

DISS. ETH NO. 18910

AEROSOL HYGROSCOPICITY AND CCN PROPERTIES AT
REMOTE SITES

A dissertation submitted to

ETH ZÜRICH

for the degree of

Doctor of Sciences

presented by

LUKAS PETER KAMMERMANN

Dipl. Umweltnaturwissenschaftler, ETH Zürich

born on 10.02.1980

citizen of Bowil BE

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Ulrike Lohmann (examiner)

Prof. Dr. Erik Swietlicki (co-examiner)

Dr. Ernest Weingartner (co-examiner)

2010

Summary

An aerosol is a suspension of solid or liquid particles in a gas; Aerosol particles are, along with various gases, constituents of the Earth's atmosphere. Aerosols can have adverse effects on human health, and they also influence the climate: Their capability of scattering and absorbing the incident solar radiation causes a direct effect on climate. Aerosols also interact with clouds and therewith have an indirect influence on the climate: Enhanced aerosol concentrations change the reflectance (albedo) of clouds, the cloud lifetime, and the cloud optical thickness. Aerosols have a net cooling effect on the atmosphere according to current state of knowledge, but the magnitude of this cooling is — in comparison with e.g. the warming caused by the greenhouse gas CO₂ — still poorly understood and quantified.

The goal of this thesis was the characterization of water uptake (hygroscopicity) at high relative humidity (RH) of atmospheric submicrometer aerosol particles at remote sites. At elevated RH particles can grow by water uptake. At supersaturated conditions (i.e. RH > 100%) particles with a dry diameter larger than a critical size (D_{crit}) can act as cloud condensation nuclei (CCN). If enough water vapor is available they can grow rapidly and unlimited to micrometer-sized cloud droplets. Hygroscopic growth and activation to cloud droplets depend on particle size and chemical composition and are described by the Köhler theory.

Hygroscopic growth causes an increase in light scattering and absorption by particles, which enhances the direct effect of aerosols on climate. CCN number concentrations can be predicted using a proxy for the chemical composition (e.g. hygroscopicity), the aerosol size distribution and Köhler theory. Accurately predicting CCN number concentrations leads to a better understanding of the interaction between aerosols and clouds, giving insight into indirect aerosol effects. These complex mechanisms have to be incorporated into future climate models to reduce the uncertainties of our knowledge about the direct and indirect aerosol effects.

The water uptake at subsaturations is measured with a hygroscopicity tandem differential mobility analyzer (HTDMA). This instrument selects one dry size class of aerosol particles, humidifies the size class typically to RH = 85% or RH = 90%, and measures the size distribution of the humidified aerosol. The ratio of the mean diameter of the humidified size distribution (D_{RH}) to the dry diameter (D_0) is termed the hygroscopic growth factor ($GF = D_{RH}/D_0$). HTDMA instruments are all custom-built and the method is not yet standardized among the different groups.

CCN number concentrations are measured by a commercially available cloud condensation nuclei counter (CCNC). A defined supersaturation is generated by a temperature gradient over a wetted wall inside the instrument where the activation of CCN takes place.

First, a HTDMA suitable for field observations was built and intercompared to HTDMA setups from groups all over Europe. To do this, aerosol types which are commonly found in the troposphere were nebulized and sampled: Ammonium sulfate and secondary organic aerosol (SOA). All instruments agreed well for experiments with nebulized ammonium sulfate: The

absolute difference between measured and theoretically predicted GF s at $RH = 90\%$ were for all instruments $< 2.1\%$. However, for SOA generated in the PSI smog chamber, discrepancies beyond typical measurement uncertainties were found. Good agreement was found only for fresh SOA (within the first 4h of an experiment), while discrepancies for particles sampled after 6h of photochemical aging remained. Recommendations for future instruments were given in order to ensure a high quality of HTDMA data. After successful construction and quality assurance with lab experiments the PSI HTDMA was used for field measurements.

For the first time polydisperse CCN measurements are presented from a campaign at the remote Stordalen site, 200 km north of the Arctic Circle in Northern Sweden. Particle hygroscopicity measured by the HTDMA was found to be unexpectedly low and in agreement with large D_{crit} observed for CCN activation. Agreement of predictions with measured CCN number concentrations within $\pm 11\%$ was achieved using parameterized Köhler theory and assuming the surface tension of pure water. To test the sensitivity of the prediction approach, different simplifying assumptions were tested: Ignoring the particle mixing state or the temporal variability of the composition did not affect CCN predictions, but involving the hygroscopicity parameter recommended in literature for continental sites (instead of using HTDMA-derived hygroscopicity) resulted in a significant prediction bias. A parametrization for $D_{crit}(SS)$ for modelers is provided for the Arctic aerosol at the Stordalen site. Future modelling studies should aim at using averaged, size-resolved, site-specific data for a chemical composition proxy to predict CCN number concentrations.

Detailed hygroscopicity data from long-term measurements in the free troposphere are also presented. During a 13-month campaign at the High Alpine Research Station Jungfrauoch, Switzerland (3580m asl.) the GF and derived hygroscopicity parameters using the HTDMA setup were characterized. In contrast to earlier measurements from month-long campaigns during various seasons no clear seasonal trend of the GF for six size classes were found. Monthly mean values of the GF of all size classes were in agreement with the hygroscopicity previously recommended for continental sites. Strongest diurnal patterns of the GF were found for convective weather classes where vertical transport processes are important. In contrast, for advective weather classes the wind direction and the time of the day did not have an influence on the distribution of the GF s. The strength of vertical transport processes and particle formation had obviously a stronger influence on GF than the origin of air masses. Hygroscopicity was lowest around noon when highest total number concentrations indicated the presence of nucleation aerosols and, especially during warmer days, with the influence of planetary boundary layer air masses convected to the site. This went in line with higher scattering coefficients due to injections of planetary boundary layer air masses.

To conclude, the PSI HTDMA setup is able to accurately measure the aerosol hygroscopicity during short and long-term campaigns. Hygroscopicity data gives insight into the direct and indirect aerosol effects. The setup is — in combination with a CCNC and size distribution information — suitable for predicting CCN number concentrations and therewith a tool for investigating the indirect aerosol effects. The results from measurements at remote sites can be incorporated into future climate models and help reducing current uncertainties of the influence of aerosols on climate.

Zusammenfassung

Aerosole sind definiert als eine Suspension aus festen oder flüssigen Teilchen und einem Gas. Aerosolpartikel sind, nebst verschiedenen Gasen, Bestandteile der Erdatmosphäre. Aerosole können ungünstige Effekte auf die menschliche Gesundheit haben, zudem beeinflussen sie das Klima: Durch die Eigenschaft, einfallende Sonnenstrahlung zu streuen und zu absorbieren haben Aerosole einen direkten Effekt auf das Klima. Aerosole interagieren auch mit Wolken und haben damit einen indirekten Einfluss auf das Klima: Erhöhte Aerosolkonzentrationen ändern die Wolkenreflexion (Albedo), die Lebensdauer von Wolken und die optische Dicke der Wolken (cloud optical thickness). Alle Aerosoleffekte gemeinsam haben einen kühlenden Effekt auf die Atmosphäre. Verglichen mit anderen menschenverursachten Emissionen, wie z.B. CO₂, ist der Einfluss von Aerosolen auf das Klima schlecht verstanden und somit schlecht quantifiziert.

Das Ziel dieser Doktorarbeit war die Charakterisierung der Wasseraufnahme (Hygroskopizität) bei hoher Feuchte (RH) von atmosphärischen Aerosolpartikeln im Nanometerbereich an Orten, welche wenig durch lokale Quellen beeinflusst sind. Bei erhöhter RH können Partikel durch Wasseraufnahme wachsen. Bei Übersättigung (d.h. RH > 100%) können diejenigen Partikel, deren Trockendurchmesser eine kritische Grösse (D_{crit}) überschreitet, als Wolkenkondensationskeime (CCN) wirken. Bei entsprechender Verfügbarkeit von Wasserdampf wachsen sie unlimitert und rasch in den Mikrometerbereich zu Wolkentröpfchen an. Hygroskopisches Wachstum und Aktivierung als Wolkentröpfchen hängen von Partikelgrösse und chemischer Zusammensetzung ab und werden durch die Köhler-Theorie beschrieben.

Das hygroskopische Wachstum verursacht eine Erhöhung der Lichtstreuung und -absorption durch Partikel, was den direkten Effekt der Aerosole auf das Klima beeinflusst. CCN Anzahlkonzentrationen können vorhergesagt werden mittels einer stellvertretenden Variable für die chemische Zusammensetzung, (wie z.B. der Hygroskopizität,) der Aerosol-Grössenverteilung und der Köhler-Theorie. Eine genaue Vorhersage der CCN-Anzahlkonzentration führt zu einem besseren Verständnis der Wechselwirkungen zwischen Aerosolen und Wolken, was einen Einblick in die indirekten Aerosoleffekte erlaubt. Diese komplexen Mechanismen müssen in künftige Klimamodelle einfließen um Unsicherheiten im Wissensstand über den direkten und indirekten Aerosoleffekt zu reduzieren.

Die Wasseraufnahme bei RH < 100% wird mit einem "hygroscopicity tandem differential mobility analyzer" (HTDMA) gemessen. Dieses Instrument wählt eine trockene Aerosol-Grössenklasse aus, befeuchtet diese Grössenklasse typischerweise bei RH = 85% oder RH = 90% und misst dann die Grössenverteilung des befeuchteten Aerosols. Das Verhältnis der mittleren befeuchteten Grössenverteilung (D_{RH}) und des trockenen Durchmessers (D_0) wird hygroskopischer Wachstumsfaktor genannt ($GF = D_{RH}/D_0$). HTDMA-Instrumente sind Einzelanfertigungen und die Messtechnik ist zwischen den einzelnen Forschungsgruppen noch nicht standardisiert.

CCN Anzahlkonzentrationen werden mit einem CCN-Zähler (CCNC) gemessen. Eine klar definierte Übersättigung wird durch einen Temperaturgradienten über eine befeuchtete Wand im Innern des Instruments generiert. Dort findet die Aktivierung von CCN statt.

Zuerst wurde der speziell angefertigte HTDMA mit Messanordnungen von verschiedenen Gruppen in Europa verglichen. Dazu wurden künstlich generierte, versprühte Aerosole gemessen, welche auch in der Troposphäre zu finden sind: Ammoniumsulfat und sekundäres organisches Aerosol (SOA). Alle Instrumente stimmten für Experimente mit versprühtem Ammoniumsulfat überein: Der absolute Unterschied zwischen den Messungen und den theoretisch vorhergesagten GF s bei $RH = 90\%$ war für alle Instrumente $< 2.1\%$. Dennoch wurden für SOA, welches in der PSI Smogkammer generiert wurde, unterschiedliche Resultate gefunden: Gute Übereinstimmung wurde nur für frisches SOA gefunden (während den ersten 4h eines Experiments), während Abweichungen für Partikel, welche nach 6h photochemischen Alterns gemessen wurden, verblieben. Es wurden Empfehlungen gegeben für künftige Instrumente um eine hohe Qualität von HTDMA-Daten sicherzustellen. Nach dem erfolgreichen Bau eines HTDMAs und der Qualitätssicherung der Messungen im Labor wurde das Gerät für Feldmessungen verwendet.

Zum ersten Mal wurden polydisperse CCN-Messungen präsentiert von einer Messkampagne im abgelegenen Stordalen-Gebiet, 200 km nördlich des Polarkreises in Nordschweden. Unerwartet tiefe Hygroskopizitäten von Messungen mit unserem HTDMA stimmten überein mit hohen D_{crit} für die Aktivierung von CCN, abgeleitet von CCNC-Messungen. Eine Übereinstimmung von vorhergesagten und gemessenen CCN Anzahlkonzentrationen innerhalb von $\pm 11\%$ wurde erreicht mittels parametrisierter Köhler-Theorie und unter der Annahme der Oberflächenspannung von Wasser. Um die Anfälligkeit des Vorhersage-Ansatzes zu testen wurden verschiedene vereinfachende Annahmen getestet: Das Auslassen des Mischungszustands oder gar der zeitlichen Variabilität der Zusammensetzung beeinflusste die CCN-Vorhersage nicht. Wenn jedoch ein Literaturwert für die Hygroskopizität für kontinentale Orte verwendet wurde (anstatt der Verwendung von HTDMA-abgeleiteten Hygroskopizitätswerten) wich die Vorhersage signifikant von der Messung ab. Eine Parametrisierung für $D_{crit}(SS)$ für Modellierer für das arktische Aerosol im Stordalen-Gebiet wird präsentiert. Künftige Modellierungen sollten gemittelte, grössenaufgelöste, standortspezifische Daten für die chemische Zusammensetzung verwenden um CCN Anzahlkonzentrationen vorherzusagen.

Detaillierte Hygroskopizitäts-Messdaten von Langzeitmessungen in der freien Troposphäre werden präsentiert. Während einer dreizehnmonatigen Messkampagne in der Hochalpinen Forschungsstation Jungfraujoch in der Schweiz (3580 m.ü.M.) wurde GF und abgeleitete Hygroskopizitätsparameter mittels des HTDMAs gemessen. Im Gegensatz zu früheren Messungen während einmonatigen Kampagnen zu verschiedenen Jahreszeiten wurde für den GF von sechs Grössenklassen kein klarer saisonaler Trend gefunden. Monatliche Mittelwerte des GF aller Grössenklassen stimmten mit Literaturwerten für kontinentale Orte überein. Stärkste Tagesgänge des GF wurden während konvektiven Wetterklassen gefunden, bei denen vertikale Transportprozesse wichtig sind. Dies im Unterschied zu advektiven Wetterklassen bei welchen die Windrichtung und die Tageszeit keinen Einfluss auf die Verteilung der GF s hatte. Der Einfluss von vertikalen Transportprozessen und Partikel-Neubildung hatte offensichtlich einen stärkeren Einfluss auf GF als die Herkunft von Luftmassen. Die Hygroskopizität war am tiefsten um die Mittagszeit wenn höchste Aerosol-Anzahlkonzentrationen auf Nukleationsaerosole hinwiesen und während wärmeren Tagen unter dem Einfluss von transportierten Luftmassen aus der planetaren Grenzschicht. Parallel dazu wurden höhere Streukoeffizienten gemessen, welche ebenfalls auf transportierte Luftmassen aus der planetaren Grenzschicht zurückzuführen sind.

Der HTDMA-Aufbau des PSI ermöglicht die genaue Messung der Aerosol-Hygroskopizität für Kurz- und Langzeit-Messkampagnen. Hygroskopizitätsdaten ermöglichen die Einsicht in die direkten und indirekten Aerosoleffekte. Der Messaufbau ermöglicht es — in Kombination mit einem CCNC und mit der Information über die Grössenverteilung — CCN Anzahlkonzentrationen vorherzusagen und ist damit ein Instrument um den indirekten Aerosoleffekt zu

erforschen. Die Resultate von Messungen an abgelegenen Orten können in künftige Klimamodelle einfließen und somit helfen, die Unsicherheiten des Einflusses von Aerosolen auf das Klima zu reduzieren.