

**PEF - Projekt „Europäisches Forschungszentrum für Maßnahmen  
zur Luftreinhaltung“**

**Forschungsbericht FZKA-PEF**

**Bestimmung der Massenbilanzen chemisch reaktiver Luftschadstoffe  
in Baden-Württemberg und den Teilregionen  
Freudenstadt und Stuttgart**

H.-J. Panitz, K. Nester, F. Fiedler,  
Institut für Meteorologie und Klimaforschung  
Forschungszentrum Karlsruhe / Universität Karlsruhe  
Postfach 3640, D-76021 Karlsruhe

Die Arbeiten des Projektes Europäisches Forschungszentrum für  
Maßnahmen zur Luftreinhaltung werden mit Mitteln  
des Landes Baden-Württemberg gefördert.

Förderkennzeichen: PEF 2 93 002 und  
PEF 2 95 004

105 Seiten  
71 Abbildungen  
9 Tabellen  
45 Literaturstellen

Februar 1999

# **Bestimmung der Massenbilanzen chemisch reaktiver Luftschadstoffe in Baden-Württemberg**

H.-J. Panitz, K. Nester, F. Fiedler  
Institut für Meteorologie und Klimaforschung,  
Forschungszentrum Karlsruhe / Universität Karlsruhe  
Postfach 3640, D-76021 Karlsruhe

## **Zusammenfassung**

Die Konzentrations- und Depositionsverteilungen von Schadstoffen beruhen auf dem komplexen Zusammenspiel verschiedener Prozesse. Dies sind anthropogene und biogene Emissionen, advektive und turbulente Transportvorgänge in der Atmosphäre, die Deposition auf dem Erdboden und dem Bewuchs sowie die chemischen Umwandlungen, denen die Stoffe unterliegen. Ihre Beiträge zum Haushalt von Schadstoffen hängen von verschiedenen Faktoren ab, unter anderem von der meteorologischen Situation, von der Orographie und der Landnutzung sowie von den Emissionen selbst, die wiederum die chemischen Abläufe beeinflussen.

In der vorliegenden Arbeit wird unter Anwendung eines komplexen numerischen Simulationsmodells, das alle in der Atmosphäre beteiligten Prozesse mit hinreichender Genauigkeit wiedergibt, die Methode der Massenbilanzierung beschrieben und angewendet, die es erlaubt die Beiträge der einzelnen Prozesse zu analysieren und zu quantifizieren, und dabei auch räumliche Unterschiede festzustellen. Die Anwendung erfolgt für das Gebiet von Baden-Württemberg und für zwei Teilregionen innerhalb des Gesamtgebietes.

Der Schwerpunkt liegt auf der Analyse des Ozons und seiner Vorläufersubstanzen. Es werden die Massenbilanzkomponenten in verschiedenen Höhenbereichen der Atmosphäre berechnet und ihre Beiträge sowohl zu den zeitabhängigen als auch zu den zeitlich integrierten Änderungen der Masse eines Stoffes quantifiziert. Die praktische Anwendbarkeit der Massenbilanzierung wird anhand verschiedener Emissionsminderungsszenarien demonstriert. Dabei zeigt sich, daß die Ursachen für die Auswirkungen der Emissionsänderung auf die mittlere Ozonverteilung in verschiedenen Regionen unterschiedlich sein können.

Massenbilanzanalysen stellen somit eine Methode dar, die zum besseren Verständnis der Haushalte von Schadstoffen in der Atmosphäre beiträgt.

# **Mass Balances of Chemically Reactive Air Pollutants Over the State of Baden-Württemberg (F.R.G)**

H.-J. Panitz, K. Nester, F. Fiedler

## **Abstract**

The concentration and deposition distributions of air pollutants are the result of complex interactions of different processes. These are anthropogenic and biogenic emissions, advective and turbulent transports in the atmosphere, the deposition on the ground and on plants and the chemical reactions. The contributions of these processes to the budgets of air pollutants depend on several factors, i.e. the meteorological situation, the orography and land-use and on the emissions, which in turn take effect on the chemical reactions.

Using a complex numerical model which simulates the relevant atmospheric processes with sufficient accuracy, the method of mass balances is described and applied. This method allows the analysis and the quantification of the contributions of the different mass budget components and the determination of their spatial dependencies. It is applied to the whole area of the Federal State of Baden-Württemberg (F.R.G.) and for subdomains inside the larger region.

Emphasis lays on the analysis of ozone and its precursors. The mass balances are calculated in different layers of the troposphere. The contributions of the budget components to the time-dependent as well as to the time-integrated changes of the mass are quantified for the different species. The practical applicability of mass balances is demonstrated on the basis of different emission reduction scenarios. It is shown that the reasons for the effects which emission reduction have on the mean ozone concentration might be different in different regions.

Mass balances are a useful tool in order to get a better understanding of the budgets of pollutants in the atmosphere.

# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Das Modellsystem KAMM/DRAIS.....	11
2.1	Das meteorologische Modell KAMM.....	11
2.2	Das Ausbreitungsmodell DRAIS.....	13
2.3	Berechnung der Massenbilanzen.....	16
3	Simulation der Strömungs- und Konzentrationsfelder.....	18
3.1	Emissionen.....	19
3.1.1	Anthropogene Emissionen.....	19
3.1.2	Biogene Emissionen.....	20
3.2	Anfangs- und Randbedingungen der Ausbreitungssimulationen.....	23
3.3	Ergebnisse der Simulation der meteorologischen Parameter.....	24
3.4	Ergebnisse der Ausbreitungssimulation.....	28
3.4.1	Konzentrationen.....	28
3.4.2	Depositionsgeschwindigkeiten.....	35
4	Massenbilanzen mit Referenzemissionen.....	39
4.1	Massenbilanzanalysen für ganz Baden-Württemberg.....	39
4.1.1	Vertikale Erstreckung bis zur Modellobergrenze.....	39
4.1.2	Vertikale Abhängigkeit der Massenbilanzen in ganz Baden-Württemberg.....	58
4.2	Massenbilanzanalysen für das Ballungszentrum Stuttgart und die Region Freudenstadt.....	64
4.2.1	Ozon.....	64
4.2.2	Stickoxide.....	68
4.2.3	VOC.....	72
4.3	Detailuntersuchung der Prozesse in der Grenzschicht über Freudenstadt und Stuttgart.....	74
4.3.1	Ozon.....	74
4.3.2	Stickoxide.....	80
5	Massenbilanzanalysen mit kurzfristiger Änderungen im Emissionskataster.....	85
5.1	Vergleich der Massenbilanzen des Referenzfalls mit Szenario 3.....	87
5.1.1	Massenbilanzen in der bodennahen Schicht.....	87
5.1.2	Massenbilanzen in der Schicht 2 (60m bis 1600m über Grund).....	91
5.2	Vergleich der Massenbilanzen des Referenzfalls mit Szenario 4.....	93
5.3	Vergleich der Massenbilanzen des Referenzfalls mit Szenario T2000.....	96

6	Zusammenfassung und Schlußfolgerungen.....	98
7	Literatur .....	104

# 1 Einleitung

Die Ursachen und das Ausmaß der Luftverschmutzung einer Region durch Schadstoffe beruhen auf dem komplexen Zusammenspiel verschiedener Prozesse. Die Emission sogenannter Primärstoffe (aus der Industrie, dem Verkehr und den privaten Haushalten) führt in Quellnähe durch Akkumulation und Deposition zu Umweltbelastungen. Schadstoffe, die sich in der Atmosphäre befinden, werden mit dem Wind horizontal transportiert (Advektion). So wird ein Teil der Emissionen aus dem Quellgebiet heraus transportiert und kann in einer weit von dem Emissionsgebiet entfernten Region zur Luftverschmutzung beitragen. Durch chemische Reaktionen werden aus den emittierten Vorläufersubstanzen andere, vielfach auch gesundheitsgefährdende Sekundärstoffe gebildet. Als eine Art Leitsubstanz wird dabei das troposphärische Ozon ( $O_3$ ) betrachtet, das aus Stickoxiden ( $NO_x$ ) und flüchtigen Kohlenwasserstoffen (VOC: Volatile Organic Compounds) unter Einwirkung der Sonnenstrahlung photochemisch gebildet wird. Vertikaltransporte durch den Wind und kleinräumige Turbulenz sind für eine vertikale Umverteilung der Schadstoffe in der Troposphäre verantwortlich. Dadurch können sich Primär- und Sekundärstoffe aus dem Bereich der Planetarischen Grenzschicht (PBL: **P**lanetary **B**oundary **L**ayer) in höhere Schichten ausbreiten, es können aber auch Substanzen, die in eine Region hinein advehiert oder chemisch gebildet wurden, aus großen Höhen in die bodennahen Schichten transportiert werden. Turbulente Transportflüsse führen dazu, daß sich Schadgase auf dem Boden, der Vegetation und Gebäuden ablagern (trockene Deposition).

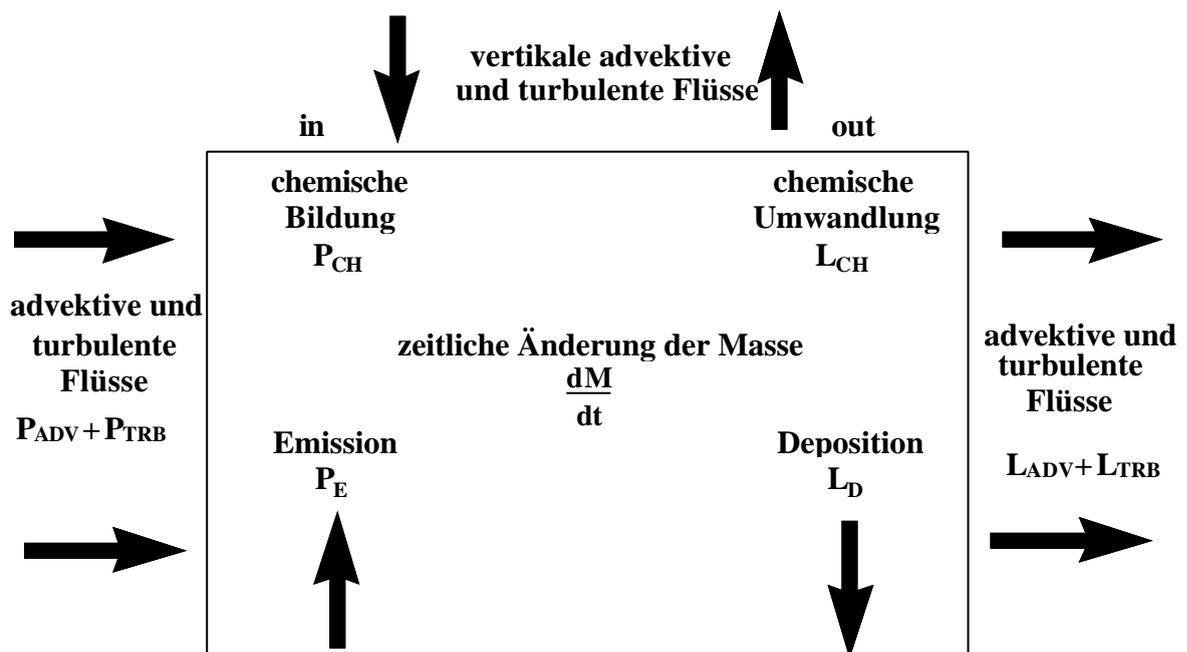
Diese Prozesse zusammen bestimmen die Konzentrations- und Depositionsverteilung von Luftschadstoffen in einer Region. Die zeitliche Änderung der Konzentration  $C$  eines Schadstoffes am Ort  $(x, y, z)$  läßt sich durch eine vereinfachte, nur auf die Prozesse bezogene Bilanzgleichung beschreiben.

$$\frac{\partial C(x, y, z)}{\partial t} = (P_{ADV} + P_{TRB} + P_E + P_{CH}) - (L_{ADV} + L_{TRB} + L_D + L_{CH}) \quad (1)$$

Die lokalzeitliche Änderung der Konzentration einer Spezies (linke Seite von Gl.1) wird bestimmt durch verschiedene Produktions- ( $P$ ) und Verlustprozesse ( $L$ ) in Form von horizontaler und vertikaler Advektion (ADV), horizontalem und vertikalem turbulenten Transport (TRB), Emission (E), Deposition (D) und chemischer Umwandlung (CH). Durch die Lösung von Gl.1 an jedem Punkt einer Region (und

zu verschiedenen Zeiten), erhält man eine regionale Konzentrationsverteilung, die die tatsächliche Belastung und deren zeitliche Änderung beschreiben. Diese Verteilungen lassen aber keinen Rückschluß auf die Ursachen der Belastung zu.

Um festzustellen, welchen Anteil die Einzelprozesse Emission, Advektion, turbulenter Transport, Deposition und chemische Umwandlung an der Schadstoffbelastung haben, ist es notwendig, diese Komponenten des Schadstoffhaushaltes durch eine Massenbilanzanalyse getrennt zu quantifizieren. Eine derartige Analyse läßt sich sowohl lokal als auch regional durchführen. Mit lokalen Massenbilanzen können nur für einen bestimmten Ort Aussagen über die Beiträge der Einzelprozesse zur Gesamtbilanz gemacht werden. Rückschlüsse auf eine ganze Region sind nur bei homogenen Verhältnissen zulässig, die allerdings in der Realität nicht vorliegen.



$$\frac{dM}{dt} = (P_{ADV} + P_{TRB} + P_E + P_{CH}) - (L_{ADV} + L_{TRB} + L_D + L_{CH})$$

**Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der Massenbilanzierung**

Bei der regionalen Analyse des Schadstoffhaushaltes wird eine integrale Betrachtung vorgenommen. Durch die Integration der Bilanzgleichung für die Konzentration (Gl.1) über ein Volumen, dessen Größe durch die horizontale Erstreckung der betrachteten Region und die Höhe des interessierenden Teils der Troposphäre gegeben ist, erhält man sowohl die zeitliche Änderung der Masse einer Spezies im

Volumen, als auch die zeitlichen Variationen der Einzelprozesse, die die Änderung der Masse bewirken. Die einzelnen Haushaltskomponenten tragen zum Teil zu einem Massenzuwachs eines Stoffes im Volumen bei, zum Teil reduzieren sie die Masse der Substanz (Abbildung 1.1). Die Emissionen in einer Region, die turbulenten Transporte in das Gebiet hinein sowie der Ferntransport eines Stoffes aus weiter entfernten Regionen erhöhen die Masse eines Stoffes. Reduziert wird sie durch den advektiven und turbulenten Transport aus dem Gebiet heraus sowie durch die Deposition des Stoffes im Gebiet selbst. Chemische Umwandlungen bewirken im allgemeinen sowohl eine Produktion als auch einen Abbau einer Substanz. Der sich einstellende Nettoeffekt bestimmt das Vorzeichen des Beitrages der chemischen Umwandlungen an der Schadstoffbilanz.

Bisherige Untersuchungen von Schadstoffbilanzen befaßten sich insbesondere mit der Erfassung des grenzüberschreitenden Transports von SO<sub>2</sub> (Schwefeldioxid) zwischen der Bundesrepublik Deutschland und seinen Nachbarländern (z.B. PAFFRATH et al., 1987; PAFFRATH et al., 1989; WERHAN et al., 1991). In diesen Arbeiten wurden die Massenflüsse aus experimentellen Ergebnissen von Flugzeugmessungen berechnet. Modelluntersuchungen zum Massenhaushalt von SO<sub>2</sub> im regionalen Bereich wurden z.B. von BAER&NESTER (1987), NESTER et al. (1986), SCHMIDT (1992) und FELDMANN et al. (1995) durchgeführt. SCHWARTZ (1997) untersuchte im Rahmen des SANA-Projektes (SANA: Wissenschaftliches Begleitprogramm zur Sanierung der Atmosphäre in den neuen Bundesländern) den Massenhaushalt chemisch reaktiver Substanzen in der Region Halle, Leipzig, Bitterfeld. Dabei wurde das Konzept der Massenbilanzierung im Detail auf die komplexen chemischen Reaktionsketten angewendet. Dadurch konnte sie für die untersuchte Periode und Region die wichtigsten chemischen Reaktionen identifizieren, die letztendlich zur Produktion von Ozon führten. MEMMESHEIMER et al. (1997) berechneten die Haushalte von Ozon und seinen Vorläufersubstanzen für Europa. Sowohl für eine Sommersmogepisode, die sechs Tage andauerte, als auch für einen zweimonatigen Zeitraum von Juli bis August 1990 ermittelten sie die Anteile der photochemisch produzierten Ozonmasse, die deponiert wurden bzw. durch Transportprozesse wieder verloren gingen. JEFFRIES & TONNESEN (1994) und TONNESEN & JEFFRIES (1994) benutzten Massenbilanzen und eine Prozessanalyse der chemischen Reaktionen, um unterschiedliche Ergebnisse verschiedener Chemiemechanismen zu erklären, die im identischen Ausbreitungsmodell unter identischen Bedingungen angewendet wurden. JANG et al. (1995a, 1995b) gingen mit Hilfe der Methode von JEFFRIES & TONNESEN (1994) der Frage nach, wie empfindlich die Ozonchemie auf unterschiedliche horizontale und vertikale Gitterauflösung im verwendeten Modell reagiert.

Ziel der in diesem Bericht beschriebenen Arbeiten ist es, mittels der Massenbilanzanalyse chemisch

reaktiver Luftschadstoffe die Beiträge der einzelnen Komponenten in Abhängigkeit von der Zeit und vom Schadstoff für das Gebiet von Baden-Württemberg zu quantifizieren und Zusammenhänge und Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Substanzen zu analysieren. Dabei wird so verfahren, daß die zeitabhängigen Beiträge der Emission, der Advektionsflüsse, der Deposition und der chemischen Reaktionen zur Massenbilanz einer Substanz mit Hilfe des zeitlich und räumlich hoch auflösenden Modellsystems KAMM/DRAIS berechnet werden (ADRIAN & FIEDLER, 1991; NESTER & FIEDLER, 1992). Dieses Modellsystem erlaubt es, die atmosphärische Strömung sowie den Transport, die Verdünnung, die chemische Umwandlung von atmosphärischen Luftbeimengungen und deren Massenbilanzen zu berechnen. Bei dem zugehörigen Chemiemodul handelt es sich um das RADM2-Gasphasenchemiemodell (STOCKWELL et.al, 1990). Es werden 39 Stoffe transportiert und 19 Substanzen als schnell reagierend betrachtet (quasi-stationärer Zustand). Sie sind im einzelnen in Tabelle 1.1 und Tabelle 1.2 aufgelistet.

Im Modellsystem KAMM/DRAIS werden zwar die Massenbilanzbeiträge für alle Spezies betrachtet, bei den Untersuchungen erfolgte aber eine Konzentration auf einige typische Vertreter bestimmter Substanzklassen. Im wesentlichen kann man zwischen drei Gruppen von Spezies unterscheiden:

1. Spezies, die emittiert und deponiert werden.

Typische Vertreter sind SO<sub>2</sub>, NO und NO<sub>2</sub>. Das SO<sub>2</sub> ist nur geringen chemischen Umwandlungen unterworfen und kann deshalb nahezu als inerte Tracer angesehen werden. Dagegen reagieren NO und NO<sub>2</sub> chemisch stark, und sie unterscheiden sich dadurch erheblich vom SO<sub>2</sub>. Außerdem ist die Depositionsgeschwindigkeit von SO<sub>2</sub> wesentlich höher als die von NO oder NO<sub>2</sub>

2. Spezies, die nicht emittiert, aber deponiert werden.

Als typische Vertreter sollen O<sub>3</sub> und PAN untersucht werden. Ozon ist ein wichtiges Schadgas und PAN ein typisches Oxydationsprodukt. Die Konzentrationsverteilung dieser Substanzen wird zum einen durch den Ferntransport und zum anderen durch die Quellverteilung der Vorläufersubstanzen bestimmt. Maßgebend ist außerdem die Reaktivität der Vorläufersubstanzen. Da die Produktion der genannten Spezies von photolytischen Prozessen abhängt, wird sich bei diesen Spezies ein wesentlich anderer Tagesgang ausbilden als bei denen der ersten Gruppe.

**Tabelle 1.1: Liste der transportierten Spezies**

Spezies	chemische Formel	Kennung	tD	P/D/L	emittiert
<i>Anorganisch Substanzen</i>					
Schwefeldioxid	SO <sub>2</sub>	SO2	x	P	x

Schwefelsäure	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	SULF	x	P	x
Stickstoffdioxid	NO <sub>2</sub>	NO2	x	P	x
Stickstoffmonoxid	NO	NO	x	L	x
Ozon	O <sub>3</sub>	O3	x	P	
Salpetersäure	HNO <sub>3</sub>	HNO3	x	P	
Wasserstoffperoxid	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H2O2	x	P	
Ammoniak	NH <sub>3</sub>	NH3		P	x
Dinitrogenpentoxid	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	N2O5	x	L	
Nitrogentrioxid	NO <sub>3</sub>	NO3	x	P	
Kohlenmonoxid	CO	CO	x	P	x
Salpetrige Säure	HNO <sub>2</sub>	HONO	x	P	
Persalpetersäure	HNO <sub>4</sub>	HNO4	x	P	
<b>Organische Substanzen</b>					
<b>Alkane:</b>					
Äthan	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	ETH		P	x
C3 bis C5 Alkane	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> - C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	HC3		P	x
C6 bis C8 Alkane	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> - C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	HC5		P	x
Höhere Alkane	> C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	HC8		P	x
<b>Alkene:</b>					
Äthen	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	OL2		P	x
mit terminaler Doppelbindung	z.B. C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	OLT		P	x
mit interner Doppelbindung	z.B. C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	OLI		P	x
Isopren	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	ISO		P	x
<b>Aromaten:</b>					
Toluol	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	TOL	x	P	x
Kresol	HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub>	CSL	x	P	
Xylol	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	XYL	x	P	x
<b>Carbonvle:</b>					
Formaldehyd	CH <sub>2</sub> O	HCHO	x	P	x
Acetaldehyd	R-CHO	ALD	x	P	x
Ketone	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> COC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	KET	x	P	x
Glvoxal	(CHO) <sub>2</sub>	GLY	x	P	
Methylglvoxal	CH <sub>3</sub> COCHO	MGLY	x	P	
Ungesättigte Dicarboxyle	R-(CHO) <sub>2</sub>	DCB	x	P	
<b>Organische Stickoxide:</b>					
Peroxyacetylnitrat	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	PAN	x	L	
Höhere PAN	CHOCH=CHCO <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	TPAN	x	P	
andere organische Nitrate	R-ONO <sub>2</sub>	ONIT	x	P	
<b>organische Peroxide:</b>					
Methylhydrogenperoxid	CH <sub>3</sub> OOH	OP1	x	P	
höhere organische Peroxide	R-OOH	OP2	x	P	
Peroxyacetylsäure	CH <sub>3</sub> COOOH	PAA	x	P	
<b>Organische Säuren:</b>					
Ameisensäure	HCOOH	ORA1	x	P	
Essigsäure	CH <sub>3</sub> COOH	ORA2	x	P	x
<b>Organische Zwischenprodukte:</b>					
Acetylperoxiradikal	CH <sub>3</sub> - CO <sub>2</sub>	ACO3	x	P	

mit:

**D:** trockene Deposition

**P:** prognostisch berechnete Spezies

**L:** Spezies aus einer zusammengefaßten (lumped) Gruppe

**Tabelle 1.2: Liste der quasi-stationären Spezies**

Spezies	chemische Formel	Kennung	tD	D/C	emittiert
<i>Anorganische Substanzen</i>					
Hydroxylradikal	HO	HO		D	
Peroxidradikal	HO <sub>2</sub>	HO2		D	
Sauerstoffatom im Grundzustand	O <sup>3</sup> P	O3P		D	
angeregtes Sauerstoffatom	O <sup>1</sup> D	O1D		D	
<i>Organische Zwischenprodukte</i>					
Methylperoxiradikal	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	MO2		D	
Peroxiradikal von ETH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	ETHP		D	
Peroxiradikal von HC3	R-O <sub>2</sub>	HC3P		D	
Peroxiradikal von HC8	R-O <sub>2</sub>	HC8P		D	
Peroxiradikal von HC5	R-O <sub>2</sub>	HC5P		D	
Peroxiradikal von OL2	HOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	OL2P		D	
Peroxiradikal von OLT	HOC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	OLTP		D	
Peroxiradikal von OLI	HOC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	OLIP		D	
Peroxiradikal von TOL	HOCH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	TOLP		D	
Peroxiradikal von XYL	HO(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	XYLP		D	
Peroxiradikal von KET	R-CO-R-O <sub>2</sub>	KETP		D	
	H(CO)CH=CHCO <sub>3</sub>	TCO3		D	
NO <sub>3</sub> -Alkmene Gemisch		OLN		D	
weitere organische Nitrate		XNO2		D	
Stoff zur Umwandlung von NO zu NO <sub>2</sub>		XO2		D	
<i>Sonstige Substanzen</i>					
Kohlendioxid	CO <sub>2</sub>	nur Produkt			
Methan	CH <sub>4</sub>	CH4		C	
Sauerstoff	O <sub>2</sub>	O2		C	
Stickstoff	N <sub>2</sub>	N2		C	

mit:

**tD:** trockene Deposition

**D:** diagnostisch berechnete Spezies im quasi-stationären Gleichgewicht

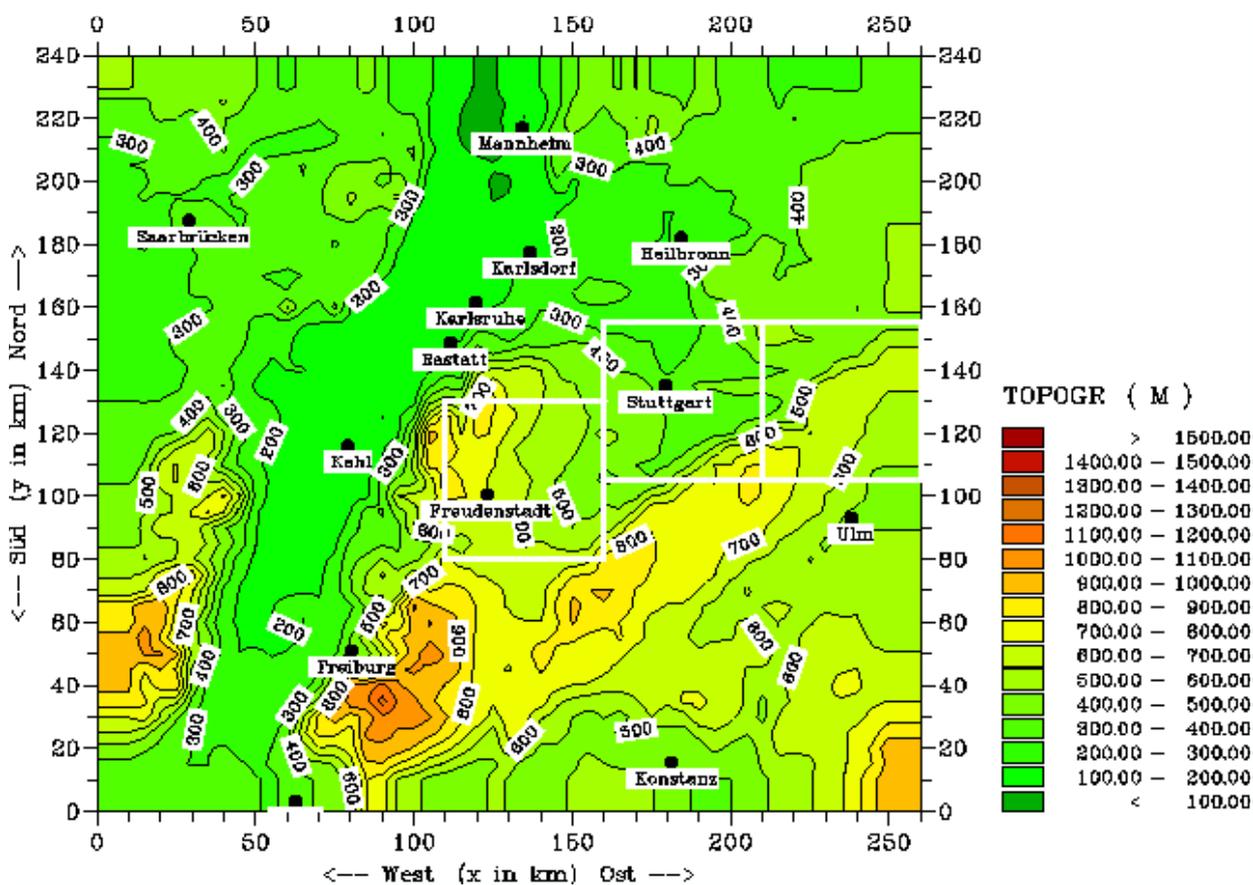
**C:** Spezies mit konstanter Konzentration

3. Spezies, die emittiert, aber nicht deponiert werden.

Typische Vertreter dieser Klasse sind die Olefine. Der Abbau dieser Kohlenwasserstoffe erfolgt

durch chemische Reaktionen mit OH (Hydroxylradikal) bzw.  $O_3$ . Es werden Radikale gebildet, die mit weiteren Stoffen reagieren und zur Bildung von Substanzen der Gruppe 2 beitragen.

Bei den Spezies der ersten Gruppe werden die regionalen Emissionen eine dominante Rolle spielen. Aufgrund der durch die Emissionen erhöhten Konzentrationen wird auch die Deposition erhöht sein. Bei den Spezies der zweiten Gruppe werden der Ferntransport (Advektion) und die chemischen Umwandlungen von Wichtigkeit sein. Die Vertreter der dritten Gruppe unterliegen nach ihrer Emission vornehmlich chemischen Prozessen.



**Abbildung 1.2: Topographie des gesamten Untersuchungsgebietes sowie Lage der betrachteten Teilregionen**

Die Berechnungen der Massenbilanzen erfolgen sowohl für Baden-Württemberg als Ganzes als auch für zwei Teilregionen mit unterschiedlichen Emissionsbedingungen (Abbildung 1.2), wobei die Bilanzierungen in unterschiedlichen vertikalen Schichten der Troposphäre durchgeführt wird, um Höhenabhängigkeiten zu analysieren.

## 1. Die Region Stuttgart

Sie ist durch eine hohe Quelldichte und -stärke aufgrund der dichten Besiedlung und Industrialisierung sowie des hohen Verkehrsaufkommens gekennzeichnet.

## 2. Die Region Freudenstadt

Diese Region, die im Westen an das Ballungsgebiet Stuttgart anschließt, kann als ländlich bezeichnet werden. Wie Abbildung 3.1, Abbildung 3.2 und Tabelle 3.1 zeigen, sind dort die anthropogenen Emissionen wesentlich geringer als in der Region Stuttgart.

Kurzfristige Emissionsminderungsmaßnahmen stehen immer wieder in der Diskussion. Durch die Berechnung von Massenbilanzen läßt sich untersuchen, wie Reduzierungen der Emissionen die Beiträge der Einzelkomponenten beeinflussen. In verschiedenen Szenarien werden kurzfristige Emissionsbeschränkungen betrachtet und die Auswirkungen auf die Massenbilanzen in Baden-Württemberg und den Regionen Stuttgart und Freudenstadt analysiert. Die Reduktionen werden zum einen in ganz Baden-Württemberg, zum anderen nur im Ballungsgebiet Stuttgart vorgenommen, um zu zeigen, wie sich lokale Minderungen in einem Stadtgebiet im Vergleich zu regionalen in den beiden Testregionen auswirken. Im einzelnen wird die Arbeit in folgende Teilbereiche unterteilt:

1. Numerische Simulation von Tagesgängen der Strömung, der Konzentration und der Deposition von Luftschadstoffen für das Gebiet Baden-Württemberg sowie Vergleich mit vorhandenen Messungen. Die Untersuchungen wurden für den 16. September 1992 durchgeführt. Dies ist der erste Tag der zweiten Intensivmeßphase des TRACT-Experimentes (TRACT: **TR**ansport of **Air** Pollutants over **Complex Terrain**) (KOSSMANN et al., 1996; ZIMMERMANN, 1995). Für diesen Tag liegen umfangreiche meteorologische Daten sowie Messungen von Schadstoffkonzentrationen vor, die eine Überprüfung der Simulationsergebnisse ermöglichen.
2. Erstellung der Massenbilanzen der verschiedenen Luftschadstoffe und Analyse der Zusammenhänge zwischen den einzelnen Bilanzbeiträgen für ganz Baden-Württemberg sowie für Teilregionen. Es werden Tagesgänge aller Massenbilanzterme berechnet, ebenso die zeitintegrierten Absolut- und

Relativanteile der einzelnen Prozesse am Haushalt eines Schadstoffes bzw. einer Schadstoffgruppe. Durch den Vergleich der Ergebnisse für ganz Baden-Württemberg und für Teilregionen, werden die räumlichen Unterschiede aufgezeigt. Das unterschiedliche Verhalten der betrachteten Substanzen wird analysiert und die typischen Unterschiede der drei Gruppen von Spezies dargestellt.

### 3. Einfluß von kurzfristigen emissionsmindernden Maßnahmen auf die Massenbilanzen

Durch einen Vergleich der Ergebnisse der Simulationen mit und ohne Reduzierung der Emissionen, werden die Auswirkungen untersucht, die kurzfristige Emissionsminderungsmaßnahmen auf die Konzentrations- und Depositionsverteilungen und auf die Beiträge der einzelnen Massenbilanzkomponenten haben. Die Emissionsänderungen werden zum einen regional im ganzen Gebiet, zum anderen nur im Ballungszentrum Stuttgart vorgenommen.

Für beide Fälle werden die Massenbilanzen in den Teilregionen berechnet und die Unterschiede quantifiziert, die durch die verschiedenen räumlichen Ausdehnungen der emissionsmindernden Maßnahmen auftreten. Damit lassen sich folgende Fragen beantworten:

- welchen Anteil hat die regionale Minderungsmaßnahme an der Massenbilanz in einem Ballungsgebiet, in dem die Emissionen selbst auch reduziert werden?
- wie wirkt sich die lokale Minderung in einem Ballungsgebiet im Lee aus und welchen zusätzlichen Anteil bringt die Ausdehnung der Emissionsminderungen auf ein größeres Gebiet?

Insgesamt werden vier Szenarien betrachtet (Tabelle 1.3).

**Tabelle 1.3: Analysierte Emissionsszenarien**

Szenario 1	Szenario 2	Szenario 3	Szenario 4
<b>Referenzfall keine Minderungen</b>	<b>T2000 Minderung im ganzen Gebiet</b>	<b>Zero Emission im ganzen Gebiet</b>	<b>Zero Emission nur Stuttgart</b>

Der Referenzfall (Szenario 1) basiert auf einem vom Institut für Energiewirtschaft und Rationelle Energieanwendung (IER), Universität Stuttgart erstellten Emissionskataster (OBERMEIER et al. 1995). Ausgehend von der Gesetzeslage des Jahres 1990, beschreibt das Trendszenario T2000 die zukünftige Emissionssituation im Jahr 2000 für das Gebiet von Baden-Württemberg. Relativ zum Referenzfall führt es zu einer Reduzierung der NO<sub>x</sub>-Emissionen um 36%, VOC- und CO-Emissionen liegen um 54% bzw. 62% niedriger (vgl. Tabelle 3.1). In den Szenarien 3 und 4 wird angenommen, daß alle anthropogenen Emissionen im ganzen Gebiet bzw. nur im Ballungszentrum Stuttgart kurzfristig abgeschaltet werden (Zero Emission). Im Gegensatz zum realistischen Szenario

T2000 sind dies hypothetische Annahmen, die aber die maximal mögliche Maßnahme zur Reduzierung der anthropogenen Emissionen darstellt. Die Auswirkungen der Reduzierungen werden untersucht für:

- (1) das ganze Gebiet Baden-Württembergs;
- (2) die ländlich geprägte Region Freudenstadt;
- (3) den Ballungsraum Stuttgart;
- (4) für eine Region im Lee, d.h. östlich von Stuttgart (siehe Abbildung 1.2)

Im folgenden Kapitel 2 wird das Modellsystem KAMM/DRAIS vorgestellt. Daran schließt sich im Kapitel 3 eine Beschreibung der numerischen Simulationen an. Außerdem werden die Rechenergebnisse bzgl. der Strömungs-, Konzentrations- und Depositionsverteilungen diskutiert und mit vorhandenen Meßdaten verglichen. Kapitel 4 beinhaltet die Ergebnisse der Massenbilanzanalysen für das ganze Gebiet und die Teilregionen Stuttgart und Freudenstadt. Die Auswirkungen der Änderungen im Emissionskataster werden in Kapitel 5 untersucht. Kapitel 6 enthält Schlußbemerkungen und die Zusammenfassung.

## 2 Das Modellsystem KAMM/DRAIS

Das für die durchgeführten Simulationen verwendete Modellsystem setzt sich zusammen aus der dreidimensionalen Version des Atmosphärenmodells KAMM (**K**arlsruhe **A**tmosphärisches **M**esoskaliges **M**odell) und dem Ausbreitungsmodell DRAIS (**D**reidimensionales **R**egionales **A**usbreitungs-**I**mmissions-**S**imulationsmodell). DRAIS enthält als Modul den Gasphasenmechanismus von RADM2 (**R**egional **A**cid **D**eposition **M**odel), um chemische Reaktionen in der Atmosphäre zu berücksichtigen. Außerdem wurde es um die Möglichkeit der Massenbilanzierung aller im Modell betrachteten Spezies in unterschiedlichen Teilregionen des Modellgebiets und unterschiedlichen Schichten der Troposphäre erweitert. Der schematische Aufbau des Modellsystems ist in Abbildung 2.1 dargestellt.

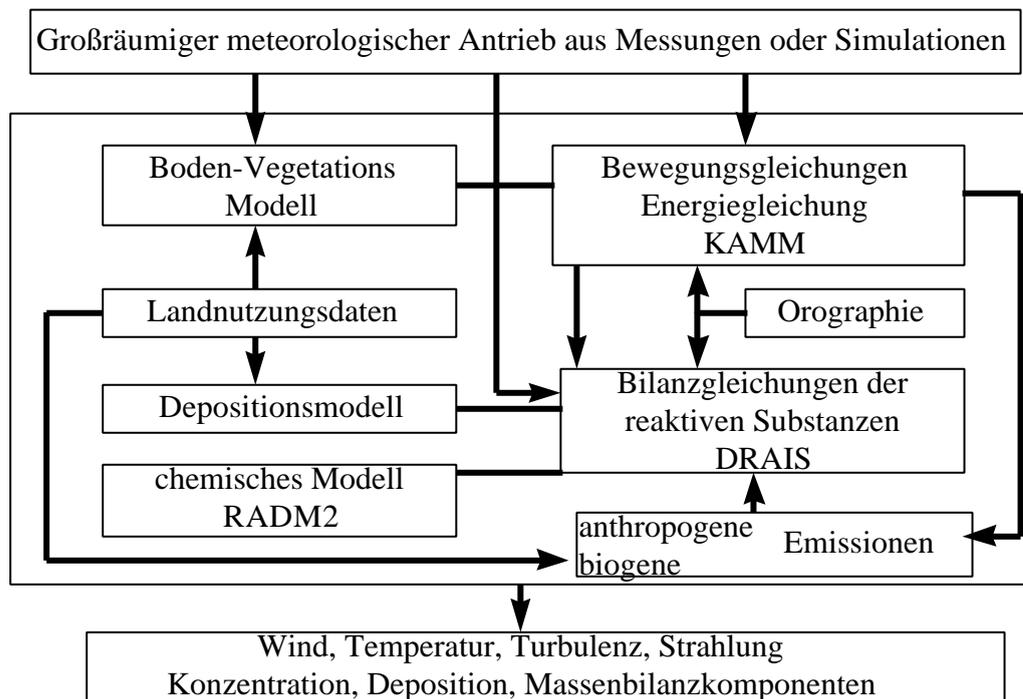


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau des Modellsystems KAMM/DRAIS

### 2.1 Das meteorologische Modell KAMM

Das nicht hydrostatische Modell KAMM (ADRIAN & FIEDLER, 1991) erlaubt die Berechnung von

dreidimensionalen Strömungs-, Temperatur- und Feuchtefeldern unter Einbeziehung der turbulenten Diffusionsprozesse. Das Modell wird durch einen externen, großräumigen Grundzustand angetrieben (ADRIAN, 1987). Dieser Grundzustand ist durch den geostrophischen Wind, den Druck und die potentielle Temperatur charakterisiert. Er kann entweder aus den Ergebnissen eines größerskaligen Modells oder aus meteorologischen Messungen abgeleitet werden.

Im Modell werden die Navier-Stokeschen Bewegungsgleichungen, die Kontinuitätsgleichung, die Wärmeleichung und die Gleichung für die Feuchtebilanz numerisch gelöst. Eine explizite Darstellung der Modellgleichungen findet man bei ADRIAN & FIEDLER, 1991) sowie bei LENZ (1996). Für die Parametrisierung der turbulenten Flüsse wird unter stabilen und neutralen atmosphärischen Bedingungen, eine lokale Schließung erster Ordnung benutzt (ADRIAN & FIEDLER, 1991). Für den konvektiven Fall ist in KAMM eine nicht lokale Schließung eingeführt, die die Grenzschichthöhe als Skalierungslänge sowie den konvektiven vertikalen Geschwindigkeitsmaßstab verwendet. Einzelheiten zu diesem Schließungsverfahren und zur Berechnung der Diffusionskoeffizienten können bei DEGRAZIA (1988) entnommen werden.

Angekoppelt an KAMM ist ein Boden-Vegetationsmodell (SCHÄDLER, 1989; SCHÄDLER, et al 1990; LENZ 1996), das die unteren Randwerte für Temperatur, Feuchte und die turbulenten Flüsse liefert. Das Bodenmodell an sich dient zur Ermittlung der Energie- und Wasserbilanz einer unbewachsenen Oberfläche. Durch die Hinzunahme des Vegetationsmodells ist es jedoch möglich, den Einfluß des Bewuchses auf die atmosphärischen Vorgänge zu erfassen. Die Kopplung von Atmosphären- und Boden-Vegetationsmodell erfolgt über die Energiebilanz an der Erdoberfläche und die Kontinuität des Wasserflusses sowie über die Flüsse von Impuls und Wärme.

Das Modell KAMM wurde für wissenschaftliche Untersuchungen in orographisch gegliedertem Gelände entwickelt. Es verwendet daher für sein Maschennetz ein nicht orthogonales, geländefolgendes Koordinatensystem. Dieses  $x, y, \eta$ -System basiert in vertikaler Richtung auf äquidistanten  $\eta$ -Koordinaten, so daß in einem transformierten orthogonalen  $z$ -System die Schichtdicke vom Boden bis zur Modellobergrenze stetig zunimmt. Dadurch wird eine sehr gute Auflösung in der bodennahen Grenzschicht erreicht. Die Transformationsbeziehung für die Vertikalkoordinate lautet:

$$a(1 - \eta)^2 + b(1 - \eta) = \frac{h_T(x, y) - z}{h_T(x, y) - H} \quad (2)$$

mit:

$h_T(x, y)$	Höhe der Topographie in Meter über Normal Null (NN)
$H = \text{const}$	Modellobergrenze in Meter über NN
$x, y, z$	orthogonale Koordinaten eines kartesischen Systems, $z=0$ entspricht NN

Die Parameter  $a$  und  $b$  werden bestimmt durch

$$a = \frac{p-1}{p+1}, \quad b = 1 - a = \frac{2}{p+1} \quad (3)$$

Der Koeffizient  $p$  bestimmt näherungsweise das Verhältnis zwischen der vertikalen Auflösung an der Modellobergrenze ( $z = H, \eta = 0$ ) und an der Erdoberfläche ( $z = h_T, \eta = 1$ ). Typischerweise werden für  $p$  Werte zwischen 10 und 20 verwendet.

## 2.2 Das Ausbreitungsmodell DRAIS

Das Ausbreitungsmodell DRAIS (NESTER & FIEDLER, 1992) simuliert die Konzentrations- und Depositionsverteilung aller relevanten chemischen Substanzen und berechnet außerdem die Beiträge der einzelnen Terme der Bilanzgleichungen zum Haushalt der Spezies.

Die Bilanzgleichung für eine Spezies  $i$  lautet:

$$\frac{\partial \bar{C}_i}{\partial t} = -\nabla \cdot (\bar{\mathbf{u}} \bar{C}_i) + \nabla \cdot (\hat{\mathbf{K}} \cdot \nabla \bar{C}_i) + \bar{P}_i - \bar{L}_i + \bar{Q}_i \quad (4)$$

mit

$\bar{C}_i$ : mittlere Konzentration der chemischen Spezies  $i$

$\bar{\mathbf{u}}$ : mittleres Windfeld,  $\bar{\mathbf{u}} = (\bar{u}, \bar{v}, \bar{w})$

$\hat{\mathbf{K}}$ : Tensor der Diffusionskoeffizienten

$\bar{P}_i$ : chemische Produktion der Spezies  $i$

$\bar{L}_i$ : Abbau durch chemische Reaktion

$\bar{Q}_i$ : direkte Emission der Spezies  $i$

Die lokalzeitliche Änderung der mittleren Konzentration  $\bar{C}_i$  der Substanz  $i$  wird also durch advektiven Transport (1. Term rechte Seite), turbulente Diffusionsprozesse (2. Term rechte Seite), Produktion

und Verlust infolge chemischer Reaktionen (3. und 4. Term rechte Seite) sowie durch direkte Emissionsquellen (anthropogene und/oder biogene, 5. Term rechte Seite) verursacht.

Da DRAIS analog zu KAMM das geländefolgende  $\eta$ -System benutzt (Gl. 2, Gl. 3), muß Gl. 4 in dieses System transformiert werden. Eine Zusammenfassung der benötigten Transformationsbeziehungen findet man z.B. bei BEHENG (1996).

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial t} = & -\frac{1}{\sqrt{g}} \left( \frac{\partial}{\partial x} (\bar{u} \sqrt{g} \bar{C}_i) + \frac{\partial}{\partial y} (\bar{v} \sqrt{g} \bar{C}_i) + \frac{\partial}{\partial \eta} (\bar{\eta} \sqrt{g} \bar{C}_i) \right) \\ & + \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial}{\partial x} \left[ \sqrt{g} K^{xx} \left( \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial x} + \frac{\partial \eta}{\partial x} \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial \eta} \right) \right] + \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial}{\partial y} \left[ \sqrt{g} K^{yy} \left( \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial y} + \frac{\partial \eta}{\partial y} \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial \eta} \right) \right] \quad (5) \\ & + \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial}{\partial \eta} \left\{ \sqrt{g} \left[ K^{xx} \frac{\partial \eta}{\partial x} \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial x} + K^{yy} \frac{\partial \eta}{\partial y} \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial y} + \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial \eta} \left( K^{xx} \left( \frac{\partial \eta}{\partial x} \right)^2 + K^{yy} \left( \frac{\partial \eta}{\partial y} \right)^2 + K^{zz} \left( \frac{\partial \eta}{\partial z} \right)^2 \right) \right] \right\} \\ & + \bar{P}_i - \bar{L}_i + \bar{Q}_i \end{aligned}$$

$K^{xx}$ ,  $K^{yy}$ ,  $K^{zz}$  sind die Diagonalelemente des Diffusionstensors  $\hat{\mathbf{K}}$ ; nur diese werden berücksichtigt.  $\bar{\eta}$

ist die Vertikalgeschwindigkeit im  $\eta$ -System:  $\bar{\eta} = \bar{u} \frac{\partial \eta}{\partial x} + \bar{v} \frac{\partial \eta}{\partial y} + \bar{w} \frac{\partial \eta}{\partial z}$  und  $\sqrt{g}$  ist die Jakobi-

Determinante der Transformation:  $\sqrt{g} = \frac{\partial z}{\partial \eta}$

Der Gasphasenmechanismus von RADM2 zur Berücksichtigung der chemischen Umwandlungen wurde von STOCKWELL et al. (1990) entwickelt. Er umfaßt insgesamt 63 verschiedene Substanzen (siehe Tabelle 1.1 und Tabelle 1.2) in 158 Reaktionen. Die Behandlung der organischen Chemie beruht auf einem reduzierten Mechanismus, dem Carbon-Bond-Mechanismus (WHITTEN et al., 1985). Dabei werden 27 stabile Spezies (Alkane, Alkene, Aromaten, Carbonyle, organische Peroxide, organische Säuren, organische Nitrate) sowie 15 Radikale berücksichtigt. Es laufen 21 photolytische Reaktionen ab, für die Photolyseraten erforderlich sind (MADRONICH, 1987). Diese werden mit einem eigenständigen Strahlungsübertragungsmodell vorab berechnet und an DRAIS/RADM2 übergeben. Die Reaktionsgeschwindigkeiten der thermischen Reaktionen müssen ebenfalls bestimmt werden. Hierzu verwendet man in DRAIS/RADM2 die Arrhenius-Beziehung, nach welcher die Geschwindigkeitskonstante  $k$  eine Funktion der Temperatur  $T$  und der Aktivierungsenergie  $E$  ist:

$$k = A e^{\frac{E}{RT}}$$

A ist ein substanzabhängiger Vorfaktor.

Die untere Randbedingung des Ausbreitungsmodells berücksichtigt die trockene Deposition auf dem Boden und auf Pflanzenoberflächen. Für viele gasförmige Spurengase ist sie die wichtigste Senke. Die trockene Deposition ist definiert als der vertikale turbulente Fluß einer Spezies zum Boden oder zur Vegetation.

$$F = V_{D,i} \cdot \bar{C}_{r,i} = (\hat{\mathbf{K}} \cdot \nabla \bar{C}_i) \cdot \bar{\mathbf{n}}_h \quad (6)$$

mit:

$\bar{\mathbf{n}}_h$ : Einheitsvektor senkrecht zum Boden

$V_{D,i}$ : Geschwindigkeit der trockenen Deposition der Spezies i

$\bar{C}_{r,i}$ : mittlere Konzentration in einer Referenzhöhe  $\eta_r$ , in der  $V_{D,i}$  bestimmt wird.

Die transformierte untere Randbedingung lautet dann:

$$V_{D,i} \cdot \bar{C}_{r,i} = \sqrt{g} \left[ K^{xx} \frac{\partial \eta}{\partial x} \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial x} + K^{yy} \frac{\partial \eta}{\partial y} \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial y} + \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial \eta} \left( K^{xx} \left( \frac{\partial \eta}{\partial x} \right)^2 + K^{yy} \left( \frac{\partial \eta}{\partial y} \right)^2 + K^{zz} \left( \frac{\partial \eta}{\partial z} \right)^2 \right) \right]_{\eta=\eta_r} \quad (7)$$

Die Depositionsgeschwindigkeit  $V_D$  wird im DRAIS-Modell durch ein Widerstandsmodell berechnet.

$$V_D = \frac{1}{r_z} = \frac{1}{r_a + r_b + r_c} \quad (8)$$

Zum Transportwiderstand  $r_z$  tragen üblicherweise der aerodynamische Widerstand  $r_a$ , der Oberflächengrenzwiderstand  $r_b$  und der Vegetationswiderstand  $r_c$  bei. Der aerodynamische Widerstand durch die turbulente, bodennahe Grenzschicht ist abhängig von meteorologischen Größen wie der Windgeschwindigkeit und der thermischen Schichtung. Der Oberflächengrenzwiderstand steht für den Widerstand zwischen der Prandtl-Schicht und den Oberflächen- und Rauigkeitselementen. Er ist abhängig von der Schubspannungsgeschwindigkeit sowie dem Verhältnis zwischen kinematischer Viskosität und molekularem Diffusionskoeffizienten. Der Oberflächenwiderstand berücksichtigt die

Beschaffenheit der Oberfläche (z.B. Vegetation oder Erdboden) und die physico-chemischen Eigenschaften des betrachteten Gases. Er beinhaltet den Stomatawiderstand des Pflanzenbewuchses, den Blattoberflächenwiderstand sowie den Bodenwiderstand. Eine detaillierte Beschreibung des Depositionsmodells geben BAER & NESTER (1992).

Über die Randbedingungen für die seitlichen Ränder des Modellgebietes kann die Vorbelastung der Atmosphäre außerhalb des Simulationsgebietes und somit die Belastung von herantransportierter Luft berücksichtigt werden. Im Zusammenhang mit der Bestimmung von Massenbilanzen hat sich die Wahl von Neumann-Randbedingungen als vorteilhaft erwiesen. Dazu werden die advektiven Flüsse der Spezies über die Ränder berechnet. An den Einströmrändern werden bei der Berechnung der Schadstoffflüsse Konzentrationswerte benutzt, die aus den Ergebnissen des größerskaligen EURAD-Modells abgeleitet wurden (EURAD: **EU**ropean **A**cid **D**eposition **M**odel, EBEL et al. (1989); HASS (1991)). Die Methode zur Ankoppelung der EURAD-Resultate an das regionale Modell DRAIS wird in Kapitel 3 kurz beschrieben. An den Ausströmrändern wird angenommen, daß der Gradient des Schadstoff-flußes senkrecht zur Grenzfläche konstant ist. Am Oberrand des Modellgebietes nimmt der Gradient der Konzentration den Wert Null an.

## 2.3 Berechnung der Massenbilanzen

Die integrale Massenbilanzgleichung einer Spezies im  $\eta$ -System ergibt sich durch Integration von Gleichung 4 über ein vorgegebenes Volumen, wobei der Gauß'sche Satz angewendet wird:

$$\frac{\partial \bar{M}_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \int \bar{C}_i dV_\eta = - \oint_F (\bar{\mathbf{u}} \bar{C}_i) d\bar{\mathbf{f}}_\eta + \oint_F (\bar{\mathbf{K}} \cdot \nabla_\eta \bar{C}_i) d\bar{\mathbf{f}}_\eta + \int_V (\bar{P}_i - \bar{L}_i) dV_\eta + \int_V \bar{Q} dV_\eta \quad (9)$$

mit:

$$dV_\eta = \sqrt{g} dx dy d\eta \quad \text{Größe eines Volumenelementes im } \eta\text{-System}$$

$$d\bar{\mathbf{f}}_\eta = \left( \sqrt{g} dy d\eta, \sqrt{g} dx d\eta, dx dy \right) \quad \text{repräsentiert Größe und Richtung der Flächenelemente}$$

$$\nabla_\eta = \left( \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial \eta} \right) \quad \text{Nabla-Operator im } \eta\text{-System.}$$

Die Terme 1 und 2 auf der rechten Seite geben die Beiträge der advektiven und turbulenten Flüsse durch die Randflächen des Integrationsvolumens. Die Deposition ist im zweiten Term enthalten. Der dritte Term beschreibt den Nettobeitrag der chemischen Reaktionen, der vierte den Beitrag der

Emissionen an der zeitlichen Änderung der Masse  $M_i$ .

Eine detaillierte mathematische Beschreibung der Massenbilanzberechnung und ihre numerische Darstellung im Modell findet man bei SCHWARTZ (1997).

### **3 Simulation der Strömungs- und Konzentrationsfelder**

Die Simulationen wurden für den 16. September 1992 durchgeführt. Dies war der erste Tag der 2. Intensivmeßphase des TRACT-Experiments. Ziel dieser Meßkampagne war es, Transport- und Austauschprozesse unter konvektiven Bedingungen bei Schönwetterlagen zu untersuchen (KOSSMANN et al., 1996). Die synoptischen Bedingungen am 16. September 1992 waren durch einen Hochdruckrücken bestimmt, der sich von Tunesien bis Großbritannien erstreckte und sich im Lauf des Tages langsam nach Osten verlagerte (KOSSMANN et al., 1996; ZIMMERMANN, 1995; KOSSMANN, 1998). Eine zonal über Mitteleuropa verlaufende, nur wenig wetterwirksame Kaltfront wanderte unter Abschwächung südwärts. Sie erreichte das TRACT-Gebiet am späten Vormittag des 16.09.1992 und beeinflusste nur im Norden des Gebietes in geringem Maße die Grenzschichtentwicklung. Aufgrund geringer Druckgegensätze wehte innerhalb der Grenzschicht ein schwacher Wind (2 m/s - 5 m/s), während oberhalb der Grenzschicht 10 m/s und mehr aus nordwestlicher Richtung erreicht wurden. Die Maximaltemperatur wurde mit 25° C im Rheintal gemessen.

Das Simulationsgebiet umfaßt im wesentlichen das Gebiet Baden-Württembergs sowie Teile angrenzender Bundesländer (Rheinland-Pfalz, Saarland), den östlichen Teil des Elsaß mit den Vogesen und Teile der Nordschweiz (Abbildung 1.2). Es hat eine horizontale Größe von 260km\*240km. In der Vertikalen erstreckt es sich bis in eine Höhe von 8 km über NN. Seinen unteren Rand bildet die Erdoberfläche. Das gesamte Gebiet ist mit einem dreidimensionalen Gitter überzogen, dessen horizontale Auflösung 5 km beträgt. In der vertikalen Richtung ist die Planetarische