

Diss. ETH No. 19659

# **Effects of relative humidity on aerosol light scattering**

A dissertation submitted to  
ETH ZÜRICH

for the degree of  
Doctor of Sciences

presented by  
PAUL CHRISTOPH ZIEGER  
Dipl. Physiker, Freie Universität Berlin  
born 29 September 1978  
citizen of Germany

accepted on the recommendation of  
Prof. Dr. Thomas Peter, examiner  
Prof. Dr. Urs Baltensperger, co-examiner  
Prof. Dr. Gerrit de Leeuw, co-examiner  
Dr. Ernest Weingartner, co-examiner

2011

# Abstract

Atmospheric aerosols, which are defined as solid or liquid particles suspended in the air, are tiny and mostly not visible to our eyes. Nevertheless, they have an immense impact on our health and on our global climate as well. Anthropogenic emissions of greenhouse gases, like carbon dioxide or methane, and anthropogenic emissions of particulate matter have changed the Earth's climate. Aerosols scatter and absorb solar radiation and by doing so they directly influence the Earth's radiation budget. In addition, anthropogenic aerosol particles also modify cloud properties, causing e.g. brighter clouds with longer lifetimes and changed precipitation behavior. The net effect of anthropogenic aerosols on the Earth's climate is a cooling one, in contrast to the greenhouse gases which are characterized by a warming effect. However, the *Intergovernmental Panel on Climate Change* concludes in his last assessment report that the high uncertainty in the net radiative forcing of all main climate agents (greenhouse gases, aerosols, surface changes, and natural forcings) is mainly dominated by the high uncertainty in the aerosol radiative forcing. This is mainly caused by the high temporal, spatial, and compositional variability of the aerosol and the poorly understood and quantified aerosol effects. Since aerosol particles can take up water, they can change in size and chemical composition depending on the ambient relative humidity (RH). This directly influences the aerosol radiative forcing because the aerosol optical properties will change with varying RH.

Therefore, long-term in-situ measurements of aerosol optical and microphysical properties are usually performed at standardized dry conditions to avoid the RH-effect when quantifying and characterizing the main aerosol properties. This is especially important for the aerosol light scattering coefficient  $\sigma_{\text{sp}}(\lambda)$  which strongly depends on RH ( $\lambda$  denotes the wavelength). These dry measured values significantly differ from the ambient and thus climate relevant ones. The knowledge of this RH effect is therefore of crucial importance for climate forcing calculations. In addition, it is also needed for the comparison or validation of remote sensing with in-situ measurements.

The key parameter to describe the influence of RH on the aerosol light scattering is the scattering enhancement factor  $f(\text{RH}, \lambda)$  which is defined as the aerosol scattering coefficient  $\sigma_{\text{sp}}(\text{RH}, \lambda)$  at a certain RH divided by the dry  $\sigma_{\text{sp}}(\text{dry}, \lambda)$ . The magnitude of the scattering enhancement depends on the size and the chemical composition of the aerosol. The scattering enhancement can e.g. be measured by using a humidified nephelometer. It can also be calculated via Mie theory using e.g. the measured size distribution, hygroscopic growth, and chemical composition as input.

In this thesis, the influence of relative humidity on the aerosol light scattering has been investigated using measurements and model studies from three European sites. These were selected according to the specific aerosol type typically encountered at the site. At the Jungfraujoch, located in the Swiss

Alps at 3,580 m a.s.l., mainly free tropospheric aerosol with injections from the planetary boundary layer and long-range transported mineral dust was studied using data of a one-month intensive field campaign carried out in May 2008. At the Zeppelin station in Ny-Ålesund, located in Spitsbergen at 78.5°N and 475 m a.s.l. in the Arctic, mainly clean Arctic aerosol with influence of sea salt transported up to the measurement site was measured within July and October 2008. At last, the influence of RH on the aerosol light scattering was investigated at Cabauw, located in a rural area in the Netherlands, using results from a comprehensive field campaign carried out during 4 months in summer and fall 2009. Here, a large variety of aerosol types were encountered, ranging from continental, urban to maritime clean and polluted aerosol.

At these three sites, the  $f(\text{RH})$  varied between approx. 1.3 to 6.6 (at  $\text{RH}=85\%$  and at  $\lambda=550\text{ nm}$ ). The lowest values of  $f(\text{RH})$  were observed for long-range transported Saharan dust at the Jungfraujoch and for polluted aerosol encountered at Cabauw, while the largest values of  $f(\text{RH})$  were measured for clean maritime and Arctic aerosol at Ny-Ålesund. The relative contributions of the accumulation to coarse mode and its chemical composition determined the magnitude of  $f(\text{RH})$ . At the Jungfraujoch, the coarse mode was most probably attributed to non-hygroscopic mineral dust whereas at Cabauw and Ny-Ålesund it was dominated by hygroscopic sea salt. Sea salt was not observed at the Jungfraujoch, which explains the absence of hysteresis effects of the hygroscopic growth that were observed at the other two sites. The accumulation mode was dominated either by low-hygroscopic organic substances, non-hygroscopic black carbon, or by hygroscopic inorganic salts. The interdependence between size and hygroscopicity can lead to compensation effects of  $f(\text{RH})$  as observed at Ny-Ålesund and explained by model calculations. Both, the size and the chemical composition, are important to predict  $f(\text{RH})$ .

