

INAUGURAL - DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich - Mathematischen
Gesamtfakultät
der Ruprecht - Karls - Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Dipl.-Phys. Caroline Elisabeth Schaupp
aus Wadern

Tag der mündlichen Prüfung: 15.01.2014

**Untersuchungen zur Rolle von Bakterien und
Pollen als Wolkenkondensations- und Eiskeime in
troposphärischen Wolken**

Gutachter: Prof. Dr. Thomas Leisner
Prof. Dr. Corinna Hoose

für meine Familie

Das Nicht-Wahrnehmen von etwas beweist nicht
dessen Nicht-Existenz.

Dalai Lama XIV, *Das Auge der Weisheit*

Kurzbeschreibung

Untersuchungen zur Rolle von Bakterien und Pollen als Kondensations- und Eiskeime in troposphärischen Wolken

Die Hauptaufgabe der vorliegenden Arbeit lag in der Untersuchung der Rolle von Bakterien und Pollen als Wolkenkondensations- und Eiskeime unter kontrollierten und atmosphärisch relevanten Bedingungen im Labor. Über derartige Wolkenprozesse können biologische Aerosole auch den Strahlungshaushalt der Erdatmosphäre und damit das Klima der Erde beeinflussen.

Lebende Bakterien, deren Stamm aus Wolkenwasser und Gletschereis extrahiert wurde, lösten die Eisbildung im Temperaturbereich von 0 bis -10°C über Immersionsgefrieren und von -15 bis -25°C über Depositionsnukleation aus. Der maximale eisaktive Bakterienanteil lag bei etwa 1%. Alterung, Dunkelheit und Kälte hatten keinen Einfluss auf den Anteil der eisaktiven Zellen. Wolkenkondensation trat bei Wasserübersättigungen von 0,06 bis 0,07% ein.

Pollen erwiesen sich bei Temperaturen von -10 bis -25°C als gute Immersionseiskeime. Der maximale eisaktive Anteil von Birkenpollen lag bei etwa 70%, von Hasel- und Sonnenblumenpollen gefroren bis zu 53% beziehungsweise 60%.

Abstract

Importance of Bacteria and Pollen as Cloud Condensation Nuclei and Ice Nuclei in Tropospheric Clouds

This work aimed at determining the role of bacteria and pollen as cloud condensation and ice nuclei in the laboratory under controlled and realistic atmospheric conditions. By these microphysical processes, biological aerosols can impact on the radiation budget of the atmosphere and though on the climate of our planet.

Living bacterial cells isolated from cloud water and glacier melt water initiate ice formation in the immersion freezing mode in the temperature range from 0 to -10°C as well as in the deposition nucleation mode from -15 to -25°C . The maximum ice active fraction of bacteria was around 1%. Ageing, darkness and cold temperatures did not change the fraction of ice-active cells. Cloud condensation activation appeared at water supersaturation conditions between 0,06 und 0,07%.

Pollen acted as ice nuclei in the immersion freezing mode at temperatures between 0 to -10°C . Birch pollen reached maximum ice active fractions of 70%. Hazel and sunflower pollen froze at maximum values of 53% and 60%, respectively.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
I	Grundlagen und Versuchsaufbau	5
2	Mikrophysikalische Wolkenprozesse	7
2.1	Wolken in der Atmosphäre	7
2.2	Homogene und heterogene Nukleationsprozesse	9
2.2.1	Wolkenkondensation	10
2.2.2	Eisnukleation	11
2.3	Das atmosphärische Aerosol	14
3	Experimentelle Methoden	17
3.1	Die Versuchsanlage AIDA	17
3.1.1	Aufbau und Instrumentierung der Wolkenkammer	17
3.1.2	Ablauf eines Wolkenexperimentes	21
3.2	Der Aerosolbehälter APC	22
3.3	Ergänzende Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung des Bio-aerosols	23
II	Bakterien	29
4	Bakterien	31
4.1	Allgemeine Eigenschaften von Bakterien	31
4.2	Bakterien in der Atmosphäre	32
4.3	Die Proteinhypothese	35
4.4	Vorbereitung der Bakteriensuspension	37
5	Charakterisierung der Bakterien	41
5.1	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen	41
5.2	Anzahl-, Oberflächen- und Massenkonzentration	46
5.3	Bakterien als Wolkenkondensationskeime	54

6	Eisnukleationsexperimente mit Bakterien	57
6.1	Experimente mit frischen Bakterien	57
6.1.1	Eisnukleationsexperimente an der Wolkenkammer	57
6.1.2	Eisaktiver Partikelanteil	70
6.1.3	Messungen mit gröÙenselektierten Partikeln	76
6.1.4	Dichte der eisaktiven Oberflächenstellen	79
6.1.5	Heterogene Eisnukleationsrate	84
6.2	Experimente mit gealterten Bakterien	92
 III Pollen		99
7	Pollen	101
7.1	Allgemeine Eigenschaften von Pollen	101
7.2	Pollen in der Atmosphäre	103
7.3	Charakterisierung der Pollen	105
7.3.1	Verwendete Pollenarten	105
7.3.2	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen	107
8	Eisnukleationsexperimente mit Pollen	111
8.1	Experimente zum Immersionsgefrieren	111
8.2	Eisaktiver Partikelanteil	116
8.2.1	Bestimmung der Anzahlkonzentration	116
8.2.2	Bestimmung des eisaktiven Partikelanteils	121
8.3	Resultate der Eisnukleationsexperimente mit Birkenpollen	123
8.3.1	Eisaktiver Partikelanteil	123
8.3.2	Dichte der eisaktiven Oberflächenstellen	126
8.4	Resultate der Eisnukleationsexperimente mit anderen Pollenarten . .	127
 IV Zusammenfassung		131
9	Zusammenfassung	133
Anhang		137
A.1	Messergebnisse der PINC–Messungen	137
A.2	Herleitung der Sedimentationsgeschwindigkeit von Partikeln	139
Abkürzungsverzeichnis		141
Symbolverzeichnis		143
Literaturverzeichnis		151

KAPITEL 1

Einleitung

Etwa 60 % unserer Erde ist von Wolken bedeckt, die auf vielfältige Weise in die Strahlungs-, Energie- und Stoffflüsse der Erdatmosphäre eingreifen und dadurch auch das globale Klima und den hydrologischen Kreislauf beeinflussen [Lamb and Verlinde (2011); Seinfeld and Pandis (2006)]. Wolken entstehen hauptsächlich durch heterogene Wolkenkondensation und Eiskondensation an geeigneten Nukleationskeimen (Wolkenkondensationskeime und Eiskeime) [Lamb and Verlinde (2011)]. Nukleationskeime können sowohl anorganischen als auch organischen Ursprungs sein. Zu den anorganischen Nukleationskeimen zählen Mineralstäube, Meersalz, Vulkanasche und Ruß [Andreae and Rosenfeld (2008); Després et al. (2012)], organische werden unter anderem durch Pollen, Viren, Algen, Pilze, Pflanzenreste und Bakterien repräsentiert [Després et al. (2012)].

Bakterien als Eiskeime

Die Fähigkeit von Bakterien, das Gefrieren von Getreide beziehungsweise von frischen und verrottenden Pflanzenblättern bei Temperaturen unmittelbar unterhalb von 0° C auszulösen, wurde in den 70er Jahren von zwei unabhängigen Wissenschaftsgruppen beobachtet [Arny et al. (1976); Lindow et al. (1978); Maki et al. (1974); Vali et al. (1976)]. Das Auffinden von Bakterien in Wolkenwasser [Amato et al. (2007); Sattler et al. (2001)], Eisresiduen [Pratt et al. (2009)], Ozeanen [Morris et al. (2008)], in frisch gefallenem Schnee und in Regen [Christner et al. (2008a,b)] zeigt, dass Bakterien über die Wolken im Wasserkreislauf verankert sind [Morris et al. (2008)]. Noch ist jedoch unklar, in welchem Maße sie zur Eisbildung beitragen und ob sie eine entscheidende Rolle in der Niederschlagsbildung spielen.

In der Atmosphäre haben Partikel von der Größe von Bakterien (etwa 1 µm Durchmesser) lange Aufenthaltszeiten von mehreren Wochen und können mit den Luftströ-

mungen über weite Strecken transportiert werden. Die Lebensdauer von Aerosolpartikeln wird vor allem durch Wolkenprozesse wie Wolkenkondensation, Eiskondensation, nasse und trockene Deposition begrenzt. Bakterien verweilen bei Anwesenheit von Wolken kürzer in der Atmosphäre (3,4 Tage) als bei deren Abwesenheit (7,5 Tage). Die nasse Deposition über den Niederschlag von Regen, Schnee und Eis ist für Partikel der Bakteriengröße der effektivste Depositionsmechanismus. Die größte Wahrscheinlichkeit zur Abregnung besitzen jene Eiskondensationspartikel, die sich nahe 0°C bilden und dadurch die meiste Zeit für das Anwachsen zu großen Durchmessern bekommen [Möhler et al. (2007)]. Bakterien sind bei den niedrigsten Temperaturen unter 0°C eisaktiv und können dadurch den Niederschlag vor anderen Partikeln auslösen [Joly et al. (2013)].

Pollen als Eiskeime

Eine weitere Gruppe der biologischen Aerosole bilden die Pollen. Das besonders im Frühjahr durch den Wind freigesetzte männliche Saatgut verschiedenster Pflanzen kann bis in die obere Atmosphäre getragen werden.

Die Fähigkeit zur Eiskondensation könnte ein Schutzmechanismus der Pflanzen sein, um ihr Saatgut bei niedrigen Temperaturen vor der Zerstörung zu bewahren. Zu kühleren Jahreszeiten oder in kühleren Gebieten der Erde ausgeschüttete Pollen sind tiefen Temperaturen ausgesetzt. Extrazelluläres Gefrieren unter 0°C schützt das Innere vor Frostschäden und sichert das Überleben der Pollen [Diehl et al. (2002); Pummer et al. (2012); von Blohn et al. (2005)]. Des Weiteren kann das Gefrieren durch Makromoleküle auf der Pollenoberfläche verursacht werden [Pummer et al. (2012)].

Motivation und Ziel der Arbeit

Ausgehend von der entdeckten Nukleationsfähigkeit und dessen Bedeutung für die Wolkenbildung liegt die Hauptaufgabe der vorliegenden Arbeit in der Untersuchung der Wolkenkondensations- und Eiskeimfähigkeit von Bakterien und Pollen unter kontrollierten Laborbedingungen. Das bei einer simulierten Wolkenbildung entstehende Eis soll mit Hilfe zweier optischer Partikelzähler gemessen und daraus der eisaktive Partikelanteil und die Dichte der eisaktiven Oberflächenstellen bestimmt werden.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in zwei Schwerpunkte. Der erste Teil widmet sich den Untersuchungen von lebenden Bakterien aus Wolkenwasser und Gletschereis. Ihre Größen und Anzahlkonzentrationen werden ermittelt und ihre charakteristische

Zusammensetzung gezeigt. In der Wolkenkammer AIDA werden die Bakterien anschließend auf ihre Eiskeimfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen getestet und der eisaktive Partikelanteil bestimmt. Zudem wird die Dichte der eisaktiven Oberflächenstellen bestimmt. Des Weiteren werden Alterungseffekte untersucht. Im Rahmen der Arbeit können zum ersten Mal intakte Bakterien und kleine Partikel separat erforscht und ihre Eiskeimfähigkeit bestimmt werden.

Im zweiten Teil werden die in dieser Arbeit verwendeten Pollen vorgestellt und ihre Charakteristiken bezüglich Wasseraufnahme und Elementzusammensetzung gezeigt. Anschließend werden die Pollen unter realistischen atmosphärischen Bedingungen bei verschiedenen Temperaturen auf ihre Fähigkeit als Eiskeime hin untersucht. Aus der Anzahl des entstandenen Eises wird der eisaktive Partikelanteil sowie die Dichte der eisaktiven Oberflächenstellen bestimmt.

Teil I

Grundlagen und Versuchsaufbau

KAPITEL 2

Mikrophysikalische Wolkenprozesse

Wolken und Aerosole haben einen großen Einfluss auf den Strahlungshaushalt unserer Erde und greifen damit in ihr Klimasystem ein. Dieses Kapitel gibt einen kurzen Überblick über die Entstehungsprozesse von Wolken durch homogene und heterogene Eiskondensation sowie durch Wolkenkondensation. Des Weiteren werden die Eigenschaften und die Bedeutung von Aerosolen behandelt.

2.1 Wolken in der Atmosphäre

Fast zwei Drittel der Oberfläche unseres Planeten sind global gemittelt von einer Wolkenschicht bedeckt [ISCCP (2013); Lohmann and Feichter (2005); Seinfeld and Pandis (2006)]. Auf dem Weg durch die Atmosphäre tritt ein Großteil der einfallenden solaren Strahlung von der Sonne und der von der Erde emittierten thermischen Strahlung mit Wolken in Wechselwirkung. Durch die Einstellung des Strahlungsbeziehungsweise Energiegleichgewichtes sowie durch ihre Rolle im Wasserhaushalt beeinflussen Wolken neben anderen Faktoren maßgeblich das Klima unseres Planeten [Lamb and Verlinde (2011)].

Wolken stellen eine Mischung von mehreren Phasen dar, bestehend aus flüssigen, festen und gasförmigen Stoffen [Lamb and Verlinde (2011)]. Sie bilden sich unter anderem durch adiabatische Abkühlung von feuchten Luftpaketen beim Aufsteigen in der Atmosphäre. Die Temperatur der Luft sinkt aufgrund der Druckabnahme, gleichzeitig steigt die relative Feuchte an und der Wasserdampfpartialdruck verringert sich. Bei Überschreitung der Wassersättigung und kontinuierlichem Auftrieb kommt es zur Übersättigung der Luft und es kann Wolkenbildung eintreten [Lamb and Verlinde (2011)]. Der Flüssigwassergehalt von Wolken schwankt zwischen 0,05 und 3 g Wasser pro Kubikmeter Luft [Seinfeld and Pandis (2006)]. Die Wasserdampfübersättigung

in der Atmosphäre liegt gewöhnlich unter 1 % [Pruppacher and Klett (1997)]. Gemäß ihrer Zusammensetzung werden Wolken eingeteilt in warme Wolken, Misch- und Eiswolken (Zirren) [Lamb and Verlinde (2011); Seinfeld and Pandis (2006)]. Warme Wolken bestehen nur aus Tröpfchen. Sie existieren auch unterhalb von 0°C wobei ihr Erscheinen mit kälteren Wolkentemperaturen stark abnimmt. In Mischwolken, die im Temperaturbereich von 0 bis -40°C entstehen, koexistieren unterkühlte Tröpfchen und Eispartikel. Reine Eiswolken bilden sich vor allem, wenn die Luft auf unter -40°C abgekühlt ist [Pruppacher and Klett (1997); Seinfeld and Pandis (2006)].

Niederschlagsbildung über die Tröpfchenphase

Nach Überschreitung der Wassersättigung bilden sich in einem aufsteigenden Luftpaket Wolkentröpfchen durch Kondensation, die bei anhaltendem Auftrieb anwachsen [Lamb and Verlinde (2011)]. Die Radien von Wolkentröpfchen können von wenigen Mikrometern auf bis zu $50\ \mu\text{m}$ anwachsen, der mittlere Wert liegt zwischen 10 und $20\ \mu\text{m}$ [Lamb and Verlinde (2011); Seinfeld and Pandis (2006)]. In warmen Wolken ist für die Entstehung von Niederschlag ein Anwachsen der Tröpfchen zu größeren Regentropfenradien (ca. $1\ \text{mm}$) notwendig. Aufgrund von zu geringer Effizienz können diese Radien allein durch Kondensation nicht erreicht werden. Ein verstärktes Tropfenwachstum erfolgt mittels Kollision und Koaleszenz der Wolkentropfen. Stoßen zwei Tröpfchen zusammen, verschmelzen sie zu einem größeren Tröpfchen. Aufgrund von höheren Fallgeschwindigkeiten kollidieren und vereinigen sich diese beim Herabfallen in der Wolke mit weiteren kleineren Tröpfchen und sammeln sie auf. Die notwendige Relativbewegung für das Wachstum zwischen den Tropfen kann auch durch Turbulenzen bewirkt werden [Lamb and Verlinde (2011)]. Diese können aufgrund der höheren Trägheit großer Tropfen Kollisionen zwischen Tropfen unterschiedlicher Größe beschleunigen, die Tröpfchenkonzentration reicht von 10^7 bis $10^{11}\ \text{m}^{-3}$ [Möhler et al. (2007)]. Bei Erreichen eines ausreichend großen Durchmessers fallen die Wolkentröpfchen aus der Wolke und es entsteht Regen [Lamb and Verlinde (2011)].

Niederschlagsbildung über die Eisphase

In Mischwolken, wo Tröpfchen und Eis koexistieren, entsteht der Niederschlag in der Regel über die Eisphase. Der Durchmesser von Eiskristallen variiert über einen großen Bereich hinweg von wenigen Mikrometern bis zu einigen $100\ \mu\text{m}$ [Lynch et al.

(2002)]. Eine verstärkte Größenzunahme kleinerer Eispartikel zu Niederschlagspartikeln erfolgt mittels Anlagerung von Wasserdampf und Bereifungsprozesse. Da der Sättigungsdampfdruck über Eis niedriger ist als über unterkühltem Wasser der gleichen Temperatur, herrscht über den Eiskristallen eine höhere Übersättigung als über den Tröpfchen. Die wenigen vorhandenen Eiskristalle sammeln den Wasserdampf der Luft auf, welcher von den folglich verdunstenden Tröpfchen nachgeliefert wird solange sie noch vorhanden sind (Bergeron – Findeisen – Prozess) [Findeisen (1938); Lamb and Verlinde (2011)]. Die enthaltenen Eiskristalle wachsen auf Kosten der Tröpfchen an und reduzieren deren Volumen, wodurch unter Umständen die Umwandlung in eine reine Eiswolke erfolgen kann.

Des Weiteren sorgt der Hallett – Mossop – Prozess bei niedrigen Minusgraden für eine schnelle Vereisung einer Wolke. Im begrenzten Temperaturbereich zwischen -3 und -8°C können sich beim Kontakt von Eispartikeln mit unterkühlten Tröpfchen Eissplitter bilden und eine große Menge Sekundäreis erzeugen [Lamb and Verlinde (2011)]. Diese kleinen Eispartikel führen zu einer Erhöhung der Gesamteismenge und wachsen ebenfalls durch Anlagerung von Wasserdampf, die Eiskristallkonzentration reicht von 1 m^{-3} bis hin zu 10^6 m^{-3} [Möhler et al. (2007)].

Große Eiskristalle aus höheren Schichten sinken langsam Richtung Erdboden und gelangen in niedrigere Regionen innerhalb einer Wolke. Auf ihrem Weg kollidieren sie zum einen mit anderen Eiskristallen, es entstehen große Aggregate aus Eiskristallen (Schneeflocken). Zum anderen stoßen sie mit unterkühlten Wolkentröpfchen zusammen und es kommt zur Verreifung. Bei vielen Zusammenstößen bilden sich Graupel oder Hagel. Übersteigt die Fallgeschwindigkeit bei ausreichend großen Kristallen die Auftriebsgeschwindigkeit, fällt der Kristall aus der Wolke und kommt je nach Temperatur als Regen oder Schnee am Erdboden an [Lamb and Verlinde (2011)].

2.2 Homogene und heterogene Nukleationsprozesse

In der Atmosphäre beschreibt die Nukleation von Wasser einen Phasenwechsel zwischen den Aggregatzuständen des Wassers von Wasserdampf zu Wasser oder Eis beziehungsweise Wasser zu Eis. Das thermodynamische System befindet sich zuvor in einem metastabilen Zustand und wird dort von einer Barriere in der Aktivierungsenergie gehalten [Lamb and Verlinde (2011)].

2.2.1 Wolkenkondensation

Bei der homogenen Nukleation von reinem Wasserdampf führt der Zusammenschluss von vielen Wassermolekülen (Monomeren) unter Energieaufwand zur Bildung von Keimen der neuen, flüssigen Phase von Wasser. Überschreitet ein Keim einen kritischen Radius, wird die Energiebarriere überschritten und es bildet sich durch weitere Anlagerung von Monomeren unter Energiegewinn ein weiter wachsendes Wassertropfen. Für die Bildung der kritischen Keime sind bei einer Temperatur von 0°C Übersättigungen von über 340% nötig [Lamb and Verlinde (2011)].

In der Atmosphäre findet die Tropfenbildung ausschließlich an Kondensationskeimen (CN) statt, welche die Energiebarriere unter die der homogenen Nukleation erniedrigen [Lamb and Verlinde (2011)]. Atmosphärische Partikel werden als Wolkenkondensationskeime (CCN, cloud condensation nuclei) bezeichnet, wenn sie die Tropfenbildung bei in der Atmosphäre auftretenden Wasserübersättigungen auslösen [Pruppacher and Klett (1997)]. Im Normalfall findet die Wolkenkondensation bei Wasserübersättigungen von etwa 0,1% statt [Lamb and Verlinde (2011)]. Insbesondere ermöglichen CCN die Bildung von Wasserwolken, in denen sich alle Tropfen innerhalb von wenigen Metern an der scharfen Wolkenbasisschwelle bilden [Möhler et al. (2007)]. Die Anzahlkonzentration der CCN kann über Ozeanen bis zu einigen 100 cm^{-3} und über Kontinenten bis zu einigen 1000 cm^{-3} betragen, wobei sie vor allem in der Nähe von starken Aerosolquellen wie zum Beispiel Waldbränden, Vulkanausbrüchen oder Industriegebieten auch noch deutlich höher sein kann [Pruppacher and Klett (1997)].

Die Aktivität eines Partikels als CCN hängt von seiner Größe, seiner Hygroskopizität, seiner Elementzusammensetzung und seiner Oberflächeneigenschaften ab und lässt sich mit Hilfe der Köhlertheorie theoretisch beschreiben [Ariya et al. (2009); Després et al. (2012); Möhler et al. (2007); Pruppacher and Klett (1997)]. Die Köhlergleichung veranschaulicht die Abhängigkeit des Sättigungsdampfdrucks vom Durchmesser und vom löslichen Massenanteil [Möhler et al. (2007)]. Dabei konkurriert der Krümmungseffekt mit dem Lösungseffekt [Lamb and Verlinde (2011)]. Ersterer sorgt für eine Erhöhung der relativen Feuchte (Kelvineffekt), letzterer für eine Erniedrigung (Raoulteffekt) [Möhler et al. (2007)]. CCN aktivieren zu Wolkentropfen, wenn sie durch Erreichen der kritischen Übersättigung über den entsprechenden kritischen Radius hinaus anwachsen können [Lamb and Verlinde (2011)].

Die effektivsten CCN aktivieren bereits bei sehr geringen Übersättigungen und bestehen aus löslichen Substanzen [Lamb and Verlinde (2011); Möhler et al. (2007)].

Kleine Partikel benötigen zur Nukleation höhere Übersättigungen als große, woraus sich aus der maximalen atmosphärischen Übersättigung (10 %) ein minimaler Radius der CCN von $0,01\ \mu\text{m}$ ableiten lässt [Lamb and Verlinde (2011)].

Nach der Aktivierung wachsen die Tröpfchen durch Wasserdampfdeposition kontinuierlich zu größeren Durchmessern an, begrenzen dadurch den weiteren Anstieg der Übersättigung und verhindern so die Aktivierung weiterer Partikel. Jene CCN, die bei der niedrigsten Übersättigung aktivieren, spielen aus diesem Grund bei der Wolkenbildung die wichtigste Rolle. Zu ihnen zählen unter anderem auch Bakterien und Pollen [Möhler et al. (2007)].

2.2.2 Eiskristallisation

Homogene Eiskristallisation

Bei der homogenen Eiskristallisation werden reine Wasser- oder Lösungströpfchen ohne Unterstützung von heterogenen Eiskeimen auf diese Weise durch spontanes Gefrieren in Eiskristalle umgewandelt [Andreae and Rosenfeld (2008)]. Dafür sind hohe Eisübersättigungen von mehr als 140 % sowie Temperaturen unter -38°C notwendig [Heymsfield and Miloshevich (1993); Jensen et al. (2005); Koop et al. (2000); Kärcher and Lohmann (2003); Lamb and Verlinde (2011); Lohmann and Kärcher (2002)]. Größere Tropfen gefrieren früher als kleinere Tropfen, da die homogene Gefrierwahrscheinlichkeit pro Einheitsvolumen und -zeit den Prozess leitet. Die homogene Eiskristallisation wird willkürlich in der vorhandenen Flüssigkeit ausgelöst [Lamb and Verlinde (2011)].

Die homogene Eiskristallisation von unterkühltem Wasser zu festem Eis wird durch den Zusammenschluss von wenigen Molekülen zu einem Keim und somit der Übergang in die feste Phase von Wasser eingeleitet. In einem unterkühlten Tröpfchen sinkt mit abnehmender Temperatur die relative Bewegung der Wassermoleküle zueinander. Das erlaubt immer mehr einzelnen Wassermolekülen die Grenzfläche zwischen flüssiger und fester Phase zu überwinden und in das energetisch günstigere Eisgitter einzutreten [Lamb and Verlinde (2011)]. Überschreitet der Keim eine kritische Größe, kann er zum Eiskeim anwachsen.

Heterogene Eiskristallisation

Die heterogenen Bildungsmechanismen von Eiskristallen sind vielfältig. Bei unterkühlten Wolkentröpfchen kann bei Temperaturen weit über -38°C ein Übergang in die Eisphase durch heterogene Eiskristallisation unter Mitwirkung von festen unlöslichen

Partikeln erfolgen [Andreae and Rosenfeld (2008); Pruppacher and Klett (1997)]. Der Zusammenschluss von unterkühlten Wassermolekülen auf der Partikeloberfläche führt zur Bildung eines Eiskristalls. Das Partikel fungiert selbst als Eiskeim für die Eisbildung. Eiskeime (IN, ice nuclei) sind Partikel, die als Keim für die Entstehung von Eiskristallen in der Atmosphäre dienen und welche die Eisbildung bei Temperaturen oberhalb der homogenen Gefriertemperatur auslösen [Pruppacher and Klett (1997)]. Dabei ist die Temperatur abhängig vom Material des Eiskeims.

Die heterogene Eisnukleation erfolgt entweder aus der flüssigen oder aus der Dampfphase und weist vier grundlegende Arten auf: Depositionsnukleation, Immersionsgefrieren, Kondensationsgefrieren und Kontaktgefrieren [Vali (1995)]. Die Depositionsnukleation setzt voraus, dass die Umgebungsluft bei Temperaturen unter 0°C bezüglich Eis übersättigt ist [Vali (1995)]. Der Wasserdampf lagert sich direkt aus der Dampfphase an der Oberfläche eines trockenen Eiskeims an und gefriert bei ausreichend tiefen Temperaturen [Després et al. (2012); Pruppacher and Klett (1997)]. Der entstehende Eiskristall wächst folglich ohne Beteiligung flüssiger Bestandteile. Beim Immersionsgefrieren wird der Eiskeim zunächst in einem unterkühlten oder nicht unterkühlten Tröpfchen suspendiert. Sinkt die Temperatur ab und wird daher das Tröpfchen unterkühlt, kann das Gefrieren durch das Partikel bei ausreichend niedriger Wasserübersättigung und Temperatur zu einem späteren Zeitpunkt nachträglich ausgelöst werden [Pruppacher and Klett (1997); Vali (1995)].

Sobald die Luft Wassersättigung erreicht und überschritten hat kann unter 0°C Kondensationsgefrieren eintreten [Pruppacher and Klett (1997); Vali (1995)]. Hierbei kondensiert Wasserdampf auf einem als Kondensationskern fungierenden festen Aerosolpartikel und es bildet sich ein Tropfen. Dieser gefriert unmittelbar noch während der Kondensationsphase, da dasselbe Partikel den Gefrierprozess einleitet [Pruppacher and Klett (1997); Vali (1995)]. Das Kondensationsgefrieren kann als Spezialfall des Immersionsgefrierens betrachtet werden.

Kontaktgefrieren tritt auf, wenn die Eisphase direkt beim Kontakt eines festen Partikels mit der Oberfläche eines unterkühlten Tröpfchens entsteht [Pruppacher and Klett (1997); Vali (1995)]. Tröpfchen und Eiskeim kollidieren und das Partikel gefriert als Folge des Zusammenstoßes.

Die Anzahlkonzentration der Eiskeime in der Atmosphäre ist mit $0,01\text{ cm}^{-3}$ sehr gering [Andreae and Rosenfeld (2008); DeMott et al. (2010)]. Unter 10^6 atmosphärischen Partikeln befindet sich nur 1 Eiskeim pro Liter Luft. Eiswolken besitzen keine scharfe Basisschwelle wie Wasserwolken, da Eiskeime bei ganz unterschiedlichen Temperaturen und relativen Feuchten aktiv sind [Andreae and Rosenfeld (2008);

Pruppacher and Klett (1997)]. Die Durchmesser von Eiskeimen reichen von 0,1 bis 15 μm [Pruppacher and Klett (1997)].

Der Eisbildungsprozess ist ein selektiver Vorgang und nur wenige atmosphärische Partikel besitzen passende Eigenschaften und Zusammensetzungen, um effizient als solche fungieren zu können [Pruppacher and Klett (1997)]. Eiskeime sind in der Regel fest und unlöslich [Lamb and Verlinde (2011)]. Hypothetisch sollten ihre Moleküle auf der Oberfläche eine kristalline Anordnung besitzen, die der hexagonalen Kristallstruktur von Eis so ähnlich wie möglich ist [Lamb and Verlinde (2011); Pruppacher and Klett (1997)]. Dazu zählen insbesondere auch vergleichbare Wasserstoffbindungen, welche die Eisstruktur erhalten [Pruppacher and Klett (1997)].

Die heterogene Eisnukleation spielt sich an der Oberfläche eines Eiskeims ab [Lamb and Verlinde (2011)]. Allerdings startet die Keimbildung nicht auf der gesamten Partikeloberfläche sondern findet an bestimmten Nukleationsstellen, den aktiven Oberflächenstellen (AS; active surface site) statt [Pummer et al. (2012); Vali (1995)]. Zu ihnen zählen topographische Eigenschaften wie Spalten, Stufen, Risse, Hohlräume und Ecken, aber auch chemische Verunreinigungen [Hoose and Möhler (2012); Möhler et al. (2007); Pruppacher and Klett (1997)]. Eiskristalle wachsen vermutlich an diesen Oberflächenmerkmalen, welche somit das Nukleationsverhalten von Partikeln bestimmen können [Hoose and Möhler (2012); Pruppacher and Klett (1997)]. Ein Partikel besitzt eine bestimmte Anzahl aktiver Oberflächenstellen von unterschiedlicher Beschaffenheit, welche jeweils bei einer bestimmten Temperatur die Eisbildung auslösen. Mit sinkender Temperatur werden zunehmend mehr dieser Oberflächenstellen aktiviert [Pruppacher and Klett (1997)]. Je größer die Oberfläche eines Partikels ist, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teil seiner Oberflächenstrukturen die geforderten Eigenschaften erfüllt [Hoose and Möhler (2012)]. Eiskeime müssen eine bestimmte Größe besitzen, um aktiviert werden zu können [Pruppacher and Klett (1997)].

Die heterogene Eisnukleation lässt sich häufig immer wieder bei derselben Temperatur auslösen [Möhler et al. (2007)]. Zu den aktivsten Eiskeimen, also jenen die bei der höchsten Temperatur unter 0°C den Nukleationsprozess einleiten, zählen vor allem Partikel biologischen Ursprungs [Després et al. (2012)]. Insbesondere Bakterien können bereits ab -2°C Eis bilden [Maki et al. (1974)]. Pratt et al. (2009) analysierten die Zusammensetzung einzelner Eiskristallresiduen, die in hohen Wolken über Wyoming gesammelt wurden. Sie wiesen hauptsächlich Signaturen von Mineralstaub (50 %) und biologischen Partikeln (33 %) auf [Pratt et al. (2009)]. Zu den eisaktivsten Partikeln zählen unter anderem diverse Stäube aus Wüstenregionen, primäre und

sekundäre biologische Partikel sowie anthropogene Partikel [Andreae and Rosenfeld (2008); Field et al. (2006); Möhler et al. (2007, 2006, 2008b)].

2.3 Das atmosphärische Aerosol

Obwohl der Begriff Aerosol definiert ist als Gemisch feinsten fester oder flüssiger Partikel in einem Trägergas [Després et al. (2012); Fuzzi et al. (2006); Pöschl (2005)] beschränkt sich der Aerosolbegriff in der Atmosphärenphysik häufig nur auf die partikelförmige Komponente [Pöschl (2005); Seinfeld and Pandis (2006)]. Durch ihren Einfluss auf die Wolken- und Niederschlagsbildung sind atmosphärische Aerosole für das globale Klima, den Wasserkreislauf und atmosphärische chemische Reaktionen von großer Bedeutung [Möhler et al. (2007)].

Die aus natürlichen Quellen (zum Beispiel Staub, Seesalz, Pflanzen, Vulkane) direkt in die Atmosphäre emittierten Primär- und durch Umwandlungsprozesse entstandenen Sekundäraerosole decken einen ausgedehnten Größenbereich ab, ihre Durchmesser erstrecken sich von 1 nm bis 100 μm [Després et al. (2012); Pöschl (2005); Seinfeld and Pandis (2006)]. Die Anzahlkonzentration der Partikel in der Atmosphäre hängt stark von der geographischen Lage auf der Erde und der Jahreszeit ab und kann in stark verschmutzter Luft Spitzenwerte von bis zu 10^8 cm^{-3} erreichen. In der Regel schwanken die Werte zwischen einigen Hundert (Meeresluft) und einigen Tausend (Stadtluft) Partikeln pro cm^3 [Seinfeld and Pandis (2006)].

Bezüglich der Partikelabscheidung am Erdboden unterscheidet man im Wesentlichen zwischen zwei Mechanismen. Die nasse Deposition läuft unter Mitwirkung von Wasser ab. Wachsen an Kondensationskeimen entstandene Wolkentröpfchen bis zur Größe von Regentropfen an, fallen diese zur Erdoberfläche und das Aerosol regnet aus. Bei der trockenen Deposition setzen sich die Partikel dagegen ohne Mitwirkung von Wasser direkt auf der Oberfläche ab [Seinfeld and Pandis (2006)].

Das atmosphärische Aerosol nimmt aufgrund seiner optischen Eigenschaften erheblichen Einfluss auf den Strahlungshaushalt der Erde und greift damit in das Klimasystem ein [Després et al. (2012)]. Der direkte Strahlungsantrieb wird vonseiten der Aerosole durch Absorption, Streuung und Emission von solarer und terrestrischer Strahlung beeinflusst. Die Ursache des indirekten Strahlungsantriebes liegt in der Änderung der Wolkenalbedo aufgrund der Wolkenkondensations- und Eiskeimfähigkeit der Aerosolpartikel [Lohmann and Feichter (2005)].

Eine Gruppe der Aerosole bilden die primären biologischen Aerosolpartikel (PBAP, Primary Biological Aerosol Particles). Sie stammen von lebenden und toten Organis-

men und beinhalten sowohl unversehrtes biologisches Material als auch Bruchstücke davon [Després et al. (2012); Matthias-Maser and Jaenicke (1995); Morris et al. (2011)]. Zu ihnen gehören unter anderem Pollen, Pilzsporen, Bakterien, Viren, Insekten, Tierhaare, Algen, Pflanzenbruchstücke und Urtierchen [Baron and Willeke (2001); Diehl et al. (2001)]. Hauptquellen der PBAP sind die Wüsten, die Ozeane und die Biosphäre [Morris et al. (2011)], sie bewohnen zumeist Pflanzen, das Erdreich, Gesteinsoberflächen und Meere [Després et al. (2012); Jaenicke et al. (2007)]. Biologische Aerosole bilden 25 % des gesamten atmosphärischen Aerosols und stellen einen der Hauptbestandteile dar [Jaenicke (2005); Jaenicke et al. (2007)]. In Eisresidualpartikeln sind sie mit 33 % vertreten und repräsentieren nach den Mineralstäuben die am häufigsten vorkommenden Residualpartikel in der Atmosphäre [Pratt et al. (2009)].

Im Rahmen der Arbeit liegt der Schwerpunkt auf der Untersuchung der eisbildenden Eigenschaften von Bakterien und Pollen.

KAPITEL 3

Experimentelle Methoden

Das folgende Kapitel stellt die Untersuchungsmethoden zur Messung der eiskeimbildenden Eigenschaften der verwendeten Bioaerosole vor.

3.1 Die Versuchsanlage AIDA

3.1.1 Aufbau und Instrumentierung der Wolkenkammer

Die Experimente zur Charakterisierung der biologischen Aerosole wurden an der Aerosol- und Wolkensimulationskammer AIDA (Aerosol Interactions and Dynamics in the Atmosphere) des Karlsruher Institut für Technologie (KIT) durchgeführt, mit der Tröpfchen- und Eiswolken unter realistischen atmosphärischen Bedingungen erzeugt und beobachtet werden können. Sie bietet die Möglichkeit, mikrophysikalische Wolkenprozesse im Labor zu untersuchen, insbesondere die heterogene Eisnukleation von Mineralstaub, Ruß, organischen und biologischen Partikeln. Mikrophysikalische Wolkenprozesse haben einen entscheidenden Einfluss auf die Lebenszyklen von Wolken, die Bildung von Niederschlag und das Klima.

Die Wolkenkammer AIDA steht in einer Experimentierhalle des KIT [Möhler et al. (2008a, 2005, 2003); Wagner et al. (2006)]. Der zylindrische Versuchsbehälter aus Aluminium hat eine Wandstärke von 20 mm und ein Volumen von $84,3 \text{ m}^3$. Er befindet sich im Innern eines klimatisierten Isoliergehäuses aus 200 mm dickem Polyurethanschaum. Zur Kühlung beziehungsweise Erwärmung des Behälters zirkuliert Luft im Zwischenraum von Behälter und Isoliergehäuse. Es können räumlich und zeitlich homogene Temperaturverteilungen zwischen 60 und -90° C realisiert werden. Durch Kühlaggregate wird die Kammer auf bis zu -35° C abgekühlt. Eine weitere Abkühlung auf -90° C kann durch Verdampfen von flüssigem Stickstoff in den Wärmetauschern

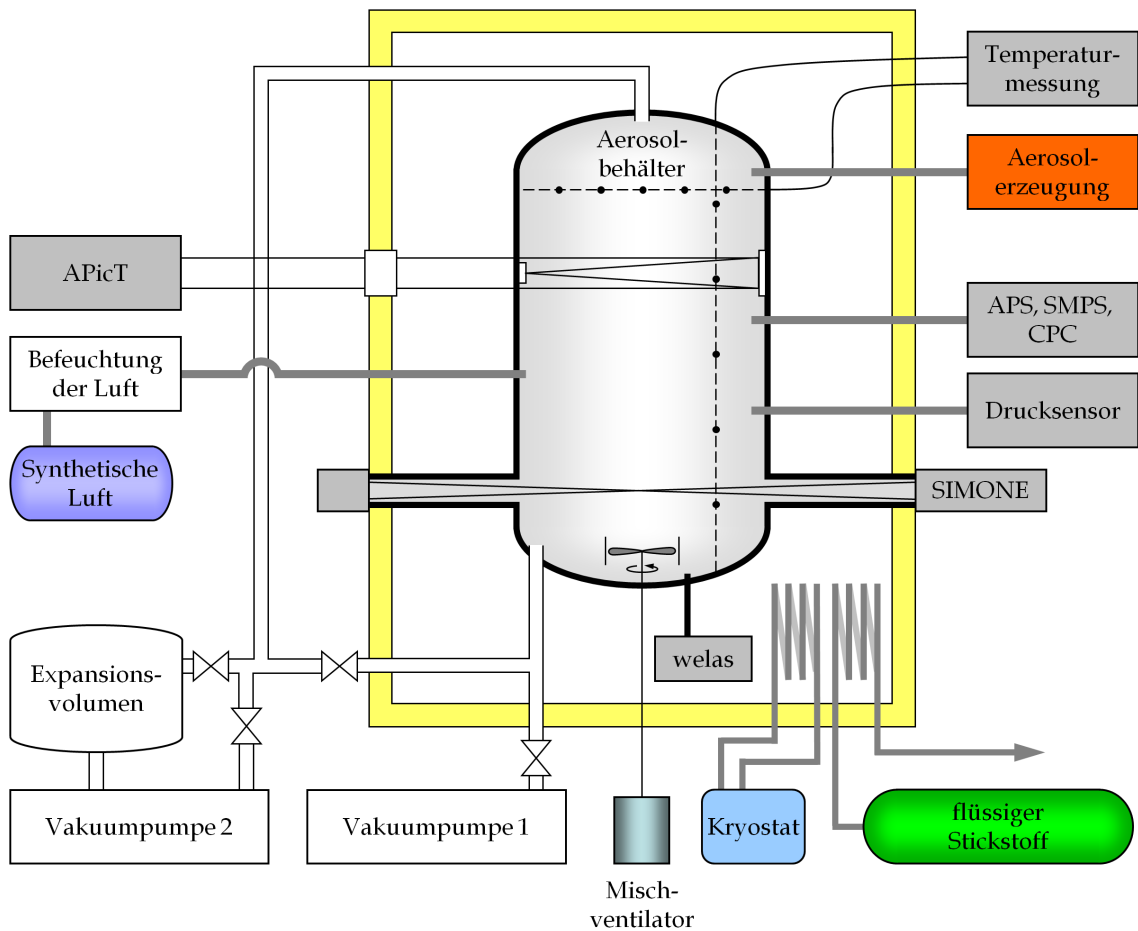


Abb. 3.1: Teil der Standardinstrumentierung der Wolkenkammer AIDA.

erreicht werden. Die gesamte Anlage lässt sich mit einer Rate von bis zu 5 K h^{-1} abkühlen oder erwärmen. Der Druck in der vorgekühlten Kammer lässt sich zur Reinigung durch zwei starke Vakuumpumpen kontinuierlich auf bis zu $0,1 \text{ hPa}$ absenken. Durch das Pumpen mit unterschiedlichen Pumpraten kann das Luftvolumen in der Kammer mit Kühlraten von etwa $0,1$ bis 6 K min^{-1} adiabatisch abgekühlt werden. Dies simuliert die Temperatur- und Druckverhältnisse, die ein aufsteigendes Luftpaket in der Troposphäre erfährt. Eine weitgehend homogene Durchmischung von Partikel und Gas wird durch einen Mischventilator mit regelbarer Drehzahl im unteren Teil des Behälters gewährleistet. Die Gastemperatur im Innern der Kammer wird durch zehn Thermoelemente gemessen, die in äquidistanten Abständen an einem vertikal verlaufenden Draht nahe der Kammerachse und einem horizontalen Draht im oberen Kammervolumen befestigt sind. Ein Drucksensor misst den aktuellen Druck im Behälter.

Die AIDA – Versuchsanlage ist mit zahlreichen Sensoren und Instrumenten für die Messung von thermodynamischen Parametern, Spurengasen, Aerosolen, Tröpfchen und Eispartikeln ausgestattet (siehe Abbildung 3.1) [Benz et al. (2005)]. Im Folgenden werden die für die Arbeit verwendeten Messinstrumente vorgestellt.

APicT

Die Wasserdampfkonzentration wird mittels eines Absorptionsspektrometers (APicT) bestimmt, welches die charakteristischen Absorptionslinien von Wasserdampf mittels eines Nah – Infrarot – Diodenlasers misst [Ebert et al. (2005); Skrotzki (2012)]. Die Absorptionslinien entstehen durch Vibrations – Rotations – Übergänge des Wassermoleküls. Mittels einer Mehrfachreflexionszelle (White – Zelle) mit einer Absorptionslänge von bis zu 280 m wird eine hohe Empfindlichkeit und Messgenauigkeit erreicht.

CPC, DMA, SMPS und APS

Für die Messung von Aerosolkonzentration und Größenverteilung stehen mehrere kommerzielle Messgeräte der Firma *TSI* zur Verfügung. Ein Kondensationspartikelzähler (CPC, Condensation Particle Counter) vom Typ CPC 3776 detektiert die Anzahlkonzentration der Partikel. Die Partikel werden vor der Messung durch Kondensation von Butanol oder Wasserdampf zur leichteren Detektion vergrößert. Anschließend werden sie durch einen Laserstrahl erfasst und gezählt. Um zusätzlich Informationen über die Größe der Partikel zu erhalten, wird der Kondensationspartikelzähler häufig gemeinsam mit einem differentiellen Mobilitätsanalysator (DMA, Differential Mobility Analyser) betrieben [Baron and Willeke (2001)]. Ein DMA selektiert mit Hilfe eines elektrischen Feldes Partikel nach ihrer elektrischen Mobilität und damit indirekt nach ihrer Größe. Die elektrische Mobilität wird von den Partikeleigenschaften und der elektrischen Feldstärke bestimmt. Die Selektion hängt mit den geometrischen Abmessungen des Analysators und dem Gasfluss zusammen. Die Partikel, die vor der Messung durch eine Quelle aus radioaktivem Krypton – 85 ionisiert werden, durchströmen einen zylindrischen Kondensator. Durch Anlegen einer Spannung driften die Partikel entsprechend ihrer Mobilität zur jeweiligen Elektrode. Die Partikel, die einen schmalen Ringspalt in der Innenelektrode passieren, werden mittels eines CPC gezählt und stehen zur weiteren Analyse zur Verfügung. Durch kontinuierliche Erhöhung der angelegten Spannung lässt sich die gesamte Verteilung der elektrischen Mobilität des Aerosols aufzeichnen. Die Kombination aus

DMA und CPC wird auch elektrischer Mobilitätsanalysator oder SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) genannt und misst die Größenverteilung von Aerosolen mit Durchmessern bis $0,5\ \mu\text{m}$ [Baron and Willeke (2001); Hinds (1999)].

Informationen über größere Partikel liefert das aerodynamische Partikelspektrometer (APS, Aerodynamic Particle Sizer) von der Firma *TSI*. Das Spektrometer misst die Anzahlkonzentration von Aerosolpartikeln mit aerodynamischen Partikeldurchmessern im Bereich von $0,8$ bis $20\ \mu\text{m}$. Die Partikel werden durch eine Düse geleitet und auf eine spezifische Geschwindigkeit beschleunigt, die von der Trägheit und dem Strömungswiderstand der Partikel abhängig ist. Diese Geschwindigkeit wird anschließend mittels zweier paralleler Laserstrahlen gemessen, die die Partikel durchfliegen [Baron and Willeke (2001)].

SIMONE

Durch Messungen der Lichtstreuung und der Depolarisation mit Hilfe des Aufbaus SIMONE lässt sich das Wachstum von Tröpfchen und Eiskristallen detektieren [Schnaiter et al. (2007, 2012)]. SIMONE arbeitet mit einem Dauerstrich-Halbleiterlaser (Emissionswellenlänge $\lambda = 488\ \text{nm}$). Dieser erzeugt einen polarisierten und gebündelten Lichtstrahl, der die Wolkenkammer horizontal durchläuft. Die Polarisationsrichtung des Laserstrahls lässt sich mit einem Polarisationsdreher aus Flüssigkristall beliebig verändern. Üblicherweise ist er entweder parallel oder senkrecht zur Streuebene angeordnet, welche durch den Laserstrahl und zwei Detektoren festgelegt ist. Die in Winkeln von 2° und 178° angeordneten Detektoren stehen sich gegenüber. Sie bestehen aus Teleskopoptiken und detektieren das gestreute Licht aus der Kammermitte. Das bei 178° zurückgestreute Licht wird durch ein Glan-Taylor-Prisma in seine parallele und senkrechte Komponente bezüglich der einfallenden Laserpolarisation zerlegt. Die zugehörigen Intensitätskomponenten I_{par} und I_{per} werden durch zwei Photomultiplier detektiert. Die Intensität I_v des vorwärts gestreuten Lichtes in den bei 2° angeordneten Detektor wird ohne Prisma auf dieselbe Weise detektiert [Schnaiter et al. (2007, 2012)].

welas

Das optische Streulichtspektrometer *welas* (*welas*®, Weißlichtaerosolspektrometer) von der Firma *Palas*® GmbH misst die Größenverteilung und Anzahlkonzentration von Wolkentropfen und Eiskristallen während eines Experimentes. In der vorliegenden Arbeit werden zwei Spektrometer mit unterschiedlichem Messbereich genutzt,

die jeweils aus einem *welas*-Sensor und einer Steuereinheit *welas2000* bestehen. Während sich die beiden Sensoren im gekühlten Bereich befinden, stehen die Steuereinheiten außerhalb der Kammer. Das Messprinzip des *welas*-Sensors basiert auf der Analyse des Streulichtes am Einzelpartikel (Lorentz-Mie-Theorie). Dadurch werden Partikelanzahl und Partikelgröße zeitgleich und unabhängig voneinander bestimmt [Palas (2008)]. Als Weißlichtquelle dient eine in der Steuereinheit integrierte 35 W Xenon-Bogenlampe, die über einen Lichtwellenleiter mit dem Sensor verbunden ist. Letzterer ist eigentlich für hohe Temperaturen entwickelt und ausgelegt, wurde aber für Temperaturen im Bereich von -90°C bis 70°C erfolgreich getestet und ist damit für Experimente an der Kammer geeignet. Das Detektionsvolumen befindet sich im Innern einer im Sensor integrierten druckfesten Küvette, die vom Probenahmestrom durchströmt wird. Dadurch ist gewährleistet, dass auch Messungen bei Unterdruck möglich sind. Die Weißlichtquelle beleuchtet das Detektionsvolumen senkrecht zum Partikelstrahl und ein Photomultiplier detektiert das um einen 90° -Winkel gestreute Licht. Durch die Anordnung zweier T-Blenden vor Beleuchtungs- und Empfangsquelle entsteht ein optisch abgegrenztes dreidimensionales Messvolumen aus zwei unterschiedlich großen Quadern, das mit Weißlicht homogen ausgeleuchtet ist. Nur wenn ein Partikel beide Volumina durchfliegt, wird es gezählt. Wird nur das obere Volumen durchquert, wird der Messwert verworfen. Durch diese Methode lassen sich Partikelgröße und -anzahl auch in höheren Konzentrationen praktisch ohne Randzonenfehler bestimmen. Die Partikelgröße ergibt sich aus der Intensität des Streulichtimpulses, die Partikelkonzentration aus der Anzahl der Streulichtimpulse pro Zeiteinheit.

Die beiden Sensoren sind zur Detektion von Wassertropfen mit Brechungsindex 1,33 im Größenbereich von $0,7$ bis $46\ \mu\text{m}$ (*welas1*) sowie von 5 bis $240\ \mu\text{m}$ (*welas2*) ausgelegt. Eine Eigenschaft des *welas* besteht in einer ungenauen Einordnung der asphärischen Eiskristalle in die richtige Größenklasse. Deren optische Größe hängt im Gegensatz zu sphärischen Tröpfchen auch von ihrer Form und Orientierung im Messvolumen ab.

3.1.2 Ablauf eines Wolkenexperimentes

Vor der Durchführung eines Eiskondensationsexperimentes muss der Aerosolbehälter zuerst gereinigt und von Verunreinigungen befreit werden. Dies geschieht durch mehrfaches Spülen mit trockener und partikelfreier synthetischer Luft. Die Konzentration des Hintergrundaerosols sinkt dadurch typischerweise unter $0,1$ Partikel

pro cm^3 . Anschließend wird eine genau definierte Menge destillierten Wasserdampfes in die AIDA geleitet und die Kammer auf die gewünschte Starttemperatur abgekühlt. Auf der Innenwand des Expansionsbehälters kommt es zur Bildung einer dünnen Eisschicht sobald der Wasserdampf die Frostpunktttemperatur erreicht, was zu einer relativen Eisfeuchte von nahezu 100 % führt. Tatsächlich liegt die Eisfeuchte etwas unterhalb der Sättigung. Interne Wärmequellen (Mischventilator, beheizte Probenahmeleitungen) erzeugen eine Temperaturdifferenz zwischen dem Kammervolumen und der Behälterwand und verursachen dadurch eine relative Feuchte unter 100 % [Möhler et al. (2003)].

Die Kammer ist nun bereit für ein Experiment und das Aerosol kann mittels Aerosolgenerator oder Einspritzdüse erzeugt und eingelassen werden. Die beiden Vakuumpumpen senken anschließend den Druck im Behälter von Umgebungsdruck auf den gewünschten Enddruck ab. Aufgrund der Druckreduzierung sinkt die Gastemperatur ab, gleichzeitig steigt die relative Feuchte (RH) bezüglich Wasser und Eis an. Zu Beginn einer Expansion können Kühlraten von bis zu 5 K min^{-1} erreicht werden [Benz et al. (2005); Möhler et al. (2006)]. Die Temperatur der Wände bleibt im weiteren Experimentverlauf aufgrund ihrer hohen Wärmekapazität nahezu unverändert, was zu einem kontinuierlich zunehmenden Wärmefluss von der Behälterwand ins Innere führt. Folglich kommt es zu einer kontinuierlichen Abnahme der Kühlrate. Nach Beendigung des Pumpvorgangs steigt die Gastemperatur wieder auf den Wert der Wandtemperatur an [Möhler et al. (2005)].

3.2 Der Aerosolbehälter APC

Für eine gute Charakterisierung der biologischen Aerosole sind hohe Aerosolkonzentrationen von Vorteil. Zur Erzeugung dieser hohen Konzentrationen wurde die kleinere Vorbereitungs- und Charakterisierungskammer APC (Aerosol Preparation and Characterisation chamber) für ergänzende Versuche genutzt.

Die Charakterisierungskammer APC steht neben der Wolkenkammer AIDA außerhalb des Isoliergehäuses in der Experimentierhalle des Forschungszentrums [Cziczo et al. (2009); Jones et al. (2011); Kanji et al. (2011); Möhler et al. (2008a)]. Der zylindrische Edelstahlbehälter umfasst ein Volumen von $3,7 \text{ m}^3$ und ist somit deutlich kleiner als die Wolkenkammer. Dadurch lassen sich Konzentrationen von bis zu 10^5 Partikeln pro cm^3 erzeugen. Der APC-Behälter kann nicht gekühlt werden und wird deshalb nur bei Raumtemperatur betrieben. Thermoelemente und ein Drucksensor zeichnen durchgehend die Gastemperatur und den aktuellen Druck in der Kammer

auf. Die Kammer lässt sich durch eine Vakuumpumpe kontinuierlich auf bis zu 1 hPa evakuieren. Anschließend wird sie mit partikelfreier synthetischer Luft aufgefüllt und das Aerosol kann mittels Aerosolgenerator oder Einspritzdüse erzeugt und eingelassen werden. Ein Mischventilator mit regelbarer Drehzahl im oberen Teil des Behälters sorgt für eine gute Durchmischung von Partikeln und Gas. Die APC-Kammer ist mit der Wolkenkammer AIDA über eine Edelstahlleitung verbunden, über die das Aerosol von der APC- in die AIDA-Kammer übergeleitet werden kann.

