel nur im sogenannten *brute force single particle* (BFSP) Modus gemessen werden. Dabei wird analog zum PToF-Modus eine Reihe zeitlich aufeinanderfolgender Massenspektren während eines *Chopperzyklus* aufgenommen. Im Gegensatz zum PToF-Modus werden allerdings nicht mehrere solcher Zyklen aufsummiert, sondern sie werden einzeln gespeichert.

Da ein einzelner Speichervorgang länger dauert als ein *Chopperzyklus*, kann jedoch nur ein Bruchteil dieser gespeichert werden (nur etwa 5 %; (Drewnick, 2012a)). Unter typischen Atmosphärenbedingungen sind allerdings in einem Großteil dieser abgespeicherten *Chopperzyklen* keine Partikelsignale enthalten. Wird dagegen bereits während der Datenspeicherung entsprechend gefiltert (zum Beispiel auf das Vorhandensein spezieller Marker m/z mit einer Mindest-Signalintensität), so sind die erhaltenen Einzelpartikelmassenspektren durch diese Filterung beeinflusst und spiegeln nicht mehr notwendigerweise die Realität wider.

Einzelpartikelanalytik mit dem AMS in dieser Arbeit (LS-Modus):

Die Effizienz bei der Messung einzelner Partikel mit dem AMS wurde durch die Einführung der LSP (Cross et al., 2007; 2009) wesentlich verbessert. Die LSP besteht aus einem

Dauerstrich-Laser (CrystaLaser, Modell BCL-050-405, 405 nm, 50 mW), dessen Strahl durch ein Fenster in die Partikelflugzeitkammer gelenkt wird und senkrecht auf den Partikelstrahl trifft (s. Abb. 2.2). In der Flugzeitkammer ist ein elliptischer Spiegel angebracht, durch den Partikelstrahl und Laserstrahl durch je zwei Löcher ein- und austreten können. Hinter dem elliptischen Spiegel wird der Laserstrahl mittels eines Strahlfängers aufgefangen.

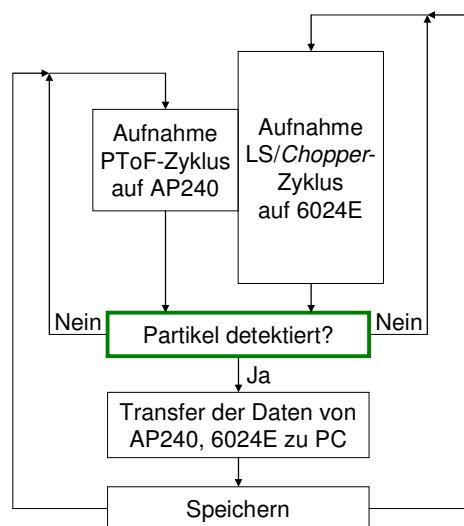


Abbildung 2.3: Vereinfachte Darstellung der Einzelpartikeldatenaufnahme mit der LSP.

Tritt ein Partikel durch den Laserstrahl, wird das resultierende Streulicht von dem elliptischen Spiegel reflektiert und auf einen PMT (*photomultiplier tube*) Detektor gebündelt. Das resultierende Signal wird mittels eines Vorverstärkers verstärkt. Wird ein gewisser, einstellbarer Schwellwert überschritten, wird das Signal als von einem Partikel stammend identifiziert. Daraufhin laufen mehrere Schritte ab, um die Daten des Einzelpartikels zu speichern. Diese sind in Abb. 2.3 schematisch verdeutlicht: während jedes *Chopper*zyklus wird das aufsummierte Messsignal des LSP-PMT (das heißt, das von der LSP gemessene Streulichtsignal) und der *Chopper*-Photodiode (das heißt, die Information aus der Reflexion einer Leuchtdiode am *Chopper* darüber, ob der *Chopper* gerade offen oder geschlossen ist) auf einer Datenaufnahmekarte (NI 6024E, National Instruments Corp.) gespeichert. Gleichzeitig werden die nach Partikelflugzeit aufgelösten Massenspektren dieses *Chopper*zyklus auf einer weiteren Datenaufnahmekarte (Acqiris AP240, Agilent Technologies, Inc.) zwischengespeichert. Wurde der Schwellwert überschritten, werden diese Daten von den Karten auf den PC übertragen und dort anschließend in einer gemeinsamen Datei gespeichert. Erst nach dem erfolgreichen Speichern wird ein Signal vom PC an die Karten gesendet, auf welches hin diese

erneut Daten zwischenspeichern. Wurde während eines Zyklus kein Partikel detektiert, werden die Daten auf den Karten im nächsten *Chopperzyklus* mit den neuen Messdaten überschrieben.

Das Zählen der Partikel (das heißt, der Anzahl an Schwellenwertüberschreitungen) erfolgt unabhängig von der beschriebenen Datenaufnahme, das heißt auch während Phasen, in denen keine Einzelpartikeldaten gespeichert werden können (zum Beispiel während Messungen in anderen Messmodi – MS, PToF), wird diese Anzahl detektierter Partikel direkt an den PC weitergegeben und dort gespeichert.

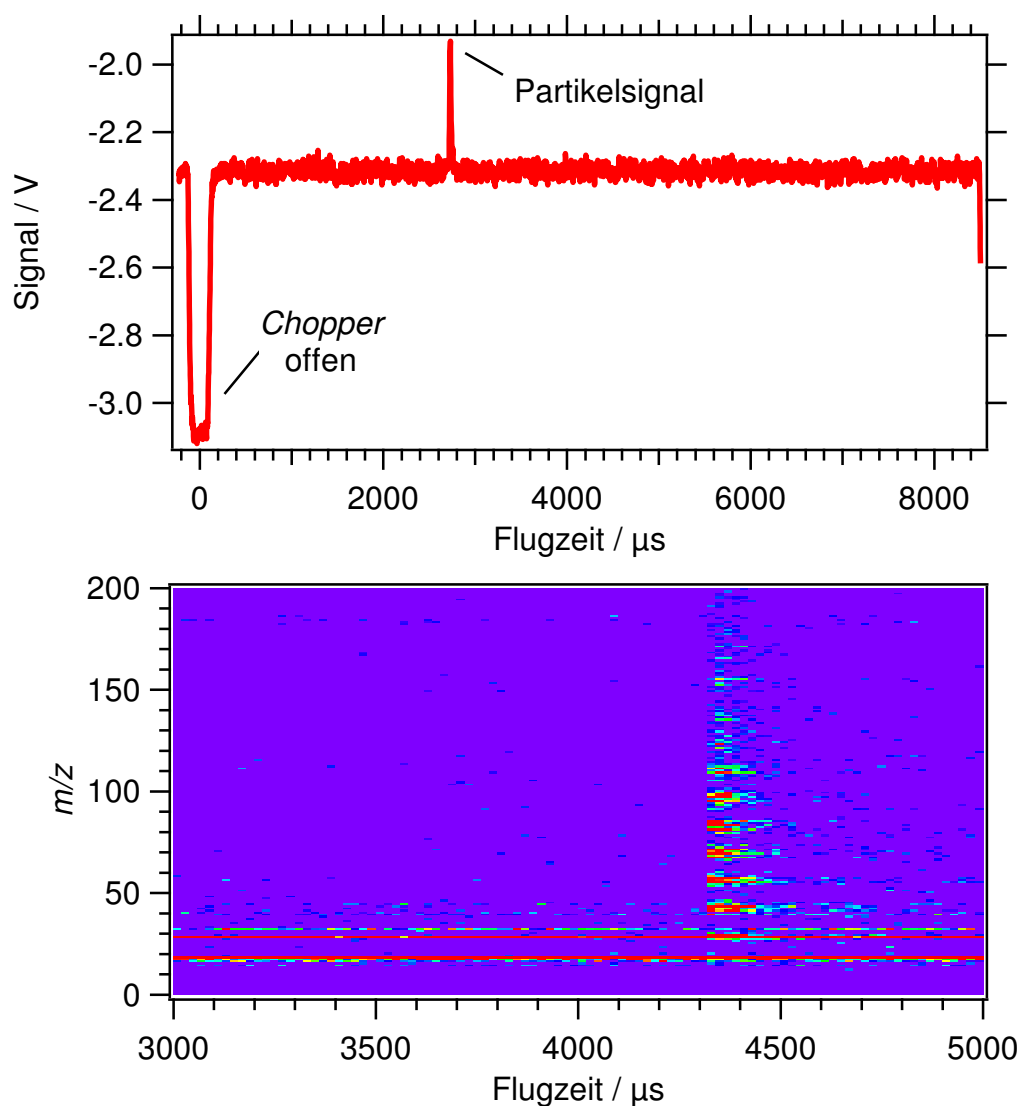


Abbildung 2.4: Beispiel für den gespeicherten Datensatz eines einzelnen Partikels. Oben: Zeitlich aufgelöstes aufsummiertes Signal der LSP und des *Choppers* (LS/*Chopperzyklus*), unten: Massenspektren eines *Chopperzyklus* (PToF-Zyklus).

Abbildung 2.4 zeigt beispielhaft für die Messung im LS-Modus die für ein einzelnes detektiertes Partikel gespeicherten Datensätze. Der Zeitverlauf des aufsummierten Signals der *Chopper*-Photodiode und des LSP-PMT (LS/*Chopper*zyklus) ist oben in Abb. 2.4 zu sehen. Der Abfall zu Beginn des Zyklus stammt aus dem Signal der *Chopper*-Photodiode (niedriges Signal: *Chopper* offen, hohes Signal: geschlossen), das steigende Signal im ersten Drittel des Zyklus stammt von dem an einem einzelnen Partikel gestreuten Licht. In der unteren Abbildung ist der zugehörige PToF-Zyklus zu sehen. Ab etwa 4300 μs Flugzeit (nach Öffnen des *Choppers*) ist ein deutliches Signal auf mehreren m/z zu sehen, das aus der Verdampfung und Ionisierung des einzelnen detektierten Partikels stammt. Der zeitliche Abstand zwischen den beiden Signalen kommt dadurch zustande, dass die Distanz zwischen *Chopper* und Verdampfer in dem in dieser Arbeit verwendeten Gerät 0,395 m, die zwischen *Chopper* und LSP jedoch nur 0,265 m beträgt.

Während der Partikelstrahl nur etwa 1 mm Durchmesser aufweist (Jayne et al., 2000), beträgt der Durchmesser des Laserstrahls etwa 5 mm. Daher kann davon ausgegangen werden, dass jedes Partikel, das auf den Verdampfer trifft, vorher auch den Laserstrahl durchquert und, bei genügend hoher Streulichtintensität (das heißt, Überschreiten eines in der Datenaufnahmesoftware wählbaren Schwellwertes), detektiert werden kann.

In dieser Arbeit verwendete aerodynamische Linsen:

Neben der standardmäßig im AMS eingebauten aerodynamischen Linse („Standardlinse“) im Partikeleinlass wurde im Rahmen dieser Arbeit auch eine sogenannte *high pressure lens* (HPL) verwendet. Der Aufbau dieser beruht, wie auch der der Standardlinse, auf dem von Liu et al. (1995) vorgeschlagenen Prinzip, die durch eine kritische Düse in die Linse eintretende Außenluft bei reduziertem Druck durch mehrere Blenden mit abnehmenden Durchmesser hindurch und schließlich durch eine Düse ins Vakuum zu leiten. Durch die aufeinanderfolgenden Blenden wird eine immer weitergehendere Fokussierung des Partikelstrahls erreicht.

Die Transmissionseffizienz der aerodynamischen Linse für verschiedene Partikelgrößen ist dabei im Wesentlichen durch die Trägheit und Diffusion der Partikel bestimmt: je kleiner die Partikel sind, desto besser folgen sie (aufgrund ihrer geringen Trägheit) den Stromlinien, eine desto höhere Strahldivergenz bei der Expansion ins Vakuum weisen sie jedoch auch auf und gehen daher zu einem großen Teil an dem im Gerät auf die aerodynamische Linse folgenden Skimmer verloren. Die stärkere Diffusion kleinerer Partikel verstärkt diesen Effekt der Strahlaufweitung noch. Je größer die Partikel dagegen sind, umso geringer ist die Diffusion;

desto schlechter folgen die Partikel jedoch auch den Stromlinien, weshalb die größeren Partikel verstärkt durch Impaktion an den Blenden verlorengehen.

Für die AMS-Standardlinse liegt der Bereich guter Transmissionseffizienz zwischen etwa 70 nm und 750 nm (Liu et al., 2007), weswegen (da in diesem Größenbereich der Großteil der Masse in PM₁ liegt) bei AMS-Messungen häufig von „quasi-PM₁“-Messungen gesprochen wird. Die im Rahmen dieser Arbeit zudem verwendete HPL der Firma Aerodyne, Inc. soll eine verbesserte Transmission auch für größere Partikeldurchmesser aufweisen. In Tab. 2.1 sind die Eckdaten für die beiden verwendeten aerodynamischen Linsen angegeben. Die HPL ist ähnlich aufgebaut wie die Standardlinse, weist jedoch zwei zusätzliche Blenden sowie andere Blendendurchmesser und insbesondere einen kleineren letzten Blendendurchmesser auf. Dadurch ist der Druck in der Linse gegenüber dem Druck in der Standardlinse erhöht, was eine gute Fokussierung größerer Partikel begünstigt. Die tatsächliche Transmissionseffizienz der verwendeten HPL wurde im Rahmen dieser Arbeit untersucht (vgl. Abschnitt 6.1). Sowohl die Standardlinse als auch die HPL wurden (bei Bodenbedingungen, also einem Außendruck von etwa 1013 hPa) mit einer kritischen Einlassdüse von 100 µm betrieben.

Tabelle 2.1: Eckdaten der AMS-Standardlinse (Liu et al., 2007; Hings, 2006) und der in dieser Arbeit verwendeten HPL (Williams, 2009, 2012). Blende A ist die erste, Blende F bzw. H die letzte Blende in der Linse.

aero- dynamische Linse	Druck in der Linse / Pa	Innerer Blendendurchmesser / mm							
		A	B	C	D	E	F	G	H
Standardlinse	~ 180	5,00	4,80	4,50	4,30	4,00	3,00		
HPL	~ 1900	2,25	2,02	1,80	1,57	1,35	1,12	1,01	0,90

2.3 Informationen über organisches Aerosol aus AMS-Ensemblemessungen

Funktionsweise von PMF:

Aus den AMS Ensemblemessungen sind (nach Abzug der anorganischen Ionen durch die Anwendung der Fragmentierungsmuster-Tabelle (Allan et al., 2004)) zunächst nur Gesamt-Massenspektren allen organischen Materials zugänglich, mit einer zeitlichen Auflösung von üblicherweise etwa einer bis 15 Minuten. Mittels *positive matrix factorization* (PMF; Paatero und Tapper, 1994) können daraus jedoch auf mathematischem Weg mehrere unterschiedliche

Massenspektren mit zugehörigen Zeitreihen extrahiert werden (sogenannte Faktoren), die gegebenenfalls unterschiedlichen Typen organischen Aerosols zugeordnet werden können. Die Anwendung von PMF auf AMS-Daten wurde bereits zum Beispiel von Lanz et al. (2007) und Ulbrich et al. (2009) ausführlich beschrieben.

Kurz gesagt findet der PMF Algorithmus eine vorgegebene Anzahl an zeitlich konstanten Massenspektren mit zugehöriger Konzentrations-Zeitreihe, die entsprechend kombiniert den zeitlichen Verlauf des gemessenen Gesamt-Massenspektrums möglichst gut wiedergeben sollen (das heißt das Residuum, also die Differenz zwischen gemessenem und rekonstruierten Wert, muss minimiert werden). Die einzige Bedingung dabei ist, dass die Massenspektren und Zeitreihen der Faktoren keine negativen (und damit physikalisch unsinnigen) Werte aufweisen dürfen. Prinzipiell kann so jeder Datensatz in eine beliebige Anzahl an Faktoren aufgeteilt werden; es liegt in der Verantwortung des Benutzers, aus diesen rein mathematisch möglichen Lösungen die physikalisch sinnvollen zu extrahieren.

Fpeak- und seed-Variation und daraus berechnete Unsicherheiten:

Mittels Variation des sogenannten *seed* Parameters können verschiedene pseudo-zufällige Startwerte des Algorithmus getestet werden, um verschiedene lokale Minima des Lösungsraums aufzufinden, falls solche vorhanden sind. Zusätzlich kann über die Variation des sogenannten *fpeak* Parameters die Uneindeutigkeit bezüglich (näherungsweise) Rotation der Matrizen untersucht werden (Paatero und Hopke, 2009). Bei dieser näherungsweise Rotation vergrößert sich das Residuum etwas, die Lösungen können aber dennoch physikalisch sinnvoll sein. Generell gesprochen wird bei negativen *fpeak* Werten mehr Gewicht auf eine Auftrennung der Zeitreihen, und bei positiven Werten mehr Gewicht auf die Auftrennung der Massenspektren gelegt (Ulbrich et al., 2009).

Sowohl aus *seed*- als auch aus *fpeak*-Variation kann die Unsicherheit der gefundenen Faktorenlösungen (Massenspektren und Zeitreihen) gemäß dem von von der Weiden-Reinmüller (2012) beschriebenen Verfahren berechnet werden. Dabei berechnen sich für die verschiedenen Faktoren die Unsicherheiten Δ_{MS} bzw. Δ_{TS} aus der Variation der Massenspektren bzw. Zeitreihen bei *seed*- und *fpeak*-Variation in einem Rahmen physikalisch sinnvoller Lösungen wie folgt (von der Weiden-Reinmüller, 2012):

$$\Delta_{MS} = \frac{\sum_{i=1}^n \sigma_{p,i}}{\sum_{i=1}^n \bar{x}_{p,i}} \quad (2.6)$$

$$\Delta_{TS} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{\sigma_{p,i}}{\bar{x}_{p,i}}}{n} \quad (2.7)$$

n : Anzahl an m/z beziehungsweise Zeitschritten

$\bar{x}_{p,i}$: Mittelwert für ein m/z beziehungsweise einen Zeitschritt

$\sigma_{p,i}$: Standardabweichung für ein m/z beziehungsweise einen Zeitschritt

HOA, OOA und Abschätzung des Oxidationsgrades von organischem Aerosol:

Typische mittels PMF gefundene Klassen von organischem Aerosol sind das sogenannte OOA (oxidiertes organisches Aerosol) und HOA (*hydrocarbonlike organic aerosol*) (Zhang et al., 2011). Ersteres wird vor allem mit gealtertem organischem Aerosol in Verbindung gebracht, letzteres mit frischen primären Emissionen (aufgrund der typischen alkanartigen Strukturen im Massenspektrum, die insbesondere frischen anthropogenen Emissionen zugeschrieben werden) (Zhang et al., 2005a). Weitere häufig gefundene PMF-Faktoren sind SV-OOA und LV-OOA (*semi-volatile* bzw. *low-volatile* OOA), welche oxidiertes organisches Aerosol unterschiedlichen Oxidationsgrads repräsentieren (Zhang et al., 2011; Jimenez et al., 2009).

Ein Indikator, der häufig benutzt wird um den Grad der Oxidation (O/C-Verhältnis) organischen Aerosols abzuschätzen, ist der Anteil des Signals bei m/z 44 (hauptsächlich CO_2^+) am Gesamtsignal des organischen Massenspektrums (Aiken et al., 2008). Als Faustregel gilt: je höher der Anteil von m/z 44 am Gesamtsignal der Organik, desto höher das O/C-Verhältnis, und als desto stärker gealtert wird im Allgemeinen das organische Aerosol angesehen (Jimenez et al., 2009; Ng et al., 2010).

3. Messungen und Datenaufbereitung

3.1 Messungen

3.1.1 Labormessungen

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Labormessungen sind in Tab. 3.1 aufgelistet. Bei allen Experimenten wurden jeweils einige Milligramm der beprobten Substanz in etwa 50 ml Reinstwasser ($\sim 12 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ spezifischer Widerstand) gelöst oder suspendiert und mittels eines Aerosolgenerators (TSI Inc., Modell 3075) vernebelt. Das Aerosol wurde anschließend durch zwei mit Silicagel (Perlform, $\sim 2 - 5 \text{ mm}$, Merck) gefüllte Trockenstrecken geleitet, und mittels eines DMA (*differential mobility analyzer*, TSI Inc., Modell 3080 oder Grimm, Modell 5.5-900) wurden Partikel eines Mobilitätsdurchmessers d_{mob} ausgewählt. Diese wurden parallel in einen CPC (*condensation particle counter*, Grimm, Modell 5.401) sowie das C-ToF-AMS geleitet. Für alle Rohrleitungen wurde $\frac{1}{4}$ " bzw. $\frac{1}{2}$ " Edelstahlrohr verwendet. Außer bei der Messung der Transmissionseffizienz der HPL wurden alle Messungen mit der AMS Standardlinse im Einlass durchgeführt. Alle in den folgenden Abschnitten beschriebenen Kalibrationsmessungen mit PSL, NH_4NO_3 oder $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ erfolgten mit dem gleichen wie hier beschriebenen Aufbau.

Zur Messung von Einzelpartikel-Standardspektren von Autoabgasen wurde zudem das Abgas eines benzinbetriebenen Generators beprobt. Hierzu wurde im Innenhof des Max-Planck-Instituts für Chemie (MPI-C), Hahn-Meitner-Weg 1, Mainz, ein Generator (SDMO, SH 15000 TE) betrieben. Das C-ToF-AMS wurde in unmittelbarer Nähe zum Generator (Einlass $\sim 1 \text{ m}$ entfernt) im MS/PToF/LS-Modus (10/20/30 s) ohne weitere Einlassleitungen betrieben.

3.1.2 MEGAPOLI Sommer- und Winterkampagne

Im Rahmen des MEGAPOLI Projektes fanden zwei einmonatige Messkampagnen im Großraum Paris statt. Die Sommerkampagne dauerte vom 1. bis 31. Juli 2009, die Winterkampagne vom 15. Januar bis 15. Februar 2010. Hier werden nur die für diese Arbeit relevanten Messungen kurz beschrieben.

Tabelle 3.1: Liste der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Labormessungen.

Experiment	Substanz	Messmodi / s (MS/PTToF/LS)	d_{mob}
Messung der Transmissionseffizienz der HPL	NH_4NO_3^a	15/15/30	600 nm bis ^b 1300 nm
Messung der Detektionseffizienz der LSP	Polystyrol-Latex (PSL) ^c	0/0/60	100 nm bis ^b 900 nm
Messung von Einzelpartikel-Standardspektren	NH_4NO_3^a	10/20/30	400 nm
	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4^d$	10/20/30	400 nm
	$\text{NH}_4\text{NO}_3^a / (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4^d$	10/20/30	400 nm
	Glucose ^e	10/20/30	400 nm
	$\text{NH}_4\text{NO}_3^a / (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4^d / \text{Glucose}^e$	10/20/30	400 nm
	Ölsäure ^f	10/20/30	400 nm
	Bernsteinsäure ^g	10/20/30	400 nm

^ap. a., Labor-Service GmbH.

^bin 100 nm-Schritten.

^cDuke Scientific Corporation; gegeben sind die nominalen Durchmesser statt des d_{mob} .

^dp. a., Merck.

^e α -D-(+)-Glucose Monohydrat, $\geq 99,5\%$, Roth.

^fpflanzlich, reinst, Merck.

^g $\geq 99\%$, Alfa Aesar.

Beschreibung der Messstandorte:

Abbildung 3.1 zeigt die drei während der beiden Kampagnen unterhaltenen stationären Messorte. In der Innenstadt befand sich eine Station am LHVP (*Laboratoire d'Hygiène de la Ville de Paris*, 13. Arrondissement, $2^\circ 21' 33,71''\text{E}$, $48^\circ 49' 43,36''\text{N}$), die im Folgenden als „Downtown“ Station bezeichnet wird. Das Gebäude der LHVP befindet sich etwa 400 m südöstlich vom *Place d'Italie*, in den sieben große Pariser Straßen münden. Nordwestlich des LHVP-Gebäudes befindet sich eine kleinere Straße, südöstlich ein Parkgelände. Diese Messstation gilt als repräsentativ für den urbanen Hintergrund in Paris (Sciare et al., 2010).

Eine weitere Messstation befand sich an SIRTAs (*Site Instrumental de Recherche par Télédétection Atmosphérique*, $2^\circ 12' 26,34''\text{E}$, $48^\circ 43' 3,59''\text{N}$, Haeffelin et al., 2005) im sub-urbanen Raum südwestlich des Stadtzentrums und im Folgenden mit „Sub SW“ abgekürzt. Diese Messstation befand sich auf dem Gebiet der *Ecole Polytechnique*, umgeben von Feldern im Westen und Nordwesten, und von Dörfern und kleineren Ortschaften in 1 - 3 km Abstand in den anderen Richtungen. Eine mittelstark befahrene Straße befand sich etwa 200 m entfernt im Norden des Messortes, stärker befahrene Straßen in allen Himmelsrichtungen in etwa 3 - 6 km Abstand.

Die dritte Messstation befand sich im Nordosten der Innenstadt von Paris, ebenfalls im sub-urbanen Raum (und daher im Folgenden als „Sub NE“ abgekürzt) am Rande eines Wohn-

gebiets auf einem kleinen Mitarbeiterparkplatz auf dem Gelände des *Golf Départemental de la Poudrerie* (<http://poudrerie.ucpa.com/>, $2^{\circ}32'49,17''\text{E}$, $48^{\circ}56'1,67''\text{N}$). Im Norden der Station (von Osten bis Westen) befanden sich der Golfplatz beziehungsweise ein kleiner bewaldeter Park, hinter denen ausgedehnte Vororte lagen. Im Süden in etwa 30 m Abstand verlief eine mittelstark befahrene Straße.

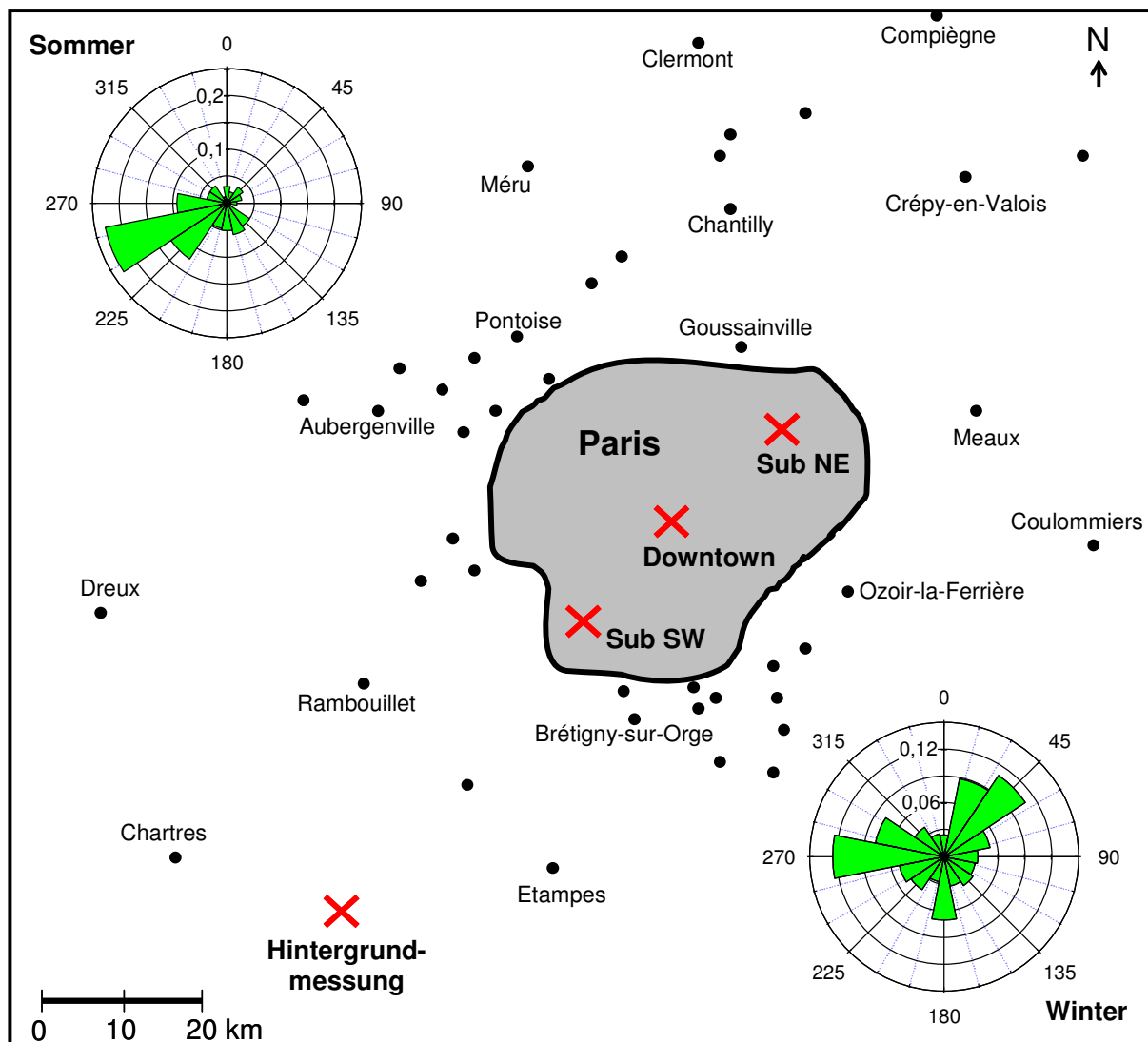


Abbildung 3.1: Übersicht über die Lage der Messstationen während der MEGAPOLI Sommer- und Winterkampagne sowie den Standort einer (zeitlich begrenzten) Hintergrundmessung während der MEGAPOLI Sommerkampagne mit dem Mobilien Labor MoLa (vgl. Abschnitt 4.4). Dargestellt sind zudem die Häufigkeitsverteilungen der verschiedenen Windrichtungen während der Kampagnen, gemessen an *Sub NE* (links oben: Sommerkampagne, rechts unten: Winterkampagne). [modifiziert nach (Freutel et al., 2012)]

Sowohl *Sub NE* als auch *Sub SW* werden als repräsentativ für suburbane Messstationen angesehen, die sowohl von lokalen Emissionen als auch von Emissionen aus dem gesamten Großraum Paris beeinflusst sind. Die beiden suburbanen Messstationen befanden sich in etwa

20 km Abstand zur *Downtown* Messstation, und waren in einer Art angeordnet, die quasi-Lagrange'sche Messungen bei direkter Strömung zwischen den Stationen bei Südwest- und Nordostwind ermöglichten.

Instrumente und Probenahmesysteme der verschiedenen Stationen:

An allen Messstationen wurden, neben der Messung meteorologischer Parameter, von verschiedenen Institutionen eine Reihe von Instrumenten zur Charakterisierung der Partikel- und Gasphase betrieben (Tab. 3.2 und 3.3). Im Folgenden werden die Probenahmesysteme für die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Instrumente der drei Stationen kurz beschrieben. Für *Sub NE* verlief die Probenahme während beider MEGAPOLI Kampagnen identisch; für *Downtown* und *Sub SW* wurden im Rahmen dieser Arbeit nur Daten der Sommerkampagne verwendet, weshalb nur die Probenahmesysteme dieser Kampagne beschrieben sind. An *Sub NE* war zudem das Mobile Labor MoLa stationiert, welches während beider Kampagnen zu Messungen in und um Paris eingesetzt wurde (von der Weiden-Reinmüller, 2012). Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten MoLa-Messungen werden in diesem Abschnitt ebenfalls kurz vorgestellt; Details zu den Messungen und dem Probenahmesystem sind in (von der Weiden-Reinmüller, 2012) und (Drewnick et al., 2012) zu finden.

Downtown Station:

An der *Downtown* Station wurden das TEOM-FDMS (*tapered element oscillating microbalance - filter dynamics measurement system*, Modelle TEOM 1400a und FDMS 8500, R&P) sowie das PILS-IC (*particle-into-liquid-sampler* (Orsini et al., 2003) gekoppelt an einen Ionenchromatographen von Dionex, Modell ICS200; für Details s. (Freutel et al., 2012)) auf dem Flachdach des LHVP-Gebäudes in etwa 14 m Höhe betrieben. Beide Instrumente wurden mit separaten PM_{2,5} Zyklen betrieben (Modell SCC2.229, BGI Inc.). Das PILS-IC beprobte die Außenluft durch saure und basische *Denuder* (3-channel, URG Corp.); zur Korrektur von Hintergrundeffekten wurden tägliche Filtermessungen durchgeführt.

Die Gasphasenmessgeräte (s. Tab. 3.3) beprobten die Außenluft an der gleichen Stelle wie die beiden Partikelmessgeräte durch zwei getrennte Teflon-Leitungen.

In einem zwischen dem LHVP-Gebäude und einem kleinen Park gelegenen Container, etwa 25 m südöstlich des Dachlabors, befanden sich ein AMS und ein MAAP (*multi-angle absorption photometer*, Modell 5012, Thermo Scientific). Die Probenahme erfolgte in etwa 6 m Höhe über Grund durch einen PM₁₀ Zyklon, auf den ein automatisches Trockensystem folgte (Tuch et al., 2009), welches die relative Feuchte (*relative humidity*, RH) des

Probenstroms unter 30 % hielt. MAAP und AMS waren über Edelstahlrohr mit diesem Haupteinlass verbunden.

Sub SW Station:

An der *Sub SW* Station befanden sich mehrere Messcontainer mit unterschiedlichen Instrumenten. AMS und SMPS (*scanning mobility particle sizer*, Modelle 3080, 3081 und 3772, TSI Inc.) befanden sich in einem gemeinsamen Container mit einem PM₁₀ Einlass etwa 4 m über Grund. Die Außenluft wurde mit einem Nafion[®] Trockner getrocknet und über Edelstahlrohr zu den Instrumenten geführt. Aethalometer (Modell AE31, Magee Scientific) und PILS-IC befanden sich in einem zweiten Container. Die Einlässe, ebenfalls ~ 4 m über Grund, waren mit PM_{2,5} Zyklonen (R&P bzw. BGI Inc.) bestückt; die Messungen des PILS-IC wurden analog zu denen des PILS-IC am LHVP durchgeführt. Die Gasphasenmessgeräte befanden sich in einem dritten Container; sie bezogen Außenluft durch Teflonleitungen in etwa 3,5 m Höhe über Grund.

Sub NE Station:

An der *Sub NE* Station befanden sich alle Instrumente in einem einzigen Container mit einem Einlass in einer Höhe von etwa 8 m über Grund. Während der EAS (*electrical aerosol spectrometer*, Airel Ltd.) direkt an den Probenahmeinlass angeschlossen war, führten mehrere thermisch isolierte Edelstahlrohre von diesem zu OPC (*optical particle counter*, Modell 1.109, Grimm), UV-APS (*ultraviolet aerodynamic particle sizer*, Modell 3314, TSI Inc.), CPC (Modell 5401, Grimm), AMS, MAAP, TEOM-FDMS und einem Filtersammler (Quartzfilter, 47 mm Durchmesser, QMA, Whitman; analysiert mittels IC Modell DX-600 (Dionex); für Details s. (Freutel et al., 2012)). Die letzteren drei Geräte sammelten jeweils hinter einem PM₁ Zyklon; das von OPC und UV-APS beprobte Aerosol wurde durch einen mit Silicagel gefüllten Diffusionstrockner geleitet.

Die Einlassverluste (bezogen auf die Partikelanzahl) für alle Geräte betragen weniger als 10 % im für die folgende Auswertung jeweils relevanten Größenbereich, wie mit dem *Particle Loss Calculator* (von der Weiden et al., 2009) berechnet wurde. Lediglich die Einlassverluste für OPC und UV-APS für Partikel mit mehr als 5 µm Durchmesser waren größer (etwa 30 % bei 10 µm Durchmesser).

Die Wetterstation sowie der Einlass der Teflonleitung, durch welche die Gasphasenmessgeräte Außenluft bezogen, befanden sich ebenfalls am Haupteinlass des Containers in etwa der gleichen Höhe wie der Aerosoleinlass.

3 Messungen und Datenaufbereitung

Tabelle 3.2: In dieser Arbeit verwendete Messungen der Aerosolpartikelphase während der MEGAPOLI Kampagnen. Daten von *Downtown* und *Sub SW* wurden in der vorliegenden Arbeit nur für die Auswertung der Sommerkampagne verwendet. Ein Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen findet sich im Anhang (Tab. A.1).

Parameter	Station	Instrument	Institution	Zeitauf- lösung	Partikel- größenbereich
Organik, Nitrat, Sulfat, Chlorid, Ammonium Massenkonz.	<i>Sub SW</i>	HR-ToF-AMS ^a	PSI ^b	10 min	~PM ₁
	<i>Sub NE</i>	C-ToF-AMS ^c	MPI-C	1 min	
	<i>Downtown</i>	HR-ToF-AMS ^d	IfT ^e	10 min	
	MoLa	HR-ToF-AMS ^f	MPI-C ^g	1 min	
BC Massen- konzentration	<i>Sub SW</i>	Aethalometer	LSCE ^h	2 min	PM _{2,5}
	<i>Sub NE</i>	MAAP	MPI-C	1 min	PM ₁
	<i>Downtown</i>	MAAP	IfT ^e	1 min	PM ₁₀
	MoLa	MAAP	MPI-C ^g	1 min	PM ₁
Partikelanzahl- konzentration	<i>Sub NE</i>	CPC	MPI-C	1 s	> 4,5 nm
	MoLa	CPC ⁱ	MPI-C ^g	1 s	> 2,5 nm
Partikelanzahl- größen- verteilung (d_{mob})	<i>Sub SW</i>	SMPS	FORTH ^j	10 min	10,6 – 495,8 nm
	<i>Sub NE</i>	EAS	MPI-C	1 min	3,2 nm – 10 μm^k
	MoLa	FMPS ^l	MPI-C ^g	1 s	5,6 nm – 560 nm
Partikelanzahl- größen- verteilung (d_o)	<i>Sub NE</i>	OPC	MPI-C	6 s	250 nm – 32 μm
	MoLa	OPC	MPI-C ^g	6 s	
Partikelanzahl- größen- verteilung (d_{aero})	<i>Sub NE</i>	UV-APS	MPI-C	5 min	500 nm – 15 μm^m
	MoLa	APS ⁿ	MPI-C ^g	1 s	500 nm – 20 μm
Gesamt- Massenkonz.	<i>Sub NE</i>	TEOM-FDMS	MPI-C	15 min	PM ₁
	<i>Downtown</i>	TEOM-FDMS	LSCE ^h	6 min	PM _{2,5}
Sulfat Massen- konzentration	<i>Sub SW</i>	PILS-IC	LSCE ^h	8 min	PM _{2,5}
	<i>Sub NE</i>	Quartzfilter, <i>off-</i> <i>line</i> IC	LSCE ^h	12 h	PM ₁
	<i>Downtown</i>	PILS-IC	LSCE ^h	15 min	PM _{2,5}

^aMesszyklus: jeweils 5 min V- und W-Modus, davon jeweils 2,5 min Außenluft und durch einen *Thermodenuder* geleitete Außenluft. V-Modus: 10/10 s MS/PToF-Modus, W-Modus: 10 s MS-Modus.

^bDaten aufbereitet von M. Crippa, Paul Scherrer Institut, Zürich, Schweiz.

^cMesszyklus: 20/20/20 s im MS/PToF/LS-Modus.

^dMesszyklus: jeweils 5 min V- und W-Modus. V-Modus: 20/40 s MS/PToF-Modus, W-Modus: 40 s MS-Modus.

^eDaten aufbereitet von L. Poulain, Institut für Troposphärenforschung, Leipzig, Deutschland.

^fMesszyklus: V-Modus, 20/40 s im MS/PToF-Modus.

^gDaten aufbereitet von S.-L. von der Weiden-Reinmüller, MPI-C, Mainz, Deutschland.

^hDaten aufbereitet von J. Sciare und R. Sarda-Estève, Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, Gif-sur-Yvette, Frankreich.

ⁱModell 3786, TSI Inc.

^jDaten aufbereitet von E. Kostenidou, Foundation for Research & Technology - Hellas, Patras, Griechenland.

^knur Größenbereich 4,86 – 486 nm verwendet (vgl. Abschnitt 3.2.2).

^l*fast mobility particle sizer*; Modell 3091, TSI Inc.

^mnur Größenbereich 750 nm aufwärts verwendet (vgl. Abschnitt 3.2.2).

ⁿ*aerodynamic particle sizer*; Modell 3321, TSI Inc.

Tabelle 3.3: Verwendete Messungen der Gasphase sowie meteorologischer Parameter während der MEGAPOLI Kampagnen. Daten von *Downtown* und *Sub SW* wurden in der vorliegenden Arbeit nur für die Auswertung der Sommerkampagne verwendet.

Parameter	Station	Instrument	Betreiber	Zeitauflösung
NO _x	<i>Sub SW</i>	AC31M (NO) ^a , NO _x TOy (NO ₂) ^{b,c}	LISA ^d	1 min
	<i>Sub NE</i>	AirPointer ^e	MPI-C	1 min
	<i>Downtown</i>	AC31M (NO _x) ^a	LSCE ^f	5 min
	MoLa	AirPointer	MPI-C ^g	1 min
O ₃	<i>Sub SW</i>	UV photometrischer O ₃ Analysator ^h	LISA ^d	1 min
	<i>Sub NE</i>	AirPointer	MPI-C	1 min
	<i>Downtown</i>	UV photometrischer O ₃ Analysator	LSCE ^f	5 min
	MoLa	AirPointer	MPI-C ^g	1 min
Temperatur, RH, Windrichtung und -geschwindigkeit	<i>Sub NE</i>	Wetterstation ⁱ	MPI-C	1 min
	MoLa	Wetterstation ^j	MPI-C ^g	1 min
<i>nur Sub NE: Sonnen- einstrahlung</i>				
Höhe der Mischungsschicht	<i>Sub SW</i>	LIDAR ^k	SIRTA ^l	1 h

^aEnvironnement S.A.; NO-Nachweis mittels Chemilumineszenz nach Reaktion mit O₃; NO_x-Nachweis durch Chemilumineszenz nach Reaktion mit O₃ nach thermischer Umwandlung zu NO auf einem Molybdän-Konverter.

^bMETAIR; Nachweis von NO₂ mittels Chemilumineszenz von Luminol.

^cNO_x wurde berechnet aus (NO + NO₂).

^dDaten aufbereitet von A. Borbon, A. Colomb, V. Michoud, J.-F. Doussin, Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques, Créteil, Frankreich.

^erecordum Messtechnik GmbH (UV photometrische Detektion von O₃; Nachweis von NO_x wie unter ^a).

^fDaten aufbereitet von V. Gros, Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, Gif-sur-Yvette, Frankreich.

^gDaten aufbereitet von S.-L. von der Weiden-Reinmüller, MPI-C, Mainz, Deutschland.

^hModell 49C, Thermo Environmental Instruments.

ⁱVantage Pro2, Davis Instruments.

^jVaisala.

^k*light detection and ranging*; Wind Lidar Leosphere; Grenzschichthöhe mittels STRAT-2D Algorithmus bestimmt (Haefelin et al., 2012).

^lDaten aufbereitet von Y. Morille, M. Haefelin, SIRTA, Palaiseau, Frankreich.

MoLa:

Das Mobile Labor MoLa (Drewnick et al., 2012) war während beider MEGAPOLI Kampagnen ebenfalls an der *Sub NE* Station stationiert, wenn es sich nicht gerade im mobilen Feldeinsatz rund um Paris befand. Dadurch konnten während der Nächte und „messfreier“ Tage über die gesamte Sommer- wie auch die Winterkampagne hinweg Vergleichsmessungen zwischen den in MoLa und den an *Sub NE* befindlichen Geräten durchgeführt werden

(Sommer: 274 h, Winter: 378 h). Der MoLa-Einlass befand sich dabei ebenfalls in etwa 8 m Höhe über Grund in etwa 5 m Entfernung zum Einlass des Containers. Zudem wurde MoLa während der Sommerkampagne jeweils einen Tag zu Vergleichsmessungen an *Sub SW* (~ 8 h) und *Downtown* (~ 8 h; AMS-Vergleich instrumentenbedingt nur ~ 5 h) eingesetzt (s. Abschnitt 3.2). MoLa wurde während beider Kampagnen auch zu stationären Messungen an verschiedenen Orten im Großraum Paris eingesetzt (von der Weiden-Reinmüller, 2012); die Daten einer dieser Messungen während der Sommerkampagne (s. Abb. 3.1) werden in Kapitel 4 verwendet.

Alle AMS wurden bei etwa 600 °C Verdampfertemperatur betrieben, lediglich die Verdampfertemperatur des AMS an *Sub NE* betrug während der ersten beiden Wochen der Sommerkampagne (1. - 14. Juli) etwa 800 °C. Jeweils etwa wöchentlich wurde eine Messung partikelfreier Luft zur Korrektur von Hintergrundeffekten durchgeführt; zudem wurden regelmäßige IE-Kalibrationen mit NH_4NO_3 durchgeführt (d_{mob} : 400 nm an *Sub SW* und *Downtown*, 350 nm an *Sub NE*, 550 nm in MoLa). Mit dem *Sub NE* AMS wurden zudem PSL-Messungen zur Kalibration der Partikelgrößenbestimmung durchgeführt.

3.1.3 BIOCLOUDS Kampagne

Die BIOCLOUDS Kampagne (BIO-05) fand vom 15. bis zum 26. März 2010 an der AIDA Kammer des Karlsruher Instituts für Technologie in Karlsruhe statt. An der AIDA Kammer können Wolkensimulationsexperimente in einem weiten Druck- und Temperaturbereich durchgeführt werden (Möhler et al., 2003; 2008). Zum Testen von Partikeln zum Beispiel auf ihre Eiskeimfähigkeit werden diese in die AIDA Kammer eingesprüht und dort über einen längeren Zeitraum (bis zu mehreren Stunden) mittels verschiedener Geräte charakterisiert. In einem anschließenden Expansionsexperiment wird die Kammer abgekühlt, indem sie schnell (binnen etwa 5 min) quasi-adiabatisch auf etwa 850 hPa abgepumpt wird (Möhler et al., 2008). Während dieser Expansionsexperimente werden die aktivierten Eiskeime unter anderem hinter einem CVI (*counterflow virtual impactor*) gezählt, um eine Aussage über den Anteil aktivierter Partikel treffen zu können. Nach Beenden des Expansionsexperimentes wird das verbleibende Aerosol erneut einige Stunden charakterisiert.

Ziel der Kampagne war es, unterschiedliche Bakterienstämme auf ihre Eiskeimfähigkeit zu testen. Hieran war eine größere Zahl von Instrumenten, betrieben von verschiedenen Institutionen, beteiligt. In dieser Arbeit wird nur auf die Messungen mit dem C-ToF-AMS ein-

gegangen. Ziel der Messung mit diesem Gerät war es, zu testen, ob Bakterien mittels Ensemble- und Einzelpartikelmessungen mit dem AMS nachweisbar sind, und wenn ja, Referenzspektren dieser Bakterien zu sammeln.

Für diese Messungen war das C-ToF-AMS mit der HPL ausgestattet und über ¼“ Edelstahlrohr direkt mit der AIDA Kammer verbunden. Vor und nach den Expansionsexperimenten konnten so die in der Kammer versprühten Partikel direkt beprobt werden. Während der Expansionsexperimente beprobte das AMS die Kammer hinter einem CVI, der nur ausreichend große Partikel passieren ließ, um die Eiskeime zu charakterisieren. Aus diesen Messungen ergaben sich jedoch keine verwertbaren Ergebnisse, weshalb sie im Rahmen dieser Arbeit nicht verwendet wurden.

Die in dieser Arbeit verwendeten Messungen sind in Tab. 3.4 aufgelistet. Details über die Kultivierung und Behandlung der Bakterien vor dem Einsprühen in die Wolkensimulationskammer sowie weitere Details zur Kampagne sind in (Chou, 2011) zu finden. Es wurden zwei Stämme von *Pseudomonas Syringae*, 13B2 und CC242, sowie ein Stamm von *Pseudomonas Fluorescens Antarctica* auf ihre Eisaktivität getestet. Außerdem wurde Snomax[®] (<http://www.snomax.ch/>) getestet, eine industriell hergestellte eisaktive Substanz, die in Schneekanonen eingesetzt wird. Diese besteht aus den eisaktiven Proteinen, die *P. Syringae* auf ihrer Zellwand bilden, wenn sie extremen Temperaturen ausgesetzt sind (Fall und Wolber, 1995), sowie aus Zellfragmenten, ganzen (toten) Bakterienzellen (*P. Syringae* des Stammes 31A), und Resten der Nährlösung, auf denen die Bakterien kultiviert wurden (Snomax FAQ's, 2010).

Tabelle 3.4: Messungen an der AIDA Kammer während BIOCLOUDS, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden. Angegeben sind nur die Messzeiträume des C-ToF-AMS, nicht die Zeiträume der Experimente selbst; diese können von den angegebenen Zeiträumen stark abweichen.

Messung	Messzeitraum	Messdauer
<i>Pseudomonas Syringae</i> , Stamm CC242	16.03., 11:12 – 17:22 17.03., 11:26 – 16:59 18.03., 11:19 – 12:00	11 h, 24 min
<i>Pseudomonas Syringae</i> , Stamm 13B2	23.03., 11:02 – 11:41 23.03., 14:00 – 14:37	1 h, 16 min
<i>Pseudomonas Fluorescens</i> <i>Antarctica</i>	22.03., 11:17 – 16:34	5 h, 17 min
Snomax [®]	19.03., 10:40 – 13:16	2 h, 36 min
ATD + <i>P. Fluorescens</i> <i>Antarctica</i> (10 : 1)	26.03., 11:49 – 14:31	2 h, 42 min

In einem letzten Experiment schließlich wurden *Arizona Test Dust* (ATD; ein spezifizierter Standard für Mineralstaubpartikel, Powder Technology, Inc.) und *P. Fluorescens Antarctica* in einem Verhältnis von etwa 10 : 1 in die Kammer gesprüht. Vor Beginn dieses Experiments war die Kammer nicht geleert worden, weshalb außerdem Partikel von sogenanntem anthropogenen Wolkenwasser aus einem vorhergehenden Experiment zugegen waren. Dies war ein künstlich hergestelltes Gemisch mit einem pH-Wert von etwa 4, welches dem typischerweise in anthropogenen Regionen gefundenen Wolkenwasser ähneln sollte, und das insbesondere Nitrat, Chlorid, Natrium, Sulfat und Ammonium enthielt.

Während der Kampagne wurden eine IE-Kalibration mit NH_4NO_3 (600 nm d_{mob}), Messungen partikelfreier Luft an der AIDA Kammer zur Korrektur von Hintergrundeffekten, sowie eine Kalibration der Partikelgrößenmessung mit PSL-Partikeln im PToF- und LS-Modus durchgeführt. Alle Messungen fanden mit einem Messzyklus von 20/20/20 s (MS/PToF/LS-Modus) bei einer Verdampfertemperatur von 600 °C statt.

Für die Auswertung in Kapitel 6 außerdem verwendet wurden die Daten einer von J. Schneider (MPI-C, Mainz) zur Verfügung gestellten, mit dem gleichen C-ToF-AMS durchgeführten Labormessung der Nährlösung, die während BIOCLOUDS zur Kultur der Bakterien verwendet wurde.

3.1.4 Messung Mainzer Außenluft

Zur Messung der Transmissionseffizienz der HPL sowie zur Messung atmosphärischer Partikel mit dem mit der HPL ausgestatteten AMS wurde eine Messung der in Mainzer Außenluft enthaltenen Aerosolpartikel durchgeführt. Hierzu wurde in Labor N115d, MPI-C, Johann-Joachim-Becherweg 27 in Mainz mittels eines durch ein Fenster geführten ½“ Edelstahlrohres Außenluft beprobt. Die Probenahmestelle befand sich direkt vor dem Fenster des im Souterrain gelegenen Labors an einem kleinen begrünten Hang, etwa 2 m unterhalb eines Mitarbeiterparkplatzes auf dem Innenhof des MPI-C auf dem Universitätsgelände. Abgesehen von sporadischen Ereignissen sollten keine lokalen Emissionen von Autoabgasen zu erwarten sein, da die nächstgelegenen stärker befahrenen Straßen in etwa 300 m (Norden) bzw. 500 m (Osten) Entfernung lagen.

Die zugeführte Außenluft wurde unmittelbar vor den Instrumenten auf zwei ½“ Edelstahlrohre aufgeteilt, die zu einem UV-APS (Modell 3314, TSI Inc.) sowie (über ein ¼“ Übergangsstück) zu dem mit der HPL bestückten C-ToF-AMS führten. Die Einlassleitungen waren so verlegt, dass die Partikelverluste (Abb. 3.2, berechnet mit dem *Particle Loss Calculator*

(von der Weiden et al., 2009)) in den Zuleitungen möglichst gering und für beide Geräte möglichst vergleichbar waren.

Beide Geräte wurden vom 10.06.2011, 14:38 bis zum 14.06.2011, 10:23 betrieben. Die Zeitauflösung der Messung mit dem UV-APS betrug 5 min. Das AMS wurde mit circa 600 °C Verdampfer Temperatur im MS/PToF/LS-Messmodus (15/15/30 s) betrieben. Zudem wurden mit dem AMS eine Messung partikelfreier Außenluft, eine IE-Kalibration mit NH_4NO_3 -Partikeln (400 nm d_{mob}), sowie eine PToF-Kalibration mit NH_4NO_3 -Partikeln verschiedener Größe (d_{mob} 50 - 700 nm) durchgeführt.

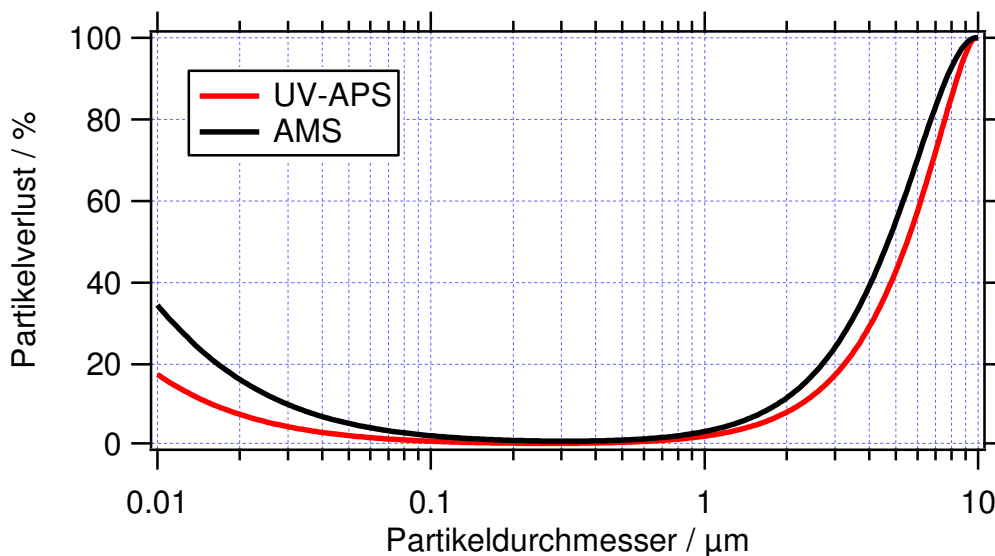


Abbildung 3.2: Berechnete Partikelverluste (bezogen auf die Partikelanzahl) für die Einlassleitungen zu UV-APS und AMS bei der Messung Mainzer Außenluft.

3.2 Datenaufbereitung und -validierung

3.2.1 AMS-Messungen

Datenaufbereitung und Bestimmung der Kalibrationsparameter:

Da die Methodik der Auswertung von AMS-Einzelpartikeldaten im Rahmen dieser Arbeit erst (weiter-)entwickelt wurde, werden hier nur Datenaufbereitung und -validierung der Ensemblesmessungen besprochen. Eine ausführliche Diskussion der Einzelpartikeldatenauswertung ist in Kapitel 5 zu finden.

Alle AMS Ensembledaten wurden mittels Squirrel (<http://cires.colorado.edu/jimenez-group/ToFAMSResources/ToFSoftware/>), Versionen 1.48 bis 1.51H, aufbereitet. Es wurden

jeweils die Standardkorrekturen (Anpassung der Standard-Fragmentierungsmuster-Tabelle (Allan et al., 2004) mittels Daten aus der Messung partikelfreier Luft; Anpassung des IE-Wertes und der PToF Kalibrationsparameter aus den Kalibrationsmessungen) durchgeführt. Die Anpassung der Fragmentierungsmuster-Tabelle erfolgte für die MEGAPOLI Sommer- und Winterkampagnen jeweils getrennt für zwei Regimes (hohe / niedrige Verdampfer-temperatur beziehungsweise hoher / niedriger Instrumenten-Hintergrund). Letzterer geht zurück auf den Wechsel des *Chopper*-Servomotors während der Winterkampagne, durch den zeitweise ein erhöhter Hintergrund im Instrument vorhanden war, der kontinuierlich abklang (Abb. D3.1). Für die BIOCLOUDS Kampagne wurde nur der m/z -Bereich bis m/z 150 zur Berechnung der Massenkonzentrationen verwendet.

Der aus regelmäßigen Kalibrationen erhaltene IE-Wert wurde jeweils über die Kampagne gemittelt; einzige Ausnahme war hier die MEGAPOLI Sommerkampagne, bei der zwei unterschiedliche mittlere IE-Werte für Zeiträume hoher und niedriger Verdampfer-temperatur erhalten wurden (ansonsten wurde hier kein Einfluss der Verdampfer-temperatur auf Fragmentierungsmuster oder gemessene Massenkonzentrationen gefunden). Alle anderen Anpassungen erfolgten jeweils über einen einzigen Satz an Kalibrationsparametern gültig für die gesamte Kampagne.

Für alle Auswertungen wurde ein Wert für die *collection efficiency* (CE) von 0,5 verwendet, wie er üblicherweise für neutralisiertes Aerosol mit niedrigem bis mäßigem Nitratanteil angenommen wird (Matthew et al., 2008). Dieser CE-Wert konnte für die MEGAPOLI Sommer- und Winterkampagnen mittels Vergleich zu Messdaten anderer, parallel laufender Instrumente validiert werden (s.u.).

RIE-Werte und Einfluss der Ionentransmission:

Der RIE-Wert für Ammonium wurde jeweils aus den Kalibrationsmessungen von NH_4NO_3 bestimmt. Für das C-ToF-AMS musste zudem der RIE-Wert für Sulfat eigens aus Labormessungen mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ bestimmt werden. Dies geschah für die während der MEGAPOLI Sommer- und Winterkampagne gewählten Spannungsparameter und ergab jeweils einen RIE von 0,76. Dieser wurde aufgrund der Ähnlichkeit der gewählten Spannungsparameter mit denen der Winterkampagne auch für BIOCLOUDS und die Außenluftmessung in Mainz übernommen. Die verwendeten RIE-Werte sind in Tab. 3.5 aufgelistet.

Aus den Vergleichsmessungen des C-ToF-AMS mit dem MoLa AMS während der MEGAPOLI Kampagnen (Tab. D3.1) wurden zudem Skalierungsfaktoren für die Organik

von 1,5 für die Sommer- bzw. 1,3 für die Winterkampagne abgeleitet, mit denen die mit dem C-ToF-AMS gemessene Organik-Massenkonzentration korrigiert wurde. Für BIOCLOUDS und die Mainzer Außenluft-Messung wurde ebenfalls der Skalierungsfaktor der Winterkampagne verwendet. Grund für die Notwendigkeit dieser Skalierung der Organik wie auch für den veränderten RIE-Wert des Sulfates ist wahrscheinlich eine vergleichsweise schlechte Ionentransmission im C-ToF-AMS bei größeren m/z .

Tabelle 3.5: Verwendete RIE-Werte sowie (falls angewandt) Skalierungsfaktoren. Fett gedruckt sind die von den Standardwerten abweichenden Werte.

RIE / Skalierung	Sulfat	Nitrat	Ammonium	Chlorid	Organik
MEGAPOLI Sommer					
<i>Sub NE</i> ^a	0,76 / -	1,1 / -	4,2 / -	1,3 / -	1,4 / 1,5
MoLa ^b	1,2 / -	1,1 / -	4,1 / -	1,3 / -	1,4 / -
<i>Sub SW</i> ^b	1,2 / 1,3	1,1 / 1,3	3,3 / 1,3	1,3 / 1,3	1,4 / 1,3
<i>Downtown</i> ^b	1,2 / -	1,1 / -	4 / -	1,3 / -	1,4 / -
MEGAPOLI Winter					
<i>Sub NE</i> ^a	0,76 / -	1,1 / -	4,05 / -	1,3 / -	1,4 / 1,3
MoLa ^b	1,2 / -	1,1 / -	4 / -	1,3 / -	1,4 / -
BIOCLOUDS ^a	0,76 / -	1,1 / -	4,3 / -	1,3 / -	1,4 / 1,3
Mainz ^a	0,76 / -	1,1 / -	4 / -	1,3 / -	1,4 / 1,3

^aC-ToF-AMS.

^bHR-ToF-AMS.

Abbildung 3.3 zeigt das Verhältnis der mittleren mit C-ToF-AMS und MoLa HR-ToF-AMS gemessenen Sulfat- und Organik-Massenspektren, gemittelt jeweils über die Vergleichszeiträume der Sommer- und Winterkampagne. Für die Organik ist bei beiden Kampagnen ein abfallender Trend der Intensitätsverhältnisse für steigende m/z zu sehen, was auf eine – im Vergleich zum Vergleichsgerät – abnehmende Ionentransmission des C-ToF-AMS mit zunehmendem m/z hindeutet. Etwa ab m/z 150 wird das Rauschen zu groß, um noch einen Trend erkennen zu können. Für Sulfat dagegen ist zu erkennen, dass die Intensitätsverhältnisse der einzelnen Massenspektren auf einer horizontalen Linie liegen. Dies ist dadurch bedingt, dass mittels der Fragmentierungsmuster-Tabelle die Intensitäten der Signale für $m/z < 48$ aus denen bei höheren m/z (48 und 64) berechnet werden. Eine niedrige Signalintensität bei den höheren m/z (bedingt durch die dort reduzierte Ionentransmission) führt daher auch zu einer reduzierten Signalintensität der niedrigeren m/z . Dies erklärt die für das C-ToF-AMS nötige Korrektur des RIE-Wertes für Sulfat.

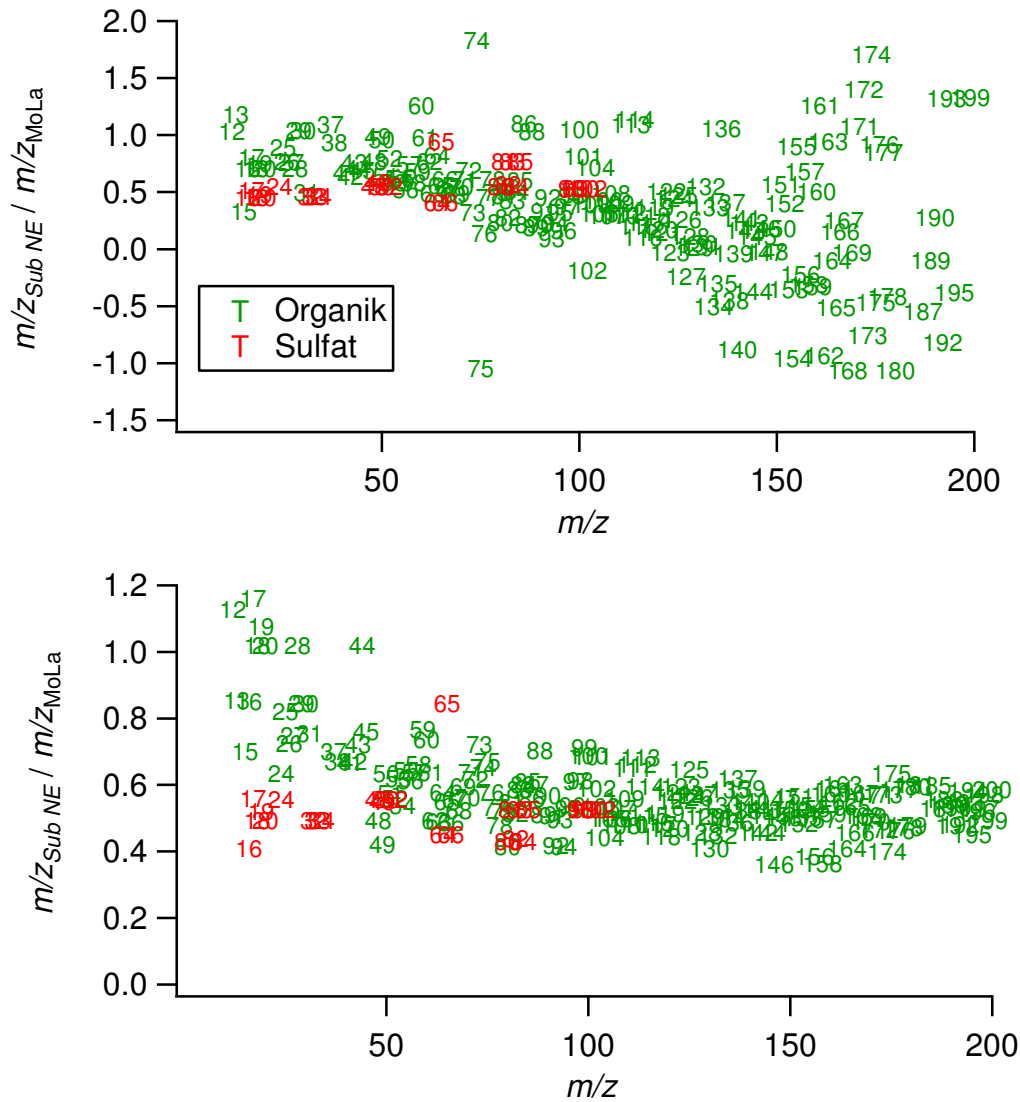


Abbildung 3.3: Verhältnis der Signalintensitäten bei einzelnen Massenlinien des C-ToF-AMS im Vergleich zum MoLa HR-ToF-AMS für die MEGAPOLI Sommer- (oben) und die MEGAPOLI Winterkampagne (unten); aus dieser Darstellung kann eine Aussage über den Verlauf der Ionentransmission in Abhängigkeit der m/z getroffen werden (s. Text).

Datenvalidierung:

Während der MEGAPOLI Sommerkampagne fanden zudem Vergleichsmessungen zwischen dem MoLa AMS und den AMS an *Sub SW* und *Downtown* statt. Aus dem Vergleich mit dem *Sub SW* AMS ergab sich, dass dieses alle Substanzen systematisch zu unterschätzen schien, weswegen ein Skalierungsfaktor von 1,3 auf alle Substanzen angewandt wurde (Tab. 3.5 und D3.1). Diese Unterschätzung könnte zum Beispiel auf einen Fehler in der IE-Kalibration oder auf Einlassverluste zurückzuführen sein.

In Tab. D3.1 sind die Ergebnisse aller AMS-Vergleiche, gegebenenfalls vor und nach einer Skalierung, aufgeführt. Die relativen Abweichungen der korrigierten Werte liegen zum

Großteil innerhalb von etwa 30 %, und damit in der Größenordnung der üblicherweise für AMS-Messungen gefundenen Unsicherheit (Canagaratna et al., 2007).

Einzigste Ausnahme während der Sommerkampagne ist eine erhöhte Abweichung (~ 40 %) von Ammonium an der *Downtown* Station. Diese ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass das HR-ToF-AMS der *Downtown* Station in der Nacht vor der Vergleichsmessung aufgrund eines Stromausfalls komplett ausgefallen war. Ein durch das Belüften des Instruments bedingter erhöhter Hintergrund im Gerät beeinflusst insbesondere die Quantifizierung von Ammonium. Dies konnte nicht korrigiert werden, da eine dazu nötige Messung partikelfreier Luft erst nach der Vergleichsmessung stattfand, als der Hintergrund bereits abgeklungen war.

Der Vergleich zwischen *Sub NE* und MoLa AMS-Messungen während der Winterkampagne zeigt größere Abweichungen des Sulfats (30 - 40 %) sowie des Chlorids (~ 75 %). Die Abweichung des Sulfats ist wahrscheinlich durch die Unsicherheiten der Messungen beider AMS bedingt, da ein Vergleich des mit dem *Sub NE* AMS gemessenen Sulfates mit dem aus Filtermessungen quantifizierten Sulfat (PM_{10}) einen weniger ausgeprägten Unterschied zeigt (Tab. 3.6). Die größere Abweichung des Chlorids könnte auf die vergleichsweise geringen mittleren Massenkonzentrationen (etwa $0,1 - 0,2 \mu\text{g m}^{-3}$) oder darauf zurückzuführen sein, dass NH_4Cl in den Einlassleitungen des *Sub NE* AMS aufgrund höherer Temperaturen und / oder längerer Einlassleitungen stärker verdampfte als in denen des MoLa AMS. Aufgrund der niedrigen Massenkonzentration von NH_4Cl im Vergleich zu Ammoniumnitrat und -sulfat wäre davon die gemessene Massenkonzentration von Ammonium quasi nicht betroffen.

Die mit den AMS gemessenen Zeitreihen wurden zudem mit denen anderer, an der jeweils gleichen Station messender Instrumente verglichen. Die Ergebnisse dieser Vergleiche sind in Tab. 3.6 zu finden. Alle Vergleiche zeigen eine gute bis zufriedenstellende Übereinstimmung innerhalb der Unsicherheit der AMS-Messungen von 30 %, was auch die Verwendung des CE-Wertes von 0,5 bestätigt.

Schließlich wurde für alle verwendeten AMS-Messungen während der MEGAPOLI Kampagnen sowie für die Messung in Mainz die Azidität der gemessenen Aerosolpartikel untersucht (Tab. 3.7), indem die für vollständige Neutralisation erwartete molare Konzentration von Ammonium (berechnet aus den gemessenen Massenkonzentrationen von Sulfat, Nitrat und Chlorid) mit der gemessenen korreliert wurde. Alle Messungen zeigten innerhalb der Unsicherheiten neutrales bis leicht saures Aerosol, was mit den Erwartungen übereinstimmt (Hinds, 1999).

Tabelle 3.6: Vergleich der mittels AMS gemessenen Massenkonzentrationen mit denen, die an der gleichen Station von parallel laufenden Instrumenten gemessen wurden (lineare Korrelationen von 15 min Mittelwerten).

Vergleich von (y-Achse)	mit (x-Achse)	Steigung	Pearsons R^2
MEGAPOLI Sommer			
<i>Sub NE</i> AMS + MAAP BC	TEOM-FDMS PM ₁	0,94	0,74
<i>Sub NE</i> AMS Sulfat	Filter Sulfat (PM ₁)	1,18	0,72
<i>Sub SW</i> AMS + Aethalometer BC	Masse berechnet aus SMPS-Anzahlgrößenverteilung ^a	0,93	0,56
<i>Sub SW</i> AMS Sulfat	PILS-IC Sulfat (PM _{2,5})	0,87	0,92
<i>Downtown</i> AMS + MAAP BC	TEOM-FDMS PM _{2,5}	0,87	0,46
<i>Downtown</i> AMS Sulfat	PILS-IC Sulfat (PM _{2,5})	0,95	0,76
MoLa AMS + MAAP BC	TEOM-FDMS PM ₁ von <i>Sub NE</i> Station ^b	0,90	0,45
MEGAPOLI Winter			
<i>Sub NE</i> AMS + MAAP BC	TEOM-FDMS PM ₁	0,91	0,90
<i>Sub NE</i> AMS Sulfat	Filter Sulfat (PM ₁)	1,09	0,80
MoLa AMS + MAAP BC	TEOM-FDMS PM ₁ von <i>Sub NE</i> Station ^b	0,94	0,93

^aGrößenbereich SMPS: 10,6 – 495,8 nm d_{mob} ; für Umrechnung angenommene Dichte: 1,65 g cm⁻³ aus mittlerer Zusammensetzung, gemessen mit Aethalometer und AMS (verwendete Dichten: NH₄NO₃: 1,72 g cm⁻³; (NH₄)₂SO₄: 1,77 g cm⁻³; Organik: 1,5 g cm⁻³; BC: 2 g cm⁻³).

^bVergleich nur von Zeiträumen, während derer MoLa an *Sub NE* stationiert war.

Tabelle 3.7: Azidität der Aerosolpartikel, wie sie aus den AMS-Messungen bestimmt werden kann. Angegeben sind jeweils die Steigung und Pearsons R^2 für die lineare Korrelation der molaren Konzentration von (2 Sulfat^{molar} + Nitrat^{molar} + Chlorid^{molar}) aufgetragen gegen Ammonium^{molar} für 15 min Mittelwerte. Steigungen größer als eins weisen auf saures, Steigungen kleiner eins auf basisches Aerosol hin. Für die Korrelationen während der MEGAPOLI Sommerkampagne wurden Zeiträume, die von den Feuerwerken am 14. Juli beeinflusst waren, nicht berücksichtigt.

AMS	Steigung	Pearsons R^2
MEGAPOLI Sommer		
<i>Sub NE</i>	1,05	0,99
MoLa ^a	1,32	0,97
<i>Sub SW</i>	1,29	0,99
<i>Downtown</i>	1,18	0,99
MEGAPOLI Winter		
<i>Sub NE</i>	1,04	0,99
MoLa ^a	1,20	0,99
Mainz Außenluft	1,20	0,94

^anur für Messzeiträume, während denen MoLa an *Sub NE* stationiert war.

Tabelle 3.8: Unsicherheiten der Messungen der MEGAPOLI Sommerkampagne (unter Berücksichtigung systematischer Unterschiede in den Messungen der verschiedenen Instrumente), welche zum Vergleich von Messungen zwischen den verschiedenen Stationen sowie MoLa angenommen wurden.

Parameter	Station	relative Unsicherheit
BC	<i>Sub NE,</i> <i>Downtown,</i> MoLa	10 %
	<i>Sub SW</i>	30 %
Nitrat, Sulfat, Organik, Ammonium	alle	30 %
Organik-Komponenten aus PMF	alle	36 %
NO _x	alle	20 %
O ₃	alle	10 %

Für die Auswertung der MEGAPOLI Sommerkampagne im Rahmen dieser Arbeit war es insbesondere nötig, die an den verschiedenen Stationen und mit MoLa durchgeführten Messungen miteinander vergleichen zu können (s. Kapitel 4). In Tab. 3.8 sind die hierfür angenommenen Messunsicherheiten angegeben. Für die AMS-Messungen wurde aufgrund der beschriebenen Vergleiche, in Übereinstimmung mit Literaturwerten (Canagaratna et al., 2007), eine Unsicherheit von 30 % angenommen. Für die Sommerkampagne wurden zudem PMF-Rechnungen zur Charakterisierung der organischen Bestandteile durchgeführt; aus einer Unsicherheitsbetrachtung ergab sich eine Unsicherheit dieser Resultate von 20 % (Abschnitt 4.2). Daraus ergibt sich insgesamt eine Unsicherheit der Massenkonzentrationen der mittels PMF abgeleiteten organischen Komponenten von 36 %.

3.2.2 Datenvalidierung anderer Messungen der MEGAPOLI Kampagnen

In Tab. D3.2 sind die Ergebnisse der Vergleichsmessungen von BC, O₃ und NO_x zwischen *Sub NE* und MoLa sowie (für die Sommerkampagne) zwischen *Downtown* bzw. *Sub SW* und MoLa aufgeführt. Es zeigt sich eine gute Vergleichbarkeit der Ozon- und NO_x-Messungen innerhalb 10 beziehungsweise 20 % Messunsicherheit. Die mit MAAP-Instrumenten gemessenen Massenkonzentrationen von BC sind gut vergleichbar (weniger als 10 % Abweichung); die Vergleichsmessung zwischen *Sub SW* und MoLa während der MEGAPOLI

Sommerkampagne offenbarte einen größeren Unterschied (30 %), was wahrscheinlich auf die verschiedenen Messprinzipien (Aethalometer bzw. MAAP) zurückzuführen ist. Die aus diesen Vergleichsmessungen hergeleiteten Unsicherheiten der Messungen für Vergleiche zwischen den Stationen sind in Tab. 3.8 zusammengefasst.

In Tab. D3.3 sind die Ergebnisse der Vergleiche zwischen *Sub NE* und MoLa für die Messungen von Partikelanzahlkonzentration und -größenverteilungen während beider MEGAPOLI Kampagnen zu finden. Die CPC-Messungen der Partikelanzahlkonzentrationen sind für die Sommerkampagne innerhalb etwa 30 % vergleichbar. Dieser Unterschied ist zu einem großen Teil auf die verschiedenen unteren *Cutoffs* der CPCs (4,5 bzw. 2,5 nm Partikeldurchmesser) zurückzuführen (s. Tab. 3.2). Während der Winterkampagne war der relative Unterschied noch größer (50 %). Dabei zeigte sich, dass die gemessene Anzahlkonzentration für Partikelkonzentrationen unter 10.000 cm^{-3} recht gut übereinstimmte (Steigung der linearen Regressionsgeraden (MoLa vs. *Sub NE*): 1,36; $R^2 = 0,95$), für größere Partikelanzahlkonzentrationen jedoch ein systematisch höherer Wert mit dem MoLa CPC gemessen wurde (Steigung: 1,53; $R^2 = 0,95$). Dies ist wahrscheinlich auf instrumentenbedingte Unterschiede bei der Messung größerer Partikelanzahlkonzentrationen zurückzuführen (Umschaltung des MoLa-Instruments (Modell 3786, TSI Inc.) in einen „Ensemble-Messmodus“ statt der Zählung einzelner Partikel oberhalb von 10.000 cm^{-3} , während für den *Sub NE* CPC (Modell 5401, Grimm) ab dieser Partikelkonzentration Koinzidenzeffekte zu erwarten sind) (Bedienungsanleitung TSI Inc. 3786, 2005; Bedienungsanleitung Grimm 5.400, 2003). Im Sommer ist aufgrund der kleineren mittleren Anzahlkonzentrationen dieser Effekt weniger ausgeprägt.

Die Größenverteilungsmessung mit OPC zeigt eine gute Vergleichbarkeit (innerhalb 10 %), die Messungen mit (UV-)APS waren nur für den Größenbereich aerodynamischer Durchmesser (d_{aero}) größer als 750 nm innerhalb von 20 % miteinander vergleichbar. Für kleinere Durchmesser ergaben sich größere Abweichungen, wahrscheinlich aufgrund instrumenteller Unterschiede. FMPS und EAS wurden nur im Größenbereich von 4,86 bis 486 nm d_{mob} verglichen, der von beiden Instrumenten abgedeckt wird. Hier zeigte sich eine zufriedenstellende Übereinstimmung innerhalb etwa 30 %. Jedoch sind aufgrund des verwendeten Inversionsalgorithmus die Messungen des FMPS insbesondere für kleinste Partikel ($< 20 \text{ nm } d_{mob}$) mit einer großen Unsicherheit behaftet (Wiedensohler, 2012). Werden nur die Größenbereiche $> 20 \text{ nm}$ verglichen, ergibt sich eine recht gute Übereinstimmung der beiden Geräte innerhalb von etwa 20 %. Messungen des EAS wurden im Rahmen dieser Arbeit nur innerhalb des validierten Größenbereichs von 4,86 bis 486 nm verwendet, wobei für die Messung der kleineren Partikel (unter 20 nm) eine größere relative Unsicherheit angenommen werden muss.

4. Informationen aus Ensemblemessungen zu Quellen und Zusammensetzung der Aerosolpartikel in der urbanen Umgebung einer „Megastadt“ – Paris

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Ensemblemessungen während der MEGAPOLI Kampagnen vorgestellt, die zu einem Großteil (Abschnitte 4.1 bis 4.5) in ähnlicher Form bereits in eine bei *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* publizierte Veröffentlichung eingegangen sind (Freutel et al., 2012). Der Fokus liegt hierbei auf den Ergebnissen der Sommerkampagne im Hinblick sowohl auf die chemische Zusammensetzung als auch die Größenverteilungen der Aerosolpartikel (Abschnitte 4.2 und 4.3). Zudem wird der Einfluss der Emissionen der Megastadt Paris auf ihre Vororte abgeschätzt (Abschnitte 4.4 und 4.5). Schließlich folgt ein kurzer Vergleich der Messungen der Sommer- und Winterkampagne.

4.1 Luftmasseneinteilung nach FLEXPART

Um die während der beiden Kampagnen beprobten Luftmassen einzuteilen, wurden von A. Stohl und S. Eckhardt (NILU, *Norsk institutt for luftforskning*, Kjeller, Norwegen) zur Verfügung gestellte Ergebnisse von Simulationen mit dem Partikeldispersionsmodell FLEXPART (Stohl et al., 2005), Version 8.2, verwendet. Hierfür wurden Rückwärtsimulationen verwendet, bei denen 60.000 Partikel an der *Sub NE* Station zum Messzeitpunkt in die Atmosphäre eingebracht wurden und ihr Transportweg rückwärts in der Zeit (20 Tage) mit einer zeitlichen Auflösung von 3 h berechnet wurde. Dabei wurden meteorologische Daten von ECMWF (*European Centre for Medium-Range Weather Forecasts*) verwendet. In dieser Arbeit wurden die so erhaltenen sogenannten *footprint emission sensitivities* für Aerosol-Tracer verwendet. Diese sind proportional zur Aufenthaltsdauer einer Luftmasse über einer gegebenen Gitternetzzeile, integriert über die untersten 100 m der Atmosphäre, und geben somit einen Anhaltspunkt dafür, an welcher Stelle an der Messstation ankommende Partikel mit welcher Wahrscheinlichkeit von der Luftmasse aufgenommen worden sein könnten. Dabei werden auch Partikelverlustprozesse (Auswaschung, feuchte und trockene Deposition) mitberücksichtigt.

Die so erhaltenen Simulationsergebnisse wurden für die Sommerkampagne in die drei Klassen „*Central Europe*“, „*Atlantic Clean*“ und „*Atlantic Polluted*“ eingeteilt. Typische Beispiele für Simulationsergebnisse für diese Luftmassentypen sind in Abb. 4.1 dargestellt.

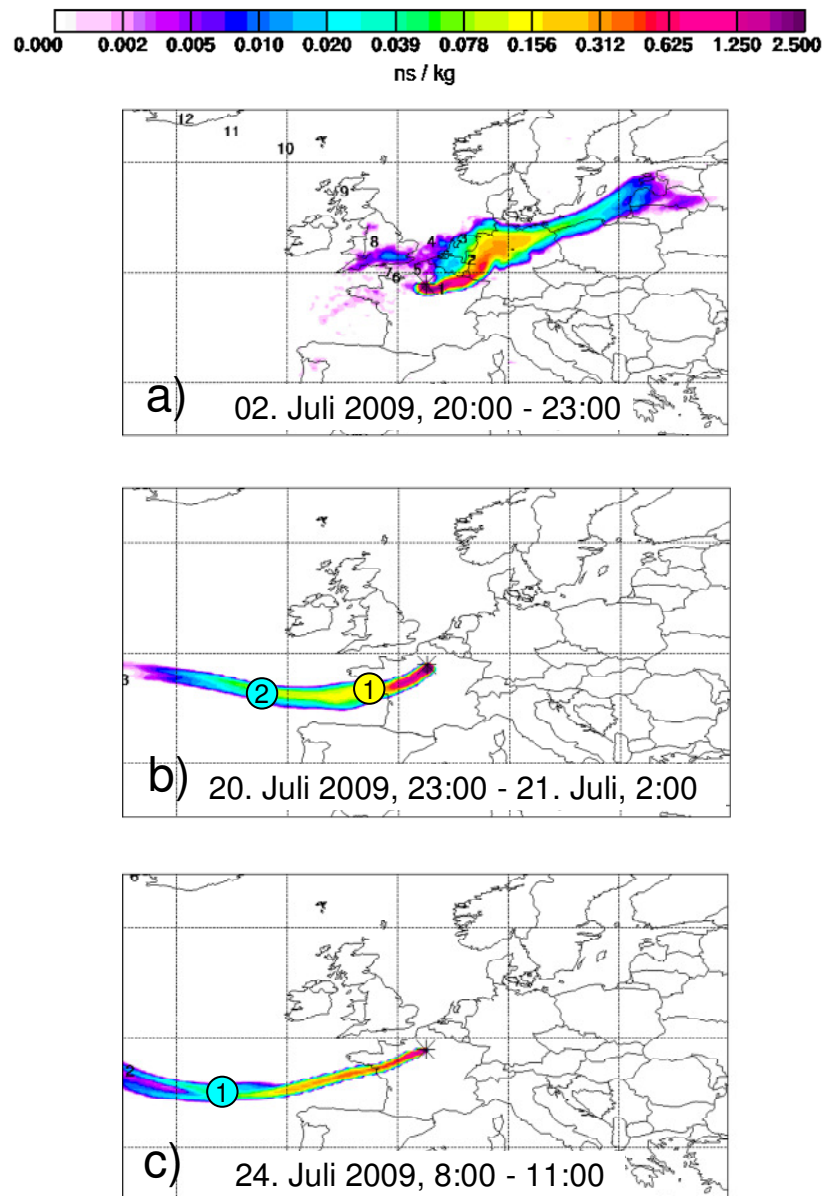


Abbildung 4.1: Beispiele für typische Simulationsergebnisse für die mittels FLEXPART unterschiedenen Luftmassentypen. a) „Central Europe“, b) „Atlantic Polluted“, c) „Atlantic Clean“. Die eingekreisten Zahlen markieren den Schwerpunkt der Luftmasse für die jeweilige Anzahl Tage vor dem Messzeitpunkt. [nach (Freutel et al., 2012)]

Als „Central Europe“ Luftmassen wurden solche klassifiziert, die sich mehrere Tage über kontinentalen Regionen im Osten Zentraleuropas aufgehalten hatten (Abb. 4.1a). Luftmassen, die aus dem Süd- bis Nordwesten, das heißt vom Atlantischen Ozean, antransportiert wurden, wurden je nach Aufenthaltsdauer über kontinentalen Regionen in „Atlantic Polluted“ und „Atlantic Clean“ Luftmassen unterschieden. Diese Aufenthaltsdauer wurde aus dem mit FLEXPART simulierten Schwerpunkt der Luftmasse 24 h vor der Messung abgeschätzt (Abb. 4.1b und c). Sich schnell bewegende Luftmassen, das heißt solche, die sich einen Tag

vor der Messung noch weit vor der französischen Küste befanden, wurden als „*Atlantic Clean*“ klassifiziert. Luftmassen, die sich einen Tag vor der Messung bereits an der Küste oder über Land bewegten, wurden dagegen als „*Atlantic Polluted*“ eingeordnet, es sei denn, Partikel wurden innerhalb der letzten zwei Tage vor der Messung zum Beispiel durch Niederschlag aus der Atmosphäre entfernt. In einem solchen Fall wurden diese Luftmassen als „*Atlantic Clean*“ eingeteilt. Als „*Atlantic Polluted*“ klassifiziert wurden zudem Luftmassen, die sich über einen längeren Zeitraum über Spanien oder der stark anthropogen beeinflussten Region des Atlantischen Ozeans zwischen Spanien und Frankreich aufgehalten hatten.

Für die Sommerkampagne wurden so insgesamt 62 h Messzeit während „*Central Europe*“, 257 h während „*Atlantic Polluted*“ und 423 h während „*Atlantic Clean*“ Luftmassen gefunden. Für den Winter wurden nur zwei Luftmassentypen unterschieden: „*Central Europe*“ Luftmassen, die nach den gleichen Kriterien wie für die Sommerkampagne bestimmt wurden, sowie „*Atlantic*“ Luftmassen, die aus Richtung des Atlantischen Ozeans antransportiert wurden und der Summe von „*Atlantic Polluted*“ und „*Atlantic Clean*“ der Sommerkampagne entsprechen. Diese Einteilung ergab für die Winterkampagne, dass während 303 h „*Atlantic*“ Luftmassen und während 153 h „*Central Europe*“ Luftmassen beprobt wurden. 312 h des Messzeitraums der Winterkampagne wurden keiner dieser Klassen zugeordnet.

In der folgenden Auswertung wurden außerdem von J. F. Burkhart (NILU, Kjeller, Norwegen) zur Verfügung gestellte Zeitreihen des „kontinentalen Beitrags“ zur *footprint emission sensitivity* verwendet. Dieser „kontinentale Beitrag“ stellt das Integral der *footprint emission sensitivity* über Landoberflächen dar, und gibt somit einen Anhaltspunkt für den Einfluss kontinentaler Emissionen auf die an der Messstation beprobten Luftmassen.

4.2 Auftrennung der Organik mittels PMF (MEGAPOLI Sommerkampagne)

4.2.1 Durchführung der PMF-Analyse und Unsicherheitsbetrachtung

Durchführung der PMF-Analyse:

Um verschiedene Typen organischer Substanzen im Aerosol zu identifizieren und zu separieren, wurde PMF auf die Zeitreihen der Organik-Massenspektren, gemessen mit dem AMS während der Sommerkampagne an den drei Messstationen, angewandt. Hierzu wurde das *PMF Evaluation Tool* PET (Ulbrich et al., 2009), Version 2.03A, mit dem PMF2 Algorithmus (Paatero, 1997) benutzt.

Die Organik-Massenspektren sowie die zugehörigen Fehlermatrizen wurden unter Verwendung der Standard-Fragmentierungsmuster-Tabelle (Allan et al., 2004) aus Squirrel exportiert, jedoch konnten aufgrund des mit zunehmendem m/z schlechter werdenden Signal-zu-Rausch-Verhältnisses (*signal to noise ratio*, SNR) nur $m/z \leq 200$ für die Analyse verwendet werden (vgl. Anhang B). Der Massenlinie m/z 44 verwandte Massenlinien wurden gemäß dem Standardverfahren abgewichtet (Ulbrich et al., 2009); im *Sub SW* Datensatz musste zudem m/z 19 aufgrund des SNR (< 2) um einen Faktor vier abgewichtet werden. Die Originaldaten wurden ungeglättet verwendet.

Datenpunkte kurzfristig erhöhter Massenkonzentrationen („*Spikes*“) wurden iterativ aus den Originaldaten entfernt, wenn der Algorithmus sie nicht genügend gut wiedergeben konnte (erhöhtes Residuum). Aus dem *Sub NE* Datensatz mussten zudem zwei Zeiträume entfernt werden, die der Algorithmus nicht zufriedenstellend anfitten konnte: der Zeitraum, an dem es nahe der Messstation ein Feuerwerk gab (Nacht vor dem 14. Juli), sowie der Abend des 11. Juli, an dem in der Nachbarschaft des Messortes in einem offenen Feuer Müll verbrannt wurde.

Für den *Sub NE* Datensatz wurde PMF sowohl auf den gesamten Datensatz als auch getrennt auf die Bereiche hoher und niedriger Verdampferemperatur angewandt. Hieraus ergaben sich jedoch keine signifikanten Unterschiede, weshalb im Folgenden nur auf die Analyse des Gesamtdatensatzes eingegangen wird. Details der PMF-Analyse sind in Tab. D4.1 zu finden.

Wahl der PMF-Faktoren:

Sowohl für den *Sub NE* als auch für den *Sub SW* Datensatz erscheint eine Zweifaktorenlösung als physikalisch am sinnvollsten. Für den *Sub NE* Datensatz führte die Einführung eines dritten oder weiterer Faktoren dazu, dass ein Faktor entstand, der auf instrumentell bedingte elektronische Schwingungen zurückzuführen war (s. Anhang B). Alle PMF-Lösungen mit mehr Faktoren zeigten, ebenso wie die Lösungen für *Sub SW* für mehr als zwei Faktoren, ein sogenanntes *Splitting*, das heißt eine mathematische Auftrennung der bestehenden Faktoren in physikalisch nicht zu interpretierende Teilfaktoren.

Für die *Downtown* Station ergaben sich zwei unterschiedliche physikalisch sinnvolle Lösungen (zwei beziehungsweise drei Faktoren); die Einführung weiterer Faktoren führte ebenfalls lediglich zu *Splitting*. *Seed*- und *fpeak*-Variation führten für keine der drei Stationen zu einer physikalisch sinnvollen Lösung für eine größere Anzahl an Faktoren. Auch für die gefundenen Faktoren war hierdurch keine Verbesserung gegenüber der *seed* = 0 und *fpeak* = 0 Lösung zu finden, weshalb die letzteren im Folgenden benutzt wurden.