The importance of the scattering enhancement for the validation of remote-sensing with in-situ measurements is shown. The ambient aerosol extinction coefficients measured in-situ were compared to MAX-DOAS (multi-axis differential optical absorption spectroscopy) and LIDAR (light detection and ranging) measurements. Both are remote sensing techniques used to retrieve aerosol extinction profiles besides other atmospheric parameters. The correlations between both remote sensing techniques and the in-situ measurements were good. However, the MAX-DOAS retrieval showed a systematic difference for most of the cases depending on the MAX-DOAS retrieval algorithm applied. Best agreement between MAX-DOAS and in-situ was achieved for low aerosol optical depths and low planetary boundary layer heights. These are important findings especially for the novel MAX-DOAS profiling techniques. The agreement between LIDAR and in-situ measurements was generally better but the extinction coefficient had to be extrapolated to ground using the measured backscatter signal.

The results obtained here were also compared to a widely used aerosol optical database (OPAC) that is used in many different fields of atmospheric research. It was found that the measurement results obtained here differ from the values predicted by OPAC. Although different reasons were brought forward, these differences could also point towards the need for a revision concerning the hygroscopic growth as currently implemented in the OPAC database.

# Zusammenfassung

Atmosphärische Aerosole sind feste oder flüssige in der Luft schwebende Teilchen, die allgemein auch als Feinstaub bekannt sind. Zwar sind sie klein und kaum sichtbar für unser Auge, können jedoch einen negativen Einfluss auf unsere Gesundheit und das Klima unserer Erde haben. Menschlich verursachte Emissionen von Treibhausgasen, wie z.B. Kohlendioxid oder Methan, aber auch die Emissionen von Aerosolen haben unser Erdklima nachweislich verändert. Anthropogene - also menschlich verursachte - Aerosole streuen und absorbieren zusätzlich solare Strahlung und beeinflussen damit direkt den Strahlungshaushalt der Erde. Zusätzlich beeinflussen sie auch die Wolkenbildung, denn anthropogene Aerosole ändern die Strahlungseigenschaften, aber auch die Lebensdauer und Niederschlagseigenschaften der Wolken. Im Gegensatz zu Treibhausgasen bewirken die Aerosole einen negativen Strahlungsantrieb, d.h. sie haben einen kühlenden Einfluss auf unser Klima, da sie vermehrt Strahlung zurück in den Weltraum streuen. Der *Zwischenstaatliche Ausschuss für Klimaänderungen* (IPCC) der Vereinten Nationen hält in seinem letzten Bericht fest, dass die Unsicherheiten im Gesamtstrahlungsantrieb aller wichtigen Klimakomponenten (also Treibhausgase, Aerosole, Änderungen der Erdoberfläche, sowie natürliche Quellen) von den grossen Unsicherheiten des Strahlungsantriebs der Aerosole dominiert werden. Dies ist überwiegend auf die unterschiedlichen zeitlichen und räumlichen Skalen aber auch auf die grosse Vielfalt in deren Zusammensetzung zurückzuführen. Im Allgemeinen sind die verschiedenen Aerosolprozesse noch wenig verstanden. Da Aerosole auch Wasser aufnehmen können, ist ihre Grösse und chemische Zusammensetzung abhängig von der relativen Luftfeuchte (RH). Dies hat wiederum einen direkten Einfluss auf die optischen Eigenschaften der Aerosole und damit auch auf ihren direkten Strahlungsantrieb.

Langzeitmessungen von optischen und mikrophysikalischen Aerosoleigenschaften werden aufgrund des Feuchteeffektes meist unter trockenen Bedingungen durchgeführt. Besonders der Lichtstreuoeffizient des Aerosols  $\sigma_{sp}(\lambda)$  als Funktion der Wellenlänge  $\lambda$  ist stark von der RH abhängig und wird daher bei Langzeitmessungen immer trocken gemessen. Die Abhängigkeit von  $\sigma_{sp}(\lambda)$  gegenüber RH ist jedoch wichtig, um den tatsächlichen Aussenwert zu bestimmen, der wiederum für eine genaue Berechnung des Strahlungsantriebes nötig ist. Zudem ist das Wissen über die RH-Abhängigkeit von  $\sigma_{sp}(\lambda)$  wichtig für den Vergleich von Fernerkundungsmethoden mit in-situ Messungen (Punktmessungen).