Die APC-Kammer ist mit Instrumenten für die Messung der Aerosolkonzentration und dessen Größenverteilung ausgestattet [Möhler et al. (2008a)]. Dazu gehören ein Kondensationspartikelzähler (CPC) vom Typ CPC 3775, ein elektrischer Mobilitätsanalysator (SMPS) und ein aerodynamisches Partikelspektrometer (APS).

3.3 Ergänzende Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung des Bioaerosols

Im Rahmen der Arbeit wurde die Eisaktivität verschiedener Bakterien und Pollen bei Temperaturen zwischen -3 und -25°C untersucht. Mit Hilfe von synthetischer Luft erfolgte das Einsprühen des Aerosols in die Kammer. Auf die verschiedenen Einsprühmethoden von Bakterien und Pollen wird in den Kapiteln 6.1.1 und 8.1 näher eingegangen. Zur Charakterisierung des Bioaerosols und zur Untersuchung seiner Wolken bildenden Eigenschaften standen weitere Messgeräte zur Verfügung. Im Folgenden werden diejenigen genauer vorgestellt, deren Messdaten in die vorliegende Arbeit eingeflossen sind.

PINC

Der Eiskeimzähler PINC (Portable Ice Nucleation Chamber) bietet die Möglichkeit, die Eiskeimfähigkeit von Partikeln bei definierten Temperaturen und Feuchten zu untersuchen [Chou (2011)]. Das Messgerät PINC ist die für Feldstudien konzipierte transportierbare Version des Eiskeimzählers ZINC (Zurich Ice Nucleation Chamber) [ETH Zurich (2012); Stetzer et al. (2008)]. Beide Messinstrumente wurden an der ETH Zürich entworfen und weiterentwickelt. Das Messprinzip der Eiskeimzähler beruht auf dem Entwurf des von der Colorado State University entwickelten Messinstruments CFDC (Continuous Flow Diffusion Chamber) [Colorado State University (2012); Rogers (1988)]. Zwei sich gegenüberliegende Wände aus eloxiertem Aluminium werden auf unterschiedliche Temperaturen bis unter den Schmelzpunkt von

Wasser gekühlt und anschließend mit einer dünnen Eisschicht bedeckt [Stetzer et al. (2008)]. Über den Eisschichten stellt sich nach dem Gesetz von Clausius Clapeyron ein konstanter Wasserdampfpartialdruck ein. Im stationären Zustand diffundieren Wasserdampf und Wärme von der wärmeren zur kälteren Wand und es stellt sich ein linearer Gradient des Wasserdampfpartialdruckes und der Temperatur ein. Aufgrund des exponentiellen Zusammenhangs zwischen Sättigungsdampfdruck und Temperatur [Murphy and Koop (2005)] führt dies zu einer Übersättigung zwischen den beiden Wänden, wobei sich das Maximum nahe der Kammermitte ausbildet [Stetzer et al. (2008)]. Eingebettet in einen partikelfreien Hüllluftstrom wird das Aerosol durch dieses Übersättigungsmaximum geleitet. Besitzt ein Partikel eiskeimbildende Eigenschaften kommt es zur Bildung eines schnell anwachsenden Eiskristalls. Die Kristalle werden von einem optischen Partikelzähler detektiert. Wird der Eiskeimzähler in Temperaturbereichen und -differenzen betrieben, in denen Wasserübersättigung erreicht wird, kann es zuerst zur Bildung von Tröpfchen und dann zur Bildung von Eispartikeln kommen. Um Fehlmessungen von Tropfen als Eiskristalle zu vermeiden, werden sie im Anschluss an die Hauptkammer in einer kurzen isothermen Kammer verdampft. Die Wände dieser Kammer sind mit einer Eisschicht bedeckt, die der Temperatur der wärmeren Wand der Hauptkammer entspricht. Da die Wände bezüglich Wasser untersättigt sind verdampfen die Tröpfchen und werden nicht gezählt.

Rasterelektronenmikroskop

Informationen über Oberfläche, Form und Größe eines Partikels lassen sich durch elektronenmikroskopische Analysen gewinnen. Ein Rasterelektronenmikroskop (REM, englisch: SEM, Scanning Electron Microscope) tastet die Oberfläche eines Objektes mit Hilfe eines feinen Elektronenstrahls ab [Reimer and Pfefferkorn (1977)], der aus einer Kathode emittiert wird. Der Emissionsbereich und die Untersuchungskammer befinden sich dabei üblicherweise unter Hochvakuum [Reimer (1998); Stokes (2003)]. Die Primärelektronen treffen auf die zu untersuchende Probe und werden beim Eindringen elastisch oder unelastisch gestreut. Durch die unelastische Streuung treten langsame Sekundärelektronen (Energie < 50 eV) aus einer dünnen Oberflächenschicht (10 bis 100 Å) aus. Sie sorgen für die Hochauflösung und bilden die Topografie des Objektes ab. Durch elastische Streuung an Atomkernen können die Primärelektronen zu großen Winkeln abgelenkt werden und als rückgestreute Elektronen die Probe verlassen. Sie bestimmen den Materialkontrast und geben insbesondere bei ebenen Oberflächen Auskunft über die Verteilung von verschiedenen Materialien im Objekt. Die emittierten Sekundärelektronen und die rückgestreuten Elektronen werden von

geeigneten Detektoren erfasst [Reimer and Pfefferkorn (1977)].

Mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie EDX (energy dispersive X-ray spectroscopy) lässt sich zudem die Elementzusammensetzung einer Probe ermitteln. Über einen zusätzlichen Detektor wird die elementspezifische charakteristische Röntgenstrahlung aufgezeichnet. Diese entsteht wenn Elektronen höherer Energieniveaus auf tiefere Niveaus fallen, die durch Herausschlagen von Elektronen frei geworden sind.

Biologische Partikel mit höherem Wassergehalt lassen sich mit einem Rasterelektronenmikroskop nur über Präparation wie Gefriertrocknung oder chemische Fixierung der Probe untersuchen [Reimer (1998); Stokes (2003)]. Dies kann zur Veränderung der Morphologie und das Vakuum zusätzlich zur Dehydrierung führen, wodurch die Analyse erschwert wird [Georgakopoulos et al. (2009)]. Eine andere Untersuchungsmöglichkeit bietet das ESEM (Environmental Scanning Electron Microscope), das mit einem höheren Druck in der Untersuchungskammer arbeitet. Der Wasserdampfpartialdruck über der Probe wird dadurch auf bis zu 2000 Pa erhöht und das Verdampfen des Wassers aus der Probe unterdrückt [Danilatos (2013); Reimer (1998)]. Zur Untersuchung der Bakterien wurden Filterproben aus Polykarbonatmembranen an der Wolkenkammer gesammelt und anschließend mit einem ESEM analysiert. Die Pollen wurden zur Betrachtung direkt auf einem Siliziumplättchen platziert.

HAF – DMA

Im Rahmen dieser Arbeit konnte erstmalig die Größenselektion von Partikeln im Durchmesserbereich von Bakterien vorgenommen werden. Mit Hilfe eines langen differentiellen Mobilitätsanalysators, welcher vom Institut für Troposphärenforschung (TROPOS) in Leipzig zur Verfügung gestellt wurde, ist eine größenselektierte Messung der Eisaktivität bis zu Größenklassen von $2\mu\text{m}$ möglich.

Der differentielle Mobilitätsanalysator HAF – DMA (High Aerosol Flow – Differential Mobility Analyser) wurde am Institut für Troposphärenforschung in Leipzig entworfen und gebaut [Leinert (2002)]. Die Größenselektion beruht auf dem Messprinzip von kommerziell erhältlichen differentiellen Mobilitätsanalysatoren (beispielsweise Firma *TSI*, siehe Kapitel 3.1.1). Kommerzielle Geräte sind jedoch nicht in der Lage, Partikel größer als $0,8\mu\text{m}$ Durchmesser mit schmaler Transferfunktion zu selektieren. Der HAF – DMA ist deutlich größer als kommerzielle Geräte. Die zylindrische Säule zur Partikelselektion besitzt eine effektive Klassifizierungslänge von 750 mm [Leinert (2002)]. Ein Hüllluftstrom, der durch ein Gitter im oberen Teil der Säule fließt und dadurch laminar wird, leitet die eintretenden Partikel durch den Klassifizierer. Der

HAF–DMA wurde so konstruiert, dass bei einer Spannung von 10 kV, Aerosolflüssen von bis zu 3 l min^{-1} und Hüllluftströmen von bis zu 30 l min^{-1} Partikeln von $1\text{ }\mu\text{m}$ Durchmesser selektiert werden. Dadurch lassen sich Partikel im Durchmesserbereich von intakten Bakterienzellen separieren und getrennt von den restlichen Aerosolpartikeln untersuchen.

CCNC

Die Wolkenkondensationsfähigkeit von Partikeln kann mit Hilfe eines Wolkenkondensationskeimzählers (CCNC, Cloud Condensation Nuclei Counter) der Firma *DMT* bestimmt werden [DMT (2004); Roberts and Nenes (2005)]. Das kommerzielle Messgerät besteht aus einer vertikal angeordneten zylindrischen Säule, deren innere Wand mit Wasser benetzt ist. Der zu untersuchende Aerosolstrom wird am oberen Ende der Säule ins Innere geleitet und durchströmt sie laminar. Die Temperatur der Säule wird über drei Sensoren gesteuert, die für einen annähernd konstanten Temperatur- und Wasserdampfgradienten entlang der befeuchteten Wand sorgen. Die Temperatur steigt vom oberen zum unteren Säulenende linear an. Dadurch wird im Innern der Säule eine Übersättigung erzeugt, die vom Temperaturgradienten entlang des Rohres, der Strömungsgeschwindigkeit und dem Druck in der Säule abhängt.

Der Aerosolstrom wird über einen feuchten Hüllluftstrom entlang des Zentrums der Säule geleitet, da dort die Wasserübersättigung am größten ist. Beim Eintritt in die Säule steigt die Übersättigung schnell auf ihren Maximalwert an und bleibt anschließend konstant. Die zu untersuchenden Partikel sind auf ihrem Weg durch die Säule einer gleichbleibenden Übersättigung ausgesetzt. Wasserdampf lagert sich an den Partikeln an. Alle Partikel, die bis zum Maximalwert der Übersättigung als Kondensationskeime aktiv sind, werden zu Tröpfchen aktiviert. Durch kontinuierliche Vergrößerung des Temperaturgradienten lässt sich der Maximalwert erhöhen und so ein kumulatives Spektrum messen. Die Tröpfchen werden anschließend mit einem optischen Partikelzähler gemessen. Die Übersättigung lässt sich über die Temperatursensoren im Bereich von 0,1 bis 2 % ändern.

Die Übersättigung in der Kammermitte resultiert aus den verschiedenen Diffusionsgeschwindigkeiten des Wasserdampfs und der Wärme. Wasserdampf diffundiert schneller von der inneren Säulenwand ins Zentrum als Wärme. Aufgrund des herrschenden Durchflusses beschreiben beide Diffusionsverläufe eine Kurve, wobei die Wassermoleküle einen kürzeren Weg zum Zentrum zurücklegen. Die Wärme an einem Punkt im Zentrum der Säule stammt aus einer Wandregion, die oberhalb des Ursprungsbereichs des Wasserdampfes liegt. Sie stammt aus einem kälteren Wandbereich, die Übersät-

tigung und der Wasserdampfpartialdruck sind dort geringer. An dem betrachteten Punkt in der Säulenmitte treffen der Wärmefluss einer kälteren Temperaturregion und der Wasserdampfpartialdruck einer wärmeren Temperaturregion aufeinander, es kommt zur Wasserübersättigung.

Teil II

Bakterien

KAPITEL 4

Bakterien

Seit der Entdeckung ihrer Eiskeimfähigkeit bei niedrigen Minusgraden und ihrer Anwesenheit in der Atmosphäre wird vermutet, dass Bakterien einen Einfluss auf die Wolkenbildung haben können. Ein Schwerpunkt der Arbeit liegt auf der Untersuchung der Eisaktivität von Bakterienzellen, die aus Wolkenwasser und Gletschereis extrahiert wurden.

4.1 Allgemeine Eigenschaften von Bakterien

Bakterien gehören zu den primären biologischen Aerosolen. Ihre natürlichen Lebensräume sind das Erdreich, die Vegetation und die Wasseroberflächen aber auch auf luftgetragenen Pflanzenoberflächen wie abfallenden Blättern vermehren sie sich [Bauer et al. (2002); Burrows et al. (2009b); Morris et al. (2004)]. Bakterien findet man auch an vielen Orten des Wasserkreislaufs. Speziell in Wolkenwasser, Regen, Schnee, Schmelzwasser, Bergseen und Flüssen befinden sich viele unterschiedliche Bakterienpopulationen [Amato et al. (2007); Bauer et al. (2002); Christner et al. (2008b); Morris et al. (2008); Sattler et al. (2001)]. Dabei überschreiten sie auch die Vegetationsgrenze [Morris et al. (2008)].

Morphologie, Größe und Dichte

Bakterien sind Einzeller und besitzen keinen Zellkern (prokaryotische Zellen) [Burrows et al. (2009b); Morris et al. (2004)]. Der Durchmesser der sphärischen bis stäbchenförmigen Zellen liegt im Mittel bei $1\ \mu\text{m}$, wobei die Länge typischerweise zwischen 1 und $3\ \mu\text{m}$, die Breite zwischen $0,3$ und $0,5\ \mu\text{m}$ schwankt [Burrows et al. (2009a); Delort et al. (2010); Morris et al. (2004)]. Größe und Form können variieren, insbesondere wenn die Zellen zu Klumpen agglomeriert oder mit Staubpartikeln und

Pflanzenteilen verbunden sind [Hoose et al. (2010); Morris et al. (2004)]. Einige Arten sind mit Flagellen ausgestattet, geißelartigen Anhängseln, mit deren Hilfe sie sich in Flüssigkeiten eigenständig fortbewegen können [Morris et al. (2004)]. Auf die Bakteriendichte wird in Kapitel 5.2 genauer eingegangen. Sie unterscheidet sich kaum von der Dichte von Wasser, wobei ein durchschnittlicher Wert von $1,1 \text{ g cm}^{-3}$ angenommen werden kann [Hinds (1999); Lamanna et al. (1973)].

Zusammensetzung

Bakterien bestehen hauptsächlich aus Wasser und organischem Material wie Proteinen, Kohlenhydraten, Fetten, Vitaminen und Pigmenten. Abhängig von den übrigen Bestandteilen variiert der Wassergehalt zwischen 75 und 95 % [Lamanna et al. (1973); Porter (1948); van Veen and Paul (1979)]. Neben den Elementen Sauerstoff und Wasserstoff in Form von Wasser befinden sich überwiegend biologische Signaturen wie Kohlenstoff, Stickstoff und Phosphor in der Zelle [Delort et al. (2010); Lamanna et al. (1973); Pratt et al. (2009)]. Sie bestimmen die Trockenmasse mit jeweils bis zu 55, 15 beziehungsweise 5 % [Porter (1948)]. Den kleinen mineralischen Anteil (1 bis 14 %) machen hauptsächlich Pottasche, Magnesium, Kalzium, Natrium, Schwefel, Chlor, Kalium und Silizium aus [Delort et al. (2010); Jaenicke et al. (2007); Lamanna et al. (1973); Porter (1948)]. Als Spurenelemente sind Eisen, Aluminium, Mangan, Kupfer und Bor enthalten [Lamanna et al. (1973)].

4.2 Bakterien in der Atmosphäre

Dispersion, Verweilzeiten und Sedimentation

Die von meteorologischen Faktoren und der Konzentration abhängige globale Emission der Bakterien in die Atmosphäre beträgt zwischen 0,7 und 28 Tg pro Jahr. Besonders Windgeschwindigkeit und -richtung sind unter dem Einfluss von wechselnder relativer Feuchte und Temperatur für ihren Transport in große Höhen verantwortlich [Burrows et al. (2009b); Delort et al. (2010); Morris et al. (2011)]. Daneben spielen meteorologische Faktoren wie Niederschlag, Sonneneinstrahlung am Tag und im Jahr, Temperatur von Erd- und Pflanzenoberfläche sowie die Zirkulation der Grenzschicht eine große Rolle auf den Transport [Burrows et al. (2009b); Morris et al. (2011)]. Die Emissionsstärke und damit auch die Anzahlkonzentration hängen zudem vom Vegetationszyklus ab und sind dadurch mit der Jahreszeit verknüpft [Bauer et al. (2003); Burrows et al. (2009a)]. Die freigesetzten Bakterien können in Höhen von bis

zu 80 km in die obere Stratosphäre getragen werden [Burrows et al. (2009b); Després et al. (2012); Imshenetsky et al. (1978)]. Bakterien können in der Atmosphäre Konzentrationen von bis zu 10^4 Zellen pro m^3 erreichen, wobei die Anzahlkonzentration mit der Lufttemperatur positiv korreliert und im Sommer höher ist als im Winter [Burrows et al. (2009b); Morris et al. (2011)].

Bakterien verweilen durchschnittlich zwischen 2 und 10 Tagen in der Atmosphäre, wobei die mittlere Verweildauer bei Anwesenheit von Wolken mit 3,4 Tagen kürzer ist als bei Abwesenheit mit 7,5 Tagen [Burrows et al. (2009a); Joly et al. (2013)]. Sie können mit den Luftströmungen über weite Entfernungen hinweg transportiert werden und so geographische Grenzen überwinden. Sie tun dies oft in Assoziation mit größeren Staubpartikeln oder in Agglomeraten von Zellen [Burrows et al. (2009b)]. Aerosolpartikel der Größe um $1 \mu\text{m}$ fallen in den Bereich von Partikelgrößen, die die längste atmosphärische Aufenthaltszeit besitzen [Burrows et al. (2009a)].

Bakterien als Wolkenkondensationskeime

In die Membran von Bakterien sind negative Ladungen sowie zu gleichen Teilen hydrophile und hydrophobe Substanzen eingebaut, welche ihre Benetzbarkeit mit Wasser regulieren [Delort et al. (2010)]. Bereits bei Wasseruntersättigung absorbieren Bakterien einen wesentlichen Anteil von Wasser in ihr Inneres [Bauer et al. (2003); Möhler et al. (2007)]. Untersuchungen von Bauer et al. (2003) zur Wolkenkondensationskeimfähigkeit von aus Wolkenwasser extrahierten Bakterien ergaben, dass alle verwendeten Zellen bei Wasserübersättigungen zwischen 0,07 und 0,11 % als CCN fungieren können [Bauer et al. (2003); Möhler et al. (2007)]. Dagegen maßen Franc und DeMott (1998) für ihre Bakterien eine Aktivierung als CCN von weniger als einem Drittel aller Zellen bei einer Wasserübersättigung von 1 % [Delort et al. (2010); Franc and DeMott (1998); Möhler et al. (2007)].

Die Analysen zeigen, dass die Fähigkeit von Bakterien als Wolkenkondensationskeime zu wirken einer hohen Variabilität unterliegt und von der chemischen Zusammensetzung sowie den Oberflächeneigenschaften (Struktur, Hydrophilie) der Zellen abhängt [Deguillaume et al. (2008); Delort et al. (2010)]. Bereits ein geringer Zuwachs an hygroskopischen Stoffen steigert die Möglichkeit der CCN-Aktivität. Bakterien können ihre Aktivierungswahrscheinlichkeit durch die Produktion organischer Oberflächensubstanzen eigenständig erhöhen [Delort et al. (2010)]. Die Entwicklung von Biotensiden erniedrigt die Oberflächenspannung oder ändert die Hygroskopizität der Zellen, was zur Senkung der benötigten kritischen Wasserübersättigung führt.

Bakterien als Eiskeime

Von den als eisaktiv identifizierten Mikroorganismen sind Bakterien die biologischen Eisnukleationskeime, die am häufigsten untersucht wurden [Joly et al. (2013); Morris et al. (2004)]. Die bakterielle Eiskeimfähigkeit ist ein selektiver Prozess und auf einige wenige Zellen einer Spezies beschränkt [Burrows et al. (2009b); Hoose and Möhler (2012)]. Obwohl nur ein kleiner Teil der Bakterien den Gefrierprozess auslöst wird die gesamte Spezies als eisaktiv bezeichnet [Després et al. (2012); Hoose and Möhler (2012)]. Die Beförderung eisaktiver Spezies über weite Strecken beeinträchtigt ihre Aktivität nicht.

Der Anteil der nukleierenden Bakterien, der eisaktive Partikelanteil, hängt von der Bakterienspezies ab. Hohe Schwankungen des eisaktiven Partikelanteils innerhalb eines Stammes zwischen 10^{-8} und 1 sind auf die natürliche Variabilität in der Ausbildung eines für die Eisbildung zuständigen Proteins zurückzuführen [Després et al. (2012); Joly et al. (2013)]. Der eisaktive Bakterienanteil wird zudem von der Kondition der Zellkultur (Wachstumstemperatur, Zusammensetzung des Nährmediums), dem Anteil des vorhandenen Wassers und bei Labormessungen von der Bakterienkonzentration in einer hergestellten Suspension bestimmt [Joly et al. (2013)].

In Laboruntersuchungen wird der Gefrierprozess in unterkühlten Suspensionen von Bakterien und gereinigtem Wasser bei Temperaturen zwischen -2 und -10°C eingeleitet [Després et al. (2012); Joly et al. (2013)]. Da im Labor aber Idealbedingungen herrschen handelt es sich um Idealtemperaturen und es ist anzunehmen, dass sich die Bakterien in ihrer natürlichen Umgebung anders verhalten [Joly et al. (2013)]. Die Eisnukleationsaktivität hängt von der Existenz eines Genes ab, das für die Entwicklung des nukleierenden Wirkstoffes, eines Proteins, verantwortlich ist [Bauer et al. (2003)]. Über die Starttemperatur, bei der das Gefrieren in Experimenten mit Temperaturabsenkung beobachtet wird, lassen sich drei Typen von bakteriellen Eiskeimen definieren (siehe Kapitel 4.3) [Morris et al. (2004)]. Sie sind auf das Vorhandensein und die Größe von Proteinaggregaten zurückzuführen [Joly et al. (2013)]. Das Auftreten der Eisnukleationsaktivität ist nicht an lebende Bakterien gebunden sondern tritt auch bei toten Zellen sowie Zellfragmenten auf [Möhler et al. (2007); Morris et al. (2004)].

Eisaktive Bakterienspezies gehören insbesondere den auf Pflanzen weit verbreiteten Krankheitserregern an, die sich mit Hilfe ihrer Anlage den Zugang zu pflanzlichen Nährstoffen verschaffen [Joly et al. (2013)]. Die bekanntesten Vertreter sind die sehr effizienten Stämme der Spezies *Pseudomonas syringae*. Des Weiteren sind noch die

Spezies *Pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas viridiflava*, *Erwinia herbicola* und *Xanthomonas campestris* zu nennen [Després et al. (2012); Morris et al. (2004)].

4.3 Die Proteinhypothese

Die Eisnukleation von Bakterien wird einem speziellen Membranprotein zugeschrieben, welches von der Existenz eines bestimmten eisaktiven Genes abhängt [Bauer et al. (2003)]. Es wird nur von wenigen Bakterienspezies produziert und sorgt für die Bildung des Proteins [Joly et al. (2013); Morris et al. (2004)]. Gene eisaktiver Spezies können in eisinactive eingepflanzt werden und verhelfen dort zu den gleichen Eigenschaften [Möhler et al. (2007)]. Verschiedene Bakterienstämme besitzen unterschiedliche Gene. Die daraus resultierenden eisaktiven Proteine unterscheiden sich in der Länge ihrer Aminosäureketten, teilen aber bestimmte gemeinsame Eigenschaften [Morris et al. (2004)]. Sie fördern die Eisbildung bei niedrigen Minusgraden [Garnham et al. (2011)].

Das eisaktive Protein ist in der äußeren Zellmembran verankert und dadurch dem extrazellulären Medium ausgesetzt [Delort et al. (2010); Möhler et al. (2007)]. Seine Größe liegt zwischen 120 und 180 kDa [Christner et al. (2008b)]. Es hat eine hohe strukturelle Ähnlichkeit mit dem hexagonalen Kristallmuster von Eis und kann durch die geordnete Bindung von Wassermolekülen als Vorlage für die Eisbildung dienen [Christner et al. (2008a); Hoose and Möhler (2012)]. Die Bildung des Proteins unterliegt hohen Schwankungen. Bakterien unter denselben Umwelteinflüssen produzieren das Protein nicht alle in gleicher Menge, obwohl die gesamte Spezies das Gen besitzt. Für die Bildung sind hauptsächlich niedrige Temperaturen unter 15° C und Nährstoffmangel verantwortlich [Morris et al. (2004)]. Sie ist außerdem noch abhängig vom Metabolismus der Bakterien, dem Kulturmedium, der Wachstumsphase, dem bakteriellen Genom und dem Ursprung der Zellen [Delort et al. (2010)].

Bezüglich der Gefriertemperatur der Eisnukleation lassen sich drei Gruppen unterscheiden. Typ I ist der effektivste Eiskeim und leitet den Gefrierprozess bei Temperaturen zwischen -2 und -5° C ein. Typ II schließt sich an im Bereich von -5 bis -7° C, gefolgt von Typ III, der bei Temperaturen unter -7° C gefriert [Morris et al. (2004)]. Sowohl die Bakterienart als auch die Größe des Proteins können die Gefriertemperatur beeinflussen [Delort et al. (2010)]. Ein einzelnes Segment eines Proteins ist in der Lage, das Gefrieren bei Temperaturen um -12° C einzuleiten, während für Temperaturen von -2 bis -3° C Aggregate von mindestens 50 Proteinsegmenten nötig sind. Die Temperatur, bei der ein eisaktives Protein Eis nukleiert, hängt vom

Status der Oligomerisation, also von der Größe des Zusammenschlusses weniger Proteinsegmente zu einem größeren Protein, ab [Garnham et al. (2011)]. Typ III ist ein sehr stabiles Protein, während Typ II und insbesondere Typ I instabiler sind und folglich seltener auftreten. Das Auftreten der Typen hängt von der Fähigkeit der Membran ab, die großen Aggregate zusammenzuhalten [Morris et al. (2004)].

Die Eisaktivität von Bakterien richtet sich insbesondere nach der Unversehrtheit des Proteinkomplexes in der Membran, was bei lebenden Zellen in der Regel der Fall ist. Aber auch tote Zellen können das Gefrieren auslösen [Attard et al. (2012)]. Die Zellmembran spielt außerdem eine große Rolle in der Stabilisierung der Proteinaggregate. Separierte Proteine besitzen niedrigere Aktivitäten als in der Zellwand verankerte [Morris et al. (2004)].

Aufbau des eisaktiven Membranproteins

Zur Erklärung des Nukleationsmechanismus wurden bereits einige Theorien zur Beschreibung des Membranproteins aufgestellt. Die jüngste Modellierung stammt von Garnham et al. (2011), welche das Protein in drei verschiedene Domänen, ein N-Ende, ein C-Ende und eine Zentraldomäne, aufteilt. Das Protein ist über die hydrophobische freie Aminogruppe NH_2 , die Domäne am N-Ende, in der Membran verankert. Die Domäne am C-Ende ist hydrophil und ragt in die umgebende Lösung [Morris et al. (2004)]. Nach Garnham et al. (2011) ist der Hauptteil der Masse in der Zentraldomäne konzentriert. Deren Basis bilden 16 Aminosäuren, die in regelmäßigen Wiederholungen wiederkehren. Die Abfolge der einzelnen Aminosäuren folgt der bestimmten Sequenz $\text{GYGS-TxTA-xxxS-xLxA}$, die einzelnen Blöcke sind sich sehr ähnlich [Garnham et al. (2011); Morris et al. (2004)].

Die 16 Aminosäuren lassen sich in vier individuelle Leitmotive zu je vier Aminosäuren unterteilen. Durch die Anwesenheit von Glycin (G) neben Tyrosin (Y) wird die Faltung des Proteinausschnitts in ein β -Faltblatt begünstigt und die Aminosäuren ordnen sich in einer abgeflachten Schleife an [Garnham et al. (2011); Morris and Sands (2012)]. Die Schleife besteht aus zwei sich gegenüberliegenden ebenen threonin-, leucin- und alaninreichen Segmenten (T, L, A) und zwei serin- und glycinreichen Kurven (S, G). Die Faltung wird zusätzlich durch interne Serin- und Glutaminleitern stabilisiert [Garnham et al. (2011); Morris and Sands (2012)]. Die Sequenzen TxTA und xLxA stehen sich auf diese Weise gegenüber und repräsentieren die Anlagerungsstellen für das Wasser [Morris and Sands (2012)]. Durch die wiederkehrenden Aminosäureblöcke reihen sich die entstehenden Schleifen nacheinander auf und es bildet sich eine β -Helixstruktur. Die dadurch übereinander liegenden Sequenzen TxTA und xLxA

bilden jeweils eine ebene eisaktive Fläche [Garnham et al. (2011)].

Das Residuum der Aminosäure Tyrosin ordnet sich infolge des fehlenden Platzes außerhalb der Schleife in der umgebenden Lösung an und es kommt zur Ausbildung einer Tyrosinleiter an der Außenseite der β -Helix. Treffen zwei β -Helixstrukturen zusammen lagern sie sich über die Tyrosinleitern um 180° verdreht aneinander an und bilden ein Dimer. Die Dimerisation verdoppelt die eisaktiven Stellen und erzeugt zwei große eisaktive Flächen auf beiden Seiten des Dimers [Garnham et al. (2011)].

Nukleation des Eises

In dem Modell von Garnham et al. (2011) sind die beiden flachen Seiten des Dimers hydrophob und mit vielen Wasserstoffbindungsdonatoren- und akzeptoren sowie in regelmäßigen eisähnlichen Abständen mit starken Elektronendichten ausgestattet. Wassermoleküle aus der Umgebung lagern sich entlang der gesamten Oberfläche in dieser Dichte an. Die Abstände der Wassermoleküle entsprechen in vielen Fällen den Abständen von Wasser in der Elementarzelle (7,35 und 4,5 Å) und damit der ersten Ebene von Eis. Die Wassermoleküle werden in einem eisähnlichen Muster angeordnet und anschließend über Wasserstoffbrücken mit der Oberfläche des Proteins verankert [Garnham et al. (2011)]. Durch die entstandene Eisstruktur können sich weitere Wasserstoffmoleküle anlagern.

4.4 Vorbereitung der Bakteriensuspension

Gewinnung und Selektion der Bakterien

Zur Untersuchung der Eisaktivität standen Bakterien der Gattung *Pseudomonas* von verschiedenen geographischen Orten zur Verfügung (siehe Tabelle 4.1). Die beiden Stämme 13b-2 und 32b-74 gehören der Art *Pseudomonas syringae* an und wurden aus Wolkenwasser isoliert, das entsprechend im Juli 2004 beziehungsweise im November 2009 gesammelt wurde. Der Stamm CGina-01 der Spezies *Pseudomonas*

Bakterienstamm	Ursprung
<i>Pseudomonas syringae</i> 32b-74	Wolkenwasser
<i>Pseudomonas syringae</i> 13b-2	Wolkenwasser
<i>Pseudomonas fluorescens</i> CGina-01	Gletschereis

Tab. 4.1: Verwendete Bakterienstämme und deren Ursprung.

fluorescens stammt aus Eisschmelzwasser des Cotton–Gletschers in der Antarktis [Attard et al. (2012)].

Die Sammlungen des Wolkenwassers erfolgten auf einer Forschungsstation auf dem Berg Puy de Dôme in Zentralfrankreich [Joly et al. (2013); Vaïtilingom et al. (2012)]. Im Winter und Frühling liegt die Station in der freien Troposphäre, sodass die ankommenden Luftmassen für gewöhnlich frei von Verunreinigungen sind [Amato et al. (2005)]. Der Gipfel ist häufig von warmen Wolken und Mischwolken bedeckt [Amato et al. (2005)].

Mit Hilfe eines sterilen einstufigen Impaktors zur Sammlung von Wolkenwasser [Kruisz et al. (1993)] erfolgte die Probenahme durch Abscheidung der Wolkentröpfchen, der Abscheidedurchmesser lag bei 7 mm [Amato et al. (2005); Joly et al. (2013); Marinoni et al. (2004)]. Nach der Sammlung wurde das Wolkenwasser auf Nährmedien verteilt und bei Temperaturen von 5 oder 17° C über mehrere Tage bis zum Erscheinen von gewachsenen Bakterienkulturen inkubiert [Amato et al. (2007); Joly et al. (2013)]. Anschließend erfolgte die Separation und Isolation der einzelnen Kolonien [Amato et al. (2007)]. Von jeder Spezies wurde eine Vorratssuspension für spätere Untersuchungen angelegt und bei -80° C gelagert [Joly et al. (2013)]. Über Gefrierexperimente mit hergestellten Bakteriensuspensionen (nach Vali (1995)) erfolgte die Identifikation der eisaktiven Zellen. Zwei der aktivsten Spezies wurden für die Gefrierexperimente an der Wolkenkammer AIDA verwendet [Joly et al. (2013)].

Pseudomonas syringae* und *Pseudomonas fluorescens

Aufgrund ihres möglichen Einflusses auf atmosphärische Prozesse gehören die gramnegativen stäbchenförmigen Zellen der Spezies *Pseudomonas syringae* in der Atmosphärenforschung zu den Bakterien, die am besten untersucht wurden. Die auf Pflanzen spezialisierten Krankheitserreger wachsen epiphytisch auf ihnen, sind aber auch außerhalb in Ökosystemen wie Regen, Schnee und Schmelzwasser anzutreffen [Buchanan and Gibbons (1974); Morris et al. (2008)]. Sie sind in der Regel sehr tolerant gegenüber tiefen Temperaturen und deshalb auch in Gletschern zu finden. Viele eisbildende Bakterien gehören der Gattung *Pseudomonas* an [Amato et al. (2005)]. Sie zählen zu den effektivsten Eiskeimen überhaupt, da sie den Gefrierprozess bereits bei -2° C einleiten können [Bauer et al. (2003)]. Die mit Flagellen ausgestatteten Bakterien produzieren während ihres Wachstums auf einem geeigneten Nährmedium gelblich – grün fluoreszierende Pigmente, die unter UV – Strahlung sichtbar werden [Bauer et al. (2003); Buchanan and Gibbons (1974)]. Selbst bei Temperaturen unter 4° C vermehren sie sich noch. Der Zelldurchmesser hängt von ihrem exponentiellen

Bestandteile des Nährmediums	Anteil	Aufgabe
King B Medium		
Proteose–Pepton No. 3	15 g	Extrakt aus tierischem Gewebe; Lieferant für Aminosäuren (N, C, H, O), Natrium, Kalium, Kalzium, Magnesium; essentiell für Zellwachstum und Produktion des fluoreszierenden Farbstoffes
K ₂ HPO ₄ (Dikaliumhydrogenphosphat)	1,5 g	Lieferant für Phosphor
MgSO ₄ (Magnesiumsulfat)	1,5 g	Lieferant für Kationen zur Aktivierung der Produktion des fluoreszierenden Farbstoffes
C ₃ H ₈ O ₃ (Glyzerin)	10 ml	Lieferant für Kohlenstoff
Agar	15 g	pflanzliches Geliermittel; Verfestigung des Nährmediums
Destilliertes Wasser	1 l	Lösungsmedium

Tab. 4.2: Bestandteile des Nährmediums King B [Conda Laboratories (2013)].

Wachstum ab und schwankt in der Breite zwischen 0,7 und 1,2 μm und in der Länge zwischen 1,5 und 3,0 μm [Buchanan and Gibbons (1974)].

Untersuchte gramnegative stäbchenförmige Zellen der Spezies *Pseudomonas fluorescens* besitzen Durchmesser zwischen 0,7 und 0,8 μm und Längen zwischen 2,3 und 2,8 μm . Sie sind ebenfalls mit Flagellen ausgestattet, produzieren die fluoreszierenden Pigmente und vermehren sich bei Temperaturen unter 4° C [Buchanan and Gibbons (1974)].

Herstellung der Bakteriensuspensionen

Während der Experimente an der Wolkenkammer wurde für jeden Versuchstag eine frische Bakteriensuspension verwendet. Zur Herstellung wurde der entsprechende Bakterienstamm aus Tabelle 4.1 auf einen Nährboden aus dem Nährmedium King B in Petrischalen gestrichen und für drei Tage bei 17° C kultiviert [Attard et al. (2012)]. Die Zusammensetzung des Kulturmediums ist in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Anschließend wurden die frisch gewachsenen Bakterien von der Petrischale geschabt und in 50 ml sterilem destilliertem Wasser suspendiert [Attard et al. (2012)]. Die Einstellung der Bakterienkonzentration in der Suspension auf 10⁹ Zellen pro Liter erfolgte über die Messung der optischen Dichte. Im letzten Schritt wurde die Suspension für mindestens eine Stunde bei 4° C gekühlt, um die volle Ausbildung des eisaktiven Proteins zu erlangen [Attard et al. (2012)]. Der Anteil der Bakterien, der während dieser

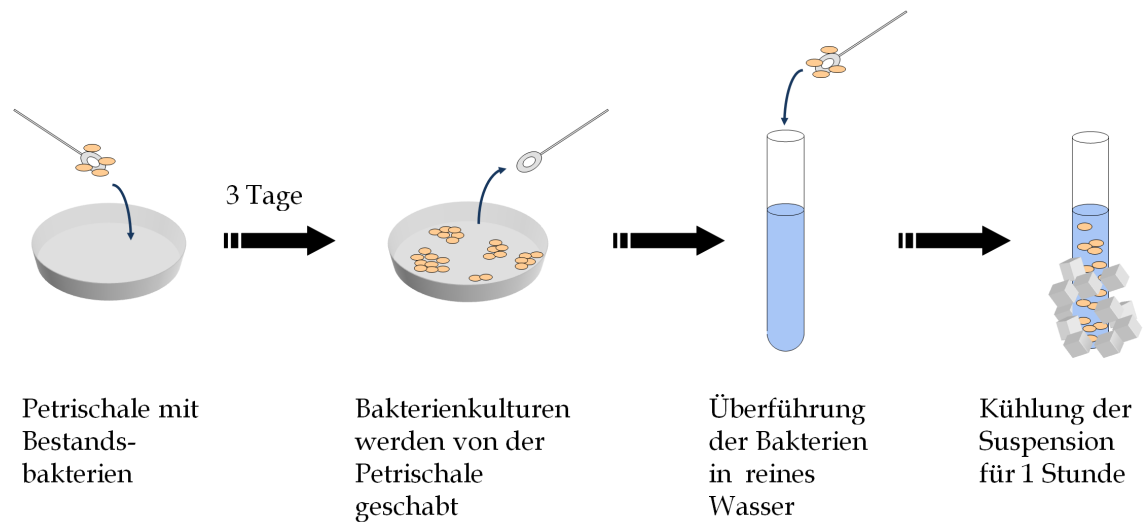


Abb. 4.1: Herstellung einer Bakteriensuspension. Nach der Kultivierung über drei Tage wurden die Bakterien in Lösung gebracht und eine Stunde gekühlt.

Zeit aufgrund des steigenden osmotischen Druckes platzte, war vernachlässigbar. In Abbildung 4.1 sind die einzelnen Schritte der Herstellung dargestellt. Anschließend wurde die Suspension zur Untersuchung in die Wolkenkammer gesprüht.

KAPITEL 5

Charakterisierung der Bakterien

Die in einem Medium suspendierten Bakterien wurden rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Nach der Vorbereitung der Wolkenkammer (siehe Kapitel 3.1.2) wurde die Bakteriensuspension zu Beginn eines Experimentes in den Reaktionsbehälter eingesprüht (siehe Kapitel 6.1.1). Nach der Dispersion lagen die Bakterien als Aerosol vor und konnten charakterisiert werden.

5.1 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Gefrierexperiment mit einer Bakteriensuspension

Um das Gefrierverhalten von Bakterien zu beobachten, wurden quantitative rasterelektronenmikroskopische Voruntersuchungen durchgeführt. Durch Erhöhung des Wasserdampfpartialdrucks innerhalb des SEM konnte die Eisnukleationsfähigkeit der hergestellten Bakteriensuspension (siehe Kapitel 4.4) der Gattung *Pseudomonas fluorescens* CGina-01 getestet werden. Die Abbildungen 5.1 (Ia) bis (If) zeigen den Verlauf des Gefrierexperimentes unter dem Rasterelektronenmikroskop im ESEM-Betrieb.

Die frische Suspension wurde auf ein Siliziumplättchen getropft, getrocknet und anschließend auf dem Probenstisch platziert. Die Temperatur des Probenstisches lag um -8°C , die relative Feuchte bezüglich Wasser in der Probenkammer war unter-sättigt. Abbildung 5.1 (Ia) zeigt die zu Kolonien agglomerierten, stäbchenförmigen Bakterien.

Durch Erhöhung des Wasserdampfdrucks stieg die relative Feuchte bezüglich Wasser auf über 100%. Die Bakterien wurden in Tröpfchen eingeschlossen und einige lösten

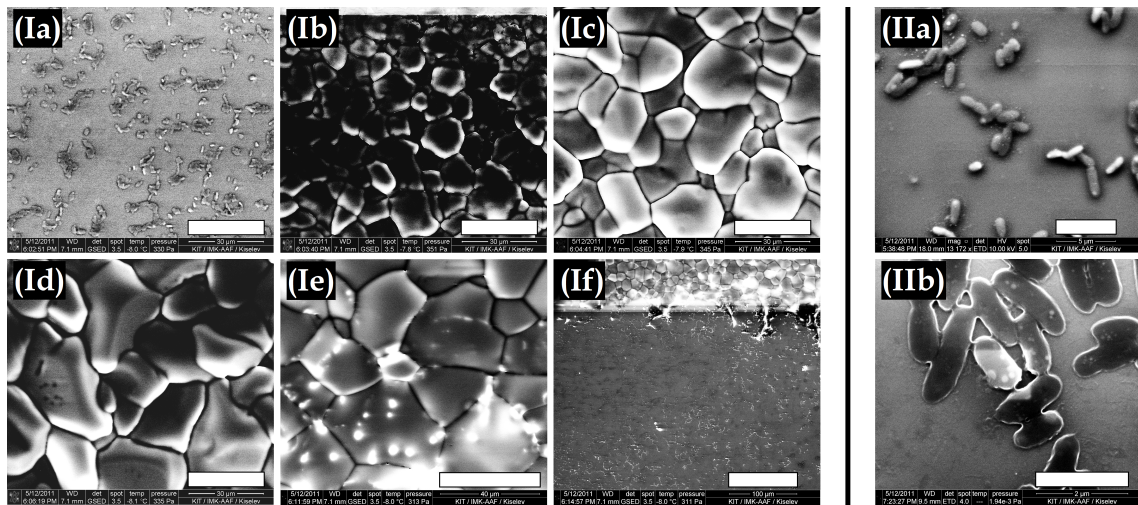


Abb. 5.1: (Ia) bis (If): Elektronenmikroskopische Aufnahmen des Gefrierungsverlaufs von einer Suspension der Bakterien *Pseudomonas fluorescens* CGina-01 im ESEM-Modus. (IIa) bis (IIb): Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Bakterien *Pseudomonas fluorescens* CGina-01 vor (IIa) und nach (IIb) dem Gefrierexperiment im SEM-Modus. **Weißer Balken:** (Ia) bis (Id) 30 μm , (Ie) 40 μm , (If) 100 μm . (IIa) 5 μm , (IIb) 2 μm .

dort als heterogene Nukleationskeime den Gefrierprozess aus. Das Eis entstand und wuchs an allen Keimen nahezu gleichzeitig. Jene Bakterien, die bei der eingestellten Temperatur zur Eisbildung fähig waren, wurden gleich zu Beginn des Gefrierprozesses aktiviert. Durch die aufgrund der Eisbildung frei werdende Wärme stieg die Temperatur an. Abbildung 5.1 (Ib) zeigt den Beginn des Gefrierens.

Da der Wasserdampfpartialdruck über Eis geringer ist als über Wasser, lagerten sich die überschüssigen Moleküle auf dem Eis ab und es wuchs an. Als Folge sank der Dampfdruck langsam ab. Die Abbildungen 5.1 (Ic) und (Id) verdeutlichen das Wachstum. Während des Eiswachstums regulierte sich die Temperatur wieder auf ihren Ausgangswert.

Um das Eis zu verdampfen wurde der Partialdruck langsam abgesenkt (siehe Abbildungen 5.1 (Ie) und (If)). Bei einer relativen Feuchte bezüglich Wasser unter 100 % verschwand das Eis sehr schnell. Abbildung 5.1 (If) zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme während des Verdampfungsprozesses. Der Partialdruck erreichte den Sättigungsdampfdruck von Eis, das Eis verdampfte. Im oberen Viertel des Bildes war das Eis zu diesem Zeitpunkt noch vorhanden, im unteren Teil war es bereits verdampft und die Bakterien lagen vor. Die Dauer des kompletten Verdampfens lag bei etwa 2 Sekunden.

Die Form der Bakterien hatte sich nach der Eisbildung nicht verändert. Die Abbil-

dungen 5.1 (IIa) und (IIb) zeigen SEM–Aufnahmen der stäbchenförmigen Bakterien direkt vor und nach der Eisbildung.

Auch wenn die Bakterien nach der Untersuchung im SEM–Modus durch das Hochvakuum nicht mehr lebten, lösten sie dennoch das Gefrieren aus. Dies belegt, dass die Eisbildung nicht zwingend an lebende Bakterien geknüpft ist, sondern auch durch tote Zellen ausgelöst werden kann. Das Eis war an allen möglichen Nukleationskeimen nahezu gleichzeitig entstanden. Das bedeutet, dass bei allen aktivierbaren Bakterien die Eisnukleation bei annähernd derselben Temperatur ausgelöst wurde.

Das ESEM war für diesen Vorversuch nicht kalibriert, die Bakteriensuspension konnte aus diesem Grund nur qualitativ untersucht werden.

Untersuchung der Filterproben

Zur Charakterisierung wurden sowohl aus der Wolkenkammer AIDA als auch aus der APC–Kammer mehrere Filterproben mit Bakterien entnommen. Bei den Filtern handelte es sich um runde hydrophile Nuclepore® Membrane aus Polykarbonat von der Firma *Whatman*® [Whatman (2012)] mit Durchmessern von 47 mm. In die gleichmäßig ebene Oberfläche sind Poren von etwa 0,2 µm Durchmesser eingätzt. Um die Filter für elektronenmikroskopische Untersuchungen leitfähig zu machen, wurden sie vor der Probenahme an den Kammern mit einer Platinschicht von 1,0 bis 1,5 nm Dicke bedampft. Dadurch konnte auf die Beschichtung der biologischen Partikel verzichtet und so die Beeinflussung der Proben und EDX–Spektren durch Platin vermieden werden. Über Filtersammler wurden die Bakterien mit einem konstanten Sammelfluss von 2 slm* auf den Membranen abgeschieden und anschließend mit dem Rasterelektronenmikroskop im SEM–Betrieb untersucht.

Die Abbildungen 5.2 (a) und (b) zeigen zwei SEM–Aufnahmen von den Proben der Bakterien *Pseudomonas syringae* 32b–74 und *Pseudomonas fluorescens* CGina–01, die an der Wolkenkammer AIDA entnommen wurden. Die Zellen sind nicht mehr zu Kolonien agglomeriert sondern liegen bis auf einige zufällige Zusammenschlüsse als Individuen auf dem Filter. Beim Einbringen in die Kammer wurden die Bakterien durch den Sprühprozess separat in Tröpfchen eingeschlossen, die anschließend in der Kammer verdampften. Die Bakterien lagen dann weitgehend einzeln in der Aerosolphase vor (siehe Kapitel 6.1.1) und wurden so auf dem Filter abgeschieden. Die Bakterien besitzen sowohl gedrungene Stäbchenformen als auch rundliche Körper und wirken geschrumpft. Die Stäbchenform ist weniger länglich ausgebildet wie in

*slm = StandardLiter pro Minute; Durchfluss von 1 Liter pro Minute bei Standardbedingungen

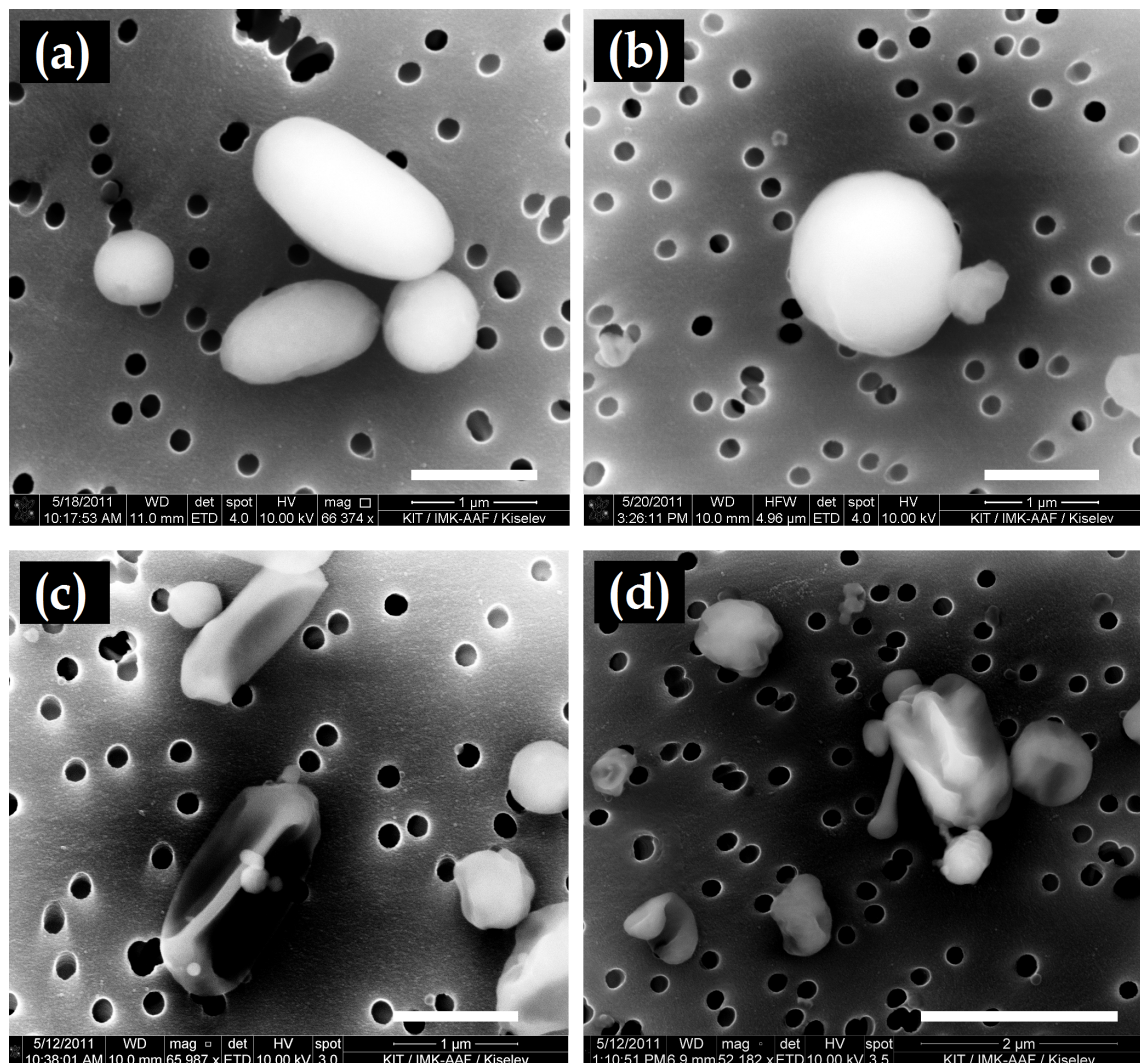


Abb. 5.2: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Bakterien im SEM-Modus. (a) und (b): Filterproben der Bakterien *Pseudomonas syringae* 32b-74 (a) und *Pseudomonas fluorescens* CGina-01 (b) aus der Wolkenkammer AIDA. (c) und (d): Filterproben der Bakterien *Pseudomonas syringae* 32b-74 (c) und *Pseudomonas fluorescens* CGina-01 (d) aus der Charakterisierungskammer APC. **Weißer Balken:** (a) bis (c) 1 μm, (d) 2 μm

der Bakteriensuspension (siehe Abbildung 5.1 (IIa)).

Der Wassergehalt einer Zelle liegt zwischen 75 und 95 % [Lamanna et al. (1973); Porter (1948); siehe Kapitel 4.1]. Durch die hohe relative Feuchte bezüglich Wasser in der Kammer trocknete sie nur geringfügig aus. Die gedrungene Form der Bakterien entsteht vermutlich durch Wasserverlust in der Luft. Neben intakten Zellen sind zudem von durch den Sprühprozess auseinandergerissene Zellen und Zellbruchstücke vorhanden.

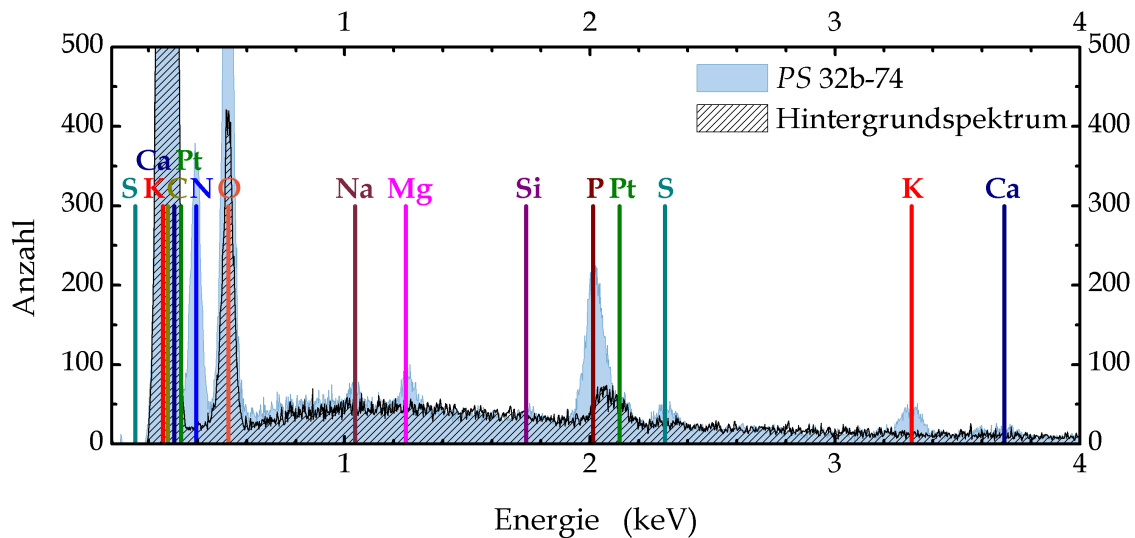


Abb. 5.3: Röntgenspektrum einer Filterprobe der Bakterien *Pseudomonas syringae* 32b–74 im Vergleich mit dem Hintergrundspektrum. Die Filterprobe wurde aus der Wolkenkammer AIDA entnommen.

Die Abbildungen 5.2 (c) und (d) zeigen zwei SEM – Aufnahmen von den Filterproben der Bakterien *Pseudomonas syringae* 32b–74 und *Pseudomonas fluorescens* CGina–01, die aus der APC – Kammer gesammelt wurden. Die Verteilung von stäbchenförmigen und runden Zellen auf den Filtern gleicht den Aufnahmen aus der Wolkenkammer. Darüber hinaus weisen sie starke Zerklüftungen auf und wirken eingefallen. In der warmen Charakterisierungskammer herrschen relative Feuchten bezüglich Wasser um 50%. Durch die für Zellen niedrige Feuchte und die bakterienuntypische Umgebung trockneten sie aus.

Röntgenspektroskopische Analysen

Neben den SEM – Analysen wurden die Bakterienproben mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) untersucht. Abbildung 5.3 zeigt qualitativ eine Gegenüberstellung der Bakterienspezies *Pseudomonas syringae* 32b–74 mit dem Hintergrund. Die Bakterien bestehen zum größten Teil aus Sauerstoff und Wasserstoff in Form von Wasser. Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff im Hintergrundspektrum rühren zudem von dem Filtern aus Polykarbonat. Die Platinsignatur stammt von deren Platinbeschichtung und ist ebenfalls im Hintergrundspektrum zu erkennen. Weitere hohe biologische Signaturen sind Stickstoff und Phosphor. An mineralischen Bestandteilen sind geringe Mengen von Magnesium, Kalium, Natrium, Schwefel,

Kalzium und Silizium vorhanden.

5.2 Anzahl-, Oberflächen- und Massenkonzentration

Die Größenverteilungen im Reaktionsbehälter der Wolkenkammer AIDA und in der APC-Kammer wurden während der Experimente in regelmäßigen Abständen mittels eines aerodynamischen Partikelspektrometers (APS) und eines elektrischen Mobilitätsanalysators (SMPS) aufgezeichnet. Das APS misst den aerodynamischen Partikeldurchmesser d_a im Bereich von 0,8 bis 20 μm , das SMPS dagegen den elektrischen Mobilitätsdurchmesser d_e kleinerer Partikel bis etwa 0,5 μm (siehe Kapitel 3.1.1). Zur nahezu lückenlosen Erfassung der gesamten Größenverteilung sind beide Messgeräte erforderlich.

Die beiden außerhalb des Isoliergehäuses betriebenen Geräte sind über korrosionsbeständige Sammelleitungen aus Stahl mit dem Kammerinneren verbunden. Die Partikelverluste in den Leitungen können für die untersuchten Bakterien vernachlässigt werden. Der elektrische Mobilitäts- und der aerodynamische Partikeldurchmesser weichen für asphärische Partikel voneinander ab, da deren Formfaktoren größer als Eins sind. Auch bei Partikeldichten größer und kleiner als $1,0 \text{ g cm}^{-3}$ unterscheiden sie sich, da d_a von der Dichte abhängt. Aufgrund der Asphärizität der Bakterienzellen werden sowohl d_e als auch d_a in den gemeinsamen volumenäquivalenten Partikeldurchmesser d_p umgerechnet, um eine durchgehende Größenverteilung zu erhalten. Unter d_p versteht man den Durchmesser eines runden Partikels, das die gleiche Sedimentationsgeschwindigkeit besitzt wie das asphärische gemessene Partikel [Möhler et al. (2008b)].

Der elektrische Mobilitätsdurchmesser d_e und der aerodynamische Durchmesser d_a lassen sich über die Formeln

$$d_p = \frac{d_e}{\chi} \quad (5.1)$$

und

$$d_p = d_a \cdot \sqrt{\frac{\rho_0 \cdot \chi}{\rho_p}} \quad (5.2)$$

in den volumenäquivalenten Partikeldurchmesser d_p umrechnen [Kulkarni et al. (2011); Möhler et al. (2008a); Hinds (1999)]. Hier bezeichnet ρ_p die Dichte eines

Partikels, ρ_0 die Standarddichte ($1,0 \text{ g cm}^{-3}$) und χ den dynamischen Formfaktor, der die unregelmäßige Form der Partikel berücksichtigt. Für die Umrechnung in d_p und somit zur Bestimmung der Gesamtanzahlkonzentration N müssen zunächst die Dichte ρ_p und der dynamische Formfaktor χ der Bakterien bestimmt werden.

Bakteriendichte

Die Dichte von Bakterien unterscheidet sich kaum von der Dichte von Wasser, da Bakterien hauptsächlich aus Wasser bestehen (vgl. Kapitel 4) [Hinds (1999); Lamanna et al. (1973)]. Die Literaturwerte reichen von $1,0 \text{ g cm}^{-3}$ bis hin zu $1,5 \text{ g cm}^{-3}$ [Hinds (1999)].

Stigell versuchte bereits im Jahr 1908 die Bakteriendichte zu bestimmen [Stigell (1908)]. Ruffilli (1933) und Porter (1948) belegten allerdings durch eigene Experimente, dass Stigells Versuche zu ungenau waren. Ruffilli (1933) nutzte bessere Analysemethoden und fand unter anderem für den Heubazillus (*bacillus subtilis*) eine Dichte von $1,105 \text{ g cm}^{-3}$ [Porter (1948); Ruffilli (1933); van Veen and Paul (1979)]. Die Dichte von Bakterien ist nicht exakt festgelegt sondern variiert mit der Zusammensetzung der Bakterien. Der aktuell vorliegende Wert der Dichte hängt sowohl von dem Anteil der Substanzen, die eine höhere Dichte besitzen als Wasser, als auch von den Substanzen, dessen Dichte geringer ist als die von Wasser, ab [Lamanna et al. (1973); Porter (1948)]. Proteine ($1,4 \text{ g cm}^{-3}$), Kohlenhydrate ($1,4$ bis $1,6 \text{ g cm}^{-3}$), Nukleinsäuren ($1,7$ bis $1,8 \text{ g cm}^{-3}$) und Mineralsalze ($2,5 \text{ g cm}^{-3}$) erhöhen die Dichte der Zellen, während Substanzen wie Fette ($0,9 \text{ g cm}^{-3}$) die Dichte erniedrigen. Lamanna et al. (1973) geben Werte im Bereich von $1,07$ bis $1,25 \text{ g cm}^{-3}$ an [Lamanna et al. (1973)]. Adams et al. (1985) greifen diesen Wertebereich auf und verwenden den Mittelwert der Dichte von $1,16 \text{ g cm}^{-3}$ für Modellrechnungen mit Bakterien als Beispiel für nicht sphärische Aerosolpartikel [Adams et al. (1985)].

Orr und Gordon (1956) maßen die Dichte von *Serratia marcescens* indirekt mit Hilfe einer Millikan – Apparatur und erhielten Werte zwischen $0,9$ und $1,3 \text{ g cm}^{-3}$ [Orr and Gordon (1956)]. Bratbak und Dundas (1984) berechneten und maßen gleichzeitig die Auftriebsdichte dreier verschiedener Bakterien (Heubazillus (*bacillus subtilis*), *Escherichia coli*, *Pseudomonas putida*). Die gemessenen Werte lagen im Bereich von $1,09$ bis $1,13 \text{ g cm}^{-3}$, die berechneten Werte etwas höher zwischen $1,09$ und $1,24 \text{ g cm}^{-3}$ [Bratbak and Dundas (1984); Reponen et al. (2001)]. Der höchste Wert von $1,5 \text{ g cm}^{-3}$ wurde von May (1966) mit Hilfe eines mehrstufigen Sammlers für Bioaerosole gemessen [May (1966)].

Im Folgenden wird eine Bakteriendichte von $1,1 \text{ g cm}^{-3}$ angenommen.

Abschätzung des dynamischen Formfaktors der Bakterien

Aus den elektronenmikroskopischen Aufnahmen ist zu erkennen, dass es sich bei den untersuchten Bakterien um stäbchenförmige Bazillus-Bakterien handelt. Auch in der Literatur werden *Pseudomonas syringae* und *Pseudomonas fluorescens* als stäbchenförmig aufgeführt [Adams et al. (1985); Buchanan and Gibbons (1974); Jones and Harrison (2004)]. Für die Bestimmung des dynamischen Formfaktors können die Bakterien vereinfacht als längliche Rotationsellipsoide betrachtet werden.

Für den dynamischen Formfaktor von Rotationsellipsoiden spielt das Verhältnis von großer zu kleiner Achse eine wichtige Rolle. Mit Hilfe der elektronenmikroskopischen Aufnahmen wird durch die Vermessung von Bakterien der Spezies *Pseudomonas syringae* 32b-74 und der Spezies *Pseudomonas fluorescens* CGina-01 das mittlere Achsenverhältnis der untersuchten Bakterien bestimmt (siehe Abbildung 5.4). Das ermittelte mittlere Achsenverhältnis q beträgt 1,7. Dabei ist das Achsenverhältnis von *Pseudomonas fluorescens* CGina-01 etwas kleiner als das von *Pseudomonas syringae* 32b-74.

Fuchs (1964) berechnete für längliche Ellipsoiden mit einem Achsenverhältnis von 1,5 einen Durchschnittswert für χ von 1,01 und für Achsenverhältnisse von 2,0 einen Wert von 1,05 [Davies (1979, 1964a,b); Fuchs (1964)].

Nach Stöber (1972) besitzen längliche Rotationsellipsoiden ein Achsenverhältnis von

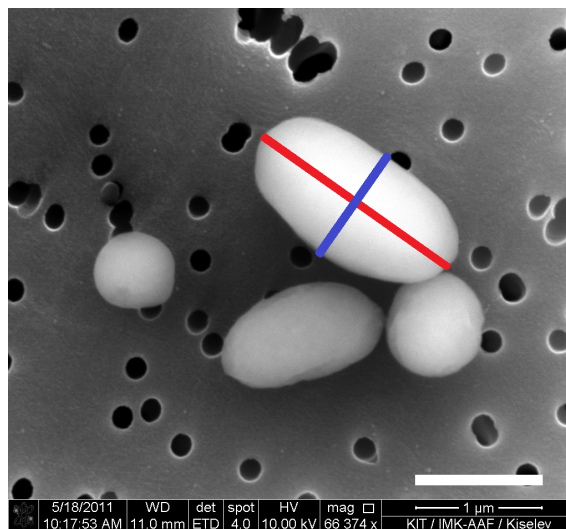


Abb. 5.4: Elektronenmikroskopische Aufnahme der Bakterien *Pseudomonas syringae* 32b-74 im SEM-Modus. Die Bestimmung des Formfaktors erfolgt über das Verhältnis der großen (rote Linie) zur kleinen (blaue Linie) Rotationsachse. Weißer Balken: 1 μm .

$q > 1$ [Stöber (1972)]. Bewegen sie sich in einer Strömung entlang der großen Achse (Polarachse), so berechnet sich der dynamische Formfaktor χ_p nach der Formel

$$\chi_p = \frac{\frac{4}{3}(q^2 - 1)q^{-\frac{1}{3}}}{\frac{2q^2-1}{\sqrt{q^2-1}} \cdot \ln(q + \sqrt{q^2-1}) - q}. \quad (5.3)$$

Bewegen sich die Ellipsoiden entlang der kleinen Achse (Äquatorachse), so berechnet sich χ_e nach der Formel

$$\chi_e = \frac{\frac{8}{3}(q^2 - 1)q^{-\frac{1}{3}}}{\frac{2q^2-3}{\sqrt{q^2-1}} \cdot \ln(q + \sqrt{q^2-1}) + q}. \quad (5.4)$$

[Stöber (1972)]. Bei kleinen Partikeln kann die Brownsche Molekularbewegung einen zufälligen Wechsel in der Orientierung bewirken. Des Weiteren unterliegen Rotationsellipsoide in Scherströmungen charakteristischen Rotationsbewegungen. Der dynamische Formfaktor χ für längliche Rotationsellipsoiden ist aus diesem Grund gegeben durch die Formel

$$\chi = \frac{1}{3} \cdot \chi_p + \frac{2}{3} \cdot \chi_e \quad (5.5)$$

[Stöber (1972)].

Wie oben erwähnt wird über elektronenmikroskopische Aufnahmen für das mittlere Achsenverhältnis der Bakterien ein Wert von $q = 1,7$ bestimmt. Durch Einsetzen von q in die Gleichungen 5.3 und 5.4 kann über Gleichung 5.5 χ bestimmt werden. Es ergibt sich für die ausgewerteten Zellen ein dynamischer Formfaktor von $\chi = 1,03$. Er ist mit Unsicherheiten behaftet, da die geometrische Form der Zellen variiert. Der Formfaktor von ausgetrockneten Bakterienzellen unterscheidet sich vermutlich von dem der stäbchenförmigen Zellen. Es wird für die weiteren Auswertungen immer der dynamische Formfaktor von $\chi = 1,03$ herangezogen.

Größenverteilung

Nach der Bestimmung von ρ_p und χ können nun die Werte in den Gleichungen 5.1 und 5.2 verwendet und der elektrische Mobilitätsdurchmesser d_e sowie der aerodynamische Durchmesser d_a in den volumenäquivalenten Partikeldurchmesser d_p umgerechnet werden [Hinds (1999); Kulkarni et al. (2011); Möhler et al. (2008a)]. In Abbildung 5.5 (a) und (d) sind die Größenverteilungen der Bakterien *Pseudomonas syringae* 32b-74 und *Pseudomonas fluorescens* CGina-01 dargestellt. Auf der logarithmischen

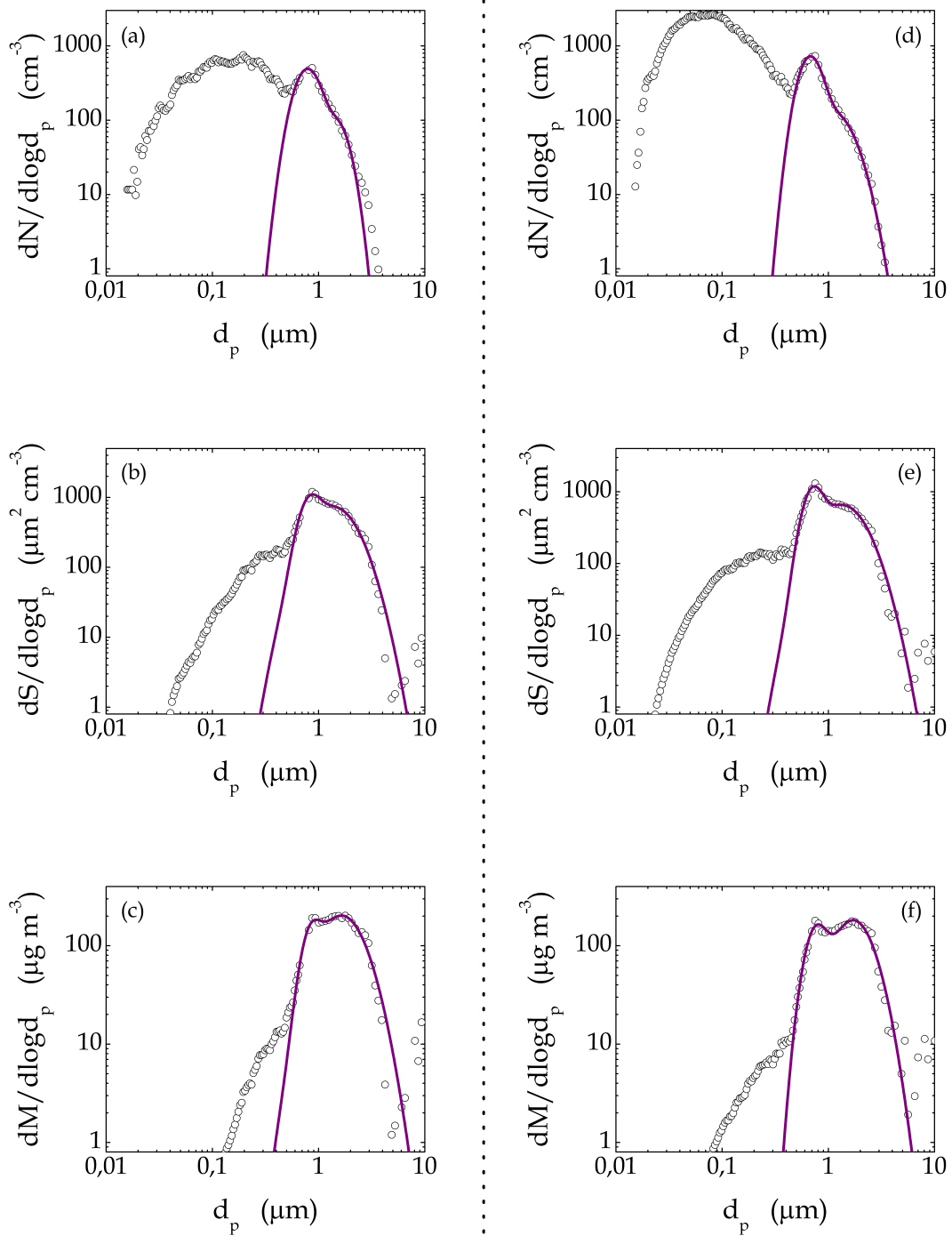


Abb. 5.5: Anzahl-, Oberflächen- und Massenverteilungen der Bakterien *Pseudomonas syringae* 32b-74 ((a) bis (c), Experiment Nr. 02) und *Pseudomonas fluorescens* CGina-01 ((d) bis (f), Experiment Nr. 12). Die jeweilige Konzentration wurde durch das Fitten der Messdaten (offene Kreise) mittels Lognormalverteilung (violette Linie) ermittelt.

Abszisse ist der volumenäquivalente Partikeldurchmesser d_p aufgetragen.

Die kontinuierliche Größenverteilungsfunktion

$$n(d_p) = \frac{dN}{dd_p} \quad (5.6)$$

gibt die Anzahlkonzentration in jeder Größenklasse d_p an, die Einheit wird in ($\text{cm}^{-3} \mu\text{m}^{-1}$) ausgedrückt. Da durch die Verwendung logarithmischer Achsen auch Details wie kleine Wellen in der Verteilung zu erkennen sind, werden Größenverteilungen durch die logarithmisch basierte Funktion

$$n(\log d_p) = \frac{dN}{d \log d_p} = d_p \cdot n(d_p) \cdot \ln 10 \quad (5.7)$$

dargestellt [Lamb and Verlinde (2011)]. Die Einheit ist in diesem Fall (cm^{-3}). Dabei ist

$$N = \int_0^{\infty} n(d_p) \cdot dd_p = \int_{-\infty}^{\infty} n(\log d_p) \cdot d \log d_p \quad (5.8)$$

die Gesamtanzahl der Partikel in einem Einheitsvolumen Luft [Lamb and Verlinde (2011)]. Zur Bestimmung der gesamten Bakterienanzahl wird Gleichung 5.8 an die Größenverteilung angefügt. Auf der logarithmischen Ordinate in Abbildung 5.5 (a) und (d) ist die kontinuierliche Größenverteilungsfunktion $n(\log d_p) = dN/d \log d_p$ aufgetragen.

Bei den Größenverteilungen handelt es sich um bimodale Verteilungen, da nur in einem kleinen Teil der von der Zweistoffdüse versprühten Tröpfchen Bakterienzellen enthalten sind [Möhler et al. (2008b)]. Die erste Mode erstreckt sich in etwa von 0,01 bis 1,0 μm . Sie setzt sich aus kleinen Partikeln des Hintergrundaerosols, Partikeln aus der Suspension und des Nährmediums und insbesondere aus Bruchstücken von zerstörten Bakterien zusammen, die nach der Verdunstung der Tropfen ohne intakte Zellen zurückbleiben. Die kleinere zweite Mode reicht von 0,3 μm bis etwa 5,0 μm . Sie besteht aus intakten Bakterienzellen und verdeutlicht deren Größenverteilung in der Aerosolphase [Möhler et al. (2008b)].

Die untersuchten Bakterienzellen von *Pseudomonas syringae* 32b–74 und *Pseudomonas fluorescens* CGina–01 besitzen volumenäquivalente Durchmesser zwischen 700 und 800 nm. Mit Hilfe von Transmissionselektronenmikroskopie fanden Kanji et al. (2011) Bakterien mit Durchmessern von 0,4 bis 2,0 μm , wobei die meisten Zellen um 0,7 μm groß waren. Sie verwendeten eine Bakteriendichte von 1,4 g cm^{-3} .

Anzahlkonzentration

Das atmosphärische Aerosol besitzt normalerweise mehrere Moden, in der Regel drei. Es wird deshalb als dreimodal bezeichnet, obwohl selten alle drei Moden gemeinsam in einer Verteilung erscheinen [Lamb and Verlinde (2011)]. Die einzelnen Moden des atmosphärischen Aerosols lassen sich näherungsweise durch analytische Funktionen beschreiben. Die Normalverteilung (Gaußsche Glockenkurve) scheint als erste Näherung geeignet zu sein, die Verteilung darzustellen,

$$n(d_p) = \frac{N}{\sigma_d \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot \exp \left[-\frac{(d_p - \bar{d}_p)^2}{2\sigma_d^2} \right]. \quad (5.9)$$

Der Durchmesser d_p ist zufällig um das arithmetische Mittel (Erwartungswert) \bar{d}_p mit der Standardabweichung σ_d verteilt. Diese Funktion lässt allerdings unrealistische negative Partikeldurchmesser zu [Lamb and Verlinde (2011)]. Statt d_p wird deshalb der Logarithmus von d_p verwendet und es ergibt sich die sogenannte Lognormalverteilung,

$$n(\log d_p) = \frac{N}{\log \sigma_g \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot \exp \left[-\frac{(\log d_p - \log \bar{d}_{pg})^2}{2 \log^2 \sigma_g} \right]. \quad (5.10)$$

\bar{d}_{pg} ist der geometrische mittlere Durchmesser und σ_g die geometrische Standardabweichung. Der Logarithmus des Partikeldurchmessers ist normalverteilt [Lamb and Verlinde (2011)].

Jede Mode ist unabhängig von den anderen. Deshalb lässt sich die gesamte dreimodale Größenverteilung als Summe von drei separaten Lognormalverteilungen beschreiben,

$$n(\log d_p) = \sum_{k=1}^3 n_k(\log d_p) = \sum_{k=1}^3 \frac{N_k}{\log \sigma_{g,k} \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot \exp \left[-\frac{(\log d_p - \log \bar{d}_{pg,k})^2}{2 \log^2 \sigma_{g,k}} \right]. \quad (5.11)$$

Jede Mode ist charakterisiert durch einen eigenen Satz von Parametern (N_k , $\bar{d}_{pg,k}$ und $\sigma_{g,k}$). Lognormalverteilungen sind eine gute Näherung für reale Aerosolverteilungen [Lamb and Verlinde (2011)].

Zur Bestimmung der Gesamtanzahlkonzentration der Bakterien N_B in der Wolkenkammer AIDA wird für jede Größenverteilung an die größere Bakterienmode eine Lognormalverteilung angefitet (siehe Abbildung 5.5 (a) und (d)). Zu Beginn eines Experimentes werden Partikelkonzentrationen zwischen 130 und 310 cm^{-3} erreicht.

Im Verlauf sinkt die Konzentration aufgrund von Verlusten wie Sedimentation und Sammlung durch angeschlossene Messgeräte leicht ab. In den Tabellen 6.1 und 6.3 sind alle ermittelten Werte von N_B zusammengefasst.

Oberflächen- und Massenkonzentration

Zur Charakterisierung eines Aerosols ist nicht nur die Anzahlkonzentration von Bedeutung, sondern auch Verteilungen wie zum Beispiel die Oberflächen- und Massenkonzentration spielen eine große Rolle [Lamb and Verlinde (2011)]. Zur Berechnung der Oberflächenkonzentration wird für alle Partikel eine Kugel als Form angenommen. Sie ergibt sich aus der Anzahlkonzentration durch die Formel

$$\frac{dS}{d \log d_p} = n_S(\log d_p) = n(\log d_p) \cdot \pi \cdot d_p^2. \quad (5.12)$$

Die gesamte Oberfläche eines Aerosols ist durch

$$S = \int_{-\infty}^{\infty} n_S(\log d_p) \cdot d \log d_p = \pi \int_{-\infty}^{\infty} d_p^2 \cdot n(\log d_p) \cdot d \log d_p \quad (5.13)$$

[Lamb and Verlinde (2011)] beschrieben. In Abbildung 5.5 (b) und (e) ist die Oberflächenkonzentration für die Bakterienspezies *Pseudomonas syringae* 32b–74 und *Pseudomonas fluorescens* CGina–01 zu erkennen. An beide Verteilungen wird eine Lognormalverteilung zur Bestimmung der gesamten Bakterienoberfläche S_B angefitet. Die Bakterienmode weist eine breite und zumeist bimodale Verteilung auf. Sie resultiert aus der Messung von Dimeren und Trimeren, aber auch von Multimeren. Die Bestimmung der gesamten Aerosoloberflächenkonzentration S_{tot} erfolgt analog durch Anfiten einer Lognormalverteilung an die gesamte Oberflächenverteilung. Die Werte für S_B und S_{tot} sind in den Tabellen 6.1 und 6.3 aufgeführt.

Auch zur Berechnung der Volumenkonzentration werden kugelförmige Partikel angenommen. Über die Anzahlkonzentration lässt sie sich mit Hilfe der Formel

$$\frac{dV}{d \log d_p} = n_V(\log d_p) = n(\log d_p) \cdot \frac{\pi}{6} \cdot d_p^3 \quad (5.14)$$

berechnen [Lamb and Verlinde (2011)]. Das gesamte Volumen des Aerosols ist damit

$$V = \int_{-\infty}^{\infty} n_V(\log d_p) \cdot d \log d_p = \frac{\pi}{6} \int_{-\infty}^{\infty} d_p^3 \cdot n(\log d_p) \cdot d \log d_p. \quad (5.15)$$

Die Volumenkonzentration eines Aerosols hängt über ρ_p direkt mit der Massenkonzentration zusammen

$$\frac{dM}{d \log d_p} = \rho \cdot \frac{dV}{d \log d_p} = \rho \cdot n(\log d_p) \cdot \frac{\pi}{6} \cdot d_p^3 \quad (5.16)$$

[Lamb and Verlinde (2011)], die Gesamtmasse lautet entsprechend

$$M = \rho \cdot \frac{\pi}{6} \int_{-\infty}^{\infty} d_p^3 \cdot n(\log d_p) \cdot d \log d_p. \quad (5.17)$$

Die Abbildungen 5.5 (c) und (f) zeigen die Massenkonzentration der oben genannten untersuchten Bakterien mit Lognormalverteilungsfitt an die Bakterienmode zur Bestimmung der gesamten Bakterienmasse M_B . Die Massen für alle Experimente sind in den Tabellen 6.1 und 6.3 zu finden. Im Vergleich mit der Anzahlkonzentration ist zu erkennen, dass die kleinen Partikel eine verschwindend geringe Masse besitzen. Die Masse konzentriert sich fast ausschließlich in den großen Bakterienzellen.

5.3 Bakterien als Wolkenkondensationskeime

Im Rahmen der Arbeit wurde die Fähigkeit der Wolkenkondensation von intakten Zellen und kleinen Partikeln der Bakterien *Pseudomonas syringae* 32b–74 und *Pseudomonas fluorescens* CGina–01 gemessen. Aus der Charakterisierungskammer APC erfolgte eine Größenselektion der kleinen Partikel von 240 nm und der Bakterien von 750 nm mit Hilfe eines langen differentiellen Mobilitätsanalysators. Die Partikel wurden anschließend mit einem Wolkenkondensationskeimzähler (CCNC) vermessen. Partikel mit Trockendurchmesser D_d aktivieren zu Tröpfchen über die sogenannte Köhlergleichung (siehe Kapitel 2.2.1). Mit steigender Wasserübersättigung lagern die Aerosole Wasser an und der Partikeldurchmesser vergrößert sich. Bei der kritischen Übersättigung $S_{w,c}$ erreichen die Partikel den kritischen Durchmesser D_c . Mit Überschreitung von $S_{w,c}$ wird die Energiebarriere überschritten und es bildet sich unter Energiegewinn ein Wolkentröpfchen durch rasche weitere Anlagerung von Wassermolekülen.

Für vorher größenselektierte Partikel mit Trockendurchmesser D_d wurde die Übersättigung im CCNC von niedrigen zu hohen Werten variiert. Bei jeder eingestellten Übersättigung aktivierte eine bestimmte Anzahl von Bakterien zu Tröpfchen. Nach

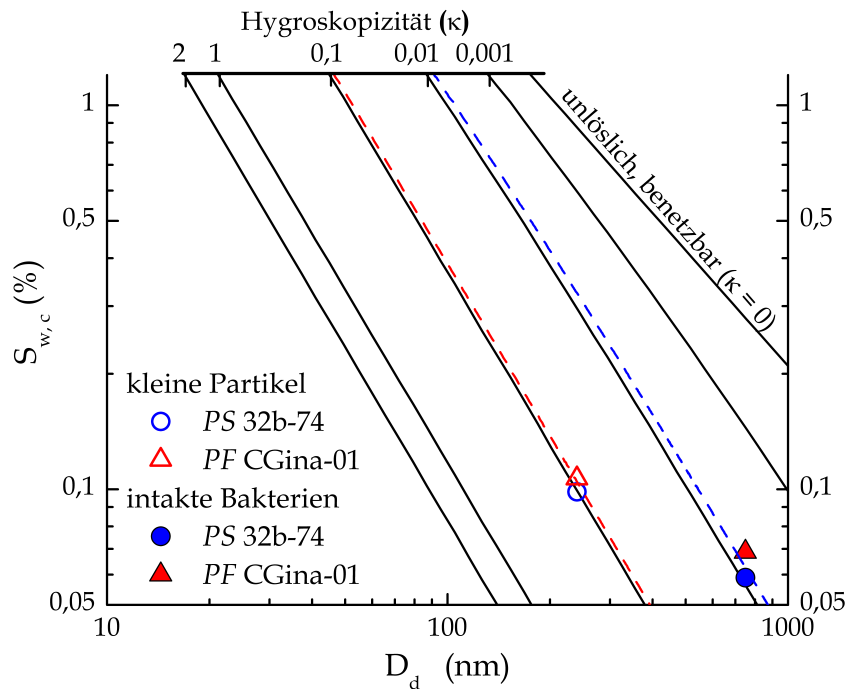


Abb. 5.6: Vergleich der Aktivierungsübersättigung getrockneter Bakterien (ausgefüllte Symbole) und kleiner Partikel (offene Symbole) der Spezies *Pseudomonas syringae* 32b–74 (Kreise) und *Pseudomonas fluorescens* CGina–01 (Dreiecke) in Abhängigkeit des Durchmessers. Rote Linie: $\kappa = 0,09$. Blaue Linie: $\kappa = 0,008$. Adaptiert von Sullivan et al. (2009).

Erreichen des kritischen Durchmessers D_c stieg die Anzahl der aktivierten Partikel sprunghaft auf 100 % an. Die Übersättigung, bei der 50 % aller Partikel zu Tropfen nukleierten, wurde als kritische Übersättigung $S_{w,c}$ definiert.

In Abbildung 5.6 ist die kritische Übersättigung in Abhängigkeit des Trockendurchmessers für alle untersuchten Bakterien und kleinen Partikel aufgetragen. Die Ergebnisse der intakten Zellen und der kleinen Partikel liegen nah beieinander. Die Bakterien aktivierten zwischen 0,06 und 0,07 % Wasserübersättigung, die kleinen Partikel bei ungefähr 0,1 %. Bauer et al. (2003) ermittelten für aus Wolkenwasser extrahierte Bakterien eine Wolkenkondensationskeimfähigkeit bei Wasserübersättigungen zwischen 0,07 und 0,11 %.

Die Köhlergleichung lässt sich auch als Funktion der so genannten Hygroskopizität κ ausdrücken und zur κ -Köhlergleichung umschreiben [Petters and Kreidenweis (2007)]. κ wird auch Hygroskopizitätsparameter genannt. κ beschreibt in welchem Umfang ein festes Partikel Wasserdampf aus der Umgebung anziehen und auf seiner

Oberfläche anlagern kann. Es ist ein Maß für die Benetzbarkeit eines Partikels. κ hängt über die Gleichung

$$S_w(D) = \frac{D^3 - D_d^3}{D^3 - D_d^3(1 - \kappa)} \cdot \exp\left[\frac{4\sigma_{lv}M_w}{RT\rho_w D}\right] \quad (5.18)$$

mit der Wasserübersättigung S_w zusammen [Petters and Kreidenweis (2007), Gleichung 6]. Dabei ist ρ_w die Dichte von Wasser, σ_{lv} die Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Wasserdampf, M_w die molare Masse von Wasser, R die universelle Gaskonstante, T die Temperatur und D der Durchmesser des entstandenen Tröpfchens. Ein Partikel das unlöslich und nicht benetzbar ist besitzt einen Wert von $\kappa = 0$.

Für jeden Trockendurchmesser lässt sich über diese Formel bei gegebenem κ der Verlauf der Übersättigung in Abhängigkeit des anwachsenden nassen Durchmessers D , die sogenannte Köhlerkurve, berechnen. Das Übersättigungsmaximum $S_{w,c}$ einer solchen Kurve legt den kritischen Durchmesser D_c fest. Bestimmt man zu jedem Trockendurchmesser die kritische Übersättigung für einen gegebenen κ -Wert erhält man die entsprechende κ -Isolinie. In Abbildung 5.6 sind die Isolinien für κ -Werte zwischen Null und Zwei eingezeichnet. Die kleinen Partikel besitzen Werte um $\kappa = 0,09$, die intakten Bakterien Werte um $\kappa = 0,008$. Die Bakterienzellen aktivieren aufgrund ihres größeren Durchmessers bereits bei niedrigeren Wasserübersättigungen als die kleinen Partikel. Ihre Hygroskopizität ist zwar geringer, fällt jedoch weniger ins Gewicht, da die größeren intakten Zellen trotzdem früher aktivieren als die kleinen Partikel. Der höhere κ -Wert der kleinen Partikel kann zum Beispiel auf den höheren Anteil von löslichem Material zurückgeführt werden, das beim Verdampfen des Lösungströpfchens zurückbleibt.

KAPITEL 6

Eisnukleationsexperimente mit Bakterien

Ziel der Experimente an der Wolkenkammer AIDA war die Untersuchung der Eisaktivität verschiedener Bakterienspezies im Temperaturbereich -3 bis -20°C . Dabei wurde sowohl das Immersionsgefrieren als auch die Depositionsnukleation der Zellen untersucht. Ein weiterer Schwerpunkt lag auf der Analyse des Einflusses von Alterungsprozessen. Durch längeres Verweilen der Zellen in der Wolkenkammer sowohl bei gleichbleibender Temperatur als auch bei Temperaturänderung wurde untersucht, ob sich die Eisaktivität der Zellen verändert. In Ergänzung der AIDA – Experimente mit polydisperssem Aerosol wurde auch die Eisnukleation von gröbenselektierten Partikeln mit Hilfe einer Kombination aus Mobilitätsanalysator und Eiskeimzähler gemessen. Diese Messungen waren für die Interpretation der AIDA – Experimente sehr wichtig, da bei der Erzeugung des polydispersen Aerosols (siehe Abschnitte 4.4 und 5.2) eine Mischung von größeren Partikeln, den intakten Zellen, und kleineren Partikeln, den Residuen von verdampften Sprühtröpfchen ohne intakte Zellen, entstand. Zu Beginn der Arbeit war unklar, ob die Eisnukleation bei AIDA – Experimenten mit dem polydispersen Sprühaerosol nur auf die größeren Bakterienzellen oder auch auf die kleineren Partikel zurückgeführt werden kann [Möhler et al. (2008b)].

6.1 Experimente mit frischen Bakterien

6.1.1 Eisnukleationsexperimente an der Wolkenkammer

Nach der Vorbereitung der Wolkenkammer (siehe Kapitel 3.1.2) wurden die lebenden Bakterien zunächst in sterilem destilliertem Wasser suspendiert und anschließend über eine mit partikelfreier synthetischer Luft arbeitende Zweistoffdüse in den Reaktionsbehälter eingesprüht [Möhler et al. (2008b)]. Abbildung 6.1 zeigt schematisch den

Nr.	Bakterien- spezies	p_0 (hPa)	$T_{g,0}$ (° C)	N_B (cm^{-3})	S_B ($\mu\text{m}^2 \text{cm}^{-3}$)	S_{tot} ($\mu\text{m}^2 \text{cm}^{-3}$)	M_B ($\mu\text{g m}^{-3}$)
04	PS 32b-74	1008,2	0,2	235	612	679	134
02	PS 32b-74	1009,6	-5,2	155	494	556	118
29	PS 32b-74	1004,2	-7,2	198	665	689	158
32	PS 32b-74	1002,8	-13,7	174	506	563	103
19	PS 32b-74	1013,8	-19,0	161	437	477	86
10	PF CGina-01	1009,4	-2,4	263	803	891	202
12	PF CGina-01	1008,2	-16,7	210	510	592	110
06	PS 13b-2	1011,5	-2,3	234	728	800	161
08	PS 13b-2	1010,6	-17,9	223	819	881	209

Tab. 6.1: Startparameter der Experimente mit frischen Bakterienzellen an der Wolkenkammer AIDA.

Aufbau der Aerosolerzeugung. Die Dauer für die Dispersion einer 50 ml Bakterien-suspension betrug etwa 4 Minuten. Die Dispersionsdüse sprühte die Suspension direkt in den Reaktionsbehälter, Zuleitungen und Düse waren auf über 0° C beheizt. Die Zellen wurden während des Sprühvorganges beim Eintritt in die Wolkenkammer in warmen

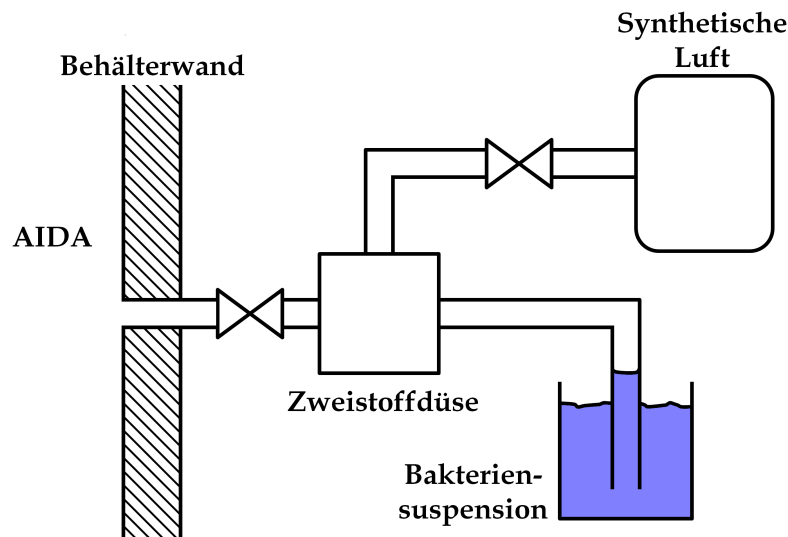


Abb. 6.1: Schema der Aerosolerzeugung an der Wolkenkammer AIDA. Die Zellsuspensionen werden über eine Zweistoffdüse direkt ins Innere des Reaktionsbehälters gesprüht.

Nr.	Bakterien- spezies	N_{tot} (cm^{-3})	N_d (cm^{-3})	N_i (cm^{-3})	T_i ($^{\circ}\text{C}$)	f	n_s (m^{-2})	Mode
04	<i>PS 32b-74</i>	886	886	3,29	-5,4	$3,71 \cdot 10^{-3}$	$4,84 \cdot 10^9$	Imm
02	<i>PS 32b-74</i>	565	508	0,58	-8,1	$1,13 \cdot 10^{-3}$	$1,04 \cdot 10^9$	Imm
		544	508	4,74	-9,7	$9,32 \cdot 10^{-3}$	$8,53 \cdot 10^9$	Imm
29	<i>PS 32b-74</i>	910	509	32,04	-9,6	$6,30 \cdot 10^{-2}$	$4,65 \cdot 10^{10}$	Imm
32	<i>PS 32b-74</i>	938		13,12	-16,7	$1,40 \cdot 10^{-2}$	$2,33 \cdot 10^{10}$	Dep
19	<i>PS 32b-74</i>	644		17,12	-22,1	$2,66 \cdot 10^{-2}$	$3,59 \cdot 10^{10}$	Dep
10	<i>PF CGina-01</i>	1865	1352	11,84	-8,8	$8,76 \cdot 10^{-3}$	$1,33 \cdot 10^{10}$	Imm
12	<i>PF CGina-01</i>	2043		9,317	-20,6	$4,56 \cdot 10^{-3}$	$1,57 \cdot 10^{10}$	Dep
06	<i>PS 13b-2</i>	1931	1469	0,16	-8,7	$1,09 \cdot 10^{-4}$	$2,00 \cdot 10^8$	Imm
08	<i>PS 13b-2</i>	1982	864	0,14	-23,1	$1,62 \cdot 10^{-4}$	$1,59 \cdot 10^8$	Imm

Tab. 6.2: Ergebnisse der Eisnukleationsexperimente mit frischen Bakterienzellen an der Wolkenkammer AIDA.

Wassertröpfchen eingeschlossen. Die Tröpfchen kühlten anschließend in der Kammer schnell auf die Gastemperatur ab und verdampften. Die Bakterien lagen nun in der Aerosolphase vor. Der Sprühvorgang erfolgte bei einem Zweistoffdüsendruck von 1,5 bar. Anschließend fand die Charakterisierung des Aerosols statt (siehe Kapitel 5.2). Während der anschließenden Expansionsexperimente wurden die Größenverteilungen und Anzahlkonzentrationen der entstehenden Tröpfchen und Eispartikel mittels der beiden *welas*-Sensoren gleichzeitig erfasst. Da sie unterschiedliche Messbereiche besitzen (siehe Kapitel 3.1.1), konnte so ein möglichst großer Bereich von Partikelgrößen abgedeckt werden. Tabelle 6.1 gibt einen Überblick über die Startbedingungen aller Experimente mit frischen Bakterienzellen. In Tabelle 6.2 sind die Ergebnisse der Eisnukleationsexperimente zusammengefasst.

Eisexperimente zum Immersionsgefrieren

In Abbildung 6.2 ist der Zeitverlauf von Experiment Nr. 02 dargestellt. Die hierbei verwendete Bakterienspezies war *Pseudomonas syringae* 32b-74, die Starttemperatur lag bei $-5,2^{\circ}\text{C}$.

Graph (a) zeigt den Verlauf von Druck p , Gastemperatur T_g und Wandtemperatur T_w im Behälter. Vor der Absenkung des Druckes herrschten im Behälter stabile Bedingungen. Nach Start des Experimentes nahm der Druck im Behälter p aufgrund der Expansion kontinuierlich von Umgebungsdruck auf den Enddruck von 800 hPa

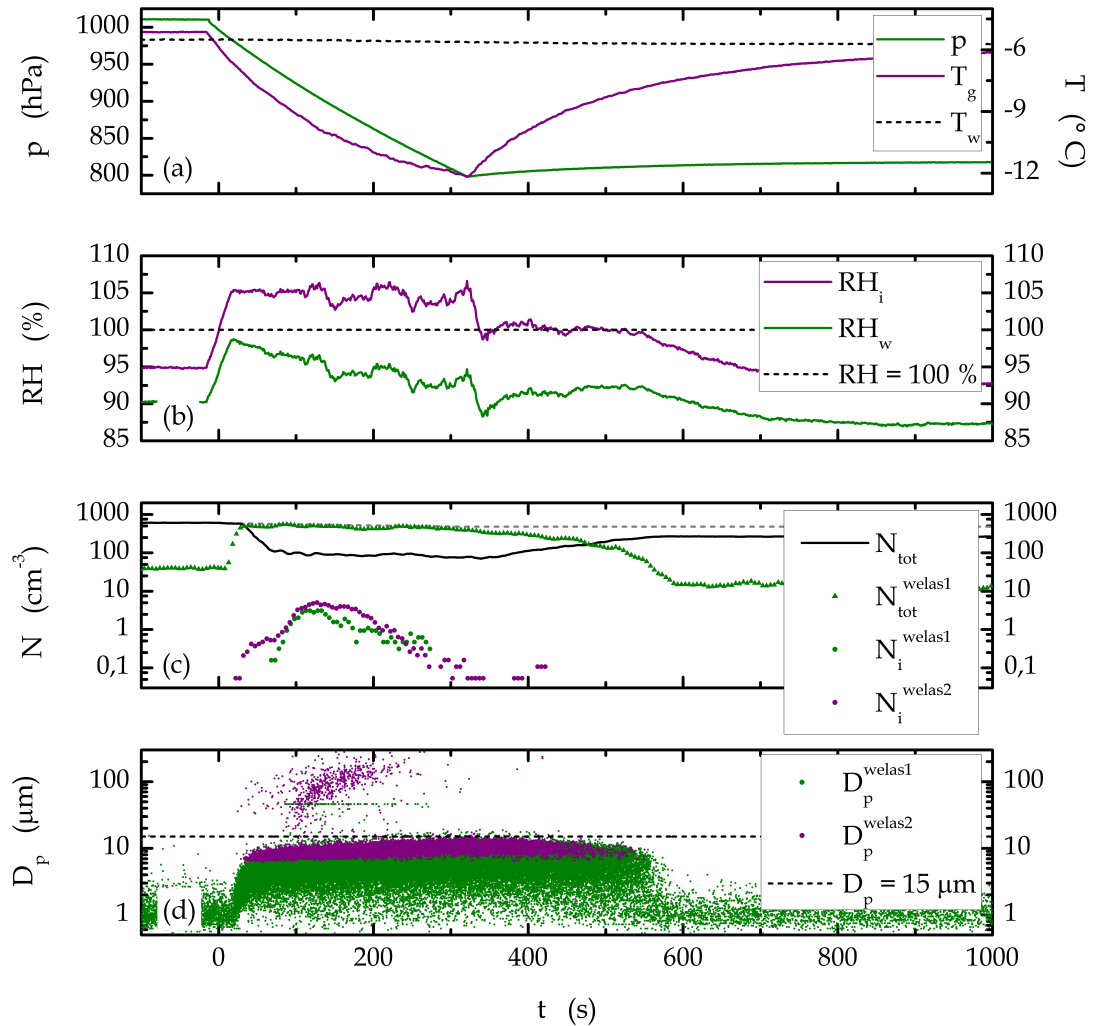


Abb. 6.2: Zeitlicher Verlauf von Experiment Nr. 02 (Bakterien *Pseudomonas syringae* 32b-74, Starttemperatur $-5,2^\circ\text{C}$). **(a):** Druck p , Gastemperatur T_g , Wandtemperatur T_w . **(b):** Relative Feuchten bezüglich Wasser RH_w und Eis RH_i . **(c):** Anzahlkonzentrationen von Gesamtaerosol N_{tot} , Aerosol und Tröpfchen N_{tot}^{welas1} sowie Eiskristallen N_i^{welas1} und N_i^{welas2} . **(d):** Durchmesser der entstehenden Tröpfchen (D_p^{welas1} und $D_p^{welas2} < 15\ \mu\text{m}$) und Eiskristalle ($D_p^{welas2} > 15\ \mu\text{m}$).

ab. Während die Gastemperatur T_g permanent sank blieb die Wandtemperatur T_w des Aluminiumbehälters wegen seiner hohen Wärmekapazität nahezu unverändert. Aufgrund der steigenden Temperaturdifferenz zwischen der Wandtemperatur T_w und der Gastemperatur T_g kam es zu einem zunehmenden Wärmefluss von der wärmeren Behälterwand ins Behälterinnere. Dadurch kam es zu einer abnehmenden Kühlrate und folglich zu einer Verringerung der Temperaturänderung. Sobald der Wärmefluss die Stärke der Temperaturänderung kompensierte, ging die Gastemperatur trotz weiterer Druckabsenkung in ein Plateau über.

Mit der Absenkung des Druckes und der gleichzeitigen Abkühlung nahmen die relativen Feuchten über Wasser und Eis (RH_w und RH_i) zu. Der Feuchteverlauf ist in Graph (b) dargestellt. Graph (c) beschreibt den Zeitverlauf der Anzahlkonzentrationen im Behälter. Der CPC zeichnete die Gesamtanzahlkonzentration N_{tot} des Aerosols auf, N_{tot}^{welas1} gibt die gesamte Partikelkonzentration gemessen mit dem optischen Partikelzähler *welas1* wieder. Letztere lag niedriger als die mit dem CPC gemessene Konzentration, da das *welas1* nur Partikel mit einem Durchmesser größer als $0,3\ \mu\text{m}$ erfasst. Sowohl größere Aerosolpartikel als auch Tröpfchen und Eispartikel können zu N_{tot}^{welas1} beitragen. N_i^{welas1} und N_i^{welas2} zeigen die Anzahlkonzentrationen von Eispartikeln, die während der Expansionsexperimente gebildet wurden. Graph (d) zeigt den optischen Durchmesser D_p von einzelnen detektierten Aerosolpartikeln, Tröpfchen und Eispartikeln (D_p^{welas1} und D_p^{welas2}) als Funktion der Zeit.

Mit Überschreiten der Wassersättigung ($RH_w = 100\%$) während des Pumpvorgangs bildete sich eine Tröpfchenwolke aus. N_{tot}^{welas1} erreichte annähernd den Wert der Gesamtaerosolkonzentration, fast alle Aerosolpartikel wurden als Tröpfchen aktiviert. Gleichzeitig sank die Gesamtaerosolkonzentration N_{tot} mit kurzer Verzögerung ab. Die wachsenden Tröpfchen konnten von dem Kondensationskeimzähler nicht mehr gemessen werden, da sie in der horizontalen Probenahmeleitung durch Sedimentation abgeschieden wurden. Die Tröpfchenwolke ($D_p < 15\ \mu\text{m}$) ist auch in Graph (d) zu erkennen. Die Tröpfchen wachsen bis zu einer Größe von etwa $15\ \mu\text{m}$ an.

Nach Bildung der Tröpfchenwolke sollte die relative Feuchte in Bezug auf Wasser RH_w annähernd 100% betragen. Die Messungen zeigen, dass die relative Wasserfeuchte in der Wolkenkammer um etwa 5% unterschätzt wird [Niemand (2012)]. Grund für diese systematische Abweichung könnten trockene, wolkenfreie Bereiche in der Nähe der Behälterwand sein, durch die der Infrarotstrahl für die Wassermessung hindurchtritt. Die relativen Feuchten werden im Folgenden für Immersionsgefrierexperimente um 5% nach oben korrigiert, um die Sättigungsbedingung in Tröpfchenwolken korrekt wiederzugeben.

Während sich die Tröpfchenwolke bildete entstanden bereits vereinzelte Eiskristalle, N_i^{welas2} . Im weiteren Experimentverlauf entstand eine dichter werdende Eiswolke mit zunehmenden Durchmessern der Eispartikel. Die Eiskristalle entstanden nur in einem kleinen Temperaturbereich durch Immersionsgefrieren und wuchsen danach rasch auf Kosten der Tröpfchen zu größeren Kristallen an (Bergeron – Findeisen – Prozess). Größere Eiskristalle gingen aufgrund von Sedimentation zum Boden der Wolkenkammer verloren, was in der Abnahme von N_i^{welas2} noch während des Pumpvorgangs zu erkennen ist.

Während des Experimentes Nr. 02 fanden im schmalen Temperaturbereich zwischen -8 und -10°C zwei Aktivierungen von Aerosolpartikeln statt. Die kleinere erste Mode erschien kurz nach der Bildung der Tröpfchenwolke bei etwa $-8,1^\circ\text{C}$, die maximale Eiskonzentration betrug hier $0,58\text{ cm}^{-3}$. Im weiteren Verlauf fand bei einer Temperatur von etwa $-9,7^\circ\text{C}$ eine weitere Aktivierung statt, die maximale Eiskonzentration in der zweiten Mode stieg auf $4,74\text{ cm}^{-3}$ an.

Unmittelbar nach Beendigung der Expansion nach etwa 300 s begann die Gastemperatur T_g langsam wieder auf ihren Anfangswert zu steigen. Ursache hierfür ist der kontinuierliche Wärmefluss von der Behälterwand ins Innere. Die relativen Feuchten über Wasser und Eis sanken durch die Erwärmung im Behälter ab und die Tröpfchenwolke N_{tot}^{welas1} begann langsam zu verdampfen. Die Gesamtaerosolkonzentration N_{tot} stieg durch das Verdampfen wieder an, da die zuvor in den größeren Tröpfchen suspendierten Partikel wieder als kleinere Aerosolpartikel vom CPC gemessen wurden.

Eisexperimente bei tieferen Starttemperaturen

Für das Experiment Nr. 29 wurde die Gastemperatur auf einen Anfangswert von $-7,2^\circ\text{C}$ verringert. Abbildung 6.3 zeigt den zeitlichen Experimentverlauf am Beispiel der Bakterienspezies *Pseudomonas syringae* 32b–74. Bei diesem Mischwolkenexperiment entstand zunächst eine kleine Tröpfchenwolke, welche sich unmittelbar nach Beginn der Wolkenkondensation in eine Eiswolke umwandelte.

Graph (a) und (b) zeigen den Verlauf von Druck und Temperatur im Behälter sowie die relativen Feuchten bezüglich Wasser RH_w und Eis RH_i . Kurz nach Pumpstart bildete sich mit Überschreiten der Wassersättigung eine Tröpfchenwolke N_{tot}^{welas1} aus. Bereits zu Beginn ihres Wachstums nukleierten die ersten Tröpfchen zu Eiskristallen, was am steilen Anstieg von N_i^{welas2} erkennbar ist. N_i^{welas2} erreichte bei einer Experimenttemperatur von $-9,6^\circ\text{C}$ die maximale Eisanzahlkonzentration von $32,04\text{ cm}^{-3}$. Auch bei diesem Experiment erreichte die Tröpfchenkonzentration N_{tot}^{welas1} nicht die

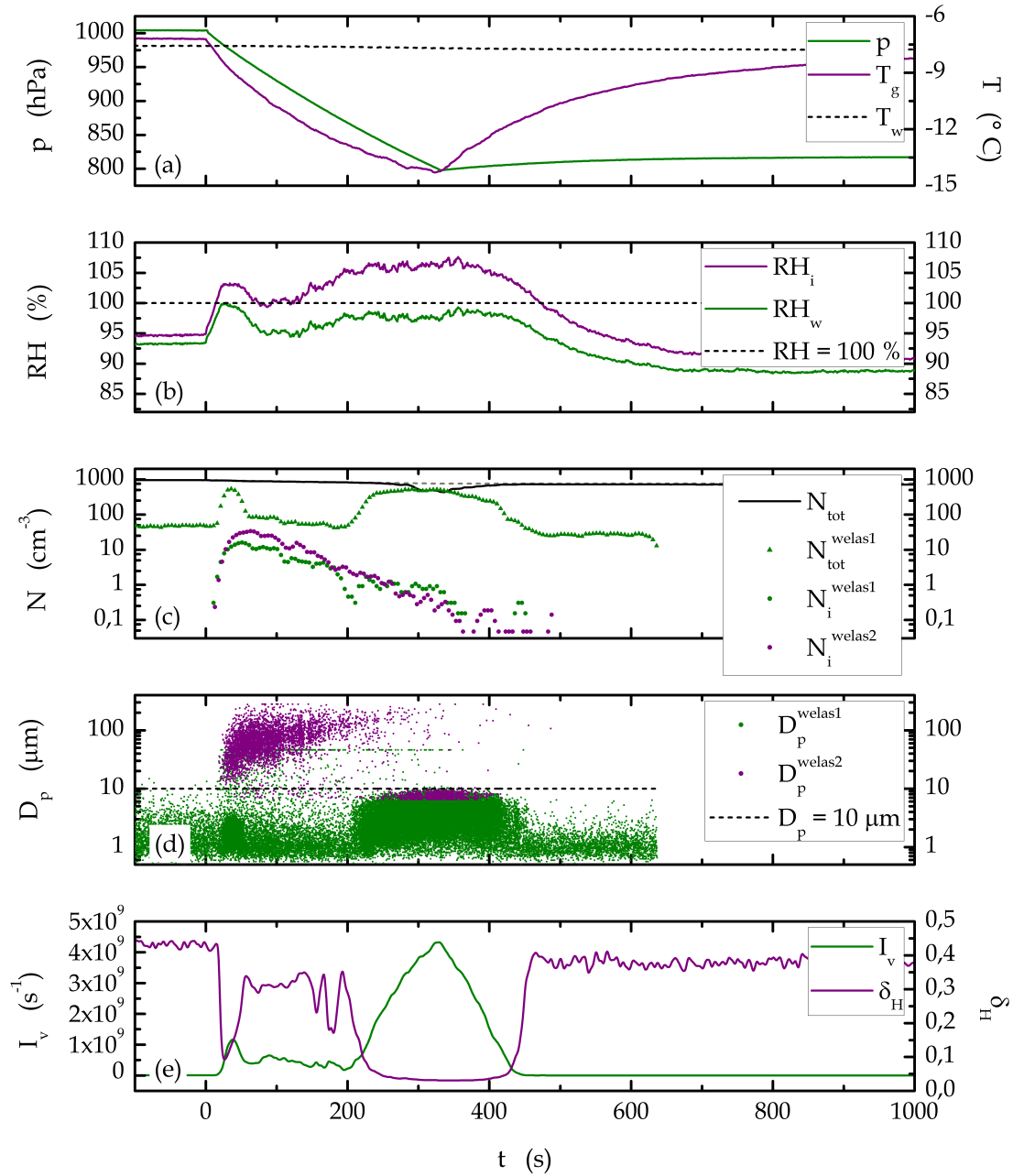


Abb. 6.3: Zeitlicher Verlauf von Experiment Nr. 29 (Bakterien *Pseudomonas syringae* 32b–74, Starttemperatur $-7,2^\circ\text{C}$). **(a):** Druck p , Gastemperatur T_g , Wandtemperatur T_w . **(b):** Relative Feuchten bezüglich Wasser RH_w und Eis RH_i . **(c):** Anzahlkonzentrationen von Gesamtaerosol N_{tot} , Aerosol und Tröpfchen N_{tot}^{welas1} sowie Eiskristallen N_i^{welas1} und N_i^{welas2} . **(d):** Durchmesser der entstehenden Tröpfchen (D_p^{welas1} und $D_p^{welas2} < 10 \mu\text{m}$) und Eiskristalle ($D_p^{welas2} > 10 \mu\text{m}$). **(e):** Vorwärtsstreuintensität I_v , lineares Depolarisationsverhältnis δ_H .

maximale Aerosolkonzentration N_{tot} (siehe Graph (c)).

Die größeren Bakterienzellen waren vermutlich alle in Tröpfchen suspendiert. Messungen zur Fähigkeit der Wolkenkondensation von intakten Zellen zeigten, dass Bakterien zwischen 0,06 und 0,07% Wasserübersättigung aktivieren (siehe Kapitel 5.3). Bakterien sind große Partikel und besitzen aufgrund der kleineren Krümmung ihrer Oberfläche niedrigere Köhleraktivierungsschwellen als kleine Partikel. Sie können also leichter zu Tröpfchen aktiviert und vor den kleinen Partikeln in Tröpfchen suspendiert werden.

Durch die schnelle Bildung der Eiskristalle sank N_{tot}^{velas1} nach Überschreiten der maximalen Tröpfchenkonzentration wieder ab, da die Tröpfchen zum einen durch die Bildung von Eiskristallen und zum anderen durch das Anwachsen der bereits vorhandenen Kristalle durch den Bergeron – Findeisen – Prozess aufgebraucht wurden. Übrig blieben wenige Eispartikel und viele Aerosolpartikel die nicht eisaktiv waren. N_{tot}^{velas1} fiel annähernd auf seinen Anfangswert zurück. Durch das Aufbrauchen und Verschwinden der Tröpfchen sanken die relativen Feuchten über Wasser und Eis wieder bis zur Eissättigung ab. Nach Durchlaufen der maximalen Eiskonzentration nahm N_i^{velas2} durch die Sedimentation der großen Eiskristalle auf den Behälterboden stetig ab.

Die Bildung der Eiswolke ist auch in Graph (d) zu erkennen. Viele der zu Beginn noch kleinen Eiskristalle wuchsen rasch zu Durchmessern um $100\mu\text{m}$ an, was am steilen Anstieg von D_p^{velas2} zu sehen ist.

Das Immersionsgefrieren lässt sich auch über die in Graph (e) abgebildete Streulichtintensität des vorwärts gestreuten Lichtes I_v und das lineare Depolarisationsverhältnis $\delta_{H,V}$ verfolgen. Letzteres ist das Verhältnis der senkrechten zur parallelen Intensitätskomponente des einstrahlenden Lichtes, $\delta_{H,V} = I_{\parallel}/I_{\perp}$ [Schnaiter et al. (2012)]. H beziehungsweise V geben an, ob das einfallende Licht parallel oder senkrecht zur Streuebene polarisiert ist [Schnaiter et al. (2012)]. Während der Experimente war das Licht immer parallel polarisiert und folglich wurde δ_H bestimmt. Zu Beginn zeigten die asphärischen Bakterienzellen im Aerosol ein Anfangsdepolarisationsverhältnis, die Vorwärtsstreuintensität der kleinen Aerosolpartikel wies einen relativ kleinen Wert auf. Mit der Bildung der Tröpfchenwolke nahm das lineare Depolarisationsverhältnis ab, da sphärische Wassertröpfchen keine Depolarisation besitzen. Die Vorwärtsstreuintensität stieg zum gleichen Zeitpunkt an. Mit der Bildung der Eiskristalle und dem Verdampfen der Tröpfchen stieg das Depolarisationsverhältnis auf einen Plateauwert an. Das Depolarisationsverhältnis der Eiskristalle ist niedriger als das Anfangsdepolarisationsverhältnis des Aerosols. Mit der Bildung der wenigen

großen Eiskristalle nahm die Vorwärtsstreuintensität wieder ab.

Nach der ersten Wolkenaktivierung erfolgte noch eine zweite Aktivierung. Durch die Sedimentation der großen Eiskristalle und das anhaltende Pumpen stiegen im weiteren Experimentverlauf die relativen Feuchten über Wasser und Eis langsam wieder an. Zum Erreichen der Wassersättigung (etwa 200 s nach Pumpbeginn) bildete sich bei der zweiten Aktivierung eine dichte Tröpfchenwolke aus. Die Tröpfchen wuchsen bis zu einer Größe von etwa $10\ \mu\text{m}$ an. N_{tot}^{welas1} stieg an und erreichte annähernd die Gesamtaerosolkonzentration. Das lineare Depolarisationsverhältnis fiel sofort auf den Minimalwert ab, da Tröpfchen keine Depolarisation besitzen. Die Vorwärtsstreuintensität nahm aufgrund der immer größer werdenden Tröpfchen zu. Trotz weiterer Absenkung der Temperatur durch anhaltendes Pumpen bildeten sich in der Tröpfchenwolke keine neuen Eispartikel. Alle vorhandenen Eiskeime wurden bei der ersten Eisnukleation im schmalen Temperaturbereich zwischen -9 und -10°C aktiviert und mit den angewachsenen Eiskristallen auf dem Behälterboden abgeschieden. Die im Behälter verbliebenen Partikel stellten sehr gute Wolkenkondensationskeime aber keine Eiskeime mehr dar. Die zu Beginn vorhandenen Eiskeime waren nur ein einziges Mal aktivierbar.

In Experiment Nr. 29 fand nur eine Eisaktivierung statt wo hingegen in Experiment Nr. 02 zwei Moden zu erkennen sind (siehe Abbildung 6.2). Die Starttemperatur lag in Experiment Nr. 02 um 3 K höher ($-5,2^\circ\text{C}$) als in Experiment Nr. 29 ($-7,2^\circ\text{C}$). Ein Teil der verwendeten Bakterien *Pseudomonas syringae* 32b–74 war bereits bei höheren Temperaturen eisaktiv und bildete die erste Mode in Experiment Nr. 02 bei $-8,1^\circ\text{C}$. Die verbliebenen eisaktiven Bakterien nukleierten bei der niedrigeren Temperatur von $-9,7^\circ\text{C}$. In Experiment Nr. 29 mit der tieferen Starttemperatur von $-7,2^\circ\text{C}$ wurden beide Moden gleichzeitig aktiviert. Die Wolkentropfen entstanden erst bei einer Temperatur von $-9,6^\circ\text{C}$, bei der alle im Aerosol vorhandenen Immersionsgefrierkeime bereits eine hohe Gefrierwahrscheinlichkeit besitzen.

Die Tröpfchenwolke löste sich erst nach Beenden des Pumpvorgangs bei etwa 800 hPa nach 320 s auf. Mit dem vollständigen Verdampfen der Wolke stieg das lineare Depolarisationsverhältnis wieder in etwa auf den Anfangswert des Experiments an. Der maximale Wert des Depolarisationsverhältnisses hatte sich nur geringfügig verringert. Grund hierfür könnte eine geringfügige Verformung der Bakterienzellen während der Wolkenaktivierung sein.

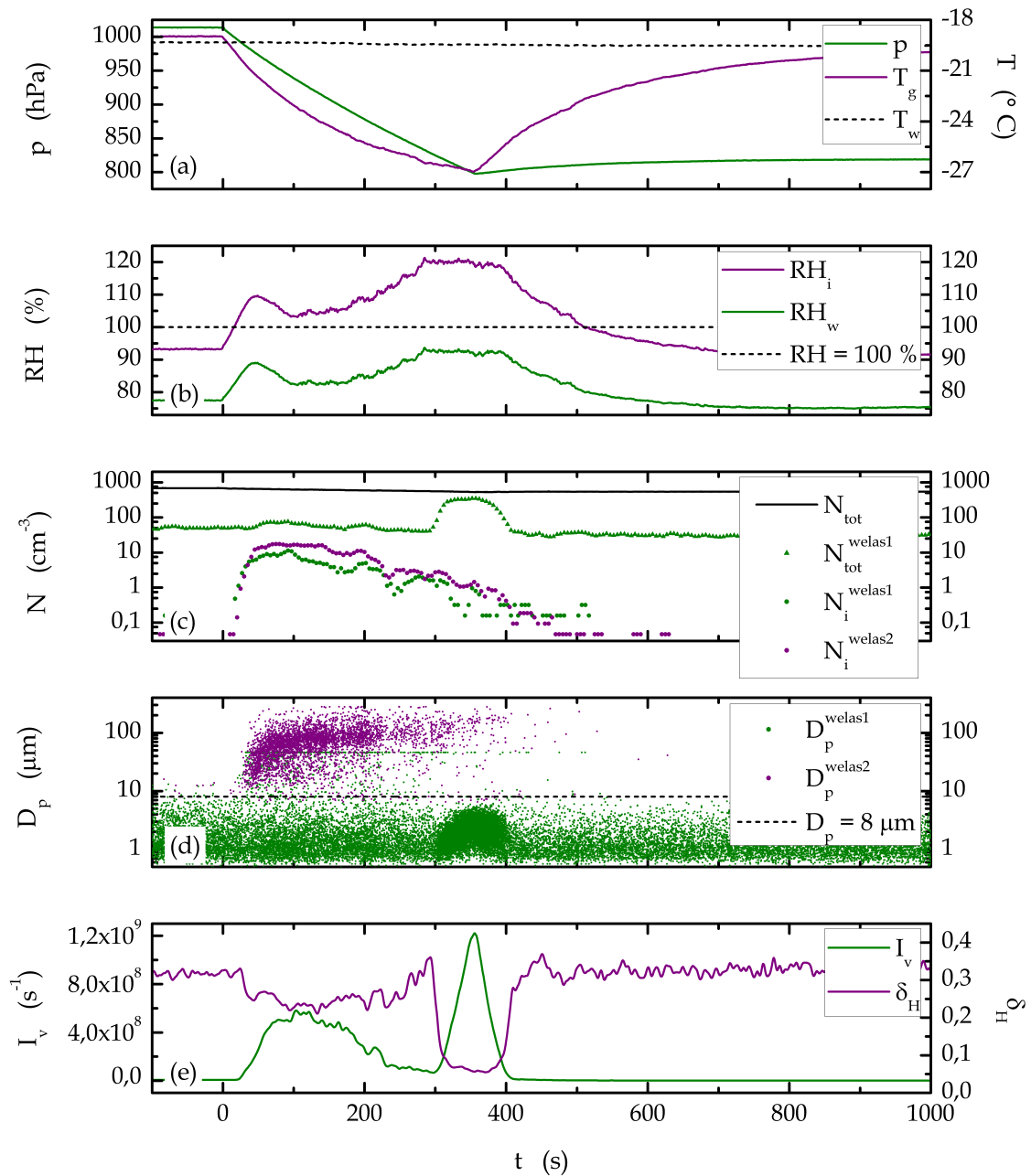


Abb. 6.4: Zeitlicher Verlauf von Experiment Nr. 19 (Bakterien *Pseudomonas syringae* 32b–74, Starttemperatur -19°C). **(a)**: Druck p , Gastemperatur T_g , Wandtemperatur T_w . **(b)**: Relative Feuchten bezüglich Wasser RH_w und Eis RH_i . **(c)**: Anzahlkonzentrationen von Gesamtaerosol N_{tot} , Aerosol und Tröpfchen N_{tot}^{welas1} sowie Eiskristallen N_i^{welas1} und N_i^{welas2} . **(d)**: Durchmesser der entstehenden Tröpfchen (D_p^{welas1} und $D_p^{welas2} < 8 \mu\text{m}$) und Eiskristalle ($D_p^{welas2} > 8 \mu\text{m}$). **(e)**: Vorwärtstreuintensität I_v , lineares Depolarisationsverhältnis δ_H .

Eisexperimente zur Depositionsnukleation

Ein Beispiel zur Untersuchung der Depositionsnukleation von Bakterien ist Experiment Nr. 19 mit einer Starttemperatur von -19°C . Abbildung 6.4 zeigt den Zeitverlauf dieses Experiments mit der Bakterienspezies *Pseudomonas syringae* 32b–74. Zu Beginn handelte es sich um ein reines Eiskondensationsexperiment. Nach der Sedimentation der Eispartikel bildete sich eine Tröpfchenwolke durch Wolkenkondensation der nicht eisaktiven Aerosolpartikel.

Druck p und Gastemperatur T_g im Behälter sanken zu Beginn der Expansion kontinuierlich ab, während die relativen Feuchten über Wasser RH_w und Eis RH_i anstiegen (siehe Graph (a) und (b)). Kurz nach Erreichen der Eissättigung bildeten sich Eispartikel durch Aktivierung der vorhandenen Eiskeime (siehe Graph (c)). Die Eisanzahlkonzentration N_i^{welas2} stieg steil an und erreichte die maximale Konzentration von $17,12\text{ cm}^{-3}$ bei einer Aktivierungstemperatur von $-22,1^\circ\text{C}$. Zum Zeitpunkt der Eiswolkenbildung herrschte Wasseruntersättigung. Die Eispartikel bildeten sich mittels Depositionsnukleation durch die Aktivierung der eisaktiven Aerosolpartikel. Die Gesamtaerosolkonzentration N_{tot} blieb im Verlauf des Experimentes auf einem annähernd konstanten Wert. Aufgrund der entstandenen Eismenge stieg die Konzentration N_{tot}^{welas1} während der Eisbildung leicht an. Mit dem Erreichen der maximalen Eisanzahlkonzentration sank die relative Eisfeuchte auf Eissättigung ab, analog dazu erniedrigte sich die Feuchte über Wasser. Durch die Entstehung des Eises kondensierte und gefror der vorhandene Wasserdampf an den kleinen Kristallen und ließ sie zu großen anwachsen. Der steile Anstieg von D_p^{welas2} (siehe Graph (d)) verdeutlicht, dass die kleinen Eiskristalle rasch zu großen Durchmessern um $100\text{ }\mu\text{m}$ anwachsen und anschließend keine Größenänderung mehr erfolgte. Zu Experimentbeginn besaß das eingesprühete Aerosol ein bestimmtes Anfangsdepolarisationsverhältnis, die Vorwärtstreuintensität war auf ihrem Hintergrundwert (siehe Graph (e)). Mit dem Beginn der Eiskondensation sank das lineare Depolarisationsverhältnis auf den Eiskristallwert ab, gleichermaßen stieg die Vorwärtstreuintensität mit wachsender Eisanzahl an. Nach etwa 100s nach Beginn der Expansion stiegen die relativen Feuchten über Wasser und Eis wieder an. Nach Durchlaufen des Plateaus der maximalen Eiskonzentration nahm N_i^{welas2} stetig ab, die großen Eiskristalle fielen langsam auf den Behälterboden. Das lineare Depolarisationsverhältnis stieg dadurch langsam wieder an, die Vorwärtstreuintensität sank auf ihren Hintergrundwert ab. Es bildeten sich trotz weiterem Pumpen keine neuen Eiskristalle aus. Alle vorhandenen Eiskeime nukleierten im schmalen Temperaturbereich zwischen -22 und -23°C und wurden kein

zweites Mal aktiviert. Sie waren durch Sedimentation aus der Kammer verschwunden oder wurden durch die Eiskondensation deaktiviert und aufgebraucht.

Mit der Abnahme der Eiskondensationskonzentration durch Sedimentation der anwachsenden Eiskristalle nahm die relative Feuchtigkeit bei weiterem Pumpen wieder zu. Nach Erreichen der Wassersättigung bildete sich eine dichte Tröpfchenwolke aus. Die im Behälter verbliebenen Partikel stellten sehr gute Wolkenkondensationskeime aber keine Eiskeime mehr dar. Die Tröpfchen wuchsen bis zu einem Durchmesser von etwa $10\ \mu\text{m}$ an. N_{tot}^{welas1} stieg auf rund $300\ \text{cm}^{-3}$ an und erreichte die Hälfte der Gesamtaerosolkonzentration N_{tot} . Das lineare Depolarisationsverhältnis fiel sofort auf den Hintergrundwert ab, da Tröpfchen keine Depolarisation besitzen. Die Vorwärtsstreuintensität stieg aufgrund der immer größer werdenden Tröpfchen an.

Bei diesem Experiment im Depositionskondensationsbereich wurde wie bei Experiment Nr. 29 nur eine Eismode aktiviert. Diese Mode beinhaltete sowohl die Eiskeime, die bereits bei höheren Temperaturen aktiv waren, als auch jene, die bei Experimenttemperaturen gute Eiskeime waren. Nach der Sedimentation der Depositionskondensationskeime fand auch kein Immersionsgefrieren statt. Dies deutet darauf hin, dass die gleichen Zellen als Depositions- und Immersionskeime aktiv sind.

Mit der Beendigung der Expansion nach 360 s bei etwa 800 hPa stieg die Gastemperatur wieder langsam an und die Tröpfchenwolke verdampfte. Die relativen Feuchten über Wasser und Eis sanken ab und N_{tot}^{welas1} fiel mit $30\ \text{cm}^{-3}$ auf einen etwas geringeren Wert als zu Experimentbeginn ($50\ \text{cm}^{-3}$). Die Vorwärtsstreuintensität sank auf Null ab, und nach dem vollständigen Verdampfen der Wolke stieg das lineare Depolarisationsverhältnis wieder auf seinen maximalen Anfangswert an.

Übersättigungen bezogen auf Eis

Die Eiskondensation wird primär durch die Umgebungstemperatur T und die relative Feuchtigkeit bezüglich Eis beeinflusst [Hoose and Möhler (2012)]. In Abbildung 6.5 ist die Eisübersättigung S_i über der Aktivierungstemperatur T_i für alle Experimente aus Tabelle 6.2 aufgetragen. Die gestrichelte Linie repräsentiert die relative Feuchtigkeit bezüglich Wasser von 100 %, die durchgezogene Linie stellt die relative Feuchtigkeit bezüglich Eis bei Wassersättigung dar. Die Wasserdampfdrücke über Eis und unterkühltem Wasser ergeben sich nach den Formeln

$$e_i = \exp[9,550426 - 5723,265/T + 3,53068 \ln T - 0,00728332T] \quad (6.1)$$

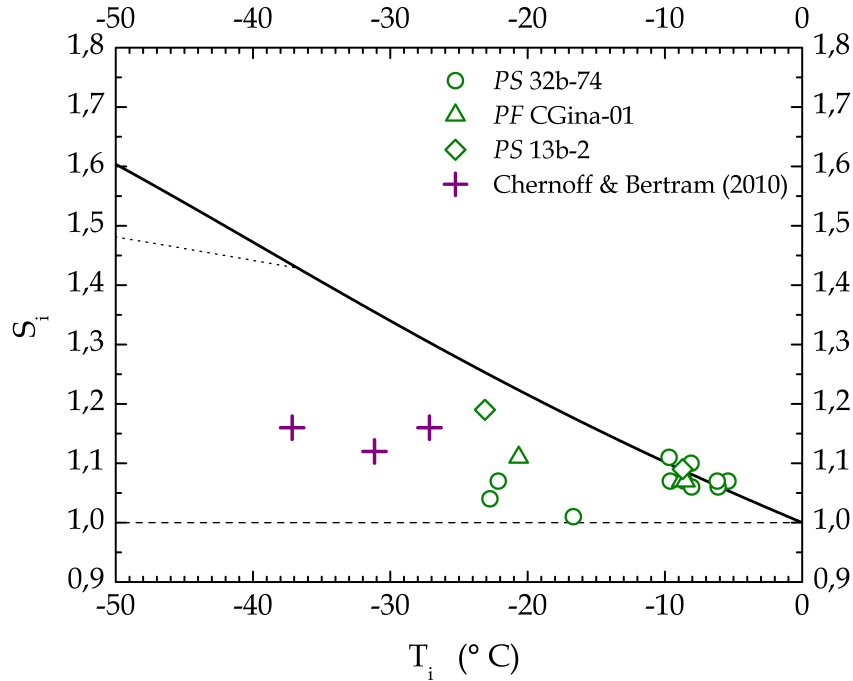


Abb. 6.5: Eisübersättigung S_i in Abhängigkeit der Aktivierungstemperatur T_i .

und

$$\begin{aligned}
 e_w = \exp [& 54,842763 - 6763,22/T - 4,210 \ln T + 0,000367T \\
 & + \tanh \{0,0415 (T - 218,8)\} (53,878 - 1331,22/T \\
 & - 9,44523 \ln T + 0,014025T)]
 \end{aligned} \tag{6.2}$$

aus Murphy und Koop (2005), wobei T in (K) einzusetzen ist [Murphy and Koop (2005), Gleichung (7) und (10)]. Die gepunktete Linie beschreibt die Schwelle für homogenes Gefrieren von Lösungströpfchen für eine Wasseraktivität von $a_w = 0,3$ und somit einer homogenen Eisnukleationsrate von $j_{hom} = 5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ [Koop et al. (2000); Möhler et al. (2003)].

Bei höheren Temperaturen im Bereich des Immersionsgefrierens zwischen 0 und -10°C folgt die relative Eisfeuchte wie erwartet der Wassersättigungslinie, die Werte liegen zwischen 105 und 115 %. Aufgrund der bereits erwähnten systematischen Abweichung in der Temperaturmessung wurden sie um 5 % nach oben korrigiert. Im Temperaturgebiet der Depositionsnukleation von -15 bis -25°C weisen die Eisübersättigungen eine größere Streuung auf. Die relativen Eisfeuchten variieren zwischen 100 und 120 % und liegen im wasseruntersättigten Bereich.

Chernoff und Bertram (2010) maßen die Eiskondensationsfähigkeit von SNOMAX, einem Industrieprodukt aus gefriergetrockneten und bestrahlten toten Bakterienzellen der Spezies *Pseudomonas syringae*, mit Hilfe eines optischen Mikroskops und einer Flusszelle im Temperaturbereich von -27 bis -37°C . Die SNOMAX-Partikel wurden im Innern der Flusszelle platziert und dort die relative Feuchte bezüglich Eis erhöht. Das Lichtmikroskop detektierte die Eiskondensation. Die ersten Eiskondensationspartikel traten bei relativen Eisfeuchten zwischen 110 und 120 % auf. Sie schließen sich an die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Daten an und sind in Abbildung 6.5 eingetragen [Chernoff and Bertram (2010)].

6.1.2 Eisaktiver Partikelanteil

Bestimmung des eisaktiven Partikelanteils

Unter dem eisaktiven Partikelanteil f versteht man das Verhältnis aus der Anzahl des entstandenen Eises und der gesamten Aerosolmenge. Sie gibt an, welcher Anteil des Aerosols an der Eiskondensation beteiligt war.

Die von den optischen Partikelzählern $welas1$ und $welas2$ im Zeitintervall $\Delta t = 5\text{ s}$ detektierten Partikel werden über die Formel

$$N = \frac{n_{welas}}{A_{welas} \cdot v_{welas} \cdot \Delta t} \quad (6.3)$$

in eine Anzahlkonzentration N umgerechnet [Benz (2006)]. Dabei ist A_{welas} die Querschnittsfläche des Messvolumens (cm^2), v_{welas} die mittlere Strömungsgeschwindigkeit der Partikel (cm s^{-1}) und n_{welas} die Gesamtanzahl der im Intervall Δt (s) durchgeströmten Partikel [Benz (2006)].

Während einer Expansion detektierten die Spektrometer alle Partikel ab $0,3\ \mu\text{m}$. Die Eiskristalle werden von den entstehenden Tröpfchen sowie vom interstitiellen Aerosol durch ihre optische Größe unterschieden. Die Differenzierung erfolgt durch das Setzen einer Größenschwelle, die von Experiment zu Experiment variiert. In Abbildung 6.2 ist in Graph (d) eine solche Schwelle eingezeichnet. Alle Partikel oberhalb dieser Schwelle werden als Eiskristalle gezählt und zur Bestimmung der Eiskonzentration verwendet. Für die Berechnung der Eiskonzentration werden ausschließlich die Daten von $welas2$ verwendet, weil das Messgerät ein größeres Messvolumen und damit im Größenbereich der Eiskristalle eine höhere Zählrate besitzt als $welas1$.

Der eisaktive Partikelanteil f ergibt sich für Experimente zum Immersionsgefrieren aus der berechneten Anzahlkonzentration des entstandenen Eises N_i bezogen auf die

Anzahlkonzentration der gebildeten Tröpfchen N_d ,

$$f_{imm} = \frac{N_i}{N_d}. \quad (6.4)$$

Zur Eisknucleation tragen nur die zu Tröpfchen aktivierten Aerosolpartikel bei. Bei der Depositionsknucleation sind keine Tröpfchen anwesend, hier berechnet sich der eisaktive Partikelanteil f_{dep} aus der Eisanzahlkonzentration N_i bezogen auf die Anzahlkonzentration des gesamten Aerosols N_{tot} in der Wolkenkammer,

$$f_{dep} = \frac{N_i}{N_{tot}}. \quad (6.5)$$

Temperaturabhängigkeit des eisaktiven Partikelanteils

Abbildung 6.6 zeigt für alle Experimente aus Tabelle 6.2 den eisaktiven Partikelanteil f für Zellen der Bakterien *Pseudomonas syringae* 32b–74, *Pseudomonas fluorescens* CGina–01 und *Pseudomonas syringae* 13b–2 in Abhängigkeit der Aktivierungstemperatur T_i , bei der die Aktivierung beginnt.

Im Temperaturbereich von 0 bis -10°C erfolgte die Aktivierung der Aerosolpartikel durch Immersionsgefrieren. Der eisaktive Partikelanteil steigt in einem schmalen Temperaturintervall steil bis auf einen Maximalwert an. Nach Bildung einer Tröpfchenwolke gefrieren die Bakterien zwischen -3 und -10°C zu Eiskristallen. Auch bei Expansionen, die im Temperaturbereich um 0°C starten, setzt die Eisknucleation nicht früher ein. *Pseudomonas syringae* 32b–74 erreicht in Experiment Nr. 29 einen Höchstwert von $f = 10^{-1}$. Bei Temperaturen unter -10°C erfolgte die Aktivierung der Aerosolpartikel durch Depositionsknucleation. Bei Überschreitung der Eissättigungsfuchte steigt der eisaktive Partikelanteil steil auf ihren Maximalwert an, der unter anderem von der im Experiment erreichten maximalen Eisübersättigung abhängt.

Die maximalen eisaktiven Partikelanteile der Bakterien *Pseudomonas syringae* 32b–74 und *Pseudomonas fluorescens* CGina–01 schwanken im Umfang einer Größenordnung um einen Maximalwert von $f = 10^{-2}$, wobei *Pseudomonas syringae* 32b–74 mit Werten von im Mittel $2,8 \cdot 10^{-2}$ etwas höher liegt als *Pseudomonas fluorescens* CGina–01 mit $6,3 \cdot 10^{-3}$. Die Werte des eisaktiven Partikelanteils für die Bakterien *Pseudomonas syringae* 13b–2 liegen an der unteren Messgrenze des optischen Spektrometers welas2. Für die Bakterien dieser Spezies wurde auch bei tieferen Temperaturen nur Immersionsgefrieren beobachtet, sie waren von den untersuchten Bakterien mit einem maximal eisaktiven Partikelanteil von $f = 10^{-4}$ am wenigsten eisaktiv.

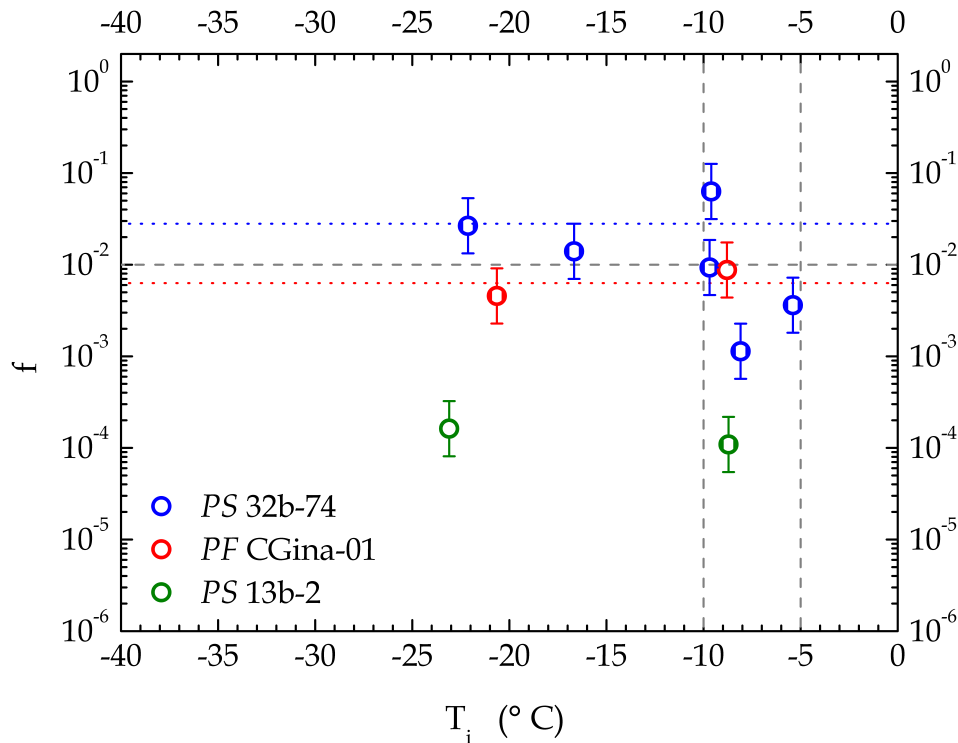


Abb. 6.6: Maximaler eisaktiver Partikelanteil f für frische Zellen der Bakterienstämme *Pseudomonas syringae* 32b–74, *Pseudomonas fluorescens* CGina–01 und *Pseudomonas syringae* 13b–2.

Nach einem steilen Anstieg im Temperaturbereich von -5 bis -10°C erreicht der eisaktive Partikelanteil einen nahezu konstanten Wert und steigt bei tieferen Temperaturen nicht weiter an. Die maximalen eisaktiven Partikelanteile schwanken zwischen verschiedenen Bakterienspezies, die Werte von *Pseudomonas syringae* 32b–74 liegen im Mittel höher als die von *Pseudomonas fluorescens* CGina–01.

Zu den Unsicherheiten des eisaktiven Partikelanteils tragen insbesondere die Messungen der Anzahlkonzentration von Eiskristallen und Aerosol bei. Bei hohen Temperaturen wachsen die Eiskristalle schnell an und sedimentieren auf den Kammerboden. Dadurch gelangen möglicherweise nicht alle Partikel in die Sammelleitungen der optischen Partikelzähler und werden folglich nicht detektiert. Der mittlere Fehler des eisaktiven Partikelanteils liegt bei etwa einem Faktor Zwei vom errechneten Wert. Die Unsicherheit in der Temperaturmessung beträgt etwa $\pm 0,3^\circ\text{C}$. In Abbildung 6.6 sind die Unsicherheiten exemplarisch für einzelne Werte eingetragen.

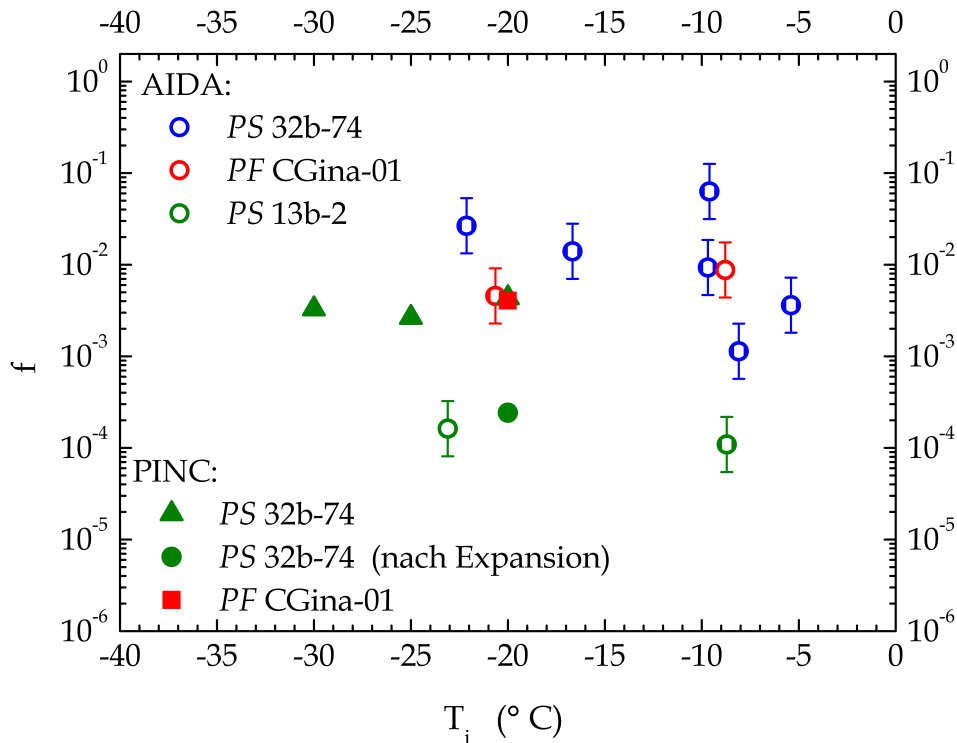


Abb. 6.7: Vergleich des maximalen eisaktiven Partikelanteils f von AIDA und PINC für frische Zellen der Bakterienstämme *Pseudomonas syringae* 32b–74, *Pseudomonas fluorescens* CGina–01 und *Pseudomonas syringae* 13b–2. Vergleich des eisaktiven Partikelanteils vor und nach der Expansion für den Stamm *Pseudomonas syringae* 32b–74.

AIDA und PINC im Vergleich

Die Depositionsnukleation der Bakterien wurde zusätzlich mit dem Eiskeimzähler PINC im Temperaturbereich von -15 bis -35 °C gemessen.

Abbildung 6.7 zeigt den eisaktiven Partikelanteil von frischen Zellen der Spezies *Pseudomonas syringae* 32b–74 (grüne Dreiecke) im Temperaturbereich von -20 bis -30 °C. Als Vergleich sind die AIDA–Ergebnisse (offene Kreise) aus Abbildung 6.6 eingetragen. Die eisaktiven Partikelanteile liegen unterhalb der AIDA–Daten für *Pseudomonas syringae* 32b–74 (blaue Kreise) und schwanken um den Wert $f = 3 \cdot 10^{-3}$.

Zusätzlich maß PINC für *Pseudomonas fluorescens* CGina–01 (rotes Quadrat) bei -20 °C einen eisaktiven Partikelanteil von $f = 3 \cdot 10^{-3}$. Der Messwert deckt sich sehr genau mit dem -20 °C–Wert von *Pseudomonas syringae* 32b–74 und stimmt mit den AIDA–Ergebnisse für *Pseudomonas fluorescens* CGina–01 überein. Für *Pseudomo-*

nas syringae 32b–74 zeigen die PINC–Ergebnisse einen etwas geringeren eisaktiven Partikelanteil als die AIDA–Ergebnisse.

Eine Messung der Eiskristalle nach einer Expansion (*Pseudomonas syringae* 32b–74, -20°C , grüner Kreis) lieferte einen Wert von $f = 10^{-4}$, welcher im Hintergrundrauschen des PINC (10^{-4} bis 10^{-5}) liegt. Die Eiskeime sedimentierten mit den großen Eiskristallen auf den Behälterboden.

Eiskeimtypen

Das Nukleationsverhalten der untersuchten Bakterien wurde auch von Attard et al. (2012) und Joly et al. (2013) über die Gefriereffizienz von Einzeltröpfchen analysiert [Attard et al. (2012); Joly et al. (2013)]. In Abbildung 6.8 sind sowohl die Literaturdaten als auch die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Werte dargestellt.

Abbildung 6.8 (a) zeigt den Beginn der Eisnukleation im Temperaturbereich von -3 und -10°C für die Bakterienspezies *Pseudomonas syringae* 32b–74. Die Werte von Joly et al. (2013) steigen ab einer Starttemperatur von -3°C steil an und gehen bei -5°C und einem eisaktiven Partikelanteil von $f = 4 \cdot 10^{-2}$ in ein Plateau über. Den steilen Anstieg ab -3°C weisen auch die Daten von Attard et al. (2012) auf, sie laufen bei einer Temperatur von -6°C und einem eisaktiven Partikelanteil von $f = 6 \cdot 10^{-2}$ in ein erstes Plateau. Bei -8°C erfolgt eine weitere Aktivierung, der eisaktive Partikelanteil steigt auf $f = 2 \cdot 10^{-1}$. Die erste Aktivierung kann Eiskeimen vom Typ I zugeordnet werden, die zweite Mode vermutlich Eiskeimen vom Typ II oder Typ III.

Auch in den Messungen für diese Arbeit lassen sich verschiedene Eiskeimtypen erkennen. In Experiment Nr. 04 startet die Aktivierung bei -4°C und steigt bis zu einem eisaktiven Partikelanteil von $f = 4 \cdot 10^{-2}$ bei $-5,5^{\circ}\text{C}$ steil an. Eine zweite Aktivierung erfolgt bei -8°C . In Experiment Nr. 02 beginnt das Gefrieren bei -7°C , die erste Mode erreicht ihr Maximum um -8°C bei einem eisaktiven Partikelanteil von $f = 10^{-3}$. Die zweite Mode schließt sich direkt an und startet bei -8°C . Das Maximum wird um -10°C bei einem eisaktiven Partikelanteil von $f = 10^{-2}$ erreicht. Experiment Nr. 29 besitzt nur eine Mode. Sie startet bei -8°C und steigt steil auf einen Partikelanteil von $f = 6 \cdot 10^{-2}$ an. Die verschiedenen Eiskeimtypen sind in allen Experimenten erkennbar. Zwischen -3 und -4°C startet die Aktivierung der Eiskeime vom Typ I, bei -8°C die Aktivierung vom Typ II/III.

Bei Experiment Nr. 04 sinkt der eisaktive Partikelanteil nach der ersten Aktivierung langsam ab, um dann bei -8°C in der zweiten Mode wieder anzusteigen. Dieser Abfall rührt von der Sedimentation der Eiskristalle. Bei -8°C ist die Starttemperatur

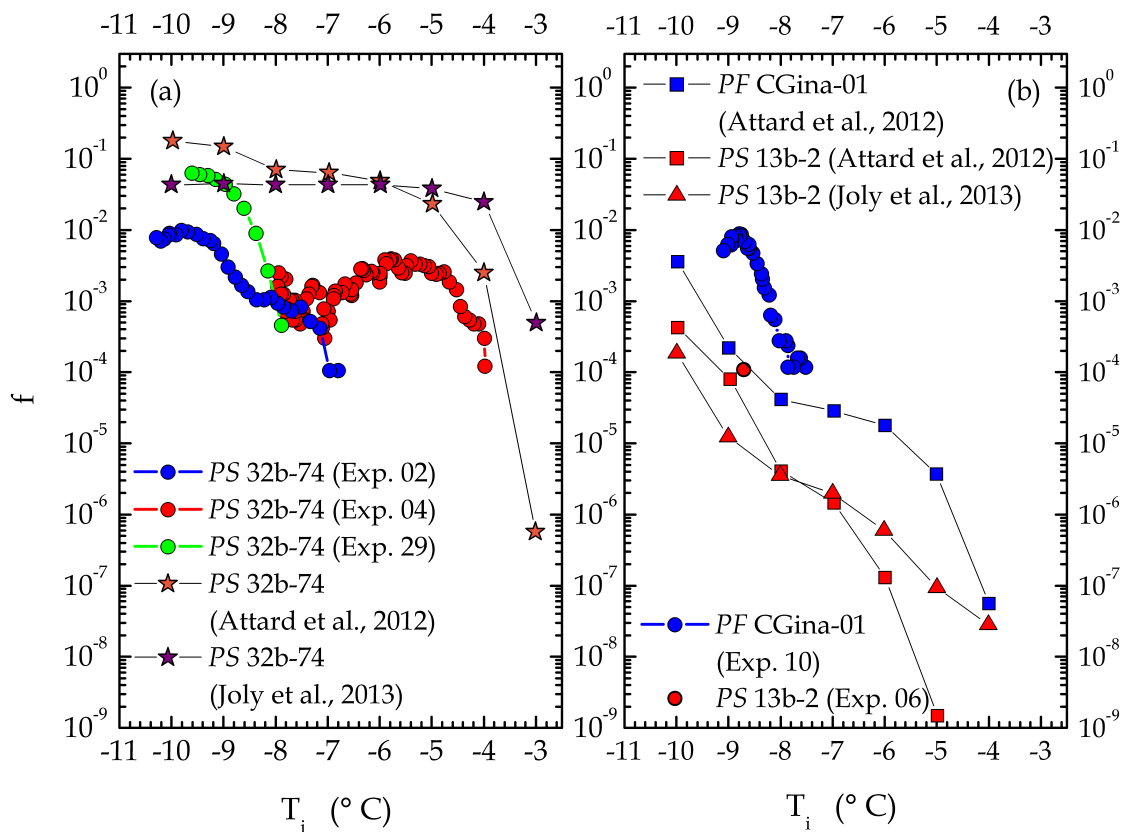


Abb. 6.8: Anstieg des eisaktiven Partikelanteils für frische Zellen der Bakterienstämme *Pseudomonas syringae* 32b-74, *Pseudomonas fluorescens* CGina-01 und *Pseudomonas syringae* 13b-2 im Vergleich mit Literaturdaten.

für die zweite Mode erreicht und es folgt die Aktivierung der noch vorhandenen Eiskeime vom Typ II/III. In Experiment Nr. 02 ist die Zeit zwischen erster und zweiter Mode kürzer. Die bei der ersten Aktivierung entstandenen Eiskeime sind noch nicht vollständig sedimentiert als bei -8°C die zweite Aktivierung begann. In Experiment Nr. 29 ist die Starttemperatur zu niedrig, um Eiskeime vom Typ I zu erkennen. Bei -8°C startet gleich die Aktivierung von Typ II/III, einschließlich der Eiskeime von Typ I. Die maximalen eisaktiven Partikelanteile schwanken stark, wobei die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Werte im Durchschnitt kleiner sind als die Ergebnisse von Attard et al. (2012) und Joly et al. (2013).

Abbildung 6.8 (b) zeigt den Beginn der Eisnukleation im Temperaturbereich von -3 bis -10°C für die Bakterienspezies *Pseudomonas fluorescens* CGina-01. Attard et al. (2012) maßen eine Starttemperatur von -4°C und ein Plateau ab -6°C bei einem eisaktiven Partikelanteil von $f = 3 \cdot 10^{-5}$. Dieses Plateau ist Eiskeimen vom

Typ I zuzuordnen. Ab -8°C erfolgt ein weiterer steiler Anstieg bis zum maximalen eisaktiven Partikelanteil von $f = 4 \cdot 10^{-3}$ bei -10°C . Die Aktivierung bei -8°C von Eiskeimen vom Typ II/III ist auch in den AIDA – Daten aus Experiment Nr. 10 zu erkennen. Der maximale eisaktive Partikelanteil liegt hier bei $f = 10^{-2}$ bei einer Temperatur um -9°C .

Abbildung 6.8 (b) zeigt zusätzlich den Eiskondensationsverlauf für die Bakterienspezies *Pseudomonas syringae* 13b–2. Die Literaturwerte starten zwischen -4 und -5°C und steigen bis zu einem Plateau bei der Temperatur von -7°C und einem eisaktiven Partikelanteil von $f = 4 \cdot 10^{-6}$ an. Nach einem zweiten Anstieg bei -8°C wird ein Maximalwert des Partikelanteils von $f = 2 \cdot 10^{-4}$ bis $4 \cdot 10^{-4}$ erreicht. *Pseudomonas syringae* 13b–2 besitzt nach Attard et al. (2012) und Joly et al. (2013) die niedrigste Eisaktivität unter den drei untersuchten Spezies. Dies ist konsistent mit den AIDA – Daten, der einzelne Messwert liegt bei $f = 10^{-4}$.

6.1.3 Messungen mit gröÙenselektierten Partikeln

Wie zu Beginn von Kapitel 6 beschrieben konnte im Rahmen der Arbeit erstmals die Eiskondensation von gröÙenselektierten intakten Zellen und kleineren Partikeln, die bei der Aerosolherstellung entstehen, separat gemessen werden. Mit Hilfe eines langen differentiellen Mobilitätsanalysators erfolgte eine Größenselektion der kleineren Partikel bei einem Mobilitätsdurchmesser von 240 nm und der Bakterien von 730 nm aus der APC – Kammer (siehe Abbildung 6.9), welche anschließend mit dem Eiskeimzähler PINC vermessen wurden [Chou et al. (2013)].

Abbildung 6.10 (a) zeigt die Eiskondensationsergebnisse von gröÙenselektierten Partikeln der Bakterienspezies *Pseudomonas syringae* 32b–74 (offenes und geschlossenes rotes Dreieck) bei -25°C in Gegenüberstellung mit dem polydispersen Aerosol. Als Vergleich sind die von Welas aufgenommenen Daten aus Abbildung 6.6 eingetragen. Sowohl die intakten Zellen als auch die kleinen Partikel zeigen Depositionskondensation [Chou et al. (2013)]. Letztere besitzen mit $f = 10^{-3}$ eine etwas niedrigere Eisaktivität als die intakten Zellen ($f = 3 \cdot 10^{-3}$), liegen aber in derselben Größenordnung.

Abbildung 6.10 (b) zeigt den eisaktiven Partikelanteil von kleinen Partikeln und intakten Zellen der Bakterienspezies *Pseudomonas fluorescens* CGina–01 (offene und geschlossene blaue Quadrate) für Temperaturen von -15 bis -35°C . Zum Vergleich sind die gröÙenselektierten Partikel von *Pseudomonas syringae* 32b–74 und die AIDA – Daten für polydisperses Aerosol eingetragen. Die Eisaktivität der intakten Zellen zeigt keine Temperaturabhängigkeit, die Werte schwanken um den nahezu

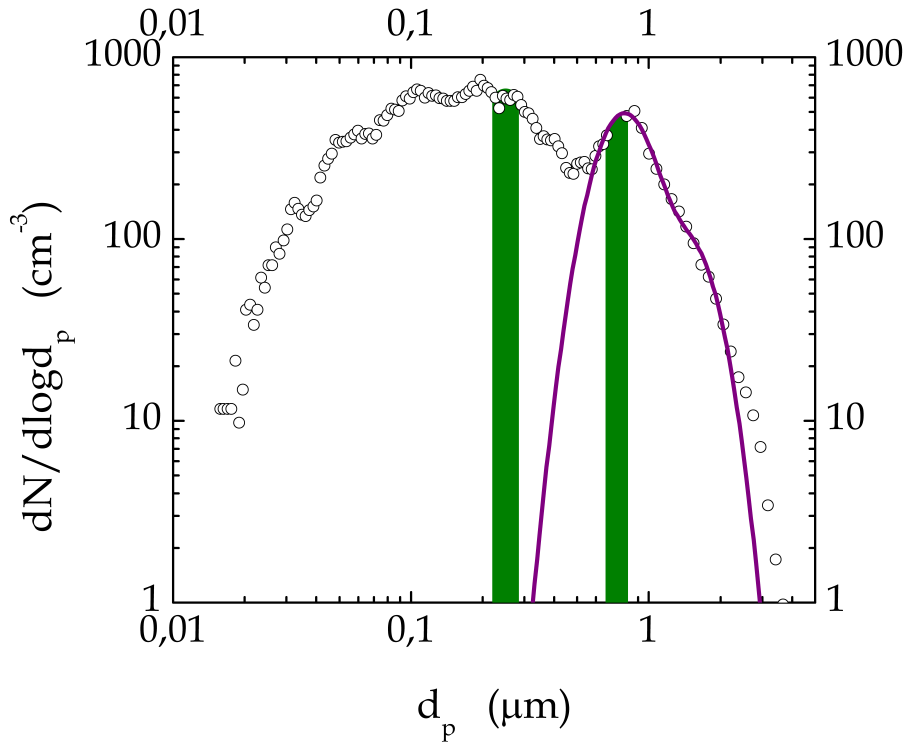


Abb. 6.9: Größenselektion von kleinen Partikeln um 240 nm und von Bakterien um 730 nm mit Hilfe eines HAF-DMA aus der Charakterisierungskammer APC.

konstanten Wert von $f = 2 \cdot 10^{-3}$. Die kleinen Partikel verhalten sich ähnlich und zeigen ebenso wie *Pseudomonas syringae* 32b-74 eine geringere Eisaktivität als die Bakterien (siehe Abbildung 6.10 (a)). Die kleinen Partikel weisen eine mit den Zellen vergleichbar hohe Eisaktivität auf, sie liegt mit ungefähr 10^{-3} nur geringfügig darunter.

Verglichen mit *Pseudomonas syringae* 32b-74 besitzen die kleinen Partikel von *Pseudomonas fluorescens* CGina-01 die gleiche Eisaktivität, die intakten Zellen sind weniger eisaktiv. Dies deckt sich mit den Messergebnissen aus der AIDA-Kammer. Diese zeigen, dass *Pseudomonas syringae* 32b-74 geringfügig eisaktiver ist als *Pseudomonas fluorescens* CGina-01. Im Vergleich zu den AIDA-Daten liegen die mit PINC gemessenen eisaktiven Partikelanteile niedriger, sind aber untereinander konsistent.

Eine mögliche Erklärung für die Eisaktivität der kleinen Partikel liefern die Experimente von Phelps et al. (1986). Sie kultivierten Bakterien der Spezies *Pseudomonas syringae*, *Pseudomonas fluorescens* und *Erwinia herbicola* bei zwei Temperaturen (15

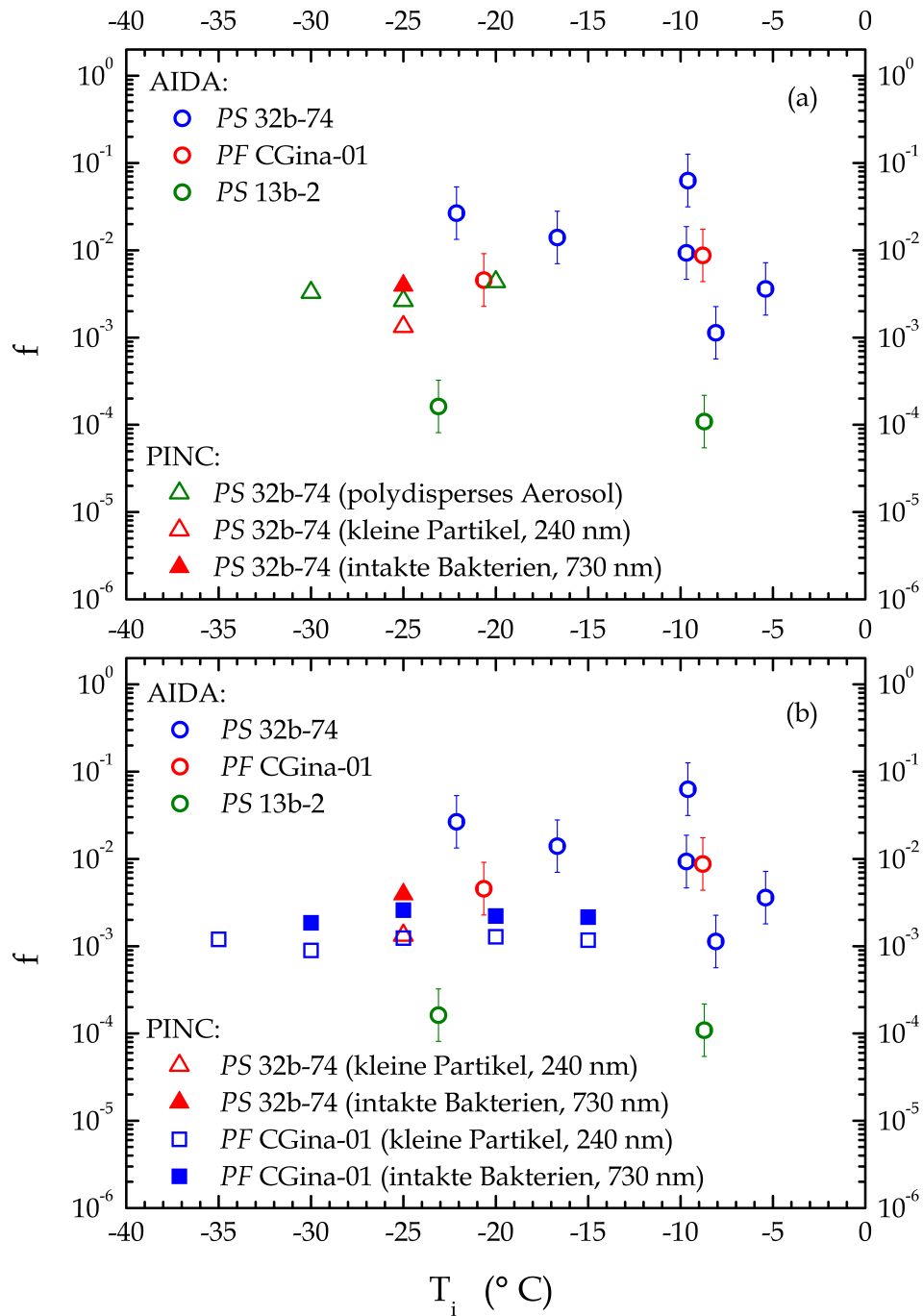


Abb. 6.10: (a): Vergleich des maximalen eisaktiven Partikelanteils von kleinen Partikeln und frischen intakten Zellen der Bakterien *Pseudomonas syringae* 32b–74 bei $T_i = -25$ °C. Zusätzlich sind die Ergebnisse des polydispersen Aerosols aus Abbildung 6.7 eingetragen. (b): Vergleich des maximalen eisaktiven Partikelanteils von kleinen Partikeln und intakten Zellen der Bakterien *Pseudomonas fluorescens* CGina–01 bei verschiedenen Temperaturen zwischen -15 und -35 °C.

und 22° C) in verschiedenen Medien und filtrierten sie anschließend durch Filter mit 0,22 µm großen Poren. Phelps et al. (1986) untersuchten sowohl die kleinen Partikel als auch die intakten Zellen auf ihr Gefrierverhalten und fanden heraus, dass beide eisaktiv sind. Mittels elektronenmikroskopischer Untersuchungen identifizierten sie die kleinen Partikel als kleine zellfreie Vesikel mit Durchmessern zwischen 50 und 200 nm, die von den Bakterien aus der äußeren Membran freigesetzt und in das Nährmedium abgegeben wurden. Die Untersuchungen zur Eisnukleationsfähigkeit zeigten, dass die Aktivität der kleinen Vesikel zum einen von der Temperatur abhängt, bei der die Bakterien gewachsen sind, und zum anderen von dem verwendeten Nährmedium. Je niedriger die Temperatur während der Wachstumszeit war, desto höher war die Eisaktivität der Vesikel bei gleichbleibendem Nährmedium. Die Vesikel zeigten bei einer Wachstumstemperatur von 15° C in einem glyzerinarmen Nährmedium eine ähnliche Eisaktivität wie die intakten Zellen, wohingegen sie bei einer Wachstumstemperatur von 22° C im gleichen Nährmedium deutlich niedriger lag [Chou et al. (2013); Phelps et al. (1986)].

Für die Experimente an der Wolkenkammer AIDA wurden die Bakterienstämme bei 17° C für drei Tage auf dem Kulturmedium King B kultiviert, anschließend in eine Suspension überführt und für mindestens eine Stunde bei 4° C gekühlt (siehe Kapitel 4.4). Möglicherweise produzieren die Bakterien während der Wachstumszeit zellfreie Vesikel, die sich in den kleineren Partikeln wiederfinden und deren Eisaktivität zumindest teilweise verursachen könnte [Chou et al. (2013)]. Das Wachstum bei niedrigen Temperaturen resultiert in einer mit den intakten Zellen vergleichbar hohen Eisaktivität der kleinen Partikel.

6.1.4 Dichte der eisaktiven Oberflächenstellen

Zur Beschreibung der heterogenen Eisnukleation existieren verschiedene Konzepte. Bei einem Ansatz wird die Eisnukleation durch charakteristische eisaktive Oberflächenstellen beschrieben [Niemand (2012)].

Bestimmung der Dichte der eisaktiven Oberflächenstellen n_s

Diese Formulierung geht davon aus, dass Eiskristalle an der Oberfläche eines Eiskeims vorzugsweise an bestimmten charakteristischen Oberflächenstellen gebildet werden (siehe Kapitel 2.2). Sie beeinflussen das Nukleationsverhalten von Aerosolen durch ihre Anzahl und Beschaffenheit, wobei ihre Eigenschaften unter den Partikeln variieren [Connolly et al. (2009); Hoose and Möhler (2012)]. Je größer die Oberfläche

eines Partikels ist, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teil seiner Oberflächenstrukturen die geforderten Eigenschaften erfüllt und die Eisbildung auslöst [Hoose and Möhler (2012)]. Die Eisbildung eines bestimmten Aerosols hängt nur von der Temperaturänderung ab [Connolly et al. (2009)].

Die Dichte der eisaktiven Oberflächenstellen (ice nucleation active surface site (INAS) density) ist ein empirisches Maß für die Eisaktivität und beschreibt die Anzahl der eisaktiven Stellen bei einer bestimmten Temperatur und Übersättigung bezüglich Eis normalisiert durch die gesamte Aerosoloberfläche [Hoose and Möhler (2012)]. Voraussetzung ist eine einheitliche Zusammensetzung des gesamten Aerosols. Sie ergibt sich über die Gleichung

$$n_s(T, S_i) = -\frac{1}{A_{ae}} \cdot \ln(1 - f(T, S_i)). \quad (6.6)$$

Dabei ist A_{ae} die Oberfläche eines einzelnen Aerosolpartikels und f der eisaktive Partikelanteil [Hoose and Möhler (2012)].

Die INAS-Dichte eines polydispers verteilten Aerosols lässt sich für kleine eisaktive Partikelanteile über die Näherung

$$n_s = \frac{N_i}{S_{tot}} \quad (6.7)$$

berechnen [Niemand et al. (2012)]. Dabei ist N_i die Anzahlkonzentration des entstandenen Eises und S_{tot} die Oberflächenkonzentration des gesamten Aerosols. Man kann davon ausgehen, dass alle Bakterienzellen als Wolkenkondensationskeime aktiv sind. Je nachdem wie viele Tröpfchen im Verhältnis zur Gesamtaerosolkonzentration gebildet werden aktiviert zusätzlich ein Teil der größeren Partikel von der Residuenmode. n_s ist ein Mittelwert über alle Partikel, stellt aber eine gute Näherung dar. Die berechneten n_s -Werte sind in Tabelle 6.2 eingetragen.

INAS-Dichte des polydispersen Aerosols

Abbildung 6.11 (a) zeigt die Dichte der eisaktiven Oberflächenstellen n_s für Zellen der Bakterien *Pseudomonas syringae* 32b-74, *Pseudomonas fluorescens* CGina-01 und *Pseudomonas syringae* 13b-2 in Abhängigkeit der Temperatur T_i für alle Experimente aus Tabelle 6.2.

Ähnlich der bereits diskutierten eisaktiven Partikelanteile steigt die INAS-Dichte zwischen -3 und -10°C steil an und erreicht einen nahezu konstanten Wert. Der Maximalwert schwankt im Umfang einer Größenordnung um einen mittleren Wert von

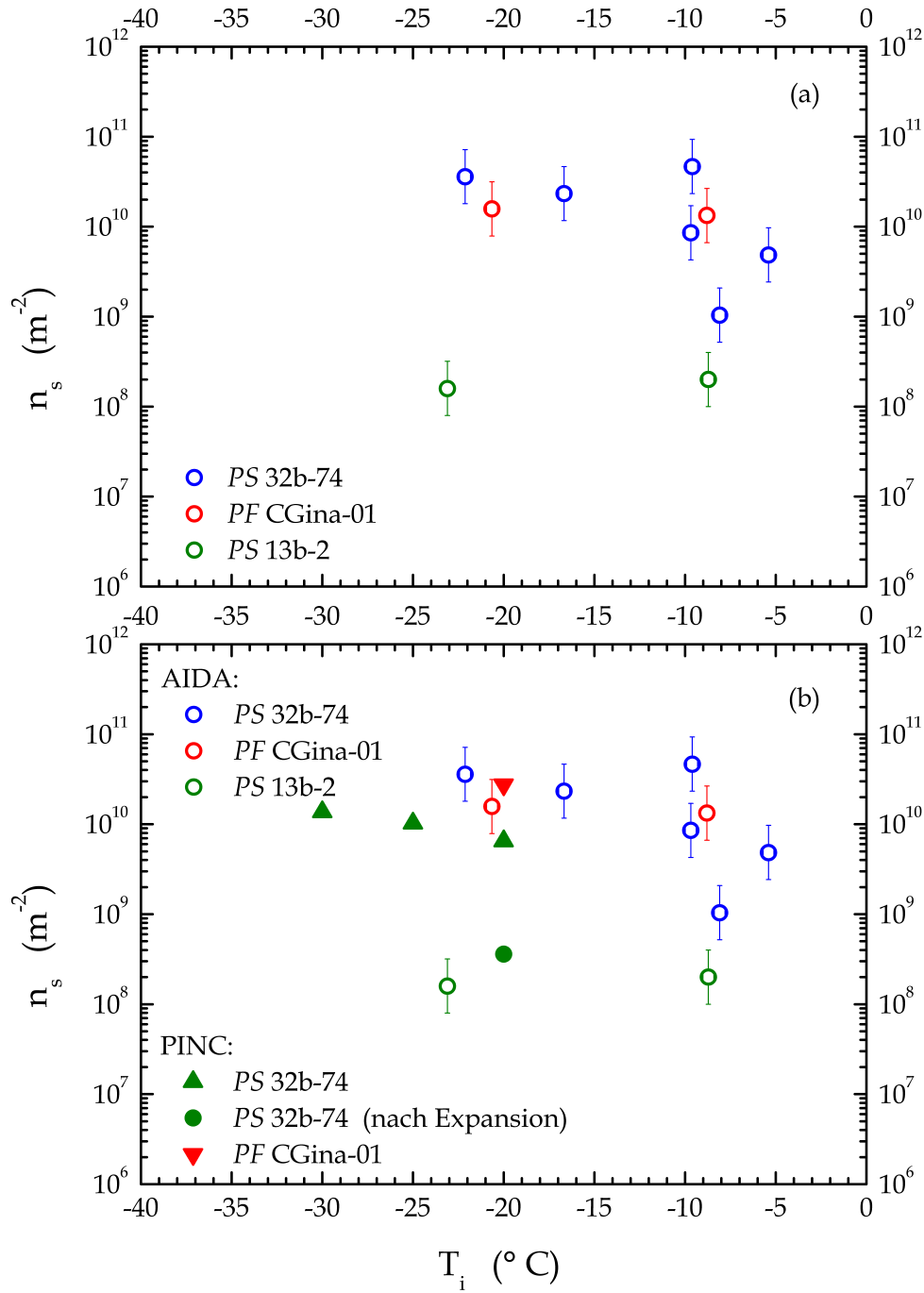


Abb. 6.11: (a): Maximale Dichte der eisaktiven Oberflächenstellen für frische Zellen der Bakterienstämme *Pseudomonas syringae* 32b–74, *Pseudomonas fluorescens* CGina–01 und *Pseudomonas syringae* 13b–2. (b): Vergleich der INAS–Dichte gemessen mit welas und PINC für frische Zellen der Bakterienstämme *Pseudomonas syringae* 32b–74, *Pseudomonas fluorescens* CGina–01 und *Pseudomonas syringae* 13b–2. Vergleich der INAS–Dichte vor und nach der Expansion für den Stamm *Pseudomonas syringae* 32b–74.

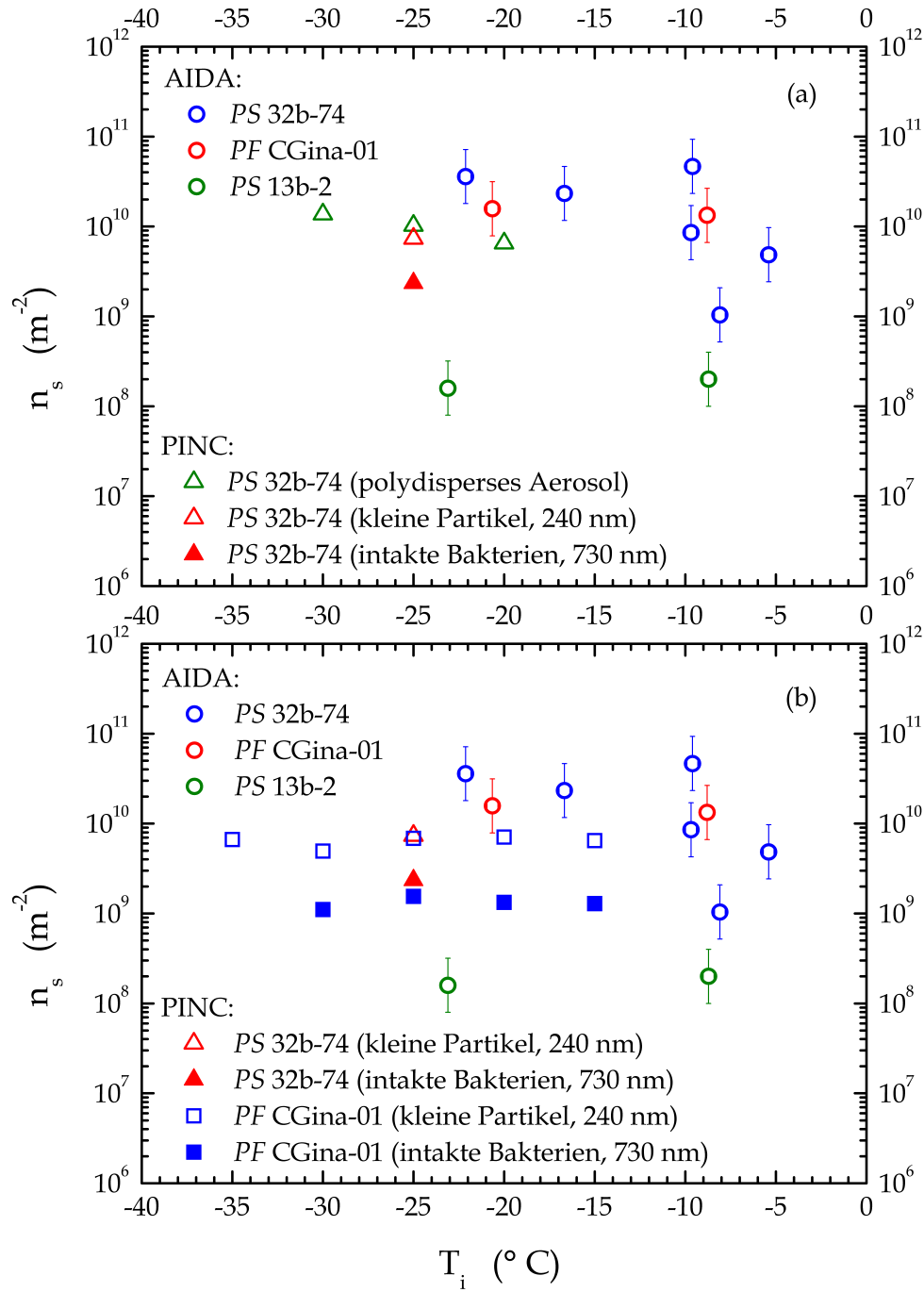


Abb. 6.12: (a): Vergleich der Dichte der eisaktiven Oberflächenstellen von kleinen Partikeln und frischen intakten Zellen der Bakterien *Pseudomonas syringae* 32b-74 bei $T_i = -25^{\circ}\text{C}$. Zusätzlich sind die Ergebnisse des polydispersen Aerosols aus Abbildung 6.11 (b) eingetragen. (b): Vergleich der INAS-Dichte von kleinen Partikeln und intakten Zellen der Bakterien *Pseudomonas fluorescens* CGina-01 bei verschiedenen Temperaturen zwischen -15 und -35°C .

etwa $n_s = 3 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-2}$, wobei *Pseudomonas syringae* 32b–74 höhere Werte erreicht als *Pseudomonas fluorescens* CGina–01. Die weniger aktiven Bakterien der Spezies *Pseudomonas syringae* 13b–2 besitzen eine INAS–Dichte von etwa $n_s = 2 \cdot 10^8 \text{ m}^{-2}$. Die Unsicherheiten der INAS–Dichte rühren zum einen von der Unsicherheit in der Bestimmung des eisaktiven Partikelanteils und zum anderen von den Messungen der Anzahlkonzentration der Bakterien. Als Gesamtfehler wird eine Abweichung um einen Faktor Zwei von dem errechneten Wert angenommen. Als Fehler der Temperatur wird wie bei dem eisaktiven Partikelanteil eine Abweichung von $\pm 0,3^\circ \text{ C}$ von dem gemessenen Wert angenommen. In Abbildung 6.11 sind die Unsicherheiten exemplarisch für einzelne Werte eingetragen.

AIDA und PINC im Vergleich

In Abbildung 6.11 (b) ist die INAS–Dichte der von PINC gemessenen polydispersen Bakterien *Pseudomonas syringae* 32b–74 und *Pseudomonas fluorescens* CGina–01 im Temperaturbereich von -20 bis -30° C abgebildet. Sie schwanken um den nahezu konstanten Wert von $n_s = 10^{10} \text{ m}^{-2}$. Sie sind untereinander konsistent, liegen aber unterhalb der AIDA–Daten.

INAS–Dichte gröÑenselektierter Partikel

Die Dichte der eisaktiven Oberflächenstellen gröÑenselektierter Partikel lässt sich über die Näherung

$$n_s(T, S_i) \approx -\frac{f(T, S_i)}{A_{ae}} \quad (6.8)$$

berechnen [Chou et al. (2013); Hoose and Möhler (2012)]. Diese Näherung ist für kleine eisaktive Partikelanteile anwendbar [Hoose and Möhler (2012)]. Die Partikel werden für die Berechnung als kugelförmig angenommen, sodass sich die Oberfläche eines einzelnen Partikels A_{ae} über die Formel

$$A_{ae} = \pi d_p^2 \quad (6.9)$$

ergibt. Für die kleinen Partikel wird ein Durchmesser von $d_p = 240 \text{ nm}$ und für die intakten Bakterien ein Durchmesser von 730 nm eingesetzt.

In Abbildung 6.12 (a) ist die INAS–Dichte gröÑenselektierter Partikel der Spezies *Pseudomonas syringae* 32b–74 bei -25° C sowie die Werte für das entsprechende polydisperse Aerosol abgebildet. Des Weiteren zeigt Abbildung 6.12 (b) die

INAS – Dichte von kleinen Partikeln und intakten Zellen der Bakterienspezies *Pseudomonas fluorescens* CGina-1 für Temperaturen von -15 bis -35° C. n_s schwankt für die Zellen um $n_s = 10^9 \text{ m}^{-2}$ und für die kleinen Partikel um $n_s = 7 \cdot 10^9 \text{ m}^{-2}$. Die INAS – Dichte der kleinen Partikel liegt deutlich höher als die der intakten Zellen. Dies liegt daran, dass die Partikel eine ähnliche Eisaktivität bei unterschiedlichem Durchmesser besitzen. Die kleineren Partikel tragen folglich trotz kleinerer Oberfläche signifikant zur Eisbildung bei.

6.1.5 Heterogene Eisnukleationsrate

Ein weiteres Konzept zur Beschreibung der heterogenen Eisnukleation ist die klassische Eisnukleationstheorie [Pruppacher and Klett (1997)]. Sie beschreibt die Eisnukleation als zeitabhängigen stochastischen Prozess [Hoose and Möhler (2012)].

Klassische Theorie der heterogenen Eisnukleationsrate für Immersionsgefrieren

Ein Keim aus wenigen Wassermolekülen, der auf der Oberfläche eines heterogenen Eiskeims entstanden ist, wächst durch Anlagerung weiterer Moleküle in das Kristallgitter zu einem kritischen Keim an. Unter der heterogenen Eisnukleationsrate versteht man das Produkt aus der Stoßrate von Wassermolekülen mit den kritischen Keimen und deren Konzentration im nukleierenden System. Sie gibt an, in welcher Menge Eiskristalle pro Zeit und Volumen in einem System erscheinen [Pruppacher and Klett (1997)]. Die klassische Nukleationstheorie liefert keine exakte Beschreibung von Nukleationsprozessen, bietet aber ein geeignetes Gerüst zur Parametrisierung von homogenen und heterogenen Nukleationsraten als Funktion der Temperatur [Marcolli et al. (2007)]. Für die Anwendung der Theorie wird zum einen vorausgesetzt, dass unterkühltes Wasser mit dem Keim in Kontakt ist [Zobrist et al. (2007)]. Zum anderen muss die Eisnukleation von einer großen Anzahl von Partikeln in der Probe mit gleicher Wahrscheinlichkeit bei einer bestimmten Temperatur und Eisübersättigung ausgelöst werden [Hoose and Möhler (2012)].

Der Koeffizient der heterogenen Eisnukleationsrate $j_{het}(T)$ ist definiert als die Anzahl von Nukleationsereignissen pro Eiskeimoberfläche und Zeit. Für das Immersionsgefrieren lässt sich die Eisnukleationsrate $j_{imm}(T)$ über die Formel

$$j_{imm}(T) = \frac{kT}{h} \cdot \exp \left[-\frac{\Delta F_{diff}(T)}{kT} \right] \cdot n_{sl} \exp \left[-\frac{\Delta G(T) f_{het}}{kT} \right] \quad (6.10)$$

berechnen [Zobrist et al. (2007)]. Dabei ist k die Boltzmannkonstante, h das Plancksche Wirkungsquantum und T die absolute Temperatur. n_{sl} ist die Anzahlkonzentration der Wassermoleküle, die sich in der Grenzfläche zwischen den Phasen Wasser und Eis befinden ($n_{sl} \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$). Das Produkt aus Eisnukleationsratenkoeffizient und Eiskeimoberfläche ergibt die Anzahl der gefrorenen Partikel pro Zeit bei einer bestimmten Temperatur [Zobrist et al. (2007)]. Der Term

$$A_{imm} = n_{sl} \cdot \frac{kT}{h} \quad (6.11)$$

kann in dem kinetischen Vorfaktor A_{imm} zusammengefasst werden.

Der erste Term in der Exponentialfunktion in Gleichung 6.10 stellt den Diffusionsfluss von Wassermolekülen in den Keim dar [Zobrist et al. (2007)]. Der Keim wird kontinuierlich von Wassermolekülen umspült, die Wassermoleküle der Flüssigphase sind somit in direktem Kontakt mit dessen Oberfläche. Die Aktivierungsenergie $\Delta F_{diff}(T)$ beschreibt die Fähigkeit der Moleküle, die flüssige Phase zu verlassen und in die feste Phase einzutreten. Sie lässt sich über die Formel

$$\Delta F_{diff}(T) = \frac{kT^2 E}{(T - T_0)^2} \quad (6.12)$$

berechnen [Lamb and Verlinde (2011); Zobrist et al. (2007)]. Die Fitparameter E und T_0 besitzen dabei die Werte $E = 892 \text{ K}$ und $T_0 = 118 \text{ K}$.

Der zweite Term in Gleichung 6.10 beschreibt die Konzentration von Keimen mit kritischer Größe in der Grenzfläche zwischen Wasser- und Eisphase [Zobrist et al. (2007)]. Bei der homogenen Eisnukleation bildet sich ein Keim spontan durch den Zusammenschluss von Wassermolekülen zu festem Eis. Die freie Energie $\Delta G(T)$, die für die Bildung eines kritischen Keims in Abwesenheit eines heterogenen Eiskeims aufgebracht werden muss, kann über die Formel

$$\Delta G(T) = \frac{16\pi}{3} \cdot \frac{v_{ice}^2(T) \sigma_{sl}^3(T)}{[kT \ln S_i(T)]^2} \quad (6.13)$$

berechnet werden [Zobrist et al. (2007)]. Dabei ist v_{ice}^* das Volumen eines einzelnen Wassermoleküls in der Eisphase, σ_{sl}^\dagger die Grenzflächenspannung zwischen Keim und Wasser und S_i die relative Feuchte bezüglich Eis [Zobrist et al. (2007)].

* $v_{ice} = M_w / [N_a \rho_{ice,0} (1 - 0,05294T_r - 0,05637T_r^2 - 0,002913T_r^3)] \text{ cm}^3$; $T_r = (T - 273,15 \text{ K}) / 273,15 \text{ K}$;
 T in (K) [Zobrist et al. (2007)]

† $\sigma_{sl} = [3,298 \cdot 10^{-6} + (1,2048 \cdot 10^{-6})T_r - (4,6705 \cdot 10^{-5})^2 T_r^2] \text{ J cm}^{-2}$ [Zobrist et al. (2007)]

Durch die Anwesenheit eines Eiskeims wird die freie Energie zur Bildung eines kritischen Keims erniedrigt. Die Stärke der Herabsetzung ist durch die Kompatibilitätsfunktion f_{het} gegeben. Nach der klassischen Eisnukleationstheorie entwickelt sich in einem flüssigen Medium ein Keim in Form einer sphärischen Kuppel auf einer ebenen Eiskeimoberfläche [Pruppacher and Klett (1997)]. f_{het} hängt über die Formel

$$f_{het} = \frac{1}{4} (2 + \cos \alpha) (1 - \cos \alpha)^2 \quad (6.14)$$

mit dem Kontaktwinkel α zusammen, welcher den Winkel zwischen Keim und Eiskeim an der Grenzlinie von Wasser, Eis und festem Partikel darstellt [Marcolli et al. (2007)]. α kann Werte zwischen 0° und 180° annehmen, was für f_{het} zu Werten zwischen 0 (ideale Kompatibilität) und 1 (keine Kompatibilität) führt [Zobrist et al. (2007)]. Da die Bakterien im Bezug zum Keim sehr groß sind kann ihre Oberfläche als annähernd eben angesehen und somit Gleichung 6.14 angewendet werden.

Bestimmung des heterogenen Eisnukleationsratenkoeffizienten j_{imm}

Für die Bestimmung des heterogenen Eisnukleationsratenkoeffizienten j_{imm} wurden nur die Experimente zum Immersionsgefrieren berücksichtigt, bei denen zuerst Wolkenkondensation und anschließend Eisnukleation stattgefunden hatte. In Abbildung 6.13 ist die Anzahlkonzentration der entstandenen Eiskristalle für die Experimente Nr. 02, 04 und 10 im Zeitverlauf dargestellt. Die Anzahl der Tropfen $\Delta n_{i,k}$, die im Zeitintervall $\Delta t = (t_k - t_{k-1})$ gefrieren, hängt über die Formel

$$\Delta n_{i,k}(\Delta t) = n_{drops,k} (1 - \exp[-j_{imm,k} S_{IN}(t_k - t_{k-1})]) \quad (6.15)$$

mit dem Eisnukleationsratenkoeffizient und darüber auch mit f_{het} beziehungsweise mit α zusammen [Marcolli et al. (2007)]. Dabei ist S_{IN} die Oberfläche eines einzelnen Eiskeims. Die Anzahl der zum Zeitpunkt t_k noch vorhandenen flüssigen Tropfen ergibt sich über

$$n_{drops,k} = n_0 - n_{i,k-1}. \quad (6.16)$$

n_0 ist die maximale Konzentration der im Experiment entstandenen Eiskristalle. n_0 ist dadurch auch die maximale Konzentration jener Tröpfchen, die während des Experimentes in Eiskristalle umgewandelt wurde. $n_{i,k-1}$ ist die Anzahl der Eiskristalle

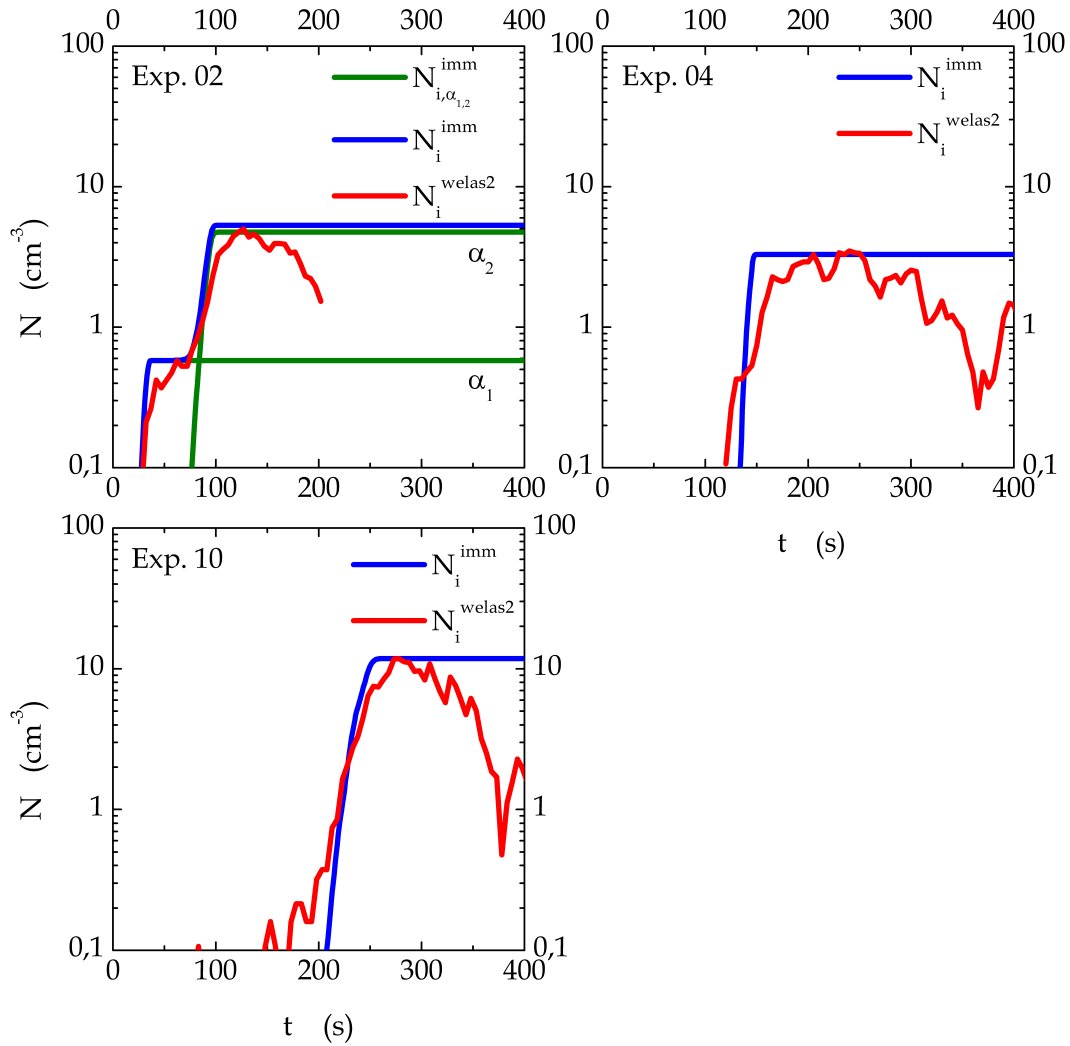


Abb. 6.13: Anzahlkonzentration der entstandenen Eiskristalle N_i^{welas2} für die Experimente Nr. 02, 04 und 10 bei Immersionsgefrieren im Experimentverlauf. N_i^{imm} beschreibt die simulierte Anzahlkonzentration des entstandenen Eises.

zum Zeitpunkt t_{k-1} . Mit Hilfe der Formel

$$n_{i,k} = n_{i,k-1} + \Delta n_{i,k} \quad (6.17)$$

lässt sich damit die Gesamtanzahl der entstandenen Eiskristalle zum Zeitpunkt t_k berechnen.

Für die Bestimmung der heterogenen Eisnukleationsrate wurde die Gleichung 6.17 an die experimentellen Daten in Abbildung 6.13 angefitet. Die experimentspezifische

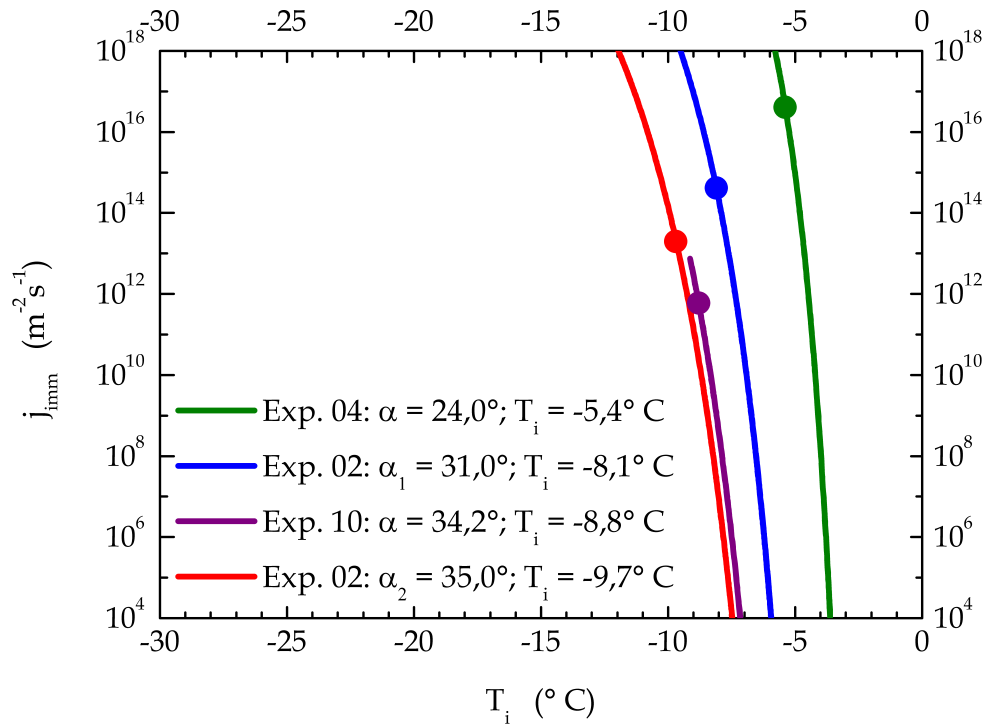


Abb. 6.14: Heterogene Eisnukleationsraten der Immersionsgefrierexperimente in Abhängigkeit der Experimenttemperatur. Die ausgefüllten Datenpunkte geben jeweils den Eisnukleationsratenkoeffizienten j_{imm} zur Temperatur der maximalen Eiskonzentration T_i an.

maximale Eisanzahlkonzentration $n_0 = N_i$ wurde verwendet (siehe Tabelle 6.2) und anschließend der Kontaktwinkel α so lange variiert, bis der Anstieg der theoretischen Eiskonzentration mit dem experimentellen Anstieg übereinstimmte. Die errechneten Kurven sind in Abbildung 6.13 eingezeichnet. Der auf diese Weise für jedes Experiment ermittelte Winkel α wird zur Berechnung von j_{imm} in Abhängigkeit des entsprechenden Experimenttemperaturverlaufs verwendet.

In Abbildung 6.14 sind die errechneten heterogenen Eisnukleationsraten der vier Immersionsgefrierexperimente in Abhängigkeit der Experimenttemperatur dargestellt. Der ausgefüllte Datenpunkt gibt jeweils den Eisnukleationsratenkoeffizienten j_{imm} zur Temperatur der maximalen Eiskonzentration an. Mit fallender Aktivierungstemperatur steigt die Eisnukleationsrate bei gleichzeitig zunehmendem Kontaktwinkel α . Der Kontaktwinkel α liegt für Immersionsgefrieren zwischen 24 und 35° .

Klassische Theorie der heterogenen Eisnukleationsrate für Depositionsnukleation

Die Depositionsnukleation findet bei Wasseruntersättigung statt. Zur Berechnung der heterogenen Eisnukleationsrate j_{dep} entfällt deshalb die Aktivierungsenergie von gebundenen Wassermolekülen ΔF_{diff} , da die Nukleation durch direkte Anlagerung von freien Wassermolekülen an das Kristallgitter erfolgt. Für die Depositionsnukleation lässt sich die heterogene Eisnukleationsrate j_{dep} über die Formel

$$j_{dep}(T) = A_{dep} \cdot \exp \left[-\frac{\Delta G(T) f_{het}}{kT} \right] \quad (6.18)$$

berechnen [Fletcher (1958); Hoose and Möhler (2012)]. Die Bestimmung von f_{het} erfolgt über Gleichung 6.14. Der kinetische Vorfaktor A_{dep} wird näherungsweise als konstant angenommen und besitzt den Wert $A_{dep} = 10^{29} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Die freie Energie $\Delta G(T)$ kann über die Formel

$$\Delta G(T) = \frac{16\pi}{3} \cdot \frac{v_{ice}^2(T) \sigma_{sv}^3(T)}{[kT \ln S_i(T)]^2} \quad (6.19)$$

berechnet werden, wobei σ_{sv}^* die Grenzflächenspannung zwischen Keim und Wasserdampf ist [Hoose and Möhler (2012); Pruppacher and Klett (1997)].

Bestimmung des heterogenen Eisnukleationsratenkoeffizienten j_{dep}

Die experimentelle Bestimmung von j_{dep} erfolgt analog zu j_{imm} . Im Zeitintervall $\Delta t = (t_k - t_{k-1})$ lagern sich $\Delta n_{i,k}$ Wasserdampfmoleküle an den Eiskristall an.

$$\Delta n_{i,k}(\Delta t) = n_{vapor,k} (1 - \exp[-j_{dep,k} S_{IN}(t_k - t_{k-1})]) \quad (6.20)$$

Die Anzahl der zum Zeitpunkt t_k noch nicht angelagerten Wasserdampfmoleküle lässt sich über die Formel

$$n_{vapor,k} = n_0 - n_{i,k-1}, \quad (6.21)$$

berechnen, wobei n_0 die maximale Konzentration der Eiskristalle ist. Die Gesamtanzahl der entstandenen Eiskristalle $n_{i,k}$ zum Zeitpunkt t_k ergibt sich analog zu Gleichung 6.19.

* $\sigma_{sv} = \sigma_{sl} + \sigma_{lv} = (28,5 + 0,25 \cdot T_c + 76,1 - 0,155 \cdot T_c) \cdot 10^{-3} \text{ J cm}^{-2}$; T_c in ($^{\circ}\text{C}$) [Hoose and Möhler (2012)]

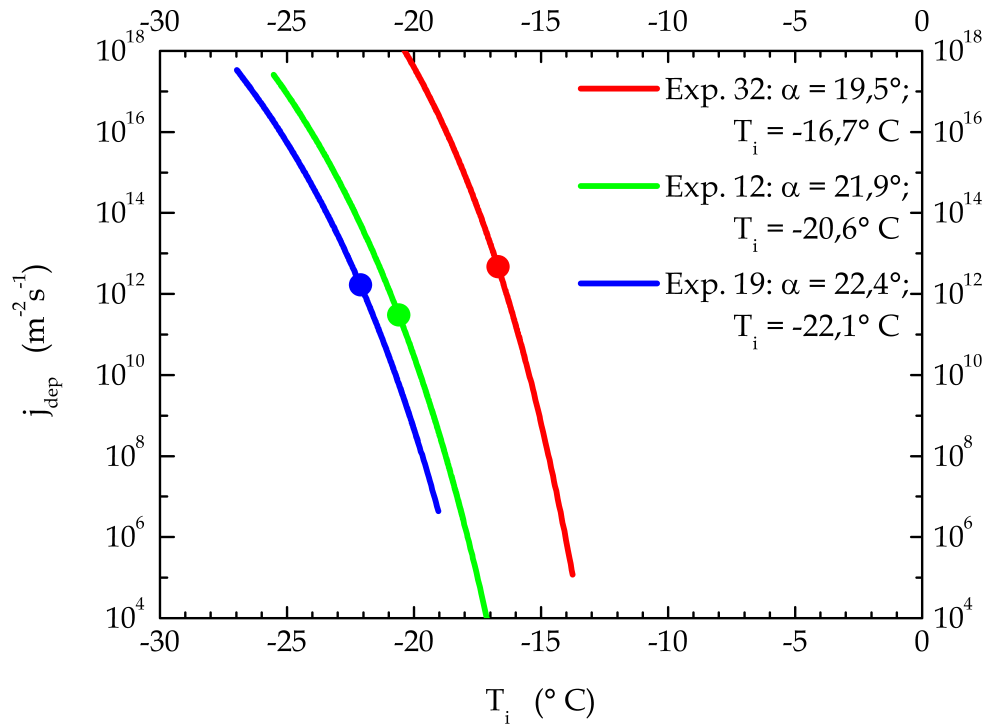


Abb. 6.15: Heterogene Eisnukleationsraten der Depositionsnukleationsexperimente in Abhängigkeit der Experimenttemperatur. Die ausgefüllten Datenpunkte geben jeweils den Eisnukleationsratenkoeffizienten j_{imm} zur Temperatur der maximalen Eiskonzentration T_i an.

chung 6.17 über

$$n_{i,k} = n_{i,k-1} + \Delta n_{i,k}. \quad (6.22)$$

Gleichung 6.22 wird an die gemessenen Anzahlkonzentrationen mit der maximalen Eisanzahlkonzentration $n_0 = N_i$ angelegt. Durch Variation von α lässt sich über f_{het} der theoretische mit dem experimentellen Eiskonzentrationsverlauf in Einklang bringen und anschließend die heterogene Eisnukleationsrate j_{dep} über Gleichung 6.19 bestimmen.

Abbildung 6.15 zeigt die errechneten heterogenen Eisnukleationsraten der Depositionsnukleationsexperimente in Abhängigkeit der Experimenttemperatur. Der Anstieg ist weniger steil als die Eisnukleationsraten zum Immersionsgefrieren. Mit fallender Aktivierungstemperatur steigen sowohl Eisnukleationsrate als auch Kontaktwinkel α an. Der Kontaktwinkel α liegt für Depositionsnukleation zwischen 19,5 und 22,4°.

Kontaktwinkel α

Die Abhängigkeit des Kontaktwinkels α von der Temperatur T_i ist in Abbildung 6.16 für alle Experimente zum Immersionsgefrieren und zur Depositionsnukleation dargestellt. α steigt mit sinkender Temperatur linear an. Der Anstieg im Bereich des Immersionsgefrierens zwischen -5 und -10°C ist dabei steiler als der Anstieg im Bereich der Depositionsnukleation ab -15°C .

In der klassischen Nukleationstheorie ist der Kontaktwinkel unabhängig von der Temperatur. Gleiche Bakterien sollten folglich gleiche Kontaktwinkel besitzen. Die scheinbare Temperaturabhängigkeit könnte aus der Abweichung von Realität und Idealfall herrühren. Zudem könnte der Anstieg zu tieferen Temperaturen hin durch gleichzeitige Tröpfchen- und Eisbildung bei tieferen Temperaturen beeinflusst sein.

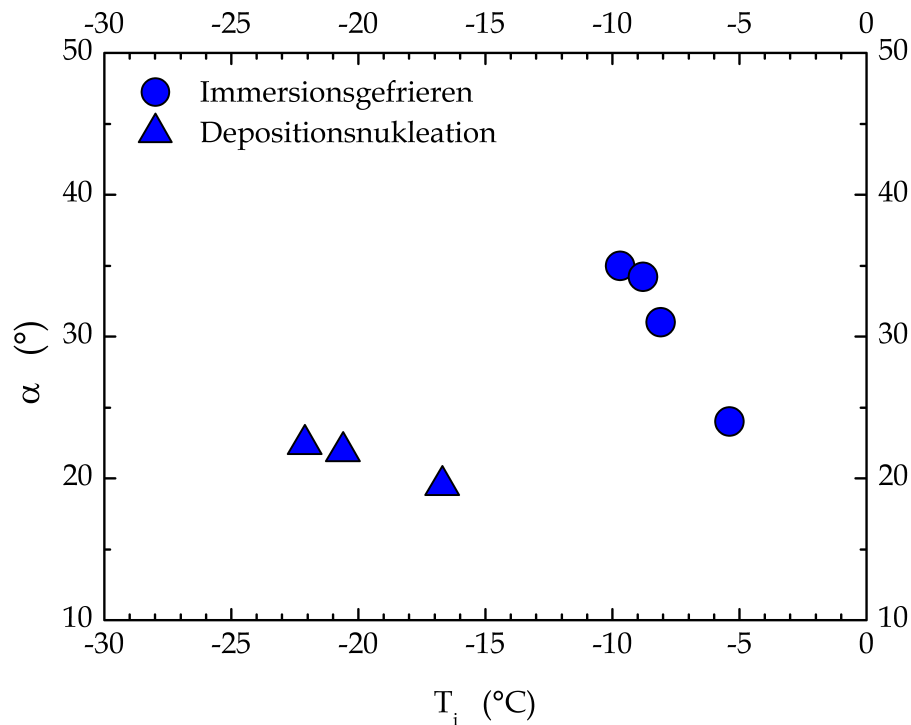


Abb. 6.16: Kontaktwinkel α in Abhängigkeit der Temperatur T_i für Experimente mit frischen Bakterien. **Blaue Kreise:** α für Experimente zum Immersionsgefrieren. **Blaue Dreiecke:** α für Experimente zur Depositionsnukleation.

6.2 Experimente mit gealterten Bakterien

Neben frischen Bakterien wurden im Rahmen dieser Arbeit durch gezieltes längeres Verweilen in der Wolkenkammer die Auswirkungen verschiedener Alterungsprozesse auf die Eiskondensation von Zellen untersucht. Tabelle 6.3 gibt einen Überblick über die durchgeführten Experimente.

In zwei Experimenten wurden frische Bakteriensuspensionen der Spezies *Pseudomonas syringae* 32b–74 bei einer Temperatur von -2°C in die Wolkenkammer gesprüht und verbrachten dort 7 beziehungsweise 17 h unter gleichen Bedingungen. Auf diese Weise sollte der Einfluss von Dunkelheit, Kälte und geringe Umgebungsfeuchte auf die Zellen über einen längeren Zeitraum untersucht werden. In einem weiteren Experiment wurden Zellen der gleichen Spezies bei -2°C in die Aerosolkammer eingesprüht und verweilten dort 8 h. Während dieser Zeit wurde die Temperatur auf -20°C erniedrigt. Die anschließende Expansion verdeutlichte die Fähigkeit der Zellen nach Alterung und Temperaturerniedrigung das Gefrieren auszulösen. Ferner verbrachte eine frische Bakteriensuspension der Spezies *Pseudomonas fluorescens* CGina–01 bei einer Temperatur von -2°C rund 20 h unter gleichen Bedingungen in der Wolkenkammer.

Eisaktiver Partikelanteil und Dichte der eisaktiven Oberflächenstellen

In Abbildung 6.17 (a) ist der eisaktive Partikelanteil für die verschiedenen Alterungsprozesse und Bakterienspezies dargestellt. Als Vergleich sind die AIDA – Ergebnisse frischer Zellen aus Abbildung 6.6 eingetragen. Im Rahmen der Messgenauigkeit ist

Nr.	Bakterien- spezies	Alter- ung	p_0 (hPa)	$T_{g,0}$ ($^{\circ}\text{C}$)	N_B (cm^{-3})	S_B ($\mu\text{m}^2 \text{cm}^{-3}$)	S_{tot} ($\mu\text{m}^2 \text{cm}^{-3}$)	M_B ($\mu\text{g m}^{-3}$)
ohne Temperaturänderung								
15	<i>PS</i> 32b–74	7 h	1003,7	-1,4	157	432	512	86
22	<i>PS</i> 32b–74	17 h	1010,6	-1,3	100	238	280	45
24	<i>PF</i> CGina–01	20 h	1006,7	-1,3	132	248	314	40
mit Temperaturänderung								
17	<i>PS</i> 32b–74	8 h	1006,6	-18,5	151	366	410	71

Tab. 6.3: Startparameter der Experimente mit gealterten Bakterienzellen an der Wolkenkammer AIDA.

bei keinem Experiment ein Unterschied zwischen frischen und gealterten Bakterien erkennbar. Die Werte schwanken bei allen Temperaturen um den Wert $f = 10^{-2}$. Die INAS-Dichte verhält sich entsprechend des eisaktiven Partikelanteils (siehe Abbildung 6.17 (b)). Die Werte variieren um den mittleren Plateauwert von $n_s = 3 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-2}$. Die beiden Bakterienspezies wurden darüber hinaus vom Eiskeimzähler PINC auf Alterungseffekte hin untersucht. Nach dem Einsprühen der Suspensionen bei -2°C erfolgte eine Vermessung der frischen Zellen. Kurz vor der vorgesehenen Expansion am Ende der Verweilzeit wurde eine zweite Messung der gealterten Zellen durchgeführt. Die Verweilzeiten betragen 16 h für *Pseudomonas syringae* 32b-74 und 15 h für *Pseudomonas fluorescens* CGina-01.

Die Abbildungen 6.18 (a) und 6.19 (a) zeigen den Vergleich des eisaktiven Partikelanteils von frischen (offene Symbole) und gealterten (ausgefüllte Symbole) Zellen beider Bakterienspezies. Nach den PINC-Daten ist das Gefrierverhalten ähnlich. Die frischen Zellen von *Pseudomonas syringae* 32b-74 besitzen eine geringfügig höhere Eisaktivität als die gealterten Zellen.

Die Abbildungen 6.18 (b) und 6.19 (b) zeigen die entsprechende INAS-Dichte der Zellen. Für die frischen Bakterien von *Pseudomonas syringae* 32b-74 ist $n_s = 9 \cdot 10^9 \text{ m}^{-2}$ etwas höher als für die gealterten mit $n_s = 10^9 \text{ m}^{-2}$. Die Spezies *Pseudomonas fluorescens* CGina-01 zeigt nur einen minimalen Unterschied in der INAS-Dichte. Frische Zellen liegen bei $n_s = 10^{10} \text{ m}^{-2}$, gealterte bei $n_s = 3 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-2}$.

Die Experimente an der Wolkenkammer zeigen, dass Alterung keinen beziehungsweise nur einen geringen Effekt auf die Eisnukleation von Bakterien hat.

Nr.	Bakterien-spezies	N_{tot} (cm^{-3})	N_d (cm^{-3})	N_i (cm^{-3})	T_i ($^\circ \text{C}$)	f	n_s (m^{-2})	Mode
ohne Temperaturänderung								
15	<i>PS</i> 32b-74	1681 1485	1290 1290	3,03 6,79	-6,1 -8,6	$2,35 \cdot 10^{-3}$ $5,26 \cdot 10^{-3}$	$5,91 \cdot 10^9$ $1,33 \cdot 10^{10}$	Imm Imm
22	<i>PS</i> 32b-74	473	473	1,95	-6,2	$4,12 \cdot 10^{-3}$	$6,95 \cdot 10^9$	Imm
24	<i>PF</i> CGina-01	1123	1123	8,18	-8,5	$7,28 \cdot 10^{-3}$	$2,60 \cdot 10^{10}$	Imm
mit Temperaturänderung								
17	<i>PS</i> 32b-74	998		9,35	-22,7	$9,37 \cdot 10^{-3}$	$2,28 \cdot 10^{10}$	Dep

Tab. 6.4: Ergebnisse der Eisnukleationsexperimente mit gealterten Bakterienzellen an der Wolkenkammer AIDA.

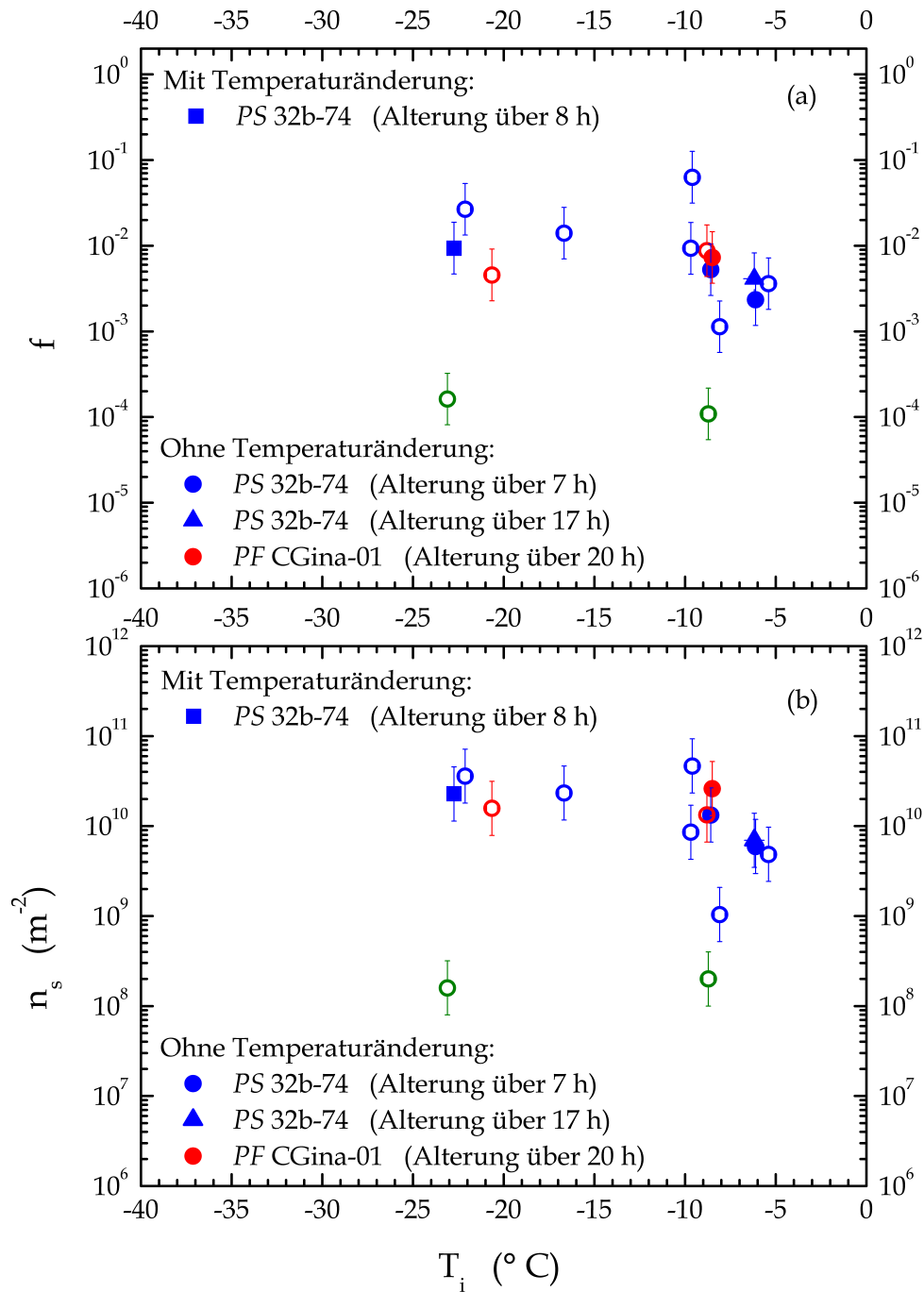


Abb. 6.17: (a): Eisaktiver Partikelanteil für gealterte Zellen der Bakterien *Pseudomonas syringae* 32b–74 und *Pseudomonas fluorescens* CGina–01 mit und ohne Temperaturänderung. (b): Dichte der eisaktiven Oberflächenstellen für gealterte Zellen der Bakterien *Pseudomonas syringae* 32b–74 und *Pseudomonas fluorescens* CGina–01 mit und ohne Temperaturänderung.

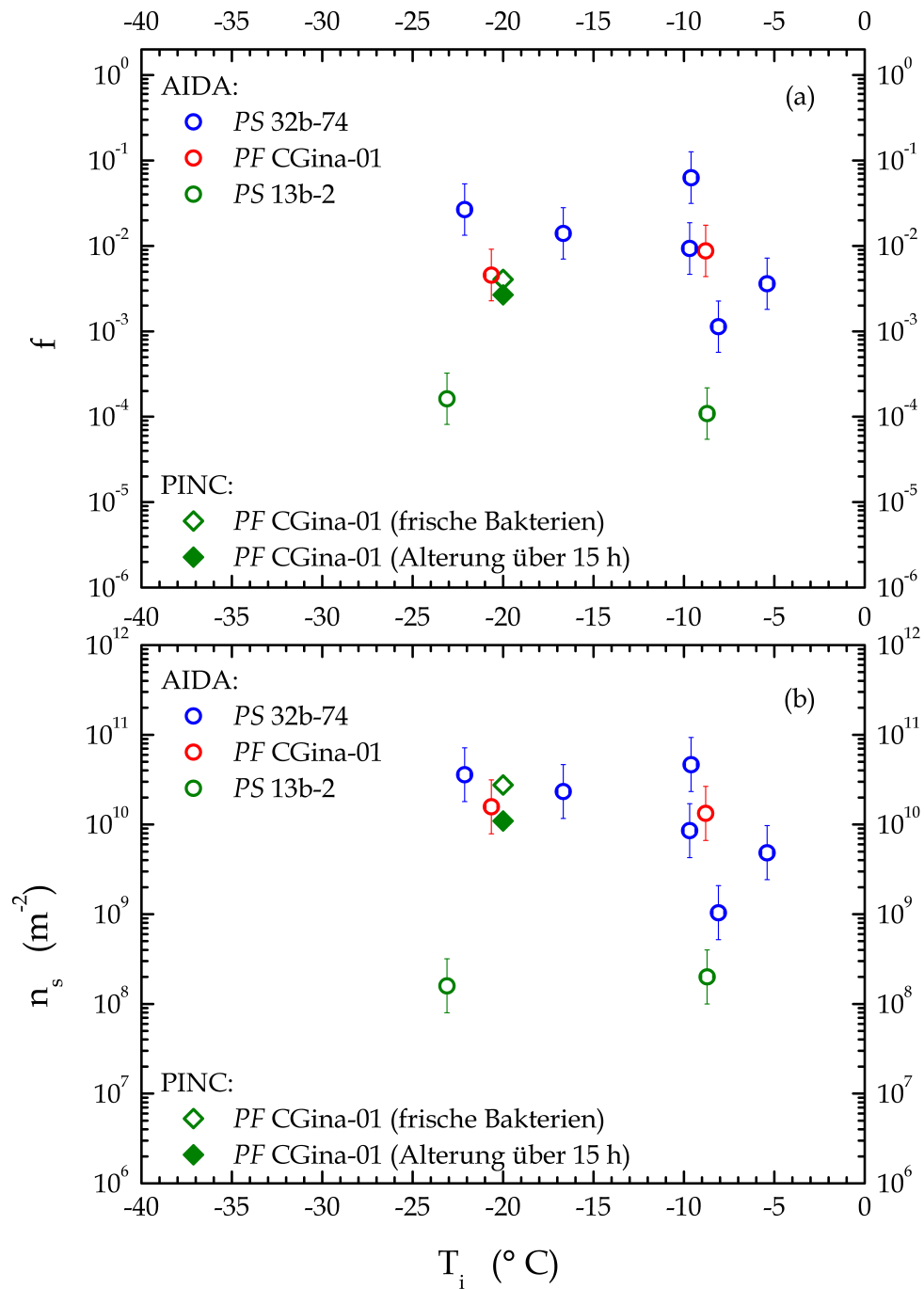


Abb. 6.19: Vergleich des eisaktiven Partikelanteils für frische und gealterte Zellen der Bakterien *Pseudomonas fluorescens* CGina-01 gemessen mit PINC. **(b):** Vergleich der Dichte der eisaktiven Oberflächenstellen für frische und gealterte Zellen der Bakterien *Pseudomonas fluorescens* CGina-01.

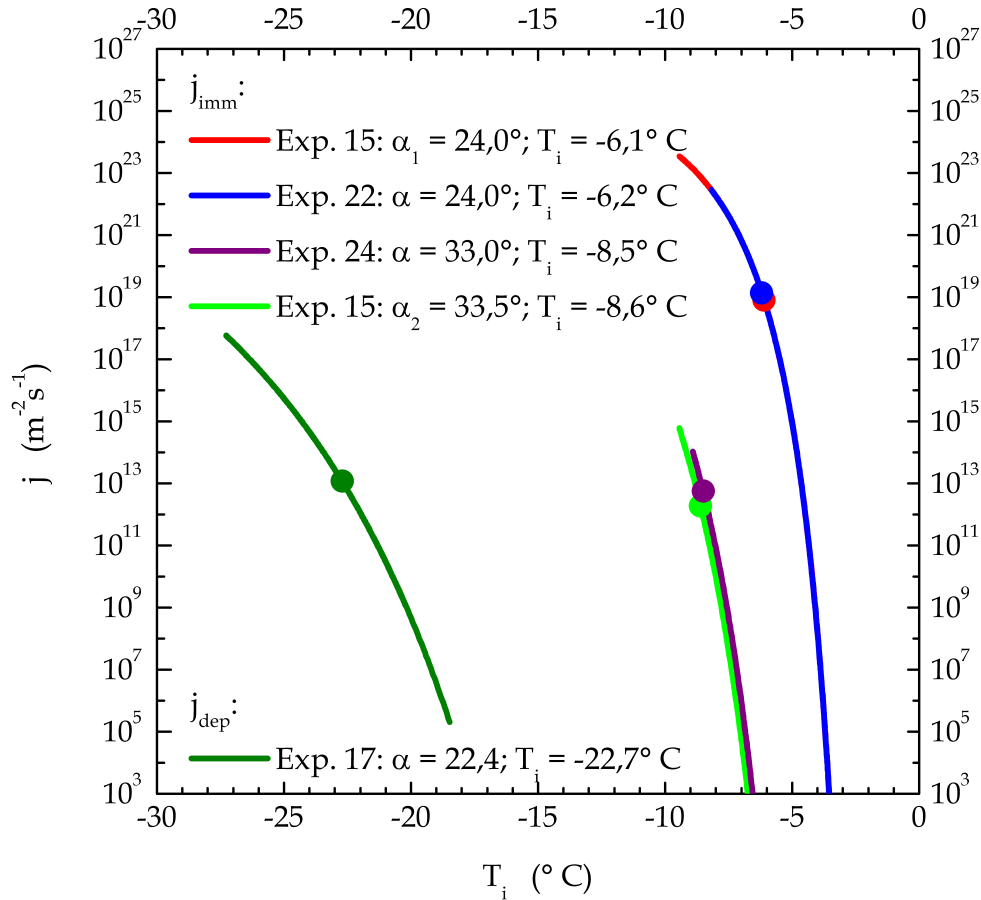


Abb. 6.20: Heterogene Eisnukleationsraten für Experimente zum Immersionsgefrieren und zur Depositionsnukleation in Abhängigkeit der Experimenttemperatur. Die ausgefüllten Datenpunkte geben jeweils den Eisnukleationsratenkoeffizienten j_{imm} beziehungsweise j_{dep} zur Temperatur der maximalen Eiskonzentration T_i an.

Heterogene Eisnukleationsraten j_{imm} und j_{dep}

Abbildung 6.20 zeigt die heterogenen Eisnukleationsraten im Bereich des Immersionsgefrierens und der Depositionsnukleation. Der Anstieg der Raten bei Immersionsgefrieren ist geringer als bei Depositionsnukleation. In Abbildung 6.21 ist der Kontaktwinkel α in Abhängigkeit der Temperatur T_i für alle Experimente mit gealterten Bakterien dargestellt. Sie fügen sich in den Verlauf der frischen Zellen ein. Der Kontaktwinkel α liegt für das Depositionsnukleationsexperiment bei $22,4^{\circ}$, für die Immersionsexperimente zwischen 24 und $33,5^{\circ}$.

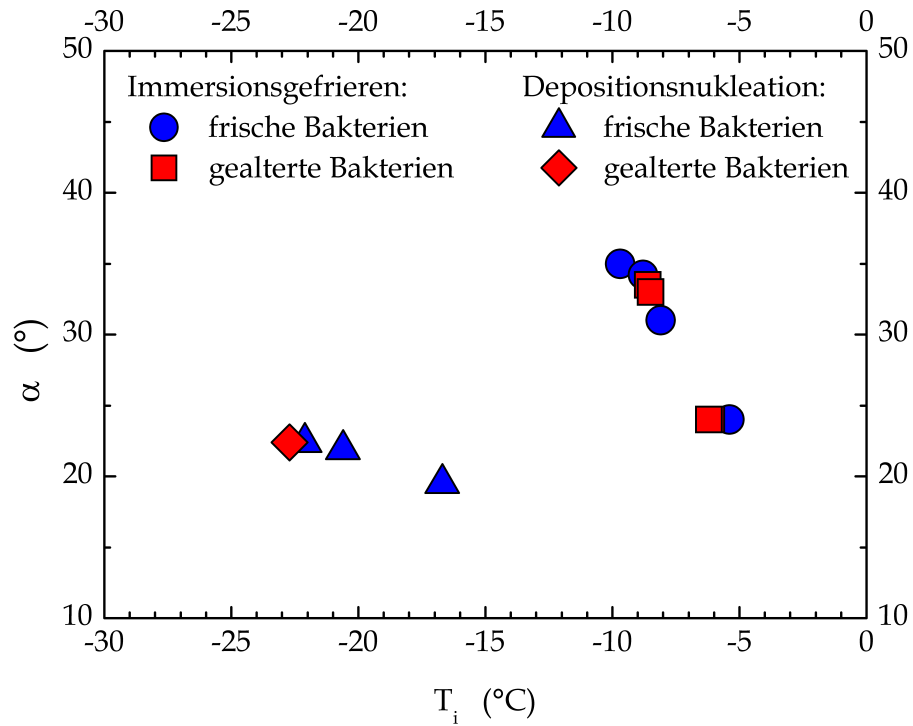


Abb. 6.21: Kontaktwinkel α in Abhängigkeit der Temperatur T_i . **Blaue Symbole:** α für Experimente zum Immersionsgefrieren (Kreise) und zur Depositionsnukleation (Dreiecke) mit frischen Bakterien. **Rote Symbole:** α für Experimente zum Immersionsgefrieren (Quadrate) und zur Depositionsnukleation (Rauten) mit gealterten Bakterien.

Teil III

Pollen

KAPITEL 7

Pollen

Neben Bakterien bilden Pollen eine weitere Gruppe der biologischen Aerosole. Besonders im Frühjahr werden viele Pollen verschiedenster Bäume, Sträucher und Gräser durch den Wind freigesetzt und in die Atmosphäre getragen. Deshalb kann vermutet werden, dass diese Bioaerosole auch einen Einfluss auf die Wolkenbildung haben. Der zweite Schwerpunkt der Arbeit liegt auf der Untersuchung der Eisaktivität verschiedener Pollenarten.

7.1 Allgemeine Eigenschaften von Pollen

Pollen gehören mit zu den größeren biologischen Aerosolpartikeln. Sie repräsentieren das männliche Saatgut einer Pflanze, welches zu den weiblichen Pflanzenteilen transportiert wird [Baron and Willeke (2001); Després et al. (2012); Kulkarni et al. (2011); Pope (2010); Wiermann and Gubatz (1992)].

Aufbau, Struktur und Zusammensetzung

Das Innere von Pollen ist von einer hydrophoben heterogenen Pollenwand (Sporoderm) mit hoher Resistenz gegenüber chemischen Stoffen und physikalischen Einflüssen umschlossen [Stanley and Linskens (1985); Wiermann and Gubatz (1992)]. Die Oberflächenbeschaffenheit ist rau und porös mit einer vielfältigen Topologie [Pummer et al. (2012)]. Die Pollenwand besteht aus drei Hauptschichten unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung und Morphologie [Kovacic et al. (2009); Stanley and Linskens (1985); Wiermann and Gubatz (1992)]. Die innere Schutzhülle bildet die Intine. An diese schließt sich die äußere Schutzhülle, die Exine, an. Kleinste Keimporen führen dabei zur inneren Schicht. Die Exine ist von einer öligen und klebrigen Substanz, dem Pollenkitt, überzogen, durch die die Pollenkörner aneinander haften bleiben

[Knoll (1930); Roulston and Cane (2000); Stanley and Linskens (1985); Wiermann and Gubatz (1992)].

Pollen bestehen in der Regel aus bis zu 20 % Wasser, wobei der Gehalt von der relativen Feuchte der Atmosphäre abhängt. Während der Blüte kann bei einigen Gräsern der Anteil sogar auf über 50 % ansteigen. Zudem ist der Wassergehalt an den der Nährstoffe gekoppelt [Aylor (2002); Pope (2010); Roulston and Cane (2000); Stanley and Linskens (1985)].

Neben Wasser enthalten Pollen trockene organische und mineralische Substanzen. Die Menge an Mineralien liegt bei durchschnittlich 4 %. Unter anderem enthalten Pollen Kalium, Phosphor, Schwefel, Kalzium, Stickstoff und Magnesium, an Spurenelementen sind Aluminium, Kupfer, Eisen und Mangan zu finden [Stanley and Linskens (1985)].

Bei den organischen Substanzen liefern Kohlenhydrate (besonders Stärke und Zellwandteile bis zu 50 % des Trockengewichts) und Proteine (2,5 bis 61 %) den größten Beitrag. Daneben treten Faserrückstände, Fette, Aminosäuren, Sterole und Vitamine auf [Roulston and Cane (2000); Stanley and Linskens (1985)].

Größe und Dichte

Pollen überstreichen einen weiten Größenbereich und gehören unter den primären Bioaerosolen zu den größten Partikeln [Després et al. (2012)]. Ihre aerodynamischen Durchmesser sind kaum bekannt [Kulkarni et al. (2011)]. Die Pollendurchmesser reichen von etwa 4 bis über 200 μm , wobei zahlreiche Pollenspezies im Größenbereich von 25 bis 50 μm liegen [Diehl et al. (2001); Kulkarni et al. (2011); Stanley and Linskens (1985)].

Der Quellzustand der Pollen hängt von der relativen Feuchte der Umgebungsluft ab, der Wassergehalt einzelner Pollenkörner kann untereinander variieren [Aylor (2002); Pope (2010); Stanley and Linskens (1985)]. Ab 52 % relativer Feuchte wird Wasser durch das Zytoplasma aus der Luft aufgenommen [Dingle (1966)] und durch Kapillareffekte ins Polleninnere geleitet. Das Pollenkorn verändert dabei seine Größe nur minimal, sieht aber aufgebläht und angeschwollen aus [Diehl et al. (2001)].

Neben intakten Pollenkörnern treten auch Fragmente auf. Nehmen Pollen mit dünner Exine zu viel Wasser auf, können sie durch das Anschwellen auseinanderbrechen [Andreae and Rosenfeld (2008); Després et al. (2012); Harrington and Metzger (1963); Schächli et al. (1997); Taylor et al. (2004, 2002); Taylor and Jonsson (2004)]. Die dadurch entstehenden Bruchstücke liegen im Bereich von 30 nm bis 5 μm [Després et al. (2012)].

Pollen besitzen eine ähnliche Dichte wie Wasser, sie liegt zwischen $0,9$ und $1,2 \text{ g cm}^{-3}$ [Gregory (1961, 1978)]. Dabei unterscheiden sich die Dichten von getrockneten und frisch gesammelten Körnern mit höherem Feuchtegehalt. Durch die Wasseraufnahme der Pollen ab 52% Luftfeuchte sinkt ihre Dichte aufgrund der kleineren Dichte von Wasser ab [Aylor (2002); Dingle (1966); Harrington and Metzger (1963)]. Die Trockensubstanzen besitzen Dichten zwischen 1 und 2 g cm^{-3} [Pope (2010)].

7.2 Pollen in der Atmosphäre

Dispersion, Verweilzeiten und Sedimentation

Die Masse der globalen Pollenemission liegt zwischen 47 und 84 Tg pro Jahr [Després et al. (2012)]. Die freigesetzten Pollen werden hauptsächlich durch Konvektionsströme weit über die Vegetationsschicht in die obere Atmosphäre gebracht [Després et al. (2012)]. Vor allem Pollen mit geringer Sedimentationsgeschwindigkeit können Höhen von bis zu 3000 m erreichen [Diehl et al. (2002, 2001); Stanley and Linskens (1985)]. Die Quellstärke von Pollen hängt unter anderem von meteorologischen Faktoren wie Temperatur, Luftfeuchte, Windstärke und der Regenmenge ab. Bei steigenden Temperaturen und erhöhtem Windaufkommen steigt die freigesetzte Pollenanzahl, wohingegen ein Regenschauer die Menge reduziert [Després et al. (2012)].

Da die Pollenkonzentration in der Atmosphäre entscheidend von der Blühsaison der Pflanzen abhängt, folgt sie einem jahreszeitlichen Zyklus. Sie steigt im Frühling und Sommer an und fällt im Herbst ab. Die Anzahlkonzentration in der Atmosphäre kann in der Frühlingssaison Spitzenwerte von bis zu 10^3 Pollen pro m^3 Luft erreichen [Després et al. (2012); Pope (2010); Vogel et al. (2008)]. In der Regel sinkt die Pollenmenge mit zunehmender Höhe ab [Després et al. (2012)]. Die Konzentration in der oberen Atmosphäre kann temporär höher sein als die Oberflächenkonzentration und damit zeitweise in der Größenordnung von Eiskeimen liegen (1 Eiskeim pro Liter unter 10^6 Partikeln) [Diehl et al. (2001); Seinfeld and Pandis (2006)].

Die Verweilzeit in der Atmosphäre hängt unter anderem von den Sinkgeschwindigkeiten der einzelnen Pollenarten ab und beeinflusst damit auch ihre horizontale Verbreitung [Després et al. (2012)]. Besonders windblütige Pollen können aufgrund ihrer geringen Dichte und damit langsamen Sedimentation mehrere Tage in der Luft bleiben und werden daher über weite Strecken transportiert [Diehl et al. (2001); Knoll (1932); Pope (2010); Stanley and Linskens (1985)].

Die Sinkgeschwindigkeit hängt von Größe, Morphologie, Dichte, Oberflächenstruktur

und Wassergehalt des Pollens sowie der Viskosität und Dichte der Luft und der Gravitation ab [Aylor (2002); Després et al. (2012); Lacey (1991); Pope (2010); Stanley and Linskens (1985)]. Sowohl für Pollen unterschiedlicher Arten wie auch für Pollen gleicher Art gilt annähernd der Zusammenhang, dass runde Pollenkörner mit großen Radien in unbewegter Luft schneller zu Boden sinken als kleine Körner [Firbas and Rempe (1936); Knoll (1932); Rempe (1937); Stanley and Linskens (1985)]. Durch den Zusammenschluss von zwei oder mehreren Pollenkörnern zu Agglomeraten lagern sie sich noch schneller ab [Aylor (2002); Stanley and Linskens (1985)]. Die Pollen von Nadelbäumen sind zudem mit Luftkammern versehen, wodurch die Sedimentation reduziert und die Verbreitung begünstigt wird [Firbas and Rempe (1936); Rempe (1937); Stanley and Linskens (1985)].

Pollen als Wolkenkondensationskerne

Aufgrund ihrer Größe gelten Pollen als geeignete Kandidaten, um als „Riesige Wolkenkondensationskerne“ (GCCN = giant cloud condensation nuclei) fungieren zu können [Després et al. (2012); Diehl et al. (2001); Pope (2010); Pummer et al. (2012)]. Durch die Aktivierung zu Wolkentröpfchen bei sehr geringeren Übersättigungen und dem anschließenden schnellen Anwachsen zu Regentropfen beschleunigen GCCN die Entstehung von Niederschlag [Diehl et al. (2001); Feingold et al. (2009)]. Die Fähigkeit von Pollen, als Wolkenkondensationskerne zu agieren, wurde in Messungen bestätigt [Pummer et al. (2012)].

Pollen besitzen die Fähigkeit der Wasseraufnahme, wenn sie in eine feuchte Umgebung gebracht werden. Die aufgenommene Wassermenge hängt von der relativen Umgebungsfeuchte und dem Wassergehalt des Pollens selbst ab. Frisch gesammelte nehmen weniger Wasser auf als getrocknete Körner und die aufgenommene Wassermenge steigt mit der relativen Umgebungsfeuchte an [Diehl et al. (2001); Pope (2010)]. Der geometrische Pollendurchmesser vergrößert sich bei der Aufnahme nur minimal. Das Wasser gelangt vielmehr durch Kapillareffekte in das Polleninnere und lässt die Körner aufquellen, wobei die Gewichtszunahme bis zum Dreifachen ihres Trockengewichtes betragen kann [Després et al. (2012); Diehl et al. (2001); Stanley and Linskens (1985)].

Pollen als Eiskeime

Pollen agieren als gute Eiskeime beim Kondensations-, Immersions- und Kontaktgefrieren [Diehl et al. (2002, 2001); Pummer et al. (2012); von Blohn et al. (2005)].

Bisherige Experimente zeigten bei Temperaturen bis -33°C und Übersättigungen bezüglich Eis von bis zu 33 % keine Hinweise auf Depositionsnukleation auf Pollenoberflächen, weder durch getrocknete standardisierte noch durch frisch gesammelte Körner [Diehl et al. (2001); Pope (2010); Pummer et al. (2012)].

Kondensationsgefrieren von Pollen wurde bereits bei relativ hohen Temperaturen von etwa -8°C gemessen. Das Wasser kondensiert aus der wasserübersättigten Umgebung an den Pollenkörnern, es bilden sich Tröpfchen die quasi sofort gefrieren. Es besteht kein Unterschied in der gemessenen Gefriertemperatur von getrockneten standardisierten und frisch gesammelten Pollen. Die mittlere Nukleationstemperatur der untersuchten Pollenarten liegt zwischen -12 und -18°C [Diehl et al. (2001)].

Immersionsgefrieren zeigten verschiedene Pollen bei Temperaturen von -9 bis -19°C [Diehl et al. (2002); Pummer et al. (2012); von Blohn et al. (2005)]. Auch hier besteht keine Abweichung in der mittleren Gefriertemperatur von Standardpollen und frischen Pollen, die Temperatur variiert für die gemessenen Pollen von $-13,5$ bis $-21,5^{\circ}\text{C}$ [Diehl et al. (2002); von Blohn et al. (2005)].

In der Kontaktnukleationsmode wurden Gefriertemperaturen von -5 bis -17°C gemessen. Die mittleren Gefriertemperaturen schwankt zwischen $-11,9$ und $-18,7^{\circ}\text{C}$ ohne Unterschied zwischen Standard- und frischen Pollen [Diehl et al. (2002); von Blohn et al. (2005)].

Pummer et al. (2012) fanden heraus, dass Makromoleküle auf der Pollenoberfläche ähnlich eisaktiv sind wie ganze Pollenkörner [Pummer et al. (2012)]. Bei Eisnukleationsexperimenten mit unbehandelten Pollen und Pollen, die zuvor über mehrere Stunden in Wasser suspendiert und anschließend gefiltert wurden, zeigten sowohl die Pollen selbst als auch das aufgefangene Filterwasser dieselbe Eisaktivität auf. Diese Untersuchungen legen nahe, dass die Eisaktivität maßgeblich von im Wasser leicht löslichen Makromolekülen ohne proteinhaltige Komponenten verursacht wird [Pummer et al. (2012)].

7.3 Charakterisierung der Pollen

7.3.1 Verwendete Pollenarten

Zur Untersuchung der Eisnukleationsaktivität von Pollen an der Wolkenkammer AIDA wurden kommerzielle Standardpollen von der Firma *GREER® Laboratories, Inc.*, North Carolina, USA [GREER (2013)] erworben. Ausgewählt wurden Pollen der Hängebirke, der gemeinen Hasel, der Waldkiefer und der Sonnenblume. Da die

Experimente mit möglichst natürlichen und unbehandelten Pollen erfolgen sollten, wurde der Fettfilm auf den Körnern nicht entfernt. Den noch höchst allergenen Pollen wurde zur Vermeidung von Schimmelbildung lediglich durch Trocknung das enthaltene Wasser bis zu einer Restfeuchte von weniger als 4,5 % entzogen [GREER (2013), pers. Kommunikation]. Eine abschließende Reinigung der Pollen fand mechanisch durch sieben statt. Einige charakteristische Eigenschaften der untersuchten Pollenarten sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst.

Hängebirke

Der nahezu kugelförmige, etwas abgeflachte Pollen der Hängebirke (*Betula pendula*) besitzt auf der Oberfläche drei Keimporen mit deutlichen Vorwölbungen, den Vestibulen [Beug (2004); Grote (1989); Pope (2010); Straka (1975)]. Die rundlich bis ovalen Öffnungen befinden sich an den Ecken eines aus Äquatorsicht in die Ebene projizierten gleichseitigen Dreiecks. Die unbeschichtete Oberfläche weist ein feines raues Muster aus kleinen Stacheln und Kämmen auf [Beug (2004); Grote (1989)]. Der geometrische Durchmesser der Pollen der Hängebirke bewegt sich in der Regel im Größenbereich von 24 bis 32 μm [Beug (2004); GREER (2013)].

Gemeine Hasel

Die abgeflachten Pollen der gemeinen Hasel (*Corylus avellana*) ähneln in ihrer Form den Birkenpollen. Der Umriss aus der Polansicht bildet ein Dreieck ab, an dessen Spitzen rundliche Keimporen mit schwach abgesetzten Vestibulen sitzen [Beug (2004);

Pollenart	Botanischer Name	Durchmesser (μm)	Feuchte (%)	Pflanzenanteile (%)	Zeitpunkt und Ort der Sammlung
Hängebirke	<i>Betula pendula</i>	24 – 28	4,09	2,47	Mai 2003, Schweden
Gemeine Hasel	<i>Corylus avellana</i>	28 – 31	2,50	0,51	Januar 2000, Washington
Sonnenblume	<i>Helianthus annuus</i>	40 – 42	2,81	0,54	Juli 2008, Tschechien
Waldkiefer	<i>Pinus sylvestris</i>	70,5 – 72,5	0,615	0,00	April 2001, Washington

Tab. 7.1: Verwendete Pollenarten und ihre allgemeinen Eigenschaften [GREER (2013)].

Straka (1975)]. Der geometrische Pollendurchmesser liegt zwischen 28 und 33 μm [Beug (2004); GREER (2013)].

Sonnenblume

Die kugelig bis leicht ovalen Pollenkörner der Sonnenblume (*Helianthus annuus*) besitzen drei komplexe Keimporen, bestehend aus einer länglichen Öffnung in der äußeren und einer rundlichen Öffnung in der inneren Wandschicht [Beug (2004); PalDat (2013); Pollen Glossary (2013)]. Die Oberfläche der Pollen ist mit unzähligen Spitzen übersät, den sogenannten Echini, die bis zu 7 μm lang sein können [Beug (2004); PalDat (2013)]. Der geometrische Pollendurchmesser erreicht Werte von 40 bis 50 μm [Beug (2004); GREER (2013)].

Waldkiefer

Der Pollen der Waldkiefer (*Pinus sylvestris*) ist als einzige der ausgewählten Pollenarten mit zwei halbkugeligen Luftsäcken ausgestattet, die sich deutlich vom restlichen Korpus abheben [Beug (2004); Faegri and Iversen (1989); PalDat (2013); Straka (1975)]. Die Luftkammern entstehen durch die Expansion und teilweises Auffüllen der Exine mit einem wabenförmigen Gerüst [Pollen Glossary (2013)]. Die Oberfläche ist plan und strukturlos [PalDat (2013)]. Die Waldkiefer gehört zu den größeren Pollenarten, ihr geometrischer Pollendurchmesser variiert über einen weiten Bereich von 60 bis 80 μm [Beug (2004); GREER (2013)].

7.3.2 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Neben den Eisnukleationsexperimenten an der Wolkenkammer erfolgten zusätzliche Untersuchungen mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops im ESEM-Betrieb (siehe Kapitel 3.3). Die dehydrierten Pollen wurden auf ein Siliziumplättchen aufgebracht, nicht beschichtet und bei einem geringen Umgebungsdruck gescannt. Abbildung 7.1 zeigt die vier Pollenarten. Hängebirke (a) und gemeine Hasel (b) weisen die größten Zerklüftungen auf, die im ESEM eingestellten relativen Feuchten bezüglich Wasser lagen um 52 und 84 %. Die Echini der Sonnenblume (c) und die Luftsäcke der Waldkiefer (d) sind gut zu erkennen. Trotz der geringen relativen Feuchte von 23 % sieht die Sonnenblume nicht eingefallen aus. Der Pollen der Waldkiefer wurde bei einer Feuchte von 92 % vermessen.

Der Einfluss der Feuchte auf die Gestalt der Pollen im ESEM wurde exemplarisch mit den Pollen der Hängebirke untersucht. Bei einem eingestellten gleichbleibenden

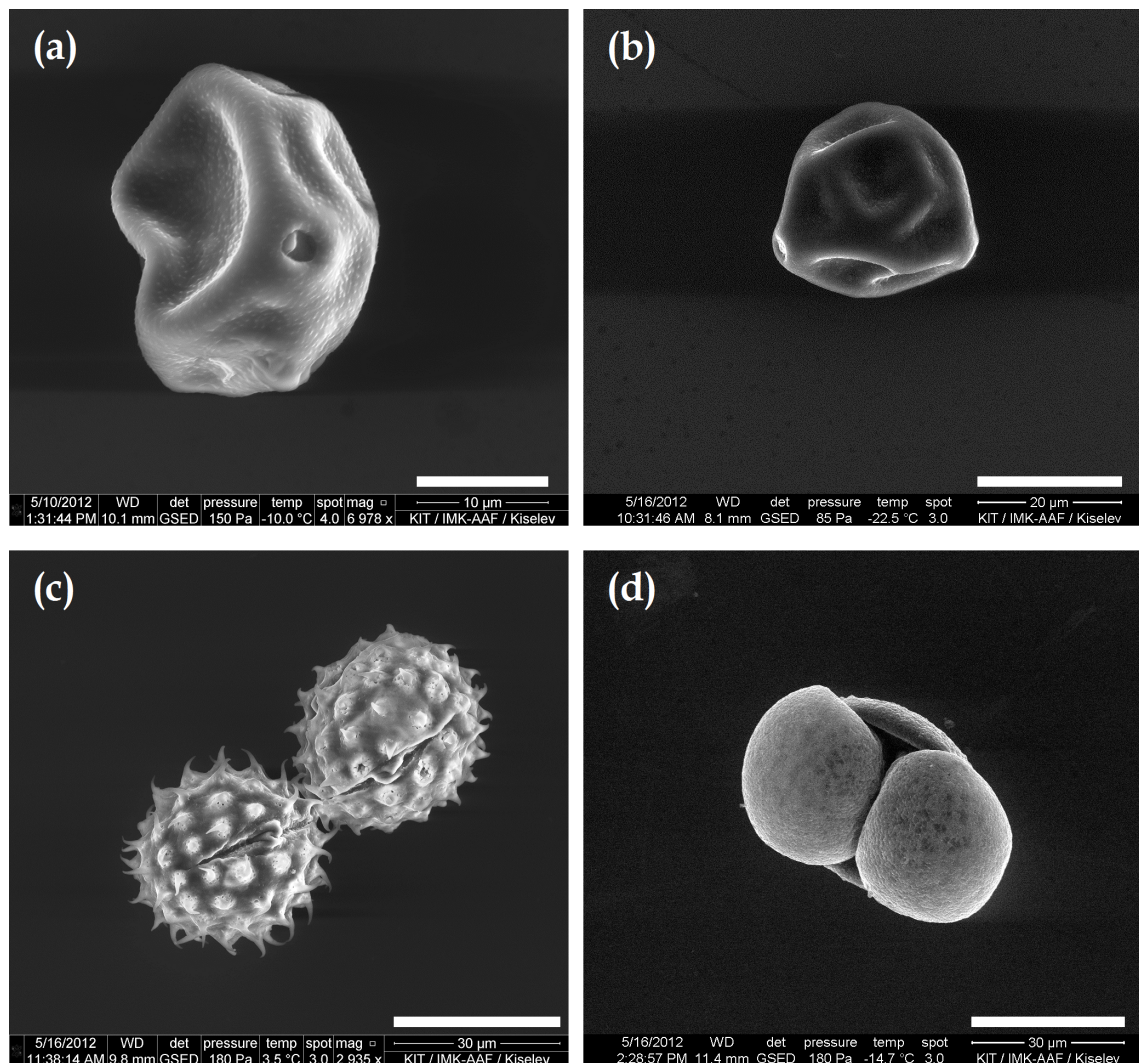


Abb. 7.1: Elektronenmikroskopische Aufnahmen aller verwendeter Pollenarten im ESEM-Modus. (a): Hängebirke. (b): Gemeine Hasel. (c): Sonnenblume. (d): Waldkiefer. **Weißer Balken:** (a) 10 μm, (b) 20 μm, (c) und (d) 30 μm.

Wasserdampfpartialdruck von 300 Pa wurde die Temperatur von 267,05 auf 265,15 K gesenkt, wodurch der Sättigungsdampfdruck abfiel. Die daraus resultierende ansteigende relative Feuchte bezüglich Wasser von 77,34 auf 89,54 % in der Probenkammer bewirkte ein rasches Aufquellen der Körner. Das starke Aufquellen der Birkenpollenkörner ab einer relativen Wasserfeuchte von 77 % ist in den Abbildungen 7.2 (a) bis (h) gezeigt.

Die Birkenpollen nahmen während des Vorgangs kaum im Durchmesser zu, was sich mit den Ergebnissen von Diehl et al. (2001) und Pope (2010) deckt. Ab einer relativen Luftfeuchte um 80 % begannen die Pollen das Wasser durch Kapillarwirkung ins

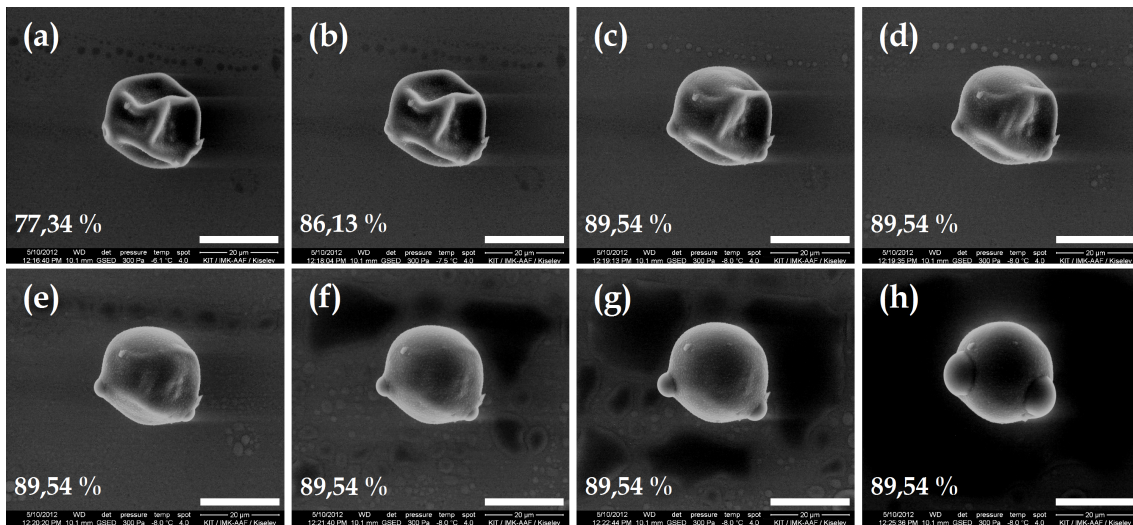


Abb. 7.2: Elektronenmikroskopische Aufnahmen quellender Birkenpollen im ESEM-Modus. Ab einer relativen Feuchte bezüglich Wasser von 77 % findet eine rasche Wasseraufnahme statt. Weißer Balken: 20 µm.

Innere zu saugen.

Röntgenspektroskopische Analysen

Neben den ESEM-Analysen wurden die Pollenproben mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie untersucht. Abbildung 7.3 zeigt ein Spektrum der Birkenpollen.

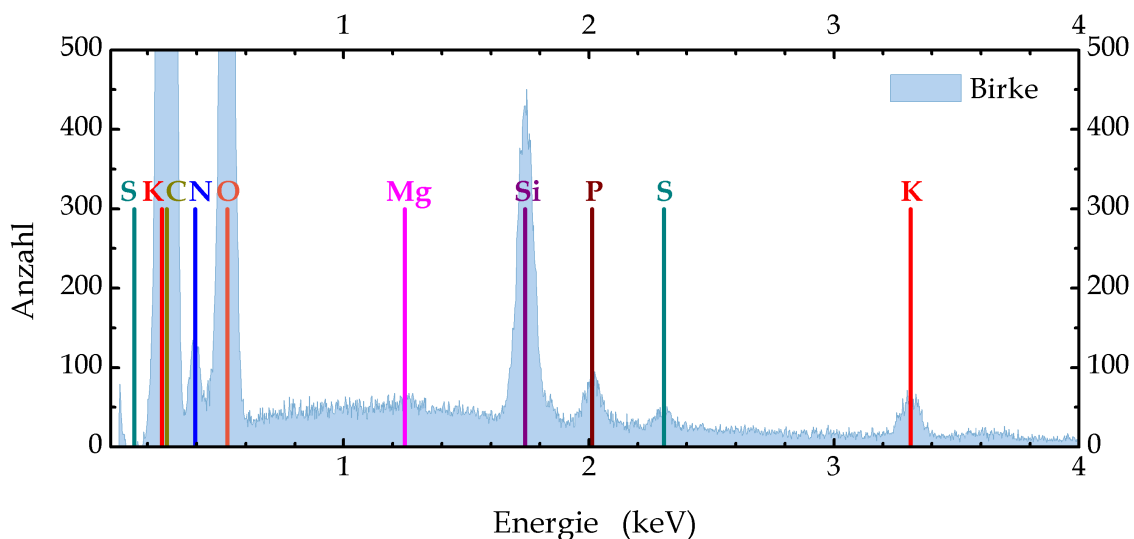


Abb. 7.3: Röntgenspektrum der Birkenpollen.

Sauerstoff und Wasserstoff rühren von dem in den Pollen vorhandenen Wasser. Die Signaturen von Kohlenstoff, Stickstoff und Phosphor stammen von biologischen Bestandteilen, Kalium, Schwefel und Spuren von Magnesium stammen von mineralischen Anteilen. Der große Beitrag von Silizium ist auf das Siliziumplättchen zurückzuführen, auf das die Pollen zur Untersuchung aufgebracht wurden.

KAPITEL 8

Eisnukleationsexperimente mit Pollen

Im Rahmen der Arbeit wurde die Eisaktivität verschiedener Pollenarten erforscht. Der Schwerpunkt lag auf der Untersuchung von reinen Birkenpollen. Bei höheren und tieferen Temperaturen zwischen -10 und -25°C wurden die Pollen in trockenem Zustand in die Reaktionskammer dispergiert und ihre Aktivität getestet. Weitere Eisexperimente wurden mit Pollen der gemeinen Hasel, der Sonnenblume und der Waldkiefer durchgeführt.

8.1 Experimente zum Immersionsgefrieren

Experimentverlauf mit Birkenpollen

Wie auch bei den Bakterienexperimenten (siehe Kapitel 6.1) wurde die Wolkenkammer zur Vorbereitung vor der Durchführung der Pollenexperimente gereinigt (siehe Kapitel 3.1.2). Die trockenen Pollenkörner wurden anschließend in einem gläsernen T-Rohrstück positioniert und mit Hilfe eines kurzen Druckstoßes in den Reaktionsbehälter befördert. Abbildung 8.1 zeigt den Aufbau für die Dispersion der Pollen in die Kammer. Da die Pollen aufgrund ihrer Größe relativ schnell zum Kammerboden sedimentierten, musste kurz nach ihrer Dispersion mit dem Expansionsexperiment begonnen werden. Der Druck im Behälter wurde durch Vakuumpumpen abgesenkt und dadurch die Tröpfchen- und Eiswolkenbildung ausgelöst. Mit den beiden *welas*-Sensoren wurden die Größenverteilungen und Anzahlkonzentrationen sowohl der Pollen als auch der Tröpfchen und Eispartikel gemessen, die während der Expansionsexperimente gebildet wurden.

In Abbildung 8.2 ist der zeitliche Verlauf von Experiment Nr. 49 mit Birkenpollen dargestellt. Die Starttemperatur lag bei $-18,9^{\circ}\text{C}$. Tabelle 8.1 gibt einen Überblick

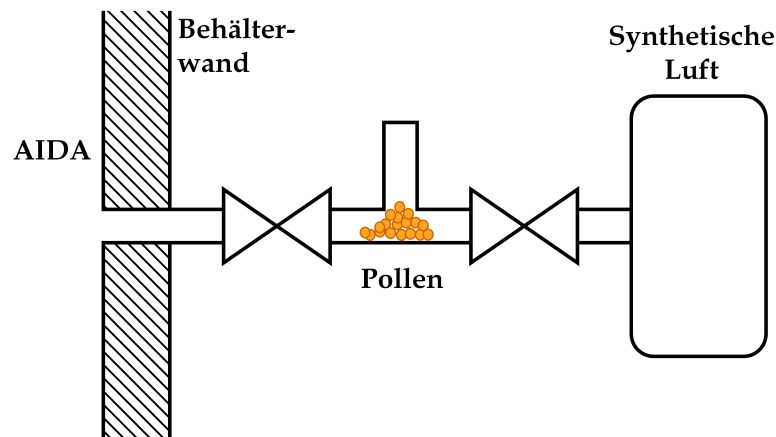


Abb. 8.1: Aufbau für die Dispersion der Pollen in die Kammer AIDA. Sie werden durch einen Druckstoß über ein T-förmiges Rohrstück ins Innere der Reaktionsbehälter geleitet.

über Startparameter und Ergebnisse aller Eiskondensationsexperimente mit Birkenpollen.

Graph (d) zeigt die optischen Größen von einzelnen Partikeln, die mit *welas1* (grüne Punkte) und *welas2* (violette Punkte) gemessen wurden. Bis etwa 60 s nach Pumpstart sieht man vor allem die Pollen im Größenbereich von 20 bis 60 μm . Die Konzentration der Pollen (grüne Dreiecke in Graph (c)) nimmt auf Grund der Sedimentationsverluste in diesem Zeitraum bereits deutlich ab.

Mit Erreichen der Wassersättigung bei etwa 60 s bildeten sich nahezu zeitgleich zwei neue Partikelklassen. Zum einen entstanden Wassertröpfchen in einem anwachsenden schmalen Band bei etwa 2 bis 20 μm , zum anderen bildeten sich breiter verteilte größere Partikel zwischen etwa 50 und 300 μm . Bei den größeren Partikeln kann es sich nur um Eiskristalle handeln. Sie wurden mit oder kurz nach der Wasserkondensation detektiert und deshalb durch Kondensations- oder Immersionsgefrieren von Pollen oder den kleineren Partikeln im Aerosol gebildet. Bei den kleineren Partikeln, die bei der Dispersion der Pollen erzeugt wurden, könnte es sich um Pollenbruchstücke oder andere Fremdpartikel handeln. Der Fremdanteil in Form von Pflanzenteilen liegt bei den Birkenpollen bei 2,47 Gew.-%, bei der gemeinen Hasel bei 0,51 Gew.-% und bei der Sonnenblume bei 0,54 Gew.-%. Nur die Waldkiefer war frei von Verunreinigungen (siehe Tabelle 7.1).

Die Wolkenaktivierung lässt sich über die in Graph (e) abgebildete Streulichtintensität des vorwärts gestreuten Lichtes I_v und das lineare Depolarisationsverhältnis δ_H verfolgen. Zu Beginn wird für die Pollenkörner ein Depolarisationsverhältnis von etwa

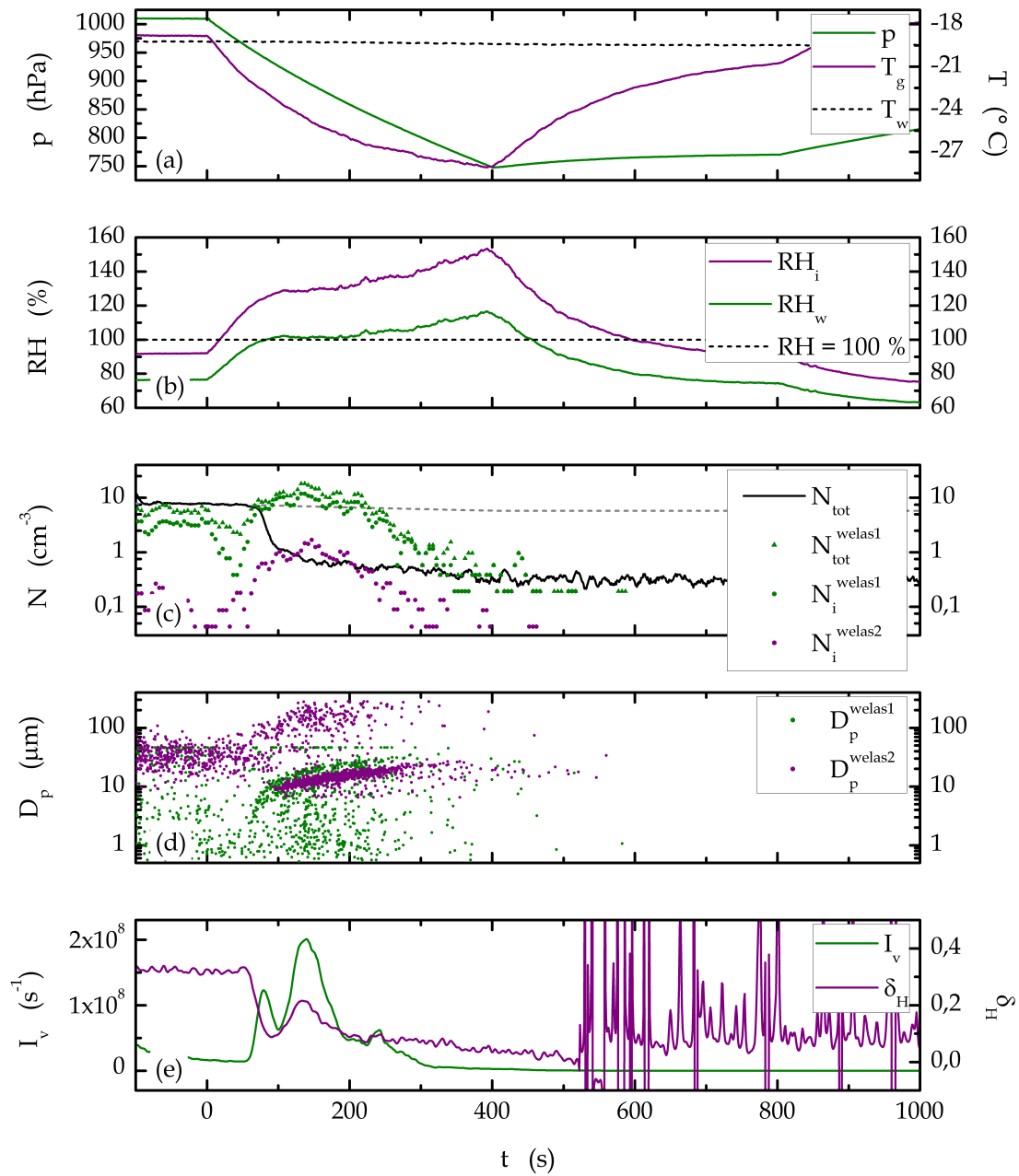


Abb. 8.2: Zeitlicher Verlauf von Experiment Nr. 49 (Birkenpollen, Starttemperatur $-18,9^{\circ}\text{C}$). (a): Druck p , Gastemperatur T_g , Wandtemperatur T_w . (b): Relative Feuchten bezüglich Wasser RH_w und Eis RH_i . (c): Anzahlkonzentrationen von Gesamtaerosol N_{tot} , Aerosol und Tröpfchen N_{tot}^{welas1} , Tröpfchen und Eiskristallen N_i^{welas1} sowie Eiskristallen N_i^{welas2} . (d): Durchmesser der Pollen, der entstehenden Tröpfchen und der Eiskristalle D_p^{welas1} und D_p^{welas2} . (e): Vorwärtsstreuintensität I_v , lineares Depolarisationsverhältnis δ_H .

Nr.	Pollen- spezies	p_0 (hPa)	$T_{g,0}$ (° C)	T_i (° C)	f_i	f_p	$n_{s,i}$ (m ⁻²)	$n_{s,p}$ (m ⁻²)
59	Birke	1001,0	-9,0	-13,8	0,40	0,12	$6,13 \cdot 10^7$	
61	Birke	999,9	-8,8	-13,7	0,52	0,09	$4,24 \cdot 10^7$	
40	Birke	1014,5	-14,2	-18,5	0,16	0,26	$1,43 \cdot 10^8$	
43	Birke	1013,5	-13,6	-19,0	0,23	0,13	$6,70 \cdot 10^7$	
				-19,2	0,31	0,24	$1,28 \cdot 10^7$	
46	Birke	1009,4	-18,8	-23,6	0,59	1,45		$4,19 \cdot 10^8$
				-24,1	0,66	1,54		$5,06 \cdot 10^8$
49	Birke	1009,6	-18,9	-24,8	0,66	1,67		$5,02 \cdot 10^8$
				-25,3	0,68	1,57		$5,40 \cdot 10^8$
52	Birke	1010,2	-23,4	-29,9	0,66	2,48		$5,06 \cdot 10^8$
				-30,4	0,60	2,76		$4,30 \cdot 10^8$
81	Birke	1002,4	-23,1	-29,3	0,75	1,79		$6,46 \cdot 10^8$
				-29,8	0,69	2,60		$5,57 \cdot 10^8$
				-30,3	0,65	2,63		$4,90 \cdot 10^8$

Tab. 8.1: Startparameter und Ergebnisse der Eiskondensationsexperimente mit Birkenpollen an der Wolkenkammer AIDA.

0,3 gemessen, die Vorwärtsstreuintensität zeigt einen noch relativ kleinen Wert. Das Depolarisationsverhältnis nahm mit der Bildung der sphärischen Wassertröpfchen deutlich ab, die Vorwärtsstreuintensität stieg gleichzeitig an. Durch die Bildung zunehmend größerer Eiskristalle nahm das Depolarisationsverhältnis zunächst wieder zu und anschließend mit dem Verschwinden der Eiskristalle wieder ab.

Während der Eisbildung blieben die relativen Feuchten über Wasser und Eis annähernd konstant. Nach dem Durchlaufen der maximalen Eiskonzentration nahm die Eismenge N_i^{welas2} durch Sedimentation der großen Kristalle stetig ab. Auch die großen Tröpfchen sind von der Sedimentation betroffen. Nach etwa 300 s war ein Großteil aller Partikel aus dem Volumen des Behälters abgeschieden worden. Aufgrund der fehlenden Wolkenkondensations- und Eiskeime stieg die relative Feuchte bei anhaltender Expansion wieder an.

Mit der Beendigung des Pumpvorgangs stieg die Gastemperatur T_g langsam an und die relativen Feuchten über Wasser und Eis sanken ab. Die Gesamtaerosolkonzentration N_{tot} verblieb auf ihrem niedrigen Wert. Dies deutet darauf hin, dass alle in den Tröpfchen suspendierten Aerosolpartikel aussedimentierten.

Nr.	Pollen- spezies	p_0 (hPa)	$T_{g,0}$ (° C)	T_i (° C)	f_i	f_p	$n_{s,i}$ (m ⁻²)	$n_{s,p}$ (m ⁻²)
64	Gemeine Hasel	1001,4	-13,7	-19,5	0,21		$8,82 \cdot 10^7$	
				-20,0		0,64		$3,92 \cdot 10^8$
				-20,1	0,20		$8,38 \cdot 10^7$	
67	Gemeine Hasel	1001,3	-13,7	-20,6	0,26		$1,16 \cdot 10^8$	
				-20,3		0,09		$3,37 \cdot 10^7$
				-21,0	0,64		$3,88 \cdot 10^8$	
69	Gemeine Hasel	1003,4	-18,7	-24,5	0,57	0,30	$3,20 \cdot 10^8$	$1,37 \cdot 10^8$
				-25,0	0,57		$3,16 \cdot 10^8$	
				-25,2		0,32		$1,48 \cdot 10^8$
72	Gemeine Hasel	1003,5	-18,8	-24,6	0,28	0,40	$1,26 \cdot 10^8$	$1,94 \cdot 10^8$
				-25,1	0,32	0,42	$1,43 \cdot 10^8$	$2,03 \cdot 10^8$
				-25,5	0,27	0,52	$1,26 \cdot 10^8$	$2,79 \cdot 10^8$
73	Gemeine Hasel	1003,0	-23,8	-29,8	0,62		$3,73 \cdot 10^8$	
				-30,3	0,86		$7,50 \cdot 10^8$	
				-30,4		0,54		$2,91 \cdot 10^8$
				-30,7	1,36			
75	Sonnenblume	1003,4	-22,8	-29,6	0,79		$2,99 \cdot 10^8$	
				-30,2		0,60		$1,75 \cdot 10^8$
				-30,3	1,77			

Tab. 8.2: Startparameter und Ergebnisse der Eisnukleationsexperimente mit Pollen der gemeinen Hasel und der Sonnenblume an der Wolkenkammer AIDA.

Experimentverlauf mit Pollen der gemeinen Hasel, der Sonnenblume und der Waldkiefer

Neben den Versuchen mit Birkenpollen wurden auch Experimente mit den Pollen der gemeinen Hasel, der Sonnenblume und der Waldkiefer durchgeführt. Bei Starttemperaturen zwischen -15 und -25°C wurden sie, nach der Dispersion in den Reaktionsbehälter, auf ihre Eisaktivität hin untersucht. Die Nukleationsexperimente verliefen auf die gleiche Art und Weise wie die Birkenpollenexperimente. In Tabelle 8.2 sind die Eisnukleationsergebnisse der gemeinen Hasel und der Sonnenblume zusammengefasst. Für die Waldkieferpollen konnten keine Resultate gewonnen werden (siehe Kapitel 8.4).

8.2 Eisaktiver Partikelanteil

Der eisaktive Partikelanteil der Pollen wird im Folgenden aus den Anzahlkonzentrationen von Pollen und Eis ermittelt.

8.2.1 Bestimmung der Anzahlkonzentration

Zur Bestimmung des eisaktiven Partikelanteils f muss die Konzentration der Pollen im Reaktionsbehälter bestimmt werden. Die Pollenanzahlkonzentration und die Größenverteilung werden mit Hilfe des optischen Streulichtspektrometers *welas2* bestimmt (siehe Kapitel 3.1.1). Zur Ermittlung der Gesamtanzahl und der Größenverteilung der Pollen N_p^{exp} zu einem bestimmten Zeitpunkt wird die aufgezeichnete Größenverteilung in einem für die Pollen charakteristischen Größenbereich über einem Zeitintervall von 40 s ausgewertet. An die Pollenmode der *welas*-Messungen wurde anschließend eine Lognormalverteilung (siehe Gleichung 5.10) angefitet, um die Anzahlkonzentration N_p^{exp} der Pollen zu erhalten. Die Gesamtanzahl der Pollen vor einer Expansion verändert sich hauptsächlich durch Sedimentationsverluste. Zur Darstellung eines durchgehenden Konzentrationsverlaufs wird die Pollenanzahl alle 10 s über das oben beschriebene Fitverfahren bestimmt.

Zur Bestimmung des eisaktiven Partikelanteils f ist des Weiteren die Konzentration des entstandenen Eises N_i^{exp} notwendig. N_i^{exp} wurde ebenfalls aus der Größenverteilung bestimmt. Über einem Zeitintervall von 40 s wird die Verteilung in einem für das Eis charakteristischen Größenbereich aufgezeichnet und anschließend eine Lognormalverteilung an die Eismode gefittet. Der durchgängige Eiskonzentrationsverlauf ergibt sich durch die Bestimmung der Gesamtanzahlkonzentration in Zeitschritten von 10 s.

Auf diese Weise kann sowohl die Abnahme der Pollen als auch die Bildung von neuem Eis im Verlauf eines Experimentes dokumentiert und gleichzeitig die Konzentration von beiden bestimmt werden. Abbildung 8.3 (a) zeigt exemplarisch die Größenverteilung der Birkenpollen und der kleinen Partikel von Experiment Nr. 49 im Zeitintervall von -90 bis -50 s vor Beginn der Expansion. Der Partikelzähler *welas2* detektiert die Pollen im Größenbereich zwischen 10 und 100 μm . Die an die Pollen angelegte Lognormalverteilung F_p^{welas2} ist zusätzlich eingezeichnet, die daraus resultierende Anzahlkonzentration beträgt 2,56 cm^{-3} .

Abbildung 8.3 (b) zeigt die Verteilung des Aerosols zu einem späteren Experimentzeitpunkt. Nach Beginn der Expansion nimmt die Pollenmenge ab, nach 60 s bildet

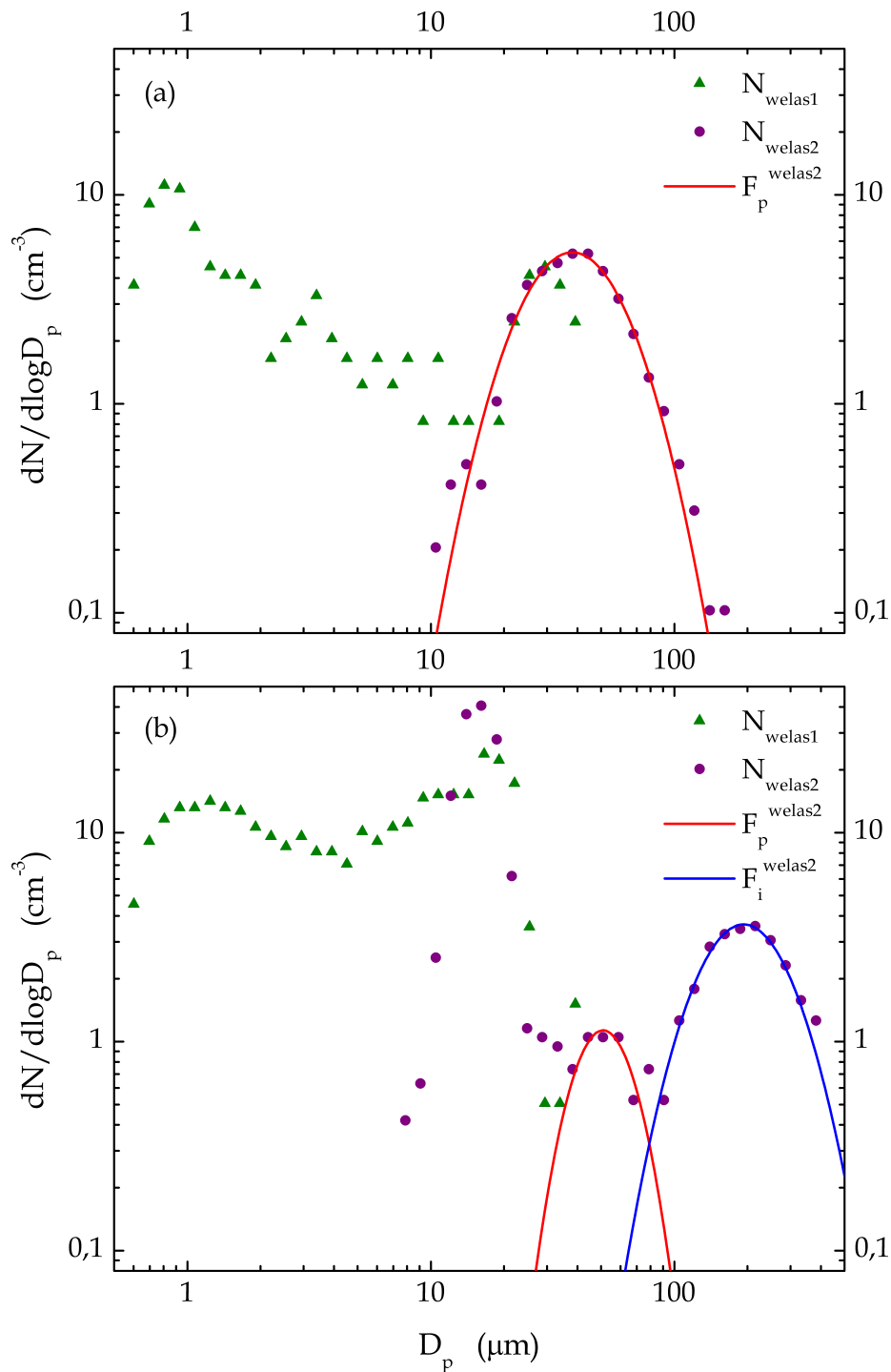


Abb. 8.3: Größenverteilungen von Pollen und Eis (Experiment Nr. 49). **(a):** Konzentration im Zeitraum von -90 bis -50 s vor der Expansion. *welas2* misst die Pollenverteilung. **(b):** Konzentration im Zeitraum von 120 bis 160 s während der Expansion. In der Abbildung sind die separaten Verteilungen von Pollen und Eiskristallen erkennbar. Bei den Partikeln zwischen 10 und 20 μm handelt es sich um Tröpfchen die hier nicht gefittet wurden.

sich die Eiswolke. Im Zeitintervall von 120 bis 160 s erreicht die Eiskonzentration ihren höchsten Wert von $1,61 \text{ cm}^{-3}$. Die Lognormalverteilung F_i^{welas2} stellt den Konzentrationsfit der Eispartikel dar. Die Pollenkonzentration F_p^{welas2} beträgt zu diesem Zeitpunkt noch $0,34 \text{ cm}^{-3}$.

Der Verlauf der Birkenpollen- und Eispartikelkonzentration während des gesamten Experimentes Nr. 49 ist in Abbildung 8.4 dargestellt. Die Pollen beginnen sofort nach dem Einsprühen zu sedimentieren. Mit der Entstehung der Eiswolke nach 60 s sinkt die Pollenkonzentration deutlich ab, dies deutet auf ein Gefrieren der Pollen zu Eiskristallen hin. Die tatsächlich entstandene Eismenge übersteigt die zu diesem Zeitpunkt theoretisch berechnete Pollenmenge deutlich (vgl. Kapitel 8.2.1). Dies weist darauf hin, dass die Pollen nicht allein für die entstandene Eismenge verantwortlich sind.

Sedimentationsgeschwindigkeit der Pollen

Abbildung 8.4 zeigt exemplarisch die Abnahme der Pollenkonzentration für Experiment Nr. 49 mit Birkenpollen. Aus der Abnahmerate τ kann die Sedimentationsgeschwindigkeit $v_{s,k}$ berechnet werden. Die Herleitung der Sedimentationsgeschwindigkeit [Jäger (2011)] kann im Anhang A.2 nachgelesen werden.

Die Anzahl der Pollen $n_k^p(t)$, die sich nach der Zeit t noch in der Kammer befindet, lässt sich über die Gleichung

$$n_k^p(t) = n_{k,0}^p \cdot \exp \left[-\frac{v_{s,k}}{H} \cdot t \right] \quad (8.1)$$

formulieren. Dabei ist $n_{k,0}^p$ die Pollenanzahl zu Beginn des Experimentes, also kurz nach der Dispersion, und H die Höhe des Reaktionsbehälters ($H = 750 \text{ cm}$). Nach Gleichung 8.1 ist die Abnahmerate τ mit der Sedimentationsgeschwindigkeit $v_{s,k}$ über die Gleichung

$$\frac{v_{s,k}}{H} = \frac{1}{\tau} \quad (8.2)$$

verknüpft. Die Abnahmerate τ ist die Zeit, in der die Pollenkonzentration auf den Wert $1/e$ abgenommen hat, also die mittlere Lebensdauer.

Der experimentell gemessene Verlauf der Pollenkonzentration ist in Abbildung 8.4 exemplarisch für das Experiment Nr. 49 dargestellt. Die Lebensdauer τ ergibt sich aus einem Exponentialfit F_{exp} an die gemessene Kurve. Im Bereich der Eiskondensation nach 60 s stellt F_{exp} den theoretischen Konzentrationsverlauf dar, der sich zur Zeit t in

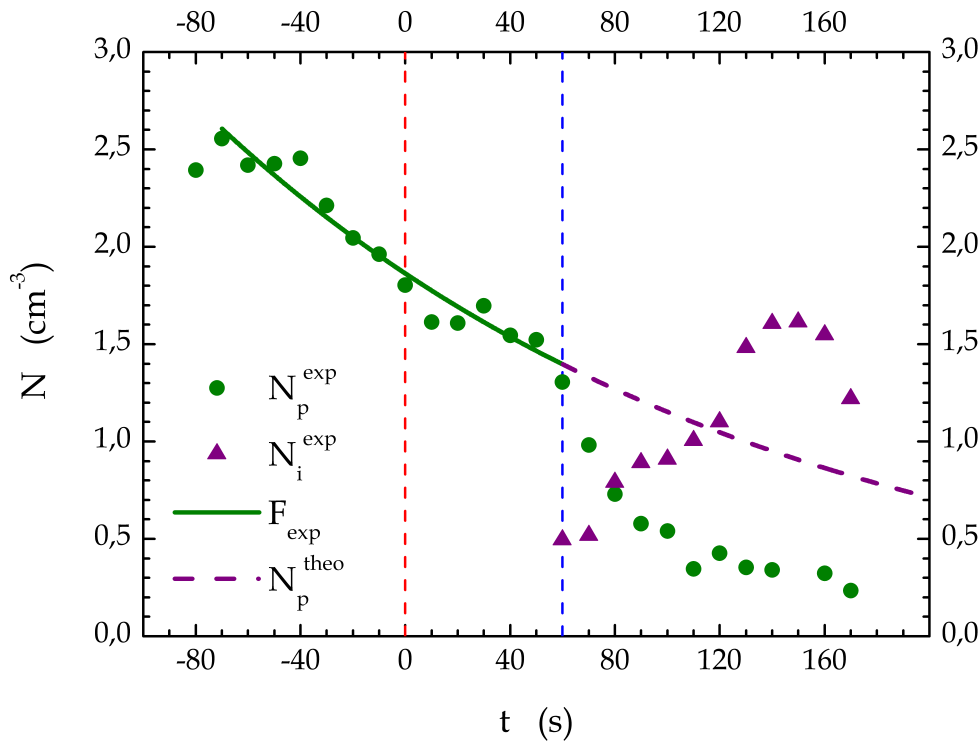


Abb. 8.4: Anzahlkonzentration der Birkenpollen und der entstehenden Eiskristalle im Verlauf von Experiment Nr. 49.

der Kammer befindenden Pollen dar.

Auf diese Weise wurde die Lebensdauer τ für jedes Pollenexperiment ermittelt und daraus die Sedimentationsgeschwindigkeit $v_{s,k}$ mittels der Formel

$$v_{s,k} = \frac{H}{\tau} \quad (8.3)$$

berechnet.

In Tabelle 8.3 sind die berechneten Sedimentationsgeschwindigkeit für alle untersuchten Pollenarten sowie die Literaturdaten „als Mittelwerte der Einzelkörner“ [Rempe (1937)] eingetragen. Sowohl für die Birken- als auch für die Pollen der Hasel variieren die Werte für $v_{s,k}$ zwischen den einzelnen Experimenten relativ stark. Angegeben ist hier der Bereich von der niedrigsten bis zur höchsten ermittelten Geschwindigkeit. Für die Pollen der Sonnenblume und der Waldkiefer wurde jeweils ein Wert bestimmt. Die in dieser Arbeit ermittelten Werte für Birkenpollen ($0,78$ bis $2,12 \text{ cm s}^{-1}$) liegen im unteren Bereich der Literaturdaten ($1,3$ bis $2,9 \text{ cm s}^{-1}$, nach Knoll (1932), Firbas and Rempe (1936), Rempe (1937) und Straka (1975)). Die Sedimentationsgeschwin-

Pollenart	Durchmesser (μm)	Sedimentations- geschwindigkeit (cm s^{-1})	Referenz	Bestäubungsart
Lärche (<i>Larix decidua</i>)	74,8	9,9	Knoll (1932)	Wind
Fichte (<i>Picea excelsa</i>)	84,9	8,7	Knoll (1932)	Wind
Waldkiefer (<i>Pinus sylvestris</i>)		2,5 – 4,4	Straka (1975)	Wind
	56,52 – 66,83	1,59 – 3,92	Firbas and Rempe (1936)	Wind
	70,5 – 72,5	2,9	diese Arbeit	Wind
	44,7	2,5	Knoll (1932)	Wind
Sonnenblume (<i>Helianthus annuus</i>)	40,0 – 42,0	3,26	diese Arbeit	Insekten
Linde (<i>Tilia platyphyllos</i>)	44,7	3,2	Knoll (1932)	Insekten
Knäuelgras (<i>Dactylis glomerata</i>)	34,6	3,1	Knoll (1932)	Wind
Eiche (<i>Quercus robur</i>)	34,6	2,9	Knoll (1932)	Wind
Gemeine Hasel (<i>Corylus avellana</i>)		1,7 – 2,9	Straka (1975)	Wind
	28,0 – 31,0	1,69 – 2,83	diese Arbeit	Wind
	28,3	2,5	Knoll (1932)	Wind
Birke (<i>Betula alba</i>)		1,3 – 2,9	Straka (1975)	Wind
Birke (<i>Betula pendula</i> / <i>verrucosa</i>)		2,6	Straka (1975)	Wind
Birke (<i>Betula verrucosa</i>)	20,33 – 25,35	1,40 – 2,48	Firbas and Rempe (1936)	Wind
Birke (<i>Betula alba</i> s. l. / <i>Betula verrucosa</i>)		2,4	Knoll (1932); Rempe (1937)	Wind
Birke (<i>Betula pendula</i>)	24,0 – 28,0	0,78 – 2,12	diese Arbeit	Wind
Erle (<i>Alnus viridis</i>)	20,0	1,7	Knoll (1932)	Wind

Tab. 8.3: Sedimentationsgeschwindigkeiten der verwendeten Pollenarten im Vergleich mit Literaturdaten (nach Knoll (1932), Firbas and Rempe (1936), Rempe (1937), Straka (1975)).

digkeiten der gemeinen Hasel ($1,69$ bis $2,83 \text{ cm s}^{-1}$) liegen höher und sind mit den Literaturwerten annähernd deckungsgleich ($1,7$ bis $2,9 \text{ cm s}^{-1}$, Knoll (1932); Straka (1975)). Die großen Waldkieferpollen variieren stark und überstreichen einen Literaturwertebereich von $1,59$ bis $4,4 \text{ cm s}^{-1}$ [Firbas and Rempe (1936); Knoll (1932); Straka (1975)]. Die experimentelle Sedimentationsgeschwindigkeit ($2,9 \text{ cm s}^{-1}$) liegt innerhalb dieses Bereichs. Für die Sonnenblumenpollen ($3,26 \text{ cm s}^{-1}$) konnte kein Vergleichswert gefunden werden.

Knoll machte die Aussage, dass „in ruhiger Luft eine deutliche Beziehung zwischen Pollengröße und Sinkgeschwindigkeit besteht“ und mit Ausnahme der Nadelbäume „die Sinkgeschwindigkeit annähernd kugeligter Körperchen unter sonst gleichen Umständen [...] mit der Größe des Radius abnimmt“ [Firbas and Rempe (1936); Knoll (1932)]. Tabelle 8.3 zeigt die Sedimentation der Pollen geordnet nach absteigender Sedimentationsgeschwindigkeit (entnommen aus Knoll (1932)). Die in Knoll (1932) erwähnte Größenabhängigkeit ist erkennbar, die Verweildauer in der Luft steigt mit sinkendem Durchmesser. Die experimentellen Werte der Pollen von Birken und gemeiner Hasel folgen tendenziell diesem Verlauf. Aufgrund seiner Sedimentationsgeschwindigkeit ordnet sich der Pollen der Sonnenblume in der Tabelle im Bereich der Linde und somit in die Struktur ein. Auch wenn die Pollengröße geringer ist, sind die Unterschiede von Pollengröße und Sedimentation im Vergleich zur Linde vernachlässigbar klein. Allein die von Knoll (1932) erwähnten Nadelbäume Waldkiefer und Lärche reihen sich nicht in das Gefüge ein. Für seine Größe besitzt der in dieser Arbeit untersuchte Kiefernpollen eine sehr geringe Sedimentationsgeschwindigkeit. Er verfügt über ähnlich gute Flugeigenschaften wie die kleinen Birkenpollen [Rempe (1937)]. Das Flugverhalten wird durch die Größe, die Form, die Dichte und die Oberflächenstrukturen des Pollens, durch die Viskosität und Dichte der Luft und durch die Gravitation bestimmt [Lacey (1991)]. Durch die Existenz von Luftsäcken sowie unregelmäßige Oberflächen und Formen kann das Flugverhalten verändert werden [Lacey (1991)]. Die Luftkammern der Kiefernpollen vergrößern das Gesamtvolumen und verringern somit die Dichte. Dadurch verhalten sie sich ähnlich wie Pollenkörner mit kleinerem Volumen und größerer Dichte [Jones and Harrison (2004)].

8.2.2 Bestimmung des eisaktiven Partikelanteils

Der eisaktive Pollenanteil wird im Folgenden auf zwei unterschiedliche Arten berechnet. Zum einen, wie bei den Experimenten mit Bakterien, aus dem Verhältnis der Anzahlkonzentration von Eispartikeln und Pollen und zum anderen über die relative

Abnahme der Pollen nach Eisbildung. Letzteres war vor allem für die Auswertung der Experimente bei tieferer Temperatur notwendig, da hier neben den Pollen selbst auch die kleineren Aerosolpartikel zur gesamten Eismenge beigetragen haben.

Der eisaktive Partikelanteil f_i berechnet über die Gesamtmenge des entstandenen Eises ergibt sich aus der mit *welas2* gemessenen Anzahlkonzentration des entstandenen Eises N_i^{exp} bezogen auf die zu diesem Zeitpunkt vorhandene Pollenkonzentration N_p^e ,

$$f_i = \frac{N_i^{exp}}{N_p^e}. \quad (8.4)$$

Die Pollenkonzentration während der Eisbildung wurde mit Hilfe einer Extrapolation des exponentiellen Fits an die Abnahme der Pollenkonzentration vor Beginn der Eisbildung berechnet. In Abbildung 8.4 ist der Verlauf der extrapolierten Anzahlkonzentration N_p^e für Experiment Nr. 49 abgebildet.

Für die Berechnung des eisaktiven Partikelanteils f_p aus der relativen Abnahme der Pollenkonzentration gilt

$$f_p = \frac{N_p^e - N_p^{exp}}{N_p^e}. \quad (8.5)$$

Die Differenz der tatsächlich gemessenen Pollenmenge N_p^{exp} zu der extrapolierten Pollenmenge N_p^e entspricht dem Anteil der Pollen, der zu Eispartikeln angewachsen ist. Sie gibt an, wie viele Pollen zusätzlich zur Sedimentation verschwunden sind und folglich ins Eisgebiet der *welas*-Messung gewandert sind. Die Werte von f_i und von f_p sind in Tabelle 8.1 eingetragen.

Die Unsicherheiten der berechneten eisaktiven Partikelanteile resultieren größtenteils aus der Bestimmung der Anzahlkonzentrationen. Für den Gesamtfehler der eisaktiven Partikelanteile wird eine Abweichung um einem Faktor Zwei von dem errechneten Wert angenommen.

Die Unsicherheit in der Temperatur stammt von der Länge des Zeitintervalls zur Bestimmung der Anzahlkonzentrationen. Während des Pumpvorgangs ändert sich die Temperatur in der Kammer innerhalb von 40s um den Wert ΔT . Als Gesamtfehler der Temperatur wurde daher das Intervall $\pm \Delta T/2$ angenommen.

In den folgenden Abbildungen sind exemplarisch die Abweichungen für einzelne Werte eingetragen.

8.3 Resultate der Eiskondensationsexperimente mit Birkenpollen

8.3.1 Eisaktiver Partikelanteil

In Abbildung 8.5 (a) ist der eisaktive Partikelanteil in Abhängigkeit von der Temperatur für Methode 1 (Gesamtmenge des entstandenen Eises, offene Kreise) und über Methode 2 (relative Pollenabnahme, geschlossene Kreise) dargestellt. Man erkennt, dass die Berechnung über die entstandene Eismenge bei niedrigeren Temperaturen zwischen -25 und -30°C zu Werten über 100% führt. Die Eiskonzentration wird in diesem Bereich systematisch überschätzt. Der eisaktive Partikelanteil berechnet über die relative Pollenabnahme erreicht hier maximale Werte um 70% , somit können die Pollen nicht allein für das entstandene Eis verantwortlich sein. In diesem Temperaturabschnitt rührt das entstandene Eis sowohl von den aktivierten Pollenkörnern als auch von den kleineren Fremdpartikeln her. Der Weg zur Berechnung des eisaktiven Partikelanteils über die relative Pollenabnahme führt bei niedrigen Temperaturen zu einem genaueren Ergebnis.

Bei Temperaturen um -14°C liegt der eisaktive Partikelanteil berechnet über den Pollenverlust dagegen deutlich höher als jene berechnet über die entstandene Eismenge. Die Abnahme der Pollen aufgrund der Eiskondensation ist geringer als die Schwankung der Anzahlkonzentration aus den Größenverteilungen, die Unsicherheit der Lognormalfits ist zu groß. Die Pollenabnahme ist zu gering und aus diesem Grund nicht exakt detektierbar. Wie auch bei -20°C tragen die kleinen Partikel bei Temperaturen um -14°C noch nicht zur Eismenge bei, sie werden erst bei niedrigeren Temperaturen aktiviert. Methode 1 führt bei höheren Temperaturen zu einem genaueren Ergebnis. Der eisaktive Partikelanteil f_i^{Birke} sinkt bei zunehmender Temperaturerhöhung auf Werte von 20% (bei -19°C) beziehungsweise 10% (bei -14°C) ab.

Abbildung 8.5 (b) zeigt die bereinigte Form der eisaktiven Partikelanteile in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Werte steigen zwischen -14 und -23°C linear von 10 bis 70% an, anschließend bleiben sie auf einem konstanten Wert von 70% . Aus den Ergebnissen lässt sich schließen, dass bei tiefen Temperaturen nur 70% aller Pollenkörner eisaktiv sind.

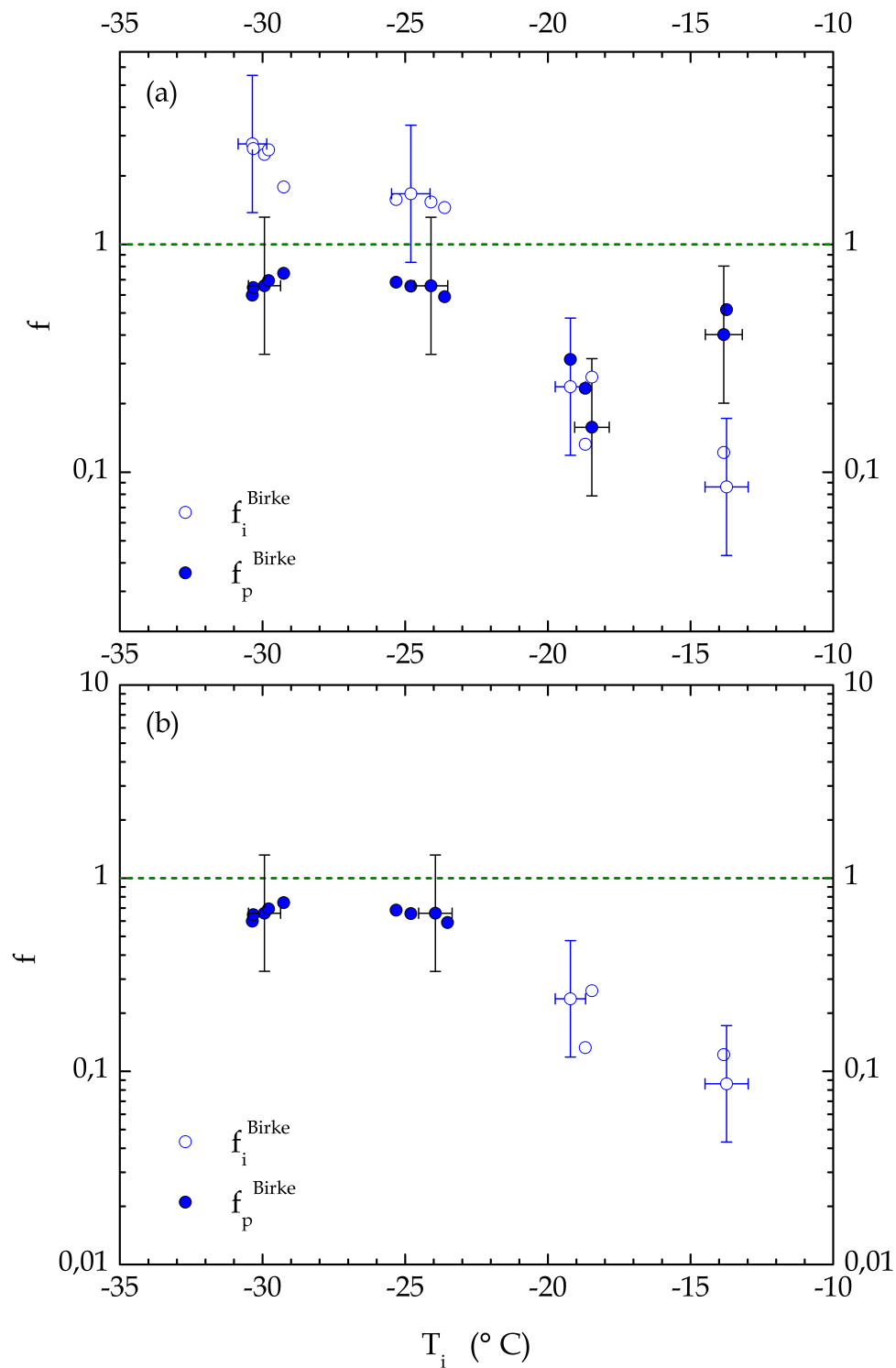


Abb. 8.5: (a): Eisaktive Partikelanteile der Birkenpollen für die Berechnung über die Gesamtmenge des entstandenen Eises (f_i^{Birke}) und über den Anteil der relativen Pollenabnahme (f_p^{Birke}). (b): Bereinigter Verlauf der eisaktiven Partikelanteile f_i^{Birke} und f_p^{Birke} der Birkenpollen in Abhängigkeit von der Temperatur.

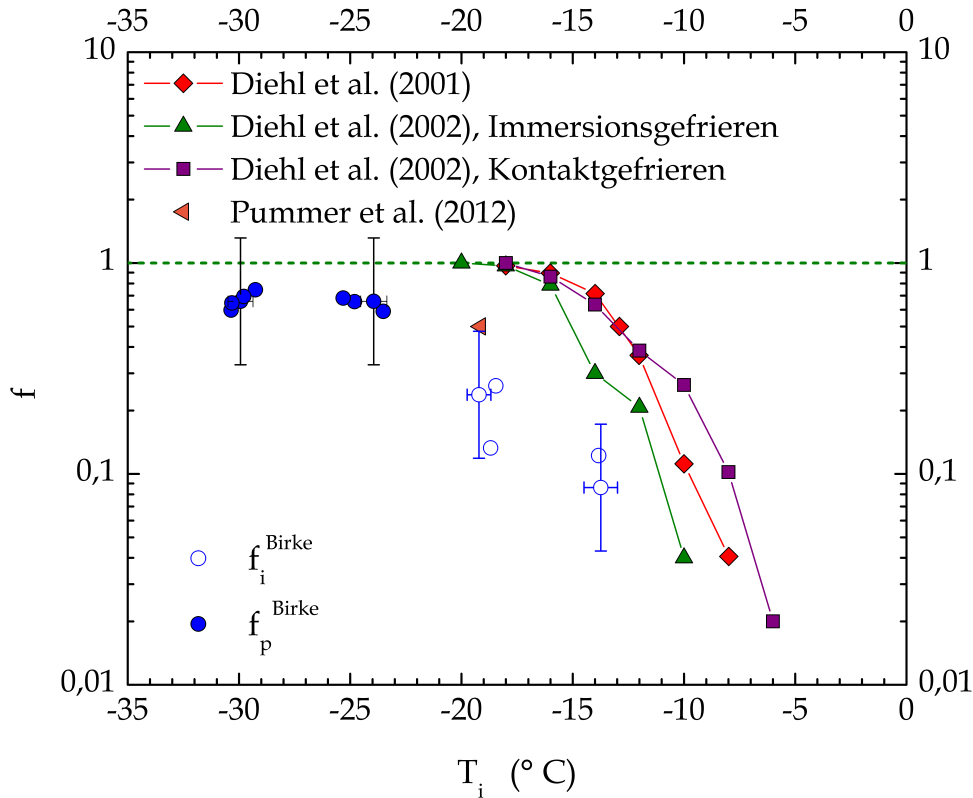


Abb. 8.6: Eisaktiver Partikelanteil der Birkenpollen im Vergleich mit Literaturdaten.

Vergleich mit Literaturdaten

In Abbildung 8.6 sind zum Vergleich die Literaturwerte von Diehl et al. (2001), Diehl et al. (2002) und Pummer et al. (2012) dargestellt. Die Ergebnisse von Diehl et al. (2001) und Diehl et al. (2002) decken nur den höheren Temperaturbereich von -8 bis -20°C ab und steigen zu Beginn der Eisnukleation steiler an als die Messergebnisse dieser Arbeit. Die Eisnukleation startet in einem schmalen Temperaturbereich zwischen -5 und -10°C . Nach Erreichen des Maximalwertes verbleibt der eisaktive Partikelanteil auf einem nahezu konstanten Wert, wobei 100% erreicht werden. Verglichen mit den experimentellen Werten dieser Arbeit sind die Daten von Diehl et al. (2001) und Diehl et al. (2002) um etwa 5°C zu höheren Temperaturen verschoben. Pummer et al. (2012) maßen für die eisaktiven Partikelanteile, bei der 50% aller Pollen gefroren waren, eine Temperatur von -19°C . Dieser Wert stimmt gut mit den Ergebnissen dieser Arbeit überein.

8.3.2 Dichte der eisaktiven Oberflächenstellen

Aus dem berechneten eisaktiven Partikelanteil f lässt sich die Dichte der eisaktiven Oberflächenstellen (INAS) n_s bestimmen (vgl. Kapitel 6.1.4). Die Dichte der eisaktiven Oberflächenstellen für Methode 1 und Methode 2 kann über die Formeln

$$n_{s,i} = -\frac{1}{A_P} \cdot \ln(1 - f_i) \quad \text{und} \quad n_{s,p} = -\frac{1}{A_P} \cdot \ln(1 - f_p) \quad (8.6)$$

berechnet werden [Connolly et al. (2009); Hoose and Möhler (2012); Niemand et al. (2012)]. Dabei ist A_P die Oberfläche eines einzigen Pollenkornes. Zur Bestimmung der Pollenoberfläche wurde dabei angenommen, dass alle Pollenkörner gleich groß und kugelförmig sind. Eine Zusammenfassung der ermittelten n_s -Werte findet sich in Tabelle 8.1.

Die Unsicherheit der INAS-Dichte rührt von der Unsicherheit in der Bestimmung des eisaktiven Partikelanteils. Als Gesamtfehler wird eine Abweichung um einen Faktor Zwei von dem errechneten Wert angenommen. Die Unsicherheit in der Temperatur entspricht der Hälfte der Temperaturänderung ΔT , um die sie sich für den Lognormalfit im betrachteten Zeitintervall von 40 s ändert. Die Unsicherheiten sind in den folgenden Abbildungen exemplarisch für einzelne Werte eingetragen.

In Abbildung 8.7 ist die Dichte der eisaktiven Oberflächenstellen in Abhängigkeit von der Temperatur sowohl für die Berechnung über die Gesamtmenge des entstandenen Eises $n_{s,i}$ als auch über den Anteil der relativen Pollenabnahme $n_{s,p}$ dargestellt. Dabei werden nur die bereinigten eisaktiven Partikelanteile in die Berechnung einbezogen (siehe Abbildung 8.5 (b)). Die maximale Dichte der eisaktiven Oberflächenstellen im Bereich, in dem sie nahezu konstante Werte besitzt (-25 bis -30° C), bewegt sich zwischen $n_s = 4,2 \cdot 10^8 \text{ m}^{-2}$ und $n_s = 6,5 \cdot 10^8 \text{ m}^{-2}$. Verglichen mit anderen atmosphärisch relevanten Aerosolpartikeln wie Wüsten- und Teststäube, Tonminerale und Ruß liegt sie unterhalb der meisten Typen [Hoose and Möhler (2012)]. Ihre Bedeutung für die atmosphärische Eisnukleation insbesondere in größeren Höhen mit niedrigen Temperaturen ist damit geringer. Im höheren Temperaturbereich fällt ihre Relevanz höher ins Gewicht, da hier lediglich weitere biologische Partikel wie Bakterien und Pilzsporen sowie vereinzelt Stäube aktiv sind. Experimente in Temperaturbereichen über -10° C konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden.

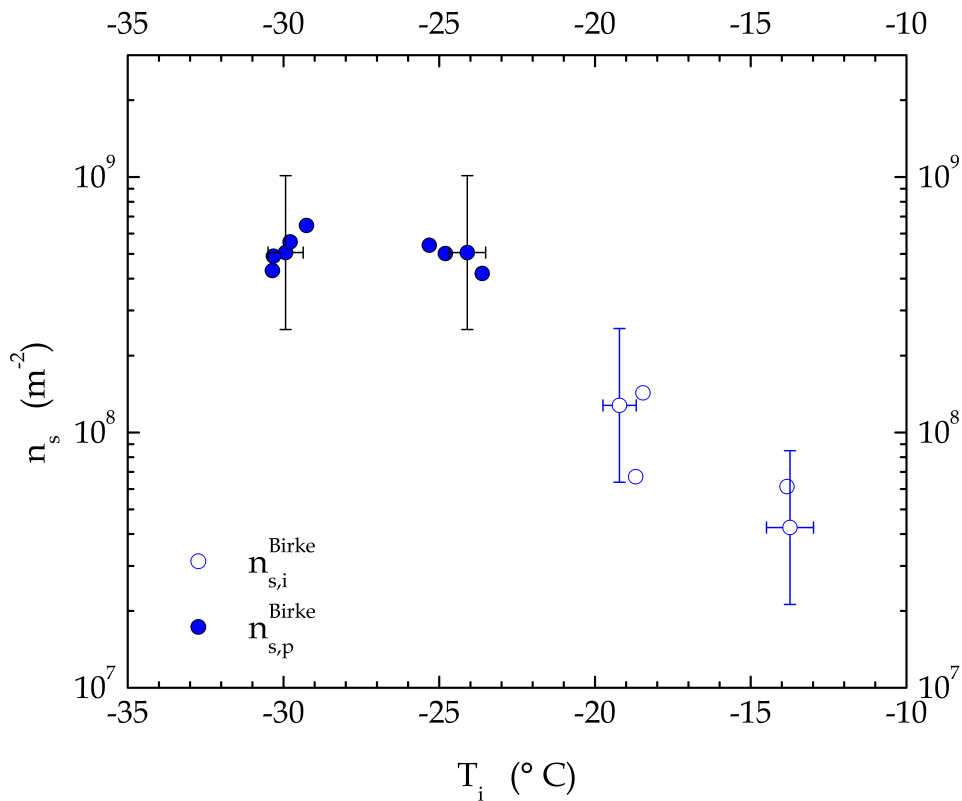


Abb. 8.7: Verlauf der Dichte der eisaktiven Oberflächenstellen von Birkenpollen in Abhängigkeit von der Temperatur.

8.4 Resultate der Eisnukleationsexperimente mit anderen Pollenarten

Eisaktiver Partikelanteil

Der eisaktive Partikelanteil der Pollen von gemeiner Hasel und Sonnenblume berechnet über die relative Pollenabnahme f_p und die Menge des entstandenen Eises f_i sind in Abbildung 8.8 (a) veranschaulicht. Die Daten streuen im höheren Temperaturbereich um -20°C stärker als die Birkenpollen. Die erzielten Konzentrationen im Reaktionsbehälter liegen geringer als letztere, aus diesem Grund ist die Ermittlung des eisaktiven Partikelanteils mit Hilfe eines Lognormalfits über die Abnahme der Pollen durch die größere Streuung der Konzentrationen ungenauer. Der Unterschied zwischen f_p und f_i tritt weniger zum Vorschein. f_i liegt im niedrigeren Temperaturbereich von -30°C über f_p , die Eismenge übersteigt die maximal mögliche Aktivierung

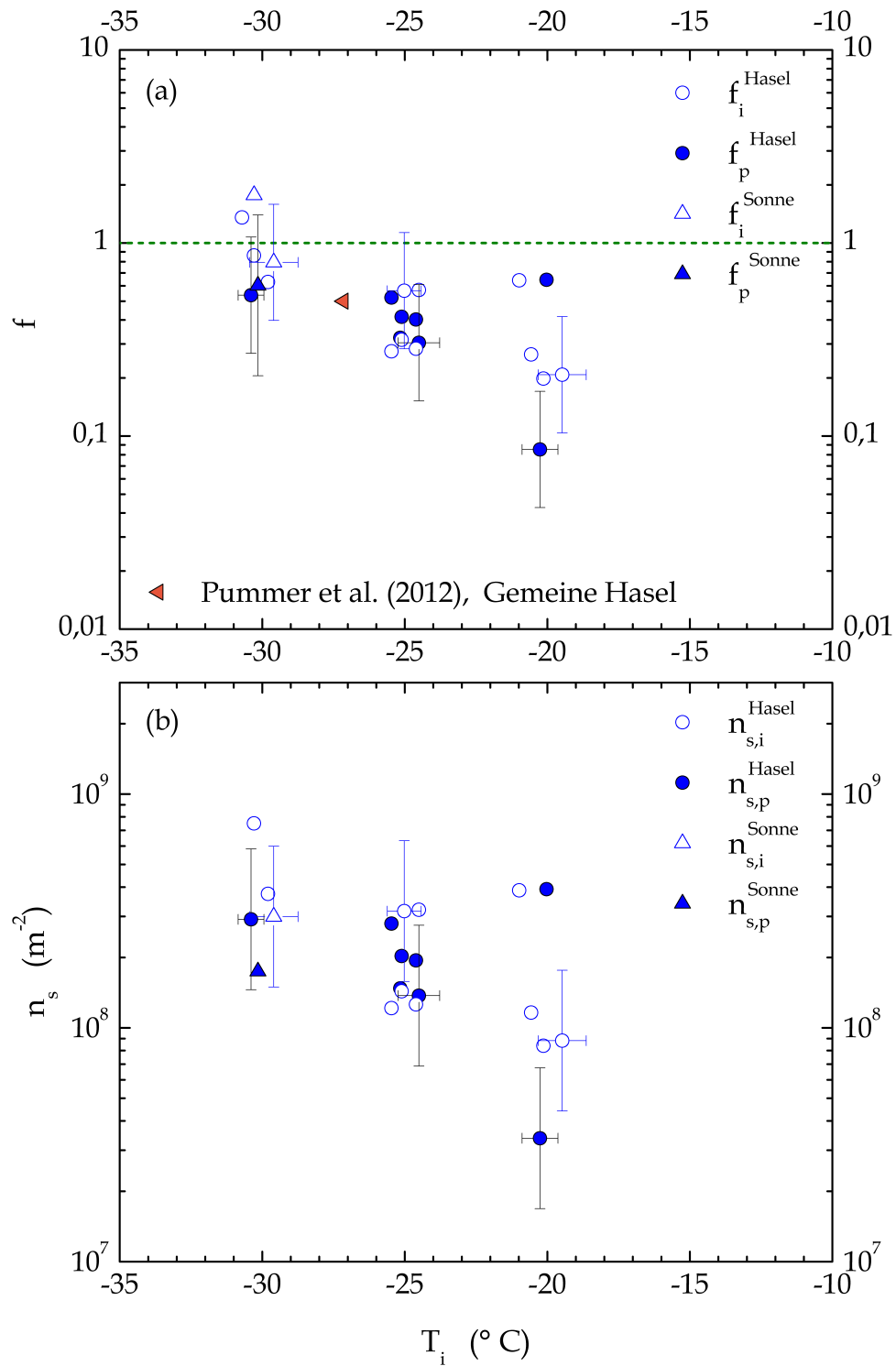


Abb. 8.8: Eisaktiver Partikelanteil (a) und Dichte der eisaktiven Oberflächenstellen (b) der Pollen von gemeiner Hasel und Sonnenblume für die Berechnung über die Gesamtmenge des entstandenen Eises und über den Anteil der relativen Pollenabnahme.

von 100 % in geringem Maße. Der maximale eisaktive Partikelanteil der Haselpollen liegt bei 54 %, die der Sonnenblumenpollen bei 60 %. Die Werte sind in Tabelle 8.2 eingetragen. Verglichen mit den Literaturdaten von Pummer et al. (2012) weisen die Haselpollen den gleichen eisaktiven Partikelanteil auf. Um den weiteren Verlauf des eisaktiven Partikelanteils bei niedrigeren Temperaturen zu sehen sind Experimente im Temperaturbereich unter -30°C nötig. Die Messungen waren im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich.

Für die Pollen der Waldkiefer konnten keine eisaktiven Partikelanteile bestimmt werden. Die Schwankungen der Anzahlkonzentration in den *welas*-Messungen war größer als die Anzahl des entstandenen Eises. Zudem sind die Pollen so groß, dass sich ihr optischer Durchmesser mit dem des Eises teilweise überschneidet. Die Pollen konnten nicht vom Eis unterschieden werden.

Dichte der eisaktiven Oberflächenstellen

Die Dichte der eisaktiven Oberflächenstellen der Hasel- und Sonnenblumenpollen berechnet über die relative Pollenabnahme $n_{s,p}$ und die Menge des entstandenen Eises $n_{s,i}$ sind in Abbildung 8.8 (b) dargestellt. Für die Ermittlung von $n_{s,i}$ wurden nur Werte von f_i unter 100 % beachtet. Die maximale Oberflächenstellendichte $n_{s,p}$ liegt für die gemeine Hasel bei $n_s = 2,9 \cdot 10^8 \text{ m}^{-2}$, für die Sonnenblume bei $n_s = 1,8 \cdot 10^8 \text{ m}^{-2}$. Sie weisen damit niedrigere Werte auf als die Birkenpollen. Die Werte sind in Tabelle 8.2 eingetragen.

Teil IV

Zusammenfassung

KAPITEL 9

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Rolle von biologischen Aerosolen als Wolkenkondensations- und Eiskeime unter kontrollierten Laborbedingungen untersucht. Die Experimente wurden an der Versuchsanlage AIDA durchgeführt, mit der Tröpfchen- und Eiswolken unter realistischen atmosphärischen Bedingungen erzeugt und beobachtet werden können.

Heterogene Eiskernung von Bakterien

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Bakterien untersucht. Die beiden Bakterienstämme *Pseudomonas syringae* 32b–74 und *Pseudomonas syringae* 13b–2 stammten aus Wolkenwasser, das auf dem Berg Puy de Dôme in Zentralfrankreich gesammelt wurde. Der Stamm *Pseudomonas fluorescens* CGina–01 wurde aus Eisschmelzwasser des Cotton–Gletschers isoliert.

Die Bakterien wurden nach ihrer Züchtung auf einem Nährmedium in eine wässrige Suspension gebracht und in die Versuchsbehälter eingesprüht. Dabei blieben nach dem Verdampfen der Sprühtröpfchen nicht nur intakte und lebende Bakterienzellen mit einer Größe von etwa 800 nm übrig sondern auch kleinere Partikel im Größenbereich von 2 bis 400 nm. Die kleinen Partikel bestehen unter anderem aus Bruchstücken der Bakterienzellen oder aus den in den Sprühtröpfchen gelösten Stoffen. Die Eiskernungsexperimente an der AIDA–Kammer konnten nur mit dem gesamten polydispersen Aerosol durchgeführt werden. Die Eiskernung und die Wolkenaktivierung (CCN) wurden zusätzlich separat für die kleineren Partikel als auch für die größeren Bakterienzellen gemessen, die hierfür mit einem Mobilitätsanalysator von dem Gesamtaerosol abgetrennt wurden.

Bei den CCN–Messungen aktivierten die Bakterienzellen zwischen 0,06 und 0,07 % Wasserübersättigung und besaßen eine Hygroskopizität von $\kappa = 0,008$. Die

CCN – Aktivierung der kleinen Partikel lag bei 0,1 %, die Hygroskopizität schwankte um $\kappa = 0,09$.

Frische Bakterienzellen wurden in der Wolkenkammer AIDA bei Temperaturen von -3 bis -20° C auf ihre Eiskeimfähigkeit hin untersucht. Sie sind sowohl im Immersionsgefrieren als auch in der Depositionsnukleation als Eiskeime aktiv. Immersionsgefrieren wurde im Temperaturbereich von 0 bis -10° C und relativen Eisfeuchten zwischen 105 und 115 % beobachtet, was in diesem Temperaturbereich der Sättigung bezüglich unterkühltem flüssigen Wasser entspricht. Depositionsnukleation wurde bei Temperaturen von -15 bis -25° C und relativen Eisfeuchten zwischen 100 und 120 % beobachtet. Beim Immersionsgefrieren erfolgte ein steiler Anstieg des eisaktiven Partikelanteils im schmalen Temperaturbereich von -5 und -10° C. Bei den Bakterienspezies *Pseudomonas syringae* 32b – 74 und *Pseudomonas fluorescens* CGina – 01 wurde bei höheren Temperaturen zwei Gefriermoden beobachtet. Aktivierungen über -5° C konnten Eiskeimen vom Typ I zugeordnet werden, Aktivierungen unter -5° C Eiskeimen vom Typ II oder Typ III. Typ I leitet den Gefrierprozess bei Temperaturen zwischen -2 und -5° C ein, Typ II zwischen -5 und -7° C und Typ III unter -7° C. Bei tieferen Temperaturen wurde ein nahezu konstanter eisaktiver Partikelanteil von $f = 10^{-2}$ gemessen. Bei Zellen, die über Depositionsnukleation aktivierten, konnte in einer anschließenden Wolkenaktivierung kein weiteres Gefrieren durch Immersionsgefrieren beobachtet werden, nachdem in der ersten Aktivierung alle aktiven Eiskeime mit den durch Depositionsnukleation entstandenen Eispartikeln abgeschieden worden waren. Dies deutet darauf hin, dass die gleichen Zellen als Depositions- und Immersionseiskeime aktiv sind.

Sowohl intakte Bakterienzellen als auch kleine Partikel aktivierten als Depositionseiskeime. Die kleinen Partikel ($f = 10^{-3}$) wiesen dabei eine mit den Zellen ($f = 3 \cdot 10^{-3}$) vergleichbar hohe Eisaktivität auf.

Durch längeres Verweilen der Bakterien in der Wolkenkammer konnte der Einfluss von Alterung, Dunkelheit und Kälte auf ihre Eisaktivität untersucht werden. Keiner der Faktoren beeinflusste maßgeblich die Aktivität der Zellen als Immersions- und Depositionseiskeime. Frische und gealterte Bakterien wiesen einen eisaktiven Partikelanteil von $f = 10^{-2}$ auf.

Über die Anzahlkonzentration und den eisaktiven Partikelanteil ergab sich die Dichte der eisaktiven Oberflächenstellen. Frische Bakterienzellen zeigten bei Temperaturen zwischen -3 und -10° C einen steilen Anstieg der INAS – Dichte. Bei tieferen Temperaturen wurde ein nahezu konstanter Wert von $n_s = 3 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-2}$ erreicht. Gealterte Bakterien verhielten sich ähnlich. Bei keiner Messung war ein Unterschied zwischen

frischen und gealterten Bakterien erkennbar, die Werte variierten um den Wert $n_s = 3 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-2}$. Sowohl für intakte Zellen als auch für kleine Partikel war n_s nicht von der Temperatur abhängig. Die kleinen Partikel besaßen höhere n_s -Werte als die intakten Zellen. Dies resultiert daraus, dass sie einerseits ähnliche Eisaktivitäten andererseits aber unterschiedliche Durchmesser besaßen.

Ein weiteres Konzept zur Beschreibung der Eisnukleationsfähigkeit bot die Bestimmung der heterogenen Eisnukleationsrate. Durch Anfitzen der Eisbildungsrate entsprechend der klassischen Nukleationsratentheorie für Immersionsgefrieren (j_{imm}) und Depositionsnukleation (j_{dep}) konnte der Kontaktwinkel α ermittelt werden. Er lag für Immersionsgefrieren zwischen 24 und 35° und für Depositionsnukleation zwischen $19,5$ und $22,4^\circ$.

Heterogene Eisnukleation von Pollen

Im zweiten Teil der Arbeit wurde die Eisnukleation von verschiedenen Pollenarten untersucht. Die kommerziellen Standardpollen der Hängebirke, der gemeinen Hasel, der Sonnenblume und der Waldkiefer wurden von der Firma *GREER® Laboratories* erworben. Die trockenen Pollenkörner wurden mit Hilfe eines Luftdruckstoßes in den Reaktionsbehälter dispergiert. Dabei gelangten zum einen die intakten Pollenkörner in die Kammer. Zum anderen wurden durch die Dispersion kleinere Partikel erzeugt, die vermutlich aus Pollenbruchstücken oder anderen Fremdpartikel bestanden.

Rasterelektronenmikroskopische Messungen zeigten ein starkes Aufquellen der Birkenpollen ab einer relativen Wasserfeuchte von 77% . Der Pollendurchmesser nahm während des Quellvorgangs jedoch kaum zu.

Nach der Dispersion sedimentierten die Pollen relativ schnell zum Kammerboden. Die ermittelten Sedimentationsgeschwindigkeiten der Birkenpollen, der gemeinen Haselpollen, der Waldkieferpollen und der Sonnenblumenpollen liegen entsprechend bei $0,78 - 2,12 \text{ cm s}^{-1}$, $1,69 - 2,83 \text{ cm s}^{-1}$, $2,9 \text{ cm s}^{-1}$ beziehungsweise $3,26 \text{ cm s}^{-1}$.

Die Pollen wurden in der Wolkenkammer AIDA bei Temperaturen von -10 bis -25° C auf ihre Eiskeimfähigkeit hin untersucht. Im betrachteten Temperaturintervall waren alle untersuchten Pollenarten als Immersionseiskeime aktiv. Die Bestimmung des eisaktiven Partikelanteils f_i , der über die Gesamtmenge des entstandenen Eises berechnet wurde, ergab für die Birkenpollen bei höheren Gefriertemperaturen Werte von 10% (bei -14° C) beziehungsweise 20% (bei -19° C). f_i stieg von -10 bis -25° C kontinuierlich an. Die bei der Dispersion entstandenen kleinen Partikel nukleierten bei tieferen Temperaturen zusätzlich zu den Pollen durch Immersionsgefrieren und trugen zur gesamten Eismenge bei. Die Eisanzahlkonzentration wurde dadurch bei

tiefere Temperaturen systematisch überschätzt. Die Berechnung des eisaktiven Partikelanteils f_p erfolgte hier aus der relativen Abnahme der Pollenkonzentration. f_p erreichte für die Birkenpollen bei Gefriertemperaturen unter -25°C einen nahezu konstanten Wert um 70 %. Der eisaktive Partikelanteil der Hasel- und Sonnenblumenpollen verlief ähnlich. Der maximale eisaktive Partikelanteil der Haselpollen lag bei 54 % (bei -30°C), die Sonnenblumenpollen erreichten einen Anteil von 60 % (bei -30°C).

Die Dichte der eisaktiven Oberflächenstellen von Birkenpollen stieg von -10 bis -25°C kontinuierlich an und erreichte einen nahezu konstanten Wert von etwa $n_{s,p}^{Birke} = 5,4 \cdot 10^8 \text{ m}^{-2}$. Der Verlauf der INAS-Dichte von Hasel- und Sonnenblumenpollen verlief ähnlich. Die Analyse der Haselpollen ergab maximale Werte um $n_{s,p}^{Hasel} = 2,9 \cdot 10^8 \text{ m}^{-2}$, die der Sonnenblumenpollen Werte um $n_{s,p}^{Sonne} = 1,8 \cdot 10^8 \text{ m}^{-2}$.

Fazit und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass Bakterien und Pollen zur Tröpfchen- und Eisnukleation und somit zur Wolkenbildung beitragen können. Verglichen mit anderen Aerosolen aktivierten insbesondere die Bakterien im höheren Temperaturbereich.

Die Ergebnisse dieser Arbeit können in Modellen verwendet werden, um den Einfluss von Bakterien und Pollen auf die Wolkenbildung auf globaler und regionaler Ebene zu simulieren. Es konnte gezeigt werden, dass das Verweilen im Aerosolzustand bei trockenen Bedingungen über einen längeren Zeitraum keinen Einfluss auf die Eisaktivität der Bakterien hat. Ihre Eiskeimfähigkeit bleibt also vermutlich auch beim Transport durch die Atmosphäre erhalten.

Anhang

A.1 Messergebnisse der PINC – Messungen

Bakterienspezies	T_i (° C)	f	n_s (m ⁻²)	Größe (nm)
Polydisperses Aerosol				
<i>PS</i> 32b – 74	-20	$4,35 \cdot 10^{-3}$	$6,48 \cdot 10^9$	
	-20	$2,42 \cdot 10^{-4} (*)$	$3,59 \cdot 10^8 (*)$	
<i>PS</i> 32b – 74	-25	$2,65 \cdot 10^{-3}$	$1,02 \cdot 10^{10}$	
<i>PS</i> 32b – 74	-30	$3,28 \cdot 10^{-3}$	$1,36 \cdot 10^{10}$	
Größenselektiertes Aerosol				
<i>PS</i> 32b – 74	-25	$1,33 \cdot 10^{-3}$	$7,35 \cdot 10^9$	240
	-25	$3,94 \cdot 10^{-3}$	$2,35 \cdot 10^9$	730
<i>PF</i> CGina – 01	-15	$1,17 \cdot 10^{-3}$	$6,47 \cdot 10^9$	240
	-15	$2,16 \cdot 10^{-3}$	$1,29 \cdot 10^9$	730
<i>PF</i> CGina – 01	-20	$1,28 \cdot 10^{-3}$	$7,07 \cdot 10^9$	240
	-20	$2,22 \cdot 10^{-3}$	$1,33 \cdot 10^9$	730
<i>PF</i> CGina – 01	-25	$1,24 \cdot 10^{-3}$	$6,85 \cdot 10^9$	240
	-25	$2,59 \cdot 10^{-3}$	$1,55 \cdot 10^9$	730
<i>PF</i> CGina – 01	-30	$8,92 \cdot 10^{-4}$	$4,93 \cdot 10^9$	240
	-30	$1,85 \cdot 10^{-3}$	$1,11 \cdot 10^9$	730
<i>PF</i> CGina – 01	-35	$1,20 \cdot 10^{-3}$	$6,63 \cdot 10^9$	240

Tab. A.1: Ergebnisse der PINC – Messungen frischer Bakterienzellen.
 (*)Experiment nach Expansion

Bakterienspezies	Alterung	T_i (° C)	f	n_s (m ⁻²)
Polydisperses Aerosol				
<i>PS</i> 32b-74	frisch	-20	$2,90 \cdot 10^{-3}$	$9,03 \cdot 10^9$
	16 h gealtert	-20	$8,07 \cdot 10^{-4}$	$1,31 \cdot 10^9$
<i>PF</i> CGina-01	frisch	-20	$4,05 \cdot 10^{-3}$	$2,75 \cdot 10^{10}$
	15 h gealtert	-20	$2,68 \cdot 10^{-3}$	$1,09 \cdot 10^{10}$

Tab. A.2: Ergebnisse der PINC-Messungen gealterter Bakterienzellen.

A.2 Herleitung der Sedimentationsgeschwindigkeit von Partikeln

Die Abschätzung der Sedimentationsgeschwindigkeit von Partikeln aus der Abnahmerate ihrer Konzentration im Reaktionsbehälter der AIDA wurde von Jäger (2011) beschrieben.

Homogen verteilte Partikel der Konzentration n_k sinken in einem Behälter der Höhe H im Zeitintervall Δt mit der Geschwindigkeit $v_{s,k}$ um die Strecke

$$\Delta s_k = v_{s,k} \cdot \Delta t \quad (\text{A.1})$$

zu Boden. Der relative Konzentrationsverlust in jedem Zeitintervall Δt lässt sich über die Formel

$$\frac{\Delta n_k}{n_k} = -\frac{\Delta V_{s,k}}{V} = -\frac{\Delta s_k \cdot A_{sed}}{H \cdot A_{sed}} = -\frac{v_{s,k}}{H} \cdot \Delta t \quad (\text{A.2})$$

berechnen. Dabei ist $\Delta V_{s,k}$ das Volumen, das von den sedimentierenden Partikeln durchflogen wird, V das Gesamtvolumen des Reaktionsbehälters und A_{sed} die dabei durchflogene Querschnittsfläche. Die Anzahlkonzentration reduziert sich somit um den Anteil Δn_k nach der Formel

$$\Delta n_k = -n_k \cdot \frac{v_{s,k}}{H} \cdot \Delta t. \quad (\text{A.3})$$

Über die Integration von Gleichung A.2 folgt

$$\int_{n_k(0)}^{n_k(t)} \frac{dn_k}{n_k} = \int_0^t -\frac{v_{s,k}}{H} \cdot dt \quad (\text{A.4})$$

$$\ln \left| \frac{n_k(t)}{n_{k,0}} \right| = -\frac{v_{s,k}}{H} \cdot t. \quad (\text{A.5})$$

Die Abnahmerate lässt sich folglich über die Formel

$$n_k(t) = n_{k,0} \cdot \exp \left[-\frac{v_{s,k}}{H} \cdot t \right] \quad (\text{A.6})$$

berechnen. Sie beschreibt die Anzahl der Partikel $n_k(t)$, die sich nach der Zeit t noch in der Kammer befindet. Dabei ist $n_{k,0}$ die Partikelanzahl zu Beginn des Experimentes. Aus der Zerfallsgleichung A.6 lässt sich ablesen, dass die Abnahmerate τ mit der

Sedimentationsgeschwindigkeit $v_{s,k}$ über die Gleichung

$$\frac{v_{s,k}}{H} = \frac{1}{\tau} \quad (\text{A.7})$$

verknüpft ist. Die Abnahmerate τ ist die Zeit, in der die Partikelkonzentration auf den Wert $1/e$ abgenommen hat, also die mittlere Lebensdauer.

Aus der Abnahmerate τ lässt sich die Sedimentationsgeschwindigkeit $v_{s,k}$ mittels der Formel

$$v_{s,k} = \frac{H}{\tau} \quad (\text{A.8})$$

bestimmen.

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
AIDA	A erosol I nteractions and D ynamics in the A tmosphere
APC	A erosol P reparation and C haracterisation Chamber
AS	A ctive S urface site
APicT	A IDA P hysikalisch C hemisches I nstitut in cloud T DL
APS	A erodynamic P article S izer
CN	C ondensation N ucleus
CCN	C loud C ondensation N ucleus
CCNC	C loud C ondensation N uclei C ounter
CFDC	C ontinuous F low D iffusion C hamber
CPC	C ondensation P article C ounter
DMA	D ifferential M obility A nalysier
EDX	E nergy D ispersive X – ray Spectroscopy
ESEM	E nvironmental S canning E lectron M icroscope
GCCN	G iant C loud C ondensation N uclei
HAF – DMA	H igh A erosol F low – D ifferential M obility A nalysier
IN	I ce N ucleus
INAS	I ce N ucleation A ctive S urface S ite
PBAP	P rimary B iological A erosol P article
PINC	P ortable I ce N ucleation C hamber
REM	R asterelektronen m ikroskop
SEM	S canning E lectron M icroscope

SIMONE	Streulicht I ntensitäts M essungen zum O ptischen N achweis von E ispartikeln
SMPS	S canning M obility P article S izer
TDL	T unable D iode L aser
welas	welas®; W eißlicht a erosol s pektrometer
ZINC	Z urich I ce N ucleation C hamber

Tab. A.3: Abkürzungsverzeichnis

Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Beschreibung
α	(°)	Kontaktwinkel
A_{ae}	(μm^2)	Oberfläche eines einzelnen Aerosolpartikels
A_{dep}	($\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$)	kinetischer Vorfaktor bei Depositionsnukleation
A_{imm}	($\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$)	kinetischer Vorfaktor bei Immersionsgefrieren
A_P	(μm^2)	Oberfläche eines einzelnen Pollenkornes
A_{sed}	(cm^2)	von sedimentierenden Partikeln durchflogene Querschnittsfläche
a_w		Wasseraktivität
A_{welas}	(cm^2)	Querschnittsfläche des Messvolumens von <i>welas1</i> beziehungsweise <i>welas2</i>
χ		dynamischer Formfaktor eines Partikels
χ_e		dynamischer Formfaktor eines Partikels für Rotationen entlang der kleinen Achse (Äquatorachse)
χ_p		dynamischer Formfaktor eines Partikels für Rotationen entlang der großen Achse (Polarachse)
D	(μm)	Durchmesser
D_c	(μm)	kritischer Durchmesser
D_d	(μm)	Trockendurchmesser
D_p	(μm)	optischer Durchmesser gemessen mit <i>welas1</i> und <i>welas2</i>
D_{Polle}	(μm)	geometrischer Durchmesser eines Pollenkornes
D_p^{welas1}	(μm)	optischer Durchmesser gemessen mit <i>welas1</i>
D_p^{welas2}	(μm)	optischer Durchmesser gemessen mit <i>welas2</i>

d_a	(μm)	aerodynamischer Partikeldurchmesser
d_e	(μm)	elektrischer Mobilitätsdurchmesser
d_p	(μm)	volumenäquivalenter Partikeldurchmesser
$\delta_{H,V}$		lineares Depolarisationsverhältnis für parallel (H) oder senkrecht (V) zur Streuebene polarisiertes Licht
\bar{d}_p	(μm)	arithmetisches Mittel des volumenäquivalenten Partikeldurchmessers
\bar{d}_{pg}	(μm)	geometrisches Mittel des volumenäquivalenten Partikeldurchmessers
E	(K)	Fitparameter ($E = 892 \text{ K}$)
e_i	(Pa)	Sättigungsdampfdruck von Eis
e_w	(Pa)	Sättigungsdampfdruck von unterkühltem Wasser
f		eisaktiver Partikelanteil
f_{dep}		eisaktiver Partikelanteil von Bakterien in der Depositionsnukleationsmode
ΔF_{diff}	(J)	Aktivierungsenergie von Moleküle zum Verlassen der flüssigen und anschließendem Eintritt in die feste Phase
F_{exp}		Exponentialfit an die experimentell ermittelte Anzahlkonzentration der Pollen
f_{het}		Kompatibilitätsfunktion
f_i		eisaktiver Partikelanteil von Pollen berechnet über die Menge des entstandenen Eises
f_i^{Birke}		eisaktiver Partikelanteil von Birkenpollen berechnet über die Menge des entstandenen Eises
f_i^{Hasel}		eisaktiver Partikelanteil von Haselpollen berechnet über die Menge des entstandenen Eises
f_i^{Sonne}		eisaktiver Partikelanteil von Sonnenblumenpollen berechnet über die Menge des entstandenen Eises
F_i^{welas2}		Lognormalfit des Eises an die Verteilung der mit <i>welas2</i> gemessenen Anzahlkonzentration
f_{imm}		eisaktiver Partikelanteil von Bakterien in der Immersionsgefriermode

f_p		eisaktiver Partikelanteil von Pollen berechnet über die aktivierte Pollenmenge
f_p^{Birke}		eisaktiver Partikelanteil von Birkenpollen berechnet über die aktivierte Pollenmenge
f_p^{Hasel}		eisaktiver Partikelanteil von Haselpollen berechnet über die aktivierte Pollenmenge
f_p^{Sonne}		eisaktiver Partikelanteil von Sonnenblumenpollen berechnet über die aktivierte Pollenmenge
F_p^{welas2}		Lognormalfit der Pollen an die Verteilung der mit <i>welas2</i> gemessenen Anzahlkonzentration
ΔG	(J)	freie Energie zur Bildung eines kritischen Keims in Abwesenheit eines heterogenen Eiskeims
h	(Js)	Plancksches Wirkungsquantum ($h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Js)
H	(cm)	Höhe des Reaktionsbehälters ($H = 750$ cm)
I_{\parallel}	(s^{-1})	parallele Komponente der Streulichtintensität von vorwärts gestreutem Licht bezüglich der einfallenden Laserpolarisation
I_{\perp}	(s^{-1})	senkrechte Komponente der Streulichtintensität von vorwärts gestreutem Licht bezüglich der einfallenden Laserpolarisation
I_{par}	(s^{-1})	parallele Komponente der Streulichtintensität von rückwärts gestreutem Licht bezüglich der einfallenden Laserpolarisation
I_{per}	(s^{-1})	senkrechte Komponente der Streulichtintensität von rückwärts gestreutem Licht bezüglich der einfallenden Laserpolarisation
I_v	(s^{-1})	Streulichtintensität von vorwärts gestreutem Licht
\dot{j}_{dep}	($m^{-2} s^{-1}$)	heterogener Eisnukleationsratenkoeffizient bei Depositionsnukleation
$\dot{j}_{dep,k}$	($m^{-2} s^{-1}$)	heterogener Eisnukleationsratenkoeffizient bei Depositionsnukleation zum Zeitpunkt t_k
\dot{j}_{het}	($m^{-2} s^{-1}$)	heterogener Eisnukleationsratenkoeffizient
\dot{j}_{hom}	($m^{-2} s^{-1}$)	homogener Eisnukleationsratenkoeffizient

j_{imm}	$(\text{m}^{-2} \text{s}^{-1})$	heterogener Eisknukleationsratenkoeffizient bei Immersionsgefrieren
$j_{imm,k}$	$(\text{m}^{-2} \text{s}^{-1})$	heterogener Eisknukleationsratenkoeffizient bei Immersionsgefrieren zum Zeitpunkt t_k
κ		Hygroskopizitätsparameter
k	(J K^{-1})	Boltzmannkonstante ($k = 1,38 \cdot 10^{23} \text{ J K}^{-1}$)
M	$(\mu\text{g m}^{-3})$	Massenkonzentration eines Aerosols
M_B	$(\mu\text{g m}^{-3})$	Massenkonzentration aller Bakterien
M_w	(kg mol^{-1})	molare Masse von Wasser
N	(cm^{-3})	Anzahlkonzentration eines Aerosols in einem Einheitsvolumen Luft
n_0	(cm^{-3})	maximale Anzahlkonzentration des entstandenen Eises
N_0	(cm^{-3})	Anzahlkonzentration der Pollen zu Expansionsbeginn
N_a	(mol^{-1})	Avogadrokonstante ($N_a = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
N_B	(cm^{-3})	Gesamtanzahlkonzentration aller Bakterien
N_d	(cm^{-3})	maximale Anzahlkonzentration der entstandenen Tröpfchen
$n_{drops,k}$	(cm^{-3})	Anzahlkonzentration flüssiger Tropfen zur Zeit t_k
N_i	(cm^{-3})	maximale Anzahlkonzentration des entstandenen Eises
$n_{i,k}$	(cm^{-3})	Anzahlkonzentration von Eiskristallen zur Zeit t_k
$n_{i,k-1}$	(cm^{-3})	Anzahlkonzentration von Eiskristallen zur Zeit t_{k-1}
$\Delta n_{i,k}$	(cm^{-3})	Anzahlkonzentration gefrorener Tröpfchen im Zeitintervall Δt
N_i^{dep}	(cm^{-3})	simulierte Anzahlkonzentration des entstandenen Eises in der Depositionsnukleationsmode
N_i^{exp}	(cm^{-3})	experimentell ermittelte Anzahlkonzentration des Eises
N_i^{imm}	(cm^{-3})	simulierte Anzahlkonzentration des entstandenen Eises in der Immersionsgefriermode
N_i^{welas1}	(cm^{-3})	Anzahlkonzentration des Eises gemessen mit welas1
N_i^{welas2}	(cm^{-3})	Anzahlkonzentration des Eises gemessen mit welas2
n_k	(cm^{-3})	Anzahlkonzentration der Partikel zum Zeitpunkt t_k

n_k^p	(cm^{-3})	Anzahlkonzentration der Pollen zum Zeitpunkt t_k
$n_{k,0}$	(cm^{-3})	Anzahlkonzentration der Partikel zu Expansionsbeginn
$n_{k,0}^p$	(cm^{-3})	Anzahlkonzentration der Pollen zu Expansionsbeginn
N_p^{exp}	(cm^{-3})	experimentell ermittelte Anzahlkonzentration der Pollen
N_p^e	(cm^{-3})	extrapolierte Anzahlkonzentration der Pollen
n_s	(m^{-2})	Dichte der eisaktiven Oberflächenstellen (INAS-Dichte)
$n_{s,i}$	(m^{-2})	Dichte der eisaktiven Oberflächenstellen von Pollen berechnet über die Menge des entstandenen Eises
$n_{s,i}^{Birke}$	(m^{-2})	Dichte der eisaktiven Oberflächenstellen von Birkenpollen berechnet über die Menge des entstandenen Eises
$n_{s,i}^{Hasel}$	(m^{-2})	Dichte der eisaktiven Oberflächenstellen von Haselpollen berechnet über die Menge des entstandenen Eises
$n_{s,i}^{Sonne}$	(m^{-2})	Dichte der eisaktiven Oberflächenstellen von Sonnenblumenpollen berechnet über die Menge des entstandenen Eises
$n_{s,p}$	(m^{-2})	Dichte der eisaktiven Oberflächenstellen von Pollen berechnet über die aktivierte Pollenmenge
$n_{s,p}^{Birke}$	(m^{-2})	Dichte der eisaktiven Oberflächenstellen von Birkenpollen berechnet über die aktivierte Pollenmenge
$n_{s,p}^{Hasel}$	(m^{-2})	Dichte der eisaktiven Oberflächenstellen von Haselpollen berechnet über die aktivierte Pollenmenge
$n_{s,p}^{Sonne}$	(m^{-2})	Dichte der eisaktiven Oberflächenstellen von Sonnenblumenpollen berechnet über die aktivierte Pollenmenge
n_{sl}	(cm^{-3})	Anzahlkonzentration von Wassermolekülen in der Grenzfläche zwischen den Phasen Wasser und Eis ($n_{sl} \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$)
N_{tot}	(cm^{-3})	Gesamtanzahlkonzentration eines Aerosols
$n_{vapor,k}$	(cm^{-3})	Anzahlkonzentration der zur Zeit t_k noch nicht angelagerten Wasserdampfmoleküle

N_{tot}^{welas1}	(cm^{-3})	Gesamtanzahlkonzentration eines Aerosols gemessen mit <i>welas1</i>
n_{welas}		Gesamtanzahl der durch das Messvolumen von <i>welas1</i> beziehungsweise <i>welas2</i> durchgeströmten Partikel
N_{welas1}	(cm^{-3})	Anzahlkonzentration der Partikel gemessen mit <i>welas1</i>
N_{welas2}	(cm^{-3})	Anzahlkonzentration der Partikel gemessen mit <i>welas2</i>
p	(hPa)	Druck
p_0	(hPa)	Druck zu Expansionsbeginn
q		Verhältnis von großer zu kleiner Rotationsachse für längliche Rotationsellipsoiden
R	($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	universelle Gaskonstante ($R = 8,3144621 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
RH_i	(%)	relative Feuchte in Bezug auf Eis
RH_w	(%)	relative Feuchte in Bezug auf Wasser
ρ_0	(g cm^{-3})	Standarddichte von Wasser ($\rho_0 = 1,0 \text{ g cm}^{-3}$)
$\rho_{ice,0}$	(g cm^{-3})	Dichte von Eis am Schmelzpunkt ($\rho_{ice,0} = 0,9167 \text{ g cm}^{-3}$)
ρ_p	(g cm^{-3})	Dichte eines Partikels
ρ_w	(g cm^{-3})	Dichte von Wasser
S	($\mu\text{m}^2 \text{cm}^{-3}$)	Oberflächenkonzentration eines Aerosols
S_B	($\mu\text{m}^2 \text{cm}^{-3}$)	Oberflächenkonzentration aller Bakterien
S_i		Eisübersättigung
S_{IN}	($\mu\text{m}^2 \text{cm}^{-3}$)	Oberflächenkonzentration eines Eiskeims
S_{tot}	($\mu\text{m}^2 \text{cm}^{-3}$)	Oberflächenkonzentration des gesamten Aerosols
S_w		Übersättigung in Bezug auf Wasser
$S_{w,c}$		kritische Übersättigung in Bezug auf Wasser
Δs_k	(cm^2)	bei der Sedimentation durchflogene Strecke
σ_d	(μm)	Standardabweichung vom arithmetischen Mittel des volumenäquivalenten Partikeldurchmessers
σ_g	(μm)	Standardabweichung vom geometrischen Mittel des volumenäquivalenten Partikeldurchmessers

σ_{lv}	(J m ²)	Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Wasserdampf
σ_{sl}	(J m ²)	Grenzflächenspannung zwischen Keim und Wasser
σ_{sv}	(J m ²)	Grenzflächenspannung zwischen Keim und Wasserdampf
Δt	(s)	Zeitintervall
ΔT	(° C)	Temperaturintervall
T	(° C)	absolute Temperatur
t_0	(s)	Zeit zum Zeitpunkt 0
T_0	(K)	Fitparameter ($T_0 = 118$ K)
T_g	(° C)	aktuelle Gastemperatur
T_c	(° C)	Temperatur in (° C)
$T_{g,0}$	(° C)	Gastemperatur zu Expansionsbeginn
T_i	(° C)	Aktivierungstemperatur bei maximaler Eisanzahlkonzentration
t_k	(s)	Zeit zum Zeitpunkt k
t_{k-1}	(s)	Zeit zum Zeitpunkt k-1
T_r		herabgesetzte Temperatur; $T_r = (T - 273,15 \text{ K}) / 273,15 \text{ K}$; T in (K)
T_w	(° C)	Wandtemperatur
τ	(s ⁻¹)	Abnahmerate der Pollen (mittlere Lebensdauer)
V	(cm ³)	Gesamtvolumen des Reaktionsbehälters der AIDA
$v_{s,k}$	(cm s ⁻¹)	Sedimentationsgeschwindigkeit
$\Delta V_{s,k}$	(cm ³)	Volumen, das von sedimentierenden Partikeln durchflogen wird
v_{welas}	(cm s ⁻¹)	mittlere Strömungsgeschwindigkeit von Partikeln im Messvolumen von $welas1$ beziehungsweise $welas2$
v_{ice}	(m ³)	Volumen eines Wassermoleküls in der Eisphase

Tab. A.4: Symbolverzeichnis

Literaturverzeichnis

- Adams, A. J., Wennerstrom, D. E., and Mazumder, M. K. (1985). Use of bacteria as model nonspherical aerosol particles. *Journal of Aerosol Science*, 16(3):193–200.
- Amato, P., Ménager, M., Sancelme, M., Laj, P., Mailhot, G., and Delort, A.-M. (2005). Microbial population in cloud water at the Puy de Dôme: Implications for the chemistry of clouds. *Atmospheric Environment*, 39(22):4143–4153.
- Amato, P., Parazols, M., Sancelme, M., Laj, P., Mailhot, G., and Delort, A.-M. (2007). Microorganisms isolated from the water phase of tropospheric clouds at the Puy de Dôme: major groups and growth abilities at low temperatures. *FEMS Microbiology Ecology*, 59(2):242–254.
- Andreae, M. O. and Rosenfeld, D. (2008). Aerosol–cloud–precipitation interactions. Part 1. The nature and sources of cloud-active aerosols. *Earth-Science Reviews*, 89(1-2):13–41.
- Ariya, P. A., Sun, J., Eltouny, N. A., Hudson, E. D., Hayes, C. T., and Kos, G. (2009). Physical and chemical characterization of bioaerosols – Implications for nucleation processes. *International Reviews in Physical Chemistry*, 28(1):1–32.
- Army, D. C., Lindow, S. E., and Upper, C. D. (1976). Frost sensitivity of *Zea mays* increased by application of *Pseudomonas syringae*. *Nature*, 262(5566):282–284.
- Attard, E., Yang, H., Delort, A.-M., Amato, P., Pöschl, U., Glaux, C., Koop, T., and Morris, C. E. (2012). Effects of atmospheric conditions on ice nucleation activity of *Pseudomonas*. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(22):10667–10677.
- Aylor, D. E. (2002). Settling speed of corn (*Zea mays*) pollen. *Journal of Aerosol Science*, 33:1601–1607.
- Baron, P. A. and Willeke, K., editors (2001). *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*. John Wiley & Sons, 2nd edition.

- Bauer, H., Giebl, H., Hitzenberger, R., Kasper-Giebl, A., Reischl, G., Zibuschka, F., and Puxbaum, H. (2003). Airborne bacteria as cloud condensation nuclei. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 108(D21):AAC 2–1 – AAC 2–5.
- Bauer, H., Kasper-Giebl, A., Löflund, M., Giebl, H., Hitzenberger, R., Zibuschka, F., and Puxbaum, H. (2002). The contribution of bacteria and fungal spores to the organic carbon content of cloud water, precipitation and aerosols. *Atmospheric Research*, 64(1-4):109–119.
- Benz, S. (2006). *Experimente zur Eisnukleation von Wassertröpfchen und Sulfatpartikeln bei Temperaturen zwischen -65° C und -30° C*. Dissertation, Universität Karlsruhe.
- Benz, S., Megahed, K., Möhler, O., Saathoff, H., Wagner, R., and Schurath, U. (2005). T-dependent rate measurements of homogeneous ice nucleation in cloud droplets using a large atmospheric simulation chamber. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 176:208–217.
- Beug, H.-J. (2004). *Leitfaden der Pollenbestimmung: für Mitteleuropa und angrenzende Gebiete*. Verlag Dr. Friedrich Pfeil, München.
- Bratbak, G. and Dundas, I. (1984). Bacterial Dry Matter Content and Biomass Estimations. *Applied and Environmental Microbiology*, 48(4):755–757.
- Buchanan, R. E. and Gibbons, N. E., editors (1974). *Bergey's Manual of Determinative Bacteriology*. The Williams & Wilkins Company, 8th edition.
- Burrows, S. M., Butler, T., Jöckel, P., Tost, H., Kerkweg, A., Pöschl, U., and Lawrence, M. G. (2009a). Bacteria in the global atmosphere – Part 2: Modeling of emissions and transport between different ecosystems. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(23):9281–9297.
- Burrows, S. M., Elbert, W., Lawrence, M. G., and Pöschl, U. (2009b). Bacteria in the global atmosphere – Part 1: Review and synthesis of literature data for different ecosystems. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(23):9263–9280.
- Chernoff, D. I. and Bertram, A. K. (2010). Effects of sulfate coatings on the ice nucleation properties of a biological ice nucleus and several types of minerals. *Journal of Geophysical Research*, 115:D20205.

- Chou, C. (2011). *Investigation of Ice Nucleation Properties onto Soot, Bioaerosol and Mineral Dust during Different Measurement Campaigns*. PhD thesis, Swiss Federal Institute of Technology Zurich.
- Chou, C., Schaupp, C. E., Joly, M., Ladino, L. A., Amato, P., Niedermeier, N., Stetzer, O., Wiedensohler, A., Möhler, O., and Lohmann, U. (2013). Ice nucleation properties of two living bacteria in the deposition mode. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*. In preparation.
- Christner, B. C., Cai, R., Morris, C. E., McCarter, K. S., Foreman, C. M., Skidmore, M. L., Montross, S. N., and Sands, D. C. (2008a). Geographic, seasonal, and precipitation chemistry influence on the abundance and activity of biological ice nucleators in rain and snow. *PNAS*, 105(48):18854–18859.
- Christner, B. C., Morris, C. E., Foreman, C. M., Cai, R., and Sands, D. C. (2008b). Ubiquity of Biological Ice Nucleators in Snowfall. *Science*, 319(5867):1214.
- Colorado State University (2012). <http://lamar.colostate.edu/~pdemott/cfdc/cfd.htm>. 03.11.2013.
- Conda Laboratories (2013). <http://www.condalab.com>. 03.11.2013.
- Connolly, P. J., Möhler, O., Field, P. R., Saathoff, H., Burgess, R., Choularton, T., and Gallagher, M. (2009). Studies of heterogeneous freezing by three different desert dust samples. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9:2805–2824.
- Cziczo, D. J., Froyd, K. D., Gallavardin, S. J., Möhler, O., Benz, S., Saathoff, H., and Murphy, D. M. (2009). Deactivation of ice nuclei due to atmospherically relevant surface coatings. *Environmental Research Letters*, 4(4):044013.
- Danilatos (2013). ESEM Science and Technology – Development and its Future. <http://www.danilatos.com>. 03.11.2013.
- Davies, C. (1979). Particle–fluid interaction. *Journal of Aerosol Science*, 10(5):477–513.
- Davies, C. N. (1964a). Shape of small particles. *Nature*, 201(4922):905–907.
- Davies, C. N. (1964b). Shape of small particles. *Nature*, 204(4953):104. Correction.

- Deguillaume, L., Leriche, M., Amato, P., Ariya, P. A., Delort, A.-M., Pöschl, U., Chaumerliac, N., Bauer, H., Flossmann, A. I., and Morris, C. E. (2008). Microbiology and atmospheric processes: chemical interactions of primary biological aerosols. *Biogeosciences*, 5(4):1073–1084.
- Delort, A.-M., Vaitilingom, M., Amato, P., Sancelme, M., Parazols, M., Mailhot, G., Laj, P., and Deguillaume, L. (2010). A short overview of the microbial population in clouds: Potential roles in atmospheric chemistry and nucleation processes. *Atmospheric Research*, 98(2-4):249–260.
- DeMott, P. J., Prenni, A. J., Liu, X., Kreidenweis, S. M., Petters, M. D., Twohy, C. H., Richardson, M. S., Eidhammer, T., and Rogers, D. C. (2010). Predicting global atmospheric ice nuclei distributions and their impacts on climate. *PNAS*, 107(25):11217–11222.
- 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. (2012). Primary biological aerosol particles in the atmosphere: a review. *Tellus B*, 64:15598.
- Diehl, K., Matthias-Maser, S., Mitra, S. K., and Jaenicke, R. (2002). The ice nucleating ability of pollen. Part II: laboratory studies in immersion and contact freezing modes. *Atmospheric Research*, 61(2):125–133.
- Diehl, K., Quick, C., Matthias-Maser, S., Mitra, S. K., and Jaenicke, R. (2001). The ice nucleating ability of pollen. Part I: laboratory studies in deposition and condensation freezing modes. *Atmospheric Research*, 58(2):75–87.
- Dingle, A. N. (1966). Pollen as condensation nuclei. *Journal de Recherches Atmosphériques*, 2:231–237.
- DMT (2004). Droplet Measurement Technologies. Dual Column Cloud Condensation Nuclei Counter – Operator Manual for S/N: DOC-0128 Revision C . 03.11.2013.
- Ebert, V., Teichert, H., Giesemann, C., Saathoff, H., and Schurath, U. (2005). Fasergekoppeltes In-situ-Laserspektrometer für den selektiven Nachweis von Wasserdampfspuren bis in den ppb-Bereich (Fibre-Coupled In-situ Laser Absorption Spectrometer for the Selective Detection of Water Vapour Traces down to the ppb-Level. *tm – Technisches Messen*, 72(1):23–30.

- ETH Zurich (2012). <http://www.iac.ethz.ch/groups/lohmann/research/lab/in.03.11.2013>.
- Faegri, K. and Iversen, J. (1989). *Textbook of Pollen Analysis*. John Wiley & Sons, 4th edition.
- Feingold, G., Cotton, W., Lohmann, U., and Levin, Z. (2009). *Aerosol Pollution Impact on Precipitation: A Scientific Review*. Springer.
- Field, P. R., Möhler, O., Connolly, P., Krämer, M., Cotton, R., Heymsfield, A. J., Saathoff, H., and Schnaiter, M. (2006). Some ice nucleation characteristics of Asian and Saharan desert dust. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6(10):2991–3006.
- Findeisen, W. (1938). Die kolloidmeteorologischen Vorgänge bei der Niederschlagsbildung. *Meteorologische Zeitschrift*, 55(4):121–133.
- Firbas, F. and Rempe, H. (1936). Über die Bedeutung der Sinkgeschwindigkeit für die Verbreitung des Blütenstaubes durch den Wind. *Bioklimatische Beiblätter der Meteorologischen Zeitschrift*, 3(2):49–53.
- Fletcher, N. H. (1958). Size Effect in Heterogeneous Nucleation. *The Journal of Chemical Physics*, 29(3):572–576.
- Franc, G. D. and DeMott, P. J. (1998). Cloud Activation Characteristics of Airborne *Erwinia carotovora* Cells. *Journal of Applied Meteorology*, 37(10):1293–1300.
- Fuchs, N. A. (1964). *The Mechanics of Aerosols, Revised and Enlarged Edition*. Pergamon Press.
- Fuzzi, S., Andreae, M. O., Huebert, B. J., Kulmala, M., Bond, T. C., Boy, M., Doherty, S. J., Guenther, A., Kanakidou, M., Kawamura, K., Kerminen, V.-M., Lohmann, U., Russell, L. M., and Pöschl, U. (2006). Critical assessment of the current state of scientific knowledge, terminology, and research needs concerning the role of organic aerosols in the atmosphere, climate, and global change. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6(7):2017–2038.
- Garnham, C. P., Campbell, R. L., Walker, V. K., and Davies, P. L. (2011). Novel dimeric β -helical model of an ice nucleation protein with bridged active sites. *BMC Structural Biology*, 11(36).

- Georgakopoulos, D. G., Després, V., Fröhlich-Nowoisky, J., Psenner, R., Ariya, P. A., Pósfai, M., Ahern, H. E., Moffett, B. F., and Hill, T. C. J. (2009). Microbiology and atmospheric processes: biological, physical and chemical characterization of aerosol particles. *Biogeosciences*, 6(4):721–737.
- GREER (2013). GREER® Laboratories, Inc., 639 Nuway Circle NE, P.O. Box 800, Lenoir, NC 28645. <http://www.greerlabs.com>. 03.11.2013.
- Gregory, P. H. (1961). *The Microbiology of the Atmosphere*. Leonard Hill [Books] Limited.
- Gregory, P. H. (1978). Distribution of Airborne Pollen and Spores and their Long Distance Transport. *Pageoph*, 116(2-3):309–315.
- Grote, M. (1989). Techniques to preserve soluble surface components in birch pollen wall: a scanning and transmission electron microscopic study. *Journal of Histochemistry and Cytochemistry*, 37(7):981–987.
- Harrington, J. B. and Metzger, K. (1963). Ragweed Pollen Density. *American Journal of Botany*, 50(6):532–539.
- Heymsfield, A. J. and Miloshevich, L. M. (1993). Homogeneous Ice Nucleation and Supercooled Liquid Water in Orographic Wave Clouds. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 50(15):2335–2353.
- Hinds, W. C. (1999). *Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles*. Wiley–Interscience, 2nd edition.
- Hoose, C., Kristjánsson, J. E., and Burrows, S. M. (2010). How important is biological ice nucleation in clouds on a global scale? *Environmental Research Letters*, 5(2):1–7.
- Hoose, C. and Möhler, O. (2012). Heterogeneous ice nucleation on atmospheric aerosols: a review of results from laboratory experiments. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(20):9817–9854.
- Imshenetsky, A. A., Lysenko, S. V., and Kazakov, G. A. (1978). Upper Boundary of the Biosphere. *Applied and Environmental Microbiology*, 35(1):1–5.
- ISCCP (2013). ISCCP – International Satellite Cloud Climatology Project. <http://isccp.giss.nasa.gov/>. 03.11.2013.

- Jaenicke, R. (2005). Abundance of Cellular Material and Proteins in the Atmosphere. *Science*, 308(5718):73.
- Jaenicke, R., Matthias-Maser, S., and Gruber, S. (2007). Omnipresence of biological material in the atmosphere. *Environmental Chemistry*, 4:217–220.
- Jensen, E. J., Smith, J. B., Pfister, L., Pittman, J. V., Weinstock, E. M., Sayres, D. S., Herman, R. L., Troy, R. F., Rosenlof, K., Thompson, T. L., Fridlind, A. M., Hudson, P. K., Cziczo, D. J., Heymsfield, A. J., Schmitt, C., and Wilson, J. C. (2005). Ice supersaturations exceeding 100 % at the cold tropical tropopause: implications for cirrus formation and dehydration. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5(3):851–862.
- Jäger, S. (2011). *Experimente an der AIDA – Wolkenkammer zur Wirkung von Pollen als Eiskeime*. Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie.
- Joly, M., Attard, E., Sancelme, M., Deguillaume, L., Guilbaud, C., Morris, C. E., Amato, P., and Delort, A.-M. (2013). Ice nucleation activity of bacteria isolated from cloud water. *Atmospheric Environment*, 70:392–400.
- Jones, A. M. and Harrison, R. M. (2004). The effects of meteorological factors on atmospheric bioaerosol concentrations – a review. *Science of the Total Environment*, 326(1-3):151–180.
- Jones, H. M., Flynn, M. J., DeMott, P. J., and Möhler, O. (2011). Manchester Ice Nucleus Counter (MINC) measurements from the 2007 International workshop on Comparing Ice nucleation Measuring Systems (ICIS-2007). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(1):53–65.
- Kanji, Z. A., DeMott, P. J., Möhler, O., and Abbatt, J. P. D. (2011). Results from the University of Toronto continuous flow diffusion chamber at ICIS 2007: instrument intercomparison and ice onsets for different aerosol types. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(1):31–41.
- Knoll, F. (1930). Über Pollenkitt und Bestäubungsart. *Zeitschrift für Botanik*, 23:609–675.
- Knoll, F. (1932). Über die Fernverbreitung des Blütenstaubes durch den Wind. *Forschungen und Fortschritte*, 8(23/24):301–302.

- Koop, T., Luo, B., Tsias, A., and Peter, T. (2000). Water activity as the determinant for homogeneous ice nucleation in aqueous solutions. *Nature*, 406:611–614.
- Kovacik, L., Plitzko, J. M., Grote, M., and Reichelt, R. (2009). Electron tomography of structures in the wall of hazel pollen grains. *Journal of Structural Biology*, 166(3):263–271.
- Kärcher, B. and Lohmann, U. (2003). A parameterization of cirrus cloud formation: Heterogeneous freezing. *Journal of Geophysical Research*, 108(D14):AAC 2–1 AAC 2–15.
- Kruisz, C., Berner, A., and Brandner, B. (1993). A Cloud Water Sampler for High Wind Speeds. *Proceedings of the EUROTRAC Symposium 1992. SPB Academic Publishing, The Hague, The Netherlands*, pages 523–525.
- Kulkarni, P., Baron, P. A., and Willeke, K., editors (2011). *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*. John Wiley & Sons, 3rd edition.
- Lacey, J. (1991). Aggregation of spores and its effect on aerodynamic behaviour. *Grana*, 30(2):437–445.
- Lamanna, C., Mallette, M. F., and Zimmerman, L. N. (1973). *Basic Bacteriology – Its Biological and Chemical Background*. Williams and Wilkins, 4th edition.
- Lamb, D. and Verlinde, J. (2011). *Physics and Chemistry of Clouds*. Cambridge University Press.
- Leinert, S. (2002). *Hygroscopicity of Micrometer - Sized Aerosol Particles – a New Measurement Technique*. PhD thesis, University of Leipzig.
- Lindow, S. E., Arny, D. C., and Upper, C. D. (1978). Erwinia herbicola: A Bacterial Ice Nucleus Active in Increasing Frost Injury to Corn. *Phytopathology*, 68(3):523–527.
- Lohmann, U. and Feichter, J. (2005). Global indirect aerosol effects: a review. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5(3):715–737.
- Lohmann, U. and Kärcher, B. (2002). First interactive simulations of cirrus clouds formed by homogeneous freezing in the ECHAM general circulation model. *Journal of Geophysical Research*, 107(D10):AAC 8–1 – AAC 8–13.

- Lynch, D. K., Sassen, K., Starr, D. O., and Stephens, G., editors (2002). *Cirrus*. Oxford University Press.
- Maki, L. R., Galyan, E. L., Chang-Chien, M.-M., and Caldwell, D. R. (1974). Ice Nucleation Induced by *Pseudomonas syringae*. *Applied Microbiology*, 28(3):456–459.
- Marcilli, C., Gedamke, S., Peter, T., and Zobrist, B. (2007). Efficiency of immersion mode ice nucleation on surrogates of mineral dust. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(19):5081–5091.
- Marinoni, A., Laj, P., Sellegri, K., and Mailhot, G. (2004). Cloud chemistry at the Puy de Dôme: variability and relationships with environmental factors. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4(3):715–728.
- Matthias-Maser, S. and Jaenicke, R. (1995). The size distribution of primary biological aerosol particles with radii $> 0.2 \mu\text{m}$ in an urban / rural influenced region. *Atmospheric Research*, 39(4):279–286.
- May, K. R. (1966). Multistage Liquid Impinger. *Bacteriological Reviews*, 30(3):559–570.
- Möhler, O., Benz, S., Saathoff, H., Schnaiter, M., Wagner, R., Schneider, J., Walter, S., Ebert, V., and Wagner, S. (2008a). The effect of organic coating on the heterogeneous ice nucleation efficiency of mineral dust aerosols. *Environmental Research Letters*, 3(2):025007.
- Möhler, O., Büttner, S., Linke, C., Schnaiter, M., Saathoff, H., Stetzer, O., Wagner, R., Krämer, M., Mangold, A., Ebert, V., and Schurath, U. (2005). Effect of sulfuric acid coating on heterogeneous ice nucleation by soot aerosol particles. *Journal of Geophysical Research*, 110(11):D11210.
- Möhler, O., DeMott, P., Vali, G., and Levin, Z. (2007). Microbiology and atmospheric processes: the role of biological particles in cloud physics. *Biogeosciences*, 4(6):1059–1071.
- Möhler, O., Field, P. R., Connolly, P., Benz, S., Saathoff, H., Schnaiter, M., Wagner, R., Cotton, R., Krämer, M., Mangold, A., and Heymsfield, A. J. (2006). Efficiency of the deposition mode ice nucleation on mineral dust particles. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6(10):3007–3021.

- Möhler, O., Georgakopoulos, D. G., Morris, C. E., Benz, S., Ebert, V., Hunsmann, S., Saathoff, H., Schnaiter, M., and Wagner, R. (2008b). Heterogeneous ice nucleation activity of bacteria: new laboratory experiments at simulated cloud conditions. *Biogeosciences*, 5(5):1425–1435.
- 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., and Schurath, U. (2003). Experimental investigation of homogeneous freezing of sulphuric acid particles in the aerosol chamber AIDA. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3(1):211–223.
- Morris, C. E., Georgakopoulos, D. G., and Sands, D. C. (2004). Ice nucleation active bacteria and their potential role in precipitation. *Journal de Physique IV France*, 121:87–103.
- Morris, C. E. and Sands, D. C. (2012). From Grains to Rain: the link between landscape, airborne microorganisms and climate processes. <http://bioice.wordpress.com>. e-book, Version 1, issued on 26 April 2012.
- Morris, C. E., Sands, D. C., Bardin, M., Jaenicke, R., Vogel, B., Leyronas, C., Ariya, P. A., and Psenner, R. (2011). Microbiology and atmospheric processes: research challenges concerning the impact of airborne micro-organisms on the atmosphere and climate. *Biogeosciences*, 8(1):17–25.
- Morris, C. E., Sands, D. C., Vinatzer, B. A., Glaux, C., Guilbaud, C., Buffière, A., Yan, S., Dominguez, H., and Thompson, B. M. (2008). The life history of the plant pathogen *Pseudomonas syringae* is linked to the water cycle. *The ISME Journal*, 2:321–334.
- Murphy, D. M. and Koop, T. (2005). Review of the vapour pressures of ice and supercooled water for atmospheric applications. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 131(608):1539–1565.
- Niemand, M. (2012). *A Particle – Surface – Area – Based Formulation of Heterogeneous Ice Nucleation by Mineral Dust Aerosols*. PhD thesis, University of Karlsruhe.
- Niemand, M., Möhler, O., Vogel, B., Vogel, H., Hoose, C., Connolly, P., Klein, H., Bingemer, H., DeMott, P., Skrotzki, J., and Leisner, T. (2012). A Particle – Surface – Area – Based Parameterization of Immersion Freezing on Desert Dust Particles. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 69(10):3077–3092.

- Orr, C. and Gordon, M. T. (1956). The Density and Size of airborne *Serratia marcescens*. *Journal of Bacteriology*, 71(3):315–317.
- Palas (2008). *Praktisches Basiswissen zur Aerosoltechnologie (Practical basic knowledge regarding aerosol technology)*. Palas GMBH, 1st edition.
- PalDat (2013). Palynological Database. <http://www.paldat.org>. 03.11.2013.
- Petters, M. D. and Kreidenweis, S. M. (2007). A single parameter representation of hygroscopic growth and cloud condensation nucleus activity. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(8):1961–1971.
- Phelps, P., Giddings, T. H., Prochoda, M., and Fall, R. (1986). Release of Cell-Free Ice Nuclei by *Erwinia herbicola*. *Journal of Bacteriology*, 167(2):496–502.
- Pollen Glossary (2013). Glossary of Pollen and Spore Terminology. <http://www.pollen.mtu.edu/glos-gtx/glos-int.htm>. 19.06.2013.
- Pope, F. D. (2010). Pollen grains are efficient cloud condensation nuclei. *Environmental Research Letters*, 5(4):044015.
- Porter, J. R. (1948). *Bacterial Chemistry and Physiology*. John Wiley & Sons, Inc., 4th edition.
- Pratt, K. A., DeMott, P. J., French, J. R., ZhienWang, L., Westphal, D., Heymsfield, A. J., Twohy, C. H., Prenni, A. J., and Prather, K. A. (2009). *In situ* detection of biological particles in cloud ice-crystals. *Nature Geoscience*, 2(6):398–401.
- Pruppacher, H. R. and Klett, J. D. (1997). *Microphysics of Clouds and Precipitation*. Kluwer Academic Publishers, 2nd edition.
- Pöschl, U. (2005). Atmospheric Aerosols: Composition, Transformation, Climate and Health Effects. *Angewandte Chemie – International Edition*, 44(46):7520–7540.
- Pummer, B. G., Bauer, H., Bernardi, J., Bleicher, S., and Grothe, H. (2012). Suspendable macromolecules are responsible for ice nucleation activity of birch and conifer pollen. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12:2541–2550.
- Reimer, L. (1998). *Scanning Electron Microscopy*. Springer, 2nd edition.
- Reimer, L. and Pfefferkorn, G. (1977). *Raster – Elektronenmikroskopie*. Springer, 2nd edition.

- Rempe, H. (1937). Untersuchungen über die Verbreitung des Blütenstaubes durch die Luftströmungen. *Planta*, 27(1):93–147.
- Reponen, T., Willeke, K., Grinshpun, S., and Nevalainen, A. (2001). Biological Particle Sampling. In Baron, P. A. and Willeke, K., editors, *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*, chapter 24, pages 751–777. John Wiley & Sons, 2nd edition.
- Roberts, G. C. and Nenes, A. (2005). A Continuous–Flow Streamwise Thermal-Gradient CCN Chamber for Atmospheric Measurements. *Aerosol Science and Technology*, 39(3):206–221.
- Rogers, D. C. (1988). Development of a continuous flow thermal gradient diffusion chamber for ice nucleation studies. *Atmospheric Research*, 22(2):149–181.
- Roulston, T. H. and Cane, J. H. (2000). Pollen nutritional content and digestibility for animals. *Plant Systematics and Evolution*, 222:187–209.
- Ruffilli, D. (1933). Untersuchungen über das spezifische Gewicht von Bakterien. *Biochemische Zeitschrift: Beitrage zur chemischen Physiologie und Pathologie*, 263:63–74.
- Sattler, B., Puxbaum, H., and Psenner, R. (2001). Bacterial growth in supercooled cloud droplets. *Geophysical Research Letters*, 28(2):239–242.
- Schnaiter, M., Benz, S., Field, P., Möhler, O., Saathoff, H., Schön, R., Ulanowski, Z., Wagner, R., and Leisner, T. (2007). AIDA – Wolkenkammerexperimente zur Entstehung von Mischwolken durch Tröpfchenaktivierung in Gegenwart von Eiskristallen. In *DACH Conference*, Hamburg, Germany.
- Schnaiter, M., Büttner, S., Möhler, O., Skrotzki, J., Vragel, M., and Wagner, R. (2012). Influence of particle size and shape on the backscattering linear depolarisation ratio of small ice crystals – cloud chamber measurements in the context of contrail and cirrus microphysics. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 12(6):15453–15502.
- Schäppi, G. F., Taylor, P. E., Staff, I. A., Suphioglu, C., and Knox, R. B. (1997). Source of Bet v 1 loaded inhalable particles from birch revealed. *Sexual Plant Reproduction*, 10(6):315–323.

- Seinfeld, J. H. and Pandis, S. (2006). *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. Wiley–Interscience, 2nd edition.
- Skrotzki, J. (2012). *High-accuracy multiphase humidity measurements using TDLAS: application to the investigation of ice growth in simulated cirrus clouds*. PhD thesis, Ruperto–Carola–University of Heidelberg.
- Stanley, R. G. and Linskens, H. F. (1985). *Pollen: Biologie, Biochemie, Gewinnung und Verwendung*. Urs Freund Verlag.
- Stöber, W. (1972). Dynamic Shape Factors of Nonspherical Aerosol Particles. In Mercer, T. T., Morrow, P. E., and Stöber, W., editors, *Assessment of Airborne Particles – Fundamentals, Applications, and Implications to Inhalation Toxicity*, A Proceedings Publication of the Third Rochester International Conference on Environmental Toxicity, chapter 14, pages 249–289. Thomas Books.
- Stetzer, O., Baschek, B., Lüönd, F., and Lohmann, U. (2008). The Zurich Ice Nucleation Chamber (ZINC) – A New Instrument to Investigate Atmospheric Ice Formation. *Aerosol Science and Technology*, 42(1):64–74.
- Stigell, R. (1908). Ueber das spezifische Gewicht einiger Bakterien. *Zentralblatt fuer Bakteriologie, Parasitenkunde und Infektionskrankheiten*, I. Abt. 45, Reihe A:487–491.
- Stokes, D. J. (2003). Recent advances in electron imaging, image interpretation and applications: environmental scanning electron microscopy. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 361(1813):2771–2787.
- Straka, H. (1975). *Pollen- und Sporenkunde*. Number 13 in Grundbegriffe der modernen Biologie. Gustav Fischer Verlag.
- Sullivan, R. C., Moore, M. J. K., Petters, M. D., Kreidenweis, S. M., Roberts, G. C., and Prather, K. A. (2009). Effect of chemical mixing state on the hygroscopicity and cloud nucleation properties of calcium mineral dust particles. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(10):3303–3316.
- Taylor, P. E., Flagan, R. C., Miguel, A. G., Valentaw, R., and Glovsky, M. M. (2004). Birch pollen rupture and the release of aerosols of respirable allergens. *Clinical & Experimental Allergy*, 34(10):1591–1596.

- Taylor, P. E., Flagan, R. C., Valenta, R., and Glovsky, M. (2002). Release of allergens as respirable aerosols: A link between grass pollen and asthma. *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 109(1):51–56.
- Taylor, P. E. and Jonsson, H. (2004). Thunderstorm Asthma. *Current Allergy and Asthma Reports*, 4(5):409–413.
- Vali, G. (1995). *Biological Ice Nucleation and Its Applications*. APS Press.
- Vali, G., Christensen, M., Fresh, R. W., Galyan, E. L., Maki, L. R., and Schnell, R. C. (1976). Biogenic Ice Nuclei. Part II: Bacterial Sources. *Journal of Atmospheric Sciences*, 33(8):1565–1570.
- van Veen, J. A. and Paul, E. A. (1979). Conversion of Biovolume Measurements of Soil Organisms, Grown Under Various Moisture Tensions, to Biomass and Their Nutrient Content. *Applied and Environmental Microbiology*, 37(4):686–692.
- Väitilingom, M., Attard, E., Gaiani, N., Sancelme, M., Deguillaume, L., Flossmann, A. I., Amato, P., and Delort, A.-M. (2012). Long-term features of cloud microbiology at the puy de Dôme (France). *Atmospheric Environment*, 56:88100.
- Vogel, H., Pauling, A., and Vogel, B. (2008). Numerical simulation of birch pollen dispersion with an operational weather forecast system. *International Journal of Biometeorology*, 52(8):805–814.
- von Blohn, N., Mitra, S. K., Diehl, K., and Borrmann, S. (2005). The ice nucleating ability of pollen. Part III: New laboratory studies in immersion and contact freezing modes including more pollen types. *Atmospheric Research*, 78(3-4):182–189.
- Wagner, R., Bunz, H., Linke, C., Möhler, O., Naumann, K. H., Saathoff, H., Schnaiter, M., and Schurath, U. (2006). Chamber Simulations of Cloud Chemistry: The AIDA Chamber. In Barnes, I. and Rudzinski, K. J., editors, *Proceedings of the NATO Advances Research Workshop on Environmental Simulation Chambers: Application to Atmospheric Chemical Processes*, Zakopane, Poland. Springer.
- Whatman (2012). <http://www.whatman.com/NucleporeTrackEtchedMembranes.aspx>. 03.11.2013.
- Wiermann, R. and Gubatz, S. (1992). Pollen Wall and Sporopollenin. *International Review of Cytology*, 140:35–72.

-
- Zobrist, B., Koop, T., Luo, B. P., Marcolli, C., and Peter, T. (2007). Heterogeneous Ice Nucleation Rate Coefficient of Water Droplets Coated by a Nonadecanol Monolayer. *Journal of Physical Chemistry C*, 111(5):2149–2155.

Danksagung

Mein Dank gilt zuallererst Herrn Prof. Dr. Thomas Leisner, welcher mir die Möglichkeit gab, diese Arbeit am Institut anzufertigen. Ich bedanke mich bei Prof. Dr. Corinna Hoose für die kurzfristige Übernahme des Korreferats.

Nicht weniger habe ich meinem Betreuer Dr. Ottmar Möhler zu verdanken, der mir bei allen wissenschaftlichen Fragen stets zur Seite stand. Die vielen hilfreichen Diskussionen haben sehr zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen.

Ich danke Eléonore Attard und Pierre Amato für die Herstellung der Bakterien-suspensionen und ihre Unterstützung bei Fragen bezüglich der Bakterien. Danke an Dr. Alexei Kiselev für die Durchführung der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen. Für die Durchführung der PINC – Messungen und die Bereitstellung der Messergebnisse danke ich Dr. Cédric Chou. Ich danke Sarah Jäger für die gute Zusammenarbeit bei den Pollenexperimenten.

Weiter möchte ich Harald Saathoff danken, der für Fragen immer ein offenes Ohr hatte.

Mein besonderer Dank gilt Georg Scheurig, Rainer Buschbacher, Tomasz Chudy, Olga Dombrowski und all den anderen Helfern für ihre Unterstützung während der durchgeführten Kampagnen. Danke an Susanne Bolz für die organisatorische Unterstützung.

Bedanken möchte ich mich auch bei Dr. Monika Niemand, mit der ich in ständigem Kontakt und Austausch stand. Bei allen Kolleginnen und Kollegen des Institutes bedanke ich mich für die angenehme Atmosphäre und Unterstützung.

Dies alles habe ich meinen Eltern Erhard und Anita Oehm zu verdanken, die durch ihre Erziehung und unablässige Unterstützung die Grundlage für diese Arbeit geschaffen haben.

Mein größter Dank gilt meinem Mann Dirk sowie meinem Sohn Jonathan, die für mich einen Ansporn und einen starken Rückhalt darstellten. Ich danke Dirk von Herzen für seine endlose Geduld und Ermutigung.

Erklärung der Selbstständigkeit

Ich versichere, dass ich die eingereichte Dissertation mit dem Thema „Untersuchungen zur Rolle von Bakterien und Pollen als Wolkenkondensations- und Eiskeime in troposphärischen Wolken“ eigenständig verfasst habe. Ich habe nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und die wörtlich oder sinngemäß übernommenen Inhalte als solche kenntlich gemacht. Die Dissertation wurde von mir bislang an keiner weiteren Hochschule als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt.

Heidelberg, den 24.11.2013

.....

Caroline Elisabeth Schaupp