Unsicherheitsbetrachtung:

Aus der *seed*- und *fpeak*-Variation wurden gemäß Gl. 2.6 und 2.7 die Unsicherheiten der PMF-Lösungen mittels eines von S.-L. von der Weiden-Reinmüller (MPI-C, Mainz) zur Verfügung gestellten Algorithmus berechnet (Tab. D4.2). Generell sind die Unsicherheiten für die Zweifaktorenlösungen aufgrund der *seed*-Variation (um 1 %) wesentlich kleiner als die aufgrund der *fpeak*-Variation (10 - 20 %), was darauf hindeutet, dass die Lösungen recht stabil und nicht von zufälligen Startbedingungen abhängig sind, das heißt wahrscheinlich nicht nur ein lokales Optimum darstellen. Zudem ist die Variation der Massenspektren und der Zeitreihen von einer ähnlichen Größenordnung, zumeist ist jedoch die Unsicherheit der Zeitreihe etwas größer (s. Tab. D4.2).

Die Dreifaktorenlösung für den *Downtown* Datensatz entsteht, indem einer der beiden ursprünglichen Faktoren in zwei physikalisch sinnvolle Teilfaktoren aufgespalten wird. Die Unsicherheit dieser Teilfaktoren ist jedoch wesentlich größer (20 bis 40 %) als die Unsicherheit des ursprünglichen Faktors (10 - 20 %), was auf die große Ähnlichkeit der Massenspektren dieser beiden Teilfaktoren zurückzuführen ist (s.u.). Der andere ursprüngliche Faktor der Zweifaktorenlösung ändert sich dagegen kaum (s.u.), weswegen die Unsicherheit dieses Faktors auch nicht signifikant beeinflusst wird.

In der folgenden Auswertung werden für die Vergleiche zwischen den drei Stationen lediglich die Zweifaktorenlösungen aller Stationen verwendet, weswegen hierfür von einer relativen Unsicherheit der Faktoren von jeweils 20 % ausgegangen werden kann (vgl. Abschnitt 3.2).

4.2.2 Identifizierung der PMF-Faktoren

Interpretation der Zweifaktorenlösungen:

Aufgrund der Korrelationen der gefundenen Faktorenzeitreihen mit den Zeitreihen von Sulfat, Nitrat, BC und NO_x (Tab. D4.3) sowie der Faktorenmassenspektren mit Standardmassenspektren (Tab. D4.4) lassen sich die beiden Faktoren der Zweifaktorenlösungen für alle drei Messstationen als OOA und HOA identifizieren.

Die OOA-Zeitreihen korrelieren jeweils zufriedenstellend mit den Zeitreihen von Sulfat (Pearsons R² von 0,5 - 0,6), wie es für gealtertes organisches Aerosol zu erwarten ist, das wahrscheinlich intern mit sekundär entstandenem Sulfat gemischt und wenig volatil ist (vgl. Abschnitte 4.3 und 5.6). Die Korrelationen der Zeitreihen von OOA und Nitrat sind schwächer (R² circa 0,2). Dies spricht dafür, dass es sich bei dem organischen Aerosol vorwiegend um stärker gealtertes, wenig volatiles organisches Aerosol handelt (*low-volatile*

OOA, LV-OOA), das nicht wie Nitrat zwischen der Gas- und der Partikelphase partitioniert, wie es für stärker volatiles OOA (*semi-volatile* OOA, SV-OOA) beobachtet wird (Zhang et al., 2011). Dies spiegelt sich auch in der Korrelation der Massenspektren wider: die gefundenen OOA-Massenspektren korrelieren sehr gut mit dem Literaturmassenspektrum von LV-OOA aus (Ulbrich et al., 2009) (R^2 0,8 - 0,95), jedoch weitaus schlechter mit dem von SV-OOA (R^2 0,5 - 0,7). Eine Diskussion der Tagesgänge der gefundenen OOA-Faktoren ist in Abschnitt 4.3 zu finden.

Die HOA-Zeitreihen dagegen korrelieren nicht mit denen von Sulfat und Nitrat (R^2 typischerweise $< 0,1$), sondern stärker mit denen von BC und NO_x (R^2 typischerweise um 0,3). Zwar sind diese Korrelationen nicht sehr gut, jedoch korrelieren die hierbei gefundenen Faktorenmassenspektren sehr gut mit dem HOA-Literaturmassenspektrum aus (Ulbrich et al., 2009) (R^2 circa 0,8 - 1). Der durch dieses Literaturmassenspektrum repräsentierte Typ von HOA konnte in der Literatur anhand von Vergleichen mit Quellspektren auf Verkehrsemissionen zurückgeführt werden (z.B. Zhang et al., 2005a), weshalb vermutet wird, dass das für die drei Stationen gefundene HOA ebenfalls zumindest zu einem erheblichen Teil durch Verkehrsemissionen bedingt ist.

Auftrennung von HOA in $\text{HOA}_{\text{cooking_rel.}}$ und $\text{HOA}_{\text{traffic_rel.}}$:

Für die *Downtown* Station spaltet sich der HOA-Faktor der Zweifaktorenlösung beim Übergang zur Dreifaktorenlösung in zwei Faktoren auf (Abb. 4.2). Von diesen beiden korreliert nur noch einer mit NO_x und BC, dies allerdings weitaus besser als das HOA der Zweifaktorenlösung (R^2 0,6 - 0,7), während die Zeitreihe des anderen Faktors nur mit $R^2 < 0,2$ mit diesen Verkehrsemissions-Markern korreliert. Der Vergleich der Tagesgänge dieser Faktoren zeigt, dass der mit BC und NO_x korrelierende Faktor Maxima im Tagesgang während der Morgen- und der Abendstunden zeigt (das heißt während der Hauptverkehrszeiten), während der andere Faktor mittags und abends maximale Werte erreicht (Abb. 4.3). Dies spricht dafür, dass der erste Faktor durch Verkehrsemissionen entsteht (im Folgenden daher $\text{HOA}_{\text{traffic_rel.}}$ abgekürzt), während der zweite Faktor durch Emissionen beim Kochen verursacht sein könnte ($\text{HOA}_{\text{cooking_rel.}}$), was mit den Maxima in der Mittags- und Abendzeit in Einklang stünde.

Ein solcher Tagesgang wurde bereits zum Beispiel von Allan et al. (2010) für einen AMS-PMF-Faktor für eine Messung in London gefunden, dessen zugehöriges Massenspektrum vergleichbar zu denen aus Labormessungen von Öltröpfchen war. He et al. (2010) fanden ähnliche Massenspektren bei der Messung von beim Kochen (zum Beispiel Braten und

Frittieren) entstehenden Emissionen. Eine Korrelation der gefundenen HOA-Massenspektren der Dreifaktorenlösung mit den entsprechenden Literaturmassenspektren von COA (*cooking-related organic aerosol*) von Allan et al. (2010) und He et al. (2010) ergibt jedoch kein eindeutiges Ergebnis: HOA_{traffic_rel.} korreliert zwar weitaus besser ($R^2 > 0,9$) mit dem HOA-Literaturmassenspektrum als das HOA der Zweifaktorenlösung, und schlechter mit den Literaturmassenspektren von COA (R^2 um 0,8). Allerdings korreliert auch HOA_{cooking_rel.} nicht besser mit den COA-Standardspektren, sondern zum Teil sogar schlechter als HOA_{traffic_rel.} (R^2 0,6 - 0,8). Jedoch korreliert es auch weitaus schlechter mit dem HOA-Literaturmassenspektrum (R^2 circa 0,7) als HOA_{traffic_rel.}.

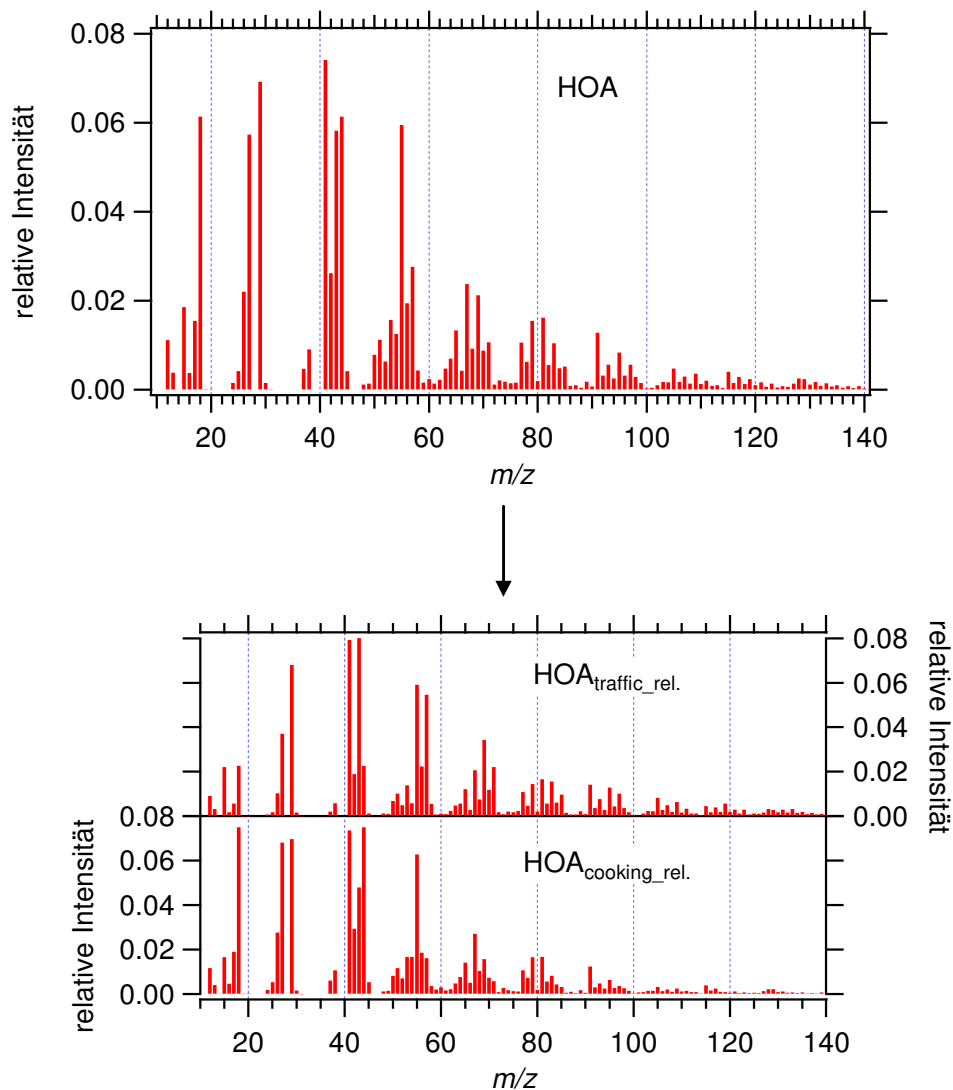


Abbildung 4.2: Massenspektren des für die *Downtown* Station gefundenen HOA-Faktors in der Zweifaktorenlösung (oben) sowie die beiden Massenspektren (HOA_{traffic_rel.}, HOA_{cooking_rel.}), in die dieser Faktor in der Dreifaktorenlösung aufspaltet (unten).

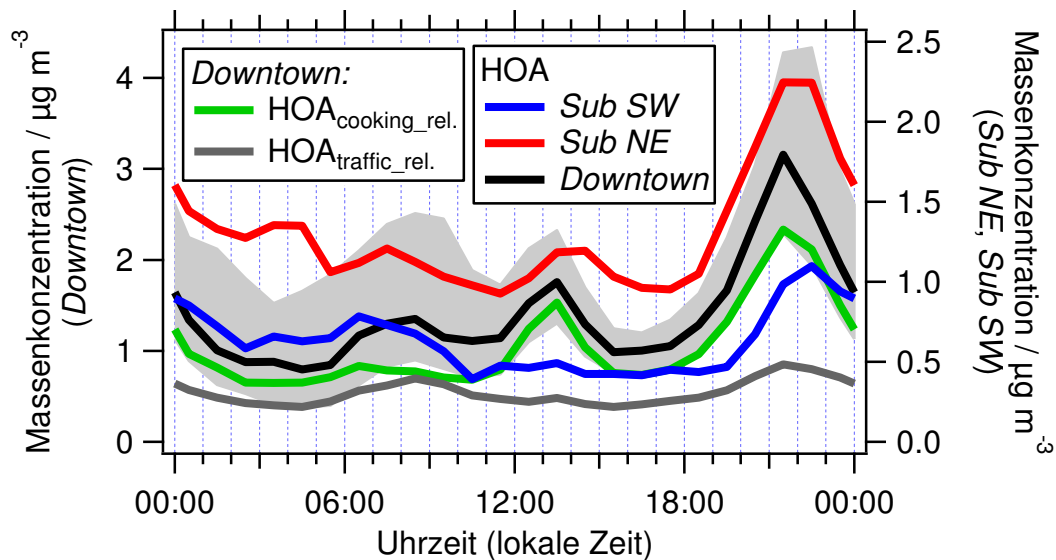


Abbildung 4.3: Tagesgänge (Mediane) der Massenkonzentrationen der für die verschiedenen Stationen gefundenen HOA-Faktoren sowie, für die Dreifaktorenlösung für *Downtown*, HOA_{traffic_rel.} und HOA_{cooking_rel.}. Exemplarisch gezeigt sind zudem die Percentilen (25 und 75 %) für das *Downtown* HOA. [modifiziert nach (Freutel et al., 2012)]

Wahrscheinlich liegt diese Uneindeutigkeit der Korrelationen der Massenspektren an der großen Ähnlichkeit der Massenspektren dieser verschiedenen Typen von HOA. Weitere Messungen von Quellspektren der direkten Emissionen bei unterschiedlichen Kochaktivitäten wären wünschenswert, um eine bessere Einschätzung der Zuordnung der Massenspektren zu verschiedenen Quellen geben zu können und einen besseren Vergleich mit Faktorenmassenspektren zu ermöglichen.

Für den vorliegenden Datensatz erscheint es jedoch plausibel, dass es sich bei dem gefundenen Faktor um Emissionen handelt die bei Kochvorgängen entstehen, da sich die *Downtown* Station in einem Bereich mit einer großen Anzahl Restaurants befand. Auch für die MEGAPOLI Winterkampagne wurde für die *Downtown* Station mittels PMF-Analyse ein Faktor extrahiert, der auf Kochemissionen hindeutet und der mit der gemessenen Massenkonzentration an Stearinsäure korreliert, welche aus der Analyse von an der gleichen Station beprobten Filtern erhalten wurde (Crippa et al., 2012).

Der Tagesgang insbesondere des für *Sub NE* gefundenen HOA-Faktors legt nahe, dass auch dieser teilweise durch Emissionen beeinflusst wird, die beim Kochen entstehen (Abb. 4.3). Jedoch konnte, wahrscheinlich aufgrund der geringeren Anzahl an Quellen in der unmittelbaren Umgebung des Messortes und der großen Ähnlichkeit der zugehörigen Massenspektren, das HOA dieser Station wie auch das von *Sub SW* nicht in zwei Faktoren aufgespalten werden. Ein gewisser Beitrag an Emissionen vom Kochen zum extrahierten HOA für diese

beiden Stationen würde jedoch die vergleichsweise schlechte Korrelation des HOA mit BC und NO_x erklären, wie sie auch für die Zweifaktorenlösung für die *Downtown* Station gefunden worden war.

Für die Dreifaktorenlösung der *Downtown* Station wurden mittlere Massenkonzentrationen von 0,68 µg m⁻³ für HOA_{traffic_rel.} und 1,29 µg m⁻³ für HOA_{cooking_rel.} gefunden, das heißt etwa 2/3 der gefundenen Massenkonzentration an HOA war durch HOA_{cooking_rel.} bedingt. Jedoch ist anzumerken, dass die *Downtown* Station sich in unmittelbarer Umgebung vieler lokaler Quellen (Restaurants) befand, weshalb dieser Wert nicht unbedingt repräsentativ für urbane Umgebungen sein muss. So fanden Allan et al. (2010) für London und Manchester im Winter sehr variable, aber grundsätzlich geringere Anteile dieses organischen Aerosoltyps an der Summe aus HOA_{traffic_rel.} und HOA_{cooking_rel.}, als in dieser Arbeit gefunden wurde (HOA_{traffic_rel.} : HOA_{cooking_rel.} London 2006: 1,14 : 1; London 2007: 0,77 : 1; Manchester 2007: 1,84 : 1; diese Arbeit: 0,53 : 1). Dabei muss jedoch bedacht werden, dass hier in einigen Fällen (London 2007, Manchester) zudem noch ein dritter HOA-artiger Faktor (dem Heizen durch Feststoffverbrennung im häuslichen Bereich zugeordnet) gefunden wurde, welcher das Ergebnis beeinflussen könnte.

4.2.3 Vergleichbarkeit der PMF-Lösungen der verschiedenen Stationen

Im Rahmen dieser Arbeit wird aus Gründen der Vergleichbarkeit nur die Zweifaktorenlösung der *Downtown* Station verwendet. Da hier lediglich zwischen primären Emissionen, gut repräsentiert durch den HOA-Faktor, und gealtertem organischen Aerosol (OOA) unterschieden wird, ist die Mischung unterschiedlicher Quellen in einen gemeinsamen HOA-Faktor kein Nachteil für die folgende Analyse. Der OOA-Faktor der Zwei- und Dreifaktorenlösung für die *Downtown* Station unterscheidet sich kaum (lineare Korrelation der Zeitreihe des OOA-Faktors der Zwei- gegen die der Dreifaktorenlösung durch den Ursprung: Pearsons R²: 0,996; Steigung: 1,13; prozentuale Abweichung der mittleren Massenkonzentration: 12 %). Dieser Unterschied liegt im Rahmen der Unsicherheit von 20 %, die für die PMF-Ergebnisse der Zweifaktorenlösung angenommen wurde.

Vergleichbarkeit mit den MoLa PMF-Lösungen:

Für die Auswertung wurde zudem die von von der Weiden-Reinmüller (2012; s. auch von der Weiden-Reinmüller et al., 2012) gefundene Vierfaktorenlösung aus der PMF-Analyse der

MoLa AMS-Messung verwendet. Die hier gefundenen Faktoren wurden als $HOA_{\text{traffic_rel.}}$, $HOA_{\text{cooking_rel.}}$, SV-OOA und LV-OOA klassifiziert. Der Vergleich mit den für *Sub NE* gefundenen Faktoren zeigt, dass die Summe der ersteren drei dieser Faktoren dem an *Sub NE* gefundenen HOA entsprechen, während das LV-OOA dem OOA der *Sub NE* Station entspricht (s. Tab. 4.1 und Abb. 4.4). Dies ist konsistent mit der Tatsache, dass die ersteren drei Faktoren mit der Abluftfahne von Paris in Verbindung gebracht werden konnten (von der Weiden-Reinmüller et al., 2012).

Tabelle 4.1: Vergleich des Beitrags von HOA zur Summe aus HOA und OOA zwischen MoLa ($HOA = HOA_{\text{traffic_rel.}} + HOA_{\text{cooking_rel.}} + \text{SV-OOA}$) und den Zweifaktorenlösungen der drei Stationen für die jeweiligen Vergleichszeiträume. Gegeben sind jeweils Mittelwerte sowie lineare Korrelationen der entsprechenden Zeitreihen durch den Ursprung (15 min Mittelwerte MoLa vs. Station).

Station	Steigung	Pearsons R^2	Mittelwert $\frac{HOA}{HOA + OOA}$		Relative Abweichung bestimmt aus:	
			Station	MoLa	Steigung	Masse
<i>Sub NE</i>	0,93	0,88	48,0 %	52,7 %	7 %	5 %
<i>Downtown</i>	0,93	0,70	62,1 %	59,6 %	7 %	3 %
<i>Sub SW</i>	1,12	0,71	38,0 %	34,0 %	12 %	4 %

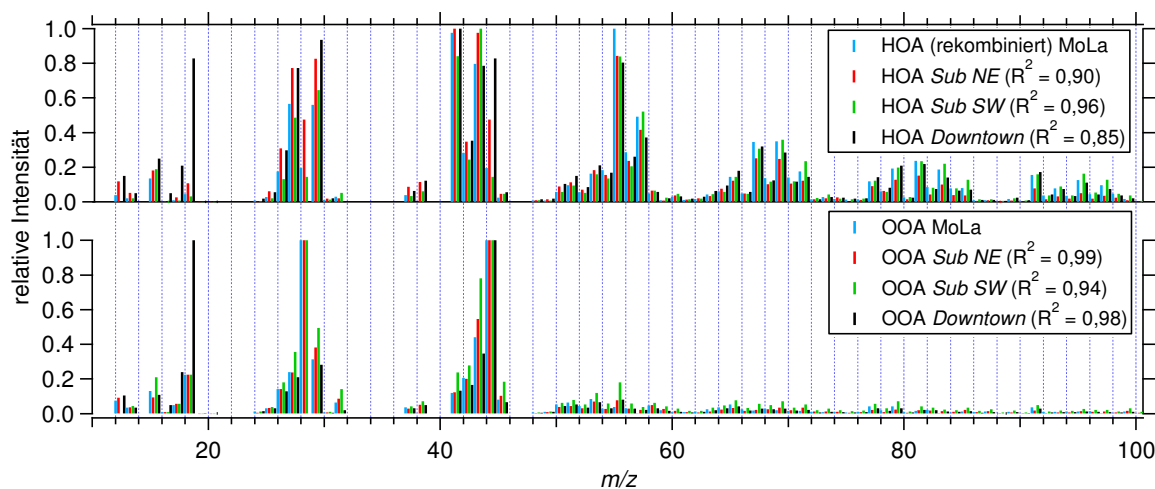


Abbildung 4.4: Massenspektren der gefundenen PMF-Faktoren an den drei Messstationen sowie die (rekombinierten) für MoLa gefundenen Massenspektren. Angegeben sind zudem jeweils die Werte für Pearsons R^2 der linearen Korrelationen der Massenspektren mit dem entsprechenden MoLa-Massenspektrum, wobei m/z 17, 18, 28 jeweils nicht verwendet wurden aufgrund von Unterschieden in den verwendeten Fragmentierungsmuster-Tabellen (Allan et al., 2004; Aiken et al., 2008). [nach (Freutel et al., 2012)]

Daher wurde in dieser Arbeit für Vergleichszwecke die Summe dieser drei Faktoren als „HOA“ und der Faktor LV-OOA als „OOA“ verwendet, die mit dem für die drei Messstationen gefundenen HOA und OOA vergleichbar sind, wie die Korrelationen der ent-

sprechenden Massenspektren belegen (Abb. 4.4). Der Vergleich der entsprechenden Faktoren-Zeitreihen der Stationen mit den so hergeleiteten Faktoren-Zeitreihen von MoLa zeigt (Tab. 4.1), dass diese im Rahmen der im Folgenden angenommenen Unsicherheit von 20 % (s.o.) vergleichbar sind.

4.3 Einfluss von Luftmassenherkunft und Meteorologie

Tabelle 4.2 zeigt die Mittelwerte verschiedener meteorologischer Parameter (gemessen an der Station *Sub NE*) für die drei verschiedenen Luftmassentypen, die für die MEGAPOLI Sommerkampagne unterschieden wurden (Abschnitt 4.1). Wie in Abschnitt 4.1 gesehen, unterscheidet sich die Herkunft der „*Central Europe*“ Luftmassen stark von der der „*Atlantic*“ Luftmassen (Zentraleuropa beziehungsweise Atlantik). Diese Unterschiede machen sich auch in den mittleren gemessenen Windrichtungen bemerkbar („*Central Europe*“ Luftmassen: Nordostwind, „*Atlantic*“ Luftmassen: Süd- bis Südwestwind).

Von der Windrichtung abgesehen unterscheiden sich die beiden „*Atlantic*“ Luftmassen jedoch in mehreren anderen meteorologischen Größen deutlich: nicht nur war es im Mittel während der Messung der „*Atlantic Clean*“ Luftmassen kühler als während der der „*Atlantic Polluted*“ Luftmassen, sondern auch die mittlere Windgeschwindigkeit war während ersterer höher. Letzteres ist konsistent damit, dass die „*Atlantic*“ Luftmassen anhand ihrer Aufenthaltsdauer über Land voneinander unterschieden wurden, was eng mit einem Unterschied der mittleren Windgeschwindigkeit in Verbindung steht.

Auch der mittlere „kontinentale Beitrag“ zur *footprint emission sensitivity* spiegelt diese Unterschiede in der Aufenthaltsdauer über Land wider: dieser Beitrag ist am größten für „*Central Europe*“, und am kleinsten für „*Atlantic Clean*“ Luftmassen. Mittlere Temperatur und Windgeschwindigkeit ähneln sich dagegen für „*Central Europe*“ und „*Atlantic Polluted*“ Luftmassen. Zusammengefasst ähnelt sich also die Meteorologie (Temperatur, Windgeschwindigkeit) für die Messzeiträume von „*Central Europe*“ und „*Atlantic Polluted*“, während die Luftmassenherkunft von „*Atlantic Polluted*“ und „*Atlantic Clean*“ vergleichbar ist. Der unterschiedliche Einfluss dieser beiden Parameter (Meteorologie und Luftmassenherkunft) im Hinblick insbesondere auf die Größenverteilung und Zusammensetzung der Aerosolpartikel wird in den folgenden beiden Abschnitten untersucht.

4 Ensemblemessungen während der MEGAPOLI Kampagnen

Tabelle 4.2: Mittelwerte ausgewählter meteorologischer und Luftqualitäts-Parameter für die verschiedenen Luftmassentypen während der MEGAPOLI Sommerkampagne. Für die meteorologischen Parameter gemessen an beziehungsweise modelliert für die Station *Sub NE* sind Mittelwerte und Standardabweichungen gegeben, für Parameter der Gas- und Partikelphase (gemessen an allen drei Stationen) die Mittelwerte und der entsprechende Unsicherheitsbereich (berechnet nach Tab. 3.8), welcher systematische Unterschiede in den Messungen berücksichtigt, die für einen Vergleich zwischen den Stationen beachtet werden müssen (vgl. Abschnitt 3.2).

Meteorologie (*Sub NE*)

Luftmasse	Temperatur / °C	relative Feuchte / %	Windgeschwindigkeit / m s ⁻¹	Windrichtung	„kontinentaler Beitrag“ / ns kg ⁻¹
„Central Europe“	24 ± 4	64 ± 15	1,3 ± 1,1	23,7 °	62 ± 30
„Atlantic Polluted“	22 ± 4	57 ± 17	1,4 ± 1,3	189,1 °	34 ± 28
„Atlantic Clean“	18 ± 3	63 ± 15	2,2 ± 1,6	243,2 °	20 ± 21

Gasphase

Luftmasse	NO _x / ppb			O ₃ / ppb		
	<i>Sub NE</i>	<i>Down-town</i>	<i>Sub SW</i>	<i>Sub NE</i>	<i>Down-town</i>	<i>Sub SW</i>
„Central Europe“	11 ± 2	21 ± 4	--	51 ± 5	60 ± 6	--
„Atlantic Polluted“	10 ± 2	20 ± 4	9 ± 2	32 ± 3	29 ± 3	33 ± 3
„Atlantic Clean“	11 ± 2	15 ± 3	6 ± 1	25 ± 3	25 ± 3	26 ± 3

Partikelphase

Luftmasse	BC / µg m ⁻³			HOA / µg m ⁻³		
	<i>Sub NE</i>	<i>Down-town</i>	<i>Sub SW</i>	<i>Sub NE</i>	<i>Down-town</i>	<i>Sub SW</i>
„Central Europe“	1,7 ± 0,2	2,3 ± 0,2	--	2,5 ± 0,9	2,1 ± 0,8	--
„Atlantic Polluted“	1,2 ± 0,1	1,7 ± 0,2	0,8 ± 0,2	2,2 ± 0,8	2,4 ± 0,9	1,5 ± 0,5
„Atlantic Clean“	1,0 ± 0,1	1,0 ± 0,1	0,6 ± 0,2	1,2 ± 0,4	1,3 ± 0,5	0,5 ± 0,2

Luftmasse	Sulfat / µg m ⁻³			OOA / µg m ⁻³		
	<i>Sub NE</i>	<i>Down-town</i>	<i>Sub SW</i>	<i>Sub NE</i>	<i>Down-town</i>	<i>Sub SW</i>
„Central Europe“	4,2 ± 1,3	3,8 ± 1,1	--	7,7 ± 2,8	6,0 ± 2,2	--
„Atlantic Polluted“	0,9 ± 0,3	1,1 ± 0,3	1,1 ± 0,3	2,4 ± 0,9	2,5 ± 0,9	1,8 ± 0,6
„Atlantic Clean“	1,1 ± 0,3	1,2 ± 0,4	1,0 ± 0,3	0,9 ± 0,3	0,9 ± 0,3	0,7 ± 0,3

Luftmasse	Nitrat / µg m ⁻³			Ammonium / µg m ⁻³		
	<i>Sub NE</i>	<i>Down-town</i>	<i>Sub SW</i>	<i>Sub NE</i>	<i>Down-town</i>	<i>Sub SW</i>
„Central Europe“	2,1 ± 0,6	2,4 ± 0,7	--	2,1 ± 0,6	1,9 ± 0,6	--
„Atlantic Polluted“	0,2 ± 0,1	0,3 ± 0,1	0,2 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,3 ± 0,1
„Atlantic Clean“	0,2 ± 0,1	0,2 ± 0,1	0,1 ± 0,03	0,5 ± 0,2	0,4 ± 0,1	0,3 ± 0,1

4.3.1 Mittelwerte und Tagesgänge

Tabelle 4.2 zeigt für die verschiedenen Luftmassentypen die Mittelwerte von gasförmigen (Ozon, NO_x) und partikulären (Nitrat, Sulfat, Ammonium, OOA, HOA, BC) Substanzen, die zusammen mit den entsprechenden Tagesgängen im Folgenden besprochen werden. Aufgrund der geringen Messzeit für „Central Europe“ Luftmassen wurden für diese keine gesonderten Tagesgänge berechnet. In Tab. 4.2 sind nur jene Mittelwerte aufgelistet, für die während mindestens 70 % der entsprechenden Messzeit Daten zur Verfügung standen.

Tracer für primäre Emissionen:

Die Tagesgänge aller untersuchten Tracer für primäre anthropogene Emissionen (HOA, Abb. 4.3; BC, Abb. 4.5; NO_x , nicht gezeigt) weisen Maxima zu den Hauptverkehrszeiten in den Morgen- und Abendstunden auf. Der NO_x -Tagesgang ist dem von BC vergleichbar. Abbildung 4.5 zeigt zusätzlich den Tagesgang der Grenzschichthöhe, ermittelt aus LIDAR-Messungen an der Station *Sub SW* (vgl. Tab. 3.3). Die Tagesgänge von BC, HOA und NO_x können nicht allein durch die Modulation der Höhe der Grenzschicht verursacht sein, sondern auch die zeitliche Variation der lokalen Emissionsstärke muss zu diesem Tagesgang beitragen. Dass das morgendliche Maximum jeweils an allen drei Stationen zugleich erreicht wird, zeigt, dass an allen drei Stationen hauptsächlich lokale Emissionen gemessen werden, und Emissionen, die aus dem Großraum Paris an die Stationen antransportiert werden (im Rahmen dieser Arbeit als „Ablufffahne“ von Paris bezeichnet), eine untergeordnete Rolle spielen. Für eine gegebene Luftmasse sind die beobachteten Mittelwerte der Tracer primärer Emissionen generell unterschiedlich für die drei Stationen (Tab. 4.2), was ebenfalls auf lokale Emissionen neben dem unterschiedlich starken Einfluss der Ablufffahne hindeutet. Der Beitrag der Ablufffahne auf die an den suburbanen Stationen gemessenen Konzentrationen von BC, NO_x und HOA wird in Abschnitt 4.5 eingehender untersucht.

Die beobachteten Maxima der NO_x , BC und HOA-Konzentrationen zu den Hauptverkehrszeiten stimmen mit der Erwartung überein, dass diese Substanzen durch Verkehrsemissionen verursacht werden (Baumbach, 1996; Zhang et al., 2005a). HOA weist wie bereits besprochen ein weiteres Maximum um die Mittagszeit auf, das wahrscheinlich durch primäre Emissionen bei gewissen Vorgängen beim Kochen (zum Beispiel Frittieren oder Braten) verursacht wird (s. Abschnitt 4.2).

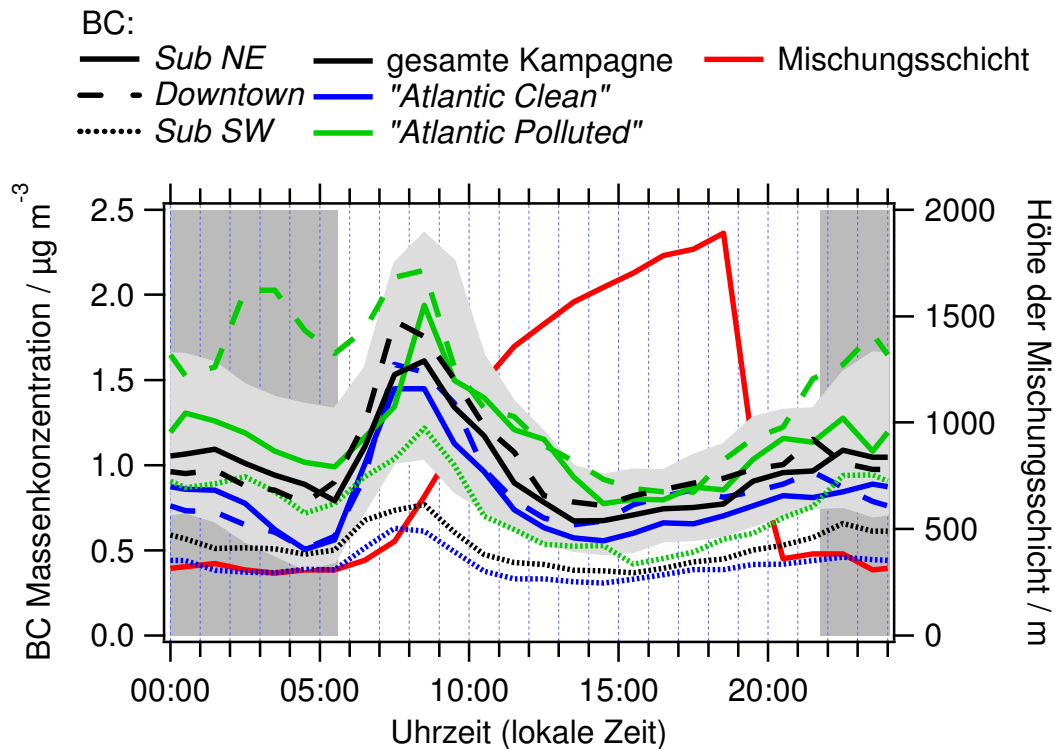


Abbildung 4.5: Tagesgang von BC für die verschiedenen Stationen und Luftmassen. Gezeigt sind Mediane, sowie exemplarisch für *Sub NE* (gesamte Kampagne) die Percentilen (25 und 75 %, hellgraus Band). Der Zeitraum zwischen Sonnenuntergang und -aufgang ist grau hinterlegt. Ebenfalls dargestellt ist der Tagesverlauf (Median) der Höhe der Mischungsschicht, gemessen an *Sub SW*. [modifiziert nach (Freutel et al., 2012)]

Die Tagesgänge von BC an einer gegebenen Station für unterschiedliche Luftmassen (Abb. 4.5) unterscheiden sich vor allem im Hinblick auf die erreichten Absolutwerte, wie auch aus den in Tab. 4.2 für BC, NO_x und HOA angegebenen Mittelwerten für die verschiedenen Luftmassen ersichtlich ist. Insbesondere für die *Downtown* Station fällt hier auf, dass die Mittelwerte von NO_x , BC und HOA für „*Central Europe*“ und „*Atlantic Polluted*“ Luftmassen ähnlich sind, während die Mittelwerte für „*Atlantic Clean*“ Luftmassen signifikant geringer sind. Für *Sub NE* wird dies nur für HOA deutlich, während für *Sub SW* aufgrund der fehlenden Daten für die „*Central Europe*“ Luftmassen ein solcher Vergleich nicht möglich ist. Die Ähnlichkeit der Mittelwerte zwischen „*Central Europe*“ und „*Atlantic Polluted*“ Luftmassen weist darauf hin, dass hier nicht die Luftmassenherkunft oder lokale Windrichtung entscheidend ist, sondern die meteorologische Situation, vermutlich insbesondere in Bezug auf die Windgeschwindigkeit. Diese ist für die „*Atlantic Clean*“ Luftmassen höher als für die anderen beiden Luftmassentypen, und die dadurch verursachte stärkere Verdünnung und Durchmischung könnte zu den beobachteten niedrigeren Konzentrationen der Tracer primärer Emissionen während dieses Luftmassentypus führen. In diesem Fall ist also für eine gegebene Station mit dementsprechend gegebener lokaler

Emissionsstärke insbesondere die Höhe der Windgeschwindigkeit dominierend für die beobachtete Konzentration der Tracer primärer Emissionen.

Anorganische Partikelbestandteile:

Im Gegensatz zu den Tracern primärer Emissionen weisen die anorganischen Partikelbestandteile Sulfat, Nitrat und Ammonium (in $\sim \text{PM}_{10}$) für eine gegebene Luftmasse im Rahmen der Messunsicherheiten die gleichen Massenkonzentrationen an allen drei Stationen auf. Dies spricht für eine regional eher homogene Verteilung dieser Spezies, wie auch aus dem Tagesgang der Massenkonzentrationen von Sulfat ersichtlich, der kaum eine zeitliche Variation aufweist (Abb. 4.6; vgl. hierzu jedoch auch Abschnitt 5.6.2).

Zudem sind deutlich erhöhte Konzentrationen von partikulärem Nitrat, Sulfat und Ammonium während der „Central Europe“ Luftmassen im Vergleich zu den „Atlantic“ Luftmassen beobachtbar. Dies deutet darauf hin, dass für diese Substanzen die Luftmassenherkunft die entscheidende Rolle für die beobachtete Massenkonzentration spielt: bei langer Aufenthaltsdauer über Kontinentaleuropa werden große Mengen an Nitrat und Sulfat aus Vorläufergasen gebildet.

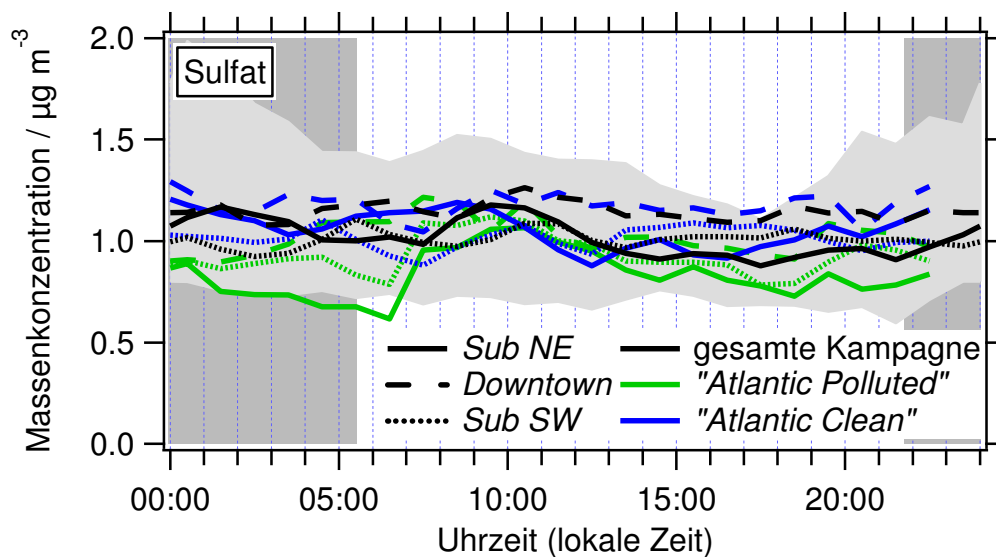


Abbildung 4.6: Tagesgang von Sulfat (AMS-Messung) für die verschiedenen Stationen und Luftmassen. Gegeben sind die Mediane sowie exemplarisch für *Sub NE* (gesamte Kampagne) die 25 und 75 % Perzentilen (hellgraues Band). Der Zeitraum zwischen Sonnenuntergang und -aufgang ist grau hinterlegt. [nach (Freutel et al., 2012)]

Zwischen den beiden „Atlantic“ Luftmassen unterscheidet sich die beobachtete Sulfat-Massenkonzentration dagegen kaum. Dies könnte dadurch begründet sein, dass die Aufenthaltsdauer über Land für diese beiden Luftmassentypen nicht ausreicht, um die

beobachtete Massenkonzentration an Sulfat durch die Bildung aus Vorläufergasen signifikant zu beeinflussen (Seinfeld und Pandis, 2006). Dies wird durch die Tatsache untermauert, dass die gefundenen mittleren Sulfat-Massenkonzentrationen der „*Atlantic*“ Luftmassen von etwa $1 \mu\text{g m}^{-3}$ in der gleichen Größenordnung liegen wie Sulfat-Massenkonzentrationen, die bei AMS-Messungen in anthropogen beeinflussten europäischen Küstenregionen ohne starken kontinentalen Einfluss beobachtet wurden. So wurden mittlere Sulfat-Massenkonzentrationen von $1,15 \mu\text{g m}^{-3}$ für als „kontinental marin“ klassifizierte Luftmassen im Frühsommer 2008 bei Mace Head (an der Westküste Irlands) gefunden (Dall'Osto et al., 2010a; Dall'Osto et al., 2010b), und $0,91 \mu\text{g m}^{-3}$ für marines Aerosol im Spätherbst 2008 an der Südküste Spaniens (Diesch et al., 2012). Für anthropogen weitgehend unberührte Regionen können jedoch weitaus geringere Werte gefunden werden. Zum Beispiel wurden mittlere Sulfat-Massenkonzentrationen von $0,18 \mu\text{g m}^{-3}$ in nicht kontinental beeinflussten Regionen im Südatlantik gefunden (Zorn et al., 2008), und Seinfeld und Pandis (2006) führen als globalen Hintergrund an *non-sea salt* Sulfat (also Sulfat abgesehen von dem aus Seesalz) einen Wert von $0,5 \mu\text{g m}^{-3}$ an (wobei dieser Wert jedoch nicht nur auf den Größenbereich der AMS-Messungen bezogen ist). Dies bedeutet, dass die beobachteten Sulfat-Massenkonzentrationen in Küstennähe wahrscheinlich nicht allein biogenen Ursprungs, sondern stark anthropogen beeinflusst sind, zum Beispiel durch Schiffsemissionen.

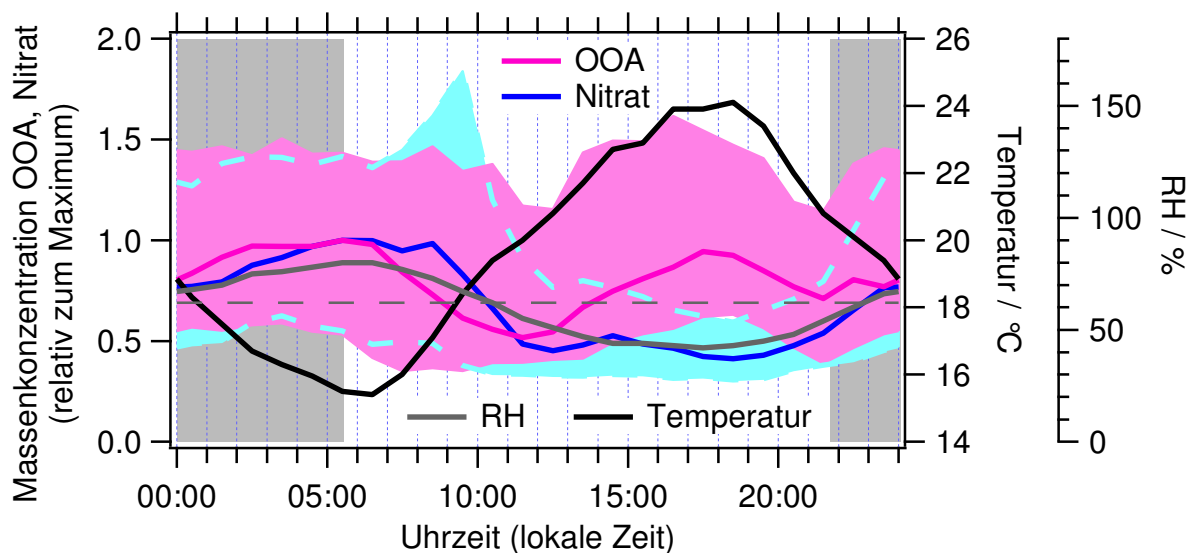


Abbildung 4.7: Tagesgang von Nitrat und OOA sowie von Temperatur und RH, gemessen an *Sub NE* (Mediane über die gesamte Kampagne). Ebenfalls gegeben sind die Percentilen (25 und 75 %) für OOA (rosa) und Nitrat (hellblau), sowie, als horizontale gestrichelte Linie, die Deliqueszenz-RH von Nitrat bei 20 °C (62 %; Seinfeld und Pandis, 2006). Der Zeitraum zwischen Sonnenuntergang und -aufgang ist hellgrau hinterlegt. [nach (Freutel et al., 2012)]

Im Gegensatz zu Sulfat weist Nitrat einen klaren Tagesgang auf (Abb. 4.7), der durch die Temperatur- und RH-Abhängigkeit der Partitionierung von NH_4NO_3 zwischen Gas- und Partikelphase zustande kommt. Auch hier sind aufgrund der längeren Aufenthaltsdauer über Land die Mittelwerte für „*Central Europe*“ Luftmassen erhöht. Im Gegensatz zu Sulfat wäre für Nitrat ein erhöhter Beitrag bei „*Atlantic Polluted*“ Luftmassen im Vergleich zu „*Atlantic Clean*“ Luftmassen zu erwarten, da Nitrat wesentlich schneller aus Vorläufergasen entsteht als Sulfat (Seinfeld und Pandis, 2006). Die beobachteten Massenkonzentrationen sind jedoch zu gering, um im Rahmen der Messgenauigkeit einen signifikanten Unterschied feststellen zu können. Auch für Ozon und Ammonium kann aufgrund zu hoher Unsicherheiten kein signifikanter Unterschied der Konzentrationen zwischen den beiden „*Atlantic*“ Luftmassen festgestellt werden.

Die Annahme einer regional eher homogenen Verteilung von Nitrat, Sulfat und Ammonium wird zusätzlich bestätigt durch die Tatsache, dass auch die jeweiligen zeitlichen Verläufe der Massenkonzentrationen an allen drei Stationen vergleichbar sind (Abb. 4.8). Einige wenige lokale Ereignisse sind jedoch auszumachen, die aufgrund ihrer im Vergleich zur gesamten Messzeit geringen Dauer in den Mittelwerten nicht auffallen: In einem Fall weichen die Sulfat-, in mehreren Fällen die Nitrat-Zeitreihen signifikant voneinander ab (Abb. 4.8). Solche Ereignisse könnten entweder dadurch zustande kommen, dass leicht unterschiedliche Luftmassen beprobt wurden, oder aber durch Vorläufergase eher lokalen Ursprungs, zum Beispiel durch nahe gelegene SO_x -Emissionen, von denen nicht alle drei Stationen gleichermaßen berührt sind.

Zudem können in der Sulfat-Zeitreihe zwei Ereignisse ausgemacht werden, die durch die Feuerwerke an den Abenden des 13. und 14. Juli bedingt sind. Diese sind insbesondere an *Sub NE* und *Downtown*, aber nicht an *Sub SW* nachweisbar, was durch die vorherrschend südliche Windrichtung ($135^\circ - 247,5^\circ$) während dieser Zeiträume und die örtliche Verteilung der Feuerwerksaktivitäten erklärbar ist. Diese lokalen Feuerwerke führen zu einer starken Versauerung des Aerosols (s. Abb. 4.9); ähnlich hohe Beiträge von Feuerwerks-Emissionen zu lokalen Massenkonzentrationen von Sulfat und auch Organik wurden bereits von Drewnick et al. (2006) gefunden.

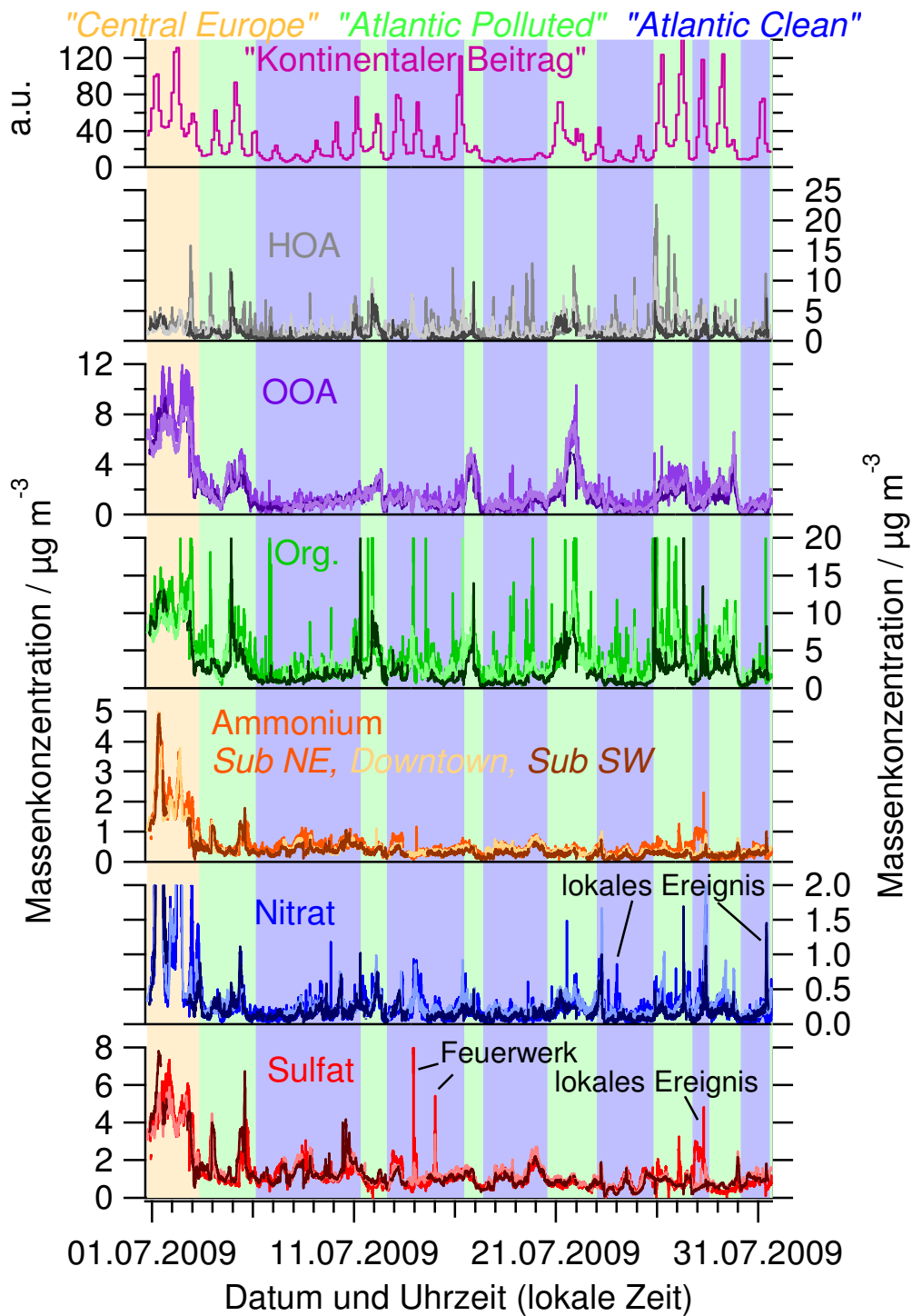


Abbildung 4.8: Zeitreihen der mit dem AMS gemessenen Spezies sowie der daraus extrahierten Faktoren OOA und HOA für alle drei Stationen (jeweils heller Farbton: *Downtown*, mittel: *Sub NE*, dunkel: *Sub SW*); sowie die Luftmasseneinteilung nach FLEXPART und der aus diesem resultierende „kontinentale Beitrag“ zur *footprint emission sensitivity*. [nach (Freutel et al., 2012)]

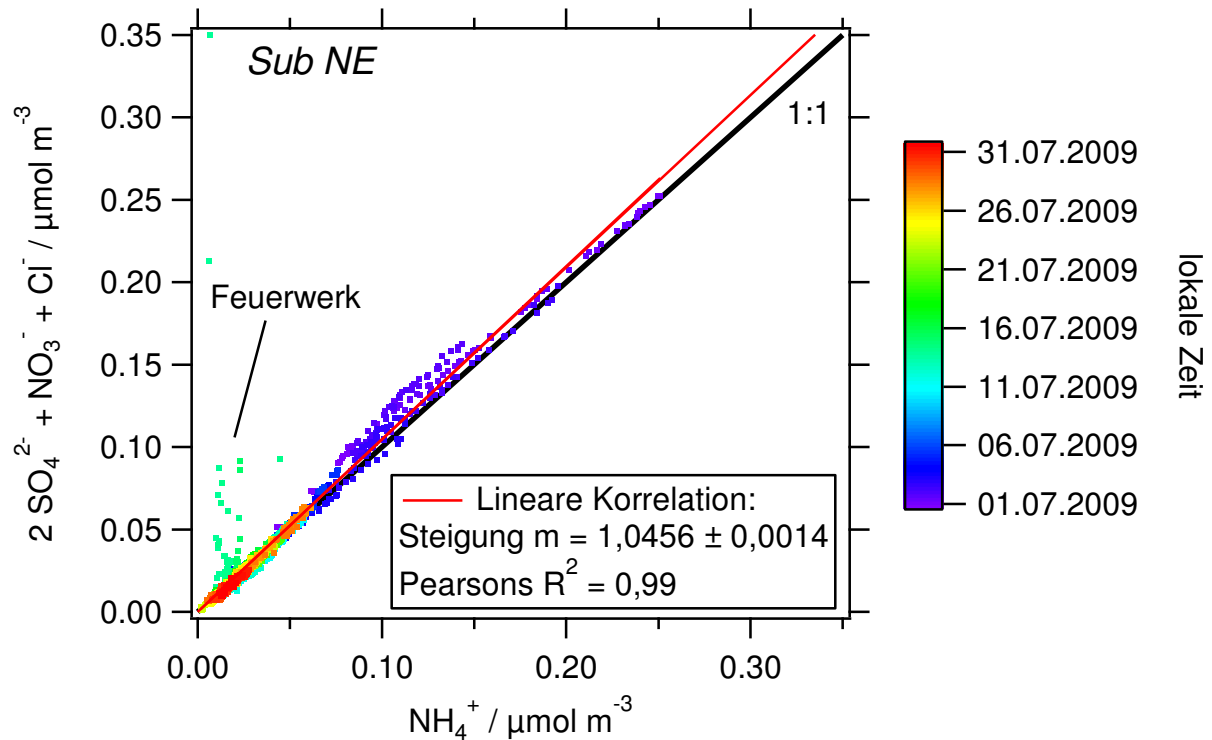


Abbildung 4.9: Lineare Korrelation durch den Ursprung der zur vollständigen Neutralisation des Aerosols theoretisch nötigen Menge an Ammonium gegen die gemessene Menge an Ammonium. Gezeigt sind 15 min Mittelwerte der AMS-Messungen an *Sub NE*; die Farbskala entspricht dem jeweiligen Messzeitpunkt. Werte oberhalb der 1:1 Linie weisen auf saures, Werte unterhalb dieser auf basisches Aerosol hin. Der vom Feuerwerk beeinflusste Zeitraum wurde für die Korrelation nicht berücksichtigt. [nach (Freutel et al., 2012)]

Der dominierende Einfluss der Luftmassenherkunft auf die beobachtete Massenkonzentration anorganischer Substanzen in Paris wurde auch in einigen anderen Studien gefunden. Während einer Messkampagne im Mai / Juni 2007 fanden Sciare et al. (2010), dass die Gesamtionen-Massenkonzentration in $\text{PM}_{2,5}$ für aus Kontinentaleuropa antransportierte Luftmassen stark erhöht war gegenüber der für Luftmassen, die aus Richtung des Atlantik anströmten. Ein ähnlicher Einfluss wurde auch für die mittels AMS gemessene Anorganik während der MEGAPOLI Winterkampagne gefunden (Crippa et al., 2012; sowie diese Arbeit, Abschnitt 4.6), weshalb anzunehmen ist, dass dieser starke Einfluss der Luftmassenherkunft auf die in Paris gemessene Massenkonzentration anorganischer Partikelbestandteile generell und unabhängig von der Jahreszeit gültig ist.

Zudem scheinen die während der MEGAPOLI Sommerkampagne während der Ankunft von „*Central Europe*“ Luftmassen gemessenen Massenkonzentrationen von Nitrat und Sulfat nicht unüblich zu sein: Im Sommer 2010 fanden Messungen mit dem AMS auf dem Puy de Dôme (in 1465 m Höhe) in Süd-Zentralfrankreich statt, während denen die Luftmassenherkunft größtenteils vergleichbar den in dieser Arbeit als „*Central Europe*“ klassifizierten

war (Freney et al., 2011). Freney et al. (2011) fanden mittlere Massenkonzentrationen von $5,45 \mu\text{g m}^{-3}$ Sulfat und $2,33 \mu\text{g m}^{-3}$ Nitrat, was vergleichbar ist mit den während dieser Kampagne in „Central Europe“ Luftmassen gemessenen Massenkonzentrationen an der Station *Sub NE* von $4,2 \pm 1,3 \mu\text{g m}^{-3}$ (Sulfat) beziehungsweise $2,1 \pm 0,6 \mu\text{g m}^{-3}$ (Nitrat).

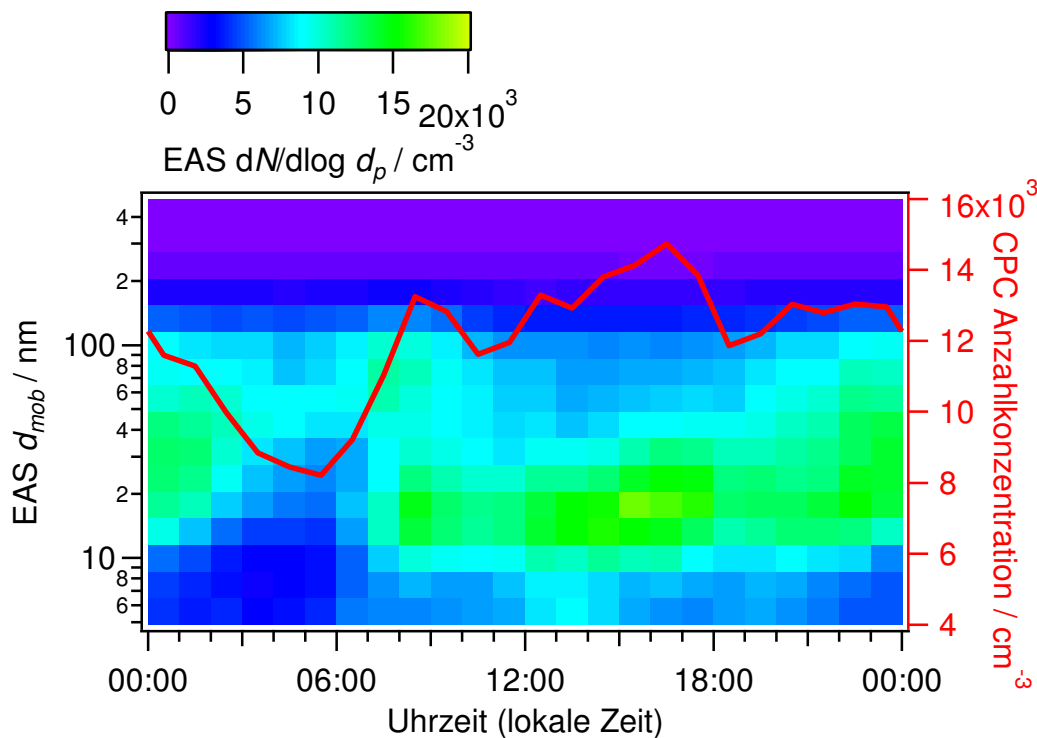


Abbildung 4.10: Tagesgänge der Partikel-Anzahlgrößenverteilung, gemessen mit dem EAS, und der Partikel-Anzahlkonzentration, gemessen mit dem CPC (beides Mediane für die gesamte Kampagne, gemessen an der Station *Sub NE*). [nach (Freutel et al., 2012)]

Gealtertes organisches Aerosol (OOA):

Wie für die anorganischen Partikelbestandteile wurde auch für das oxidierte organische Aerosol (OOA) gefunden, dass die Mittelwerte der drei Stationen für die jeweils gleiche Luftmasse, jedoch nicht die Werte für verschiedene Luftmassen vergleichbar sind (Tab. 4.2). Im Gegensatz zu Sulfat werden für OOA allerdings auch in den beiden „Atlantic“ Luftmassen verschiedene mittlere Massenkonzentrationen gefunden: mit steigendem „kontinentalen Beitrag“ zur *footprint emission sensitivity*, das heißt mit sinkender Windgeschwindigkeit und damit längerer Aufenthaltsdauer über dem Kontinent, nimmt die an den Stationen gemessene Massenkonzentration an OOA zu. Dies steht im Kontrast zum Verhalten des Sulfates, und ist erklärbar zum einen mit anderen Vorläufergasen (sowohl biogene als auch anthropogene) und zum anderen mit anderer stattfindender Chemie (schnellere Umwandlung in oxidierte, kondensierbare Substanzen) im Vergleich zu Sulfat.

Dies ist auch aus dem Vergleich der Tagesgänge ersichtlich: Während Sulfat kaum einen Tagesgang aufweist (Abb. 4.6), zeigt OOA einen klaren Tagesgang für alle Stationen und Luftmassen (Abb. D4.1 und 4.7; vgl. auch Abschnitt 5.6.2). Etwa ab 12 Uhr steigt die OOA-Massenkonzentration an, bis nachmittags zwischen 16 und 17 Uhr ein Maximum erreicht wird. Dieser Anstieg kann mit SOA-Bildung nach Photooxidation von Vorläufergasen erklärt werden (Ait-Helal et al., 2012), welche zur Kondensation auf bereits existierende Partikel, aber auch zu Partikelneubildung führen kann, wofür Hinweise in den Tagesgängen von EAS und CPC gefunden wurden (s.u.). Sobald die Photooxidation aufgrund abnehmender Sonneneinstrahlung nachlässt, wird kein neues OOA mehr erzeugt, und bereits existierende OOA-haltige Partikel werden verdünnt, so dass ein Absinken im OOA-Tagesgang zu beobachten ist. Erst während der Nacht, wenn die Temperatur abnimmt, nimmt die gemessene OOA-Massenkonzentration wieder zu, weil semi-volatiles OOA aus der Gasphase kondensieren kann. Dieses verdampft wieder, sobald die Temperatur am nächsten Tag zunimmt, was zu einem Tagesgang führt, der in dieser Hinsicht dem des Nitrats ähnelt (Abb. 4.7) (vgl. jedoch auch Diskussion in Abschnitt 5.6.2).

Der Beitrag dieses lokal produzierten OOA, der im Tagesgang sichtbar ist, ist jedoch klein im Vergleich zum regionalen Beitrag, welcher in den Kampagnenmittelwerten deutlich wird. Diese Dominanz des regionalen Beitrags auf die herrschenden OOA- (und auch Sulfat-) Massenkonzentrationen wurde auch während der REPARTEE Kampagnen im Herbst 2006 und 2007 in London gefunden (Harrison et al., 2012). Dies deutet darauf hin, dass der hier gefundene dominierend regionale Einfluss auf OOA-Konzentrationen auch für andere große europäische Agglomerationen und während anderer Jahreszeiten gilt.

Wie bereits erwähnt, wurden in den EAS- und CPC-Tagesgängen für den Zeitraum zwischen 12 und 17 Uhr Hinweise auf Partikelneubildungsereignisse gefunden (s. Abb. 4.10). Während diesen Zeiten herrschte eine mittlere Windgeschwindigkeit von $2,6 \text{ m s}^{-1}$, was darauf hindeutet, dass diese Neubildungsereignisse sich über eine weite Fläche ausdehnen und nicht nur lokaler Natur sind. Neben dieser Partikelneubildung sind im EAS-Tagesgang zudem noch Charakteristika zu sehen, die wahrscheinlich auf primäre Emissionen bzw. Koagulationsprozesse zurückgehen: Zwischen etwa 18 - 19 Uhr und Mitternacht sind große Anzahlkonzentrationen von Partikeln mit Mobilitätsdurchmessern zwischen 40 und 200 nm zu finden, genauso wie morgens zwischen 6 und 11 Uhr. Beide Zeiträume korrespondieren mit denen, bei denen Maxima der Tagesgänge der Tracer für primäre Emissionen gefunden wurden (vgl. z.B. Abb. 4.5). Ab Mitternacht sinkt die Partikelanzahlkonzentration, und damit ändert sich auch die Anzahlgrößenverteilung: insbesondere Partikel mit $d_{mob} < 50 \text{ nm}$ nehmen

in der Anzahl ab. Während dieses Zeitraums herrschte zwar keine Windstille, aber die mittlere Windgeschwindigkeit war sehr niedrig, weshalb der Grund hierfür wahrscheinlich eher in der Koagulation der Partikel als in einer Verdünnung der Luftmassen zu suchen ist.

Durch eine vereinfachte Abschätzung der Koagulation mittels der Stoßrate der Partikel mit der vorhandenen Partikeloberfläche nach Hinds (1999; vgl. Abschnitt 2.1) kann gezeigt werden, dass dieses hier beobachtete Verhalten quantitativ mit den Erwartungen für die Verlustrate kleiner Partikel durch Stoß mit der vorhandenen Partikeloberfläche erklärbar ist (s. Abb. 4.11). Diese Berechnung erfolgte mittels eines von J. Schneider (MPI-C, Mainz) zur Verfügung gestellten Algorithmus, und basierte auf der Annahme, dass die in Gl. 2.1 verwendete Oberflächendichte S vollständig durch das Integral über die mit dem EAS gemessene Oberflächenverteilung $dS/d\log d_p$, und der in Gl. 2.2 eingehende Partikeldurchmesser d_p mit dem Maximum der Nukleationsmode in der EAS $dN/d\log d_p$ -Verteilung wiedergegeben werden kann. Als Startzeitpunkt ($t = 0$ s) wurde für diese Berechnung die Stunde zwischen Mitternacht und 1 Uhr morgens angenommen (ab der die mit CPC und EAS beobachteten Anzahlkonzentrationen abnehmen), für welche die entsprechenden Mediane der Verteilungen von $dN/d\log d_p$ und $dS/d\log d_p$ berechnet wurden. Aus diesen wurden $d_p = 30$ nm und $S = 176 \mu\text{m}^2 \text{cm}^{-3}$ erhalten; die Anzahlkonzentration der Partikel mit $d_p = 30$ nm betrug 1577cm^{-3} .

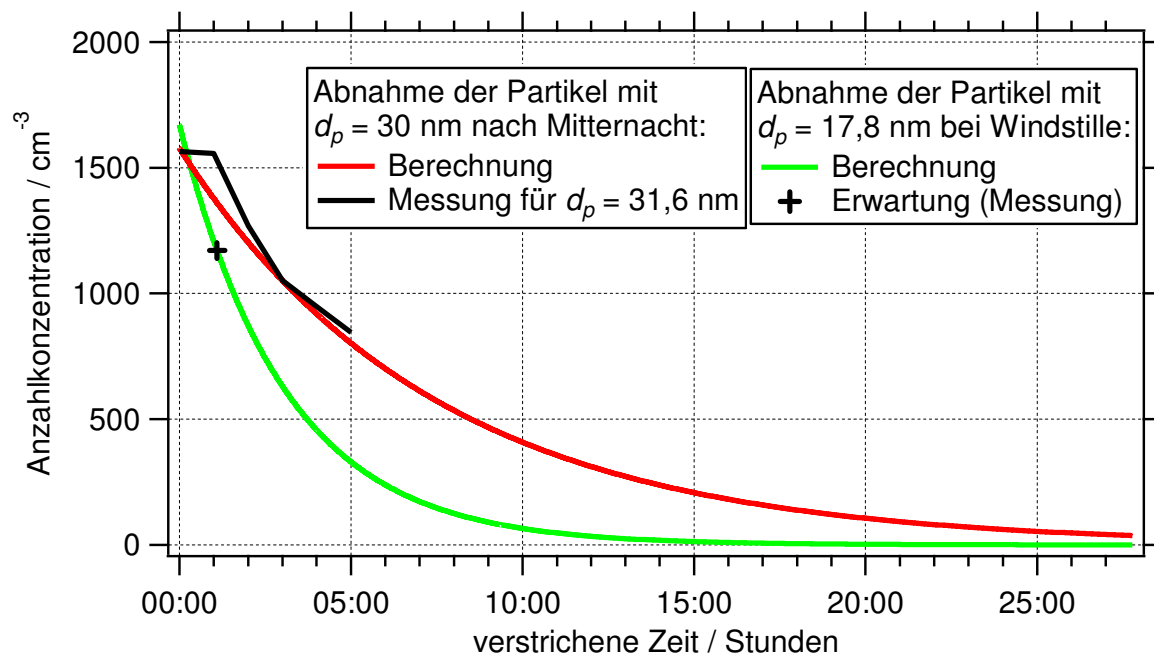


Abbildung 4.11: Simulation der Abnahme der Anzahlkonzentration von Partikeln unterschiedlicher Größe aufgrund von Stoßprozessen. Rote Kurve: Abnahme von Partikeln mit $d_p = 30$ nm während der Nacht (Abschnitt 4.3.1); grüne Kurve: Abnahme von Partikeln mit $d_p = 17,8$ nm bei Windstille (Abschnitt 4.3.2). [modifiziert nach (Freutel et al., 2012)]

Das Ergebnis der Rechnung ist in Abb. 4.11 (rote Kurve) gezeigt. Zum Vergleich ist in Abb. 4.11 die aus der EAS-Messung erhaltene Partikelanzahlkonzentration (schwarze Kurve, Mediane über je 1 h) der Partikel mit $d_p = 31,6$ nm aufgetragen. Aus dem Vergleich der so erhaltenen Kurven ist ersichtlich, dass der gemessene Verlauf der Anzahlkonzentration der Partikel mit $d_p = 31,6$ nm mit dem berechneten Verlauf im Rahmen einer Unsicherheit von 5 % übereinstimmt (lineare Korrelation durch den Nullpunkt von gemessener gegen berechnete Partikelanzahl: Steigung 1,04; Pearsons $R^2 = 0,95$).

4.3.2 Größenverteilungen

Im Rahmen dieser Arbeit werden nur Partikelgrößenverteilungen für die verschiedenen Luftmassen verglichen, die an der *Sub NE* Station gemessen wurden. Untersucht wird die chemische Zusammensetzung verschieden großer Partikel in PM_{10} , wie sie aus den AMS-Messungen erhalten wurde, sowie der Luftmasseneinfluss auf die Gesamt-Partikelgrößenverteilung in PM_{10} , erhalten aus Messungen mit EAS, AMS, OPC und UV-APS.

Größenabhängigkeit der chemischen Zusammensetzung in PM_{10} :

Die Größenverteilungen der mit dem AMS gemessenen Spezies für die verschiedenen Luftmassen sind in Abb. 4.12 gezeigt. Um trotz im C-ToF-AMS aufgetretener elektronischer Störungen sinnvolle Größenverteilungen zu erhalten, erfolgte deren Berechnung wie in Anhang B beschrieben. Eine Größenverteilung für Chlorid wurde aufgrund vernachlässigbarer Massenkonzentration nicht berechnet.

Für alle Luftmassen ist eine einzelne Mode um 300 nm („*Atlantic*“ Luftmassen) bis 400 nm („*Central Europe*“ Luftmassen) vakuum-aerodynamischen Durchmessers (d_{va}) zu finden, in der Organik, Nitrat, Sulfat und Ammonium wahrscheinlich intern gemischt enthalten sind (vgl. hierzu Kapitel 5). Die Verschiebung dieser Akkumulationsmode zu größeren Durchmessern für „*Central Europe*“ Luftmassen ist konsistent mit der Annahme, dass es sich hierbei um gealterte Aerosolpartikel handelt, welche im Falle der „*Central Europe*“ Luftmassen stärker durch Aufkondensierung weiterer, sekundär entstandener Substanzen beeinflusst sind als bei den „*Atlantic*“ Luftmassen.

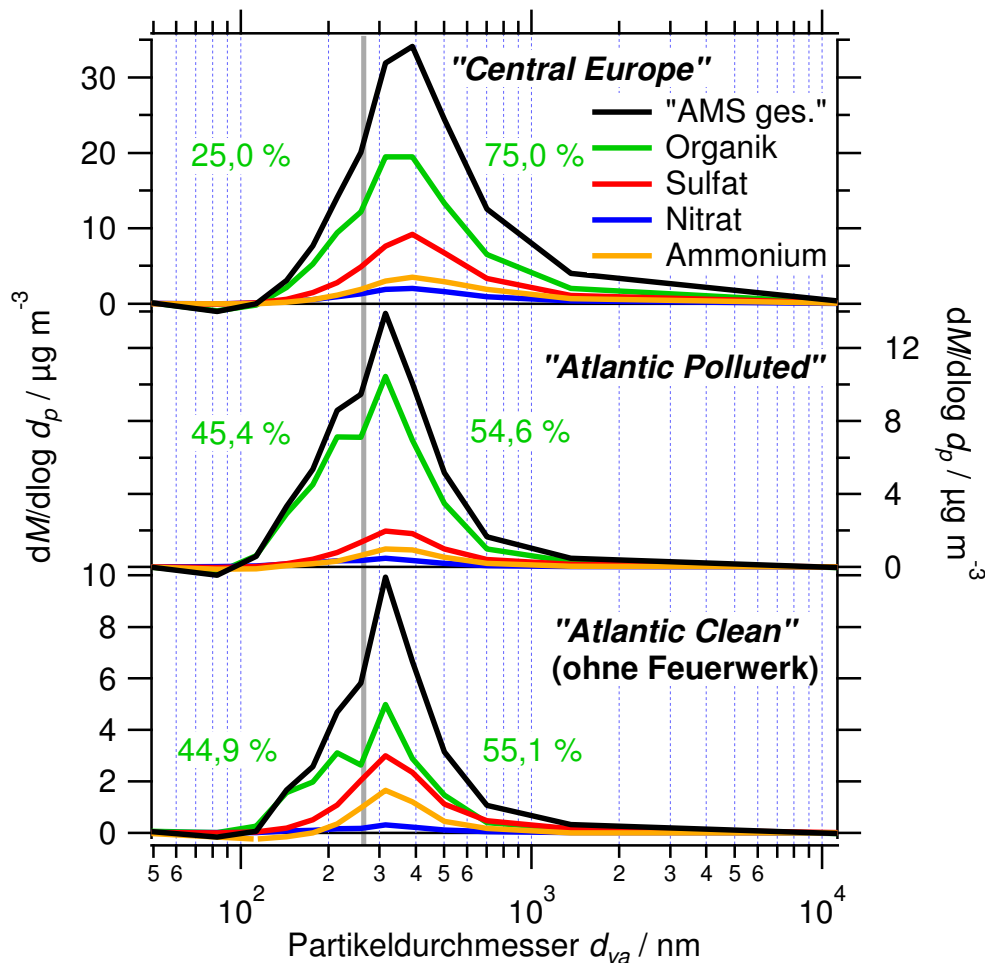


Abbildung 4.12: Aerosol-Massengrößenverteilungen (Mediane) erhalten aus den AMS-Messungen an *Sub NE* während der verschiedenen Luftmassen (durch das Feuerwerk beeinflusste Zeiträume wurden nicht berücksichtigt). Die verschiedenen Spezies wurden jeweils auf die im MS-Modus gemessene Masse (Median) skaliert; „AMS gesamt“ stellt die Summe der gezeigten Größenverteilungen dar. Die graue vertikale Linie markiert die Trennlinie zwischen den beiden Organikmoden bei $d_{va} = 259$ nm, die grünen Prozentzahlen geben den Anteil an der Gesamtorganik der Partikel mit $d_{va} \leq 259$ nm (links) bzw. größer 259 nm (rechts) an. [nach (Freutel et al., 2012)]

Für die Organik ist außerdem eine weitere, wahrscheinlich extern gemischte Mode bei kleineren Partikeldurchmessern (etwa 200 nm d_{va}) zu finden. Diese ist höchstwahrscheinlich durch frische primäre Emissionen, wie zum Beispiel Autoabgase verursacht, wie bereits zuvor in urbanen Umgebungen gefunden (z.B. Zhang et al., 2005b; Drewnick et al., 2004). Das Minimum in der Organik-Größenverteilung bei 259 nm d_{va} wurde als Trennlinie zwischen diesen beiden Moden gewählt (s. Abb. 4.12). Dieser Durchmesser entspricht, unter der Annahme sphärischer Partikel und einer mittleren Dichte von $1,59 \text{ g cm}^{-3}$ (aus der mit dem AMS gemessenen mittleren Zusammensetzung berechnet), einem Mobilitätsdurchmesser von 163 nm (DeCarlo et al., 2004). Dieser steht im Einklang mit dem Partikelgrößenbereich von

40 bis 200 nm d_{mob} , für den im Tagesgang der EAS-Größenverteilungen Maxima gefunden wurden, welche primären Emissionen zugerechnet wurden (Abschnitt 4.3.1).

Der Beitrag der Partikel der kleineren und der größeren Mode zur Gesamtorganik, abgeschätzt aus dem relativen Anteil der Organik ≤ 259 nm d_{va} und > 259 nm d_{va} (Abb. 4.12), kann zudem mit den relativen Anteilen von HOA und OOA an der im MS-Modus gemessenen Gesamtorganik verglichen werden (Tab. 4.3). Die relativen Anteile der kleineren Mode, die primären Emissionen zugeordnet wird, sollten mit denen von HOA vergleichbar sein, und die der Akkumulationsmode (gealtertes organisches Aerosol repräsentierend, wahrscheinlich intern mit Sulfat und Nitrat gemischt) mit denen von OOA. Dies ist tatsächlich für alle Luftmassentypen mit einer Abweichung von weniger als 10 % der Fall, was eine erstaunlich gute Übereinstimmung dafür ist, dass nur sehr grobe Abschätzungen bezüglich der Auftrennung der beiden Partikelmoden getroffen wurden.

Tabelle 4.3: Prozentualer Beitrag der Organik aus Partikeln kleiner beziehungsweise größer 259 nm zur Gesamtmasse der Organik (vgl. Abb. 4.12) und von HOA und OOA zur Summe (HOA + OOA) für die verschiedenen Luftmassen (jeweils aus Medianen berechnet).

Luftmasse	≤ 259 nm	> 259 nm	HOA / (HOA + OOA)	OOA / (HOA + OOA)
„Central Europe“	25,0 %	75,0 %	23,8 %	76,2 %
„Atlantic Polluted“	45,4 %	54,6 %	43,3 %	56,7 %
„Atlantic Clean“	44,9 %	55,1 %	50,6 %	49,4 %

Jedoch kann zwischen den mittleren Organik-Massenspektren der beiden Moden kein signifikanter Unterschied gefunden werden; sogar der relative Signalanteil der Massenlinie bei m/z 44, der für stärker gealtertes organisches Aerosol weitaus größer sein sollte als für frisches (Aiken et al., 2008), ist für die größere Partikelmode nur insignifikant erhöht. Wahrscheinlich ist dies darauf zurückzuführen, dass die Partikelmoden beider Organiktypen teilweise überlappen. Um HOA und OOA auch in den Größenverteilungen verlässlich auftrennen zu können, wäre zum Beispiel die Anwendung von 3D-PMF auf die Daten notwendig, wie sie kürzlich von Ulbrich et al. (2012) für AMS-Daten demonstriert wurde. Ein anderer Ansatz ist die Analyse von Einzelpartikelmoden, welche in Kapitel 5 dargestellt wird.

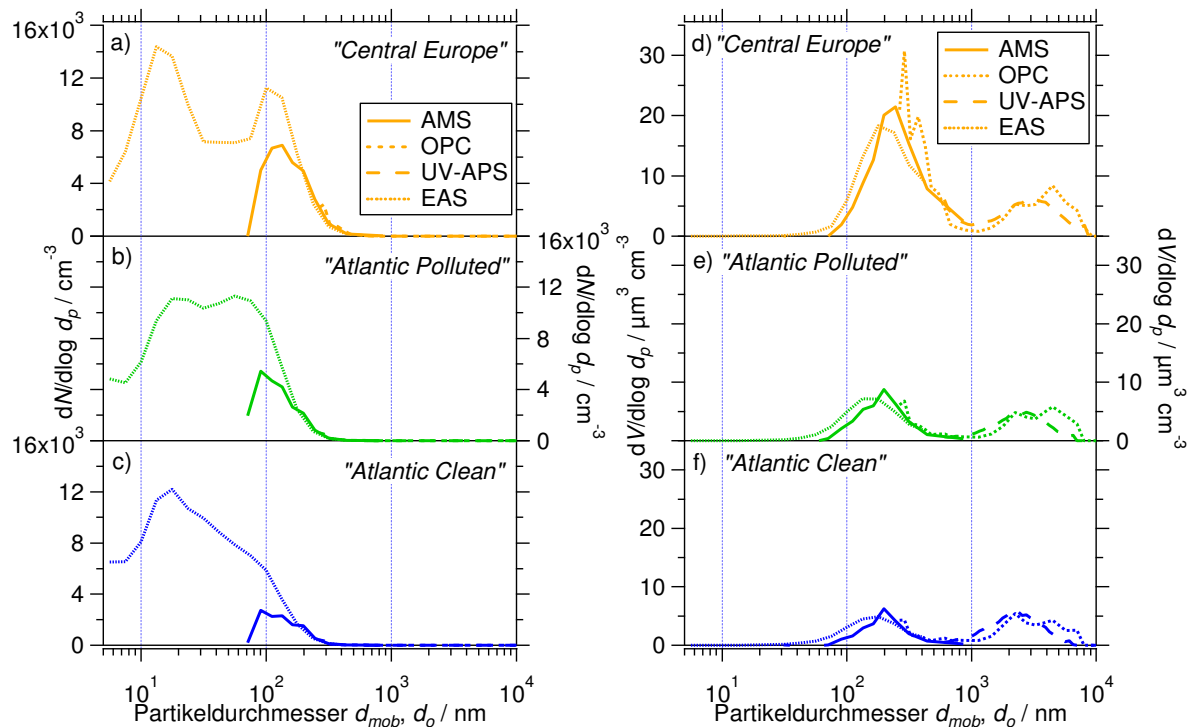


Abbildung 4.13: Größenverteilungen gemessen mit AMS, OPC, UV-APS und EAS im jeweils validierten Größenbereich (vgl. Abschnitt 3.2). a - c) $dN/d\log d_p$, d - f) $dV/d\log d_p$ für die verschiedenen Luftmassentypen (Mediane). [nach (Freutel et al., 2012)]

Partikelgrößenverteilungen in PM_{10} :

Ein Vergleich der Partikelgrößenverteilungen ($dN/d\log d_p$ und $dV/d\log d_p$) berechnet aus den Messdaten von EAS, UV-APS, OPC und AMS für die verschiedenen Luftmassentypen ist in Abb. 4.13 gezeigt. Die gezeigten AMS-Anzahl- und Volumenverteilungen wurden aus der „AMS gesamt“-Massengrößenverteilung (vgl. Abb. 4.12) unter Annahme sphärischer Partikel einer Dichte von $1,59 \text{ g cm}^{-3}$ (s.o., bezogen auf die mit dem AMS gemessenen Substanzen) berechnet. Die Umrechnung von $dN/d\log d_p$ von UV-APS, OPC und EAS in $dV/d\log d_p$ sowie die Umrechnung des mit dem UV-APS gemessenen d_{aero} in d_{mob} erfolgte jeweils unter Annahme sphärischer Partikel einer mittleren Dichte von $1,65 \text{ g cm}^{-3}$. Diese Dichte wurde abgeschätzt aus der aus AMS- und BC-Messungen erhaltenen mittleren Zusammensetzung der Partikel in PM_1 (vgl. Fußnote ^a zu Tab. 3.6), weshalb insbesondere die Umrechnungen für Partikel mit $d_{mob} > 1 \text{ μm}$ mit einer größeren Unsicherheit behaftet sind.

Dennoch stimmen die Volumengrößenverteilungen der verschiedenen Instrumente im Rahmen einer Unsicherheit von 10 % miteinander überein, lediglich die mit dem OPC gemessene Verteilung weist im Mittel eine etwas größere relative Abweichung von etwa 20 % auf. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die vom OPC gemessenen optischen Partikeldurchmesser d_o nicht wie die Partikeldurchmesser der anderen Instrumente in d_{mob}

umgerechnet werden konnten, da keine Informationen über die optischen Eigenschaften der Partikel vorlagen.

Sowohl in der Partikelanzahl- als auch in der Volumenverteilung sind große Abweichungen zwischen EAS- und AMS-Messung für Partikel < 200 nm d_{mob} offenbar, während für die größeren Partikel alle Verteilungen gut übereinstimmen. Diese größere Abweichung für kleine Partikelgrößen könnte mehrere Ursachen haben: erhöhte Unsicherheiten der EAS-Messungen in diesem Größenbereich (vgl. Abschnitt 3.2.2); die Unsicherheit der Umrechnung der AMS-Verteilung in $dN/d\log d_p$ unter Annahme einer für alle Partikelgrößen konstanten Dichte; ein höherer relativer Beitrag von BC, welches vom AMS nicht detektiert werden kann, zu kleinen Partikeln; und Einlassverluste in den AMS Einlassleitungen sowie im Instrument selbst. Letzteres ist insbesondere wahrscheinlich der Grund für die Unterschätzung der Partikel mit $d_{va} < 70$ nm, weil diese nur sehr schlecht durch das AMS Einlasssystem zum Verdampfer gelangen (Liu et al., 2007).

Beim Vergleich der Größenverteilungen verschiedener Luftmassen fällt zunächst auf, dass, wie auch bereits für die mittleren Massenkonzentrationen der Aerosolpartikel gesehen (Abschnitt 4.3.1), die Gesamtvolumenkonzentration am höchsten für „*Central Europe*“ und am niedrigsten für „*Atlantic Clean*“ Luftmassen ist. Dies trifft insbesondere auf den Submikrometerbereich zu. Zudem ist eine Verschiebung des Maximums der Akkumulationsmode hin zu größeren Partikeldurchmessern bei „*Central Europe*“ gegenüber „*Atlantic*“ Luftmassen festzustellen, wie sie auch bereits für die AMS-Größenverteilungen diskutiert wurde (s.o.).

Diese Verschiebung des Maximums der Akkumulationsmode ist auch in den EAS Anzahlgrößenverteilungen zu sehen. Zudem fällt hier auf, dass zwar die Anzahlkonzentration der Partikel in der Akkumulationsmode in den beiden „*Atlantic*“ Luftmassen unterschiedlich ist, nicht jedoch die Anzahlkonzentration der Partikel in der Nukleationsmode (10 - 20 nm d_{mob}). Die Anzahlkonzentration für diese kleinsten Partikel ist vergleichbar in allen drei Luftmassentypen; jedoch muss beachtet werden, dass die EAS-Messung in diesem Partikelgrößenbereich mit einer höheren Unsicherheit behaftet ist (vgl. Abschnitt 3.2.2).

In Abb. 4.14 sind typische EAS Anzahlkonzentrations-Größenverteilungen (Median) für verschiedene Windgeschwindigkeiten während der Messung von „*Atlantic*“ Luftmassen dargestellt. In der Form der auf den Maximalwert normalisierten Größenverteilungen ist eine klare Windgeschwindigkeitsabhängigkeit zu erkennen (Abb. 4.14, oben): Während niedrigster Windgeschwindigkeiten ($< 0,4$ m s⁻¹) dominiert die Akkumulationsmode die Größenverteilung, und die Nukleationsmode ist nur sehr schwach ausgeprägt. Mit zunehmender Windgeschwindigkeit nimmt die relative Intensität der Akkumulationsmode ab, während die

Nukleationsmode die Größenverteilung zu dominieren beginnt, bis schließlich ab einer Windgeschwindigkeit von etwa 2 m s^{-1} keine Veränderung der Form der Verteilung mehr zu erkennen ist. Eine weitere Zunahme der Windgeschwindigkeit führt nun nur noch zu einer Abnahme der Partikelanzahlkonzentration in allen Größenbereichen (Abb. 4.14, unten).

Diese Beobachtungen können durch die Transportgeschwindigkeit der Luftmassen sowie durch Verdünnung erklärt werden. Bei geringer Windgeschwindigkeit werden von einer Luftmasse mehr Partikel und Vorläufergase auf ihrem Weg zur Messstation aufgenommen, da die Aufenthaltsdauer über verschmutzten Gebieten erhöht ist – die Emissionen werden also weniger stark verdünnt. Zudem führen niedrige Windgeschwindigkeiten dazu, dass ausreichend Zeit zur Verfügung steht, damit kleine Partikel durch Koagulation und gegebenenfalls Kondensation sekundär entstehender Substanzen anwachsen können. Diese Prozesse werden begünstigt durch die erhöhte Partikelanzahlkonzentration und -oberflächendichte sowie die erhöhte Konzentration an Vorläufergasen, die durch die beschriebene schwächere Verdünnung vorhanden sind.

Aus der vereinfachten Abschätzung über die Stoßrate, wie in Abschnitt 2.1 beschrieben (vgl. Hinds, 1999), kann berechnet werden, dass es etwa eine Stunde dauern würde, bis Koagulation der Partikel der Nukleationsmode zu der während Windstille beobachteten Größenverteilung führen würde (Abb. 4.11). Für diese Berechnung wurde wie in Abschnitt 4.3.1 beschrieben vorgegangen, wobei angenommen wurde, dass Partikel des Durchmessers $d_p = 17,8 \text{ nm}$ (Maximum der Nukleationsmode) mit einer Anfangskonzentration von 1670 cm^{-3} vorlagen und eine Oberflächendichte von $S = 193 \text{ } \mu\text{m}^2 \text{ cm}^{-3}$ gegeben war (beide Werte wurden aus dem Median der EAS-Größenverteilungen bestimmt, die für eine Windgeschwindigkeit von $0,44 \text{ m s}^{-1}$ während der Beprobung von „*Atlantic*“ Luftmassen gemessen wurden). Aus dem Median der Größenverteilungen, die während Windstille gemessen wurden, wurde die Anzahlkonzentration der Partikel des Durchmessers d_p von 1171 cm^{-3} erhalten, die in Abb. 4.11 markiert ist. Diese Konzentration wird laut dieser Berechnung nach etwa einer Stunde erreicht.

Die beschriebenen Einflüsse der Windgeschwindigkeit auf die Größenverteilungen sind konsistent mit den Unterschieden der Anzahlkonzentrations-Größenverteilungen, die für die beiden „*Atlantic*“ Luftmassen beobachtet wurden. Während der „*Atlantic Clean*“ Luftmassen herrschte eine erhöhte mittlere Windgeschwindigkeit (s. Tab. 4.2), und die Anzahlkonzentration der Partikel der Akkumulationsmode ist gegenüber der für die „*Atlantic Polluted*“ Luftmassen gefundenen verringert. Während letzterer Luftmassen herrschte zwar eine

ähnliche Windrichtung, jedoch eine geringere mittlere Windgeschwindigkeit als während der „Atlantic Clean“ Luftmassen.

Im Gegensatz zu den Partikeln im Submikrometerbereich konnte für die Partikel im Größenbereich $> 1 \mu\text{m}$ keine Windgeschwindigkeitsabhängigkeit der Anzahlkonzentration gefunden werden, obwohl zu erwarten wäre, dass die *coarse mode* Partikel bei höheren Windgeschwindigkeiten stärker aufgewirbelt werden. Wahrscheinlich wäre für eine effiziente Resuspension dieser Partikel eine noch höhere Windgeschwindigkeit notwendig, als während dieser Kampagne typischerweise herrschte.

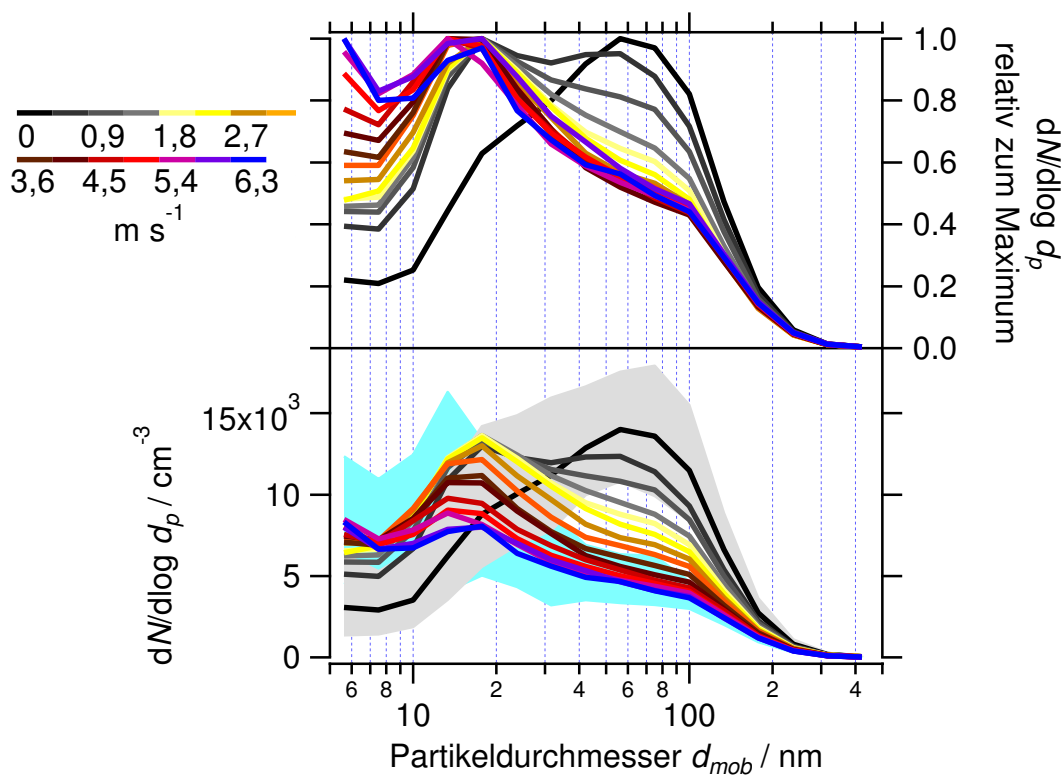


Abbildung 4.14: Windgeschwindigkeitsabhängigkeit der mit dem EAS gemessenen Anzahlkonzentrations-Größenverteilungen während „Atlantic“ Luftmassen (Mediane). Die Farben repräsentieren unterschiedliche Windgeschwindigkeiten (für die für Messzeiten von mindestens 100 min Daten vorlagen); die hellgrauen und hellblauen Bänder zeigen exemplarisch für Windgeschwindigkeiten von 0 m s^{-1} beziehungsweise $6,3 \text{ m s}^{-1}$ die Perzentilen (25 % und 75 %). [nach (Freutel et al., 2012)]

4.4 Hintergrundmessung (Fallstudie)

Wie in Abschnitt 4.3.1 besprochen, wurde für die Messkampagne für Sulfat, Nitrat und OOA eine regional homogene Verteilung ohne nennenswerten Einfluss der Stadt Paris vermutet, da an allen drei Stationen vergleichbare Massenkonzentrationen dieser Substanzen gefunden wurden. Diese Annahme kann anhand einer Fallstudie validiert werden, bei der mit dem Mobilien Labor MoLa Hintergrundaerosol weit entfernt von der Stadt gemessen wurde. Diese Hintergrundmessung fand am 15. Juli 2009 (während der Messung von „*Atlantic Clean*“ Luftmassen) von 14:30 bis 20:30 (lokale Zeit) an der in Abb. 3.1 markierten Stelle ($1^{\circ}47'46,21''\text{E}$, $48^{\circ}23'24,34''\text{N}$) statt. Während der gesamten Messperiode herrschte Südwestwind ($194 - 264^{\circ}$, gemessen an MoLa), so dass MoLa windaufwärts vor der Stadt stand und zudem weit genug von dieser und sonstigen lokalen Quellen entfernt war.

Die Konzentration verschiedener Tracer, die während der Messdauer an den drei Stationen und MoLa gemessen wurden, sind in Tab. D4.5 angegeben und in Abb. 4.15 visualisiert. Die Massenkonzentrationen von Sulfat, Nitrat und OOA sowie das Volumenmischungsverhältnis von Ozon stimmen an allen drei Stationen und am MoLa-Messort im Rahmen der Unsicherheiten überein, was im Einklang ist mit den in Abschnitt 4.3.1 getroffenen Schlussfolgerungen bezüglich einer regional homogenen Verteilung dieser Spezies ohne nennenswerten Einfluss der Megastadt Paris.

Im Gegensatz dazu wurden Unterschiede in den Massenkonzentrationen beziehungsweise Volumenmischungsverhältnissen der Tracer primärer Emissionen (HOA, BC und NO_x) zwischen den drei Stationen und MoLa gefunden: Die beobachteten Konzentrationen sind am höchsten an der *Downtown* Station, etwas geringer an den beiden suburbanen Stationen, und signifikant niedriger an MoLa. Dies stimmt mit der in Abschnitt 4.3.1 gefundenen Tatsache überein, dass nicht nur die *Downtown* Station durch lokale Emissionen beeinflusst ist, sondern auch die beiden suburbanen Stationen – neben dem Einfluss der Abluftfahne – einem signifikanten Einfluss von lokalen Emissionen ausgesetzt sind: ansonsten müsste die *Sub SW* Station, die zum Zeitpunkt der Messung windaufwärts der Stadt lag, ähnlich niedrige Konzentrationen dieser Tracer aufweisen wie sie die Hintergrundmessung mit MoLa ergab. Aufgrund der unterschiedlichen Stärke der lokalen Emissionen an den suburbanen Messstationen ist der exakte Einfluss der Abluftfahne diesen gegenüber schwer zu quantifizieren. Ein Versuch in dieser Richtung wird im folgenden Abschnitt unternommen.

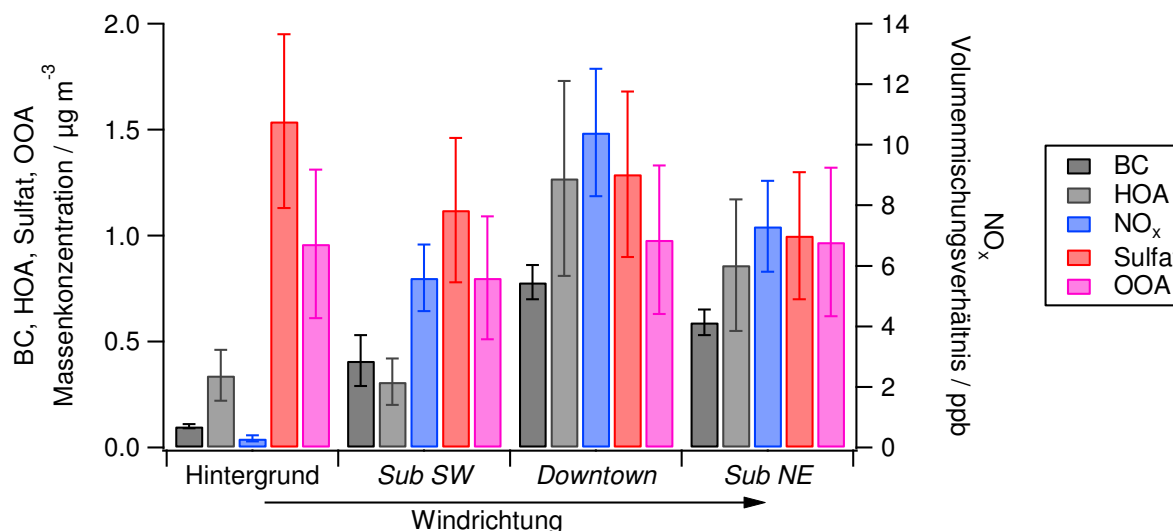


Abbildung 4.15: Während der Hintergrundmessung (15. Juli 2009, Messung von „Atlantic Clean“ Luftmassen) gemessene Konzentrationen verschiedener Tracer und ihre gemäß Tab. 3.8 berechneten Unsicherheitsbereiche. Der Pfeil deutet die während der Messung herrschende Windrichtung an. [nach (Freutel et al., 2012)]

4.5 Abschätzung des Einflusses der Abluffahne

Zur Abschätzung des Einflusses der Abluffahne von Paris auf die suburbanen Stationen sind Messungen nötig, bei denen eine direkte, verbundene Strömung zwischen den drei Stationen herrscht. Die Bedingungen hierfür sind aufgrund der Anordnung der Stationen zueinander bei Südwest- und Nordostwind gegeben ($225 \pm 11,25^\circ$ beziehungsweise $45 \pm 11,25^\circ$, was jeweils einem Größenkanal der Windrichtungsdaten entspricht).

Um etwaige Einflüsse von Meteorologie und Luftmassenherkunft auszuschließen, werden im Folgenden nur Messungen, die während der Beprobung eines einzelnen Luftmassentyps durchgeführt wurden, verwendet. Nur während der Messung von „Atlantic Polluted“ Luftmassen waren beide Windrichtungen (SW und NE) mit ähnlicher Häufigkeit (1248 min und 797 min) in Zeiträumen vertreten, in denen Messdaten aller verwendeten Instrumente an allen drei Stationen vorlagen. Die lokale Windrichtung wich hier also für kurze Zeiträume von der mittleren, mit der Luftmassenherkunft zusammenhängenden Windrichtung ab. Während der Messungen von „Atlantic Clean“ und „Central Europe“ Luftmassen dagegen dominierte Südwest- beziehungsweise Nordostwind, weshalb diese für eine solche vergleichende Analyse ungeeignet waren. Daher wurde nur der Luftmassentyp „Atlantic Polluted“ für die folgende Auswertung verwendet.

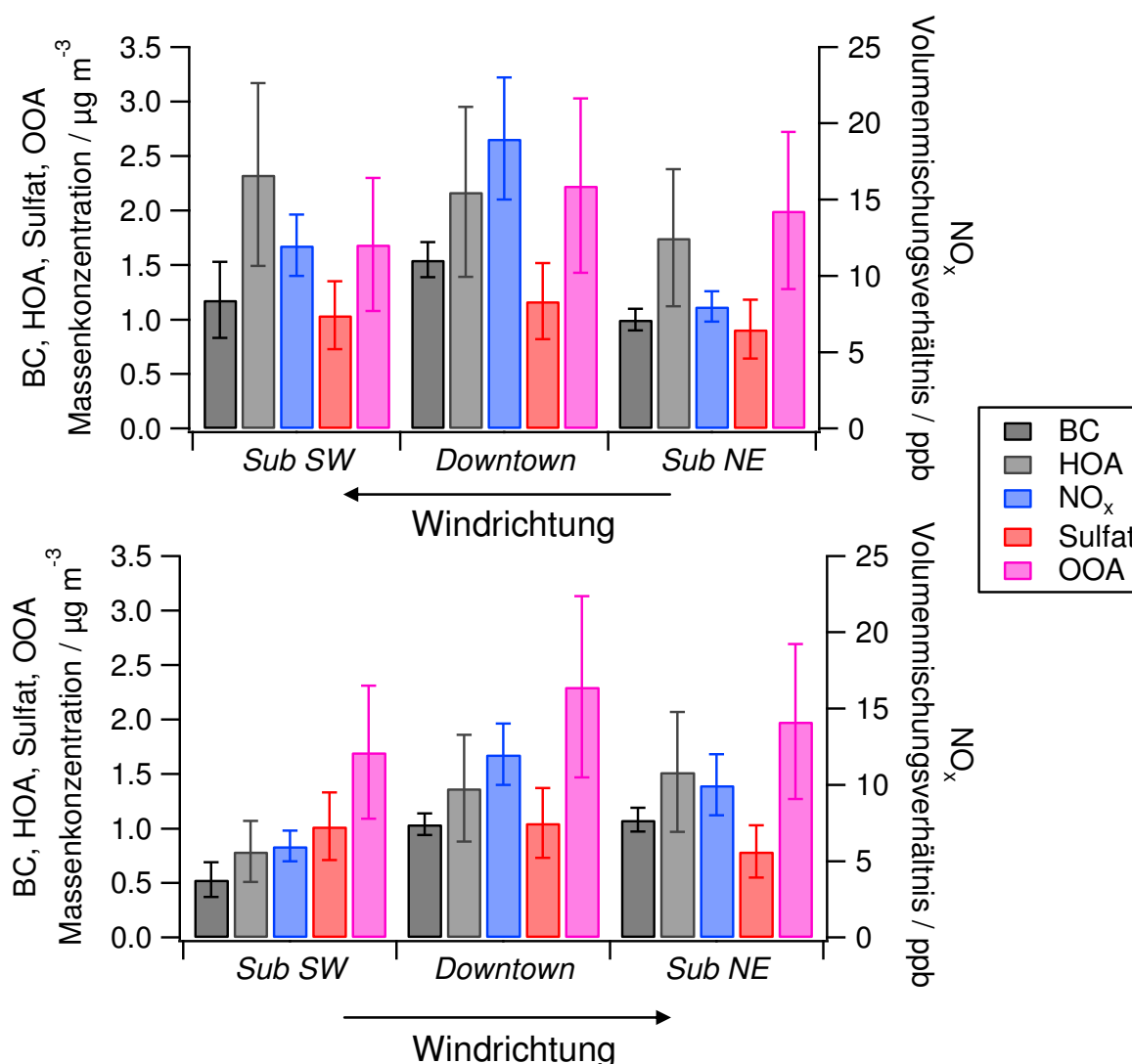


Abbildung 4.16: Beobachtete Konzentrationen verschiedener Tracer während Messungen unter Bedingungen direkter, verbundener Strömung zwischen den drei Stationen während der Messung von „Atlantic Polluted“ Luftmassen. Oben: Sub SW windabwärts, unten: Sub NE windabwärts von Paris. Gezeigt sind jeweils Mittelwerte und der gemäß Tab. 3.8 berechnete Unsicherheitsbereich. Die Pfeile symbolisieren die jeweils herrschenden Windrichtungen. [nach (Freutel et al., 2012)]

Die Mittelwerte der Konzentrationen von Tracern primärer Emissionen (BC, NO_x , HOA) und sekundärer Spezies (Sulfat, Nitrat, Ozon, OOA) für alle drei Stationen für die entsprechenden Vergleichszeiträume sind in Tab. D4.6 angegeben und teilweise in Abb. 4.16 dargestellt.

Die sekundären Spezies Sulfat, Nitrat, Ozon und OOA weisen jeweils an allen drei Stationen innerhalb der Unsicherheiten die gleichen Konzentrationen auf, wie bereits in den vorhergehenden Abschnitten diskutiert, was mit der regional eher homogenen Verteilung dieser Substanzen erklärt werden kann. Für die Tracer primärer Emissionen BC und NO_x dagegen werden unterschiedliche Konzentrationen an den verschiedenen Stationen gefunden; nur für HOA erlaubt die große Messunsicherheit keine Feststellung signifikanter Unterschiede.

Die Unterschiede in der Konzentration von BC und NO_x folgen dabei den folgenden Mustern: Wenn die *Sub NE* Station windabwärts des Stadtzentrums liegt, sind ähnliche Konzentrationen an *Sub NE* und *Downtown* zu finden, jedoch niedrigere mittlere Konzentrationen an der *Sub SW* Station. Liegt dagegen *Sub SW* windabwärts des Stadtzentrums, so ist die BC Massenkonzentration gemessen an *Sub SW* innerhalb der Unsicherheiten vergleichbar zu den an den anderen beiden Stationen gemessenen, während an *Sub NE* (welches windaufwärts vom Stadtzentrum liegt) weitaus geringere Massenkonzentrationen als an der *Downtown* Station beobachtet werden. Das NO_x Volumenmischungsverhältnis dagegen ist generell am höchsten an der *Downtown* Station und am niedrigsten an *Sub NE*, während die *Sub SW* Station eine Konzentration beinahe vergleichbar der an der *Downtown* Station aufweist. Diese Tendenzen in den beobachteten Konzentrationen weisen darauf hin, dass tatsächlich die jeweils windabwärts der Stadt gelegene Station einem Einfluss durch die Abluffahne von Paris ausgesetzt ist, welche sich durch erhöhte Konzentrationen zusätzlich zu den bereits vorhandenen aus lokalen Emissionen aus der näheren Umgebung der Stationen äußert.

Da der genaue Einfluss der lokalen Emissionen nicht bekannt ist, können nur grobe Abschätzungen des Einflusses der Abluffahne von Paris auf die suburbanen Stationen gegeben werden. Unter der Annahme, dass die lokalen Emissionen an beiden Stationen im entsprechenden Zeitraum jeweils vergleichbar sind, ergibt sich der Einfluss der Abluffahne aus der Differenz der gemessenen Konzentrationen an den jeweils windabwärts und windaufwärts gelegenen Messstationen. Anhand dieser groben Schätzung ergibt sich so (unter Berücksichtigung der relativen Unsicherheiten) ein Einfluss der Abluffahne von 0,1 - 0,7 µg m⁻³ BC, 0,3 - 1,1 µg m⁻³ HOA, und 3 - 5 ppb NO_x auf die jeweils windabwärts gelegene Station. Dies entspricht relativen Anteilen der mit der Abluffahne antransportierten Schadstoffe an den jeweils windabwärts gemessenen lokalen Konzentrationen von 10 - 60 % BC, 10 - 70 % HOA, und 25 - 50 % NO_x. Jedoch unterliegen diese Abschätzungen einer hohen Unsicherheit, da der Einfluss der lokalen Emissionen hier nicht berücksichtigt wurde.

Als definitive Obergrenze des Einflusses der Abluffahne können die Messungen an den entsprechenden windabwärts gelegenen Messstationen verwendet werden. Es ergeben sich so (unter Berücksichtigung der Unsicherheitsbereiche) Volumenmischungsverhältnisse von 8 - 14 ppb NO_x, und Massenkonzentrationen von 1 - 1,5 µg m⁻³ BC und von etwa 1 - 3 µg m⁻³ HOA. Diese Obergrenzen enthalten sowohl lokale Emissionen als auch Einflüsse der Abluffahne.

Um den Einfluss der Abluffahne verlässlicher quantifizieren zu können, wären zum einen längere Zeiträume quasi-Lagrange'scher Messungen bei direkter verbundener Strömung

zwischen den Messstandorten notwendig, um statistisch belastbarere Ergebnisse erzielen zu können, und zum anderen auch Messungen der Abluffahne in entlegeneren Gebieten, in denen keine lokalen Emissionen die Messungen beeinflussen. Solche Messungen fanden während der MEGAPOLI Kampagnen mit dem Mobilien Labor statt, welche in (von der Weiden-Reinmüller, 2012) und (von der Weiden-Reinmüller et al., 2012) diskutiert sind.

4.6 Vergleich zwischen Sommer- und Winterkampagne

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Messungen an der *Sub NE* Station von Sommer- und Winterkampagne verglichen, und kurz deren Gemeinsamkeiten und Unterschiede erörtert. Eine eingehende Analyse der während der MEGAPOLI Winterkampagne an den drei Messstationen gewonnenen Daten, insbesondere der organischen Fraktion der Partikel, ist in (Crippa et al., 2012) zu finden.

4.6.1 Vergleich mittlerer Konzentrationen

Tabelle 4.4 zeigt die Mittelwerte einiger Messparameter für die Zeiträume der Messung von „*Atlantic*“ und „*Central Europe*“ Luftmassen der Sommer- und Winterkampagne (vgl. Abschnitt 4.1). Zunächst fällt auf, dass zwar wie erwartet für vergleichbare Luftmassen während beider Kampagnen ähnliche mittlere Windrichtungen gefunden wurden; andere meteorologische Eigenschaften (auch abgesehen von der im Winter grundsätzlich niedrigeren Temperatur und schwächeren Sonneneinstrahlung) zeigen jedoch grundlegende Unterschiede. So waren im Sommer die „*Central Europe*“ Luftmassen mit einer tendenziell höheren Temperatur und einer geringeren mittleren Windgeschwindigkeit verbunden als die „*Atlantic*“ Luftmassen; im Winter war es gerade umgekehrt. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die „*Atlantic*“ Luftmassen während der Sommerkampagne meteorologisch stark inhomogen waren (und in zwei verschiedene Kategorien unterteilt werden konnten), und eine solche Inhomogenität auch für die Wintermonate zu erwarten ist.

Tracer primärer Emissionen:

Für die Tracer primärer Emissionen NO_x und BC zeigt sich, dass die während der Winterkampagne gemessenen Konzentrationen grundsätzlich gegenüber denen der Sommerkampagne erhöht sind. Dies ist erklärbar mit der üblicherweise niedrigeren Mischungs-

schichthöhe in den Wintermonaten, die eine Akkumulation primärer Emissionen begünstigen (Baumbach, 1996). Dabei zeigt sich eine (prozentual und absolut) weitaus deutlichere Erhöhung für die „*Atlantic*“ als für die „*Central Europe*“ Luftmassen.

Dies erklärt sich aus der Windgeschwindigkeitsabhängigkeit der Konzentrationen der Tracer primärer Emissionen, die in Abschnitt 4.3.1 gefunden wurde: Während der „*Central Europe*“ Luftmassen herrschte während der Sommerkampagne eine weitaus niedrigere mittlere Windgeschwindigkeit als während der Winterkampagne, weshalb das gegensätzliche Wirken einer erhöhten Windgeschwindigkeit und einer niedrigeren Mischungsschichthöhe während der Winterkampagne nur zu einer vergleichsweise geringen Erhöhung der Konzentrationen von NO_x und BC führt. Die mittlere Windgeschwindigkeit der „*Atlantic*“ Luftmasse ist jedoch für die Sommer- und Winterkampagne sehr ähnlich, weshalb die geringere Mischungsschichthöhe während der Wintermonate hier deutlicher zum Tragen kommt und sich in stark erhöhten Mittelwerten der Konzentration von NO_x und BC äußert.

Anorganische Partikelbestandteile:

Auch die Massenkonzentration an Nitrat ist (für vergleichbare Luftmassen) während der Winterkampagne deutlich höher als während der Sommerkampagne. Dies ist insbesondere auf die niedrigere mittlere Temperatur zurückzuführen, die eine Partitionierung des Nitrats in die Partikelphase begünstigt (Seinfeld und Pandis, 2006). So ist die Massenkonzentration an Nitrat während der Winter- im Vergleich zur Sommerkampagne in den „*Central Europe*“ Luftmassen etwa verdreifacht, und in den „*Atlantic*“ Luftmassen sogar etwa verzehnfacht. Hierdurch erhöht sich auch die Massenkonzentration an Ammonium im Winter gegenüber der Konzentration während der Sommerkampagne; für beide Kampagnen wurde neutrales bis leicht saures Aerosol gefunden (vgl. Abschnitt 3.2.1 und Tab. 3.7).

Für Sulfat dagegen ändern sich die Massenkonzentrationen zwischen Sommer- und Winterkampagne im Rahmen der Unsicherheiten nicht. In den „*Atlantic*“ Luftmassen wird wieder eine mittlere Massenkonzentration von etwa $1 \mu\text{g m}^{-3}$ gefunden, die wie in Abschnitt 4.3.1 besprochen mit denen gemessen an anthropogen beeinflussten europäischen Küstenregionen vergleichbar ist. In den „*Central Europe*“ Luftmassen zeigt sich wieder eine deutliche Konzentrationserhöhung aufgrund des kontinentalen Einflusses (vgl. Abschnitt 4.3.1). Die Massenkonzentration von $4,8 \mu\text{g m}^{-3}$ ist im Rahmen der Unsicherheit vergleichbar mit der, die während der Sommerkampagne in diesem Luftmassentyp gefunden wurde ($4,2 \mu\text{g m}^{-3}$).

Die photochemische Aktivität ist während der Winter- weitaus geringer als während der Sommerkampagne, wie aus den niedrigeren mittleren Werten für die Sonneneinstrahlung

(etwa 30 W m^{-2} im Winter gegenüber mehr als 200 W m^{-2} im Sommer) und den niedrigeren Volumenmischungsverhältnissen von Ozon (etwa 15 ppb gegenüber 30 - 50 ppb) ersichtlich ist, da O_3 insbesondere bei photochemischer Aktivität gebildet wird (Baumbach, 1996). Diese niedrigere photochemische Aktivität würde auch eine reduzierte Umwandlung von Vorläufergasen in Sulfataerosol erwarten lassen, welche jedoch nicht beobachtet wird. Offenbar wird die geringere photochemische Aktivität im Winter durch eine geringere Verdünnung in der niedrigeren Grenzschichthöhe gerade ausgeglichen, so dass die Luftmassenherkunft den dominierenden Einfluss auf die beobachtete Sulfat-Massenkonzentration hat. Weitere Messungen über einen längeren Zeitraum wären hier wünschenswert, um eine generelle Aussage über die in Paris herrschenden Sulfat-Massenkonzentrationen bei verschiedenen Luftmassenherkünften treffen zu können.

Tabelle 4.4: Mittelwerte und gemäß Tab. 3.8 berechnete Unsicherheiten ausgewählter Parameter für während der MEGAPOLI Sommer- und Winterkampagne beprobte „Atlantic“ und „Central Europe“ Luftmassen. Für meteorologische Parameter und den Alterungsgrad der partikulären Organik ist statt der Unsicherheit jeweils die Standardabweichung der Messwerte angegeben. Alle Daten stammen von Messungen an der *Sub NE* Station.

	Winter		Sommer	
	„Central Europe“	„Atlantic“	„Central Europe“	„Atlantic“
Meteorologische Parameter				
Temperatur / °C	-1 ± 3	5 ± 3	24 ± 4	19 ± 4
RH / %	73 ± 8	80 ± 9	64 ± 15	61 ± 16
Windrichtung	36°	251°	24°	233°
Windgeschwindigkeit / m s^{-1}	$2,2 \pm 1,4$	$1,8 \pm 1,6$	$1,3 \pm 1,1$	$1,9 \pm 1,6$
Sonneneinstrahlung / W m^{-2}	33	34	240	210
Massenkonzentrationen / $\mu\text{g m}^{-3}$				
Organik	$7,0 \pm 2,1$	$4,8 \pm 1,4$	$10,2 \pm 3,1$	$3,3 \pm 1,0$
Nitrat	$6,5 \pm 1,9$	$2,2 \pm 0,6$	$2,1 \pm 0,6$	$0,2 \pm 0,1$
Sulfat	$4,8 \pm 1,4$	$0,9 \pm 0,3$	$4,2 \pm 1,3$	$1,1 \pm 0,3$
Chlorid	$0,07 \pm 0,02$	$0,10 \pm 0,03$	$< 0,05$	$< 0,05$
Ammonium	$3,5 \pm 1,1$	$1,0 \pm 0,3$	$2,1 \pm 0,6$	$0,4 \pm 0,1$
BC	$2,2 \pm 0,2$	$2,0 \pm 0,2$	$1,7 \pm 0,2$	$1,1 \pm 0,1$
Volumenmischungsverhältnisse / ppb				
NO_x	24 ± 5	39 ± 8	11 ± 2	10 ± 2
O_3	16 ± 2	15 ± 1	51 ± 5	28 ± 3
Alterungsgrad der partikulären Organik				
f44 ^a	$0,18 \pm 0,02$	$0,13 \pm 0,03$	$0,10 \pm 0,01$	$0,07 \pm 0,02$

^af44: Verhältnis vom Signal bei m/z 44 zum Gesamtsignal im Massenspektrum der Organik.

Partikuläre Organik:

Für die Massenkonzentration partikulärer Organik gilt im Winter wie im Sommer auch, dass sie in den „*Central Europe*“ gegenüber den „*Atlantic*“ Luftmassen stark erhöht ist. Im Rahmen der Unsicherheit zeigt sich kein Unterschied der Massenkonzentrationen zwischen Winter und Sommer; die mittleren Massenkonzentrationen scheinen jedoch im Winter verglichen mit denen im Sommer tendenziell erhöht in den „*Atlantic*“ und verringert in den „*Central Europe*“ Luftmassen zu sein. Dies ist wahrscheinlich durch mehrere Effekte zu erklären: Unterschiede in Grenzschichthöhe und Windgeschwindigkeit, welche die Konzentration der Tracer primärer Emissionen beeinflussen, wie bereits oben diskutiert; und die unterschiedliche photochemische Aktivität in den Sommer- und Wintermonaten.

Um den Alterungsgrad der beobachteten partikulären Organik abzuschätzen, kann der Anteil des Signals bei m/z 44 am Gesamtsignal des Organik-Massenspektrums („f44“) als Maß für den Oxidationsgrad herangezogen werden (Aiken et al., 2008; vgl. Abschnitt 2.3). Sowohl im Sommer als auch im Winter zeigt sich ein höherer Oxidationsgrad in den „*Central Europe*“ Luftmassen im Vergleich zu den „*Atlantic*“ Luftmassen, was mit dem im Sommer gefundenen erhöhten relativen Anteil des stärker gealterten OOA am organischen Aerosol während der „*Central Europe*“ Luftmassen im Einklang steht (vgl. Tab. 4.2).

Offenbar ist jedoch der Alterungsgrad der Organik während der Winterkampagne gegenüber der Sommerkampagne deutlich erhöht (f44 0,1 - 0,2 gegenüber $< 0,1$). Es kann hier nicht geklärt werden, ob dies reale Ursachen hat, oder ob es durch instrumentelle Einflüsse bedingt ist. So zeigt der Vergleich zwischen MoLa AMS und *Sub NE* AMS deutliche Unterschiede im gemessenen f44 für die Winterkampagne: Während für den Vergleichszeitraum (vgl. Abschnitt 3.2.1 und Abb. 3.3) für *Sub NE* Werte für f44 von 0,11 (Sommer) und 0,14 (Winter) gefunden wurden, betragen diese für MoLa 0,10 bzw. 0,11. Der Wert von f44 scheint also für den Winter für das *Sub NE* AMS systematisch erhöht zu sein, was auf systematische Abweichungen zum Beispiel durch Kalibrationen (insbesondere bei der Anpassung der Fragmentierungsmuster-Tabelle) und durch Einflüsse der eingestellten Spannungsparameter hindeutet (vgl. die unterschiedlichen Skalierungsfaktoren der Organik für die Sommer- und Winterkampagne aufgrund unterschiedlicher Transmissioneffizienz der Ionen höherer m/z , Abschnitt 3.2.1).

Jedoch könnte auch ein leicht erhöhter Alterungsgrad der Organik zu den beobachteten erhöhten Werten von f44 beitragen. Für die während der Sommerkampagne gefundenen PMF-Faktoren der *Sub NE* Station betrug f44 für OOA 0,18 und für HOA 0,04, das heißt ein

erhöhter Anteil von OOA an der partikulären Organik könnte eine deutliche Zunahme des mittleren f_{44} bewirken.

Wahrscheinlicher scheint es jedoch, dass der mittlere Alterungsgrad des OOA selbst im Winter höher ist als während der Sommerkampagne: so wurde von Lanz et al. (2010) gefunden, dass im Winter die Separierung von OOA in LV-OOA und SV-OOA häufig nicht möglich ist. Dies führten die Autoren darauf zurück, dass die Variabilität der Temperatur im Winter nicht hoch genug ist, um zu einer Umpartitionierung des SV-OOA zwischen der Gas- und Partikelphase zu führen, wodurch es aufgrund der Ähnlichkeit der Zeitreihen nicht mehr vom LV-OOA getrennt werden könne. Jedoch ist auch eine andere Deutung dieser Tatsache denkbar: so könnte aufgrund der geringeren photochemischen Aktivität lokal weniger frisches SV-OOA produziert werden, wodurch dessen Anteil zu klein wird, um separiert werden zu können. Dies würde bedeuten, dass der Anteil von SV-OOA am Gesamt-OOA (also der Summe aus LV-OOA und SV-OOA) im Winter geringer ist als im Sommer. Dies würde einhergehen mit einem durchschnittlich höheren Oxidationsgrad des Gesamt-OOA, wie es für die MEGAPOLI Winterkampagne möglicherweise gefunden wurde. Um diese verschiedenen Thesen prüfen zu können, wären weiterführende Studien anhand mehrerer Datensätze nötig.

Grundsätzlich kann aus dem Vergleich von f_{44} für die verschiedenen Geräte (MoLa AMS, *Sub NE* AMS) jedoch geschlossen werden, dass eine direkte Umrechnung von f_{44} in ein O/C-Verhältnis aus einer „allgemeinen“ Kalibrationsgeraden, wie von Aiken et al. (2008) oder Ng et al. (2010) postuliert, nicht ungeprüft für andere Geräte und Einstellungen übernommen werden kann, und Resultate bezüglich f_{44} für verschiedene Geräte (und selbst ein und dasselbe Gerät während verschiedener Messkampagnen) nicht unbedingt verglichen werden können. Stattdessen sollten beispielsweise zusätzlich zu anderen Kalibrationen routinemäßige Messungen einiger organischer Standard-Substanzen eines bekannten O/C-Verhältnisses durchgeführt werden, um die Vergleichbarkeit mittels verschiedener Geräte und Studien erhaltener f_{44} -Werte zu garantieren und diese gegebenenfalls korrigieren zu können.

4.6.2 Größenverteilungen

Abbildung 4.17 zeigt die während der Winterkampagne gemessenen Größenverteilungen von OPC, UV-APS und EAS für die beiden Luftmassentypen. Wie auch für die Sommerkampagne zeigt sich eine gute Übereinstimmung der Messungen der verschiedenen Geräte in den überlappenden Größenbereichen. Das Ansteigen der Werte für Partikeldurchmesser

oberhalb 6 μm in den Messungen des UV-APS ist wahrscheinlich auf schlechte Zählstatistik zurückzuführen.

Wie im Sommer auch zeigt sich, dass in den „*Central Europe*“ gegenüber den „*Atlantic*“ Luftmassen das Maximum der Akkumulationsmode zu leicht größeren Partikeldurchmessern verschoben ist (d_{mob} zwischen 180 und 240 nm in „*Atlantic*“, 240 bis 320 nm in „*Central Europe*“ Luftmassen; Sommer: 130 - 180 nm in „*Atlantic*“, 180 - 240 nm in „*Central Europe*“ Luftmassen, vgl. Abb. 4.13), was mit dem höheren Alter der Partikel bei stärkerer kontinentaler Beeinflussung erklärt werden kann (vgl. Abschnitt 4.3.2).

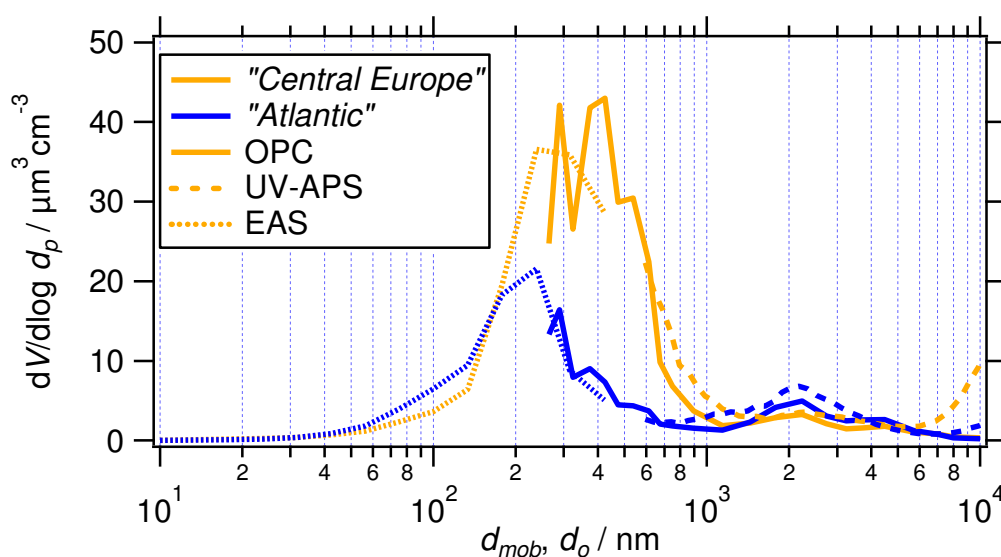
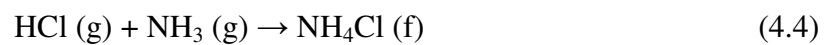
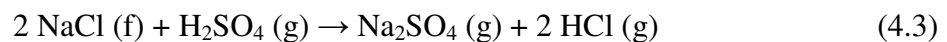
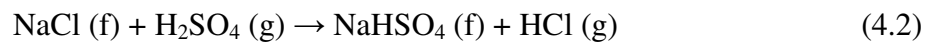
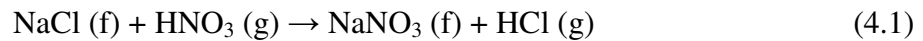


Abbildung 4.17: Größenverteilungen gemessen an *Sub NE* während der Winterkampagne (Mediane) mit OPC, EAS und UV-APS für die beiden verschiedenen Luftmassentypen „*Atlantic*“ und „*Central Europe*“. Die Größenverteilung des UV-APS wurde unter der Annahme sphärischer Partikel einer mittleren Dichte von $1,7 \text{ g cm}^{-3}$ (erhalten aus BC- und AMS-Messungen) auf d_{mob} umgerechnet.

Zudem zeigt sich sowohl in der Messung des UV-APS als auch in der des OPC eine leichte Erhöhung der Partikelvolumenkonzentration im *coarse mode* in den „*Atlantic*“ gegenüber den „*Central Europe*“ Luftmassen. Diese kann möglicherweise zumindest teilweise durch Seesalzpartikel erklärt werden, die mit diesen Luftmassen vom Atlantischen Ozean antransportiert werden. So wird auch, obwohl das AMS grundsätzlich aufgrund der Verdampfer Temperatur von lediglich $600 \text{ }^\circ\text{C}$ nicht in der Lage ist, NaCl effektiv zu detektieren, eine leichte Erhöhung des mit dem AMS gemessenen Chlorids während der Beprobung der „*Atlantic*“ Luftmassen gegenüber der „*Central Europe*“ Luftmassen gefunden (Tab. 4.4).

Auch der Vergleich der Chlorid-Massenkonzentrationen für unterschiedliche lokal gemessene Windrichtungen deutet auf den Atlantik als Ursprung des gemessenen Chlorids hin: bei

westlichen Windrichtungen ist die Chlorid-Massenkonzentration weitaus häufiger erhöht als bei nordöstlichen Windrichtungen (Abb. 4.18). Dies könnte zum einen tatsächlich durch Seesalzpartikel hervorgerufen werden, die sich im unteren Größenbereich des *coarse mode* befinden: so wurde bereits in mehreren Studien gefunden, dass das AMS zwar schlecht, aber zumindest teilweise in der Lage ist, Chlorid aus NaCl nachzuweisen (vgl. z.B. Zorn et al., 2008; Ovadnevaite et al., 2012). Wahrscheinlicher erscheint es jedoch, dass Seesalz beim Transport über Land prozessiert wird (Seinfeld und Pandis, 2006):



so dass Ammoniumchlorid entsteht, welches vom AMS nachgewiesen werden kann (Gioda et al., 2009). Da dieses ähnlich wie Nitrat bei niedrigeren Temperaturen verstärkt in der Partikelphase anzutreffen ist (Zhang et al., 2011), führen die niedrigeren Temperaturen während der Winterkampagne zu erhöhten gemessenen Chlorid-Massenkonzentrationen gegenüber der Sommerkampagne.

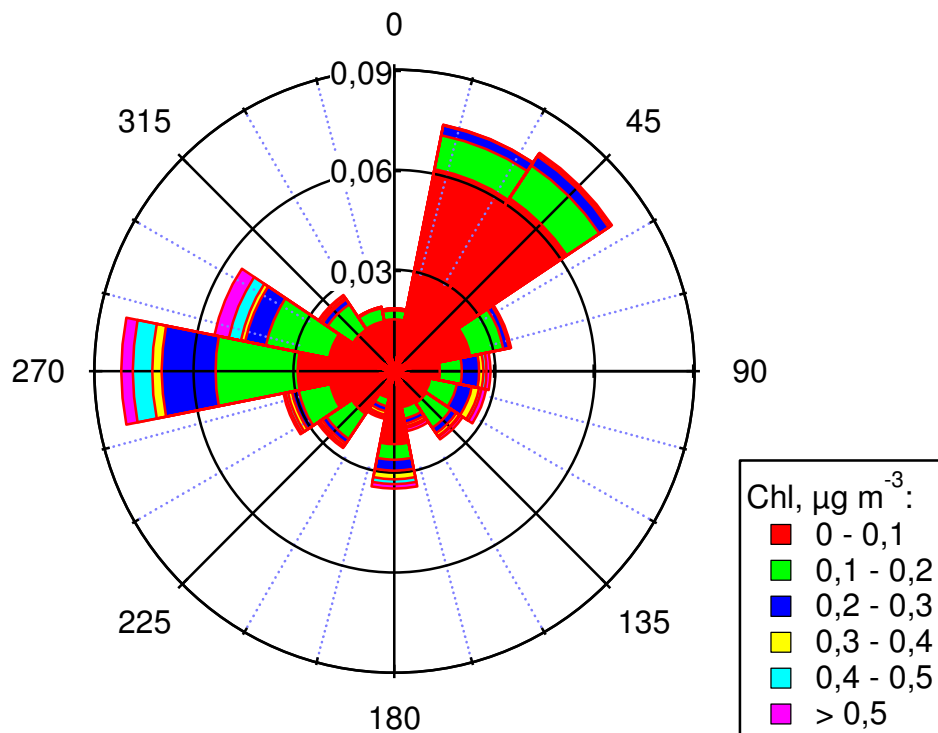


Abbildung 4.18: Häufigkeitsverteilung der verschiedenen Windrichtungen für die gesamte Winterkampagne, eingefärbt nach den jeweils an *Sub NE* gemessenen Chlorid-Massenkonzentrationen („Chl“).

4.7 Zusammenfassung

Anhand der Daten von drei Messstationen wurde für die MEGAPOLI Sommerkampagne gezeigt, dass der Einfluss der Emissionen der Megastadt Paris im Vergleich zu aus dem Umland herantransportierten Schadstoffen gering sein kann, insbesondere wenn kontinentale Luftmassen aus Zentraleuropa advehiert werden. Zudem wurde für diese Messungen ein Einfluss der herrschenden Windgeschwindigkeit sowohl auf die Konzentrationen der Tracer primärer Emissionen, als auch auf die Form der Größenverteilungen im Submikrometerbereich gefunden.

Die detektierten Tracer primärer Emissionen waren NO_x , BC, und partikuläre Organik in Form von HOA. NO_x und BC sowie ein Teil des HOA konnte vor allem auf Verkehrsemissionen zurückgeführt werden; zusätzlich wurde ein HOA-Anteil gefunden, der Emissionen beim Kochen zuzuschreiben ist. Der Einfluss der Abluftfahne von Paris auf die an den suburbanen Stationen gemessenen Konzentrationen dieser Spezies wurde abgeschätzt aus Messungen bei direkter verbundener Strömung zwischen den Stationen unter Annahme vergleichbarer lokaler Emissionen an beiden suburbanen Stationen. Es ergaben sich $0,1 - 0,7 \mu\text{g m}^{-3}$ BC, $0,3 - 1,1 \mu\text{g m}^{-3}$ HOA, und $3 - 5 \text{ ppb NO}_x$ als grobe Abschätzungen des Einflusses der Abluftfahne.

Die sekundären Spezies OOA, Nitrat, Sulfat und Ozon dagegen wurden als regional homogen verteilt über den Großraum Paris gefunden, deren Konzentration kaum durch die Megastadt beeinflusst war. Lediglich ein kleiner Beitrag des OOA ist möglicherweise auf kurz zuvor gebildetes SV-OOA zurückzuführen.

Der Vergleich zur Winterkampagne zeigt, dass die gefundenen Einflüsse von Luftmassenherkunft und Windgeschwindigkeit auf die Konzentrationen primärer und sekundärer Spezies an diesen Stationen jahreszeitenunabhängig zu gelten scheinen. Zudem wurde hier gefunden, dass Luftmassen, die aus Richtung des Atlantischen Ozeans antransportiert werden, Seesalz mit sich führen können. Dieses wird wahrscheinlich während des Transports prozessiert und kann dadurch mit dem AMS als Ammoniumchlorid nachgewiesen werden.

5. Einzelpartikelanalytik mit dem AMS

Die effiziente Einzelpartikelanalytik mit dem AMS wurde vor einigen Jahren mit Einführung der *light scattering probe* (LSP) prinzipiell ermöglicht (Cross et al., 2007; 2009). Dabei werden nicht alle PToF-Zyklen gespeichert (von denen ein Großteil kein Partikelsignal in den Massenspektren enthält), sondern nur solche, in denen zuvor mit der LSP ein deutliches Streulichtsignal aufgrund eines Partikels detektiert wurde. Um die so erhaltenen Daten auszuwerten, wurde von E. Cross (Boston College), T. Onasch und D. Sueper (beide Aerodyne Research, Inc.) auf Basis von Squirrel (Version 1.49) begonnen, eine Auswertesoftware namens Sparrow zu entwickeln (<http://cires.colorado.edu/jimenez-group/ToFAMSResources/ToFSoftware/index.html>). Diese (in der Version 1.04A) wurde im Rahmen dieser Arbeit weiterentwickelt. Die folgenden Abschnitte (5.1 bis 5.4) beschreiben die zum Teil im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Methodik der Aufbereitung der Einzelpartikeldaten, sowie eine detaillierte Charakterisierung der AMS-Einzelpartikelanalytik mittels der LSP. Zudem wird systematisch untersucht, wie die gewonnenen Einzelpartikelspektren sinnvoll in sogenannte *Cluster* sortiert werden können (Abschnitt 5.5). Die dabei entwickelte Analyseverfahren wird schließlich anhand von Feldmessdaten aus der MEGAPOLI Sommerkampagne getestet (Abschnitt 5.6).

5.1 Anzahlkonzentrationen und Größenverteilungen

Während die Aufnahme von LS/*Chopper*zyklen und zugehörigen PToF-Zyklen einzelner Partikel (vgl. Abschnitt 2.2) nur im LS-Modus möglich ist, kann die Anzahl (*counts*) der anhand ihres Streulichtsignales von der LSP detektierten Einzelpartikel in allen Messmodi gespeichert werden. In diesem Abschnitt wird zunächst auf die Messung dieser reinen Anzahlkonzentration in allen Messmodi eingegangen (Abschnitt 5.1.1), bevor in den weiteren beiden Abschnitten die Speichereffizienz der Datenaufnahme im LS-Modus besprochen und auf die aus diesen Daten zu erhaltenden Größenverteilungen eingegangen wird.

5.1.1 Detektionseffizienz und Bestimmung von Anzahlkonzentrationen

Die Anzahl der von der LSP detektierten Partikel (*counts*) im LS-, PToF- oder MS-Modus kann mittels folgender Gleichung in eine Anzahlkonzentration C_{Number} (in cm^{-3}) umgerechnet werden:

$$C_{Number} = \frac{\text{counts}}{Q \cdot t \cdot DC} \quad (5.1)$$

Dabei ist Q die Einlassflussrate (in $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$), t die Messzeit in s, und DC der *Chopper duty cycle*. Letzterer ist 1 für den MS-Modus (wenn nur *Chopper-Offen-Zeiträume* betrachtet werden; ansonsten üblicherweise 0,5), und für das in dieser Arbeit verwendete Gerät nominal 0,02 für den PToF- und LS-Modus. Die Flussrate und die tatsächliche Messzeit werden nur im MS- und PToF-Modus gespeichert, nicht jedoch im LS-Modus. Für die Flussrate kann im LS-Modus die über den Messzeitraum gemittelte Flussrate aus alternierenden Messungen in MS- oder PToF-Modus verwendet werden; für die Messzeit muss näherungsweise die nominale Messzeit angenommen werden.

Aus den Annahmen bezüglich der Werte für DC , Q und t ergeben sich mehrere Unsicherheiten. Der reale DC (in PToF- und LS-Modus) weicht von dem verwendeten DC ab (0,019 statt 0,02; vgl. Abb. 5.4), was einer Unsicherheit von DC von 5 % entspricht. Die sich aus der Abschätzung von Q anhand der mittleren Flussrate ergebende mittlere Unsicherheit wurde für die MEGAPOLI Sommerkampagne berechnet und betrug 1,4 %; die maximale Abweichung einzelner Messwerte von diesem Mittelwert lag bei 7,0 %. Die Unsicherheit aufgrund der Verwendung der nominalen statt der tatsächlichen Messzeit (im LS-Modus) kann anhand Messungen im PToF-Modus abgeschätzt werden. Die mittlere tatsächliche Messzeit (mit Standardabweichung) eines Speicherzyklus im PToF-Modus betrug während der MEGAPOLI Sommerkampagne $18,4 \pm 0,5$ s bei einer nominalen Messzeit von 20 s (die auch für den LS-Modus verwendet wurde). Dies entspricht in diesem Fall einer relativen Abweichung von $7,8 \pm 2,4$ %; diese könnte jedoch, falls es sich um eine von der nominalen Messzeit unabhängige Abweichung von etwa 2 s handelt, für andere nominale Messzeiträume anders sein.

Während die Unsicherheit der Flussrate lediglich in einer erhöhten Streuung beim Vergleich der Anzahlkonzentrationen der verschiedenen Messmodi resultieren sollte, führt die generelle Überschätzung der Messzeit zu einer systematischen Unterschätzung der Partikelanzahlkonzentration im LS-Modus, wie sie im Vergleich zwischen LS- und PToF-Modus beobachtet werden kann (Tab. 5.1). Die zusätzliche systematische Unterschätzung durch den verwendeten Wert für den *Chopper duty cycle* DC führt im LS-Modus zu einer weiteren

Unterschätzung gegenüber dem MS-Modus (Tab. 5.1); der PToF-Modus scheint gegenüber dem MS-Modus jedoch die Anzahlkonzentration leicht zu überschätzen. Der Grund hierfür ist nicht klar. Zudem macht sich der geringere *duty cycle* im LS- und PToF-Modus (0,02) verglichen zum MS-Modus ($DC = 1$) in einem reduzierten SNR bemerkbar (s. Standardabweichungen für 5 min Mittelwerte, Tab. 5.1). Insgesamt stimmen die in den verschiedenen Messmodi gefundenen Anzahlkonzentrationen jedoch im Rahmen von 10 % überein.

Tabelle 5.1: Vergleich (lineare Korrelation durch den Nullpunkt) der Zeitreihen (1 h Mittelwerte) von Anzahlkonzentrationen gemessen im MS-, PToF- und LS-Modus (alle berechnet gemäß Gl. 5.1) sowie die mittlere Standardabweichung der in diesen drei Messmodi gemessenen Anzahlkonzentrationen für 5 min Mittelwerte (jeweils berechnet für die Zeitreihen der MEGAPOLI Sommerkampagne, Messdauer im MS/PToF/LS-Modus ist 20/20/20 s).

Korrelation von	Steigung	Pearsons R^2	Modus	Mittlere Standardabweichung / cm^{-3}
MS vs PToF	0,98	0,999	MS	6,3
LS vs MS	0,93	0,99	PToF	20,2
LS vs PToF	0,95	0,99	LS	19,1

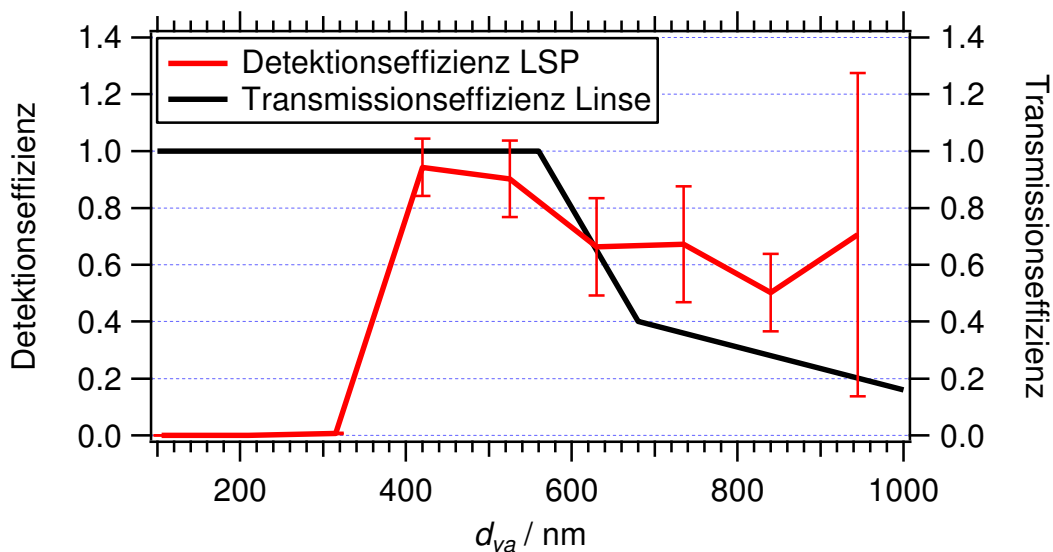


Abbildung 5.1: Detektionseffizienz der LSP. Der nominale Durchmesser der PSL-Partikel wurde unter Annahme einer Dichte von $1,05 \text{ g cm}^{-3}$ in den d_{va} umgerechnet. Die Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichungen über die jeweiligen Messpunkte (es wurde jeweils etwa über 15 - 20 1 min Messdaten gemittelt). Die Daten der dargestellten Transmissionseffizienz der aerodynamischen Linse wurden freundlicherweise zur Verfügung gestellt von P. Reitz (Reitz, 2011).

Die Detektionseffizienz der LSP wurde durch den Vergleich der Zählraten der LSP und eines parallel messenden CPC für PSL-Partikel verschiedener bekannter Durchmesser bestimmt (Abb. 5.1; vgl. Abschnitt 2.1). Zwischen 300 und 400 nm d_{ve} (volumen-äquivalenter Durch-

messer) steigt die Detektionseffizienz von 0 % auf nahezu 100 % an. Das scheinbare Absinken der Detektionseffizienz bei größeren Partikeldurchmessern ist durch die Transmissionseffizienz der Linse bedingt; wird diese berücksichtigt, so ergibt sich eine Detektionseffizienz von ~ 100 % für alle Partikel mit $d_{ve} \geq 400$ nm.

Die mittels Gl. 5.1 aus dem LS-Modus erhaltene 1 h Zeitreihe der Anzahlkonzentration ist gut vergleichbar mit der aus OPC-Messungen bestimmten Gesamtanzahlkonzentration im gleichen Zeitraum (MEGAPOLI Sommerkampagne; lineare Korrelation durch den Nullpunkt mit Steigung $m = 0,21$ und $R^2 = 0,87$). Die um einen Faktor fünf niedrigere mit der LSP gemessene Anzahlkonzentration kann durch die schlechtere Detektionseffizienz für die Partikel mit $d_{ve} < 400$ nm erklärt werden (der OPC detektiert Partikel mit $d_o > 250$ nm, was, wie in Abschnitt 4.3.2 gesehen, für die MEGAPOLI Sommerkampagne ungefähr dem gleichen d_{mob} (und damit $\approx d_{ve}$) entspricht; jedoch ist die exakte Umrechnung von d_o in d_{ve} ohne Kenntnis des Brechungsindex nicht möglich, weshalb kein Vergleich der Anzahlkonzentrationen für nur die Partikel im vergleichbaren Größenbereich beider Geräte durchgeführt werden kann); dies ist auch aus einem Vergleich der mit LSP und OPC gemessenen Größenverteilungen ersichtlich, wie in Abschnitt 5.1.3 gezeigt wird.

5.1.2 Speichereffizienz

Grundsätzlich werden alle mit der LSP detektierten Partikel gezählt, weshalb eine wie im vorigen Abschnitt besprochene Anzahlkonzentration immer bestimmt werden kann. Für weitergehende Analysen, wie etwa die Bestimmung der Größenverteilung, können jedoch nur jene Einzelpartikel herangezogen werden, die im LS-Modus detektiert und für die dabei die LS/*Chopper*- und PToF-Zyklen gespeichert wurden. Da aufgrund zeitlicher Limitierungen bei der Datenübertragung und -speicherung nur ein gewisser Anteil aller detektierten Partikel auch gespeichert werden kann, verringert sich der Gesamt-*duty cycle* des LS-Modus durch die Speichereffizienz S_{Eff}

$$S_{Eff} = \frac{\#saved}{counts} \quad (5.2)$$

mit $\#saved$ der Anzahl an Partikeln, für die tatsächlich Daten gespeichert wurden. S_{Eff} kann von Speicherzyklus zu Speicherzyklus stark variieren, wie in Abb. 5.2 exemplarisch für die Messungen während der beiden MEGAPOLI Kampagnen und die Mainzer Außenluftmessung gezeigt. Aufgetragen ist die Anzahl gespeicherter Partikel ($\#saved$) gegen die Anzahl detektierter Partikel ($counts$) in jedem einzelnen Speicherzyklus im LS-Modus. Dabei

zeigen sich zwei unterschiedliche Äste. Der erste Ast liegt nahe einer Speichereffizienz von eins, das heißt die meisten detektierten Partikel werden auch gespeichert; dieser Ast knickt erst bei hohen Partikelkonzentrationen ab, wenn die Partikel nicht mehr schnell genug gespeichert werden können. Der zweite Ast weist dagegen eine im Vergleich sehr viel niedrigere Anzahl gespeicherter Partikel selbst bei einer hohen Anzahl detektierter Partikel auf.

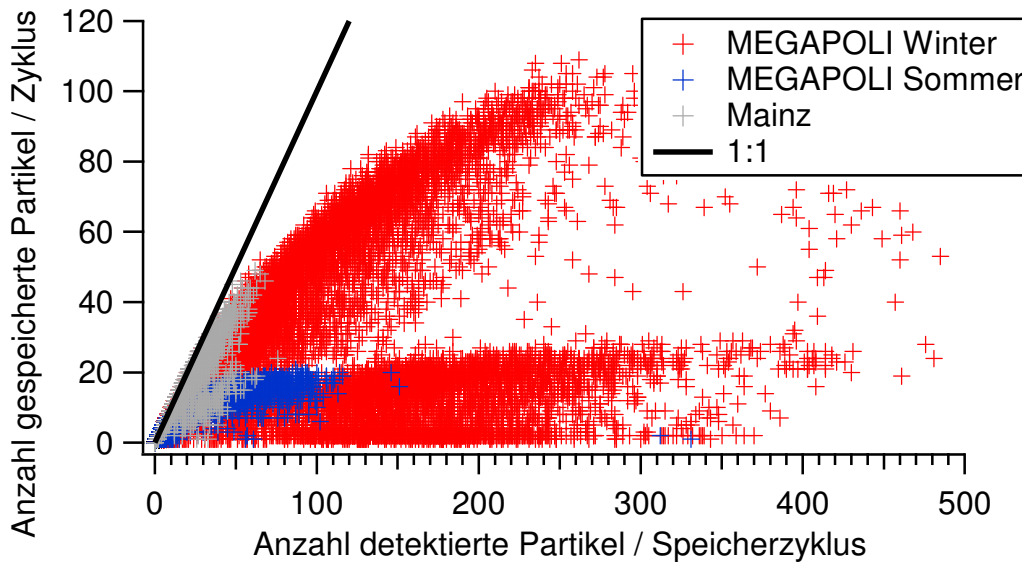


Abbildung 5.2: Anzahl gespeicherter aufgetragen gegen die Anzahl detektierter Partikel für die einzelnen Messdurchläufe der MEGAPOLI Kampagnen sowie der Mainzer Außenluftmessung.

Dieses Verhalten wird beispielhaft anhand eines einzelnen Messtages während der MEGAPOLI Winterkampagne näher untersucht (Abb. 5.3). Auch hier ist die Aufteilung in zwei verschiedene Äste zu sehen (Abb. 5.3a). Diese Äste können anhand der Speichereffizienz (größer beziehungsweise kleiner 0,25) voneinander unterschieden werden. In jedem Speicherzyklus wird zum Zeitpunkt des Speicherns eines einzelnen Partikels auch die Zahl der während des Zyklus bis zu diesem Zeitpunkt detektierten Partikel mitgespeichert. In Abb. 5.3b ist für jedes einzelne Partikel die Anzahl der zu dessen Speicherzeitpunkt während des bisherigen Speicherzyklus detektierten Partikel gegen die vergangene Zeit seit Beginn des Speicherzyklus aufgetragen; die entsprechenden Speicherzyklen sind nach der Speichereffizienz farblich markiert.

Es ist deutlich zu erkennen, dass während der Messzyklen hoher Speichereffizienz (rote Marker) kontinuierlich Partikel gespeichert wurden, während für die Speicherzyklen niedriger Speichereffizienz (schwarze Marker) Lücken von etwa 10 s Dauer zwischen zwei gespeicherten Partikeln auftreten. Die Anzahl der detektierten Partikel wird jedoch weiterhin

korrekt mitgezählt. Der Grund für diese „Pause“ zwischen der Speicherung zweier Partikel ist nicht gänzlich geklärt; möglicherweise ist sie auf Probleme bei der Datenübertragung zwischen den Datenaufnahmekarten und dem Computer zurückzuführen. Wie in Abschnitt 2.2 besprochen, werden bei Detektion eines Partikels in einem *Chopper*zyklus die Daten von LS/*Chopper*- und PToF-Zyklus an den PC übertragen. Erst wenn alle Daten erfolgreich übertragen und gespeichert wurden, wird ein Signal vom PC an die Karten gesendet, woraufhin diese weiter Daten zwischenspeichern (Abb. 2.3). Sendet eine der Karten die Daten nicht unmittelbar, so wird einen bestimmten Zeitraum lang auf die Daten gewartet; diese Totzeit könnte die beobachtete Lücke erklären. Dieses Verhalten könnte prinzipiell nur durch eine entsprechende Verbesserung der Datenaufnahmesoftware verhindert werden.

Da die Speichereffizienz von Speicherzyklus zu Speicherzyklus unterschiedlich sein kann, muss sie individuell für jeden einzelnen Speicherzyklus berücksichtigt werden, um die Anzahl der gespeicherten auf die der detektierten Partikel zu skalieren.

5.1.3 Größenverteilungen

Im LS-Modus kann der vakuum-aerodynamische Durchmesser der einzelnen Partikel auf zwei Arten bestimmt werden: aus der Flugzeit vom *Chopper* bis zur Detektion eines Streulichtsignals (d_{va}^{LS}), und aus der Flugzeit vom *Chopper* bis zur Detektion des Partikelsignals im Massenspektrometer (d_{va}^{MS}). Die Flugstrecke der Partikel beträgt dabei in dem verwendeten Instrument 0,265 m beziehungsweise 0,395 m. Für die Ermittlung der genauen Flugzeit müssen zunächst der exakte Startzeitpunkt (Öffnung des *Choppers*) sowie der Flugzeitendpunkt bestimmt werden.

Startzeitpunkt:

Der Startzeitpunkt wird mittels zweier verschiedener Methoden bestimmt, die bereits in Sparrow zur Verfügung standen und die im Folgenden beschrieben werden.

Für die Bestimmung des d_{va}^{LS} wird der Startzeitpunkt t_0^{LS} durch einen bereits in Sparrow implementierten Algorithmus bestimmt (Abb. 5.4): vom Minimum des gespeicherten LS/*Chopper*-Signals eines Einzelpartikels ausgehend, wird untersucht, wo links beziehungsweise rechts des Minimums der Schwellwert von (Minimum + 0,5 V) überschritten wird. Der Mittelpunkt zwischen diesen beiden Punkten wird als t_0^{LS} festgelegt.

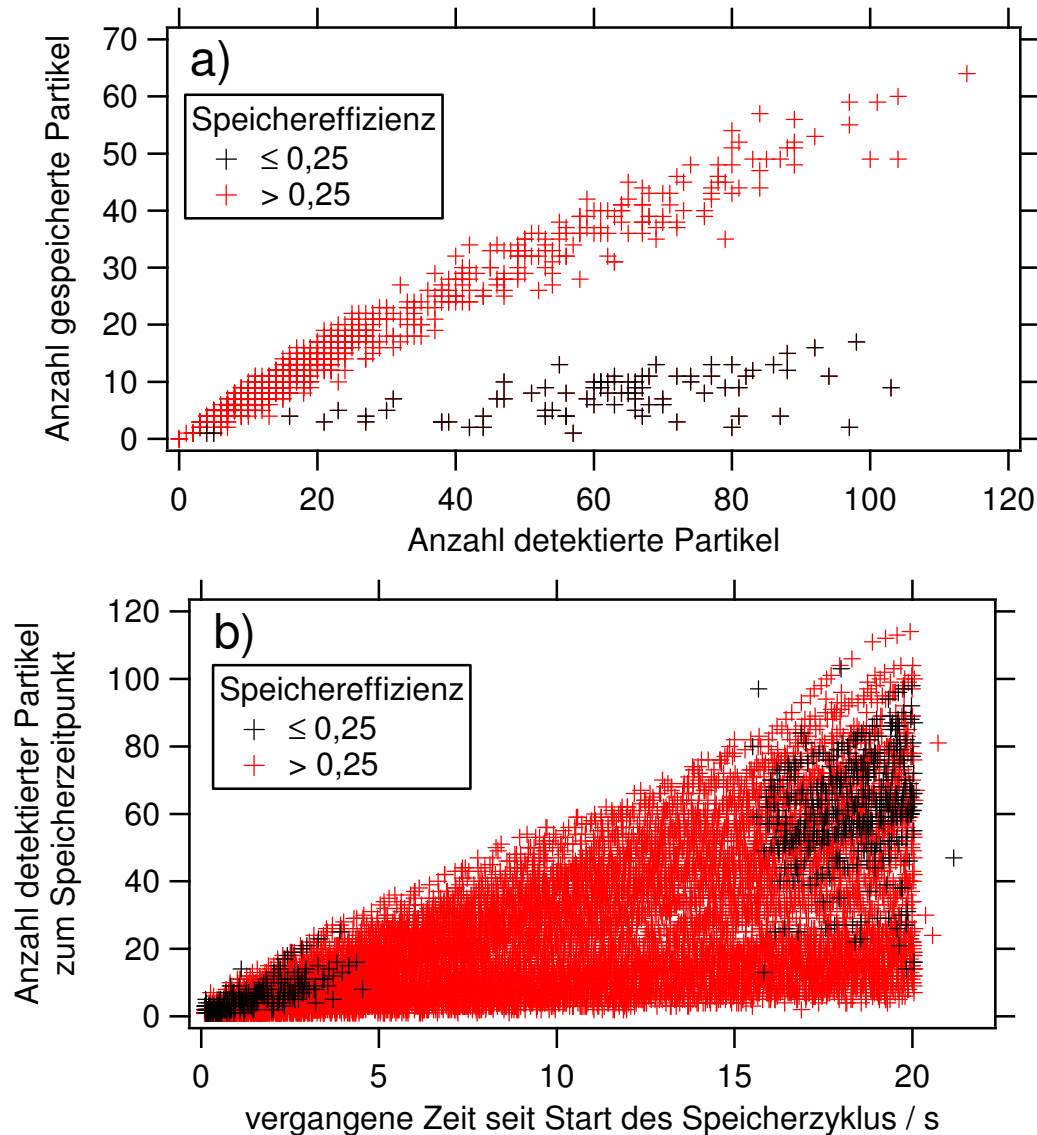


Abbildung 5.3: a) Anzahl gespeicherter aufgetragen gegen die Anzahl detektierter Partikel pro Speicherzyklus und b) Anzahl detektierter Partikel seit Beginn des Messdurchlaufes aufgetragen gegen die verstrichene Zeit seit Beginn desselben am Beispiel eines Tages (3. Januar 2010) während der MEGAPOLI Winterkampagne. Rote Marker entsprechen einer Speichereffizienz größer, schwarze Marker einer Speichereffizienz kleiner als 0,25, die aus a) willkürlich als Grenze zwischen den beiden Ästen festgelegt wurde.

Die Bestimmung des Startzeitpunktes t_0^{MS} für den d_{va}^{MS} ist etwas aufwändiger, da in den gespeicherten PToF-Zyklen das Signal der *Chopper*-Photodiode nicht enthalten ist. Daher benutzt Sparrow die gleiche wie auch von Squirrel für Ensemble-PToF-Daten verwendete Prozedur: Die Datenaufnahme der einzelnen Massenspektren erfolgt nach der Unterschreitung eines festgelegten Schwellwertes an der *Chopper*-Photodiode. Dieser ist nicht exakt bekannt, sondern liegt irgendwo auf der abfallenden Flanke nach Öffnen des *Choppers* (vgl. Abb. 5.4). Auf diesen Startpunkt (*Start*) wird die Hälfte des aus dem nominalen *Chopper duty cycle* (*DC*) und der nominalen Umdrehungsfrequenz des *Choppers* ($f_{Chopper}$) berechneten *Chopper*-

Offen-Zeitraumes addiert, um den ungefähren Mittelpunkt dieses Zeitraumes als t_0^{MS} zu erhalten:

$$t_0^{MS} = Start + \frac{0,5 \cdot DC}{f_{Chopper}} \quad (5.3)$$

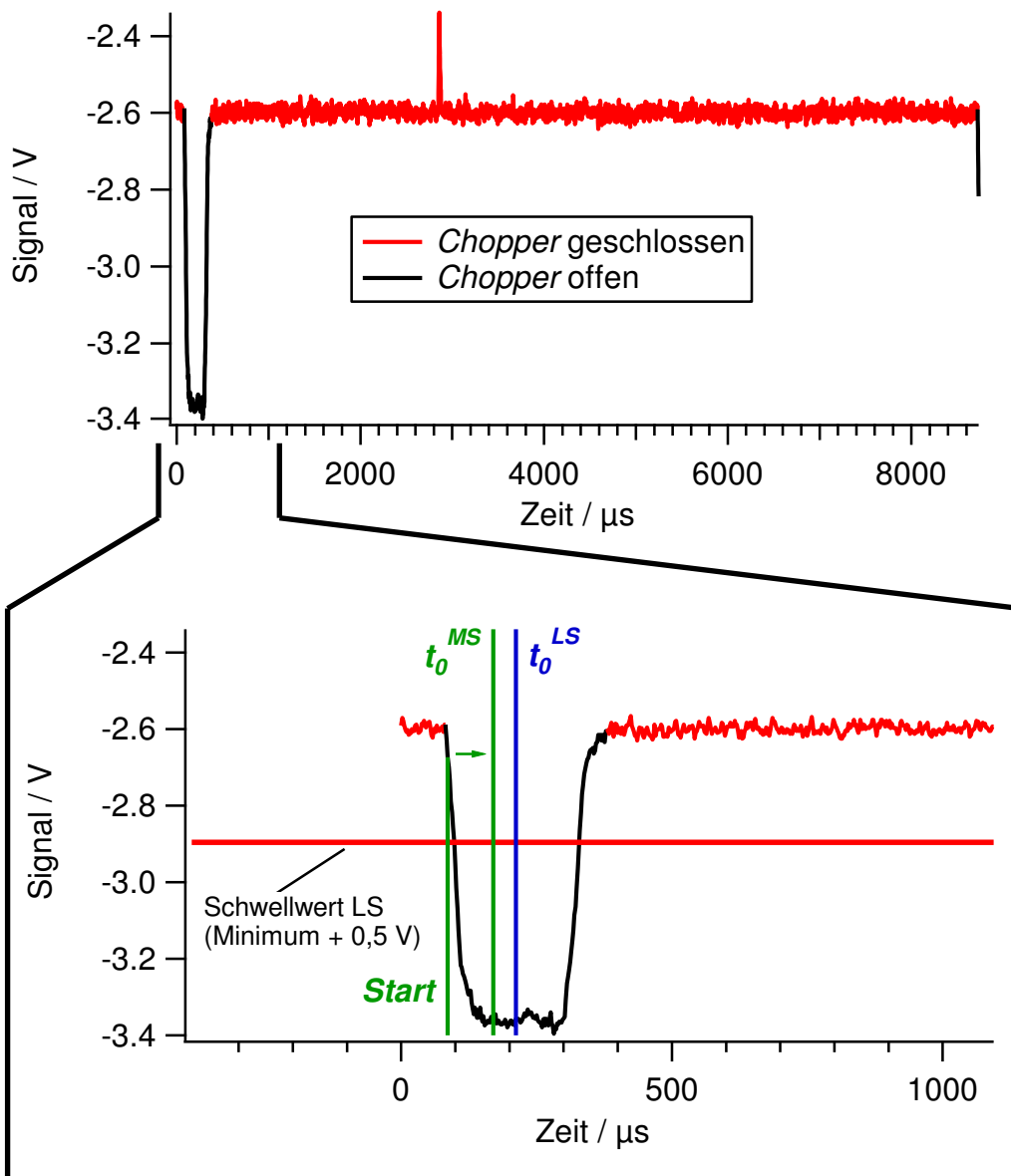


Abbildung 5.4: LS/Chopperzyklus eines einzelnen Partikels. Oben: Aus dem Verhältnis der Zeiträume von „Chopper geschlossen“ zu „Chopper offen“ kann der *duty cycle* des in dieser Arbeit verwendeten *Choppers* zu 0,019 bestimmt werden. Unten: Bestimmung des Startzeitpunktes für die Flugzeitmessung aus dem Streulichtsignal (t_0^{LS}) und dem Signal im Massenspektrometer (t_0^{MS}). t_0^{MS} ist beispielhaft für einen angenommenen Schwellwert an der *Chopper*-Photodiode und damit für einen beispielhaften Wert von *Start* gezeigt (s. Text).

Hieraus ergeben sich mehrere Unsicherheiten: Für DC und $f_{Chopper}$ werden nur die Nominalwerte verwendet, und der exakte Wert für $Start$ ist nicht bekannt, sondern liegt irgendwo auf der abfallenden Flanke des Streulichtsignals beim Öffnen des *Choppers*. Während die tatsächliche Frequenz $f_{Chopper}$ statistisch um den Nominalwert schwanken sollte, ergeben sich aus den anderen beiden Unsicherheiten systematische Abweichungen. So verursacht die Verwendung des Nominalwertes von DC für das in dieser Arbeit verwendete Gerät einen systematischen positiven Zeitversatz von t_0^{MS} von $4 \mu\text{s}$, und die Unsicherheit des Startpunktes einen systematischen negativen Versatz, der nicht genau bekannt ist, jedoch maximal $56 \mu\text{s}$ betragen kann. Alles in allem ergibt sich also ein negativer Versatz von t_0^{MS} gegenüber t_0^{LS} von maximal $52 \mu\text{s}$, um welchen sich die gemessene Flugzeit systematisch verlängern kann (Abb. 5.4).

Flugzeitendpunkt und Einfluss der Verdampfungs- und Ionisationszeit:

Der Flugzeitendpunkt wird (ebenfalls durch zwei bereits in Sparrow implementierte Algorithmen) jeweils durch das Partikelsignal an der LSP beziehungsweise im Massenspektrometer bestimmt. Für den LS/*Chopper*zyklus ist dies einfach der Zeitpunkt des maximalen Streulichtsignals. Für den PToF-Zyklus wird der Zeitpunkt des Partikelsignals anhand des Maximums im rauschreduzierten Gesamtionensignal (*total ion count*, $TIC_{\text{noise-reduced}}$) bestimmt (s. Anhang C, Abschnitt C.1.2).

Aus den so bestimmten Flugzeiten (das heißt, der verstrichenen Zeit vom Startzeitpunkt bis zum Flugzeitendpunkt) und der jeweiligen Flugstrecke kann für beide Methoden die Geschwindigkeit der Partikel, v_p^{MS} und v_p^{LS} , bestimmt werden. Die für v_p^{MS} gemessene Partikelflugzeit ist dabei mehreren systematischen Unsicherheiten unterworfen: der bereits besprochenen Verlängerung der gemessenen Flugzeit um bis zu $52 \mu\text{s}$ (je nach Position des *Start-Levels*), weil der Zeitpunkt des Mittelpunktes des *Chopper*-Offen-Zeitraumes einer systematischen Verschiebung unterliegt; sowie einer Verlängerung durch die Zeit, die ab dem Auftreffen des Partikels auf dem Verdampfer bis zur Detektion im Massenspektrometer vergeht. Die Gesamtdauer der resultierenden systematischen Verschiebung Δ kann sowohl aus theoretischen Überlegungen abgeschätzt, als auch durch Vergleich zwischen v_p^{MS} und v_p^{LS} quantifiziert werden. Letzteres geschah durch Messung von PSL-Partikeln verschiedener bekannter Durchmesser im LS-Modus und den Vergleich der dabei gemessenen Flugzeiten (t_{real} , aus v_p^{MS}) mit den jeweils erwarteten Flugzeiten (t_{exp} , aus v_p^{LS}) bis zur Detektion im Massenspektrometer:

$$\Delta = t_{real} - t_{exp} = \frac{0,395 \text{ m}}{v_p^{MS}} - \frac{0,395 \text{ m}}{v_p^{LS}} \quad (5.4)$$

Aus den PSL-Messungen ergab sich so ein, von der Partikelgröße unabhängiger, mittlerer Wert für Δ von $269 \pm 92 \mu\text{s}$ (Mittelwert und Standardabweichung).

Tabelle 5.2: Theoretische Abschätzung der Verlängerung der gemessenen gegenüber der tatsächlichen Partikelflugzeit vom *Chopper* bis zur Detektion im Massenspektrometer am Beispiel von PSL-Partikeln, welche über das Fragment bei m/z 104 nachgewiesen werden.

Beitrag von:	abgeschätzt durch:	Schätzung:
Unsicherheit des Flugzeit-Startpunktes	Vergleich des verwendeten und des realen <i>Chopper DC</i> ; sowie Bereich der abfallenden Flanke des <i>Chopper</i> -Streulichtsignals (s. Text)	52 μs (max.)
Zeit vom Erreichen des Verdampfers bis zum Beginn der Verdampfung	(Drewnick et al., 2005)	50 - 100 μs
Zeit vom Beginn der Verdampfung bis zum Erreichen des Maximums der Verdampfung	(Jayne et al., 2000) (unabhängig von der Partikelgröße)	15 μs
Erreichen der Ionisations-region	Berechnung aus der Flugstrecke von 4 mm und der Geschwindigkeit $v_{Molekül}$ der Moleküle: $v_{Molekül} = \sqrt{\frac{3 \cdot k_B \cdot T \cdot N_A}{M}}$ Verdampfungstemperatur $T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ molare Masse $M = n \cdot 104 \text{ g mol}^{-1}$ des Oligomers der Kettenlänge n	$\sqrt{n} \cdot 9 \mu\text{s}$
Erreichen der Extraktions-region (Annahme: Durchquerung der Hälfte der 46 mm langen Extraktionsregion, bevor der Extraktionspuls erfolgt)	Berechnung aus der Flugstrecke von 96 mm + 23 mm bis zum Erreichen der Extraktionsregion und in dieser, bis der Extraktionspuls erfolgt (Hings, 2006) sowie der Geschwindigkeit v_{Ion} der Ionen, die auf eine kinetische Energie von 50 eV beschleunigt werden (Hings, 2006): $v_{Ion} = \sqrt{\frac{2 \cdot z \cdot 50 \text{ eV}}{m}}$ mit $m/z = 104$	12 μs
Flugzeit der Ionen im Massenspektrometer	aus der m/z Kalibration für m/z 104 abgeschätzt	5 μs

Diese positive Verschiebung kann zu maximal 52 μs durch die Unsicherheit des Flugzeit-Startpunktes erklärt werden, wie oben besprochen. Die weitere Verlängerung der Flugzeit

geht auf die Zeitspanne zurück, die vom Erreichen des Partikels am Verdampfer bis zur Detektion im Massenspektrometer nach Verdampfung, Ionisation, Überführung ins ToF-MS und Detektion vergeht. Die hierfür benötigte Zeit kann aus theoretischen Überlegungen (Tab. 5.2) abgeschätzt werden und setzt sich aus den folgenden Beiträgen zusammen:

- (50 - 100 μs) vom Auftreffen auf dem Verdampfer bis zum Beginn der Verdampfung („Verdampfungszeit“),
- 15 μs vom Beginn bis zum Erreichen des Maximums der Verdampfung,
- $\sqrt{n} \cdot 9 \mu\text{s}$ durch die Zeit, die Oligomere der Kettenlänge n nach dem Verdampfen zum Erreichen der Ionisationsregion benötigen,
- 12 μs zur Überführung der erzeugten Ionen ins ToF-MS,
- 5 μs für die Flugzeit der Ionen im Massenspektrometer bis zur Detektion.

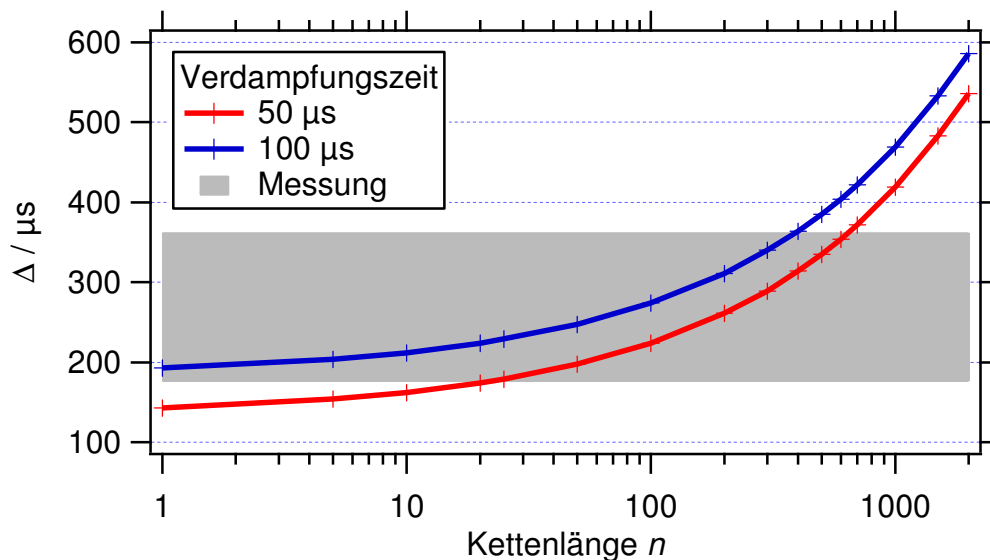


Abb. 5.5: Aus theoretischen Überlegungen abgeschätzte Verlängerung der Partikelflugzeit (Δ) für Oligomere von n Molekülen Styrol unter der Annahme von 50 beziehungsweise 100 μs Verdampfungszeit. Die Unsicherheit des Startzeitpunktes wurde jeweils mit der maximalen systematischen Verschiebung von 52 μs abgeschätzt. Der Bereich von $\Delta = 269 \pm 92 \mu\text{s}$, der im Experiment gefunden wurde, ist grau hinterlegt.

Abbildung 5.5 zeigt die aus den theoretischen Überlegungen resultierende Verlängerung der gemessenen Flugzeit (Δ) für verschiedene Größen n (Kettenlänge der verdampften PSL-Oligomere) unter der Annahme von 50 bzw. 100 μs Verdampfungszeit. Wie zu erkennen, passt der gemessene Wert von Δ mit dem aus theoretischen Überlegungen abgeschätzten Wert für Kettenlängen von $n = 1 - 600$ zusammen. Polystyrol ist aus Ketten von üblicherweise etwa 2000 Monomeren aufgebaut (Invitrogen, 2012); dieses Aufbrechen der Polymere in kleinere Oligomere beim thermischen Verdampfen stimmt mit der Erwartung überein. Wird an-

genommen, dass tendenziell eher kleiner Oligomere entstehen, ist gemäß Abb. 5.5 eher mit einer Verdampfungszeit von um die $100 \mu\text{s}$ als mit einer von um die $50 \mu\text{s}$ zu rechnen.

Alles in allem bestätigen sich also die theoretischen Überlegungen und die praktischen Messungen gegenseitig, und zeigen, dass die Verzögerung der gemessenen gegenüber der erwarteten Flugzeit insbesondere auf drei Größen zurückgeht: die Unsicherheit des Startzeitpunktes; die Dauer des Verdampfungs Vorganges; und die Zeit, die das Gas zum Erreichen der Ionisationsregion benötigt.

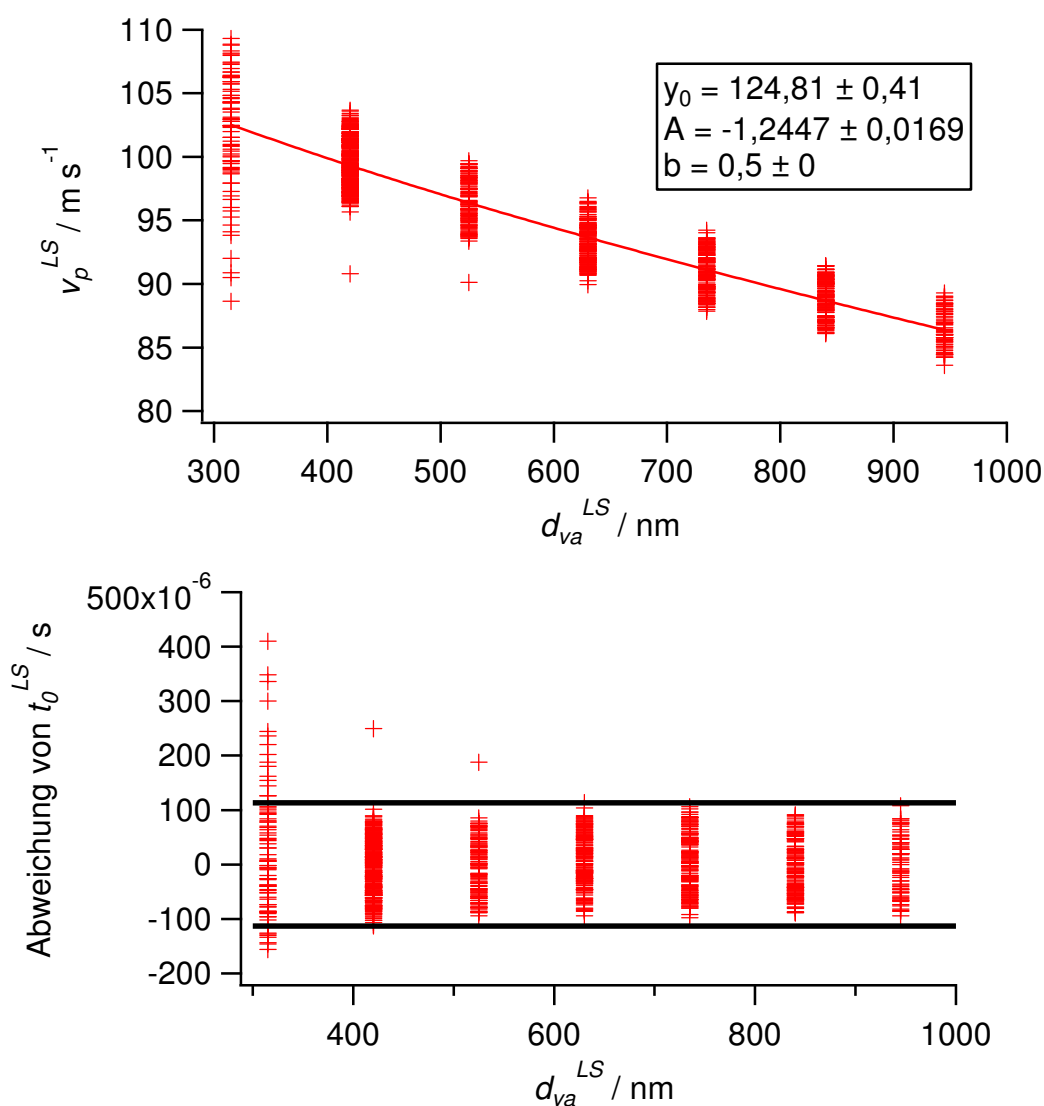


Abbildung 5.6: Beispielhafte Flugzeitkalibration zur Bestimmung des d_{va}^{LS} aus v_p^{LS} (oben) und dabei gefundene Abweichung von t_0^{LS} für einzelne Partikel (unten). Schwarz markiert ist die aus den Maxima und Minima der Abweichungen von t_0^{LS} abgeschätzte Variation von $\pm 113 \mu\text{s}$ (s. Abschnitt zur Diskussion der Unsicherheiten bei der Bestimmung der Partikeldurchmesser). Für die Kalibration mittels v_p^{LS} kann nur der Größenbereich verwendet werden, in dem Partikel mittels der LSP detektierbar sind, weshalb die Kalibrationskurve erst bei $300 \text{ nm } d_{ve}$ beginnt.

Flugzeitkalibration:

Mittels Messung von Partikeln bekannten Durchmessers (in diesem Fall PSL-Partikel in einem Größenbereich von 100 bis 900 nm d_{ve}) kann eine Kalibrationskurve erstellt werden, anhand derer die vakuum-aerodynamischen Durchmesser unbekannter Partikel aus ihrer Flugzeit (beziehungsweise Geschwindigkeit) bestimmt werden können. Aus den obigen Betrachtungen ergibt sich jedoch auch, dass nicht eine einzelne Kalibrationskurve verwendet werden kann, um v_p^{MS} und v_p^{LS} in den d_{va}^{MS} beziehungsweise d_{va}^{LS} umzurechnen. Für den d_{va}^{MS} kann die auch für den PToF-Modus verwendete Kalibrationskurve benutzt werden (vgl. z.B. Hings, 2006), wie es in Sparrow bereits implementiert ist. Für die Ermittlung des d_{va}^{LS} reicht eine einfache Kalibrationskurve der Form

$$v_p^{LS} \left[\frac{m}{s} \right] = y_0 \left[\frac{m}{s} \right] + A \left[\frac{m}{s} \cdot nm^{-b} \right] \cdot (d_{va}^{LS} [nm])^b \quad (5.5)$$

aus, wie in Abb. 5.6 exemplarisch gezeigt. Die Berechnung des d_{va}^{LS} gemäß Gl. 5.5 wurde im Rahmen dieser Arbeit in Sparrow implementiert. Dabei ist der Wert für den (einheitenlosen) Exponenten b im Allgemeinen 0,5, das heißt eine einfache Wurzelfunktion beschreibt die Beziehung zwischen d_{va}^{LS} und v_p^{LS} in diesem Kalibrationsbereich. Die Verwendung der v_p^{MS} -Kalibration statt der v_p^{LS} -Kalibration für die Berechnung des d_{va}^{LS} aus dem v_p^{LS} führt (für diese beispielhafte Kalibration) zu einer systematischen Unterschätzung des d_{va}^{LS} um mehr als 200 nm. Dies verdeutlicht die Unumgänglichkeit einer gesonderten Kalibration für die beiden Größenbestimmungsmethoden.

Unsicherheiten:

Die Unsicherheiten bei der Bestimmung des d_{va}^{MS} im Ensemble-PToF-Modus sind bereits ausführlich in (Hings, 2006) diskutiert.

Für die Bestimmung des d_{va}^{LS} ist vor allem die Unsicherheit des exakten Startzeitpunktes t_0^{LS} maßgeblich. Diese kann abgeschätzt werden aus dem Vergleich der nominalen Flugzeit für eine gegebene Partikelgröße (aus der Kalibration) mit der tatsächlich gemessenen Flugzeit für die einzelnen Partikel bekannter Größe. In Abb. 5.6 (unten) sind die Differenzen zwischen diesen beiden Flugzeiten für alle Einzelpartikel einer Messreihe gegen ihre zertifizierten Durchmesser aufgetragen. Wie darin zu erkennen ist, ist die maximale Abweichung von der nominalen Flugzeit t_0^{LS} unabhängig von der Partikelgröße, und kann auf $\pm 113 \mu s$ abgeschätzt werden. Diese Abweichung ist zum größten Teil (etwa $\pm 80 \mu s$, vgl. Abb. 5.4) zurückzuführen auf die endliche Breite des *Chopperschlitzes*, aufgrund dessen die tatsächlichen

Flugzeitstartpunkte der einzelnen Partikel um den mittleren Startzeitpunkt (Mitte des *Chopper*-Offen-Zeitraumes) streuen. Die weitere Abweichung von etwa $30 \mu\text{s}$ ist wahrscheinlich dadurch bedingt, dass die Partikel einer Größe eine Geschwindigkeitsverteilung endlicher Breite, mit Maximum bei v_p^{LS} , annehmen.

Diese experimentell bestimmte Unsicherheit der Flugzeitbestimmung von $\pm 113 \mu\text{s}$ kann dazu verwendet werden, die Unsicherheit des für einzelne Partikel bestimmten d_{va}^{LS} und d_{va}^{MS} zu berechnen; dies wurde im Rahmen dieser Arbeit entsprechend in Sparrow implementiert (Abschnitt C.1.2). Für Größenverteilungen, die durch die Summierung vieler Partikel entstehen, verringert sich die Gesamtunsicherheit der gemessenen Flugzeit der Partikel eines Größenbins mit n Partikeln um den Faktor $1/\sqrt{n}$, so dass bei einer genügend großen Anzahl an Partikeln die Unsicherheit durch die ungenaue Bestimmung des Startpunktes t_0^{LS} vernachlässigbar wird.

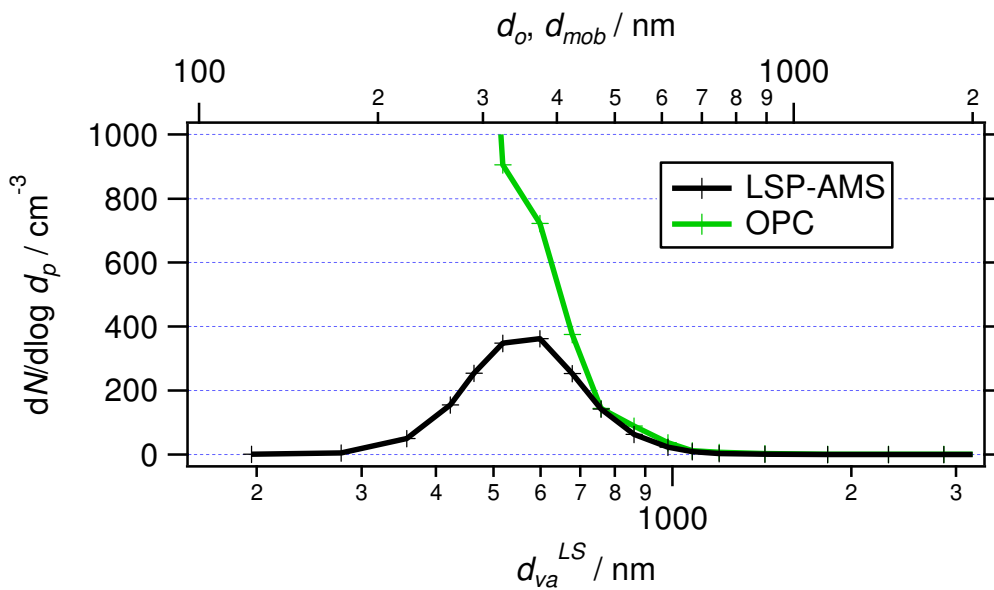


Abbildung 5.7: Vergleich der Größenverteilungen gemessen mit dem OPC (d_o) und dem AMS im LS-Modus (d_{va}^{LS}) in „Central Europe“ Luftmassen während der MEGAPOLI Sommerkampagne. Der gemessene d_{va}^{LS} wurde unter Annahme sphärischer Partikel einer mittleren Dichte von $1,6 \text{ g cm}^{-3}$ (berechnet aus der mittleren PM_{10} -Zusammensetzung aus BC, Nitrat, Sulfat und Organik während dieser Luftmasse) in den d_{mob} (obere Achse) umgerechnet.

Abbildung 5.7 zeigt die Anzahlgrößenverteilungen, welche aus den OPC-Messungen und den Messungen mit dem AMS im LS-Modus (d_{va}^{LS}) während Beprobung der „Central Europe“ Luftmassen der MEGAPOLI Sommerkampagne bestimmt wurden. Oberhalb von $d_{mob} = 400 \text{ nm}$ sind die Größenverteilungen gut vergleichbar. Dies ist konsistent mit der

Tatsache, dass ab dieser Partikelgröße ($d_{ve} = 400 \text{ nm}$) eine Detektionseffizienz von $\sim 100 \%$ gefunden wurde (Abb. 5.1). Diese sinkt bis 300 nm auf $\sim 0 \%$ ab, was die zunehmende Diskrepanz zwischen der OPC- und der AMS-Messung in diesem Bereich erklärt.

Unter 300 nm d_{mob} schließlich nimmt die mit dem AMS gemessene Anzahlkonzentration ab. Dass überhaupt noch Partikel in diesem Größenbereich detektiert werden (was aufgrund der verschwindend geringen Detektionseffizienz in diesem Größenbereich so nicht zu erwarten ist) liegt wahrscheinlich an der Tatsache, dass der berechnete d_{mob} in diesem Bereich nicht dem tatsächlichen beziehungsweise optischen Durchmesser entspricht. So wird zum Beispiel der d_{va} (und damit der berechnete d_{mob}) von Rußpartikeln aufgrund ihrer fraktalartigen Struktur zu kleineren Werten hin verschoben, als ihrer optischen Größe entspricht. Insgesamt gesehen scheint also die im Labor gemessene Detektionseffizienz auch für Messungen atmosphärischen Aerosols urbaner Umgebungen zu gelten.

Optischer Partikeldurchmesser:

Im Prinzip ist es mit der LSP möglich, neben dem aerodynamischen Durchmesser auch den optischen Durchmesser der einzelnen Partikel zu bestimmen, wie von Cross et al. (2007) demonstriert wurde. Hierbei wird nicht die Flugzeit zur Größenbestimmung verwendet, sondern die integrierte Signalintensität des Streulichtsignals eines einzelnen Partikels, welche anhand einer entsprechenden Kalibrationskurve in den optischen Durchmesser d_o umgerechnet werden kann.

Hierbei tritt allerdings bei hohen Signalintensitäten ein instrumentelles Problem auf (Abb. 5.8): beim Wechsel zwischen positivem und negativem Vorzeichen des Signals bleibt das gemessene Signal für einige Mikrosekunden auf 0 V , obwohl es weiter ansteigen müsste, und erreicht daher nicht den zu erwartenden maximalen Wert. Der genaue Grund hierfür ist nicht bekannt. Wahrscheinlich liegt ein Problem bei der Umwandlung des analogen in ein digitales Signal vor, da dieses Verhalten im analogen Signal, das mittels eines Oszilloskops verfolgt wurde, nicht gefunden werden konnte.

Um die Daten zu korrigieren, wurde der Sparrow-Algorithmus zur Integration der Signalintensität der Einzelpartikelsignale wie folgt abgeändert: Durch die beiden Punkte, an denen auf den beiden Flanken des Signals jeweils die Schwellwerte von fünfmal der Standardabweichung (σ) unterhalb von 0 V beziehungsweise oberhalb des Mittelwertes der Grundlinie (μ) überschritten werden, wurde jeweils eine Gerade gezogen (Abb. 5.8). Der Schnittpunkt dieser beiden Geraden wurde als Signalmaximum verwendet, die entsprechende

Fläche unterhalb dieser beiden Geraden (und oberhalb der Grundlinie) wurde als die Gesamt-Signalintensität verwendet.

Mit diesen korrigierten Werten ist prinzipiell eine Kalibration des Streulichtsignals zur Bestimmung des optischen Durchmessers möglich. Die Bestimmung des optischen Partikeldurchmessers anhand einer entsprechenden Kalibrationskurve wurde von Cross et al. (2007) bereits ausführlich diskutiert, die aus dem Vergleich zwischen optischem und aerodynamischem Durchmesser auf die Dichte der einzelnen Partikel schließen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der optische Partikeldurchmesser nicht verwendet, weshalb hier nicht näher auf diesen eingegangen werden soll. Für Details sei der Leser stattdessen auf (Cross et al., 2007) verwiesen.

In diesem Abschnitt wurde gezeigt, dass das LSP-AMS im Größenbereich maximaler Detektionseffizienz ($\geq 400 \text{ nm } d_{ve}$) in der Lage ist, Partikelanzahlkonzentrationen quantitativ zu messen. Im folgenden Abschnitt wird auf die massenspektrometrische Quantifizierung der Partikelmasse bei Einzelpartikelmessungen eingegangen.

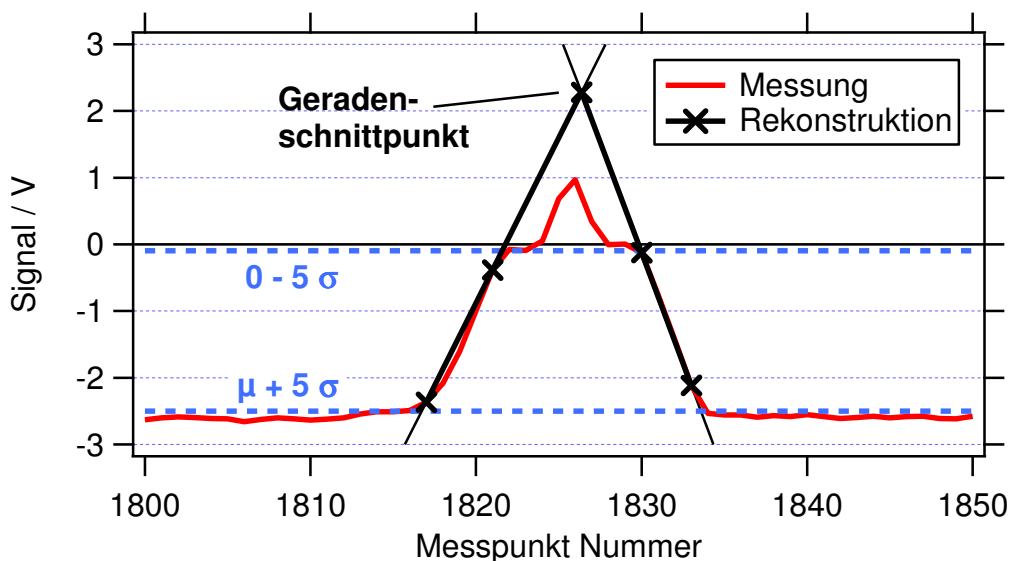


Abbildung 5.8: Beispiel für die Korrektur des Streulichtsignals. Die Messpunkte folgen in Schritten von $2 \mu\text{s}$ aufeinander.

5.2 Quantifizierung der Partikelmasse

In diesem Abschnitt wird zunächst untersucht, ob die Massenkonzentration, die aus dem detektierten Signal im Massenspektrometer bei den Einzelpartikelmessungen abgeleitet werden kann, übereinstimmt mit der Massenkonzentration, die im Ensemble-PToF-Modus gemessen wird. Anschließend wird beschrieben, wie Massenspektren der Einzelpartikel aus

dem Gesamtsignal des gesamten PToF-Zyklus extrahiert werden, und untersucht, inwieweit diese Spektren quantitative Informationen über das Ensemble von Einzelpartikeln geben können.

5.2.1 Vergleich der Massengrößenverteilungen aus Einzelpartikel- und Ensemblemessungen

In die Einzelpartikelanalysesoftware Sparrow ist bereits implementiert, dass eine Korrektur für den Ionen *duty cycle* durchgeführt wird (vgl. Abschnitt 2.2 und Gl. 2.3). Im Rahmen dieser Arbeit wurde zudem eingeführt, dass die gemessenen Signale aller Massenspektren eines Einzelpartikel-PToF-Zyklus mithilfe der *single ion area* (SI) gemäß Gl. 2.4 in eine Ionenanzahl umgerechnet werden, so dass nach der entsprechenden Umrechnung das Signal aller Massenspektren in der *duty cycle*-korrigierten Anzahl von Ionen je m/z vorliegt.

Diese können für ein Ensemble von Einzelpartikeln in eine sogenannte Nitrat-äquivalente Massenkonzentration M_{eq} umgerechnet werden, indem Gl. 2.5 mit einem RIE-Wert von 1 angewandt wird. Zum Vergleich mit den Ensemble-PToF-Daten wurden für jeden Größenkanal die Ionensignale aller Einzelpartikel-PToF-Zyklen eines längeren Zeitraums nach Anwendung der jeweiligen Speichereffizienz S_{Eff} aufaddiert und unter Berücksichtigung des *Chopper duty cycles* DC mittels der modifizierten Gl. 2.5 in Nitrat-äquivalente Massenkonzentrationen (in $\mu\text{g m}^{-3}$) umgerechnet:

$$M_{eq} = \frac{I_{Ionen} \cdot MW_{NO_3^-} \cdot 10^{12}}{Q \cdot t \cdot N_A \cdot IE_{NO_3^-} \cdot DC} \quad (5.6)$$

Dabei ist I_{Ionen} die Summe aller Ionen im Massenspektrum. Die Ensemble-PToF-Verteilungen werden ebenfalls nach Gl. 5.6 in M_{eq} umgerechnet. Hierbei ist $S_{Eff} = 1$, da im PToF-Modus über alle *Chopperzyklen* summiert wird.

Die zu den einzelnen Massenspektren gehörenden Flugzeiten können entsprechend der PToF-Kalibration in d_{va}^{MS} umgerechnet werden. So erhält man sowohl für die Ensemble- als auch für die Einzelpartikeldaten Massengrößenverteilungen der Form dM_{eq} über d_{va}^{MS} . Um die Grundlinie auf Null zu verschieben, wird diese anhand von Bereichen festgelegt, in denen kein Partikelsignal zu erwarten ist (Hings, 2006). Anschließend wurden die Verteilungen jeweils in $dM_{eq}/d\log d_p$ umgerechnet. Der Vergleich zwischen den so erhaltenen Größenverteilungen im Einzelpartikel- und Ensemblemodus für den Zeitraum der Messung von

„Central Europe“ Luftmassen während der MEGAPOLI Sommerkampagne ist in Abb. 5.9 gezeigt.

Wie in Abb. 5.9 zu sehen, stimmen die Messungen im Einzelpartikel- und Ensemblemodus im Bereich 100 %iger Detektionseffizienz (vgl. Abb. 5.1) gut überein. Für den Bereich von $d_{mob} < 439$ nm nimmt die im Einzelpartikelmodus gemessene Massenkonzentration gegenüber der im Ensemblemodus gemessenen ab, bis bei etwa 200 nm d_{mob} keine Partikel im Einzelpartikelmodus mehr detektiert werden. Die aus dem Verhältnis von Einzelpartikel- und Ensemblemodus-Größenverteilung berechnete Detektionseffizienz (Abb. 5.9) stimmt gut mit der aus Labormessungen erhaltenen Detektionseffizienz (Abb. 5.1) überein. Für Partikel kleiner als 300 nm d_{mob} ist bei den Außenluftmessungen im Gegensatz zu den Labormessungen noch ein Partikelsignal zu sehen; dies ist wahrscheinlich auf Effekte zurückzuführen, wie sie bereits in Abschnitt 5.1.2 im Zusammenhang mit der Anzahlgrößenverteilung besprochen wurden.

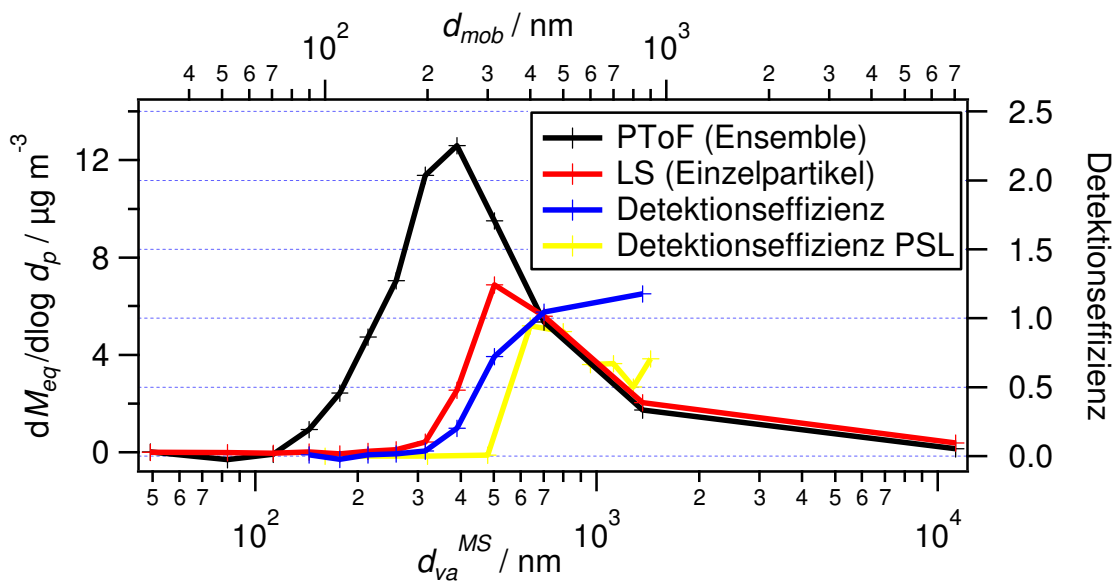


Abbildung 5.9: Vergleich der Massengrößenverteilungen $dM_{eq}/d\log d_p$ gemessen in Ensemble- und Einzelpartikelmodus. Der d_{va}^{MS} (untere Achse) wurde umgerechnet in den d_{mob} (obere Achse) unter Annahme einer mittleren Dichte von $1,6 \text{ g cm}^{-3}$ (aus AMS-Messungen des entsprechenden Zeitraumes) sowie sphärischer Partikel. Die gezeigte Detektionseffizienz wurde berechnet, indem die beiden Kurven durcheinander dividiert wurden (Einzelpartikel- geteilt durch Ensemble-PToF-Verteilung). Dargestellt auf der x-Achse von d_{mob} ($\approx d_{ve}$ für PSL-Partikel) ist außerdem die Detektionseffizienz, die in Labormessungen mit PSL-Partikeln bestimmt wurde (vgl. Abb. 5.1). Das Partikelsignal oberhalb 1000 nm ist wahrscheinlich insbesondere auf verzögert verdampfende Partikel zurückzuführen (vgl. auch Abb. 5.10 und Abschnitt 5.2.2).

Dieser Vergleich zeigt, dass das mit der LSP ausgestattete AMS prinzipiell in der Lage ist, im Größenbereich 100 %iger Detektionseffizienz quantitative Massenkonzentrationen aus Einzelpartikelmessungen zu erhalten. Auf den gesamten Größenbereich der AMS-Messung bezogen ergibt sich für das gezeigte Beispiel ein Masseanteil von etwa 54 %, der vom Einzelpartikelmodus im Vergleich zum Ensemblemodus „abgedeckt“ wird. Dieser Anteil kann jedoch stark variieren, je nachdem, wie die Größenverteilung zum Zeitpunkt der Messung aussieht. So wurde zum Beispiel für die Mittelung über die gesamte MEGAPOLI Sommerkampagne gefunden, dass lediglich etwa 25 % der im Ensemblemodus gemessenen Gesamtmassenkonzentration im Einzelpartikelmodus gefunden wurde. Dies ist auf die bereits in Abschnitt 4.3.2 besprochenen Unterschiede in den Größenverteilungen für die verschiedenen Luftmassen zurückzuführen, durch welche ein geringerer Anteil aller Partikel im Bereich maximaler Detektionseffizienz der LSP liegen kann.

5.2.2 Integration der Einzelpartikelmassenspektren

Bestimmung des Integrationsbereiches:

Um das Massenspektrum jedes einzelnen Partikels zu extrahieren, wird in Sparrow für jeden PToF-Zyklus jeweils das Maximum in $TIC_{\text{noise-reduced}}$ bestimmt (vgl. Anhang C, Abschnitt C.1.2) und von diesem ausgehend der Integrationsbereich festgelegt, das heißt bestimmt über welche der Massenspektren des PToF-Zyklus summiert wird. In Sparrow war hierfür ein Bereich von ± 2 Massenspektren um das Maximum fix definiert; dieser Bereich ist jedoch für viele Partikelsignale ungenügend, insbesondere aufgrund des langen *tailings* vieler Signale.

Daher wurde der Algorithmus dahingehend modifiziert, dass für jedes einzelne Partikel die Integrationsbreite individuell bestimmt wird. Dies geschieht folgendermaßen: vom Maximum in $TIC_{\text{noise-reduced}}$ ausgehend wird nach links und rechts der Integrationsbereich so lange erweitert, bis jeweils ein bestimmter Schwellwert unterschritten wird, der das Erreichen der Grundlinie signalisiert. Dieser Schwellwert wird für jedes einzelne Partikel bestimmt, indem für die vom Benutzer als Grundlinie ausgewählten Bereiche die mittlere Standardabweichung (σ) des Signals von $TIC_{\text{noise-reduced}}$ berechnet und diese mit (üblicherweise) drei multipliziert wird (vgl. Anhang C, Abschnitt C.1.2).

Auch der mit diesem modifizierten Algorithmus bestimmte Integrationsbereich wird grundsätzlich „zu klein“ sein, da Massenspektren mit I_{Ionen} unterhalb eines gewissen Schwellwerts nicht mit aufsummiert werden. Die daraus resultierende Unterschätzung kann

anhand der mittleren Signalform von Partikelverdampfungsereignissen quantifiziert werden, die aus der Mittelung des Signals mehrerer Einzelpartikel gebildet wird (Abb. 5.10). Unter Verwendung des mittleren Schwellwerts der Einzelpartikel (Schwellwerte jeweils berechnet wie oben beschrieben) kann der Integrationsbereich analog der Vorgehensweise für die Einzelpartikel festgelegt werden. Durch Vergleich der Signalsumme aus diesem Integrationsbereich und aus der tatsächlichen Signalsumme zeigt sich, dass im Mittel etwa 80 % des Gesamt-Partikelsignals innerhalb der wie beschrieben festgelegten Integrationsgrenzen liegt.

Selektion der für die weitere Analyse geeigneten Einzelpartikelereignisse:

Nach der Integration des Partikelsignals liegt für jedes Partikel der d_{va}^{LS} , der d_{va}^{MS} , und ein Massenspektrum vor (lediglich für Partikel, für die der Integrationsbereich kleiner als ein einstellbarer Wert – meist zwei – ist, wird kein Massenspektrum gespeichert; vgl. Anhang C, Abschnitt C.1.2). Zur weiteren Analyse sollen nur die Partikel selektiert werden, deren Massenspektren ein hierfür ausreichendes Signal enthalten. Dies erfolgt in mehreren Schritten, die zum Großteil aus dem Algorithmus von Sparrow übernommen wurden und die im Detail in Anhang C (Abschnitt C.1.3) beschrieben sind.

Zunächst werden alle Partikel aussortiert, deren Streulichtsignal fragwürdig scheint, weil es entweder nicht der erwarteten Form entspricht (zu breites Signal), oder weil es zu einem unerwarteten Zeitpunkt kommt (weit entfernt vom Maximum der Verteilung aller detektierten Streulichtsignale). Im Falle der „Central Europe“ Luftmassen der MEGAPOLI Sommerkampagne waren dies 0,4 % (166 Partikel) aller 40.104 detektierten Ereignisse.

Desweiteren werden alle Einzelpartikel aussortiert, bei denen der Verdacht besteht, dass mehr als ein Partikel im LS/Chopperzyklus detektiert wurde (*coincident*). Der Algorithmus ist hier sehr rigide und entfernt auch Signale, die möglicherweise auch von nur einem Partikel stammen könnten (das heißt, bei denen die detektierten Maxima sehr nahe beieinander liegen). Dennoch wurden für das genannte Beispiel lediglich 6,0 % (2.419 Partikel) aller Ereignisse als *coincident* aussortiert.

Zuletzt schließlich werden alle Ereignisse aussortiert, für die innerhalb des Integrationsbereichs kein Massenspektrum mit ausreichend Signal gefunden wurde (*empty*). Dies sind zum einen alle Partikel, für die aufgrund des zu kleinen Integrationsbereichs kein Massenspektrum integriert wurde (s.o.; in diesem Beispiel 13.518 Partikel oder 33,7 %), zum anderen solche Partikel, bei denen die aus dem Maximum in $TIC_{\text{noise-reduced}}$ berechnete Flugzeit nicht mit der aus der Messung des Streulichtsignals erwarteten Flugzeit im Rahmen einer gewissen Unsicherheit übereinstimmt, wodurch im genannten Beispiel weitere 10.045 Partikel (25,0 %)

aussortiert wurden. Sowohl ein ungenügender Integrationsbereich, als auch unvereinbare Flugzeiten deuten darauf hin, dass das in $TIC_{\text{noise-reduced}}$ gefundene Maximum nicht einem tatsächlichen Partikelsignal, sondern einem zufälligen, durch Rauschen verursachten Signal entspricht. Unvereinbare Flugzeiten können zudem durch verzögerte Verdampfung von Partikeln hervorgerufen sein. Zuletzt werden schließlich alle Partikel als *empty* aussortiert, die unzureichendes Partikelsignal im Massenspektrum aufweisen.

Alles in allem wurden in diesem Beispiel 30.947 oder 77,2 % aller 40.104 Partikel vor der weiteren Analyse aussortiert.

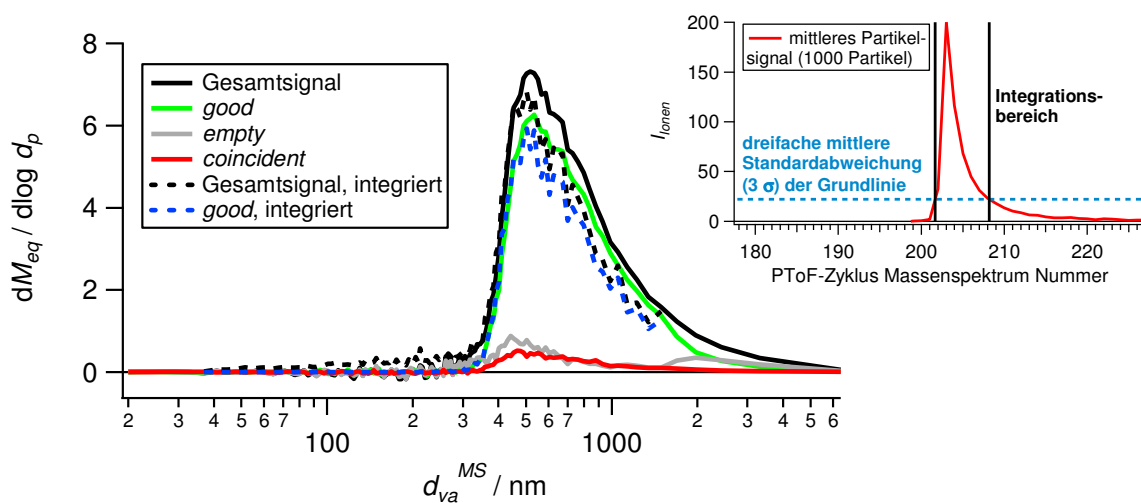


Abbildung 5.10: Einzelpartikel-Massengrößenverteilungen der verschiedenen Klassen (Gesamtsumme, *good*, *empty*, *coincident*) sowie die aus den integrierten Massenspektren erhaltenen Massengrößenverteilungen (Gesamt, *good*). Kleine Graphik: Festlegung des Integrationsbereiches, gezeigt für das mittlere Partikelsignal von 1000 Partikeln (auf ein gemeinsames Maximum verschoben) und den Mittelwert der entsprechenden Schwellwerte (blaue, gestrichelte Linie).

Es verbleiben nur 22,8 % als *good* klassifizierte Partikel, welche jedoch einen Großteil des beobachteten Partikelsignals enthalten: In Abb. 5.10 sind die aufsummierten PToF-Zyklen der Klassen *good*, *empty* und *coincident* sowie die Summe daraus (Gesamtsignal) gezeigt. Die als *good* klassifizierten Partikel repräsentieren 80,9 % des Gesamtsignals, *coincident* 6,2 %, und *empty* 12,8 %. Die als *good* klassifizierten, für eine Analyse verbleibenden Partikel repräsentieren also den Großteil der gemessenen Masse, obwohl sie nur einen geringen Anteil aller detektierten Ereignisse ausmachen. Der vergleichsweise hohe Masseanteil der *empty* Partikel ist insbesondere darauf zurückzuführen, dass das Partikelsignal stark verzögerter Verdampfung hierin enthalten ist, welche einen hohen Masseanteil bei Partikeln größer 1 μm beiträgt. Alles in allem zeigt dieser Vergleich, dass das Aussortieren von Partikeln, die kein

für die Analyse brauchbares Massenspektrum liefern, gut funktioniert und hierdurch nur wenig Information verloren geht. Durch einen wie hier beschriebenen Vergleich kann die beim Selektieren „verlorene“ Partikelmasse, falls nötig, durch eine entsprechende Skalierung (in diesem Fall $1/0,809$) der Masse der als *good* klassifizierten Partikeln berücksichtigt werden.

Aus dem Gesamtionensignal in den so gefundenen Einzelpartikelmassenspektren und der zugehörigen Partikeldurchmesser d_{va}^{MS} kann ebenfalls eine Verteilung $dM_{eq}/d\log d_p$ berechnet werden (Abb. 5.10, für alle integrierten Massenspektren und nur die der als *good* klassifizierten). Der jeweilige Vergleich mit den aus den Einzelpartikel-PToF-Zyklen bestimmten $dM_{eq}/d\log d_p$ des Gesamtsignals beziehungsweise der als *good* klassifizierten Partikel zeigt, dass für beide in diesem Beispiel etwa 80 % der Gesamtmassenkonzentration in den integrierten Partikelmassenspektren enthalten sind (enthaltene Partikelmassenkonzentration in den integrierten Partikelmassenspektren: 82 % bei Betrachtung der Gesamtmassenkonzentration, 80 % bei Betrachtung der Massenkonzentration der als *good* klassifizierten Partikel). Dies stimmt, wie erwartet, mit den oben gefundenen Ergebnissen zum Einfluss des Integrationsbereichs überein.

Insgesamt werden im genannten Beispiel von der in den PToF-Zyklen enthaltenen Gesamtmassenkonzentration (schwarze durchgezogene Linie in Abb. 5.10) 65 % in den integrierten Massenspektren der als *good* klassifizierten Partikel erhalten (blau gestrichelte Linie in Abb. 5.10). Wenn aus den integrierten Einzelpartikelmassenspektren auf die gemessene Gesamtmassenkonzentration im LS-Modus geschlossen werden soll, muss also entsprechend mit dem Kehrwert dieses Wertes multipliziert werden.

5.2.3 Collection efficiency und Vergleichbarkeit zum Ensemblemodus

Aus den Messungen im LS-Modus kann der CE-Wert wie folgt abgeschätzt werden: Aus der gemessenen Anzahlgrößenverteilung (aus der Anzahl der mit der LSP detektierten Partikel und dem entsprechenden d_{va}^{LS} berechnet) kann die Massengrößenverteilung $dM_{eq}/d\log d_p$ unter Annahme sphärischer Partikel einer mittleren Dichte ρ sowie eines mittleren Wertes für den RIE (RIE_{avg}) und für $Scale_{PToFtoMS}$ ($Scale_{PToFtoMS,avg}$) (zu letzterem vgl. Abschnitt 2.2; jeweils berechnet aus der im entsprechenden Zeitraum gemessenen Zusammensetzung der Partikel) berechnet werden:

$$\frac{dM_{eq}}{d \log d_p} = \frac{dN}{d \log d_p} \cdot \frac{\rho \cdot \left(\frac{d_{va}^{LS}}{\rho}\right)^3 \cdot \pi \cdot RIE_{avg}}{6 \cdot Scale_{PToFtoMS,avg}} \quad (5.7)$$

Dies ist die aufgrund der Partikelanzahlverteilung theoretisch zu erwartende Massengrößenverteilung, wenn davon ausgegangen wird, dass jedes von der LSP detektierte Partikel vollständig verdampft und ionisiert wird. Die tatsächlich gemessene Massengrößenverteilung kann berechnet werden aus dem Gesamtsignal der jeweils integrierten Massenspektren über alle Einzelpartikel und deren Größe d_{va}^{LS} . Dabei muss noch der Signalverlust aufgrund des begrenzten Integrationsbereichs (im Fall von „*Central Europe*“ Luftmassen der MEGAPOLI Sommerkampagne, die hier betrachtet werden, ein Faktor von 1/0,8, s.o.) berücksichtigt werden.

Aus dem Vergleich der beiden Größenverteilungen (Abb. 5.11) ergibt sich, dass in diesem Fall etwa 58 % (aus dem Verhältnis der entsprechenden Gesamtmassenkonzentrationen) der erwarteten Masse tatsächlich gemessen werden. Dies ist in Übereinstimmung mit dem für den Ensemblemodus aus Vergleich mit externen Messungen angenommenen CE-Wert von 0,5. Dies zeigt, dass die Messungen mit der LSP geeignet sind, einen weiteren Hinweis auf den anzuwendenden CE-Wert zu geben. Jedoch ist dies nur möglich für längere Mittelungszeiträume mit ausreichend guter Zählstatistik; eine *on-line* Messung des CE-Wertes mit guter Zeitauflösung (< 1 h) scheint nicht möglich. Auch reichen die aus den Einzelpartikelmessungen zu gewinnenden Daten nicht aus, um festzustellen, ob die *collection efficiency* zustande kommt, weil nur jedes zweite Partikel ein Massenspektrum liefert (vollständiges Abprallen am Verdampfer), oder daher, dass für alle oder viele Partikel nur ein Bruchteil der erwarteten Partikelmasse tatsächlich detektiert wird (unvollständiges Verdampfen der Partikel).

Aus Abb. 5.11 ist zudem erkennbar, dass die *collection efficiency* für zunehmende Partikelgrößen geringer wird: oberhalb von 1000 nm wird nur noch ein Bruchteil der erwarteten Partikelmasse auch tatsächlich gemessen. Dies kann insbesondere auf das stärkere Abprallen größerer Partikel am Verdampfer zurückgeführt werden (Hinds, 1999). Aufgrund der geringen Anzahl großer Partikel tragen diese jedoch kaum zum mittleren CE-Wert bei; für episodische Ereignisse während Außenluftmessungen könnte eine Veränderung des CE-Wertes aufgrund einer sich ändernden durchschnittlichen Partikelgröße jedoch relevant werden.

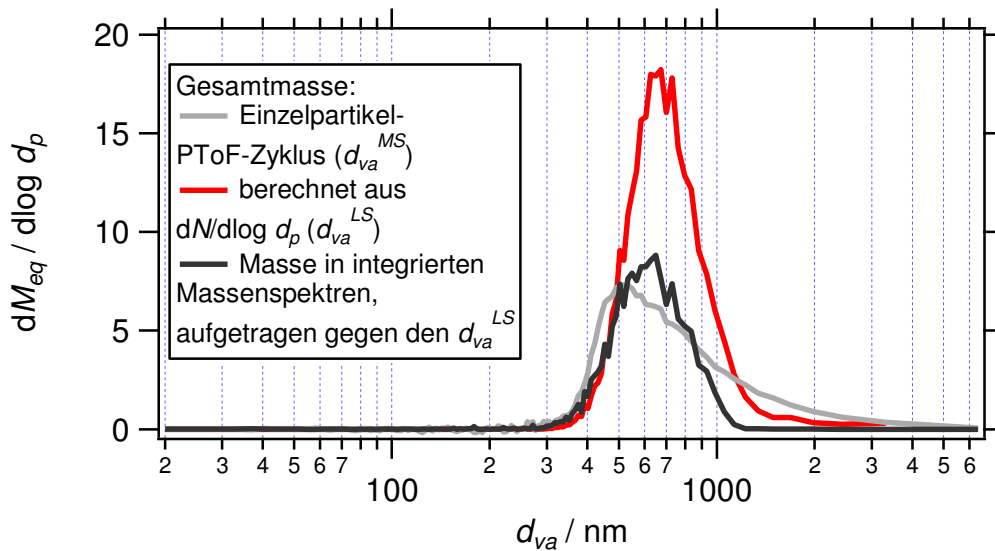


Abbildung 5.11: Vergleich der aus $dN/d\log d_p$ berechneten und der gemessenen Massengrößenverteilung (gemittelt für „Central Europe“ Luftmassen der MEGAPOLI Sommerkampagne, jeweils aufgetragen gegen den d_{va}^{LS}). Der gezeigte „PToF-Zyklus“ ($dM_{eq}/d\log d_p$ berechnet aus den Einzelpartikel-PToF-Zyklen) entspricht der Kurve des „Gesamtsignals“ in Abb. 5.10, aufgetragen gegen den d_{va}^{MS} .

Wie aus dem Vergleich der aus den gemessenen Einzelpartikel-PToF-Zyklen mit der aus den integrierten Massenspektren und dem d_{va}^{LS} berechneten Massengrößenverteilungen zu sehen ist (Abb. 5.11), ist die gemessene Einzelpartikel-PToF-Verteilung einer starken Verbreiterung und einem starken *tailing* aufgrund langsamer Verdampfung unterworfen. Auch das Maximum der Verteilung kann verschoben sein. Im untersuchten Fall ist das Maximum der aus den PToF-Zyklen berechneten Massenverteilung zu einem kleineren Durchmesser hin verschoben, als aus den LS-Messungen erwartet, was damit erklärt werden kann, dass die in der Außenluft gemessenen Partikel schneller verdampfen als die schwer verdampfbaren PSL-Partikel, die zur Kalibration verwendet wurden. Die aus der Geschwindigkeit der Partikel und der PSL-Kalibrationskurve berechneten Durchmesser der schneller verdampfbaren Partikel sind dadurch zu systematisch kleineren Durchmessern verschoben, als ihrem eigentlichen Durchmesser (der aus den LS-Messungen erwartet wurde) entspricht.

Das *tailing* wird zum einen verursacht durch das tatsächliche *tailing* der Partikelsignale (Abschnitt 5.2.2), und zum anderen durch verzögerte Verdampfung einiger Partikel. Prinzipiell sollte die Signalform der Ensemble-PToF-Verteilungen mit dem in den Einzelpartikelmessungen beobachteten *tailing* korrigiert werden können. Durch den letztgenannten Einfluss der verzögerten Verdampfung einiger Partikel ist dies jedoch schwierig, da dieser Beitrag schwer zu quantifizieren ist und je nach Partikelzusammensetzung wahrscheinlich stark variieren kann. Der Vergleich zeigt jedoch, dass bei der Interpretation von Ensemble-

PToF-Verteilungen Vorsicht geboten ist. So kann es nicht nur zu einer Verbreiterung des Partikelsignals aufgrund verzögerter Verdampfung kommen, welche zum Beispiel das Vorhandensein von Partikeln bei sehr großen Partikeldurchmessern vortäuschen kann (vgl. Abb. 5.11). Zusätzlich kann es auch zu einer Verschiebung des Maximums der Größenverteilung aufgrund unterschiedlich schneller Verdampfung verschiedener Partikeltypen verglichen mit den zur Kalibration verwendeten Partikeln kommen, wie ebenfalls in Abb. 5.11 zu sehen.

Um die Messungen der Einzelpartikel in eine mit dem Ensemble-MS-Modus vergleichbare Massenkonzentration umzuwandeln, sind (neben den üblichen Korrekturen über CE- und RIE-Werte etc.) also mehrere Skalierungen nötig:

- Berücksichtigung der Speichereffizienz;
- eine Skalierung des LS- auf den PToF-Modus, um für die Detektionseffizienz der LSP zu korrigieren;
- eine Skalierung aufgrund des begrenzten Integrationsbereiches;
- wenn nur die als *good* klassifizierten Massenspektren verwendet werden, eine Skalierung dieser auf die in allen Massenspektren enthaltene Partikelmasse;
- und die Skalierung des PToF- auf den MS-Modus, welche für langsam verdampfende Partikel (oder Partikelbestandteile), die im PToF- und LS-Modus lediglich zu einer Erhöhung des Instrumentenhintergrundes führen, korrigiert.

All diese Skalierungen gelten nur für den jeweiligen Mittelungszeitraum; einzelne Messpunkte in Zeitreihen, die mittels der mittleren Skalierungsfaktoren korrigiert wurden, können die tatsächlichen Massenkonzentrationen stark über- oder unterschätzen, wenn die entsprechenden Faktoren stark variieren.

All dies zeigt, dass der Einzelpartikelmodus nicht geeignet ist, den MS-Modus zu ersetzen. Stattdessen ist er eher als eine den Ensemble-Modi komplementäre Methode geeignet, um weitergehende Informationen zum Beispiel über den Mischungszustand einzelner Partikel zu erhalten (Abschnitt 5.4). Die oben besprochenen Vergleiche sind jedoch prinzipiell für jeden Datensatz anwendbar, um die Einzelpartikelmodi zu validieren und einen Eindruck davon zu bekommen, inwieweit die aus diesen Daten gewonnenen Erkenntnisse aus dem entsprechenden Datensatz auf die Ensemble-Daten verallgemeinerbar sind. Die Messungen im Einzelpartikelmodus sind somit durchaus quantitativ, insofern die Abweichungen zum Ensemblemodus verstanden und erklärt werden können.

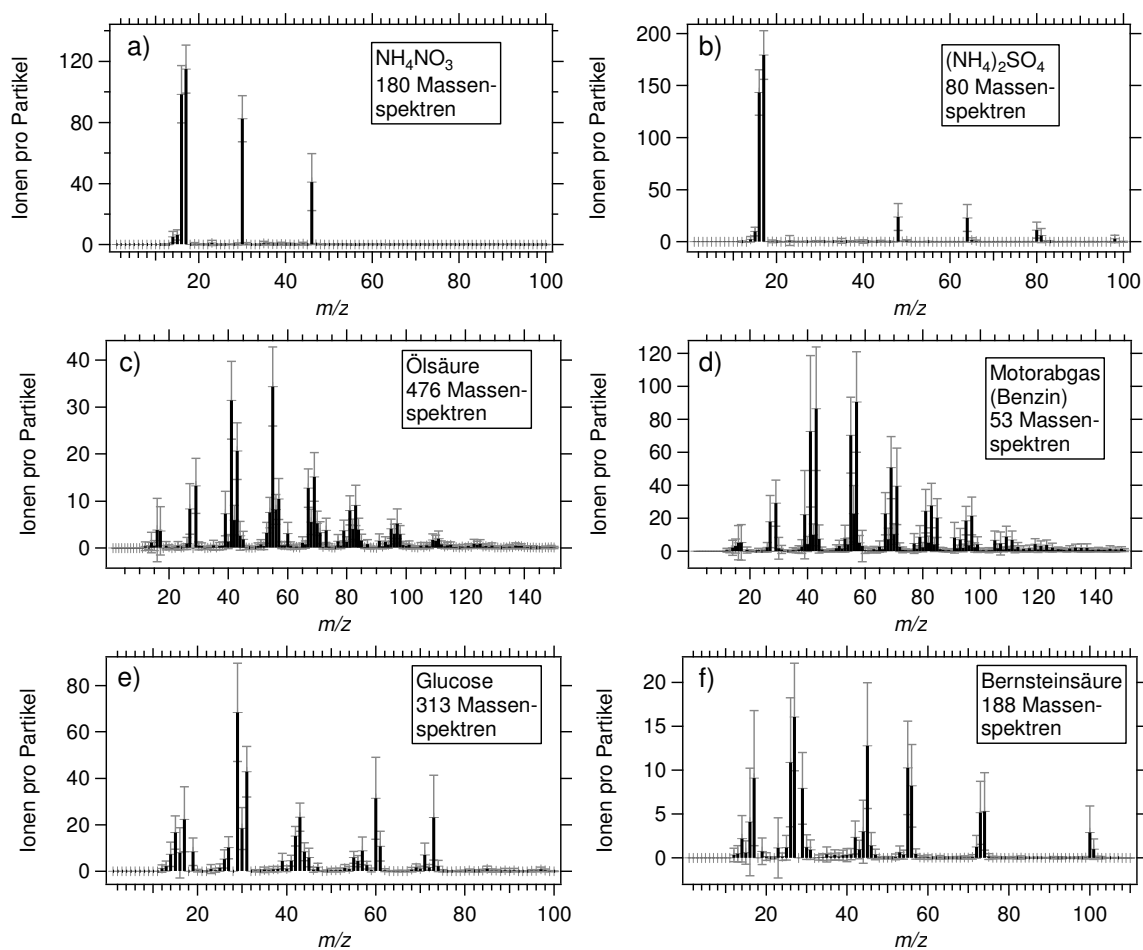


Abbildung 5.12: Mittlere Einzelpartikelmassenspektren von a) NH_4NO_3 , b) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, c) Ölsäure, d) Abgas eines Benzinmotors, e) Glucose, f) Bernsteinsäure. Gezeigt sind zudem die wie im Text beschriebenen berechneten Standardabweichungen der Signale an den einzelnen m/z . Alle analysierten Partikel außer denen des Motorabgases (polydispers) waren jeweils monodispers bei $400 \text{ nm } d_{\text{mob}}$.

5.3 Variabilität der Massenspektren

Nachdem im vorigen Abschnitt darauf eingegangen wurde, inwieweit die aus den Einzelpartikelmessungen berechneten mittleren Massenkonzentrationen mit denen aus dem Ensemblemodus erhaltenen vergleichbar sind, wird in diesem Abschnitt die Variabilität der Einzelpartikelmassenspektren untersucht (einige weitere Aspekte zu diesem Thema sind außerdem in Abschnitt 5.5.2 zu finden).

Hierzu wurden die in Laborexperimenten gewonnenen Einzelpartikelmassenspektren verschiedener Partikeltypen (Ammoniumnitrat und -sulfat, Ölsäure, Glucose, Bernsteinsäure und Partikel aus dem Abgas eines benzinbetriebenen Motors) verwendet (vgl. Abschnitt 3.1), die wie in Abschnitt 5.2.2 beschrieben aus den Einzelpartikeldaten extrahiert wurden. Die Massenspektren wurden jeweils gemittelt und ihre Standardabweichung berechnet. Letztere

wurde berechnet aus den auf ein Gesamtsignal von einem Ion normierten Einzelpartikelmassenspektren, deren Standardabweichung wieder in Ionen umgerechnet wurden (Abb. 5.12). Dadurch sollte nur die Variation des relativen Beitrags der Signalintensitäten in die Standardabweichung eingehen, und Veränderungen der Gesamt-Signalintensität zwischen verschiedenen Einzelpartikelmassenspektren keine Rolle spielen. Abbildung 5.13 zeigt diese absoluten Standardabweichungen aufgetragen gegen die mittlere Signalintensität beim jeweiligen m/z für die verschiedenen gemessenen Substanzen.

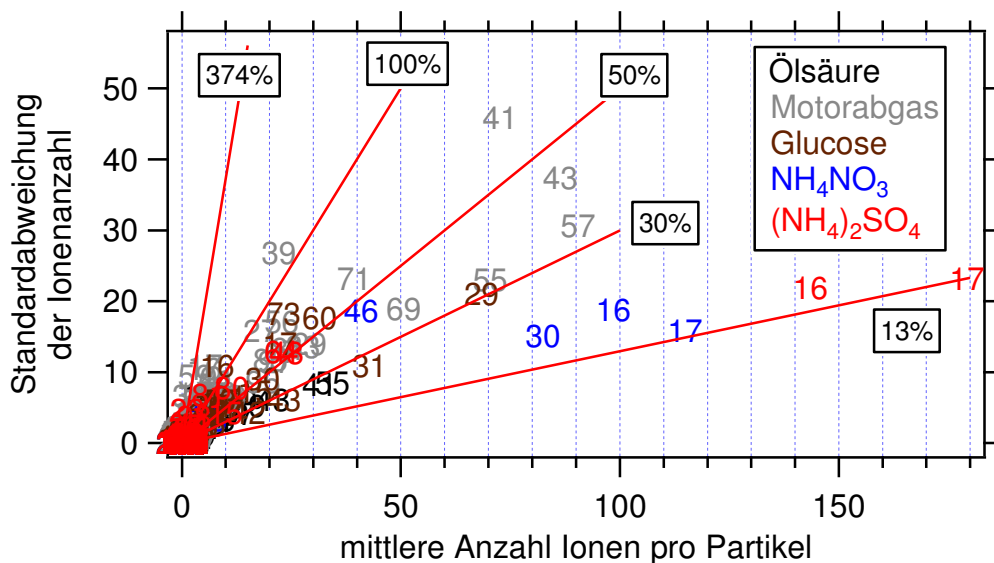


Abbildung 5.13: Standardabweichung der Signalintensität (in Ionen) bei einzelnen m/z aufgetragen gegen das jeweils gemessene mittlere Ionensignal für Ölsäure, Motorabgase, Glucose, Ammoniumnitrat und -sulfat. Die Zahlen repräsentieren das jeweilige m/z ; die Geraden markieren verschiedene relative Standardabweichungen.

Die relative Standardabweichung (also die Standardabweichung dividiert durch die mittlere Anzahl Ionen pro Partikel) variiert zwischen 13 und 374 % für die gezeigten Massenspektren, wobei die höchsten Variationen nur für im Mittel sehr schwache Massenlinien (weniger als zehn Ionen pro Partikel) zu finden sind, wie es aufgrund des SNR zu erwarten ist. Die An- oder Abwesenheit eines einzelnen Signals mit weniger als zehn Ionen kann also nicht allein als sicherer Hinweis auf eine bestimmte chemische Substanz gewertet werden.

Für Signalintensitäten von mehr als zehn Ionen pro Partikel ist die relative Standardabweichung im Allgemeinen kleiner als 100 %, das heißt bei diesen m/z sind (bei ausreichender Partikelgröße) Signale in allen Einzelpartikelmassenspektren einer bestimmten Substanz zu erwarten. Erst bei sehr großen Signalintensitäten von 50 Ionen und mehr je Partikel fällt die relative Standardabweichung auf unter 30 % ab. Die typische Variabilität der Signale bei m/z „mittlerer“ Signalintensität (10 - 50 Ionen pro Partikel) liegt also zwischen 30 und 100 %. Die geringere Variabilität bei höherer Signalintensität bedeutet, dass, bei gleicher

Gesamtsignalintensität, die über alle m/z gemittelte Variation höher ist für Substanzen, die sehr viele verschiedene Molekülfragmente unterschiedlicher m/z produzieren (zum Beispiel organische Substanzen) als für Substanzen, die nur wenige Massenlinien in ihrem Spektrum aufweisen (wie zum Beispiel Ammoniumnitrat).

Die hohe Variabilität bedeutet auch, dass in Einzelpartikelmassenspektren relative Signalintensitäten (wie zum Beispiel die von m/z 55 und 57 im Massenspektrum der Motorabgase) nur eine bedingte Aussagekraft haben und zwischen verschiedenen Einzelpartikelmassenspektren stark variieren können. Um Partikel anhand solcher kleiner Unterschiede voneinander unterscheiden zu können, sollten also immer mehrere charakteristische Eigenschaften der entsprechenden Massenspektren herangezogen werden.

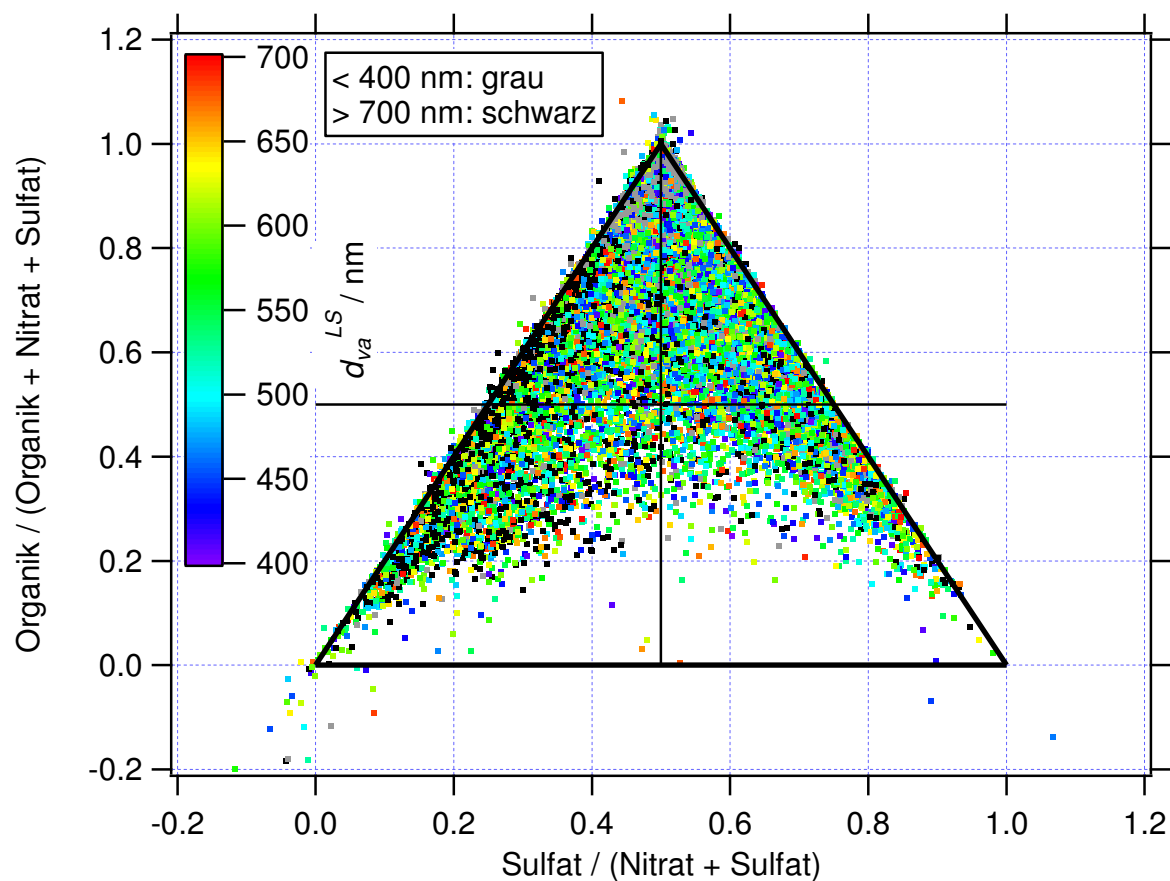


Abbildung 5.14: Mischungszustand der während der MEGAPOLI Sommerkampagne gemessenen Einzelpartikel. Aufgetragen ist der relative Anteil der Ionen bei den Organik zugeordneten Massenlinien gegen den Anteil der Sulfationen an denen der Summe von Nitrat und Sulfat. Die Farbgebung spiegelt den jeweiligen d_{va}^{LS} wider.

5.4 Abschätzung des Mischungszustandes von Partikeln

Die Stärke der Einzelpartikelmessungen mit dem AMS liegt darin, dass hiermit, im Gegensatz zu den Ensemblemessungen, direkte Aussagen über den Mischungszustand der einzelnen Partikel möglich sind. Ein erster Eindruck dieses Mischungszustandes ist sehr einfach anhand eines wie in Abb. 5.14 für die MEGAPOLI Sommerkampagne gezeigten Dreiecksdiagramms zu erhalten. Dieses wird berechnet, indem für jedes Einzelpartikelmassenspektrum über die Ionenanzahl auf den Haupt-Massenlinien von Nitrat (m/z 30 und 46) beziehungsweise Sulfat (m/z 48, 64, 80, 81 und 98) summiert wird. Die Organik-Ionenanzahl wird dann als Differenz aller Ionen und derer von Nitrat und Sulfat angenommen. Dabei werden die Ionen bei m/z 16, 17, 18, 28 und 32 aufgrund des großen Einflusses von Ammonium beziehungsweise des Gasphasenhintergrundes (Wasser, Stickstoff, Sauerstoff) nicht berücksichtigt. In diesem Fall wurde Chlorid nicht eigens entfernt, da dessen mittlere Massenkonzentration während der MEGAPOLI Sommerkampagne vernachlässigbar war (vgl. Abschnitt 4.6); für andere Datensätze muss es gegebenenfalls gesondert berücksichtigt werden.

Aus der Auftragung des relativen Organik-Anteils (an Nitrat, Sulfat und Organik) gegen den relativen Sulfat-Anteil (an Sulfat und Nitrat) für jedes einzelne Partikel erhält man ein wie in Abb. 5.14 gezeigtes Dreiecksdiagramm. Dabei ist zu beachten, dass dieses nicht den Masseanteil der entsprechenden Spezies an der Partikel-Gesamtmasse angibt, da keine substanzabhängige Korrektur angewandt wird, sondern lediglich den relativen Anteil der Ionen pro Partikel verschiedener Substanzen. Eine substanzabhängige Korrektur wäre nur bei Verwendung der exakten Ionenanzahlen der Substanzen (statt der vereinfachten Auswahl von Haupt-Massenlinien), wie sie mit dem in Abschnitt 5.5.4 vorgestellten Algorithmus bestimmt werden können, sinnvoll.

Anhand dieses Dreiecksdiagramms können dennoch bereits einige erste Aussagen über den Mischungszustand der Partikel getroffen werden. So existieren in diesem Fall (MEGAPOLI Sommerkampagne) scheinbar keine Partikel, die nicht mindestens etwa 20 % (bezogen auf die Anteile der gemessenen Ionen) Organik enthalten. Jedoch wurde auch für reine Ammoniumsulfatpartikel, die im Labor gemessen wurden, ein solcher „Organikanteil“ von etwa 20 % gefunden, der allein auf Rauschen zurückging. Der Mischungsgrad zwischen Nitrat und Sulfat verläuft ebenfalls graduell, wobei hier Partikel existieren, die nur die eine oder die andere anorganische Substanz in signifikantem Anteil enthalten (nahe am rechten oder linken Rand des Diagramms).

Zudem sind deutliche Unterschiede in den typischen Partikeldurchmessern zu sehen: so werden für die Partikel, die nur oder zumindest überwiegend Organik enthalten (oben im Diagramm), sehr viel häufiger Durchmesser von unter 400 nm d_{va}^{LS} gefunden, als für die Partikel, die aus einer internen Mischung aus Nitrat, Sulfat und Organik bestehen. Dies ist in Übereinstimmung mit den in Abschnitt 4.3.2 gezogenen Schlüssen aus den Ensemble-Größenverteilungen, dass die bei kleineren Durchmessern gefundene Organik zum Teil aus extern gemischten, frisch emittierten Partikeln primärer Emissionen stammt, während es sich bei den größeren Partikeln vorwiegend um stärker gealterte, intern mit Nitrat und Sulfat gemischte Aerosolpartikel handelt. Zudem werden die größten Partikeldurchmesser (> 700 nm d_{va}^{LS}) vor allem bei stark nitrathaltigen Partikeln (linker Rand) gefunden. Dies passt zusammen mit der in Abschnitt 4.3.1 gefundenen Tatsache, dass Nitrat zwischen der Gas- und der Partikelphase partitioniert und so auf bereits existierende Partikel aufkondensieren kann, wodurch deren Durchmesser signifikant zunimmt. Diese Umpartitionierung des Nitrats wird in Abschnitt 5.6 noch ausführlicher untersucht.

Durch Mittelung der Massenspektren mit einem Organik-Anteil von über beziehungsweise unter 80 % (bezogen auf die gemessenen Ionen; festgelegt anhand Abb. 5.14) kann untersucht werden, ob sich die Organik-Massenspektren dieser beiden Partikelklassen signifikant voneinander unterscheiden. Tatsächlich sind deutliche Unterschiede in den Organik-Massenspektren zu erkennen (Abb. 5.15), was ein direkter Beweis dafür ist, dass die intern aus Anorganik und Organik gemischten Partikel eine andere chemische Zusammensetzung der Organik aufweisen als die extern gemischten, reinen Organikpartikel. Ein solch direkter, eindeutiger Beweis ist aus Ensemblemessungen nicht möglich.

Ein Vergleich dieser beiden Typen mittlerer Massenspektren mit den mittleren Massenspektren von HOA und OOA der PMF-Analyse der mit diesem AMS während der MEGAPOLI Sommerkampagne gewonnenen Ensembledaten (Abschnitt 4.2) zeigt, dass das Massenspektrum der „reinen“ Organikpartikel dem von HOA sehr ähnelt (lineare Korrelation der auf das höchste Signal normierten Massenspektren der Einzelpartikel- vs. Ensemblemessungen durch den Ursprung, ohne Berücksichtigung der durch anorganische Ionen geprägten Massenlinien: Steigung $m = 0,81$, Pearsons $R^2 = 0,86$), während die mit anorganischen Substanzen intern gemischte Organik dem OOA sehr ähnlich sieht ($m = 1,11$, $R^2 = 0,97$). Dies entspricht der Erwartung, dass das stark oxidierte OOA ein gealtertes, mit sekundären anorganischen Substanzen intern gemischtes organisches Aerosol ist, während HOA frisch emittierte, reine Organikpartikel repräsentiert.

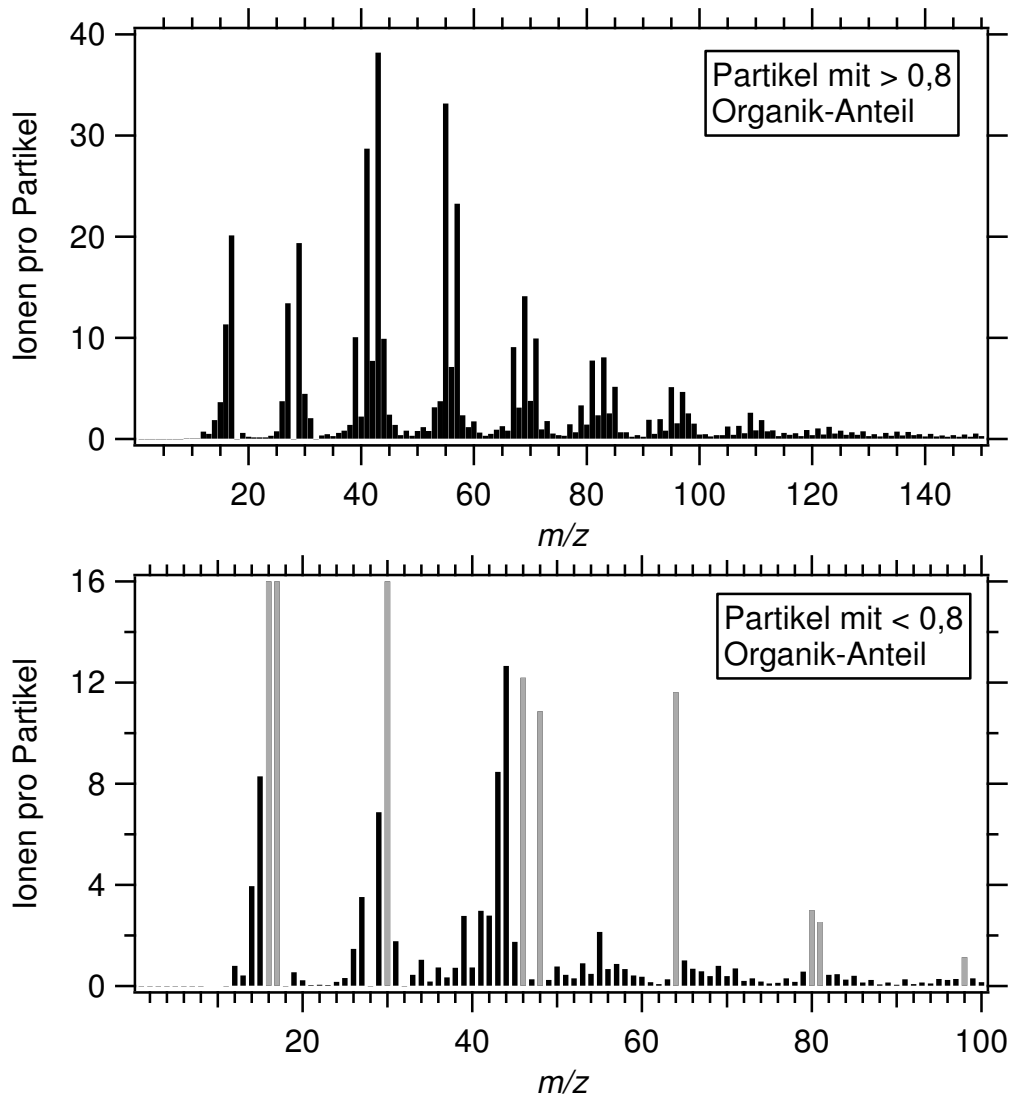


Abbildung 5.15: Mittlere Massenspektren von Einzelpartikeln mit einem Ionenanteil organischer Fragmente von mehr (oben) und weniger (unten) als 0,8. Im unten gezeigten Massenspektrum gehen m/z 16, 17 und 30 über die gezeigte Skala hinaus; durch Ammonium, Nitrat und Sulfat dominierte m/z sind zur besseren Unterscheidung eingraut. Das mittlere Massenspektrum der Partikel mit hohem Organikanteil korreliert mit dem für die MEGAPOLI Sommerkampagne an der *Sub NE* Station mittels PMF extrahierten HOA Ensemble-massenspektrum (Pearsons $R^2 = 0,86$), das Massenspektrum der Partikel mit niedrigem Organikanteil mit dem von OOA ($R^2 = 0,97$).

Auch der mittlere Durchmesser (d_{va}^{LS}) der Einzelpartikel ist im Einklang mit den Schlussfolgerungen, die in Kapitel 4 aus den Ensemblemessungen bezüglich der organischen Partikelanteile getroffen wurden: so beträgt der mittlere Durchmesser der reinen Organikpartikel 443 nm, der der intern mit Anorganik gemischten 571 nm, was mit der Deutung der Ensemble-Größenverteilung konsistent ist (vgl. Abschnitt 4.3.2). Die gefundenen Durchmesser sind etwas größer als die der Maxima der entsprechenden Moden, die in den

Ensemble-Größenverteilungen gefunden wurden (vgl. Abb. 4.12). Dies kann auf die Verschiebung des Maximums der aus PToF-Zyklen (Einzelpartikel- oder Ensemble-) berechneten Massengrößenverteilung gegenüber dem Maximum der entsprechenden Verteilung zurückgeführt werden, welche mit dem mittels der LSP bestimmten Partikeldurchmesser d_{va}^{LS} bestimmt werden kann, wie in Abschnitt 5.2.3 für einen entsprechenden Vergleich der Einzelpartikel-Massengrößenverteilungen gefunden wurde (vgl. Abb. 5.11).

Während in diesem Abschnitt nur auf den Mischungszustand der Einzelpartikel bezüglich organischen und anorganischen Komponenten eingegangen wurde, soll im folgenden Abschnitt eine Methode entwickelt werden, mit der auch unterschiedliche organische und weitere, in geringeren Anteilen enthaltene Komponenten extrahiert werden können. Um diese Methoden zu entwickeln und zu testen, wurden von den hier gezeigten Massenspektren mit organischem Anteil $< 0,8$ ein zufällig ausgewählter Anteil von 10 % als „Standardmassenspektren“ für „OOA“ verwendet, da dieses aufgrund seiner komplexen Zusammensetzung in Labormessungen nur schwer zu simulieren ist.

Um nur Spektren mit ausreichendem SNR zu verwenden, wurden von den so ausgewählten 1.353 Massenspektren alle Massenspektren entfernt, die insgesamt weniger als 50 Ionen bei m/z enthielten, die der Organik zugeordnet sind (s.o.). Der Mittelwert der verbleibenden 822 Massenspektren ist dem aller oben extrahierten Massenspektren sehr ähnlich (lineare Korrelation des mittleren Massenspektrums der extrahierten gegen die verbleibenden Massenspektren durch den Nullpunkt: Steigung $m = 0,86$, Pearsons $R^2 = 0,999$), und der mittlere Durchmesser der Partikel ist gegenüber dem aller intern gemischten Partikel nur leicht erhöht (586 nm gegenüber 571 nm). Der Grund für die Steigung kleiner Eins und die leichte Vergrößerung des mittleren Partikeldurchmessers ist, dass sehr kleine Partikel (mit daher niedrigem SNR) bei dieser Auswahl entfernt wurden. Die extrahierten Massenspektren werden als charakteristisch für typische intern gemischte Massenspektren aus OOA, Sulfat und Nitrat angesehen, und im Folgenden als Standardspektren hierfür verwendet.

5.5 Clustering von Einzelpartikelmassenspektren

Um die zu analysierende Datenmenge auf ein überschaubares Maß zu verringern, werden Einzelpartikelmassenspektren häufig mittels eines sogenannten *Clusteralgorithmus* in Gruppen einander ähnlicher Spektren sortiert (Hinz und Spengler, 2007). In diesem Abschnitt sollen vier verschiedene Ansätze des *Clusterns* getestet werden, um schließlich eine

optimierte Methode zur Auswertung von AMS-Einzelpartikelspektren zu entwickeln. Getestet werden das einfache Sortieren nach charakteristischen Marker m/z (Abschnitt 5.5.1), das Sortieren aufgrund Korrelationen der Massenspektren mit Standardmassenspektren (Abschnitt 5.5.2), und zwei häufig verwendete *Clusteralgorithmen*, nämlich der *k-means* und der *fuzzy c-means* Algorithmus (Abschnitt 5.5.3). Nach einer Diskussion der Vor- und Nachteile der verschiedenen Methoden wird ein integrierter Algorithmus entwickelt, der die Vorteile der verschiedenen Methoden bei der Anwendung auf AMS-Einzelpartikeldata vereinen soll, und eine allgemeine Prozedur zur systematischen Auswertung von AMS-Einzelpartikelmassenspektren vorgestellt (Abschnitt 5.5.4). In Abschnitt 5.5.5 schließlich wird auf die Unsicherheiten dieses Algorithmus eingegangen.

All diese Untersuchungen finden unter Verwendung eines Datensatzes von Massenspektren bekannter Zusammensetzung statt, die größtenteils unter Laborbedingungen erhalten wurden (vgl. Abschnitt 5.3). Verwendet werden die Massenspektren von Partikeln aus reinem Ammoniumnitrat und -sulfat, reiner Glucose (als „Standard“ für Biomasseverbrennung aufgrund seiner chemischen Ähnlichkeit zu Levoglucosan), reiner Ölsäure (als „Standard“ für beim Kochen erzeugte Aerosole (Allan et al., 2010)) sowie Motorabgasen (als „Standard“ für Verkehrsemissionen). Zudem wurden Einzelpartikelmassenspektren von Partikeln aus Mischungen von Ammoniumnitrat und -sulfat sowie von Mischungen dieser beiden mit Glucose aufgenommen (Abschnitt 3.1), mit denen das *Clustern* interner Mischungen getestet werden soll.

Aus Außenluftmessungen der MEGAPOLI Sommerkampagne wurden – wie oben dargestellt – zudem Massenspektren interner Mischungen aus OOA, Nitrat und Sulfat in unterschiedlicher Zusammensetzung extrahiert (Abschnitt 5.4). Aus diesen wurde ein mittleres „Standardmassenspektrum“ für OOA gebildet, aus dem die von anorganischen Substanzen dominierten m/z (Ammonium, Nitrat, Sulfat) entfernt wurden. Das Testen der Algorithmen erfolgte jedoch mit den kompletten OOA-Einzelpartikelmassenspektren (Organik und Anorganik enthaltend). Da diese unterschiedliche Zusammensetzungen aufweisen können (da es sich um Partikel aus Außenluft handelt, müssen nicht zwangsläufig alle drei Komponenten OOA, Nitrat und Sulfat in jedem Einzelpartikelmassenspektrum vorhanden sein), müssen die Ergebnisse des *Clusterings* hier entsprechend vorsichtig interpretiert werden.

Während die hier präsentierten Algorithmen (in Abschnitt 5.5.1 und 5.5.2) anhand der bereits genannten „Standardmassenspektren“ entwickelt wurden, wurden zum Testen außerdem die aus Labormessungen erhaltenen Einzelpartikelmassenspektren von Bernsteinsäure verwendet. Deren Massenspektrum unterscheidet sich signifikant von denen der anderen untersuchten

Substanzen (Abb. 5.12), und wurde deshalb als Beispiel für einen „unbekannten“ Partikeltypen verwendet, auf die der Algorithmus nicht „angelernt“ wurde. Tabelle 5.3 fasst die verschiedenen verwendeten Partikeltypen und die Anzahl der jeweiligen Einzelpartikel-massenspektren zusammen.

Der ideale Algorithmus zum *Clustern* von Einzelpartikel-massenspektren sollte möglichst alle „bekannten“ Partikel einsortieren, jedoch möglichst niemals in eine falsche Gruppe; und er sollte alle „unbekannten“ Partikel in keine dieser Gruppen einsortieren, sondern als „unbekannt“ markieren, so dass der Benutzer diese Partikel zum Beispiel manuell durchsehen oder mit anderen Sortiermethoden weiter auftrennen kann.

Tabelle 5.3: Zur Entwicklung und zum Testen der verschiedenen *Cluster*algorithmen verwendete Partikeltypen, die jeweils zum Testen verwendete Anzahl an Einzelpartikel-massenspektren, und die für die verschiedenen Partikeltypen verwendeten Abkürzungen.

Partikeltyp	Anzahl Massenspektren	Abkürzung
NH ₄ NO ₃	180	NH ₄ NO ₃
(NH ₄) ₂ SO ₄	80	(NH ₄) ₂ SO ₄
Glucose	313	Glucose
NH ₄ NO ₃ + (NH ₄) ₂ SO ₄	106	NO ₃ / SO ₄
NH ₄ NO ₃ + (NH ₄) ₂ SO ₄ + Glucose	864	NO ₃ / SO ₄ / Glucose
Ölsäure	476	Ölsäure
Bernsteinsäure	188	Bernsteinsäure
Motorabgase	53	Abgas
OOA + Nitrat + Sulfat	822	OOA

5.5.1 Sortieralgorithmus mittels Marker m/z

Die einfachste Methode, Massenspektren zu sortieren, besteht darin, in ihnen nach gewissen Marker m/z zu suchen und die Spektren nach diesen zu klassifizieren. Das Flussdiagramm eines einfachen Algorithmus, der anhand der oben beschriebenen Standardmassenspektren entwickelt wurde, ist in Abb. 5.16 gezeigt.

Zunächst werden die Ionen je Massenspektrum berechnet, welche Nitrat, Sulfat und Organik zugeordnet werden können (vgl. Abschnitt 5.4). Anhand des Organik-Anteils wird entschieden, ob es sich um intern mit Anorganik gemischte oder reine Organikpartikel handelt; letztere werden als auf primäre Emissionen zurückgehend eingestuft und dementsprechend daraufhin untersucht, ob ihre Massenspektren denen von Motorabgasen oder Ölsäure ähneln. Dafür werden typische Charakteristika der Massenspektren

herangezogen (vgl. Abb. 5.12), wie der Schwerpunkt des Signals im Massenspektrum und relative Signalintensitäten typischer Marker m/z .

Ist der Organik-Anteil klein, wird davon ausgegangen, dass es sich um intern mit Anorganik gemischte Partikel handelt, und es wird jeweils geprüft, wie viel Organik, Nitrat und Sulfat in dem Massenspektrum vorhanden ist (jeweils bezogen auf die Anzahl an Ionen). Enthält das Partikel ausreichend Organik, wird es als „OOA-haltig“ klassifiziert; hierfür werden keine Charakteristika des Massenspektrums herangezogen, das heißt üblicherweise wird jedes intern mit Anorganik gemischte Partikel als „OOA-haltig“ eingestuft. Anschließend werden alle Einzelpartikelmassenspektren dahingehend überprüft, ob typische Marker m/z der Glucose enthalten sind, und wenn ja, werden sie (gegebenenfalls zusätzlich zu anderen Klassifizierungen) als „Glucose-haltig“ eingestuft. Wurde ein Partikel keiner Kategorie zugeordnet, wird es als „nicht zugeordnet“ klassifiziert.

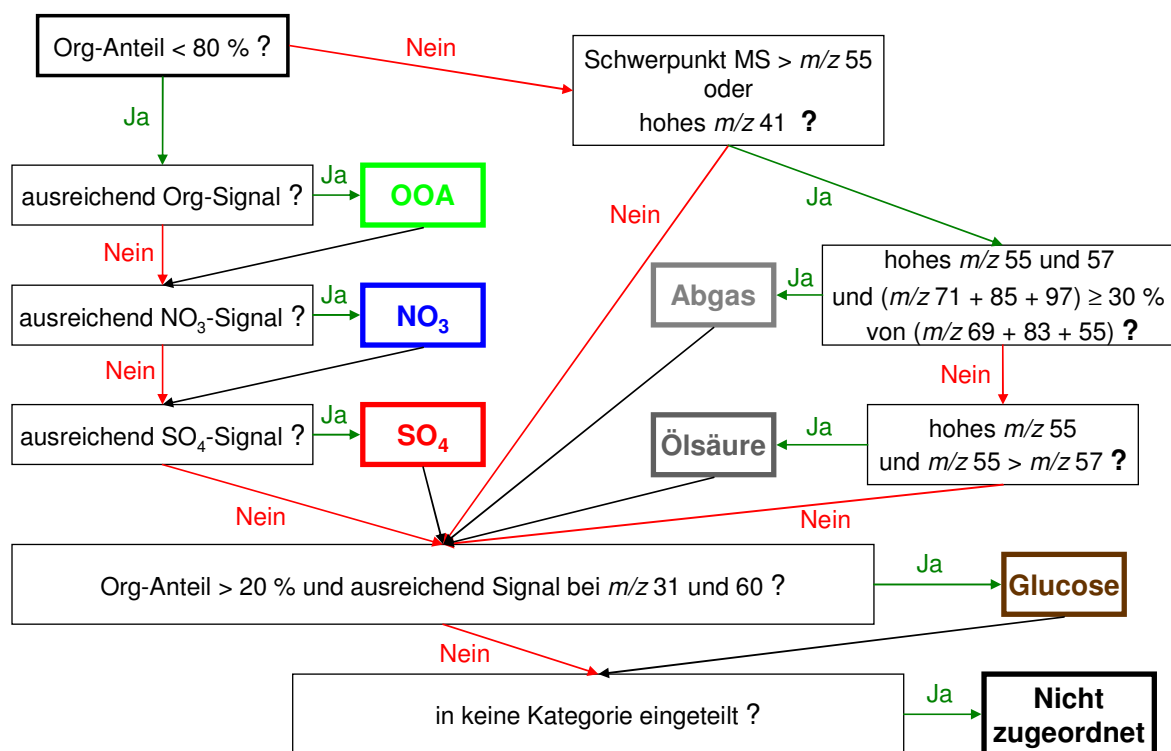


Abbildung 5.16: Vereinfachtes Flussdiagramm des Sortieralgorithmus mittels Marker m/z . „Org“: Organik; „MS“: Massenspektrum; „NO₃“: Nitrat; „SO₄“: Sulfat. „Org-Anteil“ bezieht sich jeweils auf den relativen Anteil der Organik an der Summe von Organik, Nitrat und Sulfat; alle Anteile beziehen sich auf die gemessene Ionenanzahl. Die farbig umrandeten Kästen entsprechen jeweils den Komponenten, die in den Einzelpartikelmassenspektren identifiziert werden können. „Ausreichend Signal“ meint jeweils das Überschreiten eines gewissen im Algorithmus festgelegten Schwellwertes, der anhand der in dessen Entwicklung verwendeten Standardmassenspektren bestimmt wurde.

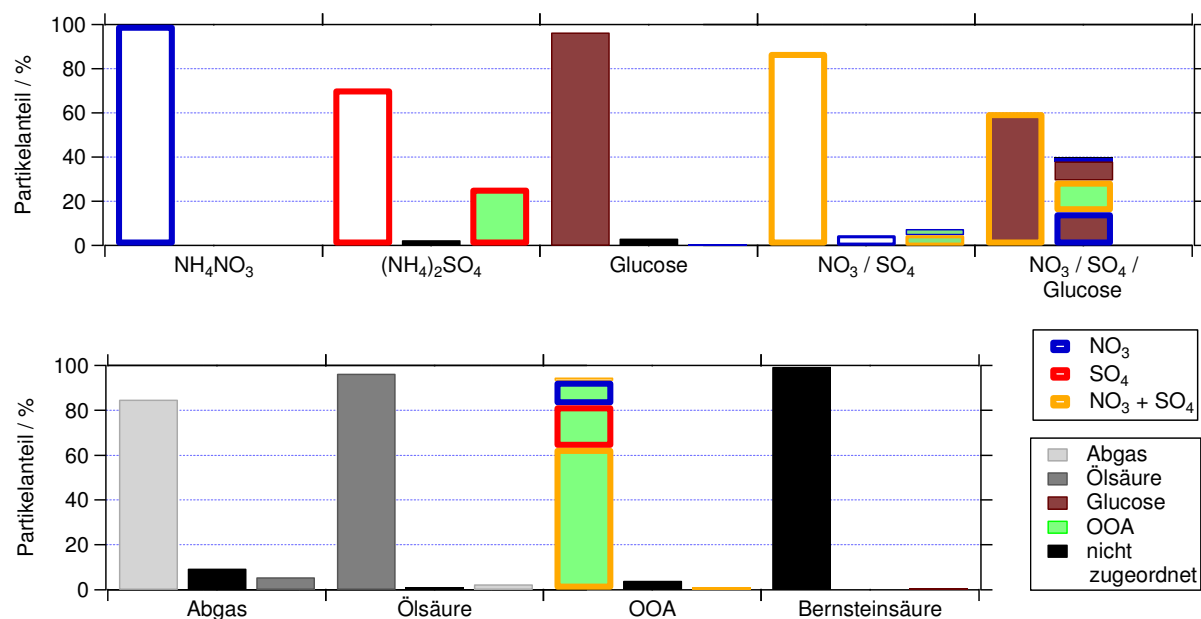


Abbildung 5.17: Ergebnis der Anwendung des Sortieralgorithmus mittels Marker m/z auf den Beispieldatensatz verschiedener Partikeltypen (dargestellt auf der x-Achse). Der linke Balken beinhaltet jeweils vollständig korrekt zugeordnete Partikel; der mittlere Balken enthält die Partikel, deren Zusammensetzung gar nicht oder nur teilweise identifiziert wurde (*false negatives*); der rechte Balken enthält die Partikel, denen mindestens eine nicht enthaltene Komponente fälschlicherweise zugeordnet wurde (*false positives*). Die Farbe der Balken entspricht der organischen Substanz, welche dem entsprechenden Anteil dieser Partikel zugeordnet wurde (weiße Füllung: keine organische Komponente gefunden), die Umrandung entspricht den identifizierten anorganischen Partikelbestandteilen.

Das Ergebnis der Anwendung dieses Sortieralgorithmus auf den Beispieldatensatz ist in Abb. 5.17 dargestellt. Gezeigt sind jeweils als Balkendiagramm die relativen Anteile vollständig korrekt einsortierter Partikel, teilweise korrekt einsortierter Partikel (*false negatives*, das heißt ein oder mehrere Bestandteile wurden nicht identifiziert), und falsch einsortierter Partikel (*false positives*, das heißt ein oder mehrere Bestandteile wurden diesen Partikeln fälschlicherweise zugeordnet).

Wie zu sehen, ist der Anteil der *false positives* vergleichsweise gering. Am größten ist er für die reinen Ammoniumsulfatpartikel, was insbesondere daran liegt, dass Sulfat aufgrund der starken Fragmentierung ein sehr geringes Signal auf den einzelnen Massenlinien aufweist. Dadurch kann das Verhältnis des Rauschens auf anderen Massenlinien zu diesem tatsächlichen Signal relativ groß werden, was der Algorithmus gegebenenfalls als signifikantes Signal von „Organik“ wertet. Eine Anwendung eines höheren Schwellwertes könnte dem entgegenwirken; jedoch würden dann auch viele tatsächlich Organik enthaltende Partikel nicht als solche identifiziert. Dies ist ein typisches Beispiel dafür, dass bei der Optimierung

eines Sortieralgorithmus stets abgewägt werden muss zwischen einer möglichst geringen Zahl sowohl an *false negatives* als auch an *false positives*.

False negatives sind vor allem für die Mischung aus Nitrat, Sulfat und Glucose zu finden. Dies ist leicht verständlich aufgrund des schlechter werdenden SNR, wenn (bei gleichem Partikeldurchmesser) nicht mehr nur eine einzelne, sondern mehrere Komponenten im Partikel enthalten sind. Wie dort auch zu sehen, wird in einigen Fällen zwar die Organik als solche identifiziert (und aufgrund der internen Mischung mit Nitrat und Sulfat als „OOA“ klassifiziert), jedoch wird nicht erkannt, dass es sich hierbei um Glucose handelt.

„OOA“ wird sehr gut einsortiert, wobei zu beachten ist, dass hier alle Partikel, in denen mindestens eine der Komponenten Nitrat, Sulfat oder OOA identifiziert wurde, als „korrekt klassifiziert“ beurteilt wurden, da die tatsächliche Zusammensetzung jedes Einzelpartikels nicht bekannt ist. Werden nur jene Partikel als „korrekt einsortiert“ gewertet, die alle drei Komponenten enthalten, so ist der Anteil dieser an allen OOA-Partikeln ähnlich dem der korrekt einsortierten Partikel, die Mischungen aus Nitrat, Sulfat und Glucose enthalten. Es kann angenommen werden, dass für die OOA-Partikel die gleichen Einschränkungen aufgrund des schlechteren SNR gelten, wie für diese tertiären Mischpartikel.

Die Partikel, die Bernsteinsäure enthalten, wurden nahezu vollständig (99,5 %) als „unbekannt“ eingestuft. Dies zeigt, dass bereits mit diesem sehr einfachen Sortieralgorithmus sehr „ungewöhnliche“ Massenspektren extrahiert werden können, insofern diese keine zu starke Ähnlichkeit mit einer der identifizierbaren Klassen aufweisen.

5.5.2 Korrelationen mit Standardmassenspektren

In Abb. 5.18 sind die mittleren Werte der Korrelationskoeffizienten (Pearsons R^2) für die Korrelation der Einzelpartikelmassenspektren der verschiedenen Partikeltypen mit den Standardmassenspektren (mittlere Massenspektren der entsprechenden Partikeltypen) gezeigt. Die Massenspektren der reinen Substanzen sind vergleichsweise uniform, das heißt sie weisen einen hohen Korrelationskoeffizienten mit niedriger Variabilität (Standardabweichung) auf. Dies trifft besonders für Nitrat und Sulfat zu, bei denen das Gesamtsignal auf wenige Massenlinien verteilt ist, und bei denen Ammonium durch die sehr hohen Ionenraten (aufgrund der hohen relativen Ionisierungseffizienz des Ammoniums im Vergleich zum Nitrat, für die hier noch nicht korrigiert werden konnte) die Korrelation dominiert.

Für Glucose, Abgase und Ölsäure wird ein etwas geringerer Korrelationskoeffizient mit stärkerer Variabilität gefunden, was auf die höhere Anzahl an Massenlinien und das damit

verbundene schlechtere SNR bei gleicher Gesamtanzahl an Ionen zurückzuführen ist (vgl. auch Abschnitt 5.3).

Die Standardmassenspektren anderer Partikeltypen korrelieren jeweils signifikant schlechter mit den Einzelpartikelmassenspektren. Für Nitrat und Sulfat ist die Korrelation auch mit dem Massenspektrum des jeweils anderen Typs noch recht hoch, was auf den bereits erwähnten großen Einfluss des Ammoniums in diesen Massenspektren zurückzuführen ist.

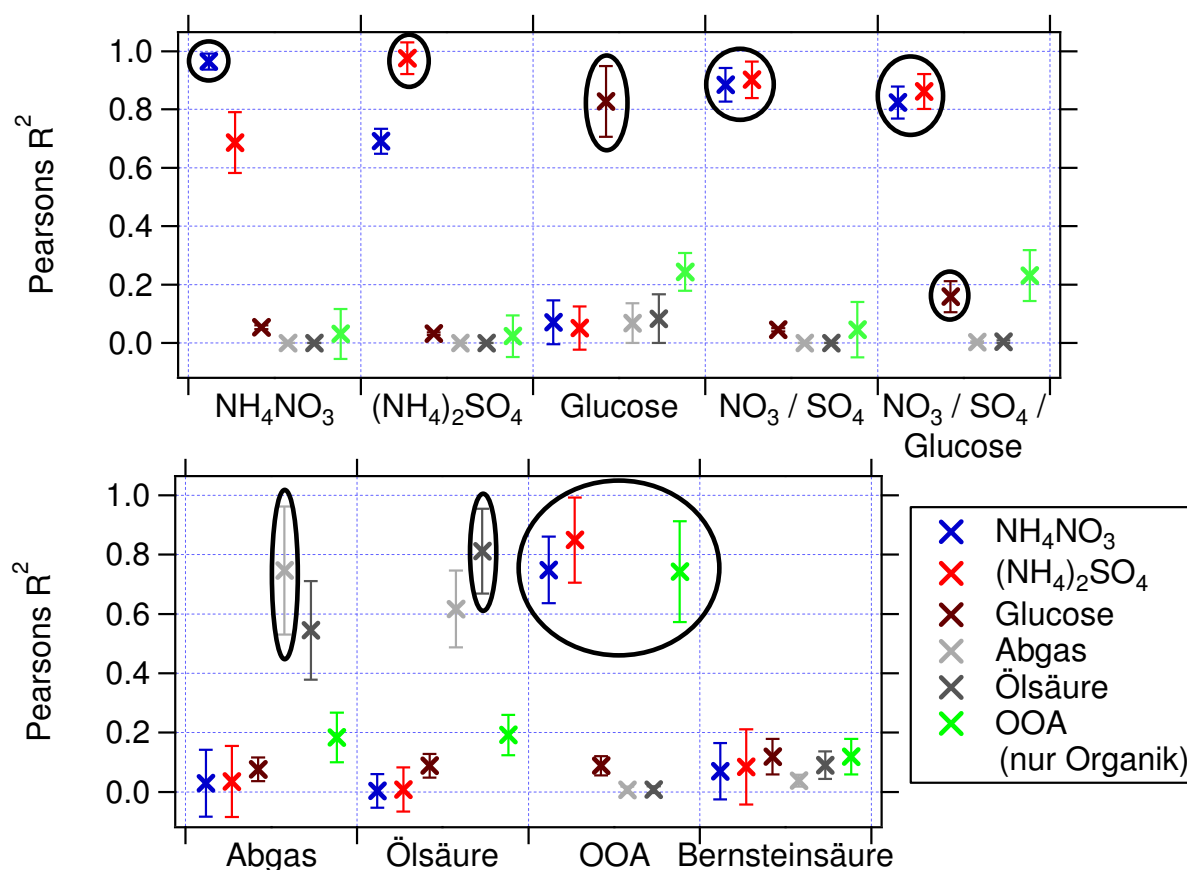


Abbildung 5.18: Mittelwerte und Standardabweichungen der Korrelationskoeffizienten (Pearsons R^2) für lineare Korrelationen der Standardspektren (Farben der Marker) mit den Einzelpartikelmassenspektren der verschiedenen Partikeltypen (x-Achse). Die in den Partikeltypen enthaltenen Substanzen sind jeweils eingekreist.

Auch für Mischungen aus zwei oder drei Substanzen sind die Korrelationen mit den Standardmassenspektren typischerweise signifikant besser für die in den Partikeln enthaltenen Substanzen als für die nicht enthaltenen Substanzen. Während das Standardspektrum von OOA gut mit den entsprechenden Einzelpartikelmassenspektren korreliert, korreliert das Standardspektrum der Glucose weitaus schlechter mit den entsprechenden glucosehaltigen Einzelpartikelspektren; hier ist sogar die Korrelation des (nicht in den Partikeln enthaltenen) OOA mit den glucosehaltigen Einzelpartikelspektren besser als die des Glucose-Standard-

spektrums. Dies hat den Grund, dass für diesen einfachen Vorversuch für die Korrelationen des OOA-Standardspektrums die von Ammonium, Nitrat und Sulfat dominierten Linien nicht berücksichtigt wurden, für Glucose jedoch schon.

Zudem ist erkennbar, dass die einander sehr ähnlichen Standardspektren von Ölsäure und Abgasen vergleichbar gut mit den Einzelpartikelmassenspektren beider Gruppen korrelieren, jedoch geringfügig besser mit denen der eigenen Partikelklasse. Dies zeigt, dass die Spektren trotz der hohen Ähnlichkeit einige signifikante Unterschiede aufweisen, die in den Korrelationskoeffizienten reflektiert werden.

Die Variabilität der Einzelpartikelmassenspektren ist also gering genug, dass die Spektren anhand von Korrelationen mit dem entsprechenden Standardspektrum identifiziert werden können müssten. Daher wurde ein weiterer Sortieralgorithmus entwickelt, der insbesondere auf den Korrelationen der Einzelpartikelmassenspektren mit den Standardspektren der einzelnen Partikeltypen beruht.

Ein Flussdiagramm, in dem dessen Vorgehensweise vereinfacht dargestellt ist, ist in Abb. 5.19 gezeigt. Dabei werden die Ergebnisse der Korrelationen der Einzelpartikelmassenspektren mit den Standardspektren (Pearsons R^2) sowie allgemeine Informationen wie die Anteile der durch Organik, Nitrat und Sulfat dominierten Massenlinien (relativ und absolut) verwendet. Für die Korrelationen mit den Standardspektren werden sowohl die Gesamtspektren, als auch, für Glucose und OOA, die „rauschreduzierten“ Standardspektren (in denen alle Signale mit < 1 Ion entfernt wurden) und die Massenspektren ohne die durch Ammonium, Nitrat und Sulfat dominierten Massenlinien verwendet.

Die Ergebnisse der Anwendung dieses Sortieralgorithmus auf den Beispieldatensatz sind in Abb. 5.20 gezeigt. Dieser Algorithmus liefert im Vergleich zu dem Algorithmus unter Verwendung von Marker m/z sogar noch leicht verbesserte Resultate: so werden die Partikel aus den reinen Substanzen Nitrat, Sulfat, Glucose und auch Ölsäure nahezu vollständig korrekt klassifiziert; lediglich die Massenspektren der Partikel aus Motorabgasen werden zum Teil aufgrund der großen Ähnlichkeit mit den Spektren der Ölsäure als diese klassifiziert.

Auch die Mischungen werden sehr gut zugeordnet. Wie auch beim Sortieralgorithmus mittels Marker m/z werden bei diesen aufgrund des schlechteren SNR nicht in allen Partikeln alle Bestandteile identifiziert, jedoch ist der Anteil korrekt klassifizierter Partikel etwas höher, und insbesondere die Zahl der *false positives* wird deutlich reduziert. Auch die OOA-Spektren werden mit diesem Algorithmus nahezu vollständig als solche identifiziert, wobei wie im vorigen Abschnitt besprochen hier auch „teilweise“ Identifizierungen von OOA, Nitrat oder

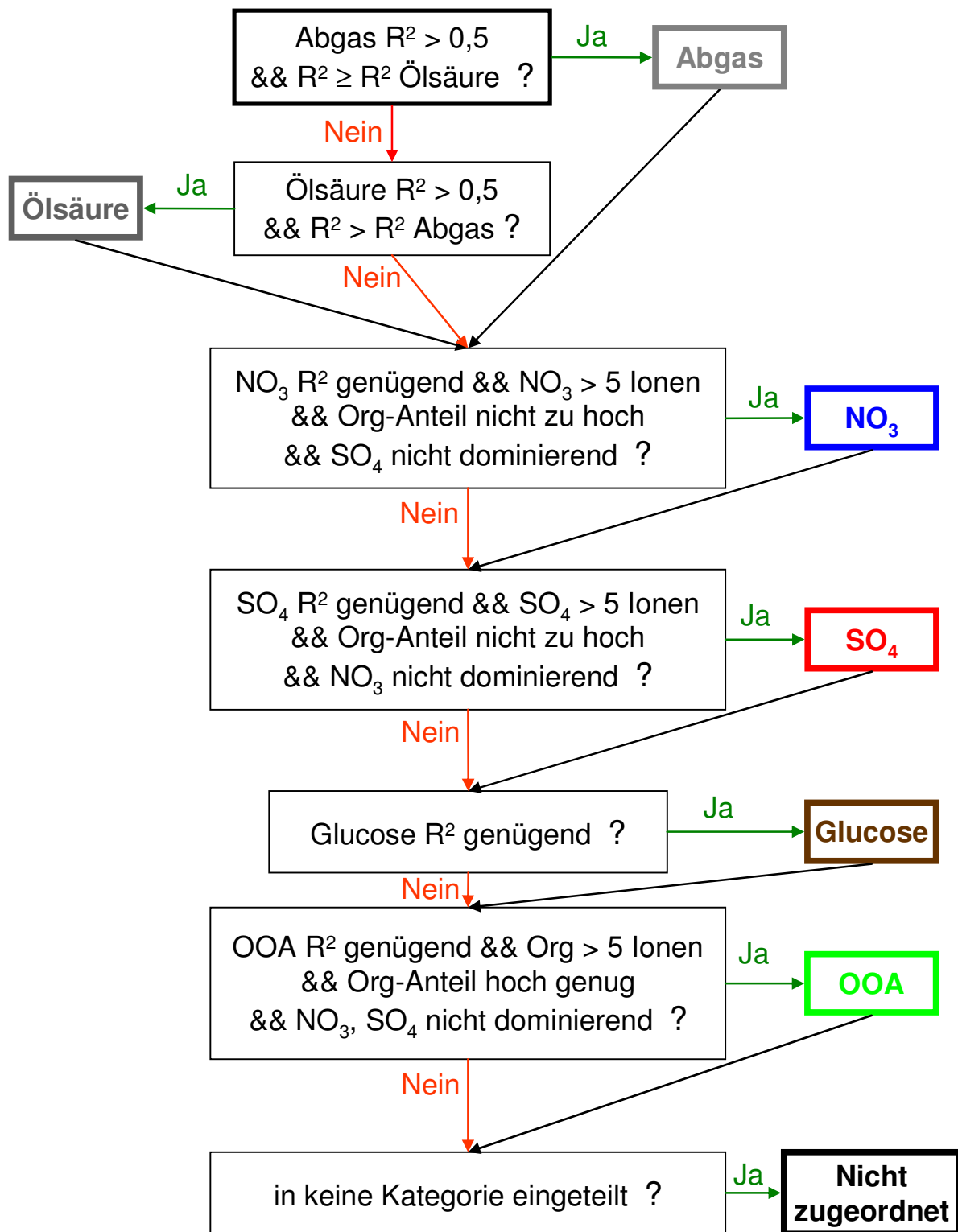


Abbildung 5.19: Vereinfachtes Flussdiagramm des Sortieralgorithmus mittels der Korrelationen der Massenspektren mit Standardmassenspektren. „Org“: Organik; „NO₃“: Nitrat; „SO₄“: Sulfat; „&&“: logisches „und“; „R²“: Pearsons R² der linearen Korrelation mit dem entsprechenden Standardmassenspektrum. „Org-Anteil“ meint den relativen Anteil der Organik an der Summe von Organik, Nitrat und Sulfat (bezogen auf die Ionenanzahl).

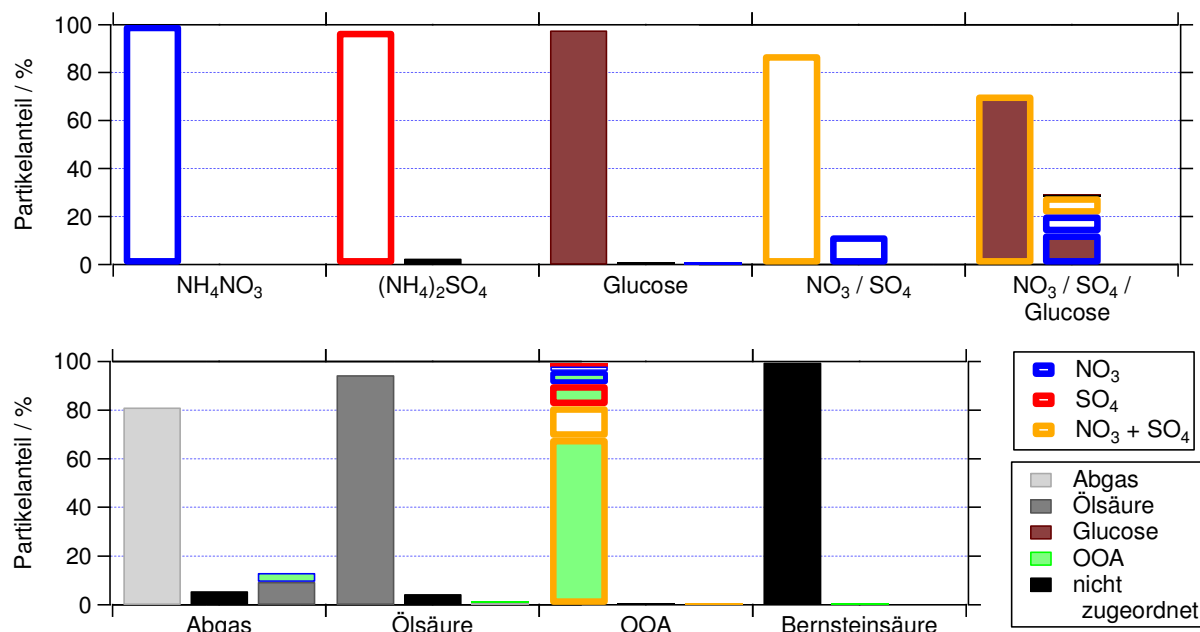


Abbildung 5.20: Ergebnisse der Anwendung des Sortieralgorithmus mittels Korrelationen mit Standardmassenspektren auf den Testdatensatz. Auf der x-Achse aufgetragen sind die jeweiligen Partikeltypen. Der linke Balken beinhaltet jeweils komplett richtig zugeordnete Partikel, der mittlere Balken *false negatives*, und der rechte Balken *false positives*. Die Farbe der Balken entspricht den organischen, die Umrandung den anorganischen Komponenten, welche den Partikeln zugeordnet wurden.

Sulfat als korrekte Klassifizierung gewertet wurden. Jedoch ist der Anteil an Massenspektren, in denen alle drei Komponenten identifiziert werden konnten, sogar leicht erhöht gegenüber dem entsprechenden Anteil bei der zuvor besprochenen Sortiermethode mittels Marker m/z . Auch die „unbekannten“ Massenspektren der Bernsteinsäure werden wieder nahezu vollständig korrekt als „unbekannt“ klassifiziert.

Alles in allem funktioniert dieser Sortieralgorithmus auf Basis der Korrelation mit Standardmassenspektren vergleichsweise gut, und weist sogar eine noch leicht höhere „Trefferquote“ auf als die Sortierung mittels Marker m/z , welche im vorigen Abschnitt besprochen wurde.

5.5.3 *k-means* und *fuzzy c-means* Algorithmen

Zuletzt sollen schließlich zwei „Standard“-Clusteralgorithmen auf den Beispieldatensatz angewandt werden: der *k-means* und der *fuzzy c-means* Algorithmus. Hierzu wurde die von Klimach (2012) in IGOR Pro (Version 6.22A, WaveMetrics, Inc.) entwickelte Software CRISP verwendet. *k-means* und *fuzzy c-means* Clusterings gehören zu den Standardmethoden

für die Auswertung von mit Laserdesorptions- / Ionisations-Aerosolmassenspektrometern gewonnenen Einzelpartikelmassenspektren (Hinz und Spengler, 2007).

Die mathematischen Algorithmen dieser beiden *Cluster*methoden sind zum Beispiel in (Bishop, 2006; Bezdek et al., 1984; Klimach, 2012) zu finden. Vereinfacht gesagt werden im *k-means* Algorithmus die Massenspektren zu Beginn zufällig (in dieser Arbeit; prinzipiell sind auch andere Vorsortierungen möglich) in *k Cluster* (die Anzahl *k* der *Cluster* ist vom Benutzer vorgebbar) einsortiert und jeweils das mittlere Massenspektrum gebildet. Nun wird der (in diesem Fall) euklidische Abstand zwischen den Einzelpartikelmassenspektren und den mittleren *Cluster*massenspektren berechnet, und die Einzelpartikelspektren entsprechend in die *Cluster* umsorrtiert, zu denen der berechnete Abstand am geringsten ist, wodurch sich die mittleren Massenspektren der *Cluster* entsprechend ändern. Dies wird so lange wiederholt, bis eine Abbruchbedingung erfüllt ist (zum Beispiel keine Massenspektren mehr umsorrtiert werden müssen).

Der *fuzzy c-means* Algorithmus funktioniert im Prinzip ähnlich, jedoch wird hier während des *Clustervorgangs* jedes Einzelpartikelmassenspektrum nicht „hart“ einem *Cluster* zugeordnet, sondern es werden sogenannte „*memberships*“ zu allen *Clustern* gebildet. Die *membership* ist ein kontinuierlicher Wert zwischen 0 und 1, der die Zuordnung eines einzelnen Massenspektrums zu einem *Cluster* beschreibt. Der jeweilige Wert hängt vom Abstand zwischen dem Massenspektrum und dem *Cluster*massenspektrum ab; die Summe aller *memberships* eines Massenspektrums ergibt wiederum 1. Erst zu Ende des *Clustervorgangs* werden alle Massenspektren „hart“ den *Clustern* zugeordnet, zu denen die *membership* am größten ist; Spektren, die keinem der *Cluster* mit mehr als einem gewissen einstellbaren Schwellwert zugeordnet werden können, werden in einen *Cluster* „nicht zuordenbarer Spektren“ aussortiert. Details zu den verwendeten Einstellungen bei den durchgeführten *Clusterings* sind in Tab. D5.1 zu finden.

Beide *Cluster*methoden wurden jeweils zehnmal auf den Testdatensatz angewandt, wobei in jeder Rechnung neun *Cluster* zugelassen wurden (die Anzahl der Partikeltypen im Datensatz). Dabei zeigte sich, dass der *fuzzy c-means* Algorithmus „stabile“ Lösungen hervorbrachte: alle zehn Lösungen waren identisch. Der *k-means* Algorithmus dagegen generierte zehn verschiedene Lösungen, was auf eine starke Abhängigkeit dieses Algorithmus von den Startbedingungen (zufällige Bildung von *Clustern* in der Initialisierung) hindeutet.

In Abb. 5.21 sind die Zusammensetzungen der verschiedenen *Cluster* nach der Sortierung mittels des *fuzzy c-means* Algorithmus dargestellt. Der Algorithmus kann zwar „reine“ Organikpartikel relativ gut abtrennen (Ölsäure, Glucose, Bernsteinsäure werden verhältnis-

mäßig rein in *Clustern* erhalten; lediglich die Auftrennung zwischen Ölsäure und Abgas ist etwas problematisch, s.u.), jedoch versagt er bei der Auftrennung jener Partikel, die sowohl anorganische als auch organische Bestandteile aufweisen. Der *k-means* Algorithmus liefert stark variable Ergebnisse, die Tendenz der Sortierung ist jedoch der des *fuzzy c-means* Algorithmus ähnlich.

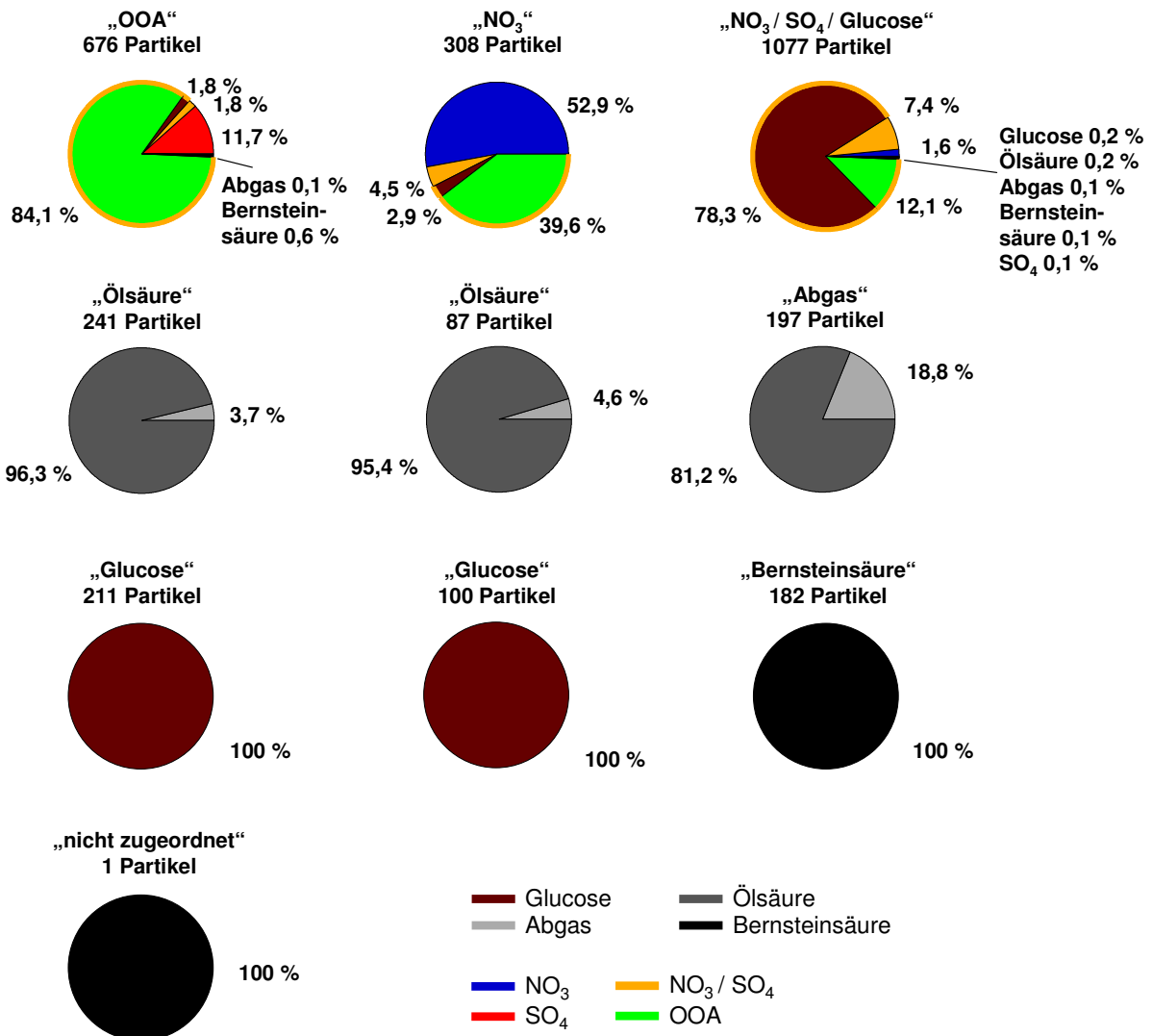


Abbildung 5.21: Ergebnis der Anwendung des *fuzzy c-means* Algorithmus auf den Testdatensatz (komplette Massenspektren) unter Zulassung von neun *Clustern*. Die *Cluster* sind jeweils benannt nach dem Partikeltyp, mit dessen Standardmassenspektrum das *Cluster*-Mittelwertspektrum am besten korreliert (höchster Pearsons R^2 -Wert). Im *Cluster* „nicht zugeordnet“ sind jene Partikel, die der *fuzzy c-means* Algorithmus aufgrund zu niedriger *membership* zu allen *Clustern* keinem *Cluster* zuordnen konnte. Die Farben der Kuchendiagramme entsprechen den relativen Anteilen der verschiedenen Einzelpartikelmassenspektren am jeweiligen *Cluster*; eine orange Umrandung steht für Partikel, die eine organische Komponente (OOA bzw. Glucose) intern gemischt mit Nitrat und Sulfat enthalten.

Das Ergebnis dieser Anwendung des *fuzzy c-means* Algorithmus auf den Testdatensatz (Abb. 5.21) zeigt, dass die vom Algorithmus identifizierten *Cluster* nicht notwendigerweise auch tatsächlich verschiedene Partikeltypen darstellen: so wurden die Massenspektren sowohl von Ölsäure- als auch von Glucosepartikeln jeweils auf zwei *Cluster* aufgeteilt. Der *Cluster*algorithmus trennt die realen Partikeltypen also künstlich in unterschiedliche Gruppen auf. Bei einer Zulassung von noch mehr *Clustern* wird diese Auftrennung noch stärker sein, das heißt die Partikel werden künstlich in immer mehr Untergruppen mit geringfügigen Unterschieden in den Massenspektren eingeteilt. Es liegt am Benutzer, zu entscheiden, welche dieser *Cluster* tatsächlich ein und denselben Partikeltypen repräsentieren.

Der *Cluster*, dessen mittleres Massenspektrum dem von Partikeln aus Abgas am meisten ähnelt, enthält neben etwa 20 % an Partikeln aus Abgasen einen Großteil von Massenspektren, die eigentlich von Ölsäurepartikeln stammen. Dies ist auf die große Ähnlichkeit der Massenspektren dieser beiden Partikeltypen zurückzuführen, und verdeutlicht zudem, dass scheinbare Unterschiede in den mittleren *Cluster*massenspektren nicht notwendigerweise darauf zurückgehen, dass diese *Cluster* von verschiedenen Partikeltypen dominiert sind.

Die anorganische Substanzen enthaltenden Partikel werden sehr schlecht aufgetrennt: der Algorithmus erkennt zum Beispiel nicht, dass reine Nitrat- oder Sulfatpartikel vorliegen, sondern sortiert sie in einen gemeinsamen *Cluster* mit Massenspektren, die sowohl Organik als auch Anorganik enthalten. Auch verschiedene organische Partikeltypen, die zudem Anorganik enthalten, werden nur unzureichend voneinander getrennt, da der Algorithmus aufgrund der vorhandenen Anorganik auch Massenspektren als „ähnlich“ interpretiert, die verschiedene Typen von Organik enthalten (zum Beispiel stammen etwa 10 % der Massenspektren im *Cluster* „NO₃ / SO₄ / Glucose“ von Partikeln aus OOA und Anorganik; weitere 10 % stammen von rein anorganischen Partikeln).

Da die Trennung der „reinen“ Organik-Partikel weitaus besser gelang als die der intern mit Anorganik gemischten, wurde ein zweiter Ansatz getestet: Massenlinien, die von Ammonium, Nitrat und Sulfat dominiert sind, wurden vor dem *Clustern* entfernt, so dass der Algorithmus nur die Organik sortieren muss. Die Anorganik kann dann in einem zweiten Schritt manuell wieder hinzugefügt werden, und ihre An- / Abwesenheit zum Beispiel über die relativen Anteile von Marker m/z bestimmt werden.

Wieder ergaben sich für den *fuzzy c-means* Algorithmus bei zehn *Cluster*-Läufen immer nur eine, für den *k-means* Algorithmus jedoch zehn verschiedenartige Lösungen in zehn *Clusterings*. Von diesen Lösungen waren sieben einander sehr ähnlich und vergleichbar der

Lösung des *fuzzy c-means* Algorithmus. Der Median aller Ergebnisse der zehn *Clusterings* mit dem *k-means* Algorithmus (Abb. 5.22) ist diesen vorherrschenden Lösungen vergleichbar. Da die von Nitrat und Sulfat dominierten Massenlinien entfernt wurden, wurden in diesem Fall nur sechs *Cluster* zugelassen. Zuvor nur Anorganik enthaltende Massenspektren sollten dann in einen gemeinsamen *Cluster* sortiert werden, dessen mittleres Massenspektrum dem von partikelsignalfreien Massenspektren („Rauschen“) ähnelt.

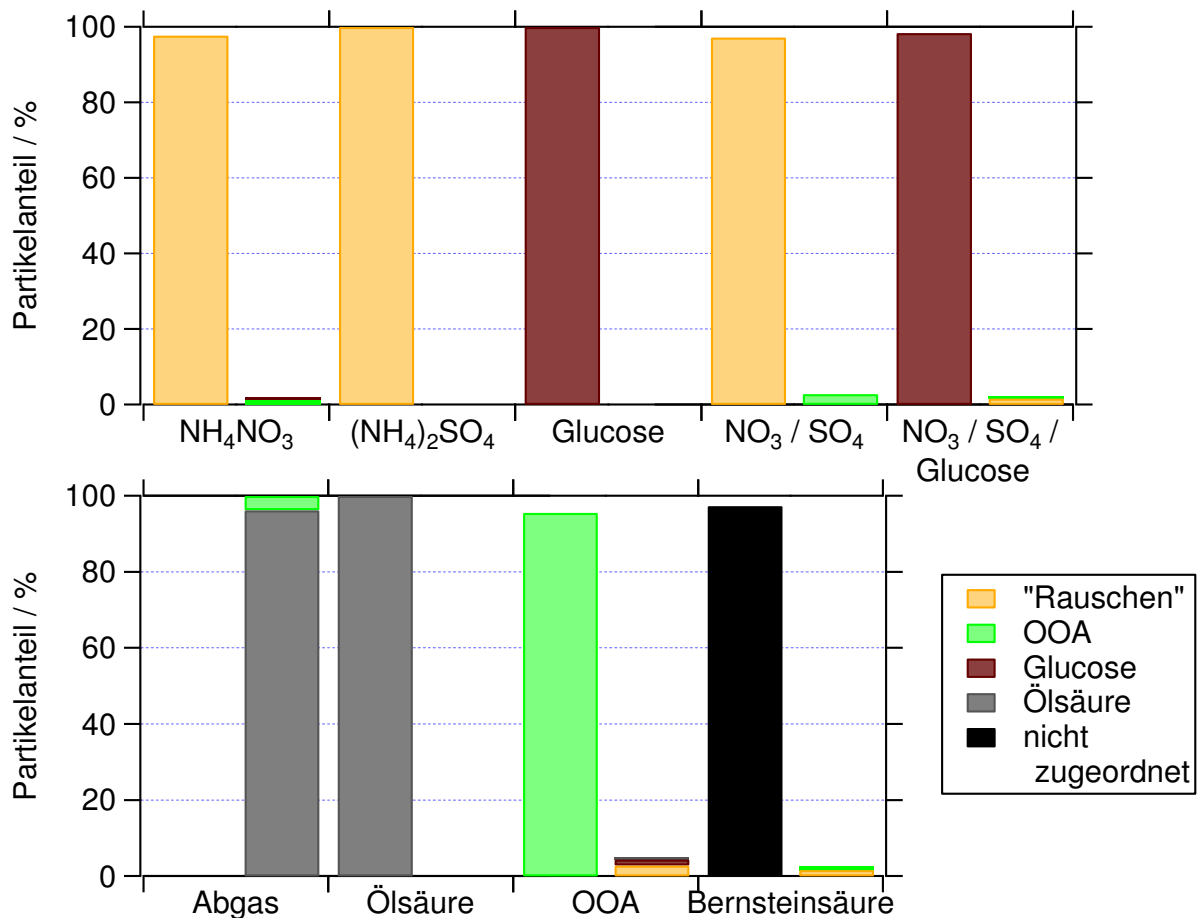


Abbildung 5.22: Ergebnis des *k-means* Clusterings (Median von zehn *Clusterings*) des von organischen Substanzen dominierten Anteils der Massenspektren unter Zulassung von sechs *Clustern*. Auf der x-Achse aufgetragen sind die verschiedenen Partikeltypen, deren Massenspektren verwendet wurden; die Farben symbolisieren die *Cluster*, denen diese Einzelpartikelmassenspektren jeweils zugeordnet wurden (die *Cluster* wurden nach dem Partikeltypen benannt, mit dessen Standardspektrum das mittlere *Cluster*massenspektrum am besten korreliert). Der linke Balken zeigt jeweils den Anteil korrekt sortierter Partikel, der rechte Balken den Anteil nicht korrekt einsortierter Partikel (*false positives*). Die rein anorganischen Partikel gelten als korrekt klassifiziert, wenn ihr Spektrum dem von „Rauschen“ ähnelt.

Tatsächlich gelang diese Auftrennung auch relativ gut. Lediglich die Auftrennung zwischen Ölsäure und Abgas fand nicht statt, sondern beide wurden in einen gemeinsamen *Cluster* sortiert, dessen mittleres Massenspektrum dem der Ölsäure glich. Lediglich eine der zehn Lösungen des *k-means Clusterings* enthielt einen *Cluster*, dessen mittleres Massenspektrum dem des Abgas-Massenspektrums ähnelte; auch in diesem war jedoch der Anteil der Ölsäure-Massenspektren dominierend. Die zwei anderen *Clusterings* mit dem *k-means* Algorithmus, deren Ergebnisse von denen in Abb. 5.22 gezeigt abwichen, konnten entweder Bernsteinsäure oder die nur „Rauschen“ enthaltenden Spektren nicht extrahieren; diese wurden stattdessen jeweils dem OOA-*Cluster* zugewiesen.

Alles in allem funktioniert die Auftrennung der organischen Bestandteile also, solange die Massenspektren signifikante Unterschiede aufweisen, also im Fall der hier gewählten *Clusterparameter* einen genügenden euklidischen Abstand; die Massenspektren der Ölsäure und der Abgase zum Beispiel waren einander zu ähnlich, um getrennt werden zu können. Insbesondere das Ergebnis des *Clusterings* mit dem *k-means* Algorithmus ist stark von den Startbedingungen abhängig.

Zudem treten beim *Clustern* grundsätzliche Probleme auf: Für diesen Testdatensatz war bekannt, wie viele *Cluster* gebildet werden sollten; für eine Außenluftmessung ist die zu erwartende *Clusteranzahl* unbekannt und muss zunächst mehr oder weniger willkürlich festgelegt werden. Zudem stellt sich die Frage, ab wann zwei *Cluster* „unterschiedlich genug“ sind, um tatsächlich verschiedene Arten von Partikeln zu repräsentieren.

Sowohl *k-means* als auch *fuzzy c-means* Algorithmen sind also vor allem geeignet, um vorher „unbekannte“, sich von anderen Massenspektren sehr stark unterscheidende Massenspektren abzutrennen. Dabei hat der *fuzzy c-means* Algorithmus den Vorteil, dass zumeist reproduzierbare Lösungen erhalten werden, die nicht von den Startbedingungen abhängen; der *k-means* Algorithmus hat dagegen den Vorteil, dass auch Lösungen gefunden werden können, die lokale Minima im Lösungsraum darstellen. Jedoch stellt sich in einem solchen Fall dann die Frage, wie aussagekräftig ein solch lokales Minimum ist, und wie es vom Auswertenden interpretiert wird.

Alles in allem ist das Ergebnis eines *Clusterings* mit diesen Algorithmen also sehr stark von den Startbedingungen, den Unterschieden in den Massenspektren des jeweiligen Datensatzes, den gewählten *Clusterparametern*, vielen weiteren Details und nicht zuletzt von der Interpretation des Benutzers abhängig, und gibt damit eher subjektive denn objektiv verwertbare Ergebnisse.

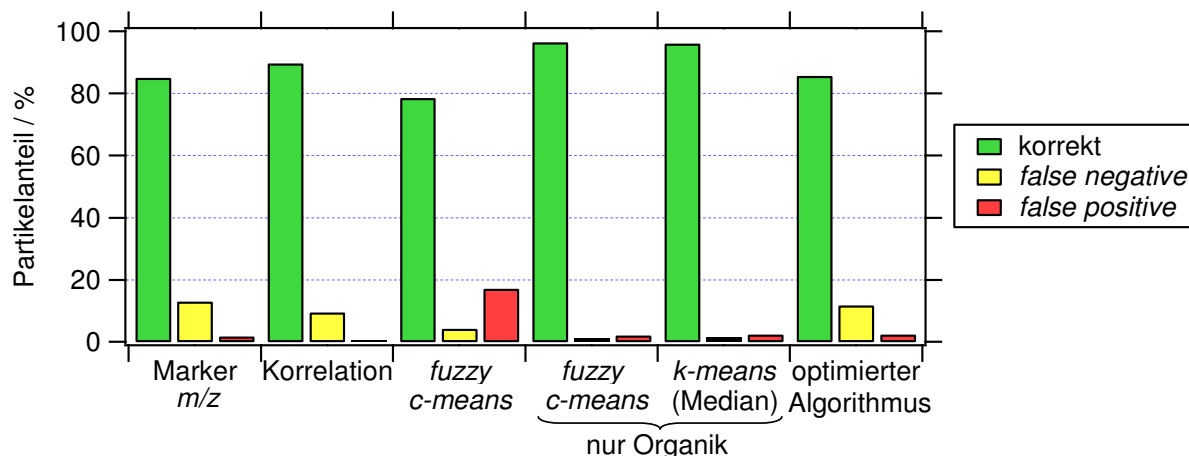


Abbildung 5.23: Anteil der korrekt einsortierten Partikel (grüne Balken), der *false negatives* (gelbe Balken) und der *false positives* (rote Balken) für die verschiedenen Sortiermethoden (beschrieben in den Abschnitten 5.5.1 bis 5.5.4). Die Resultate des in Abschnitt 5.5.4 vorgeschlagenen „optimierten Algorithmus“ sind im Detail in Abschnitt 5.5.5 beschrieben.

5.5.4 Diskussion der Vor- und Nachteile der verschiedenen Methoden und Entwicklung eines Algorithmus, der die Vorteile vereint

Alle drei oben vorgestellten Sortiermethoden sind prinzipiell in der Lage, die Massenspektren der verschiedenen angebotenen Partikeltypen in einem gewissen Rahmen zu identifizieren und voneinander zu trennen (Abb. 5.23). Dabei sind jedoch nur die ersten beiden Methoden (Sortieren nach Marker m/z und mittels Korrelation mit den Massenspektren) fähig, auch den anorganischen Partikelbestandteil aufzutrennen; die *k-means* und *fuzzy c-means* Algorithmen sind nur zur Sortierung reiner Organik-Massenspektren geeignet. Da sie jedoch zum Beispiel die Massenspektren reinen Ammoniumnitrats nicht von Massenspektren von Mischungen aus Ammoniumnitrat und -sulfat unterscheiden können, ist es wahrscheinlich, dass auch Partikel, die unterschiedliche Mischungen verschiedener organischer Komponenten enthalten, von diesen *Cluster*algorithmen nicht hinreichend getrennt werden können.

Mittels Sortierung nach Marker m/z und anhand der Korrelation mit Standardmassenspektren können dagegen auch Mischungen verschiedener Substanzen in einem Partikelmassenspektrum korrekt identifiziert werden. Zudem können mit diesen beiden Sortiermethoden Massenspektren, die sich stark von den „Standard-Aerosoltypen“ unterscheiden, zuverlässig von diesen abgetrennt werden. Mittels des *k-means* und des *fuzzy c-means* Algorithmus ist dies nur bedingt möglich: Sind die „ungewöhnlichen“ Massenspektren in ausreichender Anzahl vorhanden, werden sie wahrscheinlich zuverlässig abgetrennt; handelt es sich jedoch (im Verhältnis zu der Gesamtzahl an Massenspektren) um nur einige wenige, können sie

leicht fälschlicherweise in andere *Cluster* einsortiert werden. Dies kann insbesondere dann passieren, wenn nur eine kleine Anzahl an *Clustern* zugelassen wird. Daher sollte bei diesen Methoden immer zunächst mit einer großen Anzahl erlaubter *Cluster* begonnen werden, die dann je nach Datensatz schrittweise reduziert werden kann, indem entweder die Anzahl der zugelassenen *Cluster* in weiteren *Clusterings* immer weiter verringert wird, oder indem mehrere erhaltene *Cluster* manuell in einem größeren *Cluster* zusammengefasst werden.

Während für die Sortierung mittels Marker m/z und Korrelationen der Massenspektren *a priori* Annahmen bezüglich der möglicherweise vorkommenden Partikeltypen (oder -bestandteile) getroffen werden müssen, ist dies für die *k-means* und *fuzzy c-means Cluster*-algorithmen nicht nötig. Diese Unabhängigkeit von *a priori* Annahmen hat den Vorteil, dass keine Datenbank von Referenzspektren zur Verfügung stehen muss, und es prinzipiell auch möglich sein sollte, „unerwartete“ Partikeltypen zu sortieren. Bei den Sortiermethoden mittels Marker m/z und Korrelationen der Massenspektren würden diese als „unbekannt“ klassifiziert, und müssen anschließend manuell oder eben mit einem der vorgenannten *Cluster*algorithmen untersucht werden. Jedoch haben diese beiden Sortiermethoden den Vorteil, dass die verschiedenen Partikelbestandteile klar und objektiv festgelegt sind, während etwa beim *k-means Cluster*algorithmus die *Cluster* jeweils vom Benutzer im Nachhinein einem Partikeltypen zugeordnet werden müssen. Dies erschwert die Vergleichbarkeit der *Cluster*ergebnisse verschiedener Datensätze, da die erhaltenen *Cluster*massenspektren, die ein und demselben Partikeltypen zugeordnet werden, sich je nach *Clustering* und Datensatz deutlich unterscheiden können.

Der größte Vorteil der Sortiermethode mittels Korrelation mit Standardmassenspektren liegt darin, dass bei dieser Methode der Anteil der verschiedenen Substanzen am Einzelpartikel-massenspektrum prinzipiell quantifiziert werden kann. Dies unterscheidet die AMS-Einzelpartikelspektren von denen von Laserablations-Aerosolmassenspektrometern, in denen aufgrund instrumenteller Eigenheiten typischerweise keine Quantifizierung einzelner Partikelbestandteile möglich ist (Hinz und Spengler, 2007). Die Sortierung mittels Korrelation mit den gesamten Massenspektren funktioniert etwas besser als die mittels Marker m/z (Abb. 5.23), was wahrscheinlich daran liegt, dass in den Korrelationen mehr Information über das gesamte Massenspektrum enthalten ist, als wenn (wie für die Sortierung mittels Marker m/z) nur einzelne Massenlinien verwendet werden. Die Sortierung mittels Marker m/z ist vor allem für eine „schnelle“ Einteilung hilfreich, um einen ersten Eindruck über einen Datensatz zu gewinnen oder gezielt nach einem bestimmten Partikeltypen zu filtern, der sehr

charakteristische Massenlinien aufweist. Zudem kann die An- oder Abwesenheit von Marker m/z als zusätzliches Indiz bei der Identifizierung von Partikeltypen helfen.

Um die Vorteile der verschiedenen oben beschriebenen Methoden optimal zu vereinen, wird folgende Vorgehensweise zur Sortierung von AMS-Einzelpartikelmassenspektren und Identifizierung der enthaltenen Partikelbestandteile vorgeschlagen (Abb. 5.24). Zunächst werden die Einzelpartikelmassenspektren nach dem weiter unten genauer beschriebenen Sortieralgorithmus mittels der Korrelation mit Standardmassenspektren und nach gewissen Marker m/z klassifiziert und die identifizierten Partikelbestandteile quantifiziert.

Anschließend können die nicht klassifizierten, „unbekannten“ Partikelmassenspektren weiter untersucht werden. Dies kann entweder durch manuelles Sortieren, oder durch *Clustern*, zum Beispiel mittels einer der in Abschnitt 5.5.3 beschriebenen Methoden, geschehen. Werden hierbei weitere Partikeltypen identifiziert, kann der Algorithmus entsprechend angepasst werden, um diese ebenfalls zu quantifizieren. Dann wird der modifizierte Algorithmus auf den Gesamtdatensatz erneut angewandt, und dies so lange wiederholt, bis keine „neuen“ Partikeltypen mehr identifiziert werden können. In Abschnitt 5.6 wird diese Vorgehensweise anhand des Datensatzes der MEGAPOLI Sommerkampagne demonstriert.

Der hier entwickelte Sortieralgorithmus (Abb. 5.24) basiert sowohl auf der Korrelation der Einzelpartikelmassenspektren mit Standardmassenspektren als auch auf der Identifizierung der Partikelbestandteile mittels Marker m/z . Zunächst werden die anorganischen Bestandteile (Nitrat und Sulfat) identifiziert und, falls vorhanden, die entsprechenden Referenzmassenspektren anteilig von dem Einzelpartikelmassenspektrum abgezogen, so dass weitere Korrelationen von Standardmassenspektren mit dem verbleibenden Massenspektrum nicht von diesem Signal dominiert werden. Anschließend, wenn nach dieser Prozedur noch ausreichend Signal im Massenspektrum vorhanden ist, wird dieses mit den Standardmassenspektren verschiedener organischer Substanzen korreliert, und (unter bestimmten Bedingungen) das jeweils am besten korrelierende Massenspektrum ebenfalls anteilig abgezogen.

Dies geschieht so lange, bis nicht mehr ausreichend Signal im Einzelpartikelmassenspektrum vorhanden ist oder bis kein Partikelbestandteil mehr mit genügender Sicherheit identifiziert werden kann (R^2 aller Korrelationen zu gering oder darüber hinausgehende Merkmale zur Identifizierung nicht mehr vorhanden). Bei der Subtraktion der anteiligen Standardmassenspektren wird jeweils gespeichert, wie viele Ionen abgezogen wurden; dies erlaubt,

den quantitativen Anteil der entsprechenden Substanz am Einzelpartikelmassenspektrum zu berechnen. Das verbleibende Massenspektrum wird als „Residual-MS“ abgespeichert.

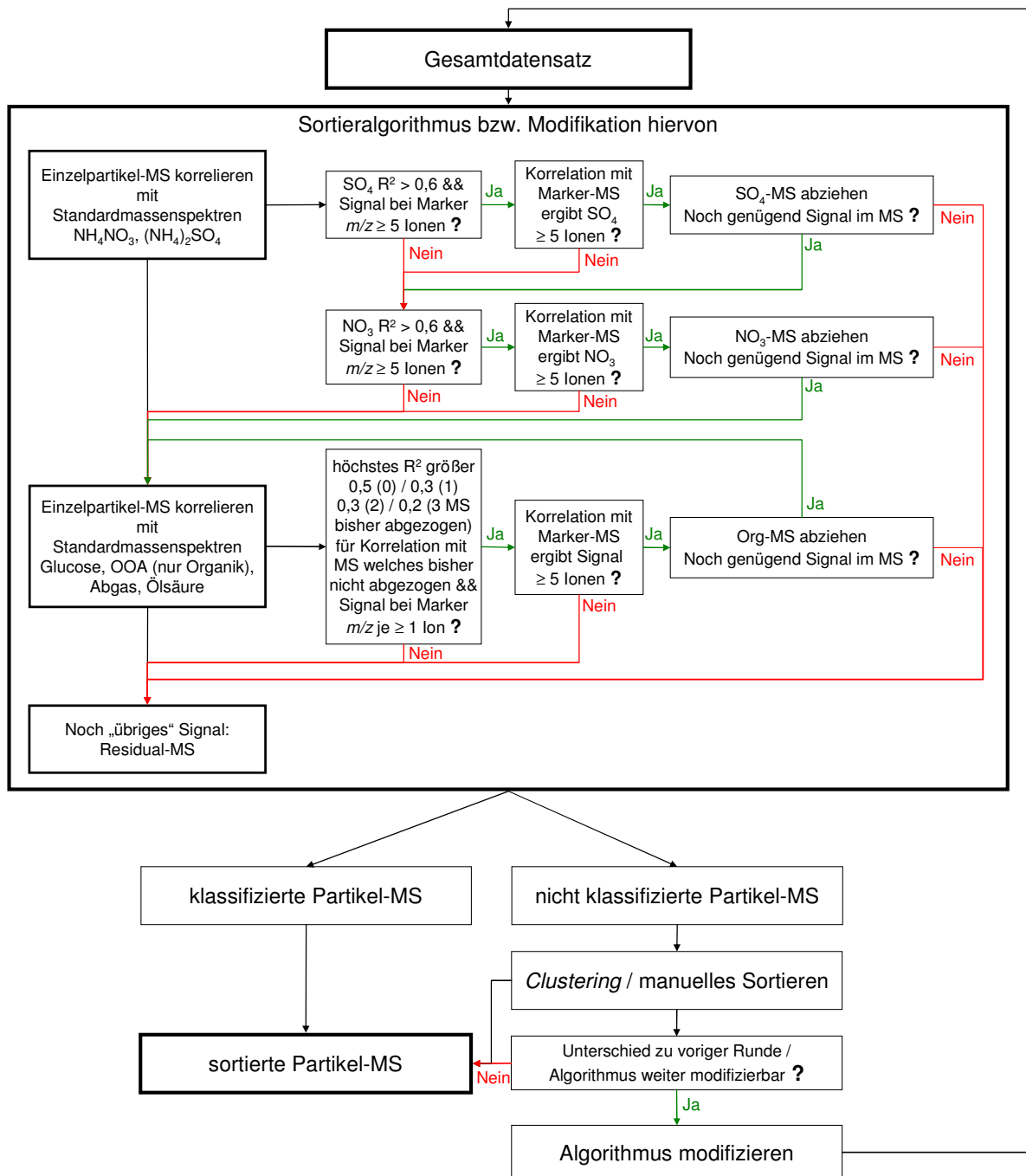


Abbildung 5.24: Vereinfachtes Flussdiagramm der vorgeschlagenen Methode zum Einteilen von AMS-Einzelpartikelmassenspektren. MS: Massenspektrum; SO₄: Sulfat; NO₃: Nitrat; Org: Organik. R² meint jeweils den Korrelationskoeffizienten Pearsons R² der linearen Korrelation der Massenspektren; die Marker m/z sind typische Massenlinien der entsprechenden Substanzen. „Marker-MS“ meint die Standardmassenspektren, die auf wenige typische (und signalreiche) Massenlinien reduziert wurden; diese sind nicht notwendigerweise identisch mit den verwendeten Marker m/z. Clustering meint die Anwendung zum Beispiel des k-means oder des fuzzy c-means Algorithmus.

Je nach identifizierten Bestandteilen werden die Partikel den folgenden Klassen zugeordnet: „OOA und Anorganik“ (Partikel enthalten OOA und / oder Sulfat und / oder Nitrat), „Abgas“ (Partikel enthalten nur organisches Material, dessen Massenspektrum dem von Abgas ähnelt), „Kochen“ (analog, nur dass das Massenspektrum dem der Ölsäure ähnelt), „Biomasse(-verbrennung)“ (analog, nur dass das Massenspektrum dem der Glucose ähnelt), und „gemischte Organik“ (enthält mehrere verschiedene organische und gegebenenfalls auch anorganische Substanzen oder eine organische Substanz gemischt mit Anorganik, insofern es sich bei ersterer nicht um OOA handelt).

Jedoch bleibt auch die Information über die genauen Partikelbestandteile sowie über die Anzahl entsprechend zugeordneter Ionen direkt verfügbar, so dass weitergehende Analysen unabhängig von der genannten „groben“ Klassifizierung vorgenommen werden können. Die Anzahl der Ionen I_{Ionen} , die verschiedenen Substanzen zugeordnet wurden, können (nach Skalierung des Signals der im Standardmassenspektrum verwendeten Massenlinien auf das Gesamt-Standardmassenspektrum mittels S_{Ionen} , s. u.) unter Annahme eines entsprechenden RIE-Wertes und – im Falle der Organik – einer entsprechenden Skalierung (S_{Org}) in eine relative, und bei Anwendung des IE-Wertes auch in eine absolute Masse pro Partikel der jeweiligen Substanz ($M_{Spezies}$, in g) umgerechnet werden:

$$M_{Spezies} = \frac{S_{Org} \cdot I_{Ionen} \cdot S_{Ionen} \cdot MW_{NO_3^-}}{N_A \cdot RIE_{Spezies} \cdot IE_{NO_3^-}} \quad (5.8)$$

Alle Partikel, die keiner Klasse zugeordnet werden konnten, können im Folgenden wie oben bereits besprochen weiter untersucht und gegebenenfalls manuell neuen oder bereits existierenden Klassen zugeordnet werden.

Im folgenden Abschnitt wird der hier vorgestellte Sortieralgorithmus auf den Beispieldatensatz angewandt, und die Potentiale und Limitierungen der damit möglichen qualitativen und quantitativen Beschreibung der Partikelmassenspektren untersucht.

5.5.5 Quantifizierung mittels des vorgeschlagenen Sortieralgorithmus und dabei auftretende Unsicherheiten

In Abb. 5.25 ist das Ergebnis der Anwendung des in Abschnitt 5.5.4 entwickelten Sortieralgorithmus auf den Beispieldatensatz gezeigt. Generell wird ein sehr hoher Anteil der jeweiligen Partikeltypen korrekt einsortiert (mindestens 60 %, Mittelwert 89,7 %), und nur ein sehr geringer Anteil wird falschen Partikeltypen zugeordnet (< 20 %, Mittelwert 2,4 %). Insbesondere in Mischungen werden zum Teil ein oder mehrere Partikelbestandteile nicht iden-

tifiziert, was wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, dass bei gleicher Partikelgröße das SNR der entsprechenden Signale im Massenspektrum für gemischte Partikel geringer als für Partikel der Reinsubstanzen ist. Erhebliche Probleme bei der Zuordnung sind nur für die Abgas-Massenspektren zu erkennen, die zum Teil als Ölsäure klassifiziert werden; dies ist auf die große Ähnlichkeit der entsprechenden Massenspektren zurückzuführen.

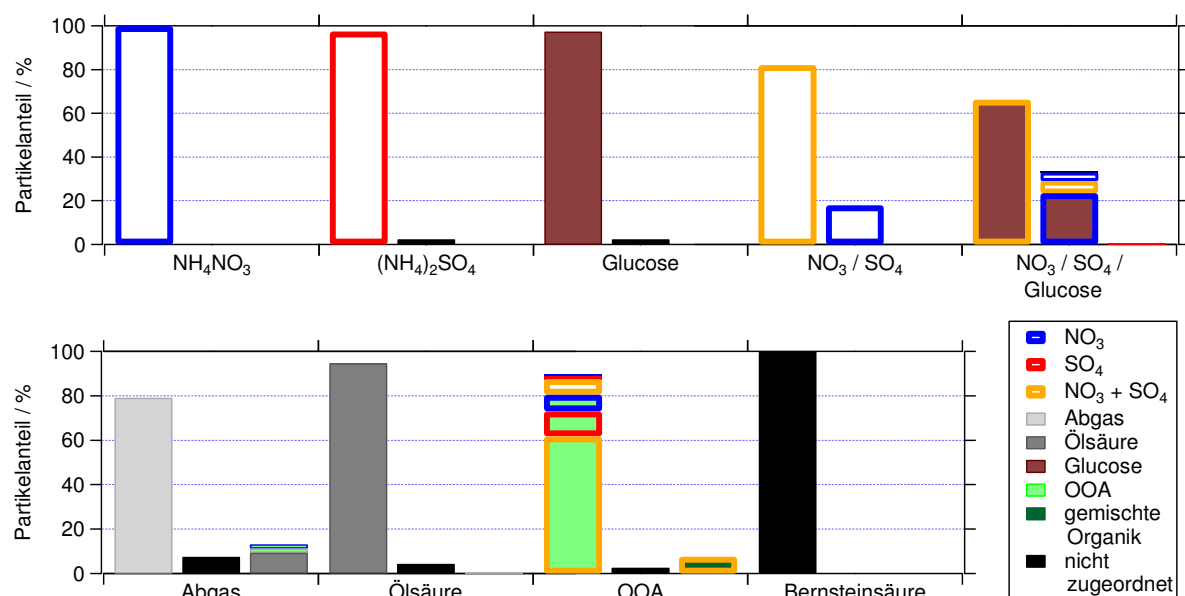


Abbildung 5.25: Ergebnis der Anwendung des vorgeschlagenen Sortieralgorithmus auf den Testdatensatz. Auf der x-Achse aufgetragen sind die jeweiligen Partikeltypen, die sortiert wurden. Der linke Balken enthält die korrekt sortierten Partikel, der mittlere die *false negatives*, und der rechte die *false positives*. Die Farbe der Balken entspricht den organischen, die Umrandung den anorganischen Komponenten, die dem entsprechenden Partikelanteil zugeordnet wurden.

Alles in allem weist der Sortieralgorithmus jedoch eine sehr gute Quote an korrekt sortierten Partikeln bei wenigen *false positives* auf (vgl. Abb. 5.23). Diese ist vergleichbar den Ergebnissen, die mit den Sortieralgorithmen mittels Marker m/z und mittels Korrelation mit Standardmassenspektren erzielt wurden. Die *Cluster*methode mittels des *fuzzy c-means* Algorithmus wies eine erheblich geringere Quote korrekt einsortierter Partikel auf (< 80 %), und insbesondere eine deutlich erhöhte Anzahl an *false positives* (nahezu 20 %). Die Anzahl korrekt einsortierter Partikel ist deutlich höher (> 90 %) für den *k-means* und den *fuzzy c-means* Algorithmus, wenn nur die Organik betrachtet wird, was jedoch eine erhebliche Einschränkung darstellt. Insgesamt funktioniert der hier vorgestellte Algorithmus also mindestens vergleichbar so gut, teilweise sogar besser als alle zuvor vorgestellten Methoden.

Der vorgeschlagene Sortieralgorithmus hat zudem den Vorteil, dass für jede gefundene Substanz die Anzahl zugehöriger Ionen im entsprechenden Massenspektrum quantifiziert werden kann, wie in Abschnitt 5.5.4 beschrieben. Die Vorgehensweise, um aus diesen Ionenanzahlen quantitative Informationen über die Zusammensetzung der Einzelpartikel zu erhalten, wird im Folgenden beschrieben. Dabei wird auch auf die jeweiligen Unsicherheiten der einzelnen Schritte eingegangen.

Überprüfung der korrekten Quantifizierung im Einzelpartikel identifizierter Substanzen:

Zunächst wird überprüft, ob die Anzahl der in einem Einzelpartikelmassenspektrum enthaltenen Ionen einer bestimmten Substanz korrekt von dem vorliegenden Algorithmus bestimmt wird. Dies wird anhand von Reinsubstanzen (Nitrat und Sulfat in Ammoniumnitrat und -sulfat, Ölsäure und Glucose, alle monodispers mit $d_{mob} = 400$ nm, s. Abschnitt 3.1) getestet, bei denen davon ausgegangen werden kann, dass das komplette Partikelsignal von der beprobten Substanz stammt. Dabei nicht berücksichtigt werden m/z 14 - 18 sowie 28 und 32, die auch für die Quantifizierung mittels des Algorithmus nicht herangezogen werden, da sie von Ammonium, Wasser und Gasphasenmolekülen dominiert sind. Die Ionenanzahl im Gesamt-Massenspektrum wird verglichen mit der Anzahl an Ionen, die der Algorithmus für die Reinsubstanzen extrahiert, indem das mittlere Residuum (durch den Algorithmus nicht erklärter Anteil des Massenspektrums) betrachtet wird (Tab. 5.4).

Tabelle 5.4: Mittlere Anzahl (und Standardabweichung σ) von Ionen im ursprünglichen Massenspektrum und mittlere Anzahl von Ionen im Residuum (jeweils ohne m/z 14 - 17) nach Anwendung des Sortieralgorithmus auf die Einzelpartikelmassenspektren von vier Reinsubstanzen. Angegeben ist zudem das Verhältnis der mittleren Anzahl von Ionen im Residuum zu der im ursprünglichen Massenspektrum.

Substanz	Ionen im Massenspektrum		Ionen im Residuum		Residuum / Gesamt
	Mittelwert	σ	Mittelwert	σ	
NH ₄ NO ₃	127,6	47,7	3,2	9,3	2,5 %
(NH ₄) ₂ SO ₄	75,3	38,6	3,3	15,4	4,4 %
Glucose	343,8	181,4	3,4	66,4	1,0 %
Ölsäure	290,6	245,6	2,3	60,4	0,8 %

Für alle vier Partikeltypen werden mittlere Residuen von etwa drei Ionen gefunden, was einem prozentualen Anteil von 1 - 4 % entspricht. Dies bedeutet, dass nicht das komplette Signal des Massenspektrums durch die Korrelation mit dem Standardmassenspektrum erklärt werden kann, sondern immer ein kleiner nicht zu erklärender Rest übrig bleibt.

Mittelt man die Residual-Massenspektren, so findet man, dass diese im Falle des Nitrats und Sulfats dominiert sind durch Hintergrundsignal anderer Substanzen, während sie im Falle der

Glucose und der Ölsäure nicht komplett abgezogenes Restsignal derselben enthalten. Dies ist erklärbar dadurch, dass für die Korrelationen, mit deren Hilfe die Skalierung des abziehenden Massenspektrums erfolgt, das entsprechende Standardmassenspektrum verwendet wird, welches auf einige wenige Marker m/z reduziert wurde. Während bei Nitrat und Sulfat alle dominierenden Massenlinien in diesen „reduzierten“ Standardmassenspektren enthalten sind, wurden für Ölsäure und Glucose nur wenige m/z ausgewählt.

Im Mittel unterschätzt diese Methode also systematisch das Ionensignal der detektierten Substanzen in den Einzelpartikelmassenspektren; der dadurch entstehende systematische Fehler ist jedoch relativ zur Gesamtionenzahl im Einzelpartikelmassenspektrum gering (0,8 - 4,4 %) und wird daher im Folgenden vernachlässigt. Es sollten jedoch Versuche bei unterschiedlichen Partikelgrößen durchgeführt werden, um diese Unsicherheit insbesondere auch für kleine Partikel mit wenigen erzeugten Ionen besser zu quantifizieren.

Aus der Standardabweichung der mittleren Anzahl von Ionen im Residuum relativ zur Gesamtzahl an Ionen im Massenspektrum kann die Unsicherheit des Abziehens eines identifizierten Massenspektrums ($\Delta_{MS\text{-retrieval}}$) zu etwa 20 % abgeschätzt werden (Abb. 5.25, Wert für ein einzelnes, nicht-gemittelttes Massenspektrum). Zudem kann gezeigt werden, dass diese Unsicherheit sinkt, je mehr Massenspektren gemittelt werden, indem über das Residuum einer unterschiedlichen Zahl von Einzelpartikeln (zwischen 1 und 75) das gleitende Mittel gebildet wird. Die Standardabweichungen der so „geglätteten“ Werte relativ zum Mittelwert ergeben die in Abbildung 5.26 gezeigten prozentualen Standardabweichungen für die verschiedenen Partikelanzahlen.

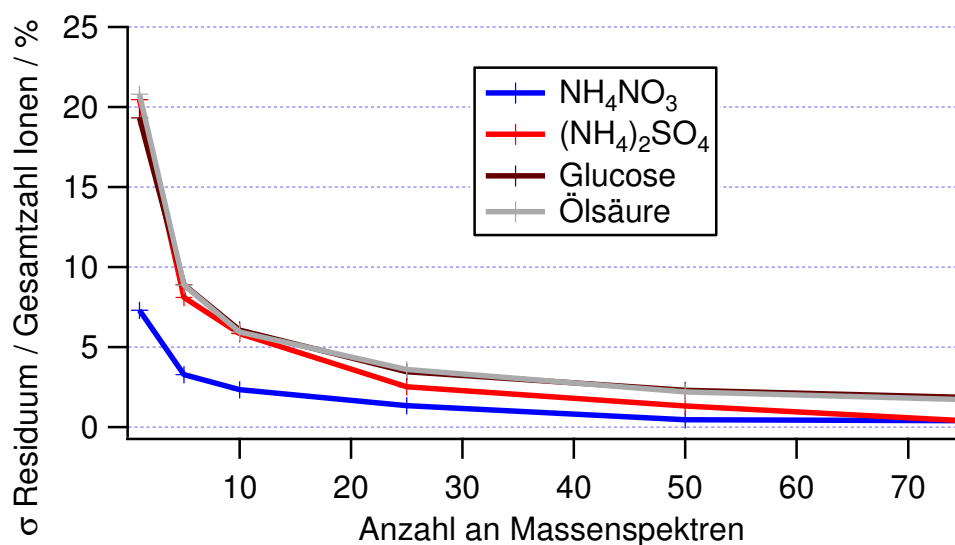


Abbildung 5.26: Relative Unsicherheit des Residuums in Abhängigkeit der Anzahl gemittelter Einzelpartikelmassenspektren.

Wie zu sehen ist, fällt diese relative Standardabweichung von üblicherweise etwa 20 % für ein einzelnes Spektrum bereits für Mittelwerte über fünf Massenspektren auf unter 10 % ab, für 25 Massenspektren liegt sie bei unter 5 %. Für Nitrat sind diese Werte noch kleiner, wahrscheinlich aufgrund der geringeren Anzahl an Massenlinien und eines dadurch verbesserten SNR. Auch hier sollten weitere Versuche mit anderen Partikelgrößen durchgeführt werden, um $\Delta_{MS\text{-retrieval}}$ besser quantifizieren zu können.

Unsicherheiten bei der Berechnung relativer Masseanteile im Einzelpartikel:

Die anhand der oben beschriebenen Methode ermittelten Summen der Ionen verschiedener Substanzen pro Partikel können nun in relative Masseanteile umgerechnet werden. Hierzu muss zunächst berücksichtigt werden, dass Partikelsignal auf den Massenlinien m/z 14 - 18, 28 und 32 nicht aufsummiert wurde. Dies wird korrigiert durch eine Skalierung, die aus dem Anteil des Signals auf diesen Massenlinien am Gesamtsignal der mittleren Standardmassenspektren für die verschiedenen Substanzen bestimmt wurde. Für Nitrat ist keine Skalierung notwendig; für Sulfat muss eine Skalierung mit dem Faktor 1,1, für Glucose eine mit 1,1 - 1,4, und für Ölsäure eine mit 1 - 1,1 angewandt werden. Die Bandbreite für die beiden letzteren Substanzen ergibt sich aus der Berechnung mit beziehungsweise ohne die Massenlinien m/z 14 - 18, die gegebenenfalls durch Hintergrundeffekte (Wasser und Ammonium) beeinflusst sein können. Alles in allem ergibt sich so ein mittlerer Skalierungsfaktor für organische Substanzen von 1,2, der jedoch einer vergleichsweise hohen Unsicherheit $\Delta_{Skalierung}$ unterworfen ist (20 %, abgeschätzt aus der beobachteten Variation der Organik-Skalierungen). Der mittlere Skalierungsfaktor der Organik sowie die Variabilität dieses Skalierungsfaktors für verschiedene Substanzen sollten durch weitere Einzelpartikelmessungen unterschiedlicher organischer Substanzen noch näher bestimmt werden.

Außerdem sind zur Umrechnung der gemessenen Ionenanzahl in relative Masseanteile die RIE-Werte der verschiedenen Substanzen notwendig. Deren Unsicherheit Δ_{RIE} wird auf 10 % geschätzt (typische in dieser Arbeit gefundene Variation bei der Bestimmung des RIE-Wertes von Sulfat mit dem C-ToF-AMS). Zudem wird für das hier verwendete C-ToF-AMS eine Skalierung der Organik angewandt. Diese betrug für die MEGAPOLI Sommerkampagne 1,5, für die Winterkampagne 1,3, jeweils bestimmt anhand von Vergleichen mit dem AMS in MoLa (Abschnitt 3.2.1). Daraus kann ein mittlerer Skalierungsfaktor der Organik von 1,4 abgeschätzt werden, der jedoch mit einer hohen Unsicherheit $\Delta_{ScalingOrg}$ behaftet ist (hier angenommen: 20 %). Weitere Messungen mit diesem Gerät wären notwendig, um diesen Wert genauer einzugrenzen.

Alles in allem ergibt sich also eine relative Unsicherheit der relativen Masseanteile Δ_{conc} von

$$\Delta_{conc} = \sqrt{\Delta_{Skalierung}^2 + \Delta_{MS-retrieval}^2 + \Delta_{RIE}^2 + \Delta_{ScalingOrg}^2} \quad (5.9)$$

wenn davon ausgegangen wird, dass alle beschriebenen Fehler voneinander unabhängig sind. Diese Unsicherheit bezieht sich auf die mittlere Massenzusammensetzung eines Partikels; für die Absolutmasse müssten weitere Unsicherheiten (wie etwa des IE-Wertes oder der verwendeten Integrationsgrenzen, vgl. Abschnitt 5.2.2) einbezogen werden.

Mit den oben angegebenen Werten ergeben sich so insgesamt für die Masseanteile der Substanzen in einem Partikel relative Unsicherheiten Δ_{conc} von etwa 30 % für anorganische und von 36 % für organische Substanzen. Bei der Mittelung mehrerer Partikel verringert sich nur die relative Unsicherheit $\Delta_{MS-retrieval}$ (s.o.), so dass bei einer Mittelung von 25 oder mehr Einzelpartikelmassenspektren ($\Delta_{MS-retrieval} \approx 5\%$) die Gesamtunsicherheit Δ_{conc} der mittleren relativen Masseanteile in den Partikeln für organische Substanzen auf etwa 30 %, und für anorganische Substanzen auf 23 % sinkt.

Tabelle 5.5: Vergleich der Massenverhältnisse von Nitrat, Sulfat und Glucose (Organik) für die Ergebnisse der Messungen im Einzelpartikel- und im Ensemblemodus von Mischungen von Nitrat und Sulfat beziehungsweise von Nitrat, Sulfat und Glucose. Die Messung des Ensemblemodus wird hier als Referenzmessung verwendet und daher „fehlerlos“ angegeben.

Massenverhältnis	Ensemble (Mittelwert)	Einzelpartikel (Mittelwert und Unsicherheitsbereich)
Nitrat / Sulfat		
SO ₄ / NO ₃	0,76	0,75 (0,47 - 1,20)
Nitrat / Sulfat / Glucose		
SO ₄ / NO ₃	0,85	0,89 (0,56 - 1,43)
SO ₄ / Glucose	0,42	0,31 (0,18 - 0,54)
NO ₃ / Glucose	0,49	0,35 (0,20 - 0,61)

Unter Verwendung dieser relativen Unsicherheit kann überprüft werden, ob die erwartete und die gemessene mittlere Zusammensetzung der Einzelpartikel vergleichbar sind. Hierzu wurden die Labormessungen intern gemischter Partikel aus Ammoniumnitrat und -sulfat sowie aus Ammoniumnitrat, -sulfat und Glucose verwendet. Die relativen Masseanteile, die im Ensemblemodus gemessen wurden, wurden jeweils als Referenz angenommen.

Im Mittel sind die Ergebnisse der Einzelpartikel- und der Ensemblemessung im Rahmen der Unsicherheit der Einzelpartikelmessung vergleichbar (Tab. 5.5). Dies zeigt, dass die Quantifizierung mit dem AMS auch auf Einzelpartikelbasis möglich ist. Jedoch sollte für eine eingehendere Analyse der Quantifizierbarkeit in zukünftiger Arbeit noch in Betracht gezogen

werden, auch verschiedene Partikelgrößen unterschiedlicher Zusammensetzung unter Laborbedingungen zu messen. So könnte eine Art Nachweisgrenze der Masse einer Substanz im Partikel festgestellt werden, die benötigt wird, um die jeweilige Komponente in Einzelpartikelmassenspektren im Rahmen einer gewissen Unsicherheit zu quantifizieren.

Der hier entwickelte Sortieralgorithmus ist einer wichtigen Limitierung unterworfen: der Analyse des Neutralisationsgrades von Aerosolpartikeln. Ammonium wird aufgrund der häufigen Interferenz durch Wasser auf seinen Massenlinien nicht quantifiziert; damit ist auch keine Aussage darüber möglich, ob die Partikel sauer oder neutralisiert sind. Zudem wird zur Identifizierung von Sulfat das Massenspektrum von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ verwendet, welches die Massenlinien des Ammoniums beinhaltet; dadurch besteht die Gefahr, dass nicht vollständig neutralisierte, aber sulfathaltige Partikel nicht als solche erkannt werden (für die Berechnung des anteilig abzuziehenden Massenspektrums werden die Massenlinien des Ammoniums jedoch nicht berücksichtigt, so dass die Quantifizierung des Sulfats unabhängig hiervon verläuft). In zukünftigen Versionen sollte der Algorithmus daher dahingehend modifiziert werden, dass er Sulfat auch in Abwesenheit von Ammonium (das heißt, insbesondere in Form von H_2SO_4) zuverlässig identifiziert.

5.6 Anwendung des Sortieralgorithmus auf Daten der MEGAPOLI Sommerkampagne

5.6.1 Anwendung des Algorithmus

Der in Abschnitt 5.5.4 und 5.5.5 beschriebene Sortieralgorithmus wurde auf die Einzelpartikelmassenspektren angewendet, die während der MEGAPOLI Sommerkampagne an der Station *Sub NE* gemessen wurden. In Abb. 5.27 ist die Vorgehensweise hierbei schematisch dargestellt.

Zunächst wurde der Sortieralgorithmus auf den gesamten Datensatz angewandt. Hierdurch konnte bereits in mehr als 85 % aller Einzelpartikelmassenspektren mindestens eine Komponente detektiert werden. Anhand dieser Komponenten wurden die Partikel in die Klassen „Abgas“ (Massenspektrum ähnlich dem Standardmassenspektrum von Abgas); „Kochen“ (Massenspektrum ähnlich dem der Ölsäure); „Biomasse(-verbrennung)“ (Massenspektrum ähnlich dem der Glucose; da dies lediglich ein Hinweis auf einen enthaltenen Zucker liefert, kann daraus nicht geschlossen werden, ob es sich dabei um verbranntes oder unverbranntes Biomaterial handelt); „OOA und Anorganik“ (alle Mischungen von OOA, Nitrat und Sulfat

oder auch nur einzelne dieser Komponenten); und „gemischte Organik“ eingeteilt. Letztere bezeichnet alle Mischungen mehrere organischer Substanzen und / oder Mischungen von Anorganik mit Organik, welche nicht als OOA klassifiziert wurde. Diese könnten zum Beispiel auf gealterte primäre organische Emissionen zurückzuführen sein.

Die Massenspektren, die keiner der vorgenannten Klassen zugeordnet wurden, wurden mittels *fuzzy c-means Clustering* unter Zulassung von 50 *Clustern* aufgetrennt. Mehr als 500 dieser Massenspektren konnten so als durch elektronische Schwingungen verursachtes „Rauschen“ identifiziert werden; diese wurden aus dem Gesamtdatensatz entfernt, da es sich hierbei um ein Instrumentenartefakt handelt (vgl. Anhang B).

Zudem wurden Massenspektren gefunden, in denen ausschließlich Kalium detektiert wurde (m/z 39 und gegebenenfalls kleines Isotopensignal bei m/z 41), und einige wenige, die durch Verunreinigungen mit Silicon geprägt waren (dominierendes Signal bei m/z 73 und m/z 147; vgl. (Reitz, 2011; Schneider et al., 2006)). Der Algorithmus wurde daraufhin dahingehend modifiziert, dass er diese beiden Partikelkomponenten ebenfalls detektieren kann.

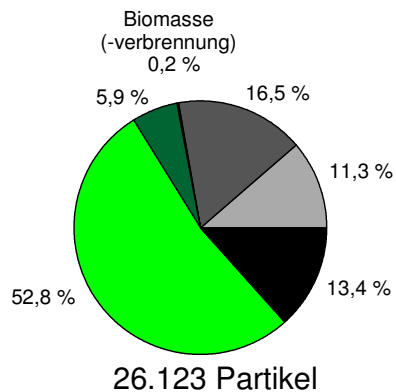
Eine erneute Anwendung des Sortieralgorithmus zeigte, dass diese Partikel in reiner Form nur in sehr geringen Anteilen im Gesamtdatensatz vorhanden waren (sechs beziehungsweise drei Massenspektren wurden entsprechend identifiziert); einige (elf) weitere Partikel wurden identifiziert, die Kalium neben anderen Substanzen enthielten.

Schließlich wurden die verbleibenden knapp 3.000 nicht identifizierten Partikelmassenspektren manuell *geclustert*. Hierzu wurde die „*Manual Sort*“ Funktion von CRISP (Klimach, 2012) verwendet, mit deren Hilfe der Benutzer manuell Massenspektren in *Cluster* einander ähnlicher Massenspektren einsortieren kann. Ein Großteil (etwa zwei Drittel) der nicht identifizierten Partikel konnten auch manuell keinem Partikeltyp zugeordnet werden, zumeist (im Falle von etwa 2/3 aller manuell nicht identifizierbaren Partikel) aufgrund zu geringen SNR.

Abbildung 5.27 (nächste Seite): Anwendung des Sortieralgorithmus auf die Einzelpartikelmassenspektren der MEGAPOLI Sommerkampagne und daraus resultierende Modifikationen des Algorithmus.

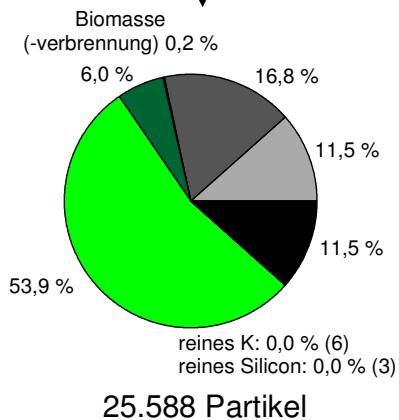
MEGAPOLI Sommer Datensatz

Anwendung des Sortieralgorithmus

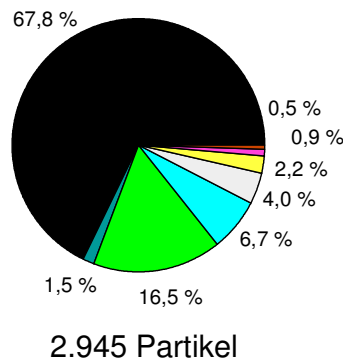
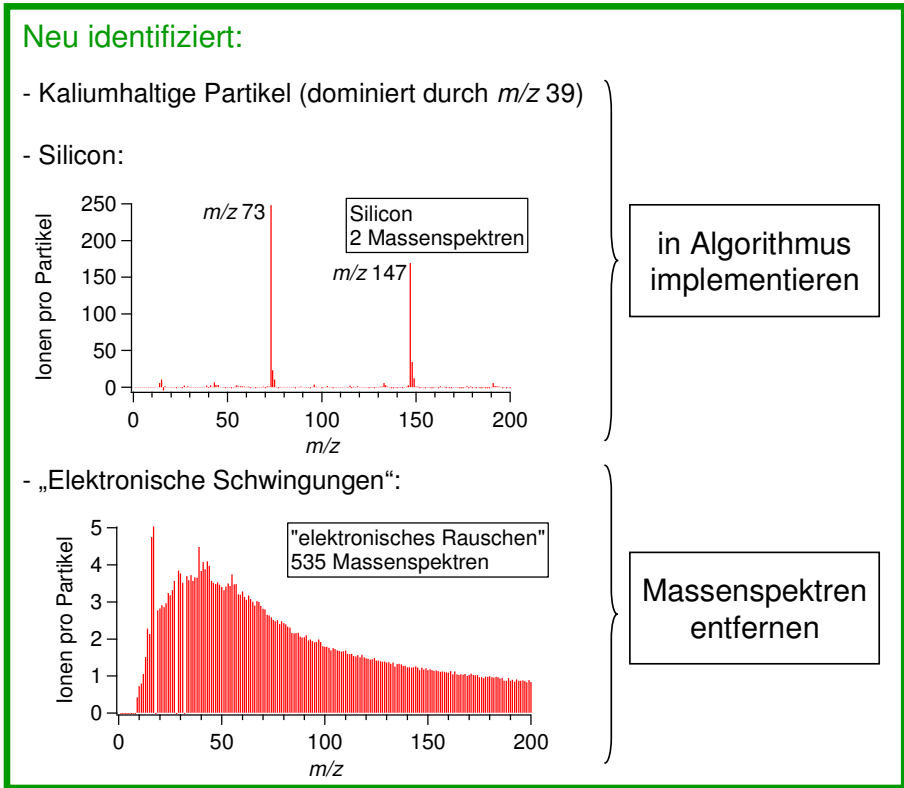


fuzzy c-means Clustering der nicht identifizierten 3.489 Partikel

Entfernen von Massenspektren
Modifizierung des Algorithmus



Manuelles Clustering der nicht identifizierten 2.945 Partikel



- nicht zugeordnet
- OOA und Anorganik
- gemischte Organik
- Abgas
- Kochen
- Biomasse(-verbrennung)
- Org mit hohem m/z 45
- HOA mit hohem m/z 44
- K-haltig
- NH₄Cl-haltig
- HOA

Von den verbleibenden Partikelmassenspektren wurde der Großteil als „OOA und Anorganik“ klassifiziert, und ein geringerer Anteil als nicht näher definiertes „HOA“ (welches die Partikelklassen „Kochen“ und „Abgas“ beinhaltet). Ein weiterer Anteil der Partikelmassenspektren ähnelte HOA, wies jedoch ein vergleichsweise hohes Signal bei m/z 44 auf. Zudem wurde ein kleiner Partikelanteil (43 Massenspektren) gefunden, deren Massenspektren deutliches Signal bei m/z 45 aufwiesen. Dieses wird möglicherweise durch Carboxylgruppen (COOH^+) verursacht (vgl. das Einzelpartikelmassenspektrum der Bernsteinsäure, Abb. 5.12f, welches ebenfalls ein signifikantes Signal bei m/z 45 aufweist).

Es wurde außerdem eine Klasse von Massenspektren identifiziert (25 Massenspektren), welche signifikante Signalanteile bei den Marker m/z für Ammoniumchlorid (Signal bei m/z 36 und 38 durch HCl^+ und sein Isotop und bei m/z 14 - 17 durch Ammonium, sowie geringere Signale bei den Massenlinien m/z 35 und 37 aufgrund Cl^+ , deren relative Intensitäten den Erwartungen entsprechen (NIST Chemistry Webbook, 2012); vgl. Abb. 5.32) aufwiesen, und eine weitere Klasse (65 Massenspektren), deren Partikel Kalium in signifikantem Anteil enthielten, jedoch nicht vom Algorithmus entsprechend klassifiziert wurden (dieser war eher rigide eingestellt, um Falschzuordnungen zu vermeiden). Eine kleine Klasse von Partikeln (15 Massenspektren) enthielt außerdem deutliches Signal bei m/z 60 und 73 und wurde daher als „biomasse(-verbrennungs)ähnlich“ klassifiziert, obwohl das Massenspektrum ansonsten dem der Glucose nicht sonderlich ähnelte.

Alles in allem zeigt diese Anwendung des Sortieralgorithmus auf Außenluftdaten, dass der im vorigen Abschnitt entwickelte Algorithmus prinzipiell in der Lage ist, AMS-Einzelpartikelmassenspektren sinnvoll verschiedenen Partikelklassen zuzuordnen. Nach dessen Anwendung verbleibt ein geringer Teil nicht einsortierter Partikel, von denen der Großteil Massenspektren mit geringem SNR enthält, welche durch einen entsprechend eingestellten Algorithmus leicht aussortiert werden können (in diesem Fall wurden alle Massenspektren, die unter Nicht-Berücksichtigung von m/z 14 - 17 weniger als zehn Ionen Gesamtsignal enthielten, automatisch aussortiert). Die verbleibenden in diesem Beispiel 1.682 von ursprünglich 26.123 Massenspektren (6,5 %) können dann vergleichsweise einfach manuell sortiert werden. Die bei diesen Anwendungen erfolgten Modifikationen des Algorithmus helfen zudem, den Sortieralgorithmus weiter zu verbessern und auch in zukünftigen Anwendungen auf neue Datensätze weitere Partikeltypen direkt zu identifizieren, wie in diesem Beispiel kalium- und siliconhaltige Partikel.

Im folgenden Abschnitt werden einige Ergebnisse kurz dargestellt, die aus dieser Anwendung des modifizierten Sortieralgorithmus auf den MEGAPOLI Sommerkampagnendatensatz hervorgehen.

5.6.2 Ergebnisse

Vergleich der Zeitreihen und Analyse der HOA-Partikelklasse:

Aus den Ergebnissen des Sortieralgorithmus können die Zeitreihen der Anzahlkonzentrationen gemessener Partikel (berechnet gemäß Gl. 5.1 unter Berücksichtigung der Speichereffizienz), die Nitrat, Sulfat, Organik, HOA (Summe aus „Kochen“ und „Abgas“) und OOA enthalten, verglichen werden mit den entsprechenden Zeitreihen der Massenkonzentrationen, die aus den Ensemblemessungen an der gleichen Messstation (*Sub NE*) erhalten wurden (jeweils 1 h Mittelwerte). Abbildung 5.28 zeigt diese Vergleiche für HOA, OOA und Sulfat; die von Nitrat und Organik sind im Anhang (Abb. D5.1) zu finden.

Die Zeitreihen der Anzahlkonzentration von OOA und Sulfat enthaltenden Partikeln aus Einzelpartikelmessungen sind sehr gut miteinander korreliert (lineare Korrelation der Anzahlkonzentration Sulfat enthaltender gegen die OOA enthaltender Partikel: Steigung 1,01, Pearsons $R^2 = 0,98$), während die entsprechenden Massenkonzentrationen der Ensemblemessungen weitaus schlechter korrelieren (Steigung 0,78, Pearsons $R^2 = 0,57$). Auch die Zeitreihen von Nitrat und OOA korrelieren weitaus besser für die Einzelpartikel- (Steigung 1,23, Pearsons $R^2 = 0,84$) als für die Ensemblemessungen (Steigung 0,29, Pearsons $R^2 = 0,26$).

Dies ist damit erklärbar, dass die OOA enthaltenden Partikel üblicherweise auch Nitrat und Sulfat enthalten, jedoch in wechselnden relativen Masseanteilen, weshalb die Korrelationen der Zeitreihen der Ensemble-Massenkonzentrationen schlechter ausfallen. Aufgrund der vielen beeinflussenden Faktoren (zum Beispiel sich zeitlich ändernder Größenverteilungen) ist eine korrekte Umrechnung der Zeitreihen der mit der LSP detektierten Partikelanzahlkonzentration in Zeitreihen, die den Ensemble-Massenkonzentrationen äquivalent sind, kaum möglich (vgl. Abschnitt 5.2). Daher werden hier nur die gezeigten Zeitreihen der Anzahl- und Massenkonzentration aus den Messungen im Einzelpartikelbeziehungsweise Ensemblemodus qualitativ verglichen.

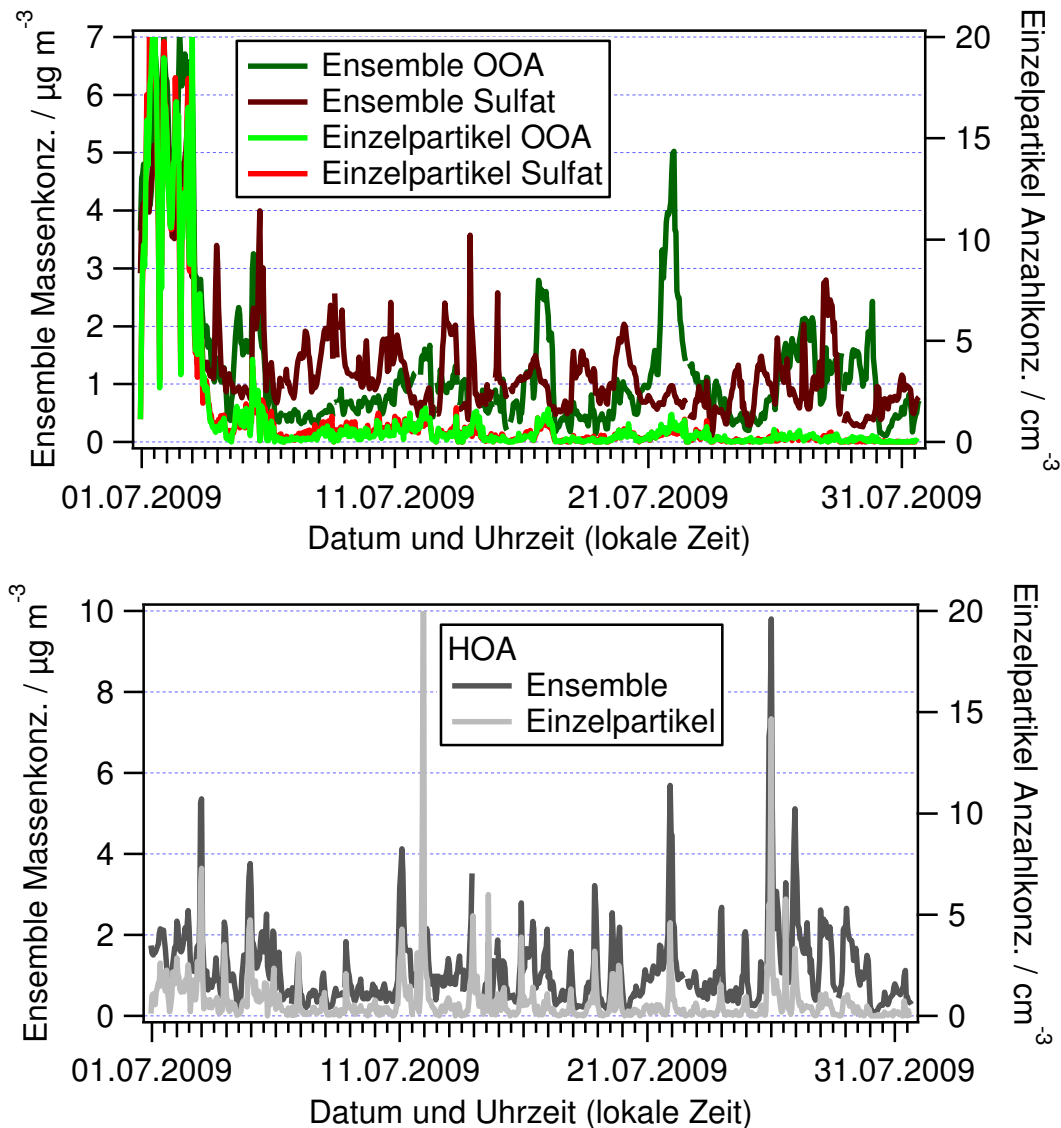


Abbildung 5.28: Vergleich der 1 h Zeitreihen von AMS-Ensemble- (Massenkonzentrationen) und Einzelpartikelmessungen (Partikelanzahlkonzentrationen) für OOA, Sulfat und HOA (Einzelpartikel: Summe aus „Kochen“ und „Abgas“).

Sowohl die OOA- als auch die HOA-Zeitreihe der Einzelpartikel-Anzahlkonzentration folgt qualitativ der entsprechenden Zeitreihe der Ensemble-Massenkonzentration. Die Anzahlkonzentration der OOA enthaltenden Einzelpartikel nimmt nach dem Beginn der Messkampagne („Central Europe“ Luftmasse mit hoher OOA-Massenkonzentration) relativ zur Ensemble OOA-Massenkonzentration ab. Dies kann auf geringere OOA-Anteile in den Einzelpartikeln, jedoch auch auf eine sich verändernde Größenverteilung zurückzuführen sein, durch die ein geringerer Anteil OOA enthaltender Partikel im Detektionsbereich der LSP liegt. Tatsächlich liegt das Maximum der Akkumulationsmode für die „Atlantic“ Luftmassen bei nur etwa 130 - 180 nm d_{mob} , während das der „Central Europe“ Luftmassen bei 180 - 240 nm liegt (Abschnitte 4.3.2 und 4.6).

Die Zeitreihe der Anzahlkonzentration von HOA-Partikeln weist nur kurzzeitige Erhöhungen auf, die auf lokale Ereignisse zurückgehen können. Im Gegensatz dazu sind in der Zeitreihe der Ensemble HOA-Massenkonzentration zusätzlich länger anhaltende Erhöhungen insbesondere zu Beginn der Kampagne und um den 22.07. zu erkennen. Beides sind Zeiträume, in dem auch hohe OOA-Massenkonzentrationen gefunden wurden. Es wäre möglich, dass hier Partikeltypen im Ensemble-HOA enthalten sind, die in den Einzelpartikeldata nicht als solche identifiziert werden, wie zum Beispiel SV-OOA. Eine Veränderung der Masse pro Partikel oder eine Verschiebung der Größenverteilung zu kleineren Partikeldurchmessern in diesem Zeitraum erscheint dagegen unwahrscheinlich, da HOA auf primäre Emissionen zurückgeht, welche unabhängig von herrschenden Luftmassen gleichartige Partikel hervorbringen sollten. Jedoch sind die Aussagen, die aus dem Vergleich mit der Anzahlkonzentration der HOA-Partikel aus den Einzelpartikelmessungen zu erhalten sind, aufgrund der unterschiedlichen Größenbereiche der Messungen sehr ungewisser Natur und daher kritisch zu betrachten. Alles in allem zeigt dieser Vergleich also, wie schwer es ist, anhand der AMS-Einzelpartikelmessungen getroffene Aussagen direkt auf die Ensembledmessungen zu übertragen.

Trotz dieser beobachteten Unterschiede in den 1 h Zeitreihen ergeben sich für die linearen Korrelationen der Zeitreihen der Ensemble-Massenkonzentrationen und der Einzelpartikel-Anzahlkonzentrationen der jeweiligen Substanzen vergleichsweise hohe Werte von Pearsons R^2 : Nitrat 0,86; Sulfat 0,67; OOA 0,69; und HOA 0,69. Zudem kann aus den Einzelpartikelmessungen direkt bestätigt werden, dass HOA tatsächlich nahezu komplett extern, OOA dagegen intern mit anderen Substanzen gemischt ist: der Anteil an HOA-Partikeln, die zudem intern gemischtes Nitrat und / oder Sulfat enthalten, beträgt nur 9 %, der an intern mit Anorganik gemischten OOA-Partikeln dagegen 93 %. Die entsprechenden Abweichungen von etwa 10 % zu vollständig extern beziehungsweise intern gemischten Partikeln liegen innerhalb der Unsicherheit der Partikelklassifizierung (vgl. Abschnitt 5.5.5), so dass keine Aussage darüber getroffen werden kann, ob diese Partikeltypen real sind oder nicht.

Für die Ensembledmessungen konnte das an *Sub NE* aus der Organik extrahierte HOA nicht in die zwei Komponenten „Kochen“ und „Autoabgase“ aufgetrennt werden. Für die Einzelpartikelmessungen ist dies dagegen möglich. Abbildung 5.29 zeigt die gefundenen Tagesgänge (Partikelmessrate für die gesamte Kampagne) der den beiden Klassen „Kochen“ und „Abgas“ zugeordneten Partikel der Einzelpartikelmessungen. Als Unsicherheit der diesen beiden Klassen zugeordneten Partikelanzahlen wurde jeweils 20 % angenommen, abgeschätzt

aus dem Ergebnis der Anwendung des Sortieralgorithmus auf den Testdatensatz für diese beiden Substanzen (Abb. 5.25).

Es zeigt sich, dass das Maximum der HOA-Partikelmessrate um die Mittagszeit tatsächlich von Partikeln der Klasse „Kochen“ dominiert ist. Das Maximum während der Abendstunden ist ebenfalls von dieser Partikelklasse dominiert, jedoch ist hier auch ein erheblicher Anteil von Partikeln vorhanden, die der Klasse „Abgas“ zugeordnet wurden. Die Morgenstunden sind von den der Klasse „Abgas“ zugeordneten Partikeln dominiert. Dies stimmt sowohl mit dem für HOA aus Ensemblemessungen gefundenen Tagesgang überein, als auch mit den Ergebnissen der PMF-Analyse der Daten der *Downtown*-Station, die nahelegten, dass das gleiche Verhalten des Tagesganges an *Sub NE* durch die gleichen Effekte erklärt werden kann (vgl. Abschnitt 4.2). Diese Annahme kann anhand der Einzelpartikeldata nun bestätigt werden.

Die mittlere Masse je Partikel wies weder für die Partikel, die der Klasse „Abgas“, noch für die, die der Klasse „Kochen“ zugeordnet wurden, einen Tagesgang auf (Mittelwert und Standardabweichung der mittleren Masse pro Partikel im Tagesgang: (83 ± 15) fg für Partikel der Klasse „Abgas“, und (72 ± 5) fg für Partikel der Klasse „Kochen“), was mit den Erwartungen für aus primären Emissionen stammende Partikel übereinstimmt. Der mittlere Partikeldurchmesser beider Partikeltypen ist vergleichbar (Mittelwert und Standardabweichung des d_{va}^{LS} von 420 ± 140 nm für Partikel der Klasse „Abgas“, 390 ± 110 nm für Partikel der Klasse „Kochen“), und, wie bereits in Abschnitt 5.4 gefunden, deutlich kleiner als der der OOA-haltigen Partikel (570 nm d_{va}^{LS}).

Insgesamt wurden 7.253 reine HOA-Partikel gefunden, von denen 59 % der Partikelklasse „Kochen“ zugeordnet waren, die restlichen der Klasse „Abgas“. Die mittlere Masse pro Partikel für die beiden Partikelklassen ist vergleichbar, das heißt das Verhältnis der Anzahl sollte etwa gleich sein zum Verhältnis der entsprechenden Masse. Das Verhältnis der Partikelanzahl, die der Klasse „Abgas“, zu denen, die der Klasse „Kochen“ zugeordnet wurden, beträgt etwa 0,69 : 1 (Variation innerhalb der Unsicherheit von 20 %: 0,48 : 1 - 1,11 : 1; Variation innerhalb des Tagesganges: 0,33 : 1 - 3,30 : 1, wobei der höchste Anteil an Partikeln der Klasse „Abgas“ während der morgendlichen Hauptverkehrszeit zu finden ist), was etwas höher ist als das aus den Ensemble-Massenkonzentrationen für *Downtown* gefundene Verhältnis von 0,53 : 1, jedoch noch immer geringer als die in Abschnitt 5.2 zitierten Werte für London und Manchester (niedrigster Wert: 0,77 : 1 in London 2007; alle anderen Verhältnisse wiesen erhöhtes $HOA_{\text{traffic_rel.}}$ gegenüber $HOA_{\text{cooking_rel.}}$ auf) (Allan et al., 2010).

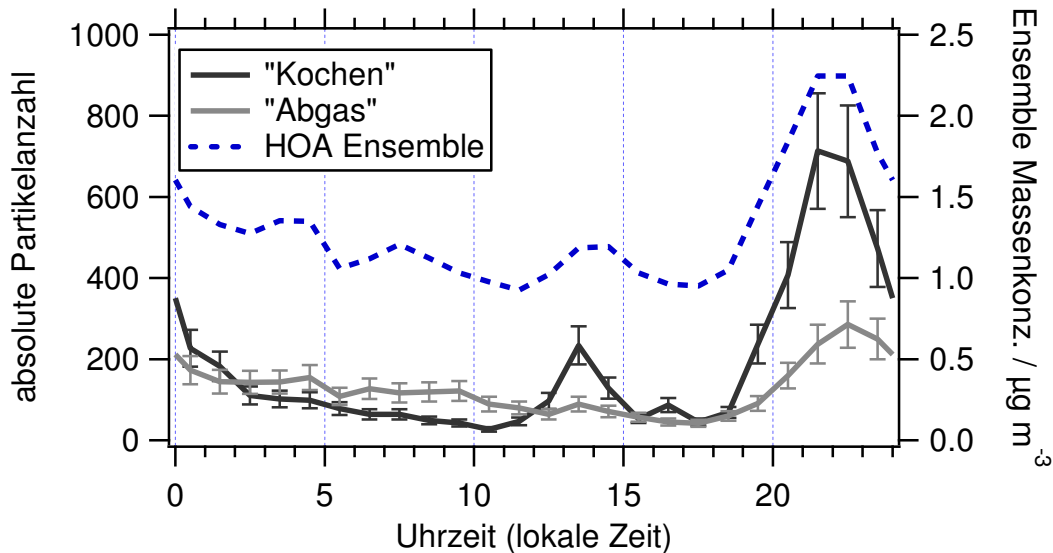


Abbildung 5.29: Tagesgang (Summe der Partikelmessrate) für die Klassen „Kochen“ und „Abgas“ zugeordnete Einzelpartikel. Die gezeigten Fehlerbalken entsprechen jeweils einer 20 %igen Unsicherheit. Zudem gezeigt ist der Median des Tagesganges der aus den Ensemblemessungen extrahierten HOA-Massenkonzentration.

Jedoch ist zu beachten, dass aus den Einzelpartikelmessungen nur Aussagen über den Größenbereich getroffen werden können, in dem Partikel mit der LSP detektiert werden können (vgl. Abb. 5.1). Zudem ist die Variation im Rahmen der angenommenen Unsicherheit der Partikelklassifizierung sehr groß. Alles in allem sind die Ergebnisse der Einzelpartikelmessungen bezüglich der HOA-Partikeltypen konsistent mit denen, die aus den Ensemblemessungen gefunden wurden.

Tagesgänge intern gemischter Partikel:

In Abb. 5.30 (oben) ist der Tagesgang der Messrate der Partikel der Klasse „OOA und Anorganik“ gezeigt. Ein deutlicher Effekt der Grenzschichthöhe ist zu erkennen: Nachts nimmt die Messrate dieser Partikel zu, mit Aufbrechen der Grenzschicht bei verstärkter Sonneneinstrahlung nimmt sie wieder ab.

Ebenfalls gezeigt ist der Tagesgang der Masse pro Einzelpartikel der Komponenten OOA, Sulfat und Nitrat in diesen Partikeln (unten). Auch hier zeigt sich ein deutlicher Tagesgang: Nachts nimmt die Nitratmasse pro Partikel zu, und tagsüber wieder ab. Sulfat und OOA verhalten sich diesem komplementär. Dieses Verhalten in dieser Partikelklasse wird ebenso gefunden, wenn die Ionenanzahl von Nitrat, Sulfat und Organik aus Marker m/z bestimmt wird, es handelt sich also um kein Artefakt des Sortieralgorithmus. Auch wenn nur „Atlantic“ Luftmassen berücksichtigt werden, zeigt sich der gleiche Tagesgang. Der gefundene Tagesgang der Nitratmasse pro Partikel ist in Einklang mit dem Tagesgang, der für die Nitrat-Massenkonzentration im Ensemblemodus gefunden wurde (Abb. 4.7). Die erhöhte Partikel-

anzahlkonzentration während der Nacht durch die niedrigere Grenzschichthöhe verstärkt diesen Konzentrations-Effekt noch.

Der gezeigte Tagesgang der Nitratmasse pro Partikel ist berechnet für jene Partikel, die außerdem mindestens entweder Sulfat oder OOA enthalten, das heißt die während der Nacht zusätzlich entstandene Partikelmasse ist nicht in neu gebildeten Partikeln enthalten, sondern entsteht durch Kondensation auf bereits existierende Partikel. Aus Ensemblemessungen wäre diese Information nur indirekt mit zusätzlichen Annahmen zu erhalten.

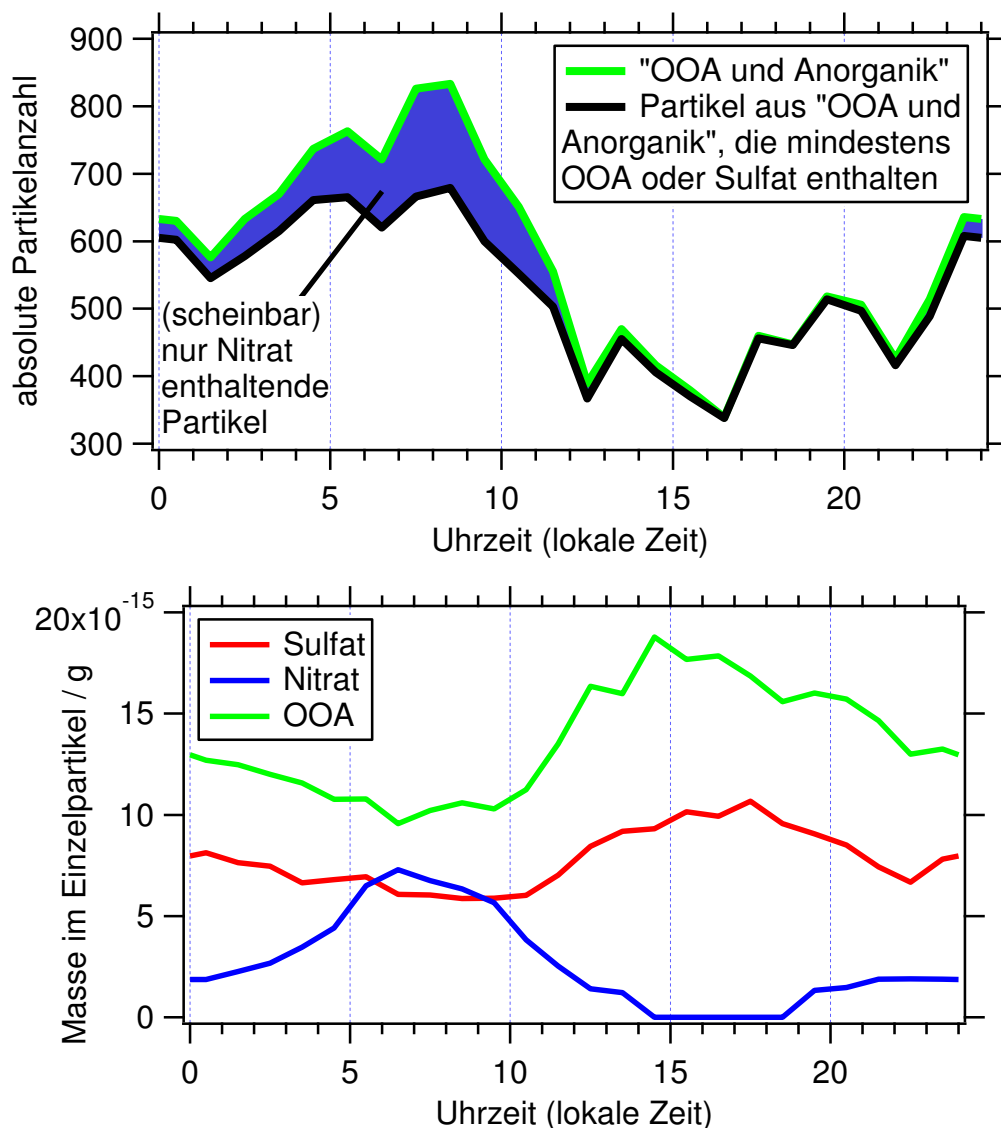


Abbildung 5.30: Oben: Tagesgänge der Messrate der Partikel, die der Klasse „OOA und Anorganik“ zugeordnet wurden, beziehungsweise der Messrate der Partikel, in deren Massenspektren mindestens OOA oder Sulfat nachgewiesen wurde. Unten: Tagesgang (Median) der Masse pro Partikel von Nitrat, Sulfat und OOA für Partikel der Klasse „OOA und Anorganik“, die mindestens OOA oder Sulfat enthalten (das heißt „reine“ Nitratpartikel sind hier nicht berücksichtigt). Fehlerbalken sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

In einem kleinen Anteil der als „OOA und Anorganik“ klassifizierten Partikel wurde jedoch ausschließlich Nitrat, kein OOA oder Sulfat detektiert (Abb. 5.30, oben). Dieses könnte von reinen Nitratpartikeln (zum Beispiel aus Ammoniumnitrat) stammen. Werden jedoch die Residual-Massenspektren dieser Partikel (nach Abzug des Nitrats) gemittelt, sind schwache aber eindeutige Signale sowohl von OOA als auch von Sulfat zu erkennen. Es scheint also, als bestünden diese Partikel nicht aus „reinem“ (Ammonium-)Nitrat, sondern seien lediglich durch dieses dominiert, und die anderen beiden Komponenten (OOA und Sulfat) könnten lediglich aufgrund des zu schlechten SNR nicht mehr detektiert werden.

Solche von Nitrat dominierten Partikel wurden bereits indirekt in Feldmessungen mit dem AMS (im Ensemblemodus) nachgewiesen: Weimer et al. (2006) fanden während einer Feldmesskampagne in New York City im Winter 2004 episodisch stark erhöhte Nitrat-Massenkonzentrationen, die mit einer Erhöhung der *collection efficiency* einhergingen. Diese Erhöhung des CE-Wertes erklärten sie mit einem dominierenden Nitratanteil in den Partikeln, wodurch sich die Partikelverluste durch Abprallen am Verdampfer verringern (Matthew et al., 2008). Mittels Einzelpartikelmessungen können solche von Nitrat dominierten Partikel direkt nachgewiesen werden; im vorliegenden Fall ist der Nitratanteil in den Einzelpartikeln jedoch auch zum Zeitpunkt dessen Maximums zu gering (etwa 30 %), um die *collection efficiency* erkennbar zu beeinflussen.

Die Tagesgänge der mittleren OOA- und Sulfatmasse pro Partikel verhalten sich gänzlich anders als die der mittleren Massenkonzentrationen derselben im Ensemblemodus. Sulfat weist im Ensemblemodus praktisch keinen Tagesgang auf (vgl. Abschnitt 4.3.1 und Abb. 4.6). Für die Masse je Einzelpartikel ist jedoch ein deutlicher Tagesgang erkennbar: tagsüber nimmt die mittlere Masse je Partikel deutlich zu. Dies kann durch Photooxidation erklärt werden, durch die zum Beispiel SO_2 aus Vorläufergasen in Schwefelsäure umgewandelt wird, die auf die Partikel aufkondensieren oder an Partikelneubildungsereignissen teilnehmen kann (welche jedoch in dem für Messungen mit der LSP relevanten Größenbereich kaum eine Rolle spielen sollten).

Die Masse an Sulfat pro Partikel verdoppelt sich im Laufe des Tages etwa; im gleichen Zeitraum verringert sich die Anzahl dieser Partikel – vermutlich aufgrund des Anwachsens der Grenzschichthöhe – um etwa die Hälfte, so dass die Massenkonzentration an Sulfat insgesamt sich nicht ändern sollte. Genau dies wird im Ensemblemodus beobachtet, und wurde mit der guten vertikalen Durchmischung der antransportierten Luftmassen erklärt. Die Analyse der Einzelpartikeldaten zeigt, dass dieser Erklärungsansatz nicht korrekt ist; die gegensätzlichen Effekte von Grenzschichtmodulation und Neubildung von Sulfat führen zu

einem irreführenden Tagesgang der Ensemble-Massenkonzentration, welcher nur anhand Einzelpartikelmessungen aufgeklärt werden kann.

OOA weist einen dem Sulfat ähnlichen Tagesgang der Masse pro Partikel auf. Auch dieser unterscheidet sich wesentlich vom Tagesgang, der für die OOA-Massenkonzentration im Ensemblemodus gefunden wurde. Der Anstieg während der Mittagszeit ist vermutlich ebenfalls auf photochemische Oxidation von organischen Vorläufersubstanzen zurückzuführen; dieser Aspekt des Tagesganges wurde auch in den Ensemblemessungen gefunden. Jedoch wurde in dem Tagesgang der Ensemblemessungen außerdem ein nächtlicher Anstieg der OOA-Massenkonzentration vergleichbar dem des Nitrats gefunden (Abb. 4.7 und D4.1). Dieser wurde auf die Umpartitionierung semivolatiler organischer Substanzen in die Partikelphase bei den nachts vorherrschenden niedrigeren Temperaturen zurückgeführt. In einem solchen Falle wäre es jedoch zu erwarten, dass auch die mittlere Masse des OOA in den Einzelpartikeln in diesem Zeitraum zunimmt. Dies ist nicht der Fall.

Auch die zunehmende Anzahlkonzentration der OOA-haltigen Partikel in diesem Zeitraum ist nicht ausreichend, um die in den Ensemblemessungen beobachtete Zunahme der OOA-Massenkonzentration zu erklären: Wie auch im Falle des Sulfats verdoppelt sich die Masse pro Partikel ungefähr, während die Messrate der Partikel ungefähr auf die Hälfte absinkt; alles in allem ist also keine Variation der OOA-Gesamtmasse zu erwarten.

Dass dennoch in den Ensemblemessungen deutliche Variationen zu erkennen sind, kann mehrere Ursachen haben. Zum einen verläuft die OOA-Zunahme während der Mittagszeit schneller und ist etwas stärker als die Zunahme des Sulfats, wie aus dem Verhältnis der beiden Tagesgänge zu erkennen ist (nicht gezeigt). Dies ist durch ein unterschiedliches Ausmaß der Photooxidation zu erklären, wie es auch für die Ensemblemessungen bei dem Vergleich der verschiedenen Luftmassen gefunden wurde (vgl. Abschnitt 4.3.1). Außerdem könnte es sein, dass der Großteil der Partikel, welche die im Ensemblemodus detektierte OOA-Massenkonzentration enthalten, frisch gebildet wurden und somit zu klein sind, um mit der LSP detektiert werden zu können. Dann würde lediglich jener Bruchteil an Sulfat und an OOA im Einzelpartikelmodus detektiert werden, der auf bereits existierende, größere Partikel aufkondensiert ist.

Zudem ist es möglich, dass das durch Photooxidation gebildete „frische“ OOA sich in seinem Massenspektrum deutlich von dem unterscheidet, das der Sortieralgorithmus zur Identifizierung von OOA verwendet. Aus Ensemblemessungen mittels PMF extrahiertes SV-OOA weist eine dem LV-OOA ähnliche Struktur des Massenspektrums mit geringerem Signal bei m/z 44 auf (Ng et al., 2010). Daher könnte zu erwarten sein, dass in den Einzelpartikeln

vorhandenes „SV-OOA“ von dem verwendeten Algorithmus als Mischung aus OOA und HOA erkannt wird. Solche Mischungen wurden gefunden, jedoch in vergleichsweise geringer Anzahl, weshalb kein statistisch aussagekräftiger Tagesgang daraus zu erhalten ist. Dies ist konsistent mit der Tatsache, dass SV-OOA wahrscheinlich aufgrund seines geringen Anteils an der Gesamtmasse der Organik nicht mittels PMF aus den Ensembledaten extrahiert werden konnte. Außerdem passt es dazu, dass insbesondere die hohen Massenkonzentrationen von OOA in den Ensemblezeitreihen am 21./22.7. in den Einzelpartikeldaten kaum wiedergegeben werden (Abb. 5.28). Diese hohen Massenkonzentrationen traten während „Atlantic Polluted“ Luftmassen auf, und wurden auf vergleichsweise frisches OOA, das auf dem Weg vom Atlantik nach Paris gebildet wurde, zurückgeführt.

Alles in allem sind also die Tagesgänge der Einzelpartikel- und der Ensemblemessungen von OOA durchaus miteinander vereinbar, es bleiben jedoch offene Fragen, die in zukünftiger Arbeit beantwortet werden sollten, insbesondere bezüglich der Auffindung und Quantifizierung von SV-OOA in den Einzelpartikelmassenspektren.

Feuerwerk des 14. Juli:

Abbildung 5.31 zeigt die Zeitreihen im Zeitraum um das Feuerwerk in der Nacht auf den 14. Juli 2009 für einige ausgewählte Substanzen, die im Einzelpartikel- beziehungsweise Ensemblemodus gemessen wurden. In beiden Zeitreihen fallen deutliche Maxima während des Feuerwerks in den Zeitreihen von Kalium, (Ammonium-)Chlorid und HOA beziehungsweise Organik auf. In den Zeitreihen der Ensemblemessungen ist hier zudem ein Maximum in der Sulfatmassenkonzentration zu sehen. Diese Beobachtungen stimmen überein mit den Beobachtungen von Drewnick et al. (2006), die während eines Feuerwerks in Mainz einen deutlichen Einfluss desselben auf die Massenkonzentrationen von Sulfat, Organik, Kalium und Chlorid fanden. Für Nitrat ist sowohl im Einzelpartikel- als auch im Ensemblemodus ein Anstieg der Anzahl- beziehungsweise der Massenkonzentration gegen Ende des Feuerwerks zu finden. Dieser könnte durch Produktion von Nitrat aus während des Feuerwerks emittierten Vorläufergasen verursacht sein; jedoch ist allgemein während dieser Messkampagne ein nächtlicher Anstieg der Nitrat-Massenkonzentration zu dieser Tageszeit festzustellen (vgl. Abb. 4.7). Drewnick et al. (2006) fanden keinen signifikanten Einfluss des Feuerwerks auf Nitrat.

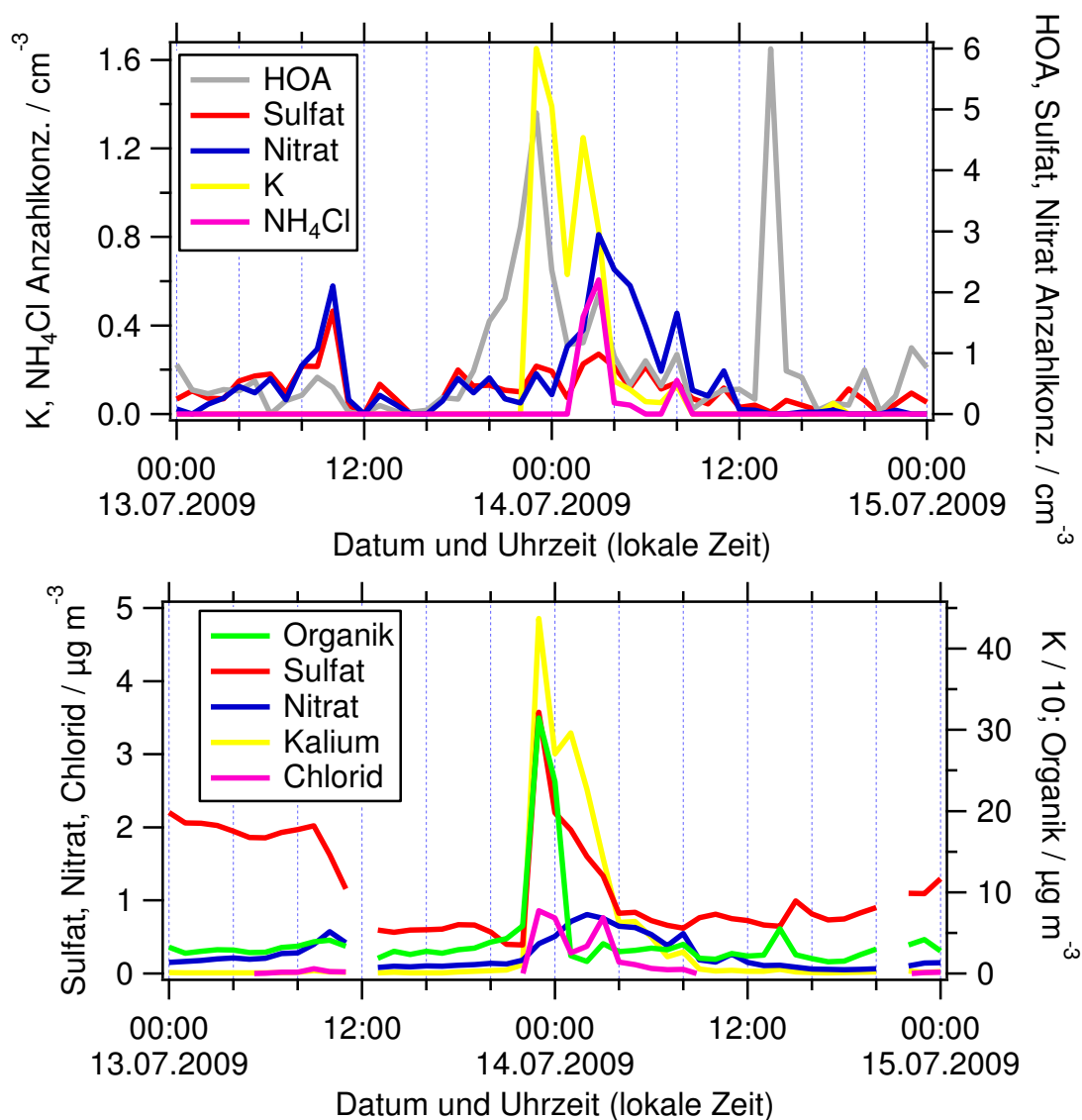


Abbildung 5.31: Zeitraum um das Feuerwerk in der Nacht zum 14. Juli aus den Messreihen der Einzelpartikel-Anzahlkonzentrationen (oben) und den Ensemblemassenkonzentrationen (unten) mit dem AMS. Gezeigt sind jeweils 1 h Mittelwerte. Kalium der Ensemblemessungen ist angegeben in Nitrat-äquivalenten Massenkonzentrationen.

Ein deutlicher Einfluss des Feuerwerks auf die gemessene Kalium-Massenkonzentration und -Anzahlkonzentration ist erkennbar. Abbildung 5.32 (oben) zeigt das mittlere Massenspektrum aller gefundenen kaliumhaltigen Einzelpartikel. Neben Kalium sind sehr intensive Massenlinien bei m/z 16 und 17 zu sehen, die wahrscheinlich auf Ammonium (eventuell zum Teil auch Wasser; m/z 18 wurde vor der Analyse aus den Massenspektren entfernt) zurückgehen, sowie intensives Signal bei m/z 30. Dieses könnte auf NO^+ zurückgehen. Für Ammoniumnitrat würde dann jedoch zusätzlich noch ein Signal bei m/z 46 zu erwarten sein (vgl. Abb. 5.12). Liegt Nitrat jedoch nicht in Form von Ammoniumnitrat, sondern als schwerer flüchtiges Nitrat vor (zum Beispiel Kaliumnitrat), so ist zu erwarten, dass die

Signalintensität bei m/z 30 relativ zu der bei m/z 46 zunimmt (Drewnick, 2012b). Dies ist wahrscheinlich auf eine stärkere thermische Dekomposition der schwerflüchtigeren Alkali-metall-Nitrate auf dem Verdampfer zurückzuführen (vgl. z.B. (Riedel, 2002) zur Zersetzung von KNO_3 zu KNO_2 beim Erhitzen). Da Kaliumnitrat ein wesentlicher Bestandteil von Schwarzpulver ist und in der Pyrotechnik Anwendung findet (Riedel, 2002), erscheint die Annahme gerechtfertigt, dass dieses in den durch die Feuerwerksemissionen verursachten Einzelpartikeln vorhanden ist. Zusätzlich ist in den mittleren kaliumhaltigen Einzelpartikel-spektren ein kleiner Anteil an organischen Komponenten und an Sulfat zu finden.

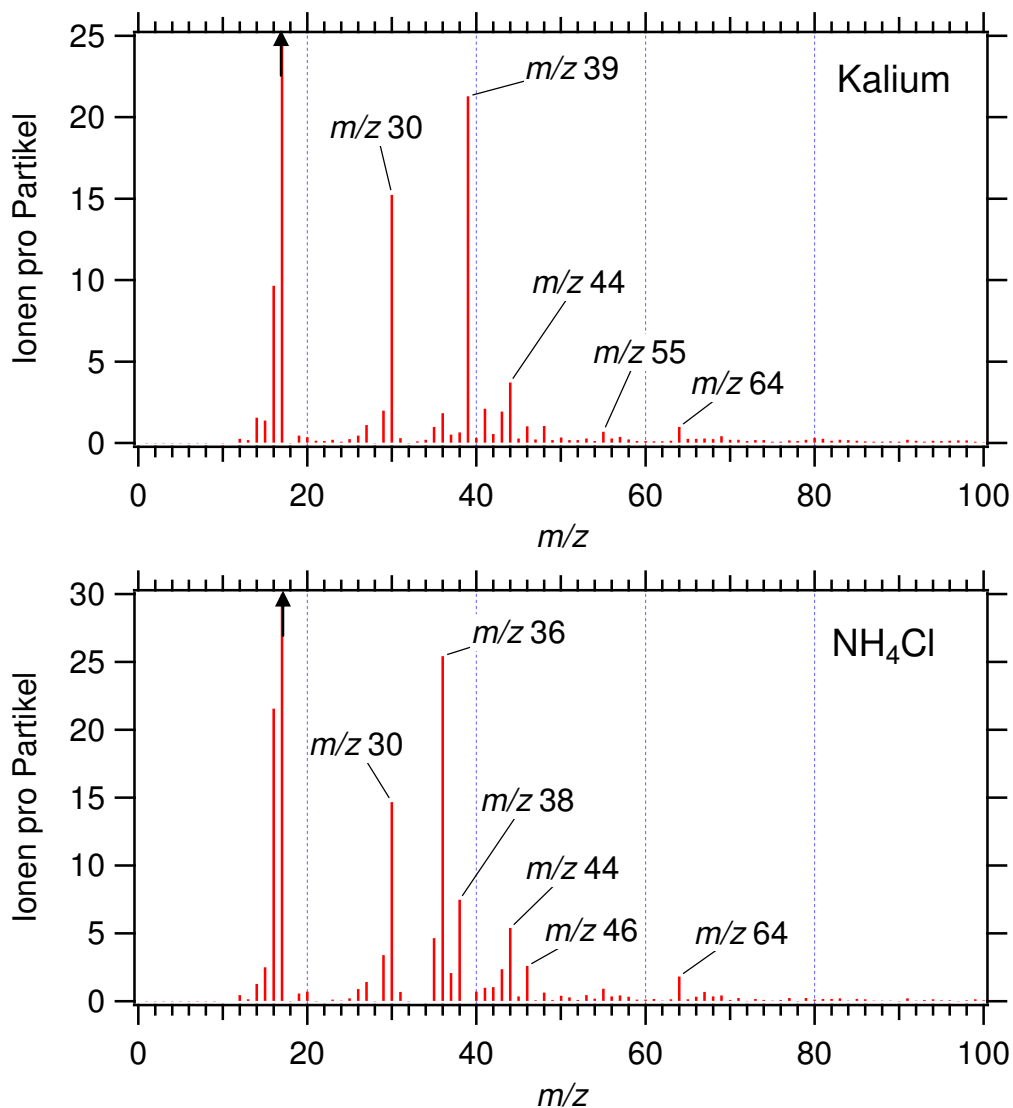


Abbildung 5.32: Mittlere Einzelpartikelmassenspektren der kaliumhaltigen (oben, Mittelwert über 82 Massenspektren) und der ammoniumchloridhaltigen (unten, 25 Massenspektren) Partikel.

Auch eine kleine Anzahl von Partikeln, die H^{35}Cl^+ und H^{37}Cl^+ enthalten, wurde gefunden (Abb. 5.32, unten). Zudem enthalten diese offenbar ebenfalls Ammonium, was auf die Anwesenheit von NH_4Cl in den Partikeln schließen lässt. Auch Nitrat scheint vorhanden zu sein (m/z 30 und 46), wobei wieder das Signal bei m/z 46 im Vergleich zu dem bei m/z 30 gering ausfällt. Wieder ist zudem Sulfat und Organik in dem mittleren Partikelspektrum enthalten, jedoch kein Kalium. Auch im Ensemblemodus wird Chlorid detektiert, hier kann allerdings nicht bestimmt werden, mit welchen anderen Substanzen es intern gemischt in den Partikeln vorkommt. Durch die Einzelpartikelmessungen können hier also weiterführende Informationen bezüglich des Mischungszustandes der verschiedenen Partikeltypen gegeben werden.

In den Ensemble-Zeitreihen ist ein deutlicher Anstieg der Sulfat-Massenkonzentration während des Feuerwerks zu erkennen, der aus den extrahierten Zeitreihen der Einzelpartikel-daten nicht erkennbar ist. Wie bereits in Abschnitt 4.3.1 besprochen, sind die Aerosolpartikel zum Zeitpunkt des Feuerwerks stark sauer, was vermuten lässt, dass das im Ensemblemodus detektierte Sulfat in Form von Schwefelsäure vorliegt. Dies wurde auch von Drewnick et al. (2006) gefunden. Der Sortieralgorithmus in der vorliegenden Form „sucht“ jedoch nur nach Ammoniumsulfatpartikeln, das heißt vollständig neutralisiertem Aerosol. Vorhandene Sulfat-komponenten in Form von Schwefelsäure werden daher möglicherweise nicht als solche erkannt. Um dies zu verbessern, sollte der Algorithmus dahingehend modifiziert werden, dass er auch für die Detektion von nicht oder nicht vollständig neutralisierter Schwefelsäure in Einzelpartikeln geeignet ist. Eine weitere Erklärung für die „fehlende“ Schwefelsäure wäre, dass diese frischen Partikel insbesondere bei kleinen Partikelgrößen zu finden sind, und daher im Detektionsbereich der LSP nicht nachgewiesen werden können.

Schließlich wurde zum Zeitpunkt des Feuerwerks eine deutliche Erhöhung der Ensemble-Massenkonzentration der Organik gefunden, während im Einzelpartikelmodus eine erhöhte Anzahlkonzentration der HOA-Partikel zu sehen ist. „HOA“ bezeichnet hier die Summe der als „Abgas“ und „Kochen“ klassifizierten Partikel, wobei letztere während des Feuerwerks dominieren. Dies passt zu dem mittleren Massenspektrum, das für den Zeitraum des Feuerwerks für die organische Partikelkomponente im Ensemblemodus berechnet werden kann (Abb. 5.33). Wie auch die Einzelpartikelmassenspektren der Ölsäure (Abb. 5.12) weist dieses alkanartige Strukturen, und insbesondere ein erhöhtes Signal bei m/z 55 auf.

Zum Vergleich ebenfalls gezeigt ist das für den Zeitraum des Feuerwerks in Mainz gefundene mittlere Ensemblemassenspektrum der Organik (Drewnick, 2012c). Es sind deutliche Ähnlichkeiten der Strukturen beider Massenspektren zu erkennen, insbesondere ein erhöhtes

Signal bei m/z 44 und m/z 55 sowie ein im Vergleich zu letzterem niedrigeres Signal bei m/z 57. Einige Unterschiede, wie das fehlende Signal bei m/z 39, sind auf unterschiedliche verwendete Fragmentierungsmuster-Tabellen zurückzuführen (mit deren Hilfe die relativen Anteile organischer Fragmente für Massenspektren berechnet werden, bei denen auch anorganische Fragmente zu erwarten sind; vgl. (Allan et al., 2004)); zudem ist bei beiden Messungen ein unterschiedlicher Hintergrund organischer Substanzen zu erwarten, der weitere Unterschiede in den Massenspektren hervorrufen kann.

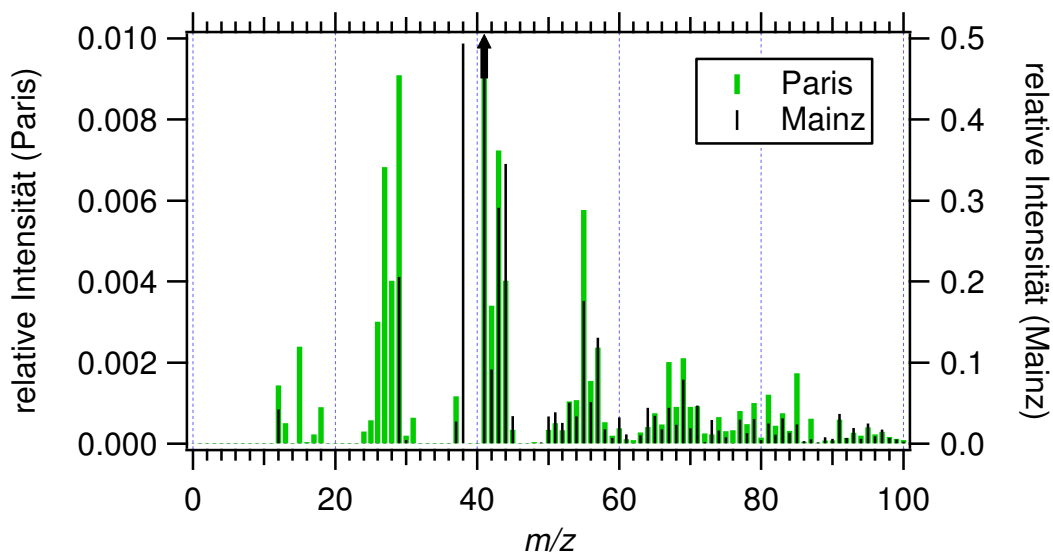


Abbildung 5.33: Mittleres Ensemblemassenspektrum der Organik während des Feuerwerks in Paris in der Nacht zum 14.07.2009 (grün) und während des Silvesterfeuerwerks in Mainz 2005 (schwarz; Drewnick et al., 2006; Drewnick, 2012c). Einige Unterschiede, insbesondere das Fehlen des Signals bei m/z 39 im „Paris“-Massenspektrum sind auf leichte Unterschiede der verwendeten Fragmentierungsmuster-Tabellen sowie unterschiedliches Hintergrundaerosol zurückzuführen.

In beiden Massenspektren ist zudem ein sehr intensives Signal bei m/z 41 zu erkennen; dieses macht im Falle der Paris-Messung 92 % des gesamten Signals im Organik-Massenspektrum aus. Es scheint, als sei hier eine zusätzliche, unbekannte Komponente zugegen, die aus dem Feuerwerksaerosol stammt. Es könnte sich jedoch auch um das Isotop des Kaliums handeln, welches bei einer möglicherweise unzureichenden Korrektur durch die Fragmentierungsmuster-Tabelle nicht korrekt abgezogen wurde. Um eine endgültige Aussage hierüber treffen zu können, wäre die Betrachtung der mit dem AMS in MoLa während des Feuerwerks gemessenen hochaufgelösten Daten notwendig, mit Hilfe derer die exakte Masse des entsprechenden Ions festgestellt werden könnte.

Drewnick et al. (2006) fanden, dass der zeitliche Verlauf von m/z 44 in den Aerosol-Massenspektren ein deutliches Maximum zum Zeitpunkt des Feuerwerks aufwies, während

m/z 57 von diesem unbeeinflusst blieb. Dies ist konsistent mit den gefundenen Massenspektren der Organik, die ein dominierendes Signal bei m/z 44 und ein im Vergleich zu m/z 55 nur geringes Signal bei m/z 57 aufweisen, obwohl es sich hierbei um alkanartige Strukturen handelt. Allein aus dem Marker m/z 44 kann hier also nicht auf die Anwesenheit von OOA gegenüber HOA geschlossen werden, was auch aus den Ergebnissen der Einzelpartikeldaten hervorgeht (s.o.). Einzelpartikelmassenspektren mit deutlich erhöhtem Signal bei m/z 44, wie sie zum Beispiel bei der Anwesenheit von Carbonaten im Feuerwerksaerosol zu erwarten wären, sind nicht zu finden.

Die Erhöhung von m/z 44 in den Ensembledaten muss jedoch auch nicht zwangsläufig aus in den Partikeln enthaltenen organischen Substanzen stammen; auch ein erhöhter CO_2 -Hintergrund aufgrund des Feuerwerks würde zu einem solchen Effekt führen, da die Fragmentierungsmuster-Tabelle in einem solchen Fall nicht mehr korrekt für den Gasphasen-Hintergrund auf dieser Massenlinie korrigieren würde. Dies scheint insofern naheliegend, als auch die mittleren „HOA“-Einzelpartikelmassenspektren, die während des Feuerwerks detektiert wurden, kein stark erhöhtes Signal bei m/z 44 aufweisen (Gasphasenmoleküle sind in einem anderen Flugzeitbereich des PToF-Zyklus anzutreffen als die Partikel, tauchen daher in den Einzelpartikelmassenspektren nur in (im Vergleich zum MS-Modus) geringer Intensität auf und müssen auch nicht mittels einer Fragmentierungsmuster-Tabelle korrigiert werden).

Auch ein erhöhtes Signal bei m/z 41 ist hier nicht zu finden. Weitere gezielte Messungen wären nötig, um Quellspektren von Feuerwerksaerosol zu erhalten, anhand derer die in diesen enthaltene Organik weiter charakterisiert werden könnte. Zudem würden Labormessungen von Einzelpartikeldaten helfen, diese auch in atmosphärischem Aerosol besser nachzuweisen. So wurden die „HOA“-Partikel mit dem vorliegenden Sortieralgorithmus wie erwähnt größtenteils als „Kochen“ klassifiziert, was auf den Mangel an Alternativen im Algorithmus zurückgehen könnte. Es liegt hier also am Benutzer, zu entscheiden, ob es sich tatsächlich um durch Kochen emittierte Partikel oder Partikel einer anderen, ungewöhnlicheren Quelle handelt. Dies verdeutlicht zugleich die Probleme einer zu großen Vereinfachung der auftretenden Partikeltypen, durch die seltenere, „ungewöhnlichere“ Partikeltypen übersehen beziehungsweise falsch klassifiziert werden können.

5.7 Zusammenfassung

Anhand von Daten aus Feld- und Labormessungen wurde eine umfangreiche Charakterisierung des mit der LSP ausgestatteten AMS durchgeführt, und die Methodik der Datenauswertung systematisiert. Der mit der LSP detektierbare Größenbereich beginnt bei etwa 300 - 400 nm d_{ve} , und ist nach oben hin begrenzt durch die Transmissionseffizienz der Linse (für die Standardlinse ~ 750 nm d_{va}). In diesem Größenbereich können sowohl Anzahl- als auch Massenkonzentrationen der Partikel quantitativ erhalten werden. Aus dem Vergleich zwischen d_{va}^{LS} und d_{va}^{MS} konnten neue Erkenntnisse bezüglich der Deutung der mit dem AMS gemessenen Größenverteilungen auch für den Ensemblemodus gewonnen werden. Ein Vergleich zwischen gemessener und erwarteter Partikelmasse im LS-Modus konnte den für die MEGAPOLI Sommerkampagne angenommenen CE-Wert von 0,5 bestätigen. Es zeigte sich jedoch, dass der CE-Wert deutlich von der Partikelgröße abhängt (da größere Partikel stärker vom Verdampfer abprallen), was für episodische Ereignisse während Feldmessungen von Bedeutung sein könnte. Im Zusammenhang mit den aus den Charakterisierungen gewonnenen Erkenntnissen wurde zudem die Einzelpartikelanalysesoftware Sparrow, Version 1.04A, modifiziert (vgl. Anhang C).

In Labormessungen wurden verschiedene Einzelpartikel-Standardmassenspektren aufgenommen. Es zeigte sich eine Variabilität der Signale an den Massenlinien von Einzelpartikelmassenspektren zwischen 30 und 100 % für solche Signale, die im Mittel 10 - 50 Ionen aufweisen. Die Korrelation der Massenspektren mit den mittleren Standardmassenspektren zeigte zudem, dass Spektren einer Partikelklasse untereinander gut korrelieren (hohe Pearsons R^2 -Werte), also eine insgesamt hohe Uniformität aufweisen. Die Untersuchung des Mischungszustandes der während der MEGAPOLI Sommerkampagne gemessenen Partikel ergab zwei Typen von Organik: OOA-artige, die intern mit Nitrat und Sulfat gemischt ist, und HOA-artige, die keine interne Mischung mit den letztgenannten aufweist.

Verschiedene Sortiermethoden wurden anhand eines geeigneten Testdatensatzes getestet: die Sortierung nach Marker m/z ; die Sortierung durch Korrelation mit Standardmassenspektren; und das *Clustering* mittels des *k-means* und des *fuzzy c-means* Algorithmus. Mit Hilfe der so gewonnenen Erfahrungen wurde ein Sortieralgorithmus entwickelt, der anhand der Korrelation mit Standardmassenspektren und der Information über Marker m/z die Partikel klassifiziert und gleichzeitig die entsprechende Ionenanzahl der verschiedenen Substanzen im Einzelpartikel quantifiziert.

Eine systematische Vorgehensweise zur Analyse von Einzelpartikelmassenspektren wurde vorgeschlagen, die erfolgreich auf den Datensatz der MEGAPOLI Sommerkampagne angewandt werden konnte. Mittels dieser Analyse konnten aus den Einzelpartikeldata zwei extern gemischte „HOA“-Partikeltypen unterschieden werden, die mit den Quellen „Kochen“ und „Abgas“ in Verbindung gebracht werden können und deren Tagesgänge dem aufgrund der Analyse der Ensembledata erwarteten Verlauf entsprechen. Zudem wurden die intern gemischten, OOA, Nitrat und Sulfat enthaltenden Partikel näher untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass der im Ensemblemodus beobachtete Tagesgang der Massenkonzentration dieser Substanzen auf eine Überlagerung der Änderungen der Partikelanzahlkonzentration (durch Modulation der Mischungsschichthöhe) und der Masse der Substanzen pro Partikel zurückgeht. Die Variation der Masse pro Partikel ist wahrscheinlich nachts durch temperaturbedingte Kondensation semivolatiler Substanzen, und tagsüber durch Kondensation von durch Photooxidation neu gebildeten Substanzen begründet. Hier ist jedoch noch weitere Arbeit notwendig, um insbesondere den Tagesgang des OOA befriedigend zu erklären. Auch für ein Beispiel von Feuerwerksaerosol konnte gezeigt werden, dass die Analyse der Einzelpartikeldata Erkenntnisse insbesondere über den Mischungszustand der einzelnen dem Feuerwerk zugeordneten Aerosolbestandteile liefern kann, welche zur sinnvollen Interpretation der Ensembledata beitragen.

6. Nachweis von PBAP (Bakterien) mittels AMS-Einzelpartikelanalytik

Wie in Kapitel 1 erwähnt, ist der tatsächliche Anteil primärer biologischer Aerosolpartikel (PBAP) am Gesamtaerosol sehr ungewiss. In Arbeiten mit dem AMS wurde bisher nur versucht, PBAP mittels massenspektrometrischer Marker im Ensemblemodus zu identifizieren, welche in Laborexperimenten aus den wichtigsten Komponenten derselben (Aminosäuren und Zucker) extrahiert wurden (Freutel, 2009; Schneider et al., 2011). In diesem Kapitel wird untersucht, inwieweit ein wichtiger Typ der PBAP, nämlich Bakterien, mittels des AMS nachgewiesen werden kann, und zwar sowohl im Ensemble- als auch im Einzelpartikelmodus.

Da Bakterien eher im Mikrometerbereich als im Submikrometerbereich zu erwarten sind (Hinds, 1999; Després et al., 2012; vgl. Abschnitt 2.1), wurden diese Versuche unter Verwendung der *high pressure lens* (HPL) am Einlass des AMS durchgeführt, die für eine verbesserte Transmissionseffizienz auch im Bereich oberhalb 1 μm entwickelt wurde (Williams, 2009). Diese aerodynamische Linse wird in Abschnitt 6.1 zunächst charakterisiert. In den Abschnitten 6.2 und 6.3 werden die Ergebnisse der BIOCLOUDS Kampagne vorgestellt, und zwar bezüglich des Ensemble- wie auch des Einzelpartikelmodus. Abschnitt 6.4 diskutiert die daraus gewonnenen Ergebnisse im Hinblick auf deren potenzielle Anwendung in Labormessungen. In Abschnitt 6.5 wird untersucht, inwieweit Bakterien in Einzelpartikelmessungen atmosphärischen Aerosols nachgewiesen werden können. Hierzu wird der in Abschnitt 5.5.4 entwickelte Sortieralgorithmus verwendet. Abschnitt 6.6 schließlich diskutiert die so gewonnenen Ergebnisse und fasst die wichtigsten Erkenntnisse zusammen.

6.1 Charakterisierung der *high pressure lens*

6.1.1 Anpassungen in Squirrel

Die Daten aus Ensemblemessungen, die mit dem mit der HPL ausgestatteten AMS erhalten werden, können analog den Messungen mit der Standardlinse mittels Squirrel ausgewertet werden. Lediglich für die Auswertung der Größenverteilungen müssen einige Anpassungen durchgeführt werden. Dies ist notwendig, weil mit diesem Einlasssystem die gemessenen Flugzeitbereiche der Gasphasenmoleküle und der Partikel überlappen (Abb. 6.1), wodurch die

Korrektur des Einflusses der Gasphasenmoleküle auf die Massenspektren mittels der Fragmentierungsmuster-Tabelle nach Allan et al. (2004) hier nicht mehr korrekt funktioniert. Von diesem Einfluss der Gasphasenmoleküle sind die Größenverteilungen von partikulärem Nitrat, Ammonium und der Organik betroffen. In Tab. D6.1 sind die entsprechend modifizierten Fragmentierungsmuster-Berechnungsschemata für diese Spezies angegeben. Für die Berechnung der Organik-Massengrößenverteilungen wurden nur jene Organik-Massenlinien mit der höchsten absoluten Signalintensität verwendet; dabei wurde m/z 44 trotz hoher Signalintensität nicht berücksichtigt, weil hier ein großer Einfluss von Gasphasenmolekülen (CO_2) vorhanden ist.

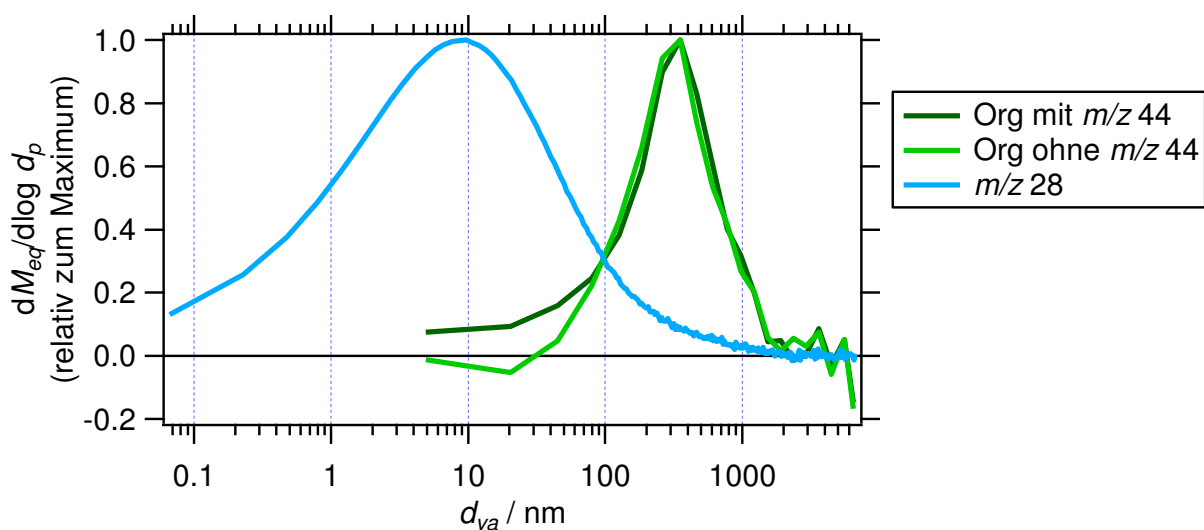


Abbildung 6.1: Überlappung der „Größenverteilungen“ von Gasphasenmolekülen und Partikeln. Gezeigt sind jeweils gemittelte Größenverteilungen der Außenluftmessung in Mainz. Für die Gasphase exemplarisch gezeigt ist die „Größenverteilung“ des Signals bei der Massenlinie m/z 28 (dominiert durch N_2^+); für die Partikelphase gezeigt ist die Größenverteilung der Organik („Org“) berechnet nach der vereinfachten Fragmentierungsmuster-Tabelle (Tab. D6.1) mit (dunkelgrün) beziehungsweise ohne (hellgrün) Berücksichtigung der Massenlinie m/z 44. Fehlerbalken sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

Abbildung 6.1 zeigt einen Vergleich der nach Tab. D6.1 berechneten Organik-Größenverteilungen mit und ohne Berücksichtigung des Signals bei m/z 44 (von dem der Anteil der Gasphasenmoleküle entsprechend der Standard-Fragmentierungsmuster-Tabelle nach Allan et al. (2004) abgezogen wurde). Es zeigt sich, dass die Größenverteilungen in dem Bereich, in dem Partikelsignal erwartet wird, die gleiche Form aufweisen; bei Flugzeiten, die Partikelgrößen unter 100 nm entsprechen, ist jedoch bei Verwendung von m/z 44 ein „Hintergrund“ erkennbar, der auf einen erhöhten Einfluss der Gasphasenmoleküle bei m/z 44 zurückzuführen ist. Daher wird in der vorliegenden Auswertung die in Tab. D6.1 angegebene

Fragmentierungsmuster-Tabelle (ohne Berücksichtigung von m/z 44 für die Organik) verwendet. Die erhaltenen Größenverteilungen werden jeweils auf die im MS-Modus gemessenen Massenkonzentrationen der einzelnen Substanzen skaliert.

6.1.2 Messung der Transmissionseffizienz der HPL

Die Größenabhängigkeit der Transmissionseffizienz der HPL wurde, zur Bestimmung des oberen *Cutoffs*, für Partikel mit Durchmessern > 800 nm d_{va} mit zwei unterschiedlichen Methoden bestimmt, bei denen jeweils die mit dem AMS gemessene Massenkonzentration mit der eines parallel messenden Instrumentes verglichen wurde. Die so ermittelte Transmissionseffizienz beinhaltet die Effizienz der Transmission vom Eintritt der Partikel in die aerodynamische Linse bis zum Auftreffen auf dem Verdampfer, das heißt sowohl die Transmissionseffizienz der Linse selbst als auch die Divergenz des aus der Linse tretenden Partikelstrahls (und das dadurch mögliche Verfehlen des Verdampfers). Für die hier verwendete aerodynamische Linse wurde von Williams (2009) zudem die Partikelstrahlrichtung in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser bestimmt. Dabei wurde gefunden, dass diese sehr unterschiedlich für verschiedene Partikelgrößen ist, wahrscheinlich aufgrund von Imperfektionen der einzelnen Blenden der Linse. Dies wirkt sich entsprechend auf die Gesamt-Transmissionseffizienz aus, wie sie in diesem Abschnitt bestimmt wird.

Die erste Methode zur Messung der Transmissionseffizienz bestand darin, ein Aerosol von Ammoniumnitratpartikeln definierter Größe (d_{mob}) zu erzeugen und parallel in einen CPC und das mit der HPL ausgestattete AMS zu leiten (vgl. Abschnitt 3.1.1). Unter Annahme eines Jayne Formfaktors S von 0,8 (vgl. z.B. Hings, 2006; DeCarlo et al., 2004) und der Dichte ρ von $1,72$ g cm⁻³ kann aus der mit dem CPC gemessenen Anzahlkonzentration N der Partikel die tatsächliche Massenkonzentration M bestimmt werden, die vom AMS zu messen erwartet wird:

$$M = N \cdot \rho \cdot \frac{\pi}{6} \cdot (d_{mob} \cdot S)^3 \quad (6.1)$$

Die so erhaltene Ammoniumnitrat-Massenkonzentration für die verschiedenen Partikeldurchmesser wird verglichen mit der entsprechenden Massenkonzentration, die aus der AMS MS-Modus Messung von Nitrat bestimmt werden kann. Das Verhältnis der gemessenen zur erwarteten Massenkonzentration entspricht der Gesamt-Transmissionseffizienz, unter der Annahme, dass der Einfluss des Abprallens von Partikeln vom Verdampfer gering ist, wie es für reine Ammoniumnitratpartikel erwartet werden kann (Matthew et al., 2008; vgl. Abschnitt 2.2). Mittels Variation der Größe der erzeugten Ammoniumnitratpartikel wurde die

Transmissionseffizienz für den Größenbereich zwischen 800 nm und 1800 nm d_{va} bestimmt. Die so erhaltene Transmissionseffizienzkurve des Gerätes vom Einlass bis zum Auftreffen auf dem Verdampfer ist in Abb. 6.2 gezeigt.

Die zweite Methode zur Bestimmung der Transmissionseffizienzkurve bestand darin, mit einem UV-APS und dem mit der HPL ausgestatteten AMS parallel Außenluft zu beproben (vgl. Abschnitt 3.1.4). Mit dem UV-APS wurden Anzahlgrößenverteilungen von Partikeln > 750 nm d_{aero} erhalten. Diese Anzahlgrößenverteilungen und die Massengrößenverteilungen des AMS wurden über den gesamten Vergleichszeitraum gemittelt und aus diesen jeweils die Volumengrößenverteilungen berechnet. Hierfür wurden sphärische Partikel einer mittleren Dichte von $1,59 \text{ g cm}^{-3}$ angenommen, welche als beste Näherung aus der mittleren mit dem AMS gemessenen chemischen Zusammensetzung der Partikel bestimmt wurde. Aus dem Verhältnis dieser beiden Volumengrößenverteilungen ergibt sich die Gesamt-Transmissionseffizienzkurve der HPL (Abb. 6.2).

Die relativen Unsicherheiten der so erhaltenen Transmissionseffizienzen wurden jeweils aus der Wurzel der Summe der Quadrate der einzelnen Geräteunsicherheiten erhalten. Für das AMS wurde dabei eine Unsicherheit von 30 % angenommen (vgl. Abschnitt 3.2.1), für das UV-APS eine Unsicherheit von 20 % (aus den Vergleichen während MEGAPOLI, Abschnitt 3.2.2); für den CPC wurde mangels verwertbarer Vergleichsmessungen eine Unsicherheit von 10 % geschätzt.

Auch unter Berücksichtigung der Unsicherheiten weichen die erhaltenen Transmissionskurven jedoch stark voneinander ab. Diese Abweichung ist wahrscheinlich durch systematische Fehler (zum Beispiel unterschiedliche Partikelverluste in den Einlassleitungen der beiden parallel laufenden Instrumente, oder große zusätzliche Unsicherheiten bei den Umrechnungen der Größenverteilungen in Volumengrößenverteilungen) bedingt. Insbesondere auch der Wert der *collection efficiency*, der für die AMS-Messung atmosphärischer Partikel gewählt wurde, könnte einen großen systematischen Fehler aufweisen. Auch die Tatsache, dass die aus dem AMS / UV-APS-Vergleich erhaltenen Transmissionseffizienzen, selbst wenn die Unsicherheitsbereiche in Betracht gezogen werden, zum Teil größer als 100 % sind, deutet darauf hin, dass die angenommene Unsicherheit zu klein ist, zumal die berechneten Partikelverluste in den Einlassleitungen für das AMS etwas geringer ausfallen als für das UV-APS (vgl. Abb. 3.2 und Abschnitt 3.1.4).

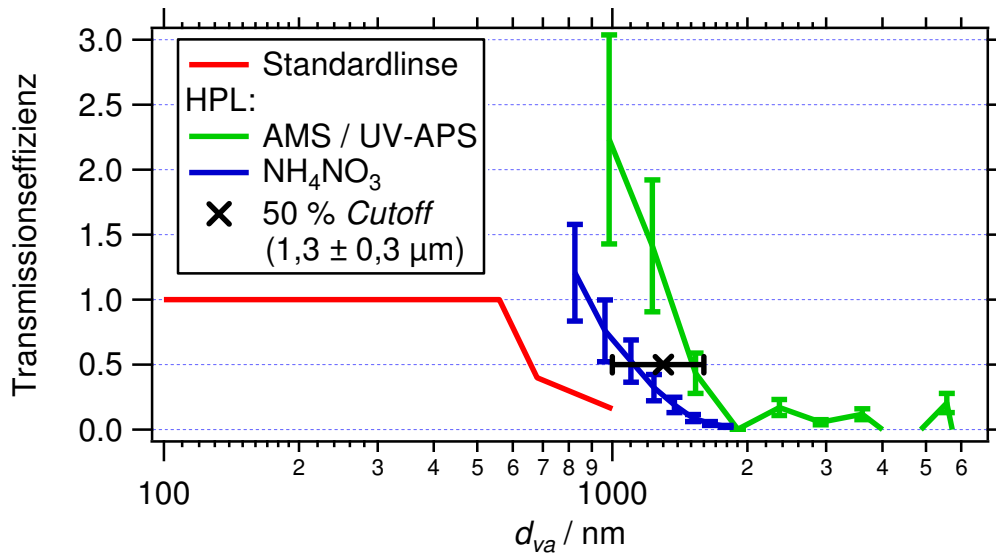


Abbildung 6.2: Transmissionseffizienzkurve der HPL, experimentell ermittelt aus dem Vergleich der während der Mainzer Außenluftmessung gemessenen Größenverteilungen von AMS und UV-APS (grün), und aus dem Vergleich der gemessenen und der aus Anzahlkonzentrationen berechneten, erwarteten Masse an monodispersen Ammoniumnitratpartikeln (blau). Die dargestellten relativen Unsicherheiten betragen 36 % beziehungsweise 31 % (vgl. Text zur Herleitung derselben). Zudem dargestellt ist die Transmissionseffizienzkurve der AMS-Standardlinse (zur Verfügung gestellt von P. Reitz (Reitz, 2011)).

Aus den beiden Transmissionseffizienzkurven kann der 50 % *Cutoff* zu etwa $1,3 \pm 0,3 \mu\text{m}$ (Bereich der 50 % *Cutoffs* beider Kurven unter Berücksichtigung der maximalen angenommenen Unsicherheiten) abgeschätzt werden. Die AMS-Standardlinse dagegen weist einen 50 % *Cutoff* um etwa 700 nm auf. Mit der HPL steigt der maximal zu erreichende Partikeldurchmesser (d_{va}) also zumindest von etwa 1 μm auf etwa 2 μm an.

Dass keine besseren Transmissionseffizienzen auch für größere Partikeldurchmesser zu finden sind, liegt wahrscheinlich daran, dass die Partikelstrahlrichtung für unterschiedliche Partikeldurchmesser sehr unterschiedlich ist. Williams (2009) fand, dass Partikel unterschiedlicher Durchmesser an unterschiedlichen Orten auf dem Verdampfer auftreffen; für Partikel von Durchmessern $\geq 3 \mu\text{m}$ ist die Abweichung der Strahlrichtung so groß, dass sie nicht mehr auf dem Verdampfer auftreffen. Daher sollte die HPL stets mit Partikeln eines Durchmessers justiert werden, der im jeweils interessierenden Größenbereich liegt, um in diesem eine möglichst optimale Gesamt-Transmissionseffizienz zu erreichen.

6.2 Ensembleergebnisse BIOCLOUDS

6.2.1 Charakteristika der Größenverteilungen und Massenspektren von Bakterien

Größenverteilungen:

Abbildung 6.3 zeigt die mit dem AMS gemessenen Ensemble-Größenverteilungen (nur Organik; die von Nitrat, Sulfat, Ammonium und Chlorid weisen keine Verteilung auf und sind deshalb nicht gezeigt) der Spezies *Pseudomonas Antarctica* und *Pseudomonas Syringae* (Stämme CC242 und 13B2) sowie von Snomax[®]. Ebenso gezeigt sind die Transmissions-effizienzkurven der HPL, die im vorigen Abschnitt bestimmt wurden.

Für alle drei Bakterienstämme ist eine einzelne Mode um etwa 800 nm bis 1 μm d_{va} zu erkennen. In der Verteilung von *P. Antarctica* scheint eine zweite Mode um 200 nm vorhanden zu sein; diese ist jedoch wahrscheinlich allein durch elektronisches Rauschen bedingt (vgl. Anhang B sowie auch Abb. 6.6) und fällt in den anderen Verteilungen lediglich aufgrund der dort höheren Signalstärke der gemessenen Verteilungen nicht auf (mittlere Massenkonzentrationen der Organik: *P. Antarctica* 1,73 $\mu\text{g m}^{-3}$; *P. Syringae* 13B2 8,17 $\mu\text{g m}^{-3}$; *P. Syringae* CC242 3,32 $\mu\text{g m}^{-3}$). Auf die niedrige Signalstärke (und damit verbundenes schwaches SNR) gehen auch einige andere scheinbare Modulationen der Größenverteilungen zurück (vgl. Abb. 6.6).

Die Organik-Größenverteilung von Snomax[®] weist eine viel breitere Verteilung (beginnend bei 100 nm d_{va}) mit zwei Maxima auf (mittlere Massenkonzentration der Organik für Snomax[®]: 48,43 $\mu\text{g m}^{-3}$). Da einzelne Bakterien in einem Größenbereich von etwa 1 μm erwartet werden (Hinds, 1999), liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei der Mode um 1 μm um ganze Bakterienzellen handelt, während die Mode bei kleineren Durchmessern im Falle von Snomax[®] auf Bruchstücke von Bakterien sowie Reste der Nährlösung zurückgeht (vgl. Abschnitt 3.1.3 zur Zusammensetzung von Snomax[®]).

Die hier gefundenen Größenverteilungen sind konsistent mit den ebenfalls bimodalen Anzahlgrößenverteilungen, die Möhler et al. (2008) für Snomax[®] und *P. Syringae* (Stamm 31R1) beobachteten. Sie führten die beiden Moden ebenfalls auf Zellfragmente beziehungsweise intakte Zellen zurück. Aus diesen Größenverteilungen leiteten Möhler et al. (2008) Durchmesser der intakten Bakterienzellen von 0,6 - 0,8 μm d_{ve} ab. Dies ist im Einklang mit dem hier gefundenen Partikeldurchmesser (d_{va}) der intakten Bakterienzellen von etwa 1 μm ,

wenn eine Dichte der Bakterien von 1 g cm^{-3} und ein Formfaktor von 1,2 angenommen wird (Möhler et al., 2008; DeCarlo et al., 2004).

Jedoch ist zu beachten, dass die Obergrenzen der in Abb. 6.3 gezeigten Größenverteilungen nicht notwendigerweise durch die Partikel selber begründet sein müssen, sondern auch durch die Abnahme der Transmissionseffizienz der aerodynamischen Linse in diesem Größenbereich verursacht sein könnten. In einem solchen Fall könnte auch das beobachtete Maximum der Mode beeinflusst sein (Verschiebung zu einem kleineren Partikeldurchmesser). Die Verteilungen zeigen jedoch, dass der Großteil der Masse der gemessenen Partikel bei der Messung von Bakterien tatsächlich auf ganze Bakterienzellen zurückgeht, und nicht auf Bruchstücke derselben. Es zeigt zudem, dass Messungen von ganzen Bakterienzellen mit dem AMS prinzipiell möglich sind.

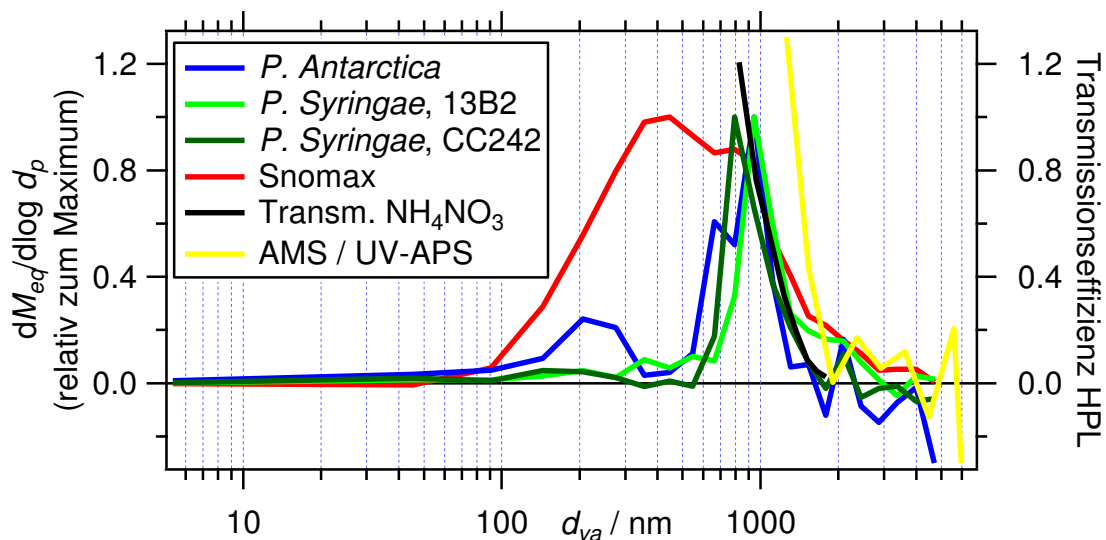


Abbildung 6.3: Ensemble-Größenverteilungen (Organik) von *P. Antarctica*, *P. Syringae* (Stämme 13B2 und CC242) und Snomax[®]. Dargestellt sind zudem die in Abschnitt 6.1.2 bestimmten Transmissionseffizienzkurven der HPL. Auf die Darstellung von Fehlerbalken wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet (für die Unsicherheit der Größenverteilung von *P. Antarctica* vgl. Abb. 6.6).

Massenspektren:

Abbildung 6.4 zeigt die mittleren Organik-Massenspektren aus Ensemble-Messungen der drei Bakterienstämme und von Snomax[®]. Zudem ist das von J. Schneider (MPI-C, Mainz) zur Verfügung gestellte Massenspektrum der zur Kultur der Bakterien verwendeten Nährlösung gezeigt. Alle fünf mittleren Massenspektren weisen eine sehr hohe Ähnlichkeit zueinander auf (Korrelationskoeffizienten Pearsons R^2 der linearen Korrelationen der Massenspektren liegen zwischen 0,95 und 0,998). Einige kleinere Unterschiede in den relativen Intensitäten sind erkennbar. Diese sind wahrscheinlich für *P. Antarctica* auf die vergleichsweise niedrige

mittlere Massenkonzentration zurückzuführen (s.o.), und für Snomax[®] auf die leicht unterschiedliche Zusammensetzung aufgrund der industriellen Prozessierung.

Auch das Massenspektrum der Nährlösung ähnelt den Bakterien-Massenspektren; dies ist verständlich, da die Nährlösung alle Substanzen enthalten muss, die die Bakterien zu ihrem Wachstum benötigen, das heißt die chemische Struktur der Nährlösung und der Bakterien ist einander sehr ähnlich. Dies bedeutet jedoch auch, dass die Bakterien und die Nährlösung mittels Massenspektrometrie nicht voneinander unterschieden werden können. Reine Nährlösungströpfchen könnten wahrscheinlich anhand ihrer Größe von den Bakterien unterschieden werden, mit Nährlösung bedeckte Bakterien jedoch wohl nicht von reinen Bakterien.

Abbildung 6.5 zeigt ein mittleres Ensemblemassenspektrum der drei Bakterienstämme. Die Standardabweichungen der einzelnen Massenlinien bei Mittelung dieser drei mittleren Massenspektren (aus Abb. 6.4) sind vergleichsweise gering; die Standardabweichung summiert über alle m/z (berechnet gemäß Gl. 2.6) beträgt 8,2 % des Gesamtsignals des Massenspektrums. Dies zeigt, dass die Massenspektren zumindest der untersuchten Bakterienstämme sehr uniform sind. Das gezeigte Ensemblemassenspektrum kann als Referenz zum Vergleich mit in Feldmessungen gewonnenen Daten dienen; dabei ist zu beachten, dass zum Vergleich mit Einzelpartikeldaten die in rot markierten Massenlinien nicht verwendet werden können, da diese aus dem Signal bei anderen Organik-Massenlinien berechnet wurden und keinen echten Messwert darstellen. Für Vergleiche mit Ensemblemassenspektren (die mit der gleichen Fragmentierungsmuster-Tabelle ausgewertet wurden) kann dagegen das Gesamt-Massenspektrum verwendet werden.

Charakteristische Massenlinien im mittleren Bakterien-Massenspektrum sind bei m/z 44 und m/z 55 zu finden. Dass m/z 44 eine solch hohe relative Signalintensität aufweist (10,5 % des gesamten Organik-Massenspektrums), zeigt, dass eine hohe Signalintensität bei m/z 44 nicht zwangsläufig auf gealtertes organisches Aerosol hindeuten muss (vgl. Abschnitt 2.3), sondern auch durch primäre organische Partikel verursacht sein kann, wie in diesem Falle durch PBAP. Auch die hohe Signalintensität bei m/z 55 erinnert an Massenspektren gealterten organischen Aerosols (OOA, vgl. Abb. 4.4).

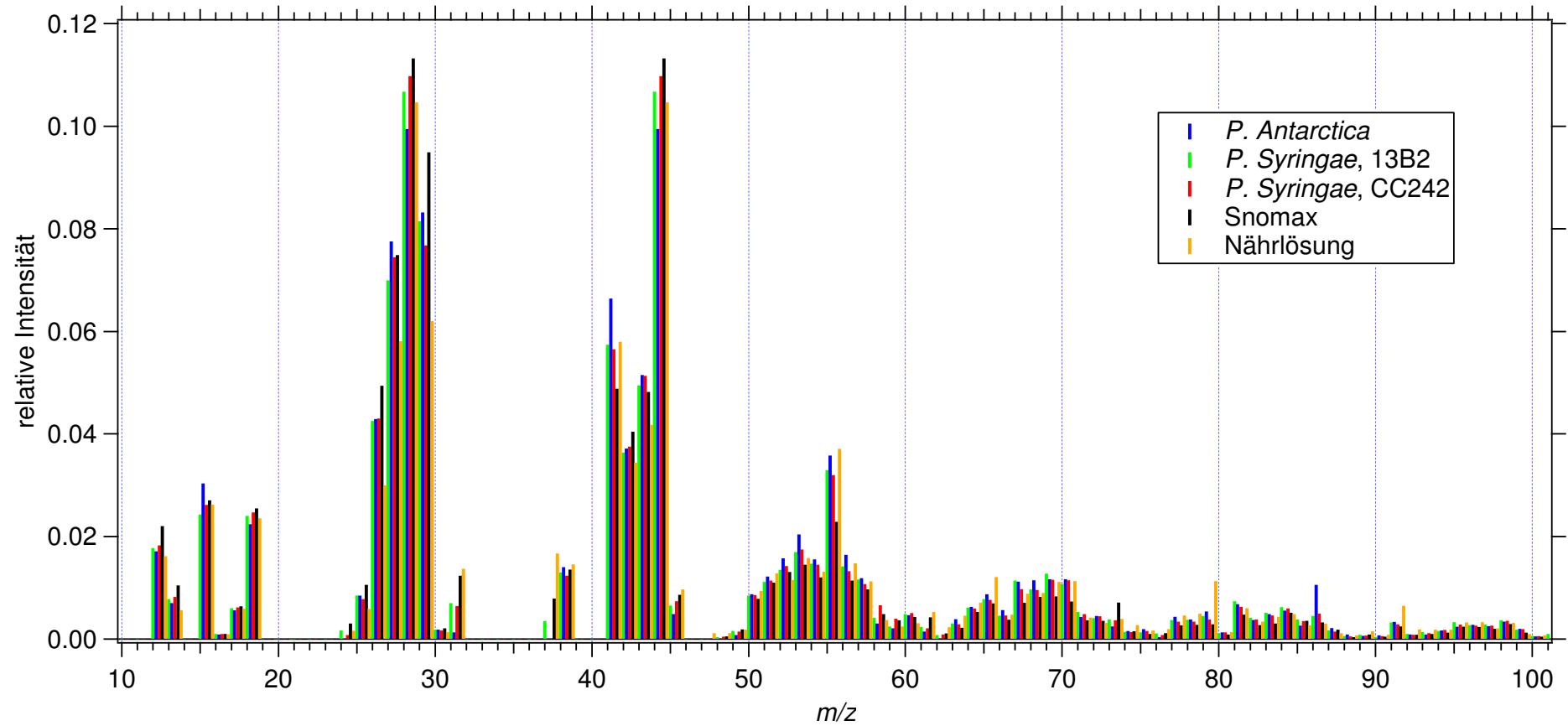


Abbildung 6.4: Mittlere Organik-Massenspektren (Ensemblemodus) von *P. Antarctica*, *P. Syringae* (Stämme 13B2 und CC242), Snomax[®], sowie der zur Kultur der Bakterien verwendeten Nährlösung (Messdaten letzterer zur Verfügung gestellt von J. Schneider).

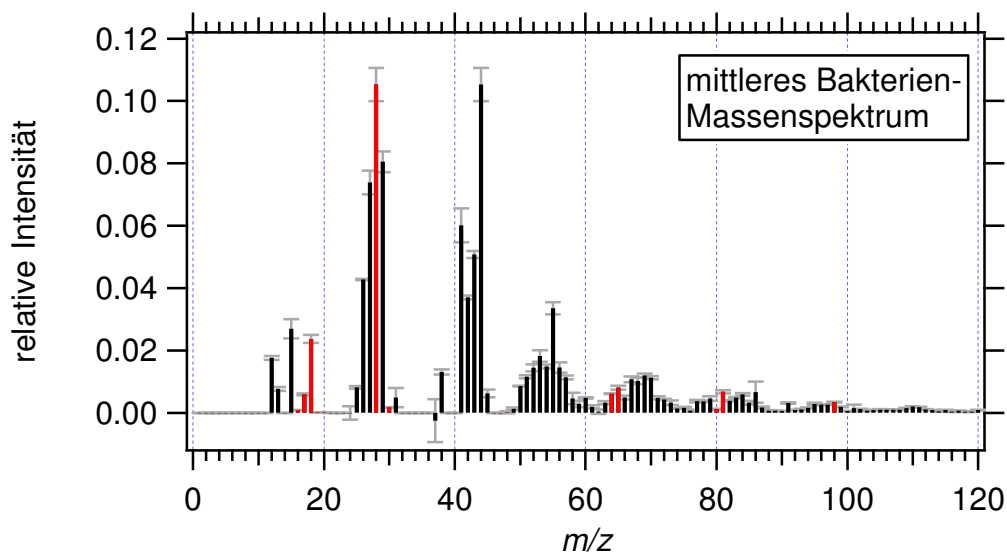


Abbildung 6.5: Mittleres Organik-Massenspektrum aus Ensemble-Messungen von *P. Antarctica* und *P. Syringae* (Stämme CC242 und 13B2). Die Fehlerbalken entsprechen den Standardabweichungen bei der Mittelung der drei gemittelten Massenspektren. Massenlinien, die in der Fragmentierungsmuster-Tabelle (Allan et al., 2004) aus anderen Organik-Massenlinien berechnet werden, sind in rot dargestellt.

Dagegen weisen die durch Labormessungen von Aminosäuren und Kohlenhydraten bestimmten Marker bei m/z 30 und 42 beziehungsweise bei m/z 60, 61 und 73 (Freutel, 2009; Schneider et al., 2011) keine deutlichen Signale im mittleren Bakterien-Massenspektrum auf. Der Gesamtanteil der den Aminosäuren zugeordneten Marker m/z am Organik-Massenspektrum liegt bei 3,9 %, der der Kohlenhydrate bei 1,0 %. Diese Werte stellen obere Grenzen dar, da bei der geringen Massenauflösung des C-ToF-AMS nicht bezüglich unterschiedlicher Fragmente auf den nominalen Massen unterschieden werden kann; zudem gehen hier Berechnungen der Fragmentierungsmuster-Tabelle mit ein (das zu erwartende auf organische Fragmente zurückgehende Signal bei m/z 30 wird berechnet aus dem entsprechenden Signal bei m/z 29).

Um daraus den ungefähren Anteil der Proteine beziehungsweise Kohlenhydrate am mittleren Bakterien-Massenspektrum zu berechnen, muss der relative Anteil der Marker m/z an den Massenspektren der Proteine beziehungsweise Kohlenhydrate berücksichtigt werden. Dieser betrug in den Labormessungen $0,085 \pm 0,020$ für Aminosäuren (Mittelwert und Standardabweichung), und $0,085 \pm 0,034$ für Kohlenhydrate (Schneider et al., 2011). Der Anteil der Fragmente von Proteinen / Aminosäuren beziehungsweise Kohlenhydraten am Bakterien-Massenspektrum kann berechnet werden, indem die relativen Anteile der Marker m/z mit den Kehrwerten dieser Anteile multipliziert werden. Dabei ist zu beachten, dass die so ermittelten Werte eine „Obergrenze“ für den tatsächlichen Anteil der Proteine beziehungsweise Kohlen-

hydrate am Gesamt-Massenspektrum darstellen, da aufgrund der ungenügenden Massenauflösung nicht nur die entsprechenden Marker-Fragmente, sondern alle Fragmente auf den entsprechenden Massenlinien verwendet werden. Es ergeben sich so relative Anteile der Proteine von $46 \pm 11 \%$, und der Kohlenhydrate von $12 \pm 5\%$ am gesamten Bakterien-Massenspektrum.

Dies stimmt sehr gut überein mit den Erwartungen: der Anteil an Proteinen und Aminosäuren beziehungsweise Kohlenhydraten an der Trockenmasse einer typischen Bakterienzelle beträgt 55 beziehungsweise 10 % (Schneider et al., 2011, und Referenz darin). Dies scheint die von Schneider et al. (2011) getroffenen Annahmen für die Quantifizierung von PBAP mittels Marker m/z ihrer Bestandteile (Kohlenhydrate und Proteine) zu validieren, zumindest in Bezug auf Bakterien. Jedoch konnten mit der geringen Massenauflösung des hier verwendeten Gerätes wie erwähnt nur Obergrenzen der Anteile von Proteinen und Kohlenhydraten berechnet werden; die Messung sollte mit Hilfe eines hochauflösenden Massenspektrometers wiederholt werden, um auch die tatsächlichen Anteile der Markerfragmente an den entsprechenden Massenlinien zu bestimmen und eine genauere Aussage treffen zu können.

Um die einzelnen Massenlinien im mittleren Bakterien-Massenspektrum verschiedenen Fragmenten zuzuordnen und das beobachtete Fragmentierungsmuster zumindest teilweise zu erklären, wären ebenfalls hochaufgelöste Massenspektren notwendig. Solche könnten auch bei der Identifizierung weiterer typischer Marker-Ionen zur Detektion von Bakterien in atmosphärischem Aerosol helfen.

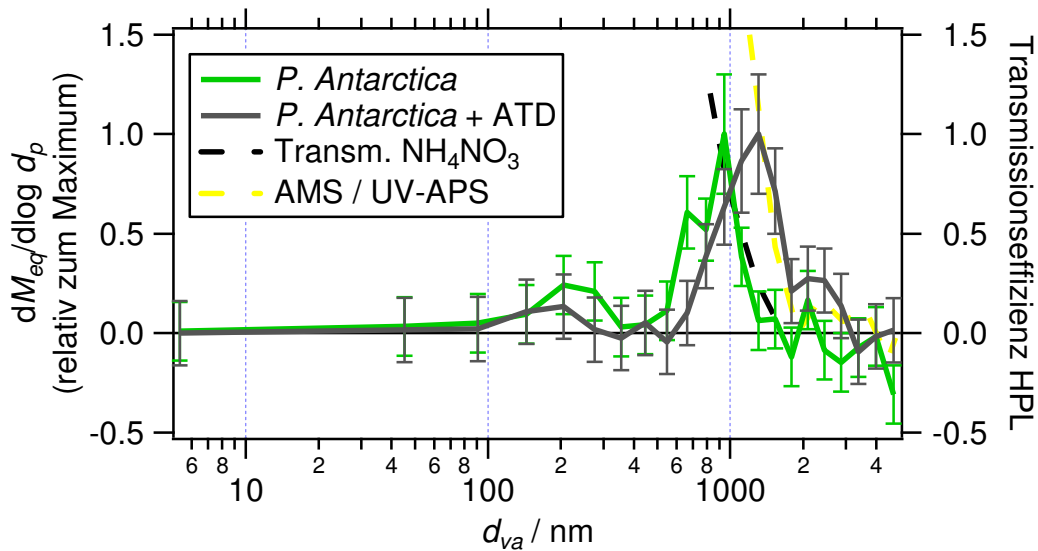


Abbildung 6.6: Ensemble-Größenverteilungen (Organik) von *P. Antarctica* (grün) und der Mischung von *P. Antarctica* und ATD im Verhältnis von etwa 1 : 10 (grau). Die gezeigten Fehlerbalken entsprechen 30 % des Messwertes, jedoch mindestens $0,1 \mu\text{g m}^{-3}$ (Mindestsignal für ein ausreichendes SNR). Ebenfalls eingezeichnet sind die Transmissionseffizienzkurven der HPL, wie sie in Abschnitt 6.1.2 mittels zweier verschiedener Methoden bestimmt wurden.

6.2.2 Mischung von ATD und Bakterien

In einem Experiment wurden Bakterien (*P. Antarctica*) und ATD in einem Verhältnis von etwa 1 : 10 gemischt und in die Kammer eingesprüht. Es sollte so untersucht werden, ob ATD-Partikel, auf denen sich eine oder mehrere Bakterien befinden, bessere Eiskeime als reine ATD-Partikel darstellen. Abbildung 6.6 zeigt die Ensemble-Größenverteilung der Organik, gemessen während dieses Experimentes im Vergleich zur entsprechenden Größenverteilung reiner *P. Antarctica*. Es zeigt sich eine einzelne Mode um 1300 nm (die Mode bei 200 nm ist wieder auf Einflüsse elektronischer Schwingungen zurückzuführen (vgl. Anhang B) und unterscheidet sich im Rahmen der Messunsicherheit größtenteils nicht von Null). Dabei ist das Größenverteilungsmaximum der Mischung aus ATD und *P. Antarctica* deutlich zu einem größeren Partikeldurchmesser hin verschoben, als er für reine *P. Antarctica* gefunden wurde (circa 1300 nm gegenüber 950 nm d_{va}).

Das mittlere Ensemblemassenspektrum (nicht gezeigt) weist eine sehr starke Signalintensität bei m/z 44 auf (27,9 % des Gesamtsignals des Organik-Massenspektrums), wie bereits von Reitz (2011) für mit dem AMS aufgenommene Massenspektren von ATD gefunden wurde. Dieses Signal deutet Reitz (2011) als bei der Verdampfer Temperatur von etwa 600°C teilweise verdampfte und ionisierte Carbonate. Dies bedeutet, dass nicht die Bakterien den

Großteil des beobachteten Signals verursachen, sondern die ATD-Partikel. Dies ist auch konsistent mit der Verschiebung des Maximums der Mode im Vergleich zur Größenverteilung reiner Bakterien. Dass für die ATD-Partikel auch weitaus größere Durchmesser als für die reinen Bakterien gefunden wurden, bedeutet jedoch nicht zwangsläufig, dass die Obergrenze der Bakterien-Massengrößenverteilung nicht auf die Transmissionseffizienz der aerodynamischen Linse zurückzuführen sein könnte: so könnte die Tatsache, dass ATD ein Maximum der Größenverteilung bei größeren Durchmessern aufweist, auch auf verzögerte Verdampfung der bei 600 °C verdampfenden Komponenten dieser Partikel zurückzuführen sein.

Aus den Ensemblemessungen kann jedoch nicht festgestellt werden, ob in dieser durch ATD dominierten Mode der Organik-Größenverteilung auch Signal von Bakterien enthalten ist, was ein Anhaltspunkt wäre um festzustellen, ob diese Bakterien intern oder extern mit den ATD-Partikeln gemischt sind. Hierfür sind Einzelpartikelmessungen nötig, welche im folgenden Abschnitt besprochen werden.

6.3 Einzelpartikelergbnisse BIOCLOUDS

Aus den während der Messungen von *P. Antarctica* und *P. Syringae* (Stämme 13B2 und CC242) aufgenommenen Einzelpartikeldaten konnten insgesamt 736 Massenspektren mit ausreichendem Signal für die weitere Analyse extrahiert werden. Von diesen hatten 146 (20 %) einen Durchmesser (d_{va}^{LS}) von bis zu 500 nm, die restlichen 590 Partikel (80 %) waren größer als 500 nm im Durchmesser (Abb. 6.7). Die Partikel mit $d_{va}^{LS} \leq 500$ nm enthielten nur 3 % der insgesamt gemessenen Ionen und somit der Masse (da die Ionenanzahl der Masse proportional ist). Die aus der Ionenanzahl je Partikeldurchmesser resultierende „Massenverteilung“ ähnelt daher insgesamt der des Ensemblemodus (Abb. 6.7 und 6.3).

Die mittleren Massenspektren der Partikel größer und kleiner 500 nm sind einander sehr ähnlich (Pearsons R^2 von 0,91), was auf eine ähnliche chemische Zusammensetzung der Partikel in beiden Moden hindeutet. Dies ist konsistent mit der Annahme, dass es sich bei der kleineren Mode um Bruchstücke der sich in der größeren Mode befindlichen Bakterienzellen handelt (vgl. auch die Ensemble-Größenverteilung von Snomax[®], Abb. 6.3, und die Diskussion hierzu in Abschnitt 6.2.1); jedoch könnten auch Tröpfchen von Nährlösung diese Mode verursachen. Da der Masseanteil dieser Partikel von Durchmessern unter 500 nm jedoch nur sehr gering ist, und die Massenspektren der beiden Moden einander sehr ähnlich

sind, sind die mittleren Bakterien-Massenspektren, die aus dem Ensemblemodus gewonnen wurden, dennoch für Bakterien repräsentativ.

Die mittlere Ionenanzahl pro Partikel nimmt, wie erwartet, mit steigendem Durchmesser kontinuierlich zu (Abb. 6.7) und folgt dabei in etwa einem Zusammenhang mit d_{va}^{LS} von d_{va}^3 , was auf ein quantitatives Verdampfen auch großer Partikel hindeutet. Die Unsicherheit dieses Zusammenhangs ist jedoch aus statistischen Gründen sehr hoch: so weicht die Ionenanzahl pro Partikel für den höchsten untersuchten Partikeldurchmesser (der für den Fit nicht verwendet wurde) stark von dem erwarteten Zusammenhang mit d_{va}^3 ab, was an der niedrigen Zählstatistik (nur zwölf Partikel dieses Durchmessers wurden gemessen) liegen könnte.

Die Massenspektren der Partikel mit $d_{va}^{LS} > 500$ nm zeigen eine weitaus höhere Uniformität (mittleres Pearsons R^2 der linearen Korrelationen der Einzelpartikelmassenspektren mit dem mittleren Massenspektrum dieser Partikel von 0,81; die Standardabweichung berechnet gemäß Gl. 2.6 beträgt 79 %) als die der Partikel mit $d_{va}^{LS} \leq 500$ nm (mittleres Pearsons R^2 von 0,49; Standardabweichung 148 %), was vor allem auf eine bessere Zählstatistik der größeren Partikel zurückgeht. Die größeren Partikel sind daher mit höherer Wahrscheinlichkeit mittels Korrelation mit einem „Standardmassenspektrum“ zu identifizieren, als die kleineren Partikel (vgl. Abschnitt 6.5).

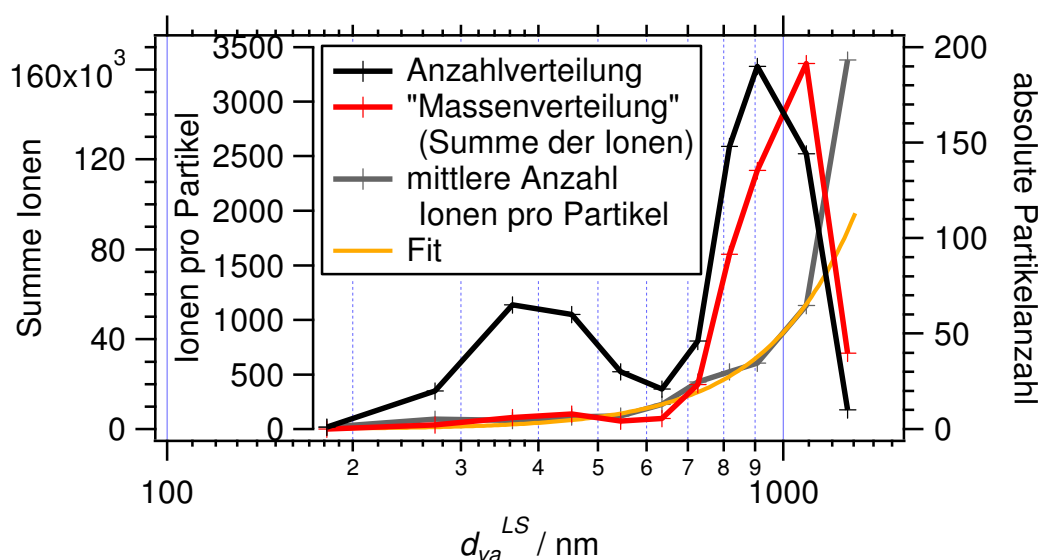


Abbildung 6.7: Anzahl- (absolute Anzahl der Partikel) und „Massenverteilung“ (Summe der in den zugehörigen Massenspektren enthaltenen Ionen) der während BIO-CLOUDS gemessenen Einzelpartikelmassenspektren von Bakterien sowie die aus diesen berechnete Verteilung der mittleren Ionenanzahl pro Partikel. An letztere ist eine Kurve der Form $y = A d_{va}^3$ angefitet ($A = 6,6 \cdot 10^{-7}$); der letzte Messpunkt wurde dabei nicht berücksichtigt (in der Darstellung ist auf diesen lediglich extrapoliert).

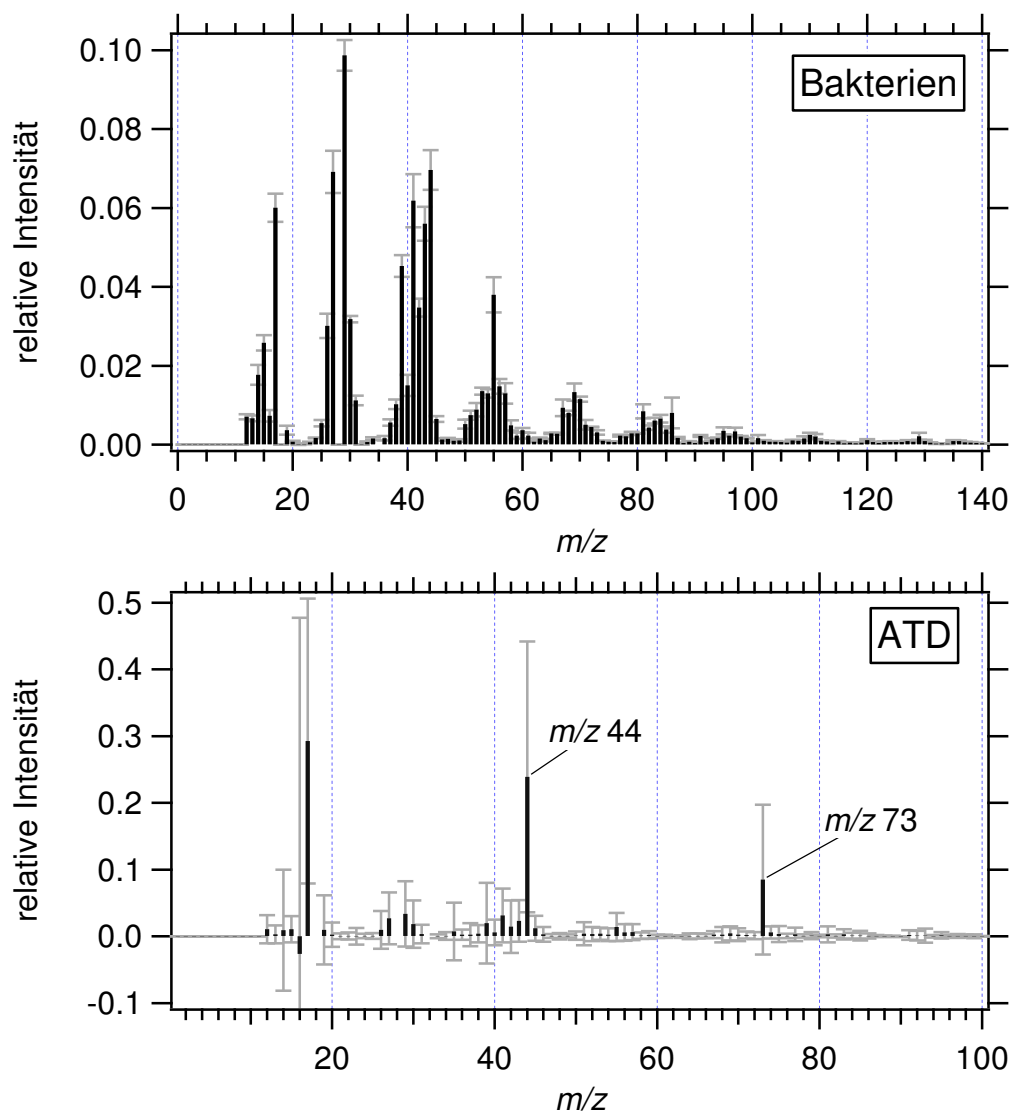


Abbildung 6.8: Mittlere Einzelpartikelmassenspektren von Bakterien (oben) und ATD (unten). Die Fehlerbalken geben im Falle der Bakterien die Standardabweichung zwischen den mittleren Einzelpartikelmassenspektren der drei beprobten Bakterienstämme an, im Falle des ATD die Standardabweichung bei der Mittelung der 176 Einzelpartikelmassenspektren. Oberhalb m/z 100 ist im mittleren ATD-Massenspektrum kein signifikantes Signal mehr vorhanden; in einigen Einzelpartikelmassenspektren von ATD ist aber noch deutliches Signal bei m/z 143 zu sehen.

Abbildung 6.8 (oben) zeigt das mittlere Massenspektrum, das aus den mittleren Einzelpartikelmassenspektren aller gemessenen Bakterienstämme berechnet wurde. Die Standardabweichung (berechnet gemäß Gl. 2.6) beträgt 10,9 % (aufgrund der Mittelung über viele Partikel verringert sich die Standardabweichung gegenüber der, die für die Einzelpartikel gefunden wurde), was ähnlich der für den Ensemblemodus gefundenen Standardabweichung ist. Der Mittelwert der Korrelationskoeffizienten Pearsons R^2 aller Einzelpartikelmassenspektren mit diesem mittleren Massenspektrum beträgt $0,74 \pm 0,23$ (Mittelwert und Standardabweichung), der mittlere Wert für Pearsons R^2 der Partikel mit

$d_{va}^{LS} > 500$ nm ist $0,80 \pm 0,19$. Dieses mittlere Einzelpartikelmassenspektrum ist dem aus den Ensemblemessungen extrahierten sehr ähnlich, wobei die im Ensemblemodus aus anderen Organik-Massenlinien berechneten Massenlinien nicht berücksichtigt werden dürfen (lineare Korrelation des normierten Einzelpartikel- gegen das Ensemblemassenspektrum durch den Nullpunkt: Steigung 0,97, Pearsons R^2 0,93). Auffallend im mittleren Einzelpartikelmassenspektrum ist insbesondere das im Ensemblemodus aufgrund unzureichender Korrektur durch die Fragmentierungsmuster-Tabelle fehlende Signal bei m/z 30 und 39.

Auch während des in Abschnitt 6.2 besprochenen Versuchs mit ATD und *P. Antarctica* wurden Einzelpartikeldaten gesammelt. Von den daraus extrahierten Massenspektren mussten manuell alle entfernt werden, die von aus einem vorherigen Versuch noch in der Kammer befindlichen nitrathaltigen Partikeln stammten. Insgesamt wurden so 213 nitratfreie Massenspektren mit ausreichendem Partikelsignal extrahiert. Von diesen ähnelten 37 Massenspektren den Bakterien-Massenspektren aus den anderen Experimenten (lineare Korrelation des mittleren Einzelpartikelmassenspektrums dieser Partikel mit dem Referenzmassenspektrum: Pearsons R^2 von 0,99).

Indem manuell nach Massenspektren mit signifikantem Signal auf den Massenlinien m/z 44, 73 und 143 gesucht wurde, wurden 176 Massenspektren identifiziert, die dem von Reitz (2011) gefundenen ATD-Massenspektrum ähnlich sahen (lineare Korrelation des mittleren Einzelpartikelmassenspektrums mit dem Ensemble-Referenzmassenspektrum von Reitz (2011) (ohne Berücksichtigung der mittels der Fragmentierungsmustertabelle aus anderen Massenlinien berechneten m/z): Pearsons R^2 von 0,44; da der relative Anteil von Methylsilicon und Carbonaten (s.u.) an den Partikeln in beiden Messungen unterschiedlich sein kann, wurde auch der Korrelationskoeffizient ohne Berücksichtigung der Massenlinie m/z 44 (Massenlinie dominiert durch Carbonate) berechnet; dieser betrug $R^2 = 0,63$).

In Abb. 6.8 (unten) ist das mittlere Einzelpartikelmassenspektrum von ATD gezeigt. Die charakteristischen Signale bei m/z 73 und m/z 143 (nicht im Bild; vgl. Bildunterschrift zu Abb. 6.8) gehen auf Fragmente von Methylsilicon zurück (Reitz, 2011; Schneider et al., 2006). Auf das ATD selbst geht das Signal bei m/z 44 zurück (aus Carbonaten, s. Abschnitt 6.2.2); das Signal durch Silicon kommt wahrscheinlich durch Verunreinigungen im Versuchsaufbau an der AIDA Kammer zustande. Bei Einzelpartikel-Labormessungen von ATD, welches direkt vor dem AMS-Einlass zerstäubt wurde, war dieses Signal nicht zu sehen.

Es wurde kein Einzelpartikelmassenspektrum gefunden, das deutliches Signal bei Marker m/z sowohl von Bakterien als auch von ATD aufwies. Die mittleren Durchmesser (mit Standard-

abweichung) von ATD-Partikeln und den Bakterien betragen 1100 ± 220 nm beziehungsweise 1040 ± 220 nm für den d_{va}^{LS} , und 1100 ± 340 nm beziehungsweise 1080 ± 450 nm für den d_{va}^{MS} . Es kann also auch aus den Einzelpartikelmessungen nicht mit Sicherheit festgestellt werden, ob Bakterien und ATD intern oder extern miteinander gemischt sind, obwohl die Messungen auf letzteres zumindest hindeuten. Um eine sichere Aussage treffen zu können, wäre in jedem Fall eine längere Messdauer (bessere Statistik) notwendig. Weitere Vorschläge zur Optimierung derartiger Messungen werden im nächsten Abschnitt diskutiert.

6.4 Diskussion der Anwendung der Ergebnisse aus BIOCLOUDS auf Labormessungen

Die beiden vorhergehenden Abschnitte zeigen, dass es mit dem mit der HPL ausgestatteten AMS prinzipiell möglich ist, Bakterien sowohl im Einzelpartikel- als auch im Ensemblemodus zu messen. Für Labormessungen zur Eiskeimfähigkeit von Bakterien sind insbesondere Einzelpartikelmessungen von Interesse, da hierdurch direkt der Mischungszustand einzelner Partikel untersucht werden kann. Besonders interessant wäre hier die Einzelpartikelmessung von Eiskeimen (aussortiert zum Beispiel mittels eines CVI während Expansionsexperimenten an der AIDA Kammer, vgl. Abschnitt 3.1.3), wofür jedoch (aufgrund der kurzen Dauer eines Expansionsexperiments) sehr viele Experimente durchgeführt werden müssten, um eine ausreichende Zählstatistik für eine sichere Auswertung zu erhalten. Die Messung des Mischungszustandes von ATD und Bakterien, wie es während BIOCLOUDS in einem Vorversuch getestet wurde, erscheint jedoch prinzipiell mittels Einzelpartikelanalytik mit dem AMS möglich. Hierfür sollte die Kammer natürlich anders als in diesem Vorversuch vor Beginn des Experiments komplett geleert beziehungsweise gereinigt sein, um einen Einfluss von Hintergrundaerosol auszuschließen.

Zudem ist grundsätzlich eine längere Messzeit während eines oder mehrerer Experimente nötig, um statistisch relevante Aussagen treffen zu können. Zudem sollte der Größenbereich beider verwendeter Komponenten (also ATD und Bakterien) vollständig im Messbereich des AMS liegen. Dies könnte zum einen dadurch gelingen, dass eine (bisher für das AMS nicht verfügbare) aerodynamische Linse verwendet würde, die auch noch Partikel größerer Durchmesser transmittiert als die hier verwendete HPL. Alternativ könnte vor dem Versprühen der Aerosolpartikel in die Kammer eine Größenselektion getroffen werden, und nur Partikel mit Durchmessern unter $1 \mu\text{m}$ für den Versuch verwendet werden. Dann könnten womöglich quantitative Aussagen über den Mischungszustand der Partikel getroffen werden, wobei zuvor

untersucht werden müsste, welcher Anteil der ATD-Partikel und der Bakterien tatsächlich ein Einzelpartikelmassenspektrum erzeugen. Aber zumindest qualitative Aussagen (sind intern gemischte Partikel aus Bakterien und ATD zu finden) sollten so in jedem Fall möglich sein.

Ein häufig durchgeführter Versuch in Labormessungen ist die Beschichtung von ATD-Partikeln, zum Beispiel mit Schwefelsäure (z.B. Reitz, 2011; Archuleta et al., 2005; Sullivan et al., 2010). Diese wurden bisher zumeist mittels AMS Ensemblemessungen oder mittels Laserablationsmessungen von Einzelpartikeln untersucht. Die hier vorgestellte Einzelpartikelanalyse mit dem AMS würde es hier ermöglichen, die Vorteile beider Geräte zu vereinen, und quantitative Messungen der Beschichtung auf Einzelpartikelbasis durchzuführen. Voraussetzung hierfür ist ein ausreichendes SNR, so dass die entsprechenden Massenspektren der Einzelpartikel extrahiert und identifiziert werden können.

Für die Einzelpartikeldatauswertungen in dieser Arbeit wurde jeweils eine Mindestzahl von fünf Ionen im Massenspektrum erwartet, damit es nicht als „leer“ klassifiziert wurde. Unter konservativer Annahme von zehn Ionen, die detektiert werden müssen, würden bei einer Ionisationseffizienz von etwa 10^{-7} mindestens 10^8 Moleküle pro Partikel oder $\sim (10^8 / 10^{23}) \text{ mol} = 10^{-15} \text{ mol}$ benötigt. Für Schwefelsäure mit einer molaren Masse von 98 g mol^{-1} entspricht dies also circa $10^{-15} \cdot 100 \text{ g} = 10^{-13} \text{ g} = 100 \text{ fg}$. Auf einem Partikel von $1 \mu\text{m}$ Durchmesser und einer Oberfläche von etwa $1 \mu\text{m}^2 = 10^{-12} \text{ m}^2$ entspricht dies bei einer Dichte der Schwefelsäure von etwa 2 g cm^{-3} einer Schichtdicke von circa 50 nm. Dies gilt jedoch nur, wenn die Verdampfung der Oberflächenbeschichtung gleichmäßig erfolgt. Wird dagegen nur ein Teil der Beschichtung verdampft, weil nicht die gesamte Oberfläche des Partikels mit dem Verdampfer Kontakt hat (weil das Partikel zu schnell abprallt), muss die Schichtdicke entsprechend größer sein.

Alles in allem kann so eine für die Detektion der Beschichtung von Einzelpartikeln nötige Mindest-Schichtdicke von 50 - 100 nm abgeschätzt werden, was für Experimente mit dünnen Beschichtungen (zum Beispiel Reitz et al. (2011) verwendeten Beschichtungen mit Schwefelsäure von maximal 7 nm Schichtdicke) um Größenordnungen zu hoch ist. Es scheint also nicht, als wäre die Einzelpartikelanalyse geeignet, dünne Schichten auf einzelnen Partikeln sicher zu quantifizieren. Dies sollte jedoch in einer Reihe von Laborversuchen in der Praxis getestet werden, um zu entscheiden, ob und für welche Anwendungen solche AMS-Einzelpartikelmessungen beschichteter Partikel für entsprechende Kammerexperimente Sinn machen könnten.

Nachdem in Abschnitt 6.3 gezeigt wurde, dass die erhaltenen Einzelpartikelmassenspektren von Bakterien vergleichsweise uniform sind und daher zumindest in Labormessungen

nachgewiesen werden können, soll im nächsten Abschnitt untersucht werden, ob Bakterien mittels AMS-Einzelpartikelanalytik prinzipiell auch in Außenluft detektiert werden könnten.

6.5 Anwendung des Sortieralgorithmus auf Einzelpartikeldaten von Bakterien in Außenluft

Um zu testen, ob Einzelpartikelmassenspektren von Bakterien auch in Außenluft nachgewiesen werden können, wurde der in Abschnitt 5.5.4 entwickelte Sortieralgorithmus auf eine künstliche Mischung aller (14.961) Einzelpartikelmassenspektren Mainzer Außenluft (bei der das AMS mit der HPL ausgestattet war, s. Abschnitt 3.1.4) mit den 736 Bakterien-Einzelpartikelmassenspektren aus der BIOCLOUDS Kampagne angewendet. Zunächst wurde der in Abschnitt 5.5.4 beschriebene, „ursprüngliche“ Algorithmus auf den Datensatz angewandt. Anschließend wurde der Sortieralgorithmus dahingehend modifiziert, dass er auch Bakterien-Massenspektren nachweisen kann, und dieser modifizierte Algorithmus wurde ebenfalls auf den Datensatz angewandt. Die Ergebnisse der Anwendung beider Algorithmen sind im Folgenden beschrieben.

Anwendung des „ursprünglichen“ Sortieralgorithmus:

Die Klassifizierung der Bakterien-Massenspektren mit dem „ursprünglichen“ Sortieralgorithmus ist in Abb. 6.9 (links) gezeigt. 51,4 % aller Bakterien-Massenspektren wurden als „nicht identifiziert“ eingestuft, die restlichen Massenspektren wurden vom Sortieralgorithmus fälschlicherweise als Mischung unterschiedlichster Organik-Massenspektren klassifiziert. 314 (42,7 %) aller PBAP-Spektren (das heißt 87,7 % aller falsch einsortierten Partikel) wurden als reines oder mit anderen Substanzen (zumeist organischer Natur) gemischtes OOA klassifiziert. Nur in zwei Massenspektren wurde dabei vom Algorithmus neben OOA auch Nitrat identifiziert. Häufiger wurde eine weitere organische Komponente (Glucose oder Ölsäure) neben OOA identifiziert („gemischte Organik“, 190 Massenspektren, das heißt 25,8 % aller Bakterien-Massenspektren). Einige wenige Massenspektren wurden als reine Ölsäure, Abgas oder Glucose identifiziert.

Die dominierende Identifizierung der Bakterien-Massenspektren als „OOA“ ist auf die große Ähnlichkeit der jeweiligen Massenspektren zurückzuführen (intensives Signal bei m/z 44 und 55, vgl. Abschnitt 6.2.1). Da die Massenspektren jedoch auch einige deutliche Unterschiede aufweisen, identifiziert der Algorithmus weitere Organik-Komponenten in den Bakterien-Massenspektren. Dies zeigt, dass die Identifizierung als „gemischte Organik“ nicht

zwangsläufig auf eine tatsächliche Mischung dieser organischen Komponenten hindeuten muss, sondern dass auch unbekannte Organik teilweise mittels Rekombination verschiedener anderer Organik-Massenspektren beschrieben werden kann.

Dies demonstriert, wie vorsichtig bei der Interpretation der so analysierten Einzelpartikel-daten vorgegangen werden muss (gleiches gilt auch für die Interpretation einzelner „Komponenten“ der Organik-Ensembledaten, die mittels PMF extrahiert werden können): dass es mathematisch möglich ist, ein Massenspektrum als Kombination verschiedener Standardspektren zu beschreiben, bedeutet noch lange nicht, dass diese Kombination auch die Realität widerspiegelt. Zudem demonstriert diese Anwendung, dass der entwickelte Sortieralgorithmus ständig weiterentwickelt und angepasst werden muss, wenn neue Messsituationen angetroffen werden.

Anwendung des modifizierten Sortieralgorithmus:

Mittels des Standard-Einzelpartikelmassenspektrums der Bakterien (Abb. 6.8) wurde der Sortieralgorithmus dahingehend modifiziert, dass er auch Bakterien-Massenspektren in Einzelpartikeldaten mittels entsprechender Korrelation identifizieren kann. Das Ergebnis der Anwendung des so modifizierten Algorithmus ist in Abb. 6.9 (rechts) dargestellt. Erneut ist die Klassifizierung der Bakterien-Massenspektren gezeigt; von den Massenspektren, die bei Beprobung der Außenluft erhalten wurden, wurde kein einziges als „Bakterie“ (oder „bakterienhaltig“) identifiziert. Jedoch werden einige der Partikel aus Außenluft, deren organische Komponente mit dem „ursprünglichen“ Algorithmus identifiziert werden konnte (OOA, Ölsäure, Abgas oder Glucose), nun nicht mehr oder nicht mehr vollständig klassifiziert. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Korrelationskoeffizient dieser Massenspektren für die Korrelation mit dem Bakterien-Massenspektrum am besten war, jedoch die weitergehenden Kriterien zur erfolgreichen Klassifizierung nicht erfüllt wurden (nur Partikel mit Durchmesser größer als $700 \text{ nm } d_{va}^{LS}$ werden als „Bakterie“ klassifiziert, um Falschzuordnungen zu vermeiden). Hier sollte der Algorithmus für zukünftige Anwendungen noch verbessert werden.

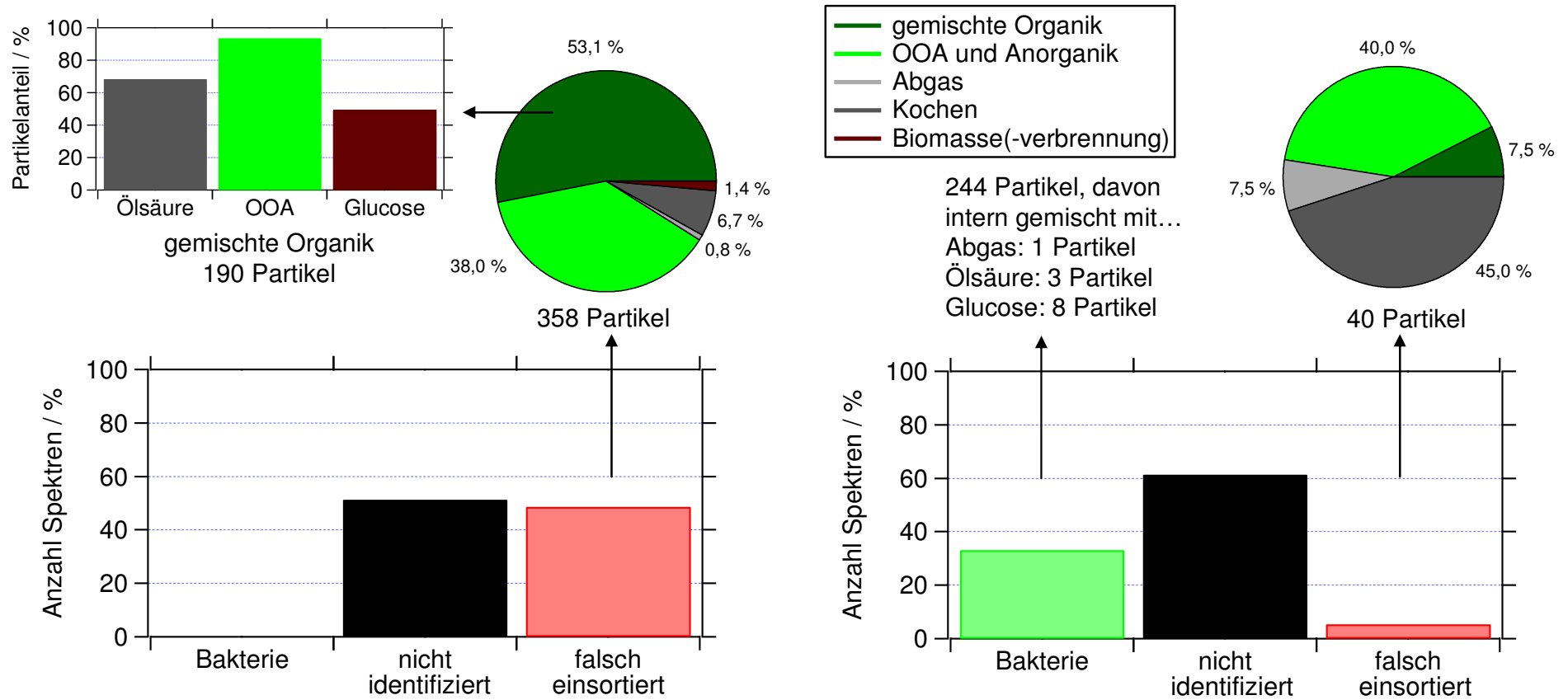


Abbildung 6.9: Ergebnis der Anwendung des Sortieralgorithmus (links: ursprünglich, rechts: modifiziert) auf die Mischung aus Außenluft- und Bakteriendaten. Als Histogramm dargestellt ist jeweils die Verteilung der Zuordnung der Bakterienspektren (identifiziert, nicht identifiziert, falsch identifiziert). Die vom Algorithmus bestimmte Zusammensetzung der falsch klassifizierten Bakterienspektren ist jeweils als Kuchendiagramm gezeigt; die Zusammensetzung der gemischten Organik hierin ist für den ursprünglichen Sortieralgorithmus als Histogramm gezeigt. Einige im modifizierten Sortieralgorithmus korrekt als Bakterien klassifizierte Massenspektren wurden zusätzlich noch einem weiteren Organik-Typ zugeordnet (rechts). Für die als „OOA und Anorganik“ klassifizierte Massenspektren wurde zumeist nur OOA identifiziert (nur bei zwei Massenspektren im Falle des ursprünglichen Sortieralgorithmus wurde zudem noch Nitrat identifiziert).

Die Anzahl von Bakterien-Massenspektren, die falsch klassifiziert werden, ist nun weitaus geringer (nur noch 5,4 %). Ein großer Teil der Bakterien-Massenspektren (64,9 %) wird nicht identifiziert; aber immerhin etwa jedes dritte (35,1 %) wird als „Bakterie“ klassifiziert. Einigen wenigen dieser Partikel (4,9 %) wird noch eine weitere organische Komponente zugeordnet (Abgas, Ölsäure oder Glucose). Der größte Teil (2/3) dieser „internen Mischungen“ wird als „Bakterie und Glucose“ klassifiziert, was insofern Sinn macht, als Glucose als Marker für (verbrannte und unverbrannte) Biomasse verwendet wird.

Mit dem ursprünglichen Sortieralgorithmus werden sowohl Massenspektren der kleineren („Bakterienfragmente“) als auch der größeren Partikel („Bakterien“) falsch oder nicht klassifiziert (Abb. 6.10, oben), wobei der relative Anteil falsch klassifizierter Bakterienfragmente etwas geringer ausfällt. Dies ist verständlich aufgrund der geringeren Signalstärke in den entsprechenden Massenspektren, die aufgrund der geringeren Masse der Partikel zu erwarten ist. Mit dem modifizierten Sortieralgorithmus (Abb. 6.10, unten) werden immer noch Partikel aus beiden Moden nicht klassifiziert, wobei der relative Anteil der nicht klassifizierten Bakterienfragmente hier höher ist als im ursprünglichen Algorithmus. Korrekt als Bakterien werden nur Partikel mit einem Durchmesser von mehr als 700 nm klassifiziert; dies ist im Algorithmus vorgegeben, um eine fälschliche Klassifizierung kleinerer Nicht-Bakterien-Massenspektren zu vermeiden.

Nahezu alle zuvor falsch identifizierten Partikel werden nun als Bakterien klassifiziert. Von den Bakterienfragmenten werden sehr viel weniger falsch klassifiziert. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die Korrelation der entsprechenden Massenspektren mit dem Bakterien-Standardmassenspektrum am besten ist, die entsprechenden Partikel aufgrund der $d_{va}^{LS} > 700$ nm-Regel aber nicht als „Bakterie“ klassifiziert werden dürfen. Nur sehr wenige Partikel im Bereich oberhalb 700 nm werden fälschlicherweise als andere Partikeltypen klassifiziert. Dies zeigt, dass die Bakterien-Massenspektren in diesem Größenbereich sich tatsächlich ähnlich genug sind, um nicht fälschlicherweise als andere Substanz klassifiziert zu werden. Im Größenbereich oberhalb 700 nm (in welchem nur ganze Bakterien, keine Bakterienfragmente zu erwarten sind) wird sogar etwa jedes zweite Massenspektrum (45,5 %) korrekt als „Bakterie“ identifiziert.

Mit dem so modifizierten Algorithmus ist die Detektion von Bakterien in einem Datensatz von Einzelpartikelspektren unterschiedlichster Herkunft also prinzipiell möglich. Im folgenden Abschnitt werden die Möglichkeiten und Limitierungen der Detektion von Bakterien in Außenluft eingehender diskutiert.

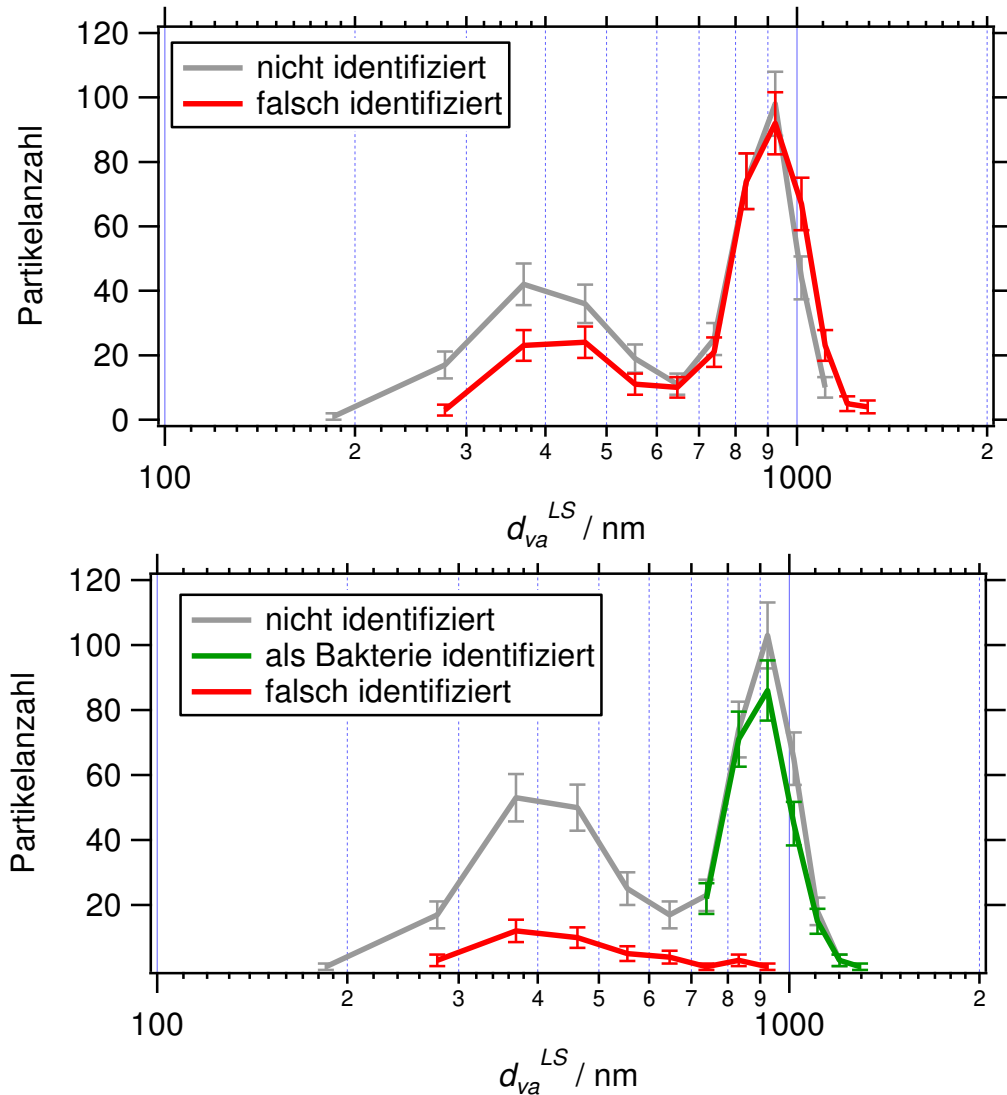


Abbildung 6.10: Anzahlgrößenverteilungen der falsch und nicht zugeordneten Bakterien-Massenspektren für den ursprünglichen Sortieralgorithmus (oben) sowie dieser und der korrekt als Bakterie vom modifizierten Sortieralgorithmus identifizierten Massenspektren (unten). Die Fehlerbalken entsprechen jeweils der Wurzel der Partikelanzahl.

6.6 Möglichkeiten und Limitierungen des Nachweises von Bakterien in Außenluft

Wie in diesem Kapitel gezeigt wurde, können Bakterien mit dem AMS sowohl im Ensemble- als auch im Einzelpartikelmodus gemessen werden. Es wurde eine hohe Uniformität der Massenspektren verschiedener beprobter Bakterienstämme sowie der Einzelpartikel gefunden, was die Detektion von Bakterien in Aerosol unbekannter Zusammensetzung prinzipiell ermöglicht, jedoch gleichzeitig die Unterscheidung verschiedener Bakterienstämme unmöglich macht. Wie gezeigt werden konnte, liefern die von Schneider et al. (2011)

gefundenen Marker m/z zur Detektion und Quantifizierung von Bakterien im Ensemblemodus tatsächlich realistische Ergebnisse für den Anteil von Proteinen und Kohlenhydraten am Massenspektrum der Zelle. Jedoch stellte der hier durchgeführte Vergleich nur eine sehr grobe Abschätzung dar, da keine Messungen mit einem hochauflösenden Massenspektrometer (HR-ToF-AMS) zur Verfügung standen. Für eine Anwendung der Identifizierung von PBAP anhand dieser Marker m/z in Feldmessungen ist die Verwendung eines HR-ToF-AMS dagegen unumgänglich, da hier jedem Fall auch andere organische Fragmente auf den Massenlinien der Marker m/z liegen werden. Die Extraktion entsprechender „Bakterien-Faktoren“ mittels PMF erscheint aufgrund der zu erwartenden sehr geringen Massenkonzentration dieser Partikel insbesondere im Submikrometerbereich (Després et al., 2012) dagegen sehr unwahrscheinlich.

Aufgrund dieser geringen zu erwartenden Anzahl- und Massenkonzentration scheint die Detektion dieser Partikel im Einzelpartikelmodus vielversprechender. Wie im vorigen Abschnitt gezeigt werden konnte, ist eine solche Detektion prinzipiell möglich. Jedoch ist der üblicherweise mit dem AMS messbare Größenbereich ($d_{va} < 750$ nm) hierfür nicht ausreichend, sondern es ist ein höherer oberer *Cutoff* von mindestens $1\ \mu\text{m}$ notwendig, um zumindest einzeln vorliegende Bakterienzellen zu detektieren. Da Bakterien häufig in Agglomeraten vorkommen, die mehrere Mikrometer groß sind (Després et al., 2012; vgl. auch Abschnitt 2.1), wäre ein noch höherer *Cutoff*-Durchmesser wünschenswert.

Die zu erwartende Partikelanzahlkonzentration von Bakterien in PM_{10} liegt in der Größenordnung von $10^4\ \text{m}^{-3}$ (Després et al., 2012). Unter der Annahme, dass all diese Bakterien unbeschädigt ins AMS transmittiert werden, kann abgeschätzt werden, wie viele Bakterien pro Tag mit dem AMS im Einzelpartikelmodus detektiert werden könnten. Die Einlassflussrate des AMS liegt bei etwa $1\ \text{cm}^3\ \text{s}^{-1}$, das heißt pro Sekunde werden etwa 0,01 Bakterien ins AMS eingelassen. Unter der Annahme, dass nur ein Drittel der Zeit im LS-Modus gemessen wird (wie in den Messungen dieser Arbeit), und unter Berücksichtigung des *Chopper duty cycles* (2 %) muss im Mittel 15.000 s (etwa 4 h) gemessen werden, um eine Bakterie im Einzelpartikelmodus detektieren zu können. Unter Annahme einer *collection efficiency* von 0,5 (jede zweite Bakterie liefert ein Massenspektrum) erhöht sich dieser Zeitraum auf 30.000 s; wenn nur jedes dritte Massenspektrum vom Algorithmus erkannt wird, auf 90.000 s (25 h).

Es könnte also ungefähr einmal täglich mit einem Bakterien-Massenspektrum gerechnet werden, wobei darin noch nicht berücksichtigt ist, dass nicht alle Bakterien im vom AMS messbaren Größenbereich vorliegen, und dass wahrscheinlich weniger als jedes zweite

Bakterium tatsächlich ein verwertbares Einzelpartikelmassenspektrum liefert. So wurde während der fünf Tage, in der Außenluft mit dem mit der HPL bestückten AMS beprobt wurde, kein einziges Einzelpartikelmassenspektrum detektiert, das vom Algorithmus als „Bakterie“ klassifiziert wurde, obwohl insgesamt fast 15.000 Einzelpartikelmassenspektren erhalten wurden. Zudem demonstrierte die Anwendung des in dieser Arbeit entwickelten Sortieralgorithmus auf die „neue“ Partikelklasse der Bakterien, dass dieser Algorithmus für neue Messsituationen beständig weiterentwickelt und hinterfragt werden muss: so wurden die Massenspektren der Bakterien mit dem ursprünglichen Algorithmus irrtümlich als Mischung verschiedener organischer Komponenten interpretiert, und erst eine entsprechende Modifikation des Algorithmus lieferte Ergebnisse, die die tatsächliche Situation widerspiegeln.

Die Detektion von Bakterien in Außenluft mittels Einzelpartikelanalyse mit dem AMS ist also prinzipiell zwar möglich, es müsste aber entweder über extrem lange Zeiträume gemessen, oder das Aerosol mittels eines Konzentrators angereichert werden, um statistisch relevante Informationen zu erhalten. Bei stark erhöhter Bakterienanzahlkonzentration wird die Detektion wahrscheinlicher. Um die Detektion von Bakterien in Außenluft besser zu ermöglichen, sollte eine aerodynamische Linse verwendet oder entwickelt werden, die eine gute Gesamt-Transmissionseffizienz (Transmission durch die Linse und Fokussierung auf den Verdampfer) in einem Größenbereich möglichst bis zu mehreren Mikrometern aufweist. In diesem Fall darf jedoch auch die Größenabhängigkeit der *collection efficiency* (vgl. Abschnitt 5.2.3) nicht mehr vernachlässigt werden, und sollte in Laborstudien systematisch untersucht werden.

Zudem wäre denkbar, die Einzelpartikeldetektion mit einer Messung der Fluoreszenz der Einzelpartikel bei einer bestimmten Wellenlänge zu koppeln. Für den Nachweis biologischer Partikel häufig verwendet wird die Fluoreszenz von NAD(P)H (Anregung bei 340 nm, Fluoreszenz bei 470 nm) und von Riboflavin (Anregung bei 385 nm, Fluoreszenz bei 525 nm) (Agranovski et al., 2003), so auch beispielsweise in dem in dieser Arbeit verwendeten UV-APS (Anregung bei 355 nm, Detektion bei 420 - 575 nm) (Agranovski et al., 2003). Der in der LSP verwendete Laser emittiert Licht einer Wellenlänge von 405 nm. Dieser könnte durch einen Laser ausgetauscht werden, der Licht beispielsweise bei einer Wellenlänge von 355 nm emittiert, und neben der Detektion des gesamten Streulichtsignals könnte zusätzlich das in dem entsprechenden Fluoreszenz-Wellenlängenbereich emittierte Licht gemessen werden. Die LSP ist technisch bereits darauf ausgelegt, weitere Daten in einem zweiten Datenkanal aufzunehmen, so dass hierfür nur vergleichsweise geringfügige Anpassungen notwendig wären. Die zusätzliche Information über die Fluoreszenz der Einzelpartikel könnte zum einen

genutzt werden, um auch biologische Partikel, die kein Massenspektrum liefern, als solche zu identifizieren; zum anderen würde sie bei der Klassifizierung der entsprechenden Massenspektren helfen und weiterführende Information über die entsprechenden Partikel liefern.

Mit dieser modifizierten LSP, aber auch unabhängig von dieser, wäre eine Labormessung weiterer Typen von PBAP mit dem AMS wünschenswert, insofern dieses mit einer Linse ausgestattet würde, die Messungen auch weit oberhalb 1 μm ermöglichte. Dies würde helfen festzustellen, ob unterschiedliche PBAP (Bakterien, Pollen, Pilzsporen, ...) vom Gerät detektiert werden können (im Einzelpartikel- wie auch im Ensemblemodus), und wenn ja, um die entsprechenden Standardmassenspektren zu sammeln. Damit könnte zum einen überprüft werden, ob die von Schneider et al. (2011) gefundenen Marker m/z zur Quantifizierung des Gesamt-PBAP-Masseanteils vielseitig anwendbar sind, und zum anderen könnte der Einzelpartikel-Sortieralgorithmus entsprechend angepasst werden, um gegebenenfalls auch unterschiedliche Arten von PBAP zu unterscheiden. Auch ohne Modifikation der LSP wäre es denkbar, aus einer kombinierten Analyse der AMS- und UV-APS-Daten weiterführende Informationen über biologische Partikel zu erhalten. Zudem wären weitere Messungen atmosphärischen Aerosols insbesondere in Regionen, in denen ein großer Beitrag von PBAP zu erwarten ist, für die Validierung der weiterentwickelten Methoden wünschenswert.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl Ensemble- als auch Einzelpartikelmessungen mit dem AMS durchgeführt. Die Datenauswertung der Einzelpartikelmessung wurde hierfür zunächst weiterentwickelt und den Anforderungen zur Extraktion von für eine Analyse geeigneten Einzelpartikelmassenspektren angepasst. Zudem wurde eine umfassende Charakterisierung der Einzelpartikelmessungen mit dem AMS durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, dass die LSP Partikel mit Durchmessern im Bereich von oberhalb etwa 400 nm d_{ve} quantitativ (Anzahl wie auch Masse) misst. Diese Untergrenze ist durch die Detektionseffizienz der LSP vorgegeben, die Obergrenze hängt von der Transmissions-effizienzkurve der verwendeten aerodynamischen Linse ab (50 % *Cutoff* bei etwa 750 nm für die Standardlinse, und bei etwa 1,3 μm für die HPL, die im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls charakterisiert wurde). Für noch größere Partikeldurchmesser sind weitere limitierende Faktoren zu erwarten, wie das Abprallen großer Partikel am Verdampfer oder unvollständige Verdampfung.

Die extrahierten Massenspektren der Einzelpartikel sind (für eine gegebene Substanz) einander sehr ähnlich (hohe Werte von Pearsons R^2 für die lineare Korrelation), wenn auch die relativen Signalintensitäten einzelner Massenlinien stark schwanken können (Variabilität von 30 - 100 % bei einer mittleren Signalintensität von 10 - 50 Ionen). Anhand Standard-massenspektren aus Labormessungen unterschiedlicher Substanzen wurden verschiedene Sortiermethoden für die Einzelpartikel evaluiert (Marker m/z , Korrelation mit Standard-spektren, *fuzzy c-means* und *k-means Clustering*) und ein auf diesen Methoden basierender optimierter Sortieralgorithmus entwickelt, der Massenspektren klassifiziert und zudem Informationen über die quantitative Zusammensetzung der Einzelpartikel extrahiert. Dieser Algorithmus wurde anhand der Laborspektren validiert, und eine umfangreiche Unsicherheitsbetrachtung wurde durchgeführt. Dieser Sortieralgorithmus wurde für die weitere Auswertung der Einzelpartikeldaten erfolgreich verwendet.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei große Feldmesskampagnen (im Sommer 2009 und im Winter 2010) in Paris im Rahmen des MEGAPOLI Projektes durchgeführt, in der neben dem AMS eine Reihe weiterer Geräte zur Charakterisierung der Gas- und Partikelphase des Aerosols stationär betrieben wurde. Die so erhaltenen Daten wurden mittels Vergleichsmessungen mit ähnlichen im Mobilien Labor MoLa befindlichen Geräten umfangreich validiert. Für die Auswertung der Sommerkampagne wurden zudem die Ergebnisse von

Messungen an zwei weiteren stationären Messorten verwendet, deren Vergleichbarkeit zunächst sichergestellt wurde.

Aus dem Vergleich der Messungen während der Sommerkampagne an den drei Stationen ergab sich, dass nur ein vergleichsweise geringer Einfluss der Megastadt Paris auf die Schadstoffbelastung in den Vororten herrscht. Stattdessen werden hohe Aerosolmassenkonzentrationen in Paris insbesondere durch Ferntransport aus Kontinentaleuropa verursacht, wie durch eine Untersuchung der Luftmassenherkunft mittels Evaluierung von FLEXPART Ergebnissen festgestellt wurde. Der Einfluss der Abluffahne von Paris auf die Konzentrationen der Tracer primärer Emissionen an den Vororten konnte aus dem Vergleich der drei Messstationen unter geeigneten Bedingungen und Annahme gleicher lokaler Emissionen an den beiden Vorort-Stationen zu $0,1 - 0,7 \mu\text{g m}^{-3}$ BC, $0,3 - 1,1 \mu\text{g m}^{-3}$ HOA, und $3 - 5 \text{ ppb NO}_x$ abgeschätzt werden. Die beobachtete Konzentration dieser Tracer hängt zudem von der herrschenden Windgeschwindigkeit ab (höhere Windgeschwindigkeiten führen durch stärkere Verdünnung zu einer niedrigeren Konzentration dieser Tracer); die Windgeschwindigkeit beeinflusst außerdem die Form der Größenverteilungen im Submikrometerbereich.

Aus den Ensemblemessungen des AMS wurde geschlossen, dass die Massenkonzentration von Sulfat und OOA insbesondere durch Ferntransport dominiert ist, und lokale Produktion allenfalls für OOA (in Form von SV-OOA) eine geringfügige Rolle spielt. Ähnliches wurde auch mittels AMS-Ensemblemessungen in London gefunden (Harrison et al., 2012). Anhand der Einzelpartikelmessungen wurde jedoch festgestellt, dass die Masse pro Partikel sowohl von OOA als auch von Sulfat tagsüber ansteigt, während die Anzahlkonzentration dieser Partikel durch die Modulation der Grenzschichthöhe tagsüber abnimmt. Dies erklärt wahrscheinlich die im Ensemblemodus beobachtete Tatsache, dass Sulfat keinen Tagesgang der Gesamtmassenkonzentration aufweist, und zeigt, dass mittels der quantitativen, zeitlich hochaufgelösten Einzelpartikelanalytik mit dem AMS neue Details aufgefunden werden können, die bezüglich ihrer Belastbarkeit weiter untersucht werden sollten. Der Tagesgang von OOA, der im Ensemblemodus beobachtet wird, kann durch die aus den Einzelpartikeldaten extrahierten Tagesgänge jedoch nur bedingt erklärt werden: in den Ensembledaten wird ein nächtlicher Anstieg der OOA-Massenkonzentration beobachtet, der durch Umpartitionierung von semivolatilem OOA in die Partikelphase gedeutet wurde. Dieser Vorgang ist jedoch im Tagesgang der OOA-Masse pro Partikel nicht zu beobachten. In zukünftiger Arbeit sollte daher die Quantifizierung insbesondere von SV-OOA mittels der Einzelpartikelmessungen genauer untersucht werden.

Zudem konnte gezeigt werden, dass sowohl die Gesamt-Nitrat-Massenkonzentration (die im Ensemblemodus beobachtet wird) als auch die Nitrat-Masse pro Partikel (die im Einzelpartikelmodus untersucht werden kann) nachts stark ansteigt. Dies kann durch einen kombinierten Effekt aus verringerter Grenzschichthöhe und Umpartitionierung von Nitrat aus der Gas- in die Partikelphase aufgrund der verringerten Temperatur erklärt werden. Aus den Einzelpartikelmessungen wird ersichtlich, dass die dabei entstehenden nitrathaltigen Partikel intern mit OOA und Sulfat gemischt sind, Nitrat also auf bereits existierende Partikel aufkondensiert und nicht in Form reiner Nitratpartikel vorliegt (zumindest in dem mit der LSP untersuchbaren Größenbereich). Es wurden jedoch einige Partikel gefunden, in denen der Anteil des Nitrats sehr groß gegenüber dem des OOA und des Sulfats ist, was unter entsprechenden Umständen zu einer Beeinflussung der *collection efficiency* führen könnte.

Im Ensemblemodus wurden zwei Organikmoden in der AMS-Größenverteilung gefunden, die als intern mit Nitrat und Sulfat gemischtes, gealtertes OOA, und primär erzeugtes, extern mit diesen gemischtes HOA gedeutet wurden. Diese Annahme konnte anhand Untersuchungen des Mischungszustandes der Einzelpartikel bestätigt werden. Zudem wurde PMF auf die Organik-Massenspektren des Ensemblemodus angewandt, um weitergehende Informationen über Zusammensetzung und mögliche Quellen der Aerosolpartikel zu erhalten. Dabei wurden ein HOA- und ein OOA-Faktor extrahiert, wobei ersterer für eine Messstation, die in unmittelbarer Nähe vieler Restaurants lag, noch in die zwei Komponenten $\text{HOA}_{\text{cooking_rel.}}$ und $\text{HOA}_{\text{traffic_rel.}}$ aufgetrennt werden konnte. Diese wurden aufgrund ihrer Massenspektren und Tagesgänge als organisches Aerosol gedeutet, welches bei gewissen Kochvorgängen (zum Beispiel Braten) beziehungsweise in Autoabgasen emittiert wird. Ihre relativen Anteile am Gesamt-HOA lagen bei etwa 65,5 % und 34,5 %. Auch aus den Einzelpartikelmassenspektren an einer anderen Station, für die HOA aus den Messungen des Ensemblemodus nicht aufgetrennt werden konnte, konnten diese beiden Komponenten extrahiert werden, hier mit relativen Anteilen von 59 % beziehungsweise 41 % (bezogen auf die Anzahl, die jedoch in diesem Fall der Masse proportional ist). Die Ergebnisse beider Messungen liegen damit etwa im Größenordnungsbereich der Ergebnisse entsprechender Messungen in London (Allan et al., 2010), wobei bei letzteren eine hohe Variabilität bezüglich der relativen Anteile dieser Komponenten zu finden ist.

Die Einzelpartikelmessungen bieten hier eine unabhängige Methode, die mittels PMF anhand der Ensemblemessungen gefundenen Resultate zu überprüfen, wobei auch hier gewisse Unsicherheiten verbleiben (zum Beispiel Unsicherheit der Zuordnung einander sehr ähnlicher Massenspektren verschiedener Klassen). Zudem weist die hier eingeführte Methode der

Klassifizierung der Einzelpartikel den Vorteil auf, dass Ergebnisse erhalten werden, die zwischen verschiedenen Datensätzen kompatibel und nicht von gewählten Faktoren abhängig sind, wie es bei PMF der Fall ist. Bei diesem wird für jeden ausgewerteten Datensatz ein „neues“ Massenspektrum erhalten, welches zum Beispiel als HOA oder OOA gedeutet werden kann, jedoch in Details sich deutlich unterscheiden kann von aus anderen Datensätzen mittels PMF extrahierten Massenspektren, die als die gleichen Komponenten gewertet wurden.

Der oben für die Sommerkampagne beschriebene Einfluss von Luftmassenherkunft und Windgeschwindigkeit auf die in der Megastadt Paris beobachteten Konzentrationen sekundärer und primärer Spezies wurde auch für die MEGAPOLI Winterkampagne gefunden, was zeigt, dass diese Aussagen jahreszeitenunabhängig zu gelten scheinen. Zudem wurde in Luftmassen, die aus Richtung des Atlantiks antransportiert werden, anhand der Größenverteilungen und der mit dem AMS gemessenen Chlorid-Massenkonzentrationen indirekt Seesalz nachgewiesen. Dieses wird wahrscheinlich während des Transports prozessiert, so dass es im AMS als (verdampfbares) Chlorid nachgewiesen werden kann. Eine Analyse auch der Einzelpartikelmassenspektren der MEGAPOLI Winterkampagne wäre als zukünftige Arbeit interessant, um hier weitere Erkenntnisse insbesondere über den Mischungszustand der Partikel zu erhalten und einen detaillierten Vergleich zwischen Sommer und Winter zu ermöglichen. Auch der Vergleich mit Einzelpartikelmassenspektren eines während beider Kampagnen ebenfalls an dieser Station messenden Laserablationsgerätes wäre interessant, um auszuloten, inwieweit neue Erkenntnisse aus der Kombination dieser einander komplementären Methoden zu gewinnen sind.

Anhand der Ergebnisse der BIOCLOUDS Kampagne konnte gezeigt werden, dass Bakterien sowohl im Ensemble- als auch im Einzelpartikelmodus mit dem AMS nachgewiesen werden können und sehr uniforme Massenspektren erzeugen. Die Anwendbarkeit der von Schneider et al. (2011) gefundenen Marker m/z zur Quantifizierung von PBAP in AMS Ensembledaten konnte für mehrere Bakterien-Arten bestätigt werden. Zudem wurde gezeigt, dass der entwickelte Sortieralgorithmus nach entsprechender Anpassung zur Detektion von Bakterien-Einzelpartikelmassenspektren geeignet ist, wenngleich unter den bisherigen Messbedingungen bei den zu erwartenden Anzahlkonzentrationen mit einer zu geringen Anzahl detektierter Partikel für eine statistisch relevante Aussage zu rechnen ist.

Mittels Modifikation der LSP zur Ermöglichung der gleichzeitigen Messung der Fluoreszenz der Einzelpartikel bei entsprechender Anregungswellenlänge könnte die Detektion von PBAP weiter verbessert werden. Zudem sollte eine geeignetere aerodynamische Linse (die auch die

effiziente Transmission von Supermikrometer-Partikeln erlaubt) entwickelt beziehungsweise verwendet werden. Durch Labormessungen weiterer, verschiedener PBAP-Typen könnte so die Anwendbarkeit des AMS zum Nachweis von PBAP in atmosphärischem Aerosol verbessert werden. Eine solche Weiterentwicklung wäre ein wichtiger Schritt hin zu systematischen Messungen, durch die eine bessere Eingrenzung der tatsächlich vorherrschenden Anzahl- und Massenkonzentration sowie der Zusammensetzung von PBAP erreicht werden könnte. Dies wäre ein wichtiger Schritt, um die umstrittene atmosphärische Relevanz von PBAP auf Wolkenbildung und Klima in Zukunft besser verstehen und modellieren zu können.

Anhang A: Verzeichnis verwendeter Abkürzungen und Symbole

Tabelle A1: Abkürzungsverzeichnis.

Abkürzung	Bedeutung
AMS	Aerosolmassenspektrometer
APS	<i>aerodynamic particle sizer</i>
ATD	<i>Arizona Test Dust</i>
BC	<i>black carbon</i>
BFSP-Modus	<i>brute force single particle-Modus</i>
CE	<i>collection efficiency</i>
COA	<i>cooking-related organic aerosol</i>
CPC	<i>condensation particle counter</i>
C-ToF-AMS	<i>compact time-of-flight aerosol mass spectrometer</i>
CVI	<i>counterflow virtual impactor</i>
DC	<i>Chopper duty cycle</i>
DMA	<i>differential mobility analyzer</i>
<i>Downtown</i>	Messstation in der Innenstadt von Paris
EAS	<i>electrical aerosol spectrometer</i>
ECMWF	<i>European Centre for Medium-Range Weather Forecasts</i>
EI	Elektronenstoßionisation
FMPS	<i>fast mobility particle sizer</i>
HOA	<i>hydrocarbonlike organic aerosol</i>
HOA _{cooking_rel.}	Emissionen beim Kochen zugeschriebenes HOA
HOA _{traffic_rel.}	Verkehrsemissionen zugeschriebenes HOA
HPL	<i>high pressure lens</i>
HR-ToF-AMS	<i>high resolution time-of-flight aerosol mass spectrometer</i>
IC	Ionenchromatograph
IPCC	<i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i>
LHVP	<i>Laboratoire d'Hygiène de la Ville de Paris</i>
LIDAR	<i>light detection and ranging</i>
LS-Modus	<i>light scattering-Modus</i>
LSP	<i>light scattering probe</i>
LV-OOA	<i>low-volatile oxidiertes organisches Aerosol</i>

Tabelle A.1 (fortgesetzt).

OOA	oxidiertes organisches Aerosol
OPC	<i>optical particle counter</i>
PET	<i>PMF Evaluation Tool</i>
PMF	<i>positive matrix factorization</i>
PSL	Polystyrol-Latex
MAAP	<i>multi-angle absorption photometer</i>
MCP	<i>micro-channel plate</i>
MEGAPOLI	<i>Megacities: Emissions, Urban, Regional, and Global Atmospheric Pollution and Climate Effects, and Integrated Tools for Assessment and Mitigation</i>
MILAGRO	<i>Megacity Initiative: Local and Global Research Observations</i>
MoLa	Mobiles Labor
MPI-C	Max-Planck-Institut für Chemie
MS-Modus	Massenspektren-Modus
NILU	<i>Norsk institutt for luftforskning</i>
PAH	<i>polycyclic aromatic hydrocarbons</i>
PBAP	primäre biologische Aerosolpartikel
PILS	<i>particle-into-liquid-sampler</i>
PMT	<i>photomultiplier tube</i>
POA	primäre organische Aerosolpartikel
PToF-Modus	<i>particle time-of-flight-Modus</i>
REPARTEE	<i>Regents Park and Tower Environmental Experiment</i>
RH	<i>relative humidity</i>
SIRTA	<i>Site Instrumental de Recherche par Télédétection Atmosphérique</i>
SMPS	<i>scanning mobility particle sizer</i>
SNR	<i>signal to noise ratio</i>
SOA	sekundäre organische Aerosolpartikel
<i>Sub NE</i>	Messstation im Nordosten von Paris
<i>Sub SW</i>	Messstation im Südwesten von Paris
SV-OOA	semivolatiles oxidiertes organisches Aerosol
TEOM-FDMS	<i>tapered element oscillating microbalance - filter dynamics measurement system</i>
ToF	<i>time-of-flight</i>
UV-APS	<i>ultraviolet aerodynamic particle sizer</i>
VOC	<i>volatile organic compounds</i>

Tabelle A2: Verwendete Symbole.

Symbol	Bedeutung	Einheit
# saved	Anzahl von Partikeln, für die Daten gespeichert wurden	-
\bar{c}	mittlere Geschwindigkeit von Partikeln	m s ⁻¹
counts	Anzahl detektierter Partikel	-
C_{Number}	Anzahlkonzentration	cm ⁻³
$C_{Spezies}$	Massenkonzentration einer Spezies	µg m ⁻³
d_{aero}	aerodynamischer Partikeldurchmesser	nm
DC	<i>Chopper duty cycle</i>	-
d_{mob}	Mobilitätsdurchmesser	nm
d_o	optischer Partikeldurchmesser	nm
d_p	Partikeldurchmesser	nm
d_{va}	vakuum-aerodynamischer Partikeldurchmesser	nm
d_{va}^{LS}	vakuum-aerodynamischer Durchmesser, bestimmt aus der Flugzeit vom <i>Chopper</i> bis zur Detektion eines Streulichtsignals	nm
d_{va}^{MS}	vakuum-aerodynamischer Durchmesser, bestimmt aus der Flugzeit vom <i>Chopper</i> bis zur Detektion eines Signals im Massenspektrometer	nm
d_{ve}	volumen-äquivalenter Durchmesser	nm
f44	Verhältnis vom Signal bei m/z 44 zum Gesamtsignal im Massenspektrum der Organik	-
$f_{Chopper}$	Umdrehungsfrequenz des <i>Choppers</i>	Hz
I	unkorrigierte Signalintensität	-
$I_{corr,ion}$	korrigierte Signalintensität eines einzelnen m/z	-
I_{Ionen}	Summe über alle $I_{corr,ion}$ einer Spezies beziehungsweise über alle $I_{corr,ion}$ im Massenspektrum	-
$IE_{NO_3^-}$	Ionisierungseffizienz von Nitrat	Ionen / Molekül
k_B	Boltzmannkonstante	1,38 · 10 ⁻²³ J K ⁻¹
m	Masse (eines Partikels)	g
m	Steigung	n. Z. ^a
m/z	Masse-zu-Ladungsverhältnis	-
M	molare Masse	g mol ⁻¹
M	Massenkonzentration	µg m ⁻³
M_{eq}	Nitrat-äquivalente Massenkonzentration	µg m ⁻³

Tabelle A.2 (fortgesetzt).

$M_{Spezies}$	Masse einer Spezies pro Einzelpartikel	g
$MW_{NO_3^-}$	Molekulargewicht von Nitrat	62 g mol ⁻¹
n	Anzahl (an m/z beziehungsweise Zeitschritten; oder an Monomeren in einem Oligomer der Kettenlänge n)	-
N	Partikelanzahlkonzentration	cm ⁻³
N_A	Avogadro-Konstante	6 · 10 ²³ mol ⁻¹
$RIE_{Spezies}$	relative Ionisierungseffizienz einer Spezies	-
Q	Einlassflussrate	cm ³ s ⁻¹
S	Partikeloberflächendichte	μm ² cm ⁻³
S	Jayne Formfaktor	-
$Scale_{PToFtoMS}$	Skalierung der Massenkonzentration des PToF- auf den MS-Modus	-
S_{Eff}	Speichereffizienz	-
SI	<i>single ion area</i>	bits · ns
S_{Ionen}	Skalierung des Signals der verwendeten Massenlinien auf das Signal der gesamten Einzelpartikel-massenspektren	-
S_{Org}	Skalierungsfaktor der Organik	-
$Start$	Beginn der Datenaufnahme eines PToF-Zyklus	μs
t	Zeit beziehungsweise Messdauer	s
T	Temperatur	K
t_0^{LS}	Startzeitpunkt zur Bestimmung des d_{va}^{LS}	0 μs
t_0^{MS}	Startzeitpunkt zur Bestimmung des d_{va}^{MS}	0 μs
TIC	<i>total ion count</i>	-
$TIC_{noise-reduced}$	Rauschreduzierter <i>total ion count</i>	-
t_{exp}	aus v_p^{LS} berechnete, erwartete Flugzeit bis zur Detektion eines Signals im Massenspektrometer	μs
t_{real}	tatsächliche Flugzeit bis zur Detektion eines Signals im Massenspektrometer	μs
v_p^{LS}	Geschwindigkeit der Partikel, bestimmt aus der Flugzeit bis zur Detektion eines Streulichtsignals	m s ⁻¹
v_p^{MS}	Geschwindigkeit der Partikel, bestimmt aus der Flugzeit bis zur Detektion eines Signals im Massenspektrometer	m s ⁻¹
v_{Ion}	Geschwindigkeit von Ionen	m s ⁻¹

Tabelle A.2 (fortgesetzt).

$v_{Molekül}$	Geschwindigkeit von Molekülen	m s^{-1}
\bar{x}	Mittelwert	n. Z.
Δ	Differenz der aus v_p^{MS} berechneten Flugzeit zur aus v_p^{LS} berechneten, erwarteten Flugzeit bis zur Detektion eines Signals im Massenspektrometer	μs
Δ_{conc}	Unsicherheit der relativen Masseanteile	-
Δ_{MS}	Unsicherheit der PMF-Faktoren-Massenspektren	-
$\Delta_{MS-retrieval}$	Unsicherheit des quantitativen Abziehens eines identifizierten Massenspektrums	-
Δ_{RIE}	Unsicherheit des RIE-Wertes	-
$\Delta_{ScalingOrg}$	Unsicherheit der Skalierung der Organik	-
$\Delta_{Skalierung}$	Unsicherheit der Skalierung des Signals der verwendeten Massenlinien auf das Signal der gesamten Einzelpartikelmassenspektren	-
Δ_{TS}	Unsicherheit der PMF-Faktoren-Zeitreihen	-
ρ	Dichte	g cm^{-3}
σ	Standardabweichung	n. Z.

^anach Zusammenhang.

Anhang B: Elektronische Schwingungen im C-ToF-AMS

B.1 Permanente Schwingungen

In allen mit dem C-ToF-AMS aufgenommenen MS-Speicherzyklen sind, überlagert von Rauschen, hochfrequente Schwingungen zu beobachten, welche auch bei einer Mittelung der Massenspektren über lange Zeiträume nicht verschwinden. Abbildung B1 zeigt ein mittleres Roh-Massenspektrum, gemittelt über den Messzeitraum bei hoher Verdampfertemperatur (etwa zwei Wochen) während der MEGAPOLI Sommerkampagne. Bei dieser langen Mittelungszeit sollte das geringe Signal bei höheren Massenlinien ($> \sim m/z$ 200) über einer sehr glatten Grundlinie zu erkennen sein.

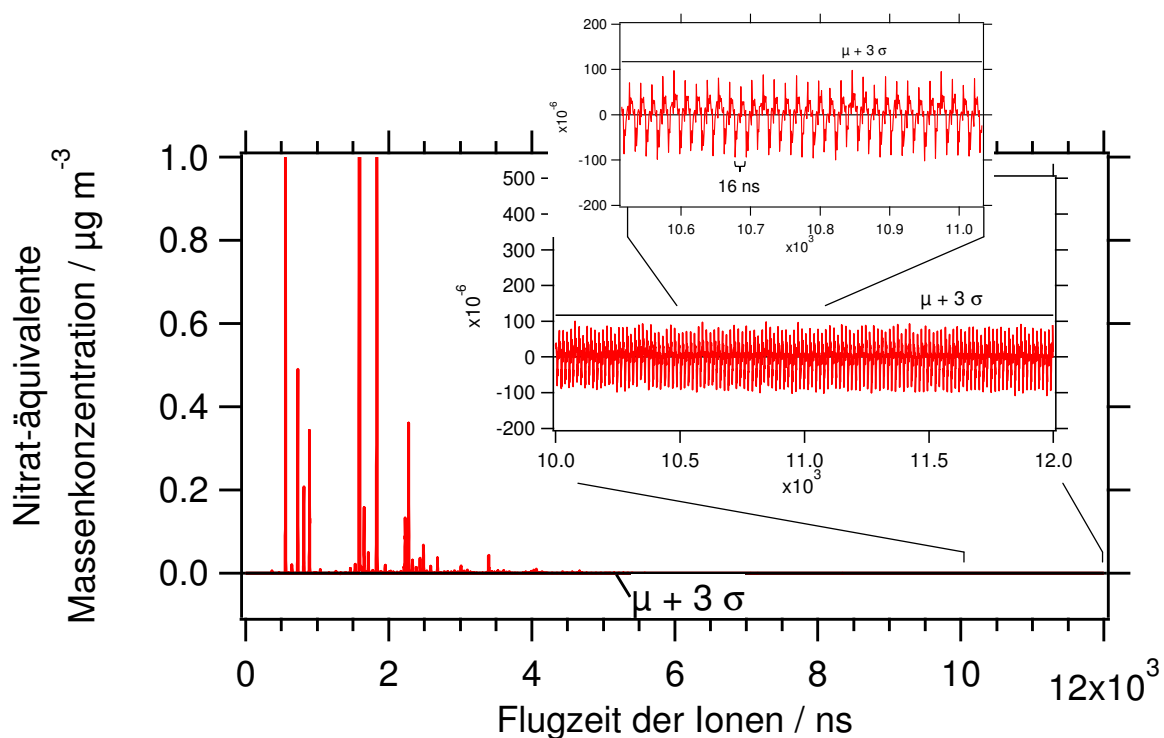


Abbildung B1: Mittleres Roh-Massenspektrum der ersten zwei Wochen der MEGAPOLI Sommerkampagne. Mittelwert (μ) und Standardabweichung (σ) der Nitrat-äquivalenten Massenkonzentration wurden berechnet aus dem Bereich von 10.000 bis 12.000 ns Ionenflugzeit, in dem kein Ionensignal zu erkennen ist. Die Spitzen der Schwingungsamplituden sind jeweils etwa 16 ns voneinander entfernt, was einer Frequenz von etwa 60 MHz entspricht.

Tatsächlich ist jedoch eine Schwingung mit einer Frequenz von etwa 60 MHz um den Nullpunkt erkennbar. Fällt ein Schwingungsmaximum hiervon zufällig mit dem Zeitpunkt

zusammen, an dem aufgrund der entsprechenden Ionenflugzeit ein Ionensignal erwartet werden könnte, wird dieses Signal in der Auswertung der Massenspektren fälschlicherweise als Ionensignal gewertet.

Um zu entscheiden, welche Massenspektren signifikantes Ionensignal enthalten, wurde aus dem Bereich der mittleren Roh-Massenspektren, in dem kein Ionensignal zu erkennen ist, jeweils die Nachweisgrenze ($\mu + 3 \sigma$) für von Ionen erzeugtes Signal berechnet. Alle Massenspektren, die im Mittel Signal unterhalb der Nachweisgrenze aufweisen, wurden für die Auswertung im Rahmen dieser Arbeit nicht berücksichtigt. Für die MEGAPOLI Sommerkampagne waren dies alle Massenspektren ab m/z 200, für die Winterkampagne ab m/z 340.

Diese Schwingung tritt während aller Messungen und phasengleich auf, da sie sonst bei der Mittelung über viele Speicherzyklen verschwinden würde. Daher scheint sie während der Datenaufnahme selbst zu entstehen, also beispielsweise auf der Datenaufnahmekarte. Die genaue Herkunft dieser Schwingung ist jedoch ungewiss.

B.2 Sporadische Schwingungen

In einigen PToF-Speicherzyklen kann ein Abdriften der Nulllinie der gemessenen Größenverteilung beobachtet werden, wie in Abb. B2 exemplarisch für einen einzelnen PToF-Speicherzyklus (Mittelungszeit etwa 20 s) gezeigt. Die Ursache dieses Abdriftens ist nicht bekannt; durch solche Effekte beeinflusste PToF-Speicherzyklen müssen vor einer weiteren Auswertung aussortiert werden.

Zur automatischen Erkennung solcher problematischen Daten wurde für jeden PToF-Speicherzyklus einzeln die Summe über das Organik-Signal für den Bereich von 70 bis 1000 nm Partikeldurchmesser gebildet, welcher als dominiert von partikulärem Signal angenommen wurde. Alle Datensätze, die hier ein im Mittel negatives Signal aufwiesen, wurden für die weitere Auswertung nicht verwendet. Von den verbleibenden PToF-Speicherzyklen wurde der Median der Verteilung berechnet, und dieser anschließend auf den Median der Organik-Massenkonzentration für den entsprechenden Zeitraum skaliert, der im MS-Modus gemessen wurde. Für die Berechnung der Mediane der Größenverteilungen von Nitrat, Sulfat, Ammonium und Chlorid wurde analog verfahren. Für die Organik wurde dabei zur Verbesserung des SNR nur der Massenbereich $\leq m/z$ 100 verwendet.

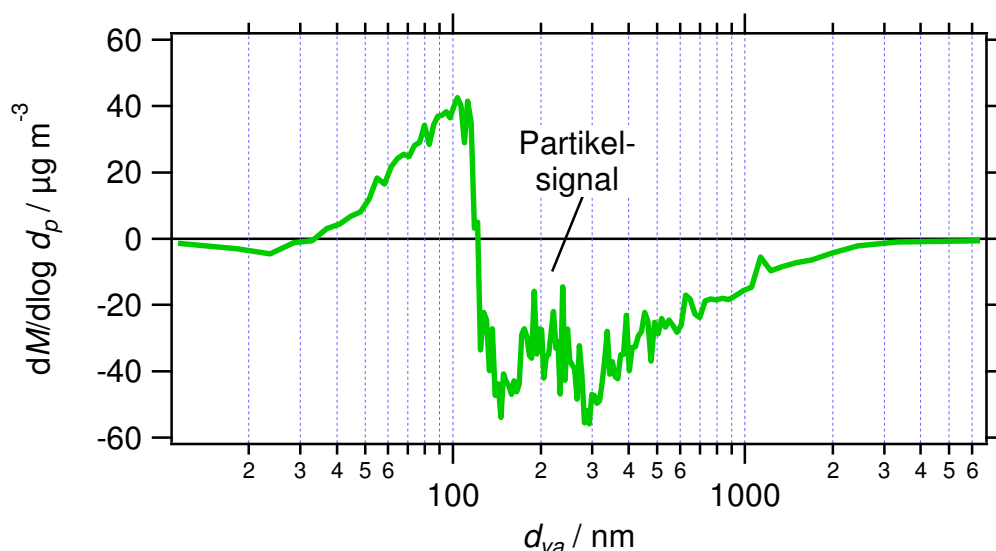


Abbildung B2: Organik-PToF-Signal eines einzelnen Speicherzyklus während der Messung von „Atlantic Clean“ Luftmassen während der MEGAPOLI Sommerkampagne, der eine Verschiebung der Nulllinie aufweist und daher für eine weitere Auswertung nicht verwendet werden kann.

Auch in Messungen des MS-Modus ist zeitlich variables „Rauschen“ zu beobachten. Abbildung B3 zeigt die Dreifaktorenlösung, die mittels PMF für den C-ToF-AMS-Datensatz der MEGAPOLI Sommerkampagne berechnet wurde (vgl. Abschnitt 4.2). Neben HOA und OOA wird hier ein weiterer Faktor erhalten, der neben tatsächlichem Partikelsignal elektronisches Rauschen zu enthalten scheint. Dieser Faktor ist auch bei Lösungen mit mehr als drei Faktoren vorhanden, wobei der relative Anteil an der Gesamt-Massenkonzentration stark variiert, je nachdem, wie effektiv tatsächlichem Partikelsignal von diesem Faktor abgetrennt wurde. Der hier beschriebene Trend ist jedoch für alle untersuchten Faktorenlösungen der gleiche.

Wie in den Massenspektren (Abb. B3, oben) zu sehen, ist das relative Signal des „Rauschen“-Faktors bei $m/z > 100$ durch Rauschen dominiert, während die HOA- und OOA-Massenspektren „realistisch aussehendes“ Signal enthalten. Für Massenlinien unter $m/z 100$ zeigt auch das „Rauschen“-Faktorenmassenspektrum aufgrund des besseren SNR Signal, das organischen Aerosolkomponenten zugeordnet werden kann.

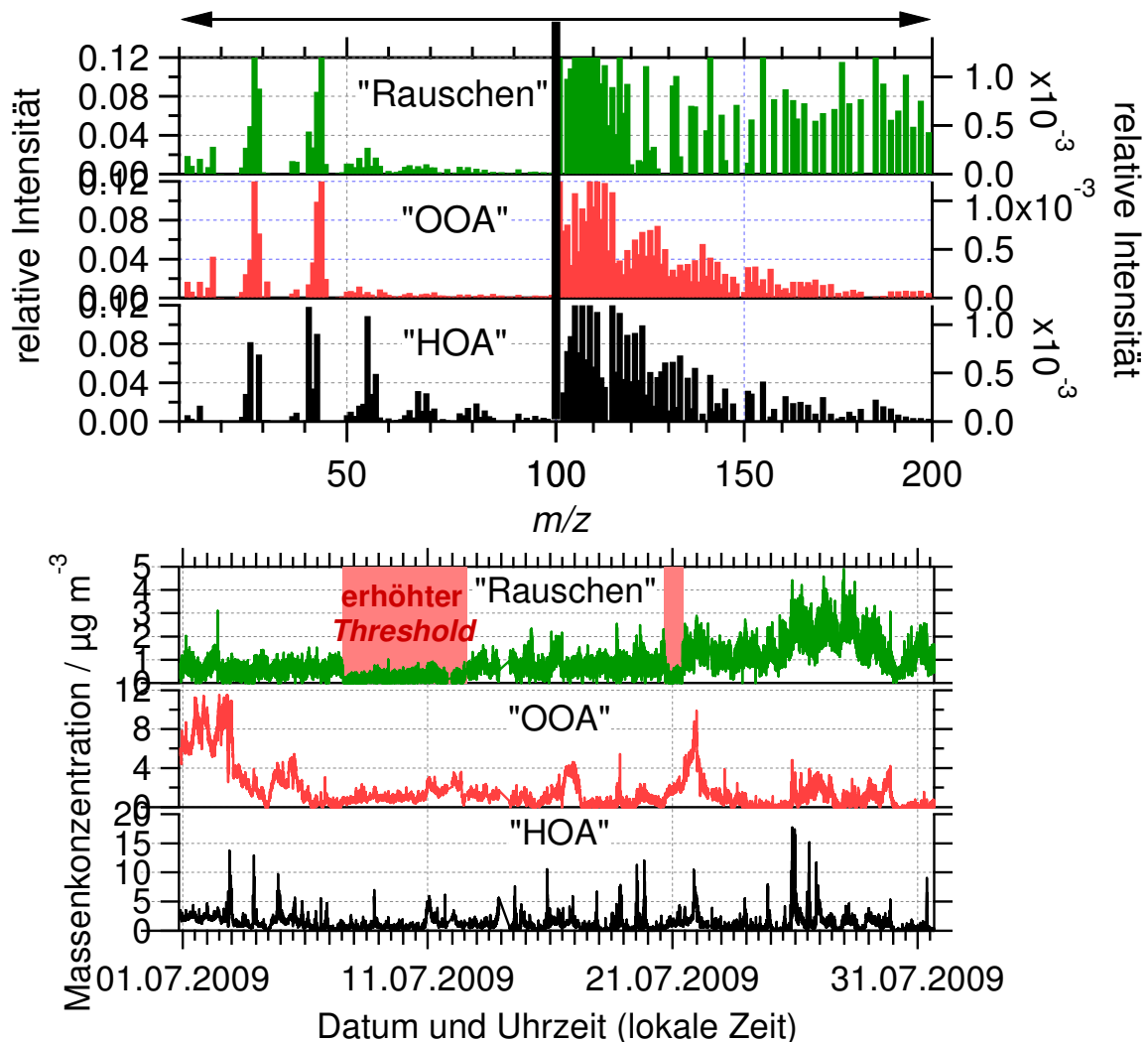


Abbildung B3: PMF-Dreifaktorenlösung des *Sub NE* Datensatzes der MEGAPOLI Sommerkampagne. Oben die Massenspektren, unten die Zeitreihen der entsprechenden Faktoren. In der „Rauschen“-Zeitreihe ist der Zeitraum, in dem der *Threshold* der Datenaufnahme von 4 auf 5 bits erhöht wurde, rot hinterlegt. Für die relativen Intensitäten der Massenlinien in den Massenspektren (oben) gilt für $m/z < 100$ die linke, für $m/z > 100$ die rechte Achse.

Abbildung B3 (unten) zeigt die zugehörigen Zeitreihen. Der „Rauschen“-Faktor weist zwei deutliche Einbrüche in der Massenkonzentration auf, die jeweils auf Zeiträume zurückgeführt werden können, in denen der *Threshold* bei der Datenaufnahme von 4 auf 5 bits umgestellt wurde. Signal, das unterhalb dieses *Thresholds* liegt, wird nicht gespeichert, wodurch das Rauschen verringert wird. Die Zeitreihe des „Rauschen“-Faktors weist gegen Ende der Sommerkampagne einen deutlichen Anstieg auf. Die Tatsache, dass das „Rauschen“ als separater PMF-Faktor abgetrennt werden kann, zeigt, dass es zeitlich variabel ist, also nicht auf permanente Schwingungen zurückgehen kann, wie sie in Abschnitt B1 beschrieben wurden.

Wie in Abschnitt 5.6.1 beschrieben, wird zudem sporadisch in einzelnen PToF-Zyklen, die während der Einzelpartikelmessungen aufgenommen wurden, ein erhöhtes Signal auf allen Massenlinien beobachtet (vgl. Abb. 5.27). Dies könnte auf elektronische Schwingungen zurückzuführen sein. Diese Erhöhung des Signals tritt im Allgemeinen nur in etwa ein bis zwei aufeinanderfolgenden Massenspektren in einem Einzelpartikel-PToF-Zyklus auf. Im Mittel ist die Intensität dieses Rauschens auf den einzelnen Massenlinien dem Signal von maximal etwa 5 Ionen äquivalent (Abb. 5.27); da dieses jedoch auf allen Massenlinien zugleich auftritt, ist das beobachtete Gesamtsignal so groß, dass es in der Einzelpartikel-datenauswertung als von einem Partikel stammend identifiziert wird. Diese Partikel wurden in der folgenden Analyse als Partikeltyp „Rauschen“ klassifiziert (vgl. Abschnitt 5.6.1).

Die Zeitreihe der berechneten Anzahlkonzentration dieser „Partikel“ ist in Abb. B4 gezeigt. Diese Zeitreihe weist genauso wie die Zeitreihe des „Rauschen“-PMF-Faktors einen starken Anstieg während der letzten Messtage der MEGAPOLI Sommerkampagne auf, und die Modulationen der beiden Zeitreihen sind vergleichbar (wenn auch in der Zeitreihe der Einzelpartikel-Anzahlkonzentration aufgrund der schlechteren Statistik weniger ausgeprägt; die lineare Korrelation der beiden Zeitreihen ergibt einen Wert für Pearsons R^2 von 0,33).

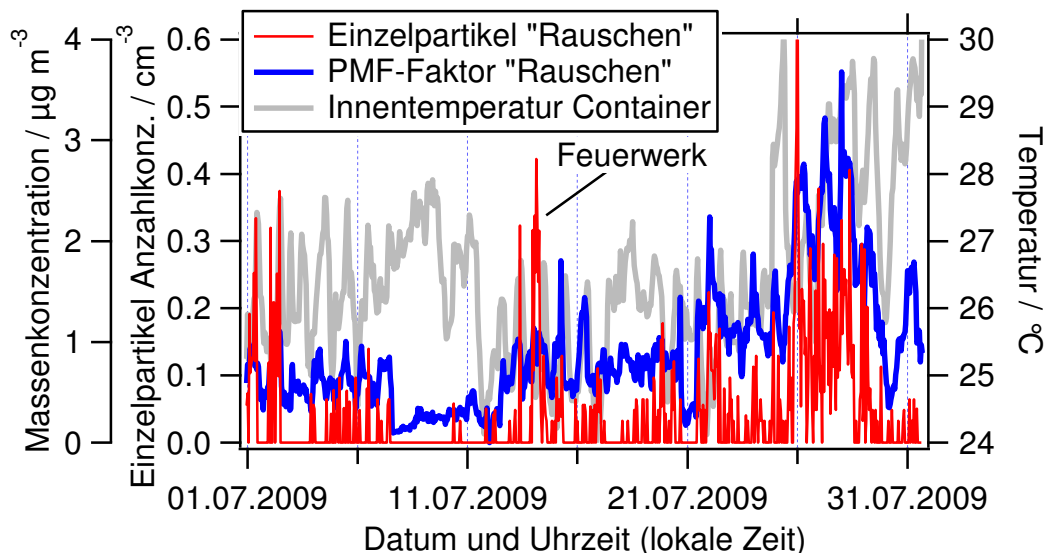


Abbildung B4: Zeitreihen (1 h Mittelwerte) der Anzahlkonzentration der als „Rauschen“ klassifizierten Einzelpartikel (rot), des „Rauschen“-PMF-Faktors (blau), und der im Container herrschenden Innentemperatur (grau). Für den Anstieg der „Rauschen“-Einzelpartikel-Anzahlkonzentration während des Feuerwerks s. Text.

Die Zeitreihe der Einzelpartikel-Anzahlkonzentration weist zudem ein Maximum während des Feuerwerks (14.07.) auf, das in der Ensemble-Zeitreihe nicht zu erkennen ist. Dies ist auf Einzelpartikel zurückzuführen, die lediglich Kalium in geringer Menge enthalten (Maximum des entsprechenden mittleren Massenspektrums: < 10 Ionen), wodurch der Algorithmus diese Partikel in keine der vorgegebenen Kategorien einteilt und gleichzeitig das „Rauschen“ gut erkennbar ist, so dass es manuell als solches eingeordnet werden kann.

Beide Zeitreihen des „Rauschens“ (aus Einzelpartikel- und Ensemblemodus) weisen eine Struktur auf, die mit der Innentemperatur des Messcontainers korreliert zu sein scheint (Abb. B4; Pearsons R^2 der linearen Korrelation der Zeitreihe des PMF-„Rauschen“-Faktors mit der Innentemperatur des Containers: 0,13). Bei hoher Temperatur nimmt das Rauschen zu; da gegen Ende der Kampagne die mittlere Temperatur im Container steigt, nimmt auch das Rauschen hier zu.

Das hier beobachtete Rauschen könnte durch thermisch beeinflusste Effekte (zum Beispiel Wackelkontakte von Steckverbindungen) verursacht sein. Aufgrund dieser Beobachtungen sollten daher alle Kabel und Steckverbindungen im C-ToF-AMS überprüft und gegebenenfalls ersetzt werden, um das hier beobachtete elektronische Rauschen zumindest teilweise zu verhindern.

Anhang C: Bedienung der Einzelpartikelanalysesoftware

Abbildung C1 zeigt einen *Screenshot* des Bedienungsfensters der Einzelpartikelanalysesoftware Sparrow (Version 1.04A, rechts) und der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Erweiterungssoftware (links). Im Folgenden werden die einzelnen Schritte der Prozessierung der Einzelpartikeldaten durchgegangen, von denen einige im Rahmen dieser Arbeit zu der ursprünglichen Version von Sparrow hinzugefügt oder modifiziert wurden. Diese Software befindet sich noch immer in ständiger Entwicklung, so dass der aktuelle Stand von dem hier dargestellten abweichen kann.

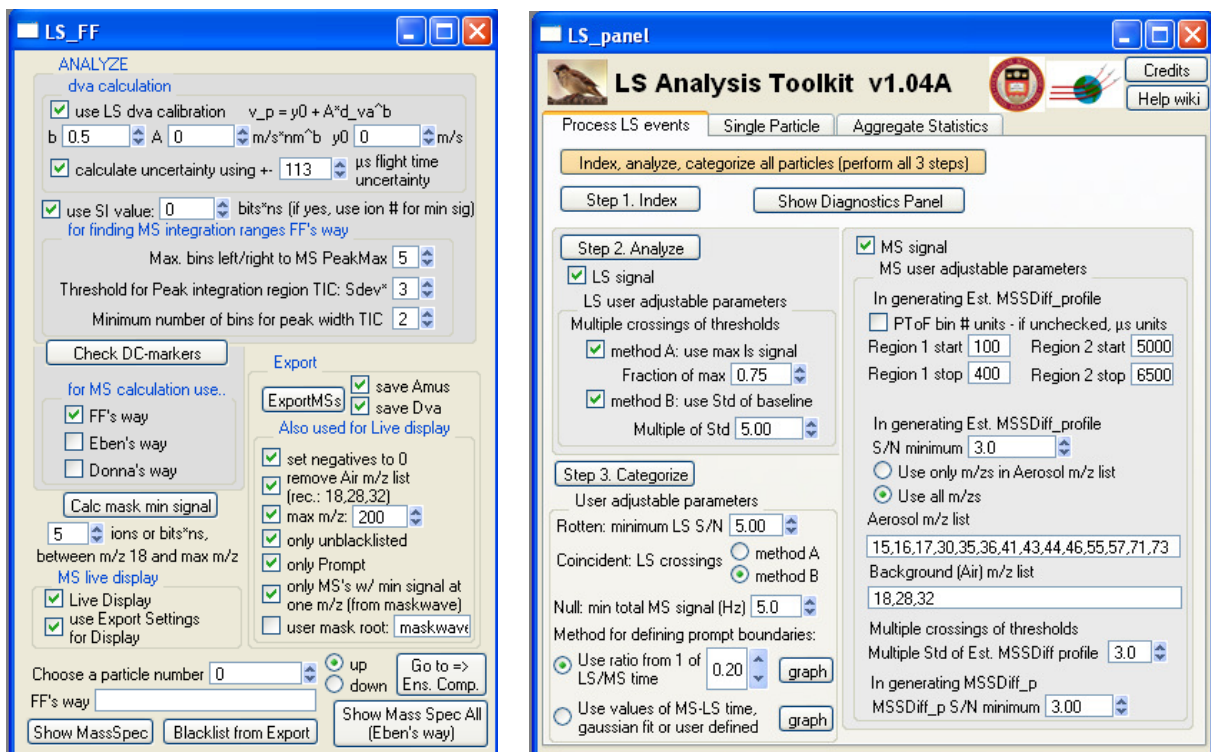


Abbildung C1: *Screenshot* des Bedienungsfensters der Einzelpartikelanalysesoftware Sparrow, Version 1.04A (rechts) sowie der zugehörigen Erweiterungssoftware (links), welche im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde.

C.1 Prozessierung der Einzelpartikeldaten

Im Folgenden werden die vier Schritte besprochen, die notwendig sind, um Einzelpartikelmassenspektren zu erhalten, die für eine weitergehende Analyse geeignet sind (die also genügend charakteristisches Partikelsignal enthalten). Schritt 1 (*Index*) erstellt einen Index aller Einzelpartikeldaten und stellt die für alle Einzelpartikeldaten gleichermaßen gültigen Parameter bereit. Schritt 2 (*Analyze*) extrahiert aus den Roh-Einzelpartikeldaten die

relevanten Informationen, also zum Beispiel den Zeitpunkt des Maximums des Streulichtsignals und das Einzelpartikelmassenspektrum. Schritt 3 und 4 (*Categorize* und „Berechne Maske des Minimum-Signals“) dienen dazu, aus allen Einzelpartikelmassenspektren nur jene auszuwählen, die genügend charakteristisches Partikelsignal enthalten, um für die folgende Analyse (zum Beispiel mittels *Clustering*) sinnvoll verwendet werden zu können.

Die ersten drei dieser Schritte können prinzipiell mittels des goldenen „*Index, analyze, categorize all particles*“ Knopfes auf dem Sparrow-Bedienungsfenster direkt hintereinander durchgeführt werden; da nach jedem Schritt jedoch meist noch Anpassungen durch den Benutzer erforderlich sind, wird dies nicht empfohlen.

C.1.1 Schritt 1: *Index*

In diesem Schritt wird ein Verzeichnis aller zu bearbeitenden Einzelpartikel-Dateien erstellt, und Parameter, die für alle in einer Datei gespeicherten Partikel gelten (wie der *Chopper duty cycle* oder die *single ion area*), werden in mehreren Matrizen im Experiment gespeichert.

Durch Klicken des „*Index*“ Knopfes wird zunächst ein Verzeichnis aller zu bearbeitenden Einzelpartikel-Dateien erstellt. Hierzu muss der Benutzer ein Verzeichnis mit im LS-Modus aufgenommenen .hdf-Dateien auswählen; etwaige Unterverzeichnisse des gewählten Ordners werden mit indiziert. Nach der erfolgreichen Indizierung ist über das (in Abb. C1 nicht gezeigte) Squirrel-Bedienungsfenster der sogenannte *Run Index* verfügbar, der für jedes einzelne Partikel die Partikelnummer mit jeweiligem Datum und Uhrzeit der Aufnahme auflistet. Hierbei ist zu beachten, dass diese Partikelnummer nicht identisch ist mit der entsprechenden Zeilennummer der Tabelle. Sowohl Partikelnummer als auch Zeilennummer sind eindeutig einem einzelnen Partikel zugewiesen; für manche der folgenden Anwendungen ist die Zeilennummer, für andere die Partikelnummer maßgeblich.

Zudem werden für jede Einzelpartikel-Datei (die Daten mehrerer Partikel enthalten kann) einige Parameter einmal gespeichert, wie zum Beispiel der *Chopper duty cycle*, die *single ion area* oder die bei der Datenaufnahme der PToF-Zyklen eingestellten Parameter. Nach erfolgreicher Indizierung wird ein Fenster geöffnet, in dem jene dieser Parameter, die für die folgende Analyse verwendet werden, eingetragen sind; zudem wird der entsprechende SI-Wert im LS_FF-Bedienungsfenster eingetragen. Bei Bedarf können die Werte der Parameter hier geändert werden.

Diese Parameterwerte gelten für *alle* Partikel dieser Datei. Ist einer der in dem genannten Fenster eingetragenen Parameterwerte unterschiedlich für verschiedene Einzelpartikel-Dateien, wird jeweils der in der ersten Einzelpartikel-Datei enthaltene Wert eingetragen; der Benutzer wird dann entsprechend informiert. Für manche Parameter *muss* der Wert identisch für alle Partikel des IGOR-Experiments sein, weil sonst die Datenanalyse nicht korrekt durchgeführt werden kann; in einem solchen Fall wird eine entsprechende Diagnosegraphik gezeigt, und der Benutzer muss die Dateien entsprechend in Untergruppen aufteilen, die in getrennten Experimenten analysiert werden.

C.1.2 Schritt 2: *Analyze*

Dies ist der rechenintensivste Schritt, in dem die Rohdaten aufbereitet und die Resultate in ausgelagerten .hdf-Dateien gespeichert werden. In der Aufbereitung der LS/*Chopper*zyklen („LS Signal“) werden die Zyklen auf den gleichen Startzeitpunkt und die gleiche Grundlinie gebracht; zudem wird überprüft, ob mehrere Partikel in diesem Zyklus enthalten sein könnten (Koinzidenzen), sowie der Partikeldurchmesser aus der dem Zeitpunkt maximalen Streulichtsignals entsprechenden Flugzeit berechnet. In der Aufbereitung der PToF-Zyklen („MS Signal“) werden die rauschreduzierten *total ion counts* ($TIC_{\text{noise-reduced}}$) erzeugt, aus der Partikelflugzeit die Partikeldurchmesser der Einzelpartikel berechnet, und die Massenspektren aus den PToF-Zyklen, die auf das Signal der Einzelpartikel zurückgehen, jeweils summiert und als entsprechendes Einzelpartikelmassenspektrum gespeichert.

In der modifizierten Software sind für diese Berechnungen die Parameter maßgeblich, die auf der dunkelgrau hinterlegten Fläche auf dem Sparrow- und dem LS_FF-Bedienungsfenster zu finden sind. LS und MS Signal kann durch Auswahl in den entsprechenden Kontrollkästchen getrennt prozessiert werden. Der Speicherpfad muss im Laufe des Rechengangs vom Benutzer angegeben werden; er sollte sich möglichst von jenem unterscheiden, in dem die Rohdaten gespeichert sind.

LS Signal:

Die Grundlinie des LS/*Chopper*-Signals wird hier auf Null gebracht und der Mittelpunkt des *Chopper*-Offen-Signals auf den Zeitpunkt t_0^{LS} verschoben. Ersteres wird erreicht, indem der Mittelwert der ersten 100 Messpunkte nach Schließen des *Choppers* gebildet wird; in diesem Bereich ist kein Partikelsignal zu erwarten. Dieser Mittelwert wird von allen Datenpunkten des Einzelpartikel-LS/*Chopper*zyklus abgezogen.

Die Standardabweichung des oben genannten Bereiches kann außerdem für die Klassifizierung der Streulichtsignale im Hinblick auf Koinzidenzen verwendet werden. Diese Klassifizierung kann mittels zweier Methoden geschehen, die einzeln oder gleichzeitig berechnet werden, je nach Benutzer-Vorgabe (Sparrow-Bedienungsfenster). In Methode A sucht der Algorithmus nach dem Maximum des *LS/Chopper*-Signals und berechnet einen vom Benutzer vorgebbaren Anteil hiervon, welcher als Schwellwert für die Detektion weiterer Partikelsignale verwendet wird. In Methode B wird ein (vom Benutzer vorgegbares) Vielfaches der oben berechneten Standardabweichung als entsprechender Schwellwert verwendet. Es können beide Methoden gleichzeitig berechnet werden (kein hoher Rechenaufwand); für die weitere Auswertung (Schritt 3) wird jedoch empfohlen, Methode B zu verwenden.

Auf dem *LS_FF*-Bedienungsfenster kann zudem ausgewählt werden, ob für die d_{va}^{LS} -Bestimmung eine eigene Flugzeitkalibration verwendet werden soll (in diesem Fall entsprechendes Kontrollkästchen aktivieren und Kalibrationsparameter eintragen). Ist das entsprechende Kontrollkästchen deaktiviert, wird die Ensemble PToF-Kalibration verwendet, die auch für die Berechnung des d_{va}^{MS} verwendet wird (nicht empfohlen; vgl. Abschnitt 5.1.3). Zudem kann entschieden werden, ob eine Berechnung der Unsicherheit der Durchmesser d_{va}^{LS} und d_{va}^{MS} durchgeführt werden soll; in diesem Fall muss die Unsicherheit der Flugzeit vorgegeben werden.

MS Signal:

Hier werden PToF-Regionen festgelegt, in welchen kein Partikelsignal enthalten sein sollte und die als „Grundlinie“ verwendet werden, um die gemessenen PToF-Zyklen aller m/z auf Null zu verschieben. Nach der Umrechnung der Signalintensität der einzelnen Massenspektren in ein um den Ionen *duty cycle* korrigiertes Ionensignal wird aus dem Ionensignal aller Massenspektren der rauschreduzierte *total ion count* $TIC_{\text{noise-reduced}}$ berechnet. Aus diesem wird für jeden Einzelpartikel-PToF-Zyklus der Bereich der zu summierenden Massenspektren festgelegt, so dass schließlich für jedes Einzelpartikel ein Einzelpartikelmassenspektrum gespeichert wird.

Die PToF-Regionen sind vom Wirkungsprinzip her vergleichbar den in Squirrel für Ensemble-PToF-Daten verwendeten DC-Markern (Hings, 2006). Aus den vom Benutzer vorgegebenen zwei Grundlinien-Regionen wird für jedes m/z in jedem Einzelpartikel-PToF-Zyklus der nach der Anzahl von Datenpunkten in den beiden Regionen gewichtete Mittelwert

gebildet. Diese Mittelwerte werden mit der zugehörigen Standardabweichung als Matrix in der externen .hdf Datei gespeichert. Von jedem m/z wird so in jedem Einzelpartikel-PToF-Zyklus in der folgenden Berechnung eine individuelle mittlere Grundlinie abgezogen, um das auf die Grundlinie korrigierte Signal zu erhalten.

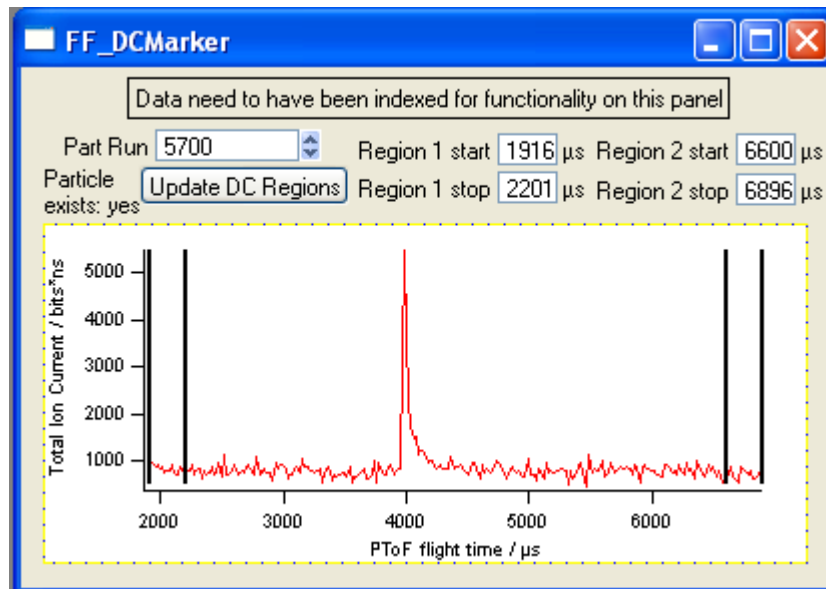


Abbildung C2: Screenshot des Bedienungsfensters zur Auswahl der DC-Marker.

Die Wahl der PToF-Regionen ist die wichtigste vom Nutzer vorzugebende Option und muss für jedes neue Experiment überprüft werden, um eine korrekte Aufbereitung der Daten zu gewährleisten. Dies geschieht am einfachsten mittels des über das LS_FF-Bedienungsfenster aufrufbaren („Check DC-markers“) FF_DCMarker-Bedienungsfensters (Abb. C2). Hier kann ein Partikel anhand seiner Partikelnummer (*nicht* der Zeilennummer!) ausgewählt werden; das Gesamtionensignal (TIC; ohne Anwendung des Ionen *duty cycles* und des SI-Wertes) der einzelnen PToF-Massenspektren wird dann gegen die entsprechende Flugzeit (in μs) dargestellt. Anhand dieser können die am besten geeigneten PToF-Regionen vom Benutzer festgelegt werden. Die hier festgelegten Regionen werden automatisch auf das Sparrow-Bedienungsfenster übertragen; dort muss das entsprechende Kontrollkästchen zur Wahl zwischen Binnummer und Flugzeit deaktiviert sein. Bei der Wahl der PToF-Regionen sind folgende Punkte zu beachten:

- Die PToF-Regionen dürfen *keinesfalls* außerhalb des PToF-Messbereichs liegen – ansonsten werden durch das Abziehen der Grundlinie lediglich NaNs produziert, und es können keine Massenspektren extrahiert werden.
- Die Regionen *müssen* am Anfang und am Ende des PToF-Zyklus liegen, da nur der Bereich zwischen diesen beiden verwendet wird, um nach Partikelsignal zu suchen.

- Die Regionen sollten nach Möglichkeit so gewählt werden, dass kein (oder selten) Partikelsignal in ihnen zu finden ist, da diese Partikel für die folgende Analyse verloren sind.

Bei der späteren Berechnung des Ionen *duty cycle* korrigierten TIC kann optional gleichzeitig auch der SI-Wert angewandt werden (empfohlen), der im FF_LS-Bedienungsfenster angegeben werden kann. Zumeist ist hier der Mittelwert der während der entsprechenden Messperiode in Kalibrationen ermittelten SI-Werte anwendbar. Die Anwendung des SI-Wertes ist nur während des *Analyze*-Schrittes möglich. Für die folgende Auswertung ist es jedoch wichtig zu wissen, ob der SI angewandt wurde oder nicht (s.u.); daher wird dies beim Ausführen des *Analyze* Schrittes in der Historie auf der Kommandozeile vermerkt.

Nach der Anwendung der Ionen *duty cycle* Korrektur und gegebenenfalls des SI-Wertes geht der Algorithmus wie folgt vor, um Massenspektren aus den Einzelpartikel-PToF-Zyklen zu extrahieren. Zunächst wird für jeden PToF-Zyklus ein rauschreduziertes Gesamt-Ionensignal ($TIC_{\text{noise-reduced}}$) berechnet. Hierzu wird aus der Standardabweichung in den PToF-Regionen für jedes m/z (s.o.) ein eigener Schwellwert berechnet, indem sie mit dem vom Benutzer einstellbaren Faktor S/N Minimum (üblicherweise drei) multipliziert wird. Wird dieser Schwellwert von diesem m/z an mindestens einem Punkt im PToF-Zyklus überschritten, so wird der PToF-Zyklus dieses m/z zu $TIC_{\text{noise-reduced}}$ hinzugefügt. Je nach Benutzerangabe werden entweder alle m/z (use all m/z 's, empfohlen) so überprüft, oder nur die in der *Aerosol m/z list* eingetragenen (use only m/z 's in Aerosol m/z list). (Sowohl in der *Aerosol m/z list* als auch in der *Background (Air) m/z list* müssen die m/z in monoton ansteigender Folge aufgelistet sein.) Das so erhaltene $TIC_{\text{noise-reduced}}$ wird unter dem Namen „MSSDiffProfile“ in den externen .hdf-Dateien gespeichert.

In den so berechneten $TIC_{\text{noise-reduced}}$ -PToF-Zyklen wird nach Einzelpartikelereignissen gesucht. Hierzu wird der Mittelwert der Standardabweichungen der beiden PToF-Regionen von $TIC_{\text{noise-reduced}}$ berechnet. Diese mittlere Standardabweichung wird mit dem vom Benutzer vorgebbaren Faktor Multiple Std. of Est. MSSDiff profile (üblicherweise drei) multipliziert, um den Schwellwert zur Partikeldetektion zu erhalten. Ein mehrfaches Überschreiten dieses Schwellwertes innerhalb eines PToF-Zyklus wird als Koinzidenz mehrerer Partikel gewertet.

Das Maximum von $TIC_{\text{noise-reduced}}$ wird als Zeitpunkt des Partikelereignisses gewertet. Um festzulegen, über welches Ionensignal des PToF-Zyklus summiert werden muss, um das dem

Einzelpartikel zuzuordnende Massenspektrum zu erhalten, wird $TIC_{\text{noise-reduced}}$ je nach Auswahl des Benutzers auf dem FF_LS-Bedienungsfenster (*for MS calculation use...*) mittels der Methode „*FF's way*“, „*Eben's way*“ oder „*Donna's way*“ weiter untersucht, welche unten beschrieben werden.

Grundsätzlich ist die Auswahl mehrerer dieser Methoden möglich, für eine kürzere Rechenzeit wird jedoch empfohlen, sich auf eine dieser Methoden zu beschränken. Empfohlen wird *FF's way*; *Donna's way* ist keinesfalls zu empfehlen, da diese Methode noch nicht optimiert ist. Für weitere Funktionalität des LS_FF-Bedienungsfensters muss die Berechnung nach *FF's way* erfolgt sein; dafür sind einige Funktionalitäten auf dem Sparrow- und die meisten des Squirrel-Bedienungsfensters nur nutzbar, wenn *Eben's way* genutzt wurde.

In der Methode *FF's way* wird der Integrationsbereich variabel festgelegt, indem vom Maximum in $TIC_{\text{noise-reduced}}$ ausgehend in $TIC_{\text{noise-reduced}}$ nach links (rechts) „gewandert“ wird, bis ein bestimmter Schwellwert unterschritten ist. Dieser Schwellwert entspricht der mittleren Standardabweichung der beiden PToF-Regionen in $TIC_{\text{noise-reduced}}$, multipliziert mit dem vom Benutzer einstellbaren Faktor *Threshold for Peak integration Region TIC*. Wird der Schwellwert nicht innerhalb der Anzahl an Punkten unterschritten, der in *Max. bins left / right to MS PeakMax* festlegbar ist, wird diese maximale Anzahl an Punkten als Integrationsgrenze verwendet. Die Festlegung der linken und rechten Integrationsgrenzen erfolgt dabei unabhängig voneinander; sie werden für jeden einzelnen PToF-Zyklus in der Matrix `root:LS:ms_peakIntegrationRegion` im Experiment gespeichert.

Anschließend wird überprüft, ob eine Mindestanzahl an Punkten in dieser Integrationsregion beinhaltet ist (*Minimum number of bins for peak width TIC*, üblicherweise zwei). Ist dies der Fall, werden alle Massenspektren (vollständig, ohne Rücksicht auf das SNR der einzelnen m/z) im Integrationsbereich aufsummiert, um das Einzelpartikelmassenspektrum zu erhalten. Diese Massenspektren werden im Experiment in der Matrix `root:LS:ms_MSfromTICintegrationregions` gespeichert. Ist der Integrationsbereich zu klein, wird kein Massenspektrum gespeichert.

Für jeden PToF-Zyklus wird eine entsprechende Kennzeichnung gespeichert, die beschreibt, aus welchem Grund ein Massenspektrum gegebenenfalls nicht erhalten wurde (`ms_TICpeakWidthTooSmall`, `ms_TICintegrated`, `ms_TICnopeakAboveThreshold`, alle im Ordner `root:LS:`).

In der Methode *Eben's way* ist der Integrationsbereich fest als ± 2 Massenspektren um das Maximum in $TIC_{\text{noise-reduced}}$ festgelegt. Hierbei werden jedoch nicht die vollständigen Massenspektren aufsummiert: nur solche m/z werden aufsummiert, welche das Signalmaximum innerhalb des Integrationsbereiches aufweisen und dabei zudem einen gewissen Schwellwert (mittlere Standardabweichung von $TIC_{\text{noise-reduced}}$ in den PToF-Regionen, multipliziert mit dem vom Benutzer festlegbaren Faktor *MSSDiff_p S/N minimum* (üblicherweise drei)) überschreiten. Zudem werden alle m/z nicht berücksichtigt, die in der *Background (Air) m/z list* aufgeführt sind. Diese Massenspektren werden in der Matrix MSSDiff_p im Experiment gespeichert.

In der Methode *Donna's way* erfolgt die Integration der Massenspektren analog zu *Eben's way*; hierbei wird die Matrix MSSDiffB_p im Experiment erzeugt. Der Unterschied zu *Eben's way* liegt in der Festlegung der Integrationsgrenzen: diese wird nicht fest als ± 2 Punkte um das Maximum in $TIC_{\text{noise-reduced}}$ festgelegt, sondern für jedes einzelne m/z individuell. Hierfür wird das erste und letzte Überschreiten des Grenzwertes (mittlere Standardabweichung dieses m/z in den PToF-Regionen multipliziert mit dem wählbaren Faktor *MSSDiff_p S/N minimum*) im Bereich zwischen den beiden PToF-Regionen als Integrationsbereich dieses m/z verwendet. Diese Methode ist noch in der Entwicklung, und sollte nach dem aktuellen Stand daher nicht verwendet werden.

In einem letzten Schritt wird das gesamte positive Signal der einzelnen Massenspektren aufsummiert und in der Matrix root:totalpos für jedes einzelne Partikel gespeichert. Hierfür werden entweder die nach *Eben's way* oder nach *FF's way* berechneten Massenspektren verwendet; wird nur *Donna's way* berechnet, kann totalpos nicht berechnet werden. Wird *Eben's* und *FF's way* gleichzeitig berechnet, wird MSSDiff_p für die Berechnung von totalpos verwendet. Werden dagegen die aus *FF's way* erzeugten Massenspektren verwendet, werden für die Berechnung von totalpos die Signale der m/z , die in der *Background (Air) m/z list* aufgelistet sind, nicht verwendet. Dies sollten im Normalfall m/z 18, 28, und 32 sein. Die so aus *Eben's* und *FF's way* erhaltenen totalpos Werte sind einander sehr ähnlich. Wird Schritt 2 mit anderen Einstellungen erneut ausgeführt, so werden die alten Werte in totalpos überschrieben. Totalpos ist notwendig für die Kategorisierung, die im nächsten Schritt stattfindet.

C.1.3 Schritt 3: *Categorize*

In diesem Schritt (Knopf „*Step 3: Categorize*“ auf dem Sparrow-Bedienungsfenster) werden die Partikel in die Kategorien „*rotten LS*“, „*null*“, „*coincident*“, „*early*“, „*delayed*“ und „*prompt*“ eingeteilt.

Als *rotten LS* werden alle Partikel eingestuft, die kein ausreichendes Streulichtsignal (unter dem Schwellwert, der für jedes Partikel aus der Standardabweichung der Grundlinie des LS/*Chopper*-Signals (s. Abschnitt C.1.2) multipliziert mit dem Faktor *Minimum LS S/N value* bestimmt wird) oder eines zu einem ungewöhnlichen Zeitpunkt aufweisen. Letzteres wird festgestellt, indem von den Zeitpunkten der Maxima aller LS/*Chopper*-Signale der Mittelwert μ und die Standardabweichung σ berechnet wird; Partikel, bei denen das Maximum des LS/*Chopper*-Signals außerhalb ($\mu + 3 \sigma$) liegt, werden als *rotten LS* eingestuft.

Als *coincident* werden alle Partikel klassifiziert, die mehrere Schwellwertüberschreitungen aufweisen. Hierbei wird je nach Benutzerauswahl der nach Methode A oder Methode B berechnete Schwellwert verwendet (s. Abschnitt C.1.2).

Als nächstes werden alle „leeren“ Massenspektren als *null* klassifiziert. „Leer“ meint hier, dass der Wert des entsprechenden Partikels in totalpos (s. Abschnitt C.1.2) unter dem einstellbaren Schwellwert *Null: min total MS signal* liegt. Bei der Einstellung dieses Wertes ist zu beachten, dass je nachdem, ob der SI-Wert in Schritt 2 angewandt wurde oder nicht, der Wert in einer anderen Einheit angegeben werden muss: wurde der SI-Wert angewandt, muss dieser Wert in Anzahl von Ionen angegeben werden (üblicherweise 5 Ionen); wurde er nicht angewandt, in bits · ns (üblicherweise 100 bits · ns).

Die verbleibenden Partikel werden je nach verstrichener Zeit zwischen dem Maximum im LS und im MS Signal in *prompt*, *delayed* oder *early* eingeteilt. Hierfür stehen zwei Methoden zur Verfügung. Methode 1 (*Use ratio from 1 of LS / MS time*) berechnet die erwartete Flugzeit t_{exp} aus v_p^{LS} und vergleicht diesen Wert mit der tatsächlichen Flugzeit t_{real} . Partikel, für die t_{exp} / t_{real} innerhalb des vom Benutzer auswählbaren Bereichs um das Verhältnis von eins fallen (üblicherweise $\pm 20 \%$), werden als *prompt* klassifiziert. Partikel oberhalb der Obergrenze werden als *delayed*, Partikel unterhalb der Untergrenze als *early* eingestuft. Diese Methode wurde im Rahmen dieser Arbeit verwendet und lieferte gute Ergebnisse. Methode 2 verwendet die absolute Differenz der Flugzeiten bis zur Detektion des LS und MS Signals, von der ein Histogramm für alle Partikel erstellt wird. Hier stehen dem Benutzer mehrere Methoden zur Verfügung, um entweder mittels eines Gauß-Fits oder manuell die

entsprechenden Grenzen festzulegen. Die Klassifizierung in *prompt*, *delayed* und *early* erfolgt dann analog zu Methode 1.

C.1.4 Schritt 4: Berechne Maske des Minimum-Signals

In diesem letzten Schritt (Knopf „*Calc mask min signal*“ auf dem LS_FF-Bedienungsfenster) wird eine Maske erstellt, in der für jedes Partikel festgehalten ist, ob das Signal auf mindestens einer Massenlinie im Massenspektrum (im Bereich zwischen m/z 18 und dem einstellbaren *max. m/z*; m/z 18, 28 und 32 werden nicht berücksichtigt) oberhalb eines vom Benutzer einstellbaren Wertes (*minimum value*) liegt. Dieser Wert muss je nachdem, ob der SI-Wert angewandt wurde oder nicht, in unterschiedlichen Einheiten angegeben werden (vgl. auch Schritt 3; übliche Werte: 5 Ionen beziehungsweise 100 bits · ns).

C.2 Analysewerkzeuge und Export der Daten

Sowohl auf dem Sparrow-Bedienungsfenster als auch auf dem LS_FF-Bedienungsfenster stehen mehrere Werkzeuge zur Datenanalyse zur Verfügung, wobei typischerweise die Funktionalitäten auf ersterem vollständig zur Verfügung stehen, wenn *Eben's way* in Schritt 2 verwendet wurde, und die auf letzterem, wenn *FF's way* verwendet wurde.

Auf dem **Sparrow-Bedienungsfenster** stehen nach der Prozessierung der Einzelpartikeldata der Tab „*Single Particle*“ und „*Aggregate Statistics*“ zur Verfügung.

Auf dem „*Single Particle*“ Tab stehen vor allem Funktionalitäten zur Verfügung, um die verschiedenen Parameter, die für die einzelnen Partikel bestimmt wurden, für ein gewünschtes Partikel gesammelt darzustellen. Am nützlichsten ist hier der Knopf „*Plot LS timing, MSSDiff_profile vs timing*“, dessen Funktionalität auch zur Verfügung steht, wenn *FF's way* in Schritt 2 verwendet wurde. Dies erstellt für das aktuell ausgewählte Partikel einen Graphen, in dem die LS/*Chopper*- und TIC_{noise-reduced}-PToF-Zyklen dargestellt sind. Bei der Auswahl des Partikels ist zu beachten, dass hier die *Zeilennummer* angegeben werden muss.

Auf dem „*Aggregate Statistics*“ Tab stehen einige Funktionalitäten zur Verfügung, um eine Übersicht über alle prozessierten Einzelpartikel zu gewinnen, zum Beispiel die Verteilung t_{exp} gegen t_{real} der Partikel verschiedener Kategorien (in welche sie in Schritt 3 eingeteilt wurden),

oder ein Histogramm der Verteilung des d_{va}^{LS} verschiedener Kategorien. Viele dieser Funktionalitäten sind nur bei Prozessierung mittels *Eben's way* verfügbar.

Auf dem **LS_FF-Bedienungsfenster** kann für verschiedene Einzelpartikel (Auswahl mittels *Zeilennummer*) das Massenspektrum angezeigt werden. Hierbei kann mittels des *Live Display* Kontrollfeldes ausgewählt werden, ob bei Auswahl einer neuen Einzelpartikelnummer das angezeigte Massenspektrum aktualisiert werden soll. Ist zudem die *Use export settings for display* Kontrollbox ausgewählt, so werden die unter „*Export – Also used for Live Display*“ ausgewählten Eigenschaften auch für die angezeigten Partikelmassenspektren verwendet. Dies betrifft das Aussehen des Massenspektrums (Negativwerte auf Null setzen; m/z , die in der „*Background (Air) m/z list*“ angegeben sind, auf Null setzen; Auswahl eines maximalen m/z), aber entscheidet auch, ob ein Massenspektrum angezeigt wird oder nicht. Gemäß den Angaben in den entsprechenden Kontrollfeldern werden nur Partikelmassenspektren angezeigt, die nicht auf der *Blacklist* stehen, die als *prompt* klassifiziert wurden, die in der unter Schritt 4 berechneten Maske als minimales Signal enthaltend klassifiziert wurden, und / oder die in einer vom Benutzer vorgebbaren Maske enthalten sind (Länge muss der Anzahl der Partikel im Index entsprechen, NaN: nicht enthalten, 1: enthalten).

Ist eines dieser Kontrollfelder ausgewählt und aktiviert, dass diese für den Live Display verwendet werden sollen, so werden alle Partikel übersprungen (nach oben beziehungsweise unten, je nach Auswahl des *Radiobuttons*), die nicht den ausgewählten Kriterien entsprechen, und das nächste entsprechende Massenspektrum angezeigt. Ist das Kontrollfeld *Live Display* nicht aktiviert, wird in dem mit „*FF's way*“ bezeichneten Textfeld angegeben, ob ein Massenspektrum zur Verfügung steht, und wenn nicht, aus welchem Grund; steht eines zur Verfügung, kann es mittels des Knopfes „*Show MassSpec*“ angezeigt werden (hierbei wird unabhängig von den Angaben in der *Live Display* Gruppe das vollständige Massenspektrum bis m/z 100 gezeigt).

Mittels des Knopfes „*Blacklist from Export*“ kann das gerade ausgewählte Partikel auf die *Blacklist* gesetzt werden (Maske, in der 1 für „gute“, NaN für „schlechte“, nicht ausgewählte Partikel steht). Partikel können nur manuell von der *Blacklist* entfernt werden (Identifikation anhand der Zeilennummer), die sich unter `root:LS:blacklist` befindet.

Mittels des Knopfes „*Go to Ens. Comp.*“ wird ein weiteres Bedienungsfenster geöffnet, mit dessen Hilfe die Größenverteilungen von Einzelpartikel- und Ensemblemodus verglichen werden können. Eine detaillierte Beschreibung hierzu findet sich in einer Hilfedatei, die über dieses Bedienungsfenster aufrufbar ist.

Mittels des Knopfes „*Export MS*“ wird gemäß der Auswahl eine Matrix mit den entsprechend bearbeiteten Massenspektren erstellt, die sich unter dem Namen *MSforExport* im *root:* Verzeichnis des Experiments befindet. Zudem wird die Zeitreihe (*root:nonans_timeseries*) und, insofern vom Benutzer die entsprechenden Kontrollkästchen aktiviert wurden, die zugehörige *m/z*-Matrix (*nonans_amus*) und zwei Matrizen, welche die Durchmesser der Einzelpartikel d_{va}^{LS} (*nonans_dva*) und d_{va}^{MS} (*nonans_msdfa*) enthalten, erzeugt. Nachdem diese Matrizen erzeugt wurden, wird der Benutzer nach einem Pfad zur Speicherung dieser als externe *.itx*-Dateien gefragt. Von dort sind diese Matrizen direkt in andere IGOR-Experimente (zum Beispiel zur Anwendung des Sortieralgorithmus oder zum Import in CRISP) importierbar. Je nach Anwendung müssen die Matrizen dann entsprechend umbenannt werden.

C.3 Vorbereitung der exportierten Daten für eine Datenanalyse in CRISP

Für die Verwendung von CRISP müssen noch einige weitere Matrizen erzeugt, und die Matrizen in Unterordner verschoben werden:

- im Ordner *root:* müssen die 1D-Matrizen „*timeseries*“ (= *nonans_tseries*), „*upcounts*“ (= *nonans_dva*; auch *nonans_msdfa* kann hierfür verwendet werden, was jedoch nicht empfohlen wird) und „*mapto*“ enthalten sein. Letztere wird am einfachsten mittels des Befehls

```
Make/N=(numpnts(timeseries)) mapto = p
```

erzeugt.

- Im Ordner *root:cation:* muss die 2D-Matrix „*allspeks*“ (= *MSforExport*) vorhanden sein.
- Eine weitere 2D-Matrix namens „*allspeks*“ muss im Ordner *root:anion:* vorhanden sein; diese wird am einfachsten erzeugt mittels des Befehls:

```
Make/N=(numpnts(timeseries),2) root:anion:allspeks
```

Danach kann über den Menüpunkt *Windows>Panel Macros>Clustering Overview* das Bedienungsfenster „*Clustering Overview*“ aufgerufen werden, von dem ausgehend alle *Clusterings* (zum Beispiel *k-means*, *fuzzy c-means*, *Manual Sort*) der AMS-Einzelpartikel-daten durchgeführt werden können. Für eine Beschreibung von CRISP s. (Klimach, 2012).

Anhang D: Weitere Tabellen und Abbildungen

Tabelle D3.1: Vergleich der mit den verschiedenen AMS gemessenen Massenkonzentrationen der verschiedenen Substanzen mit den vom MoLa AMS gemessenen Massenkonzentrationen während der MEGAPOLI Kampagnen. Für die Organik des *Sub NE* AMS sowie für alle Spezies von *Sub SW* während der Sommerkampagne sind die Vergleiche jeweils für vor und nach der Skalierung (s. Abschnitt 3.2.1) angegeben. Alle Korrelationen beziehen sich auf 15 min Mittelwerte; lineare Korrelation der MoLa-AMS Messung aufgetragen gegen die AMS-Messung der jeweiligen Station.

Vergleich mit MoLa-AMS	Steigung	Pearsons R ²	Massenkonz. / $\mu\text{g m}^{-3}$ Station	MoLa	Relative Abweichung berechnet aus: Steigung Konz. ^a	
MEGAPOLI Sommer^b						
<i>Sub NE</i>, vor / nach Skalierung der Organik						
Organik	1,50 / 1,00	0,90	1,91 / 2,87	2,97	50 % / -	55 % / 3 %
Nitrat	1,17	0,83	0,19	0,24	17 %	26 %
Sulfat	1,12	0,85	1,19	1,36	12 %	13 %
Ammonium	1,01	0,84	0,49	0,50	1 %	2 %
<i>Sub SW</i>, vor / nach Skalierung aller Spezies						
Organik	1,29 / 0,99	0,73	0,77 / 1,00	1,00	29 % / 1 %	30 % / -
Nitrat	1,30 / 1,00	0,49	0,05 / 0,06	0,07	30 % / -	40 % / 17 %
Sulfat	1,18 / 0,91	0,91	0,35 / 0,46	0,42	18 % / 9 %	20 % / 10 %
Ammonium	1,54 / 1,18	0,27	0,09 / 0,12	0,15	54 % / 18 %	67 % / 25 %
Downtown						
Organik	1,04	0,81	1,73	1,82	4 %	5 %
Nitrat	0,88	0,36	0,15	0,16	12 %	7 %
Sulfat	1,05	0,81	0,77	0,81	5 %	5 %
Ammonium	0,61	0,65	0,38	0,23	39 %	39 %
MEGAPOLI Winter						
<i>Sub NE</i>, vor / nach Skalierung der Organik						
Organik	1,33 / 1,02	0,95	4,64 / 6,03	6,24	33 % / 2 %	34 % / 3 %
Nitrat	0,98	0,96	3,32	3,38	2 %	2 %
Sulfat	1,34	0,98	1,35	1,91	34 %	41 %
Ammonium	0,99	0,95	1,47	1,53	1 %	4 %
Chlorid	1,76	0,91	0,12	0,21	76 %	75 %

^amittlere Massenkonzentration.

^bwährend der MEGAPOLI Sommerkampagne lag die mittlere Massenkonzentration von Chlorid unterhalb $0,1 \mu\text{g m}^{-3}$, weshalb es nicht verglichen wurde.

Tabelle D3.2: Ergebnisse der Vergleichsmessungen von NO_x, O₃ und BC während der MEGAPOLI Kampagnen an den Stationen mit MoLa. Verglichen wurden lineare Korrelationen von 15 min Mittelwerten (MoLa vs. Station).

Vergleich mit MoLa-Gerät	Steigung	Pearsons R ²	Konzentration / µg m ⁻³ bzw. ppb Station MoLa		Relative Abweichung berechnet aus: Steigung Konz. ^a	
BC						
<i>Sub NE</i> , Sommer	1,04	0,97	1,15	1,19	4 %	3 %
<i>Sub NE</i> , Winter	1,07	0,96	1,85	1,98	7 %	7 %
<i>Downtown</i> ^b	1,01	0,73	0,87	0,86	1 %	1 %
<i>Sub SW</i> ^{b,c}	0,72	0,95	0,47	0,32	28 %	32 %
NO_x						
<i>Sub NE</i> , Sommer	1,06	0,96	10	11	6 %	10 %
<i>Sub NE</i> , Winter	0,99	0,99	32	33	1 %	3 %
<i>Downtown</i> ^b	0,80	0,80	12	9	20 %	25 %
<i>Sub SW</i> ^b	0,80	0,48	5	4	20 %	20 %
O₃						
<i>Sub NE</i> , Sommer	1,00	0,96	26	26	-	-
<i>Sub NE</i> , Winter	0,96	0,96	14	13	4 %	8 %
<i>Downtown</i> ^b	0,94	0,93	27	26	6 %	4 %
<i>Sub SW</i> ^b	1,09	0,91	30	33	9 %	10 %

^aMittelwert der Massenkonzentration (BC) beziehungsweise des Volumenmischungsverhältnisses (Ozon, NO_x).

^bnur Daten der Sommerkampagne verglichen.

^clineare Korrelation für 1 h Mittelwerte.

Tabelle D3.3: Ergebnisse der Vergleiche der Messungen von Partikelgrößenverteilungen und Anzahlkonzentrationen an *Sub NE* und MoLa während der beiden MEGAPOLI Kampagnen. Verglichen wurden jeweils 15 min Mittelwerte (MoLa vs. *Sub NE*). Angegeben sind jeweils die Ergebnisse der Vergleiche der Sommer- / Winterkampagne.

	Steigung	Pearsons R ²	Mittlere Anzahlkonzentration / cm ⁻³		Relative Abweichung berechnet aus:	
			<i>Sub NE</i>	MoLa	Steigung	Anzahlkonz.
CPC	1,27 / 1,52	0,96 / 0,96	11.978 / 16.370	15.193 / 25.227	27 % / 52 %	27 % / 54 %
OPC						
Gesamtanzahlkonz.	1,09 / 1,08	0,99 / 0,997	87 / 247	96 / 266	9 % / 8 %	10 % / 8 %
Anzahlkonz. pro Kanal	1,06 / 1,09	0,9996 / 0,998	2,8 / 9,5	2,9 / 10,2	6 % / 9 %	4 % / 7 %
(UV-)APS, alle Größenkanäle						
Gesamtanzahlkonz.	1,80 / 1,80	0,88 / 0,92	7,4 / 25,0	13,7 / 44,4	80 % / 80 %	85 % / 78 %
Anzahlkonz. pro Kanal	1,57 / 1,19	0,80 / 0,68	4,5 / 0,48	8,4 / 0,85	57 % / 19 %	87 % / 77 %
(UV-)APS, nur Vergleich der Größenkanäle mit $d_{aero} > 750$ nm						
Gesamtanzahlkonz.	1,08 / 0,98	0,91 / 0,94	2,4 / 6,9	2,9 / 6,5	8 % / 2 %	21 % / 6 %
Anzahlkonz. pro Kanal	1,20 / 0,90	0,99 / 0,99	1,7 / 0,15	2,0 / 0,14	20 % / 10 %	18 % / 7 %
FMPS / EAS (4,86 - 486 nm)						
Gesamtanzahlkonz.	0,73 / 0,73	0,88 / 0,96	14917 / 26960	10985 / 19778	27 % / 27 %	26 % / 36 %
Gesamtanzahlkonz. nur für $d_{mob} > 20$ nm	0,86 / 0,82	0,93 / 0,98	9080 / 15206	7933 / 12697	14 % / 18 %	13 % / 20 %

Tabelle D4.1: Details der PMF-Analyse des MEGAPOLI Sommerkampagnendatensatzes.

Konvergenzkriterium	Standard
<i>model error</i>	0
<i>seed</i> -Variation (<i>fpeak</i> = 0)	0 - 50 in 1er-Schritten für 2, 3, 4 Faktoren
Anzahl Faktoren (<i>seed</i> = 0)	1 - 5 mit grober <i>fpeak</i> -Variation: <i>Sub SW, Downtown</i> : -1,5 bis 1,5 in 0,5er-Schritten <i>Sub NE</i> : -1 bis 1 in 1er-Schritten
<i>fpeak</i> -Variation der gewählten Faktorenlösung (<i>seed</i> = 0)	-1,5 bis 1,5 in 0,1er-Schritten

Anhang D: Weitere Tabellen und Abbildungen

Tabelle D4.2: Aus *seed*- und *fpeak*-Variation abgeschätzte Unsicherheiten der Zeitreihen (TS) und Massenspektren (MS) der gefundenen PMF-Lösungen für die MEGAPOLI Sommerkampagne.

	<i>Sub SW</i>		<i>Downtown</i>		<i>Downtown</i>		<i>Sub NE</i>	
	2 Faktoren		2 Faktoren		3 Faktoren		2 Faktoren	
	MS	TS	MS	TS	MS	TS	MS	TS
<i>seed</i>-Variation								
OOA	0,02 %	0,1 %	0,1 %	0,4 %	0,7 %	1,2 %	0,02 %	0,2 %
HOA	0,13 %	0,1 %	0,1 %	0,4 %			0,06 %	0,1 %
HOA _{traffic_rel.}					1,9 %	4,2 %		
HOA _{cooking_rel.}					0,3 %	1,8 %		
<i>fpeak</i>-Variation								
OOA	9,9 %	8,7 %	10,6 %	18,8 %	10,8 %	18,0 %	9,6 %	12,0 %
HOA	9,4 %	17,4 %	12,7 %	20,3 %			3,9 %	18,1 %
HOA _{traffic_rel.}					24,0 %	25,7 %		
HOA _{cooking_rel.}					13,0 %	37,7 %		

Tabelle D4.3: Korrelationen (Pearsons R^2) der 15 min Mittelwerte der Zeitreihen der gefundenen Faktoren mit den Zeitreihen parallel gemessener Tracer für sekundäre und primäre Aerosolpartikel (MEGAPOLI Sommerkampagne). Die beste Korrelation einer Faktorenlösung mit dem jeweiligen Tracer ist fett gedruckt.

	Sulfat ^a	Nitrat	NO _x	BC
<i>Sub SW, Zweifaktorenlösung</i>				
HOA	0,08	0,11	0,29	0,26
OOA	0,54	0,35	0,06	0,06
<i>Downtown, Zweifaktorenlösung</i>				
HOA	< 0,01	0,04	0,26	0,36
OOA	0,47	0,19	0,02	0,14
<i>Downtown, Dreifaktorenlösung</i>				
HOA _{traffic_rel.}	0,03	0,18	0,55	0,72
HOA _{cooking_rel.}	< 0,01	0,02	0,08	0,15
OOA	0,47	0,20	0,04	0,17
<i>Sub NE, Zweifaktorenlösung</i>				
HOA	0,02	0,05	0,09	0,27
OOA	0,57	0,26	0,01	0,12

^aMessung mit dem AMS.

Tabelle D4.4: Korrelationen (Pearsons R^2) der Faktorenmassenspektren der für die MEGAPOLI Sommerkampagne gefundenen PMF-Lösungen mit Standardmassenspektren. Aufgrund des Einflusses unterschiedlicher verwendeter Fragmentierungsmuster-Tabellen (Allan et al., 2004; Aiken et al., 2008) wurden in allen Korrelationen m/z 17, 18 und 28 nicht berücksichtigt. Die jeweils beste Korrelation mit einem Standardmassenspektrum ist fett gedruckt.

	HOA ^a	COA ^b	COA ^c	SV-OOA ^a	LV-OOA ^a
Sub SW, Zweifaktorenlösung					
HOA	0,97	0,86	0,90	0,61	0,38
OOA	0,42	0,30	0,35	0,67	0,95
Downtown, Zweifaktorenlösung					
HOA	0,78	0,72	0,86	0,64	0,69
OOA	0,21	0,14	0,17	0,53	0,85
Downtown, Dreifaktorenlösung					
HOA _{traffic_rel.}	0,93	0,80	0,84	0,69	0,43
HOA _{cooking_rel.}	0,66	0,64	0,81	0,54	0,72
OOA	0,15	0,10	0,12	0,48	0,81
Sub NE, Zweifaktorenlösung					
HOA	0,87	0,78	0,92	0,59	0,58
OOA	0,28	0,18	0,21	0,60	0,90

^a(Ulbrich et al., 2009).

^bMittelwert der COA Quellmassenspektren in (He et al., 2010).

^cMittelwert der COA Faktorenmassenspektren in (Allan et al., 2010).

Tabelle D4.5: Gemessene Konzentrationen verschiedener Tracer während der MoLa-Hintergrundmessung (15. Juli 2009, „Atlantic Clean“ Luftmassen). Angegeben sind jeweils die Mittelwerte und die gemäß Tab. 3.8 berechneten Unsicherheitsbereiche. [nach (Freutel et al., 2012)]

		MoLa	Sub SW	Downtown	Sub NE
BC	/ $\mu\text{g m}^{-3}$	0,10 ± 0,01	0,41 ± 0,12	0,78 ± 0,08	0,59 ± 0,06
HOA	/ $\mu\text{g m}^{-3}$	0,34 ± 0,12	0,31 ± 0,11	1,27 ± 0,46	0,86 ± 0,31
NO _x	/ ppb	0,3 ± 0,1	5,6 ± 1,1	10,4 ± 2,1	7,3 ± 1,5
O ₃	/ ppb	42,7 ± 4,3	41,5 ± 4,2	40,1 ± 4,0	42,7 ± 4,3
Sulfat	/ $\mu\text{g m}^{-3}$	1,54 ± 0,41	1,12 ± 0,34	1,29 ± 0,39	1,00 ± 0,30
Nitrat	/ $\mu\text{g m}^{-3}$	0,14 ± 0,04	0,12 ± 0,04	0,17 ± 0,05	0,09 ± 0,03
OOA	/ $\mu\text{g m}^{-3}$	0,96 ± 0,35	0,80 ± 0,29	0,98 ± 0,35	0,97 ± 0,35

Tabelle D4.6: Beobachtete Konzentrationen verschiedener Tracer während den Zeiträumen der Messungen unter direkter, verbundener Strömung zwischen den drei Stationen während „Atlantic Polluted“ Luftmassen der MEGAPOLI Sommerkampagne. Gegeben sind die Mittelwerte und der gemäß Tab. 3.8 berechnete Unsicherheitsbereich.

Sub SW windabwärts				
		Sub SW	Downtown	Sub NE
BC	/ $\mu\text{g m}^{-3}$	$1,18 \pm 0,35$	$1,55 \pm 0,16$	$1,00 \pm 0,10$
NO_x	/ ppb	12 ± 2	19 ± 4	8 ± 1
HOA	/ $\mu\text{g m}^{-3}$	$2,33 \pm 0,84$	$2,17 \pm 0,78$	$1,75 \pm 0,63$
OOA	/ $\mu\text{g m}^{-3}$	$1,69 \pm 0,61$	$2,23 \pm 0,80$	$2,00 \pm 0,72$
Sulfat	/ $\mu\text{g m}^{-3}$	$1,04 \pm 0,31$	$1,17 \pm 0,35$	$0,91 \pm 0,27$
Nitrat	/ $\mu\text{g m}^{-3}$	$0,25 \pm 0,08$	$0,33 \pm 0,10$	$0,21 \pm 0,06$
O₃	/ ppb	23 ± 2	25 ± 3	26 ± 3

Sub NE windabwärts				
		Sub SW	Downtown	Sub NE
BC	/ $\mu\text{g m}^{-3}$	$0,53 \pm 0,16$	$1,04 \pm 0,10$	$1,08 \pm 0,11$
NO_x	/ ppb	6 ± 1	12 ± 2	10 ± 2
HOA	/ $\mu\text{g m}^{-3}$	$0,79 \pm 0,28$	$1,37 \pm 0,49$	$1,52 \pm 0,55$
OOA	/ $\mu\text{g m}^{-3}$	$1,70 \pm 0,61$	$2,30 \pm 0,83$	$1,98 \pm 0,71$
Sulfat	/ $\mu\text{g m}^{-3}$	$1,02 \pm 0,31$	$1,05 \pm 0,32$	$0,79 \pm 0,24$
Nitrat	/ $\mu\text{g m}^{-3}$	$0,16 \pm 0,05$	$0,24 \pm 0,07$	$0,20 \pm 0,06$
O₃	/ ppb	36 ± 4	34 ± 3	37 ± 4

Tabelle D5.1: Gewählte Einstellungen in CRISP (für Details s. (Klimach, 2012)) für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten *Clusterings* mit dem *k-means* und dem *fuzzy c-means* Algorithmus.

Clustermethode	<i>k-means</i>	<i>fuzzy c-means</i>
<i>preprocessing</i>	Nein	nein
Normalisierung	auf höchstes Signal	auf höchstes Signal
Initialisierung	<i>random assign all</i>	<i>random assign all</i>
Abstandsberechnung	euklidischer Abstand	euklidischer Abstand
<i>fuzzifier</i>	-	1,3
<i>fuzzy abort</i>	-	10^{-5}

Tabelle D6.1: Fragmentierungsmuster-Berechnungsschemata für Nitrat, Ammonium und Organik zur Auswertung von PToF-Verteilungen aus Messungen mit der HPL. Angegeben sind alle m/z , für die eine Berechnung stattfindet; andere m/z werden für die jeweiligen Spezies (zum Teil anders als in der Standard-Fragmentierungsmustertabelle nach Allan et al. (2004)) nicht berücksichtigt, das heißt die entsprechenden Felder bleiben leer. Zur Berücksichtigung von m/z 44 für die Organik s. Abschnitt 6.1.1. Von der üblichen Fragmentierungsmuster-Tabelle abweichende Einträge sind fett gedruckt. Die Notation folgt der in Squirrel verwendeten (vgl. (Allan et al., 2004)), so dass diese Tabelle direkt in Squirrel übertragen werden kann.

	Nitrat	Ammonium	Organik
m/z	frag_nitrate	frag_NH4	frag_org
12			12
...			
14	0.04*frag_nitrate[30],0.04*frag_nitrate[46]		
15		0.1*frag_NH4[16]	
16		0.91*frag_NH4[17]	
17		frag_NH4_17[17]	
...			
26			26
27			27
...			
30	2*frag_nitrate[46]		
31	0.00405*frag_nitrate[30]		
32	0.002*frag_nitrate[30]		
...			
39			39
...			
41			41
42			42
43			43
...			
46	46		
47	0.00443*frag_nitrate[46]		
48	0.004*frag_nitrate[46]		
...			
55			55
...			
63	1.5*0.002*frag_nitrate[30],0.002*frag_nitrate[46]		

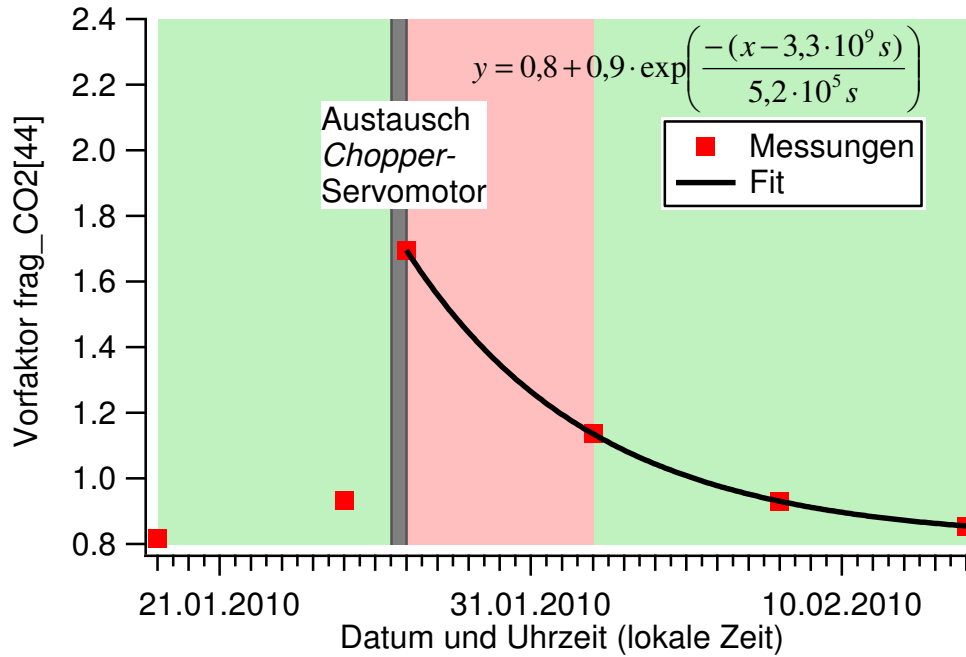


Abbildung D3.1: Instrumenteller Hintergrund während der MEGAPOLI Winterkampagne, wie er anhand der aus den Messungen partikelfreier Luft bestimmten Vorfaktoren für frag_CO2[44] in der Fragmentierungsmuster-Tabelle (Allan et al., 2004) zu beobachten ist. Aus dem exponentiellen Fit berechnet sich eine mittlere Lebensdauer von etwa sechs Tagen (520.000 s). Die beiden Zeiträume unterschiedlicher Korrektur der Fragmentierungsmuster-Tabelle sind farblich hinterlegt (grün: niedriger Hintergrund, rot: hoher Hintergrund).

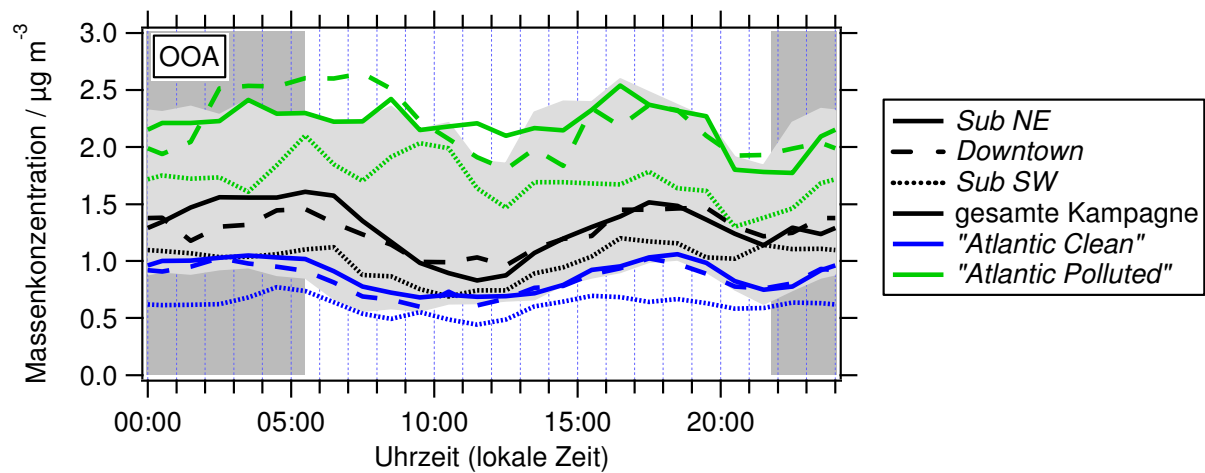


Abbildung D4.1: Tagesgänge von OOA (Mediane) für die verschiedenen Stationen und Luftmassen. Exemplarisch gezeigt sind außerdem die Percentilen (25 und 75 %, hellgrau eingefärbter Bereich) für Sub NE, gesamte Kampagne. Der dunkelgrau hinterlegte Bereich markiert den Zeitraum zwischen Sonnenuntergang und -aufgang. [nach (Freutel et al., 2012)]

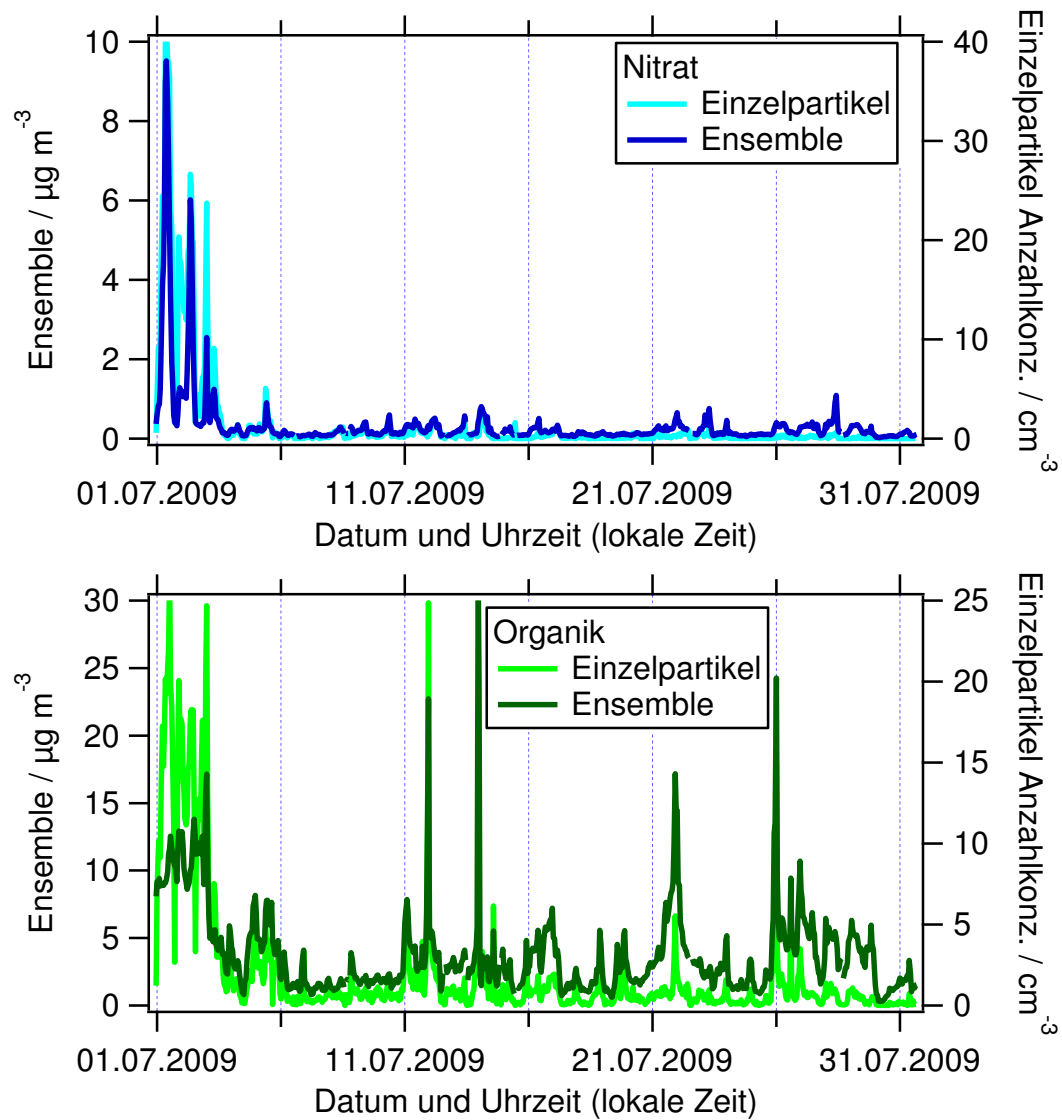


Abbildung D5.1: Zeitreihen (1 h Werte) der Nitrat- (oben) und Organik- (unten) Ensemble-Massenkonzentration und Einzelpartikelmodus-Partikelanzahlkonzentration.

Literaturverzeichnis

EU-Richtlinie "Luftqualität", 2008: Richtlinie 2008/50/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 21. Mai 2008 über Luftqualität und saubere Luft für Europa: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:32008L0050:DE:NOT>, letzter Zugriff: 06. August 2012.

Invitrogen, 2012 (Eigenschaften von Polystyrol-Latex): <http://de-de.invitrogen.com/site/de/de/home/Products-and-Services/Applications/Cell-Analysis/qdots-microspheres-nanospheres/IDC-Surfactant-free-Latex-Beads/Latex-Bead-Technical-Overview.html>, letzter Zugriff: 02. September 2012.

NIST Chemistry Webbook: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Formula=NH4Cl&Units=SI&cMS=on#Mass-Spec>, letzter Zugriff: 30. September 2012.

Snomax FAQ's: <http://www.johnsoncontrols.fr/publish/etc/medialib/jci/be/commercial/products/snowmaking/snomax.Par.42580.File.dat/Snomax%20FAQ.pdf>, letzter Zugriff: 22. März 2010.

UN DESA, United Nations Department of Economic and Social Affairs, Population Division: World Population Prospects: The 2008 Revision: <http://esa.un.org/wup2009/unup/index.asp>, letzter Zugriff: 17. November 2011.

UN DESA, United Nations Department of Economic and Social Affairs, Population Division: World Urbanization Prospects: The 2009 Revision: <http://esa.un.org/wup2009/unup/index.asp>, letzter Zugriff: 17. November 2011.

Grimm Aerosol Technik GmbH: User Manual Model 5.400 Condensation Particle Counter, 2. Aufl., 2003.

TSI Inc.: Model 3786 Ultrafine Water-based Condensation Particle Counter: Operation and Service Manual, P/N 1930072, Revision B, 2005.

Agranovski, V., Ristovski, Z., Hargreaves, M., Blackall, P. J., und Morawska, L.: Real-time measurement of bacterial aerosols with the UVAPS: performance evaluation, J. Aerosol. Sci., 34, 301-317, 2003.

Aiken, A. C., DeCarlo, P. F., Kroll, J. H., Worsnop, D. R., Huffman, J. A., Docherty, K. S., Ulbrich, I. M., Mohr, C., Kimmel, J. R., Sueper, D., Sun, Y., Zhang, Q., Trimborn, A., Northway, M., Ziemann, P. J., Canagaratna, M. R., Onasch, T. B., Alfarra, M. R., Prevot, A. S. H., Dommen, J., Duplissy, J., Metzger, A., Baltensperger, U., und Jimenez, J. L.: O/C and OM/OC Ratios of Primary, Secondary, and Ambient Organic Aerosols with High-Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometry, *Environ. Sci. Technol.*, 42, 4478-4485, 2008.

Ait-Helal, W., Borbon, A., Sauvage, S., De Gouw, J. A., Colomb, A., Beekmann, M., Afif, C., Durand-Jolibois, R., Fronval, I., Grand, N., Leonardis, T., Michoud, V., Miet, K., Perrier, S., Siour, G., Zapft, P., Doussin, J.-F., Lopez, M., Gros, V., Freutel, F., Schneider, J., Crippa, M., Prévôt, A. S. H., Baltensperger, U., und Locoge, N.: I/VOC in sub-urban Paris: variability, origin and importance in SOA formation, in Vorbereitung für ACPD, 2012.

Allan, J. D., Delia, A. E., Coe, H., Bower, K. N., Alfarra, M. R., Jimenez, J. L., Middlebrook, A. M., Drewnick, F., Onasch, T. B., Canagaratna, M. R., Jayne, J. T., und Worsnop, D. R.: A generalised method for the extraction of chemically resolved mass spectra from Aerodyne aerosol mass spectrometer data, *J. Aerosol. Sci.*, 35, 909-922, 2004.

Allan, J. D., Williams, P. I., Morgan, W. T., Martin, C. L., Flynn, M. J., Lee, J., Nemitz, E., Phillips, G. J., Gallagher, M. W., und Coe, H.: Contributions from transport, solid fuel burning and cooking to primary organic aerosols in two UK cities, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 647-668, 2010.

Archuleta, C. M., DeMott, P. J., und Kreidenweis, S. M.: Ice nucleation by surrogates for atmospheric mineral dust and mineral dust/sulfate particles at cirrus temperatures, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 2617-2634, 2005.

Ariya, P. A., Sun, J., Eltouny, N. A., Hudson, E. D., Hayes, C. T., und Kos, G.: Physical and chemical characterization of bioaerosols - Implications for nucleation processes, *International Reviews in Physical Chemistry*, 28, 1-32, 2009.

Baumbach, G.: Air Quality Control: Formation and Sources, Dispersion, Characteristics and Impact of Air Pollutants - Measuring Methods, Techniques for Reduction of Emissions and Regulations for Air Quality Control, Environmental Engineering, Förstner, U., Murphy, R. J., und Rulkens, W. H. (Hrsg.), Springer, Berlin; Heidelberg, 1996.

Bezdek, J. C., Ehrlich, R., und Full, W.: FCM: The fuzzy c-means clustering algorithm, *Computers & Geosciences*, 10, 191-203, 1984.

Bishop, C. M.: *Pattern Recognition and Machine Learning*, Information Science and Statistics, Jordan, M., Kleinberg, J., und Schölkopf, B. (Hrsg.), Springer Science+Business Media, LLC, New York, 2006.

Canagaratna, M. R., Jayne, J. T., Jimenez, J. L., Allan, J. D., Alfarra, M. R., Zhang, Q., Onasch, T. B., Drewnick, F., Coe, H., Middlebrook, A., Delia, A., Williams, L. R., Trimborn, A. M., Northway, M. J., DeCarlo, P. F., Kolb, C. E., Davidovits, P., und Worsnop, D. R.: Chemical and microphysical characterization of ambient aerosols with the Aerodyne aerosol mass spectrometer, *Mass Spectrometry Reviews*, 26, 185- 222, 2007.

Chou, C.: Investigation of ice nucleation properties onto soot, bioaerosol and mineral dust during different measurement campaigns, *Doktorarbeit*, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich, 2011.

Crippa, M., DeCarlo, P. F., Slowik, J. G., Mohr, C., Heringa, M. F., Chirico, R., Poulain, L., Freutel, F., Sciare, J., Cozic, J., Di Marco, C. F., Elsasser, M., José, N., Marchand, N., Abidi, E., Wiedensohler, A., Drewnick, F., Schneider, J., Borrmann, S., Nemitz, E., Zimmermann, R., Jaffrezo, J. L., Prévôt, A. S. H., und Baltensperger, U.: Wintertime aerosol chemical composition and source apportionment of the organic fraction in the metropolitan area of Paris, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 12, 22535-22586, 2012.

Cross, E. S., Slowik, J. G., Davidovits, P., Allan, J. D., Worsnop, D. R., Jayne, J. T., Lewis, D. K., Canagaratna, M., und Onasch, T. B.: Laboratory and Ambient Particle Density Determinations using Light Scattering in Conjunction with Aerosol Mass Spectrometry, *Aerosol Science and Technology*, 41, 343-359, 2007.

Cross, E. S., Onasch, T. B., Canagaratna, M., Jayne, J. T., Kimmel, J., Yu, X.-Y., Alexander, M. L., Worsnop, D. R., und Davidovits, P.: Single particle characterization using a light scattering module coupled to a time-of-flight aerosol mass spectrometer, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 7769-7793, 2009.

Curtius, J.: Nucleation of atmospheric aerosol particles, *Comptes Rendus Physique*, 7, 1027-1045, 2006.

Dall'Osto, M., Ceburnis, D., Martucci, G., Bialek, J., Dupuy, R., Jennings, S. G., Berresheim, H., Wenger, J., Healy, R., Facchini, M. C., Rinaldi, M., Giulianelli, L., Finessi, E., Worsnop, D., Ehn, M., Mikkilä, J., Kulmala, M., and O'Dowd, C. D.: Aerosol properties associated with air masses arriving into the North East Atlantic during the 2008 Mace Head EUCAARI intensive observing period: an overview, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 8413-8435, 2010a.

Dall'Osto, M., Ceburnis, D., Martucci, G., Bialek, J., Dupuy, R., Jennings, S. G., Berresheim, H., Wenger, J. C., Healy, R. M., Facchini, M. C., Rinaldi, M., Giulianelli, L., Finessi, E., Worsnop, D., Ehn, M., Mikkilä, J., Kulmala, M., Sodeau, J., and O'Dowd, C. D.: Corrigendum to "Aerosol properties associated with air masses arriving into the North East Atlantic during the 2008 Mace Head EUCAARI intensive observing period: an overview" published in *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 8413-8435, 2010, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 8549-8549, 2010b.

DeCarlo, P. F., Slowik, J. G., Worsnop, D. R., Davidovits, P., and Jimenez, J. L.: Particle Morphology and Density Characterization by Combined Mobility and Aerodynamic Diameter Measurements. Part 1: Theory, *Aerosol Science and Technology*, 38, 1185-1205, 2004.

DeCarlo, P. F., Kimmel, J. R., Trimborn, A., Northway, M. J., Jayne, J. T., Aiken, A. C., Gonin, M., Fuhrer, K., Horvath, T., Docherty, K. S., Worsnop, D. R., and Jimenez, J. L.: Field-Deployable, High-Resolution, Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer, *Analytical Chemistry*, 78, 8281-8289, 2006.

Després, V. R., Huffman, J. A., Burrows, S. M., Hoose, C., Safatov, A. S., Buryak, G., Fröhlich-Nowoisky, J., Elbert, W., Andreae, M. O., Pöschl, U., and Jaenicke, R.: Primary biological aerosol particles in the atmosphere: a review, *Tellus Ser. B-Chem. Phys. Meteorol.*, 64, 58, 2012.

Diesch, J.-M., Drewnick, F., Zorn, S. R., von der Weiden-Reinmüller, S.-L., Martinez, M., and Borrmann, S.: Variability of aerosol, gaseous pollutants and meteorological characteristics associated with changes in air mass origin at the SW Atlantic coast of Iberia, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 3761-3782, 2012.

Drewnick, F., Jayne, J. T., Canagaratna, M., Worsnop, D. R., and Demerjian, K. L.: Measurement of Ambient Aerosol Composition During the PMTACS-NY 2001 Using an Aerosol Mass Spectrometer. Part II: Chemically Speciated Mass Distributions, *Aerosol Science and Technology*, 38, 104-117, 2004.

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

Drewnick, F., Hings, S. S., Curtius, J., Eerdekens, G., und Williams, J.: Measurement of fine particulate and gas-phase species during the New Year's fireworks 2005 in Mainz, Germany, *Atmospheric Environment*, 40, 4316-4327, 2006.

Drewnick, F., Böttger, T., von der Weiden-Reinmüller, S.-L., Zorn, S. R., Klimach, T., Schneider, J., und Borrmann, S.: Design of a mobile aerosol research laboratory and data processing tools for effective stationary and mobile field measurements, *Atmos. Meas. Tech.*, 5, 1443-1457, 2012.

Drewnick, F.: *duty cycle* des BFSP-Modus, persönliche Mitteilung, 2012a.

Drewnick, F.: Fragmentierungsmuster verschiedener Nitrate, persönliche Mitteilung, 2012b.

Drewnick, F.: Mittleres Organik-Massenspektrum des Feuerwerks in Mainz (2005), persönliche Mitteilung, 2012c.

Fall, R., und Wolber, P. K.: Biochemistry of Bacterial Ice Nuclei, in: *Biological Ice Nucleation and Its Applications*, Lee Jr., R. E., Warren, G. J., und Gusta, L. V. (Hrsg.), APS Press - The American Phytopathological Society, St. Paul, Minnesota, USA, 1995.

Freney, E. J., Sellegri, K., Canonaco, F., Boulon, J., Hervo, M., Weigel, R., Pichon, J. M., Colomb, A., Prévôt, A. S. H., und Laj, P.: Seasonal variations in aerosol particle composition at the puy-de-Dôme research station in France, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 13047-13059, 2011.

Freutel, F.: Identifizierung charakteristischer massenspektrometrischer Marker für primäre biologische Aerosolpartikel, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 2009.

Freutel, F., Schneider, J., Drewnick, F., von der Weiden-Reinmüller, S.-L., Crippa, M., Prévôt, A. S. H., Baltensperger, U., Poulain, L., Wiedensohler, A., Sciare, J., Sarda-Estève, R., Burkhardt, J. F., Eckhardt, S., Stohl, A., Gros, V., Colomb, A., Michoud, V., Doussin, J. F., Borbon, A., Haefelin, M., Morille, Y., Beekmann, M., und Borrmann, S.: Aerosol particle measurements at three stationary sites in the megacity of Paris during summer 2009:

meteorology and air mass origin dominate aerosol particle composition and size distribution, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 12, 22199-22268, 2012.

Gioda, A., Mayol-Bracero, O. L., Morales-García, F., Collett, J., Decesari, S., Emblico, L., Facchini, M. C., Morales-De Jesús, R. J., Mertes, S., Borrmann, S., Walter, S., und Schneider, J.: Chemical Composition of Cloud Water in the Puerto Rican Tropical Trade Wind Cumuli, *Water, Air, & Soil Pollution*, 200, 3-14, 2009.

Haefelin, M., Barthès, L., Bock, O., Boitel, C., Bony, S., Bouniol, D., Chepfer, H., Chiriaco, M., Cuesta, J., Delanoë, J., Drobinski, P., Dufresne, J.-L., Flamant, C., Grall, M., Hodzic, A., Hourdin, F., Lapouge, F., Lemaître, Y., Mathieu, A., Morille, Y., Naud, C., Noël, V., O'Hirok, W., Pelon, J., Pietras, C., Protat, A., Romand, B., Scialom, G., und Vautard, R.: SIRTa, a ground-based atmospheric observatory for cloud and aerosol research, *Ann. Geophys.*, 23, 253-275, 2005.

Haefelin, M., Angelini, F., Morille, Y., Martucci, G., Frey, S., Gobbi, G. P., Lolli, S., O'Dowd, C. D., Sauvage, L., Xueref-Remy, I., Wastine, B., und Feist, D. G.: Evaluation of Mixing-Height Retrievals from Automatic Profiling Lidars and Ceilometers in View of Future Integrated Networks in Europe, *Boundary-Layer Meteorology*, 143, 49-75, 2012.

Harrison, R. M., Dall'Osto, M., Beddows, D. C. S., Thorpe, A. J., Bloss, W. J., Allan, J. D., Coe, H., Dorsey, J. R., Gallagher, M., Martin, C., Whitehead, J., Williams, P. I., Jones, R. L., Langridge, J. M., Benton, A. K., Ball, S. M., Langford, B., Hewitt, C. N., Davison, B., Martin, D., Petersson, K. F., Henshaw, S. J., White, I. R., Shallcross, D. E., Barlow, J. F., Dunbar, T., Davies, F., Nemitz, E., Phillips, G. J., Helfter, C., Di Marco, C. F., und Smith, S.: Atmospheric chemistry and physics in the atmosphere of a developed megacity (London): an overview of the REPARTEE experiment and its conclusions, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 3065-3114, 2012.

He, L.-Y., Lin, Y., Huang, X.-F., Guo, S., Xue, L., Su, Q., Hu, M., Luan, S.-J., und Zhang, Y.-H.: Characterization of high-resolution aerosol mass spectra of primary organic aerosol emissions from Chinese cooking and biomass burning, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 11535-11543, 2010.

Hinds, W. C.: *Aerosol technology: properties, behavior, and measurement of airborne particles*, 2. Aufl., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1999.

Hings, S. S.: Characterisation and Field Deployment of a Novel Quantitative Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer (ToF-AMS), Doktorarbeit, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 2006.

Hinz, K.-P., und Spengler, B.: Instrumentation, data evaluation and quantification in on-line aerosol mass spectrometry, *Journal of Mass Spectrometry*, 42, 843-860, 2007.

Hodzic, A., Jimenez, J. L., Madronich, S., Aiken, A. C., Bessagnet, B., Curci, G., Fast, J., Lamarque, J.-F., Onasch, T. B., Roux, G., Schauer, J. J., Stone, E. A., und Ulbrich, I. M.: Modeling organic aerosols during MILAGRO: importance of biogenic secondary organic aerosols, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 6949-6981, 2009.

Hoose, C., Kristjánsson, J. E., und Burrows, S. M.: How important is biological ice nucleation in clouds on a global scale?, *Environmental Research Letters*, 5, 024009, 2010.

Huffman, J. A., Jayne, J. T., Drewnick, F., Aiken, A. C., Onasch, T., Worsnop, D. R., und Jimenez, J. L.: Design, modeling, optimization, and experimental tests of a particle beam width probe for the aerodyne aerosol mass spectrometer, *Aerosol Science and Technology*, 39, 1143-1163, 2005.

Huffman, J. A., Treutlein, B., und Pöschl, U.: Fluorescent biological aerosol particle concentrations and size distributions measured with an Ultraviolet Aerodynamic Particle Sizer (UV-APS) in Central Europe, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 3215-3233, 2010.

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

Jaenicke, R.: Abundance of cellular material and proteins in the atmosphere, *Science*, 308, 73-73, 2005.

Jayne, J. T., Leard, D. C., Zhang, X., Davidovits, P., Smith, K. A., Kolb, C. E., und Worsnop, D. R.: Development of an Aerosol Mass Spectrometer for Size and Composition Analysis of Submicron Particles, *Aerosol Science and Technology*, 33, 49-70, 2000.

Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Donahue, N. M., Prevot, A. S. H., Zhang, Q., Kroll, J. H., DeCarlo, P. F., Allan, J. D., Coe, H., Ng, N. L., Aiken, A. C., Docherty, K. S., Ulbrich, I. M., Grieshop, A. P., Robinson, A. L., Duplissy, J., Smith, J. D., Wilson, K. R., Lanz, V. A., Hueglin, C., Sun, Y. L., Tian, J., Laaksonen, A., Raatikainen, T., Rautiainen, J., Vaattovaara, P., Ehn, M., Kulmala, M., Tomlinson, J. M., Collins, D. R., Cubison, M. J., Dunlea, E. J., Huffman, J. A., Onasch, T. B., Alfarra, M. R., Williams, P. I., Bower, K., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Salcedo, D., Cottrell, L., Griffin, R., Takami, A., Miyoshi, T., Hatakeyama, S., Shimono, A., Sun, J. Y., Zhang, Y. M., Dzepina, K., Kimmel, J. R., Sueper, D., Jayne, J. T., Herndon, S. C., Trimborn, A. M., Williams, L. R., Wood, E. C., Middlebrook, A. M., Kolb, C. E., Baltensperger, U., and Worsnop, D. R.: Evolution of Organic Aerosols in the Atmosphere, *Science*, 326, 1525-1529, 2009.

Klimach, T.: Chemische Zusammensetzung der Aerosole - Design und Datenauswertung eines Einzelpartikel-Laserablationsmassenspektrometers, Doktorarbeit, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 2012.

Lanz, V. A., Alfarra, M. R., Baltensperger, U., Buchmann, B., Hueglin, C., und Prévôt, A. S. H.: Source apportionment of submicron organic aerosols at an urban site by factor analytical modelling of aerosol mass spectra, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 1503-1522, 2007.

Lanz, V. A., Prévôt, A. S. H., Alfarra, M. R., Weimer, S., Mohr, C., DeCarlo, P. F., Gianini, M. F. D., Hueglin, C., Schneider, J., Favez, O., D'Anna, B., George, C., und Baltensperger, U.: Characterization of aerosol chemical composition with aerosol mass spectrometry in Central Europe: an overview, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 10453-10471, 2010.

Liu, P., Ziemann, P. J., Kittelson, D. B., und McMurry, P. H.: Generating Particle Beams of Controlled Dimensions and Divergence: 1. Theory of Particle Motion in Aerodynamic Lenses and Nozzle Expansions, *Aerosol Science and Technology*, 22, 293-313, 1995.

Liu, P. S. K., Deng, R., Smith, K. A., Williams, L. R., Jayne, J. T., Canagaratna, M. R., Moore, K., Onasch, T. B., Worsnop, D. R., und Deshler, T.: Transmission Efficiency of an Aerodynamic Focusing Lens System: Comparison of Model Calculations and Laboratory Measurements for the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer, *Aerosol Science and Technology*, 41, 721-733, 2007.

Lohmann, U., und Feichter, J.: Global indirect aerosol effects: a review, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 715-737, 2005.

Matthew, B. M., Middlebrook, A. M., und Onasch, T. B.: Collection Efficiencies in an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer as a Function of Particle Phase for Laboratory Generated Aerosols, *Aerosol Science and Technology*, 42, 884-898, 2008.

MEGAPOLI: Annex I - "Description of Work", Baklanov, A., Lawrence, M., und Pandis, S. (Hrsg.), Copenhagen, 2008.

Mena-Carrasco, M., Carmichael, G. R., Campbell, J. E., Zimmerman, D., Tang, Y., Adhikary, B., D'allura, A., Molina, L. T., Zavala, M., García, A., Flocke, F., Campos, T., Weinheimer, A. J., Shetter, R., Apel, E., Montzka, D. D., Knapp, D. J., und Zheng, W.: Assessing the regional impacts of Mexico City emissions on air quality and chemistry, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 3731-3743, 2009.

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

Möhler, O., DeMott, P. J., Vali, G., und Levin, Z.: Microbiology and atmospheric processes: the role of biological particles in cloud physics, *Biogeosciences*, 4, 1059-1071, 2007.

Möhler, O., Georgakopoulos, D. G., Morris, C. E., Benz, S., Ebert, V., Hunsmann, S., Saathoff, H., Schnaiter, M., und Wagner, R.: Heterogeneous ice nucleation activity of bacteria: new laboratory experiments at simulated cloud conditions, *Biogeosciences*, 5, 1425-1435, 2008.

Molina, L. T., Madronich, S., Gaffney, J. S., Apel, E., de Foy, B., Fast, J., Ferrare, R., Herndon, S., Jimenez, J. L., Lamb, B., Osornio-Vargas, A. R., Russell, P., Schauer, J. J., Stevens, P. S., Volkamer, R., und Zavala, M.: An overview of the MILAGRO 2006 Campaign: Mexico City emissions and their transport and transformation, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 8697-8760, 2010.

Molina, M. J., und Molina, L. T.: Megacities and Atmospheric Pollution, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 54, 644-680, 2004.

- Ng, N. L., Canagaratna, M. R., Zhang, Q., Jimenez, J. L., Tian, J., Ulbrich, I. M., Kroll, J. H., Docherty, K. S., Chhabra, P. S., Bahreini, R., Murphy, S. M., Seinfeld, J. H., Hildebrandt, L., Donahue, N. M., DeCarlo, P. F., Lanz, V. A., Prévôt, A. S. H., Dinar, E., Rudich, Y., and Worsnop, D. R.: Organic aerosol components observed in Northern Hemispheric datasets from Aerosol Mass Spectrometry, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 4625-4641, 2010.
- Orsini, D. A., Ma, Y., Sullivan, A., Sierau, B., Baumann, K., and Weber, R. J.: Refinements to the particle-into-liquid sampler (PILS) for ground and airborne measurements of water soluble aerosol composition, *Atmospheric Environment*, 37, 1243-1259, 2003.
- Ovadnevaite, J., Ceburnis, D., Canagaratna, M., Berresheim, H., Bialek, J., Martucci, G., Worsnop, D. R., and O'Dowd, C.: On the effect of wind speed on submicron sea salt mass concentrations and source fluxes, *J. Geophys. Res.*, 117, D16201, 2012.
- Paatero, P., and Tapper, U.: Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values, *Environmetrics*, 5, 111-126, 1994.
- Paatero, P.: Least squares formulation of robust non-negative factor analysis, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 37, 23-35, 1997.
- Paatero, P., and Hopke, P. K.: Rotational tools for factor analytic models, *Journal of Chemometrics*, 23, 91-100, 2009.
- Pöschl, U.: Atmospheric Aerosols: Composition, Transformation, Climate and Health Effects, *Angewandte Chemie-International Edition*, 44, 7520-7540, 2005.
- Reitz, P.: Chemical Composition Measurements of Cloud Condensation Nuclei and Ice Nuclei by Aerosol Mass Spectrometry, *Doktorarbeit, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz*, 2011.
- Reitz, P., Spindler, C., Mentel, T. F., Poulain, L., Wex, H., Mildenerger, K., Niedermeier, D., Hartmann, S., Clauss, T., Stratmann, F., Sullivan, R. C., DeMott, P. J., Petters, M. D., Sierau, B., and Schneider, J.: Surface modification of mineral dust particles by sulphuric acid processing: implications for ice nucleation abilities, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 7839-7858, 2011.
- Riedel, E.: *Anorganische Chemie*, 5. Aufl., unter Mitwirkung von C. Janiak, de Gruyter, Berlin; New York, 2002.

Schneider, J., Hock, N., Weimer, S., Borrmann, S., Kirchner, U., Vogt, R., und Scheer, V.: Nucleation Particles in Diesel Exhaust: Composition Inferred from In Situ Mass Spectrometric Analysis, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 6153-6161, 2005.

Schneider, J., Weimer, S., Drewnick, F., Borrmann, S., Helas, G., Gwaze, P., Schmid, O., Andreae, M. O., und Kirchner, U.: Mass spectrometric analysis and aerodynamic properties of various types of combustion-related aerosol particles, *International Journal of Mass Spectrometry*, 258, 37-49, 2006.

Schneider, J., Freutel, F., Zorn, S. R., Chen, Q., Farmer, D. K., Jimenez, J. L., Martin, S. T., Artaxo, P., Wiedensohler, A., und Borrmann, S.: Mass-spectrometric identification of primary biological particle markers and application to pristine submicron aerosol measurements in Amazonia, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 11415-11429, 2011.

Sciare, J., d'Argouges, O., Zhang, Q. J., Sarda-Estève, R., Gaimoz, C., Gros, V., Beekmann, M., und Sanchez, O.: Comparison between simulated and observed chemical composition of fine aerosols in Paris (France) during springtime: contribution of regional versus continental emissions, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 11987-12004, 2010.

Seinfeld, J. H., und Pandis, S. N.: *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, 2. Aufl., John Wiley & Sons, Inc., New York, 2006.

Sesartić, A.: Bacteria and fungal spores in the global climate model ECHAM5-HAM, Doktorarbeit, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich, 2011.

Stohl, A., Forster, C., Frank, A., Seibert, P., und Wotawa, G.: Technical note: The Lagrangian particle dispersion model FLEXPART version 6.2, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 2461-2474, 2005.

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

Tuch, T. M., Haudek, A., Müller, T., Nowak, A., Wex, H., und Wiedensohler, A.: Design and performance of an automatic regenerating adsorption aerosol dryer for continuous operation at monitoring sites, *Atmos. Meas. Tech.*, 2, 417-422, 2009.

Ulbrich, I. M., Canagaratna, M. R., Zhang, Q., Worsnop, D. R., und Jimenez, J. L.: Interpretation of organic components from Positive Matrix Factorization of aerosol mass spectrometric data, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 2891-2918, 2009.

Ulbrich, I. M., Canagaratna, M. R., Cubison, M. J., Zhang, Q., Ng, N. L., Aiken, A. C., und Jimenez, J. L.: Three-dimensional factorization of size-resolved organic aerosol mass spectra from Mexico City, *Atmos. Meas. Tech.*, 5, 195-224, 2012.

von der Weiden-Reinmüller, S.-L.: Entwicklung und Anwendung von mobilen Messstrategien und Analysemethoden zur Untersuchung von urbanem Aerosol, Doktorarbeit, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 2012.

von der Weiden-Reinmüller, S.-L., Drewnick, F., Zhang, Q. J., Freutel, F., Beekmann, M., und Borrmann, S.: Megacity emission plume characteristics in summer and winter investigated by mobile aerosol and trace gas measurements: The Paris metropolitan area, in Vorbereitung für ACPD, 2012.

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

Weimer, S., Drewnick, F., Hogrefe, O., Schwab, J. J., Rhoads, K., Orsini, D., Canagaratna, M., Worsnop, D. R., und Demerjian, K. L.: Size-selective nonrefractory ambient aerosol measurements during the Particulate Matter Technology Assessment and Characterization Study - New York 2004 Winter Intensive in New York City, *J. Geophys. Res.*, 111, D18305, 2006.

Wiedensohler, A.: Artefakt des für den FMPS verwendeten Inversionsalgorithmus, persönliche Mitteilung, 2012.

Williams, L.: Information zur *high pressure lens*, persönliche Mitteilung, 2009.

Williams, L.: Information zur *high pressure lens*, persönliche Mitteilung, 2012.

Zhang, Q., Alfarra, M. R., Worsnop, D. R., Allan, J. D., Coe, H., Canagaratna, M. R., und Jimenez, J. L.: Deconvolution and Quantification of Hydrocarbon-like and Oxygenated Organic Aerosols Based on Aerosol Mass Spectrometry, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 4938-4952, 2005a.

Zhang, Q., Canagaratna, M. R., Jayne, J. T., Worsnop, D. R., und Jimenez, J. L.: Time- and size-resolved chemical composition of submicron particles in Pittsburgh: Implications for aerosol sources and processes, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 110, 2005b.

Zhang, Q., Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Ulbrich, I. M., Ng, N. L., Worsnop, D. R., und Sun, Y.: Understanding atmospheric organic aerosols via factor analysis of aerosol mass spectrometry: a review, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 401, 3045-3067, 2011.

Zorn, S. R., Drewnick, F., Schott, M., Hoffmann, T., und Borrmann, S.: Characterization of the South Atlantic marine boundary layer aerosol using an aerodyne aerosol mass spectrometer, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 4711-4728, 2008.

Aus dieser Arbeit hervorgegangene Publikationen

Peer-reviewed:

Beekmann, M., Prévôt, A. S. H., Drewnick, F., Sciare, J., Pandis, S. N., Denier van der Gon, H. A. C., Crippa, M., **Freutel, F.**, Poulain, L., Ghersi, V., Rodriguez, E., Beirle, S., Zotter, P., von der Weiden-Reinmüller, S.-L., Bressi, M., Fountoukis, C., Petetin, H., Szidat, S., Schneider, J., Rosso, A., El Haddad, I., Megaritis, A., Zhang, Q. J., Slowik, J. G., Moukhtar, S., Kolmonen, P., Stohl, A., Eckhardt, S., Borbon, A., Gros, V., Marchand, N., Jaffrezo, J. L., Schwarzenboeck, A., Colomb, A., Wiedensohler, A., Borrmann, S., Lawrence, M., Baklanov, A., und Baltensperger, U.: Will regional emissions control fine particulate matter levels in future megacities?, in Begutachtung bei Proceedings of the National Academy of Sciences, 2012.

Crippa, M., DeCarlo, P. F., Slowik, J. G., Mohr, C., Heringa, M. F., Chirico, R., Poulain, L., **Freutel, F.**, Sciare, J., Cozic, J., Di Marco, C. F., Elsasser, M., José, N., Marchand, N., Abidi, E., Wiedensohler, A., Drewnick, F., Schneider, J., Borrmann, S., Nemitz, E., Zimmermann, R., Jaffrezo, J. L., Prévôt, A. S. H., und Baltensperger, U.: Wintertime aerosol chemical composition and source apportionment of the organic fraction in the metropolitan area of Paris, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 12, 22535-22586, 2012

Freutel, F., Schneider, J., Drewnick, F., von der Weiden-Reinmüller, S.-L., Crippa, M., Prévôt, A. S. H., Baltensperger, U., Poulain, L., Wiedensohler, A., Sciare, J., Sarda-Estève, R., Burkhardt, J. F., Eckhardt, S., Stohl, A., Gros, V., Colomb, A., Michoud, V., Doussin, J. F., Borbon, A., Haeffelin, M., Morille, Y., Beekmann, M., und Borrmann, S.: Aerosol particle measurements at three stationary sites in the megacity of Paris during summer 2009: meteorology and air mass origin dominate aerosol particle composition and size distribution, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 12, 22199-22268, 2012.

Zhang, Q. J., Beekmann, M., Drewnick, F., **Freutel, F.**, Schneider, J., Crippa, M., Prévôt, A. S. H., Baltensperger, U., Poulain, L., Wiedensohler, A., Sciare, J., Gros, V., Borbon, A., Colomb, A., Michoud, V., Doussin, J.-F., Denier van der Gon, H. A. V., Haeffelin, M., Dupont, J.-C., Siour, G., Petetin, H., Bessagnet, B., Pandis, S. N., Hodzic, A., Sanchez, O., Honoré, C., und Perrussel, O.: Formation of organic aerosol in the Paris region during the

MEGAPOLI summer campaign: evaluation of the Volatility-Basis-Set approach within the CHIMERE model, eingereicht bei Atmos. Chem. Phys. Discuss., 2012.

Konferenzbeiträge:

Ait-Helal, W., Borbon, A., Sauvage, S., Michoud, V., Colomb, A., Afif, C., Miet, K., Bechara, J., Perrier, S., Gros, V., Crippa, M., Prevot, A. S. H., Schneider, J., Drewnick, F., **Freutel, F.**, Doussin, J.-F., und Locoge, N.: Primary and secondary organic carbon in suburban Paris during the MEGAPOLI experiments, Posterpräsentation auf dem American Geophysical Union (AGU) Fall Meeting, San Francisco, 2011.

Drewnick, F., von der Weiden, S.-L., **Freutel, F.**, Klimach, T., Dzepina, K., Roth, A., Gallavardin, S., Schneider, J., Zorn, S., Diesch, J., Fachinger, J., Reitz, P., Schmale, J., Beekmann, M., und Borrmann, S.: Investigation of megacity emissions using combined mobile and stationary measurements during the MEGAPOLI field campaigns in Paris – impact on ambient air quality and transformation processes, Vortrag auf der International Aerosol Conference (IAC), Helsinki, 2010.

Freutel, F., Klimach, T., Schneider, J., Drewnick, F., und Borrmann, S.: Cluster analysis of single particle data acquired with a Light Scattering Probe AMS during the MEGAPOLI campaigns in Paris, France, Posterpräsentation auf der European Aerosol Conference (EAC), Manchester, 2011.

Freutel, F., Schneider, J., Drewnick, F., von der Weiden-Reinmüller, S.-L., Borrmann, S., Crippa, M., Prévôt, A. S. H., Baltensperger, U., Poulain, L., Sciare, J., Gros, V., Colomb, A., Michoud, V., Doussin, J. F., Borbon, A., und Beekmann, M.: Particle emissions of a Megacity (Paris, France): Results from the MEGAPOLI 2009 summer campaign, Geophysical Research Abstracts, 13, EGU2011-3177-1, Vortrag auf der European Geosciences Union (EGU) Konferenz, Wien, 2011.

Furger, M., Crippa, M., **Freutel, F.**, Poulain, L., Visser, S., Szidat, S., Zotter, P., Prevot, A. S. H., und Baltensperger, U.: Regional vs. local aerosol sources during the MEGAPOLI Paris

campaigns, Vortrag auf der International Union of Geodesy and Geophysics (IUGG) Konferenz, Melbourne, 2011.

Prevot, A. S. H., Crippa, M., Pandis, S., Beekmann, M., Baltensperger, U., Gomes, L., Tulet, P., Wiedensohler, A., Held, A., Birmlir, W., Poulain, L., Kamilli, K., Schwarzenboeck, A., Sellegri, K., Colomb, A., Pichon, J. M., Fernay, E., Jaffrezo, J. L., Laj, P., Afif, C., Ait-Helal, W., Aumont, B., Chevailler, S., Chelin, P., Coll, I., Doussin, F., Durand Jolibois, R., Mac Leod, H., Michoud, V., Miet, K., Grand, N., Perrier, S., Petetin, H., Raventos, T., Schmechtig, C., Siour, G., Viatte, C., Zhang, Q., Chazette, P., Royer, P., Sarda-Esteve, R., Drewnick, F., Schneider, J., Borrmann, S., **Freutel, F.**, Gallavardin, S., Klimach, T., Marbach, T., Shaiganfar, R., von der Weiden, S.-L., Wagner, T., De Carlo, P., Mohr, C., Laborde, M., Gysel, M., Chirico, R., Heringa, M., Butet, A., Bourdon, A., Mathieu, E., Perrin, T., Wenger, J. C., Healy, R., Connor, I. O., Alto, P., Jalkanen, J. P., Kulmala, M., Lamellose, Ph., Sanchez, O., Kauffman, A., Marfaing, H., Ghersi, V., Honoré, C., Chiappini, L., Favez, O., Melleux, F., Aymoz, G., Bessagnet, B., Rouil, L., Rossignol, S., Haefelin, M., Pietras, C., Dupont, J. C., Kukui, S., Dieudonné, E., Ravetta, F., Raut, J. C., Besombes, J. L., Marchand, N., Le Moullec, Y., Cuesta, J., Laccoge, N., Sauvage, L., Loannec, S., Ptak, D., und Schmidt, A.: Organic aerosols and their sources in Paris during the MEGAPOLI campaigns, Geophysical Research Abstracts, 13, EGU2011-4631-2, Vortrag auf der European Geosciences Union (EGU) Konferenz, Wien, 2011.

Schneider, J., Brands, M., Klimach, T., Drewnick, F., Roth, A., **Freutel, F.**, von der Weiden, S.-L., Gallavardin, S., und Borrmann, S.: Aircraft- and ground-based single particle aerosol analyses of the Paris urban plume during MEGAPOLI 2009, Vortrag auf der International Aerosol Conference (IAC), Helsinki, 2010.

Sierau, B., **Freutel, F.**, Roth, A., Schneider, J., Oehm, C., Möhler, O., und Mensah, A. A.: Single particle mass spectrometry of bacteria – laboratory measurements as reference for the identification of ambient “bioaerosols”, Vortrag auf der European Aerosol Conference (EAC), Granada, 2012.

von der Weiden-Reinmüller, S.-L., Drewnick, F., Zhang, Q., Meleux, F., **Freutel, F.**, Beekmann, M., und Borrmann, S.: Investigation of characteristics and transformation processes of megacity emission plumes using a mobile laboratory in the Paris metropolitan

area, *Geophysical Research Abstracts*, 14, EGU2012-5319, Posterpräsentation auf der European Geosciences Union (EGU) Konferenz, Wien, 2012.

Zhang, Q., Beekmann, M., Crippa, M., Prévôt, A. S. H., **Freutel, F.**, Drewnick, F., Schneider, J., Freney, E. J., Colomb, A., Sellegri, K., Schwarzenboeck, A., Pichon, J.-M., Poulain, L., Sciare, J., Sarda-Estève, R., Borbon, A., Pandis, S. N., Bessagnet, B. B., Hodzic, A.: Simulated organic aerosol partition during the MEGAPOLI Campaign in the Greater Paris Region, Posterpräsentation auf dem American Geophysical Union (AGU) Fall Meeting, San Francisco, 2011.

Danksagung