Der Feuchtefaktor der Lichtstreuung  $f(RH, \lambda)$  ist einer der Hauptgrössen bei der Bestimmung des RH-Einflusses auf den Streukoeffizienten. Er ist definiert als der Aerosolstreuoeffizient  $\sigma_{sp}(RH, \lambda)$  gemessen bei einer bestimmten Feuchte, dividiert durch den trockenen Aerosolstreuoeffizienten  $\sigma_{sp}(dry, \lambda)$ . Die Grösse von  $f(RH, \lambda)$  hängt hauptsächlich von der Grössenverteilung und der chemi-

schen Zusammensetzung des Aerosols ab.  $f(RH, \lambda)$  kann u.a. mit einem feuchtereguliertem Nephelometer gemessen oder auch mittels Mie-Theorie berechnet werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluss der relativen Feuchte auf die Lichtstreuung des Aerosols für Messungen an drei europäischen Standorten untersucht. Die Stationen wurden gemäss des Aerosoltyps ausgewählt, welcher dort überwiegend vorzufinden ist. Zuerst wurden Messungen vom Jungfraujoch, welches auf 3580 m (ü.d.M.) in den Schweizer Alpen liegt, analysiert. Dort wurde überwiegend Aerosol aus der freien Troposphäre und vereinzelt weittransportierter Wüstenstaub gemessen. In Ny-Ålesund, das auf Spitzbergen in der Arktis liegt, wurde hauptsächlich sehr sauberes, arktisches Aerosol und Seesalz beobachtet. In Cabauw, das in einer ländlichen Gegend in den Niederlanden liegt, wurde, während einer umfangreichen viermonatigen Messkampagne im Sommer und Herbst 2009, eine grosse Vielfalt verschiedenster Aerosoltypen gemessen. Diese reichten von sauberen Seesalz bis hin zu verschmutztem Aerosol, welches aus den verschiedensten Industrie- und Siedlungsgebieten bis nach Cabauw transportiert wurde.

Der gemessene Feuchtefaktor  $f(RH, \lambda)$  variierte an den drei Standorten zwischen ca. 1.3 und 6.6 (bei  $RH=85\%$  und  $\lambda = 550\text{ nm}$ ). Die kleinsten Werte von  $f(RH, \lambda)$  wurden bei fern-transportiertem Wüstenstaub am Jungfraujoch und bei stark verschmutzten Aerosol in Cabauw gemessen, während sauberes arktisches und reines Seesalz in Cabauw oder in Ny-Ålesund mit den höchsten Werten von  $f(RH, \lambda)$  ausgezeichnet war. Die relativen Beiträge aus den unterschiedlichen Moden der Grössenverteilung und ihre chemische Zusammensetzung bestimmten die Grösse von  $f(RH, \lambda)$ . Auf dem Jungfraujoch wurden Partikel mit Durchmesser grösser als ca.  $1\text{ }\mu\text{m}$  hauptsächlich durch nicht-hygrokopischen Mineralstaub bestimmt, während sie in Ny-Ålesund und Cabauw überwiegend aus sehr hygrokopischen Seesalz bestanden. Auf dem Jungfraujoch wurde kein Seesalz beobachtet und daher wurde auch keine Hysterese in den gemessenen Feuchtefaktoren beobachtet. Partikel kleiner als ca.  $1\text{ }\mu\text{m}$  waren entweder durch nicht-hygrokopischen Russ, schwach-hygrokopisches organisches Material oder hygrokopische anorganische Salze bestimmt. Durch die Nichtlinearität der Mie-Streuung kann es zu kompensierenden Effekten zwischen Grösse und chemischer Mischung kommen, was in Ny-Ålesund auch tatsächlich beobachtet wurde. Für eine genaue Vorhersage von  $f(RH, \lambda)$  ist deshalb die Kenntnis der Grössenverteilung und der chemischen Zusammensetzung unabdingbar.

Im Rahmen dieser Arbeit war es möglich, die in-situ gemessenen Extinktionskoeffizienten auf Ausenbedingungen zurückzurechnen und mit Messungen von zwei verschiedenen Fernerkundungsmethoden zu vergleichen. MAX-DOAS (multi axis differential absorption spectroscopy) und LIDAR (light detection and ranging) ermöglichen die Ableitung von Höhenprofilen des Aerosolextinktionskoeffizienten. Für den überwiegenden Teil des Messdaten zeigte sich ein systematischer Unterschied zwischen MAX-DOAS und den in-situ Messungen, während es nur bei geringer Grenzschichthöhe und geringer aerosoloptischer Tiefe zu einer Übereinstimmung kam. Der Vergleich von LIDAR und in-situ Daten ist komplizierter, da der Extinktionskoeffizient vom LIDAR erst ab einer gewissen Höhe abgeleitet werden kann. Allerdings konnte mit einer Extrapolationsmethode eine verbesserte Übereinstimmung zwischen LIDAR und in-situ Messungen im Vergleich zu MAX-DOAS erreicht werden.

Die hier durchgeführten Messungen wurden zudem mit Modelldaten verglichen. Es zeigte sich, dass die Messungen zu den Daten der OPAC Datenbank nicht übereinstimmten, was wahrscheinlich auf die implementierten Wachstumsfaktoren zurückzuführen ist.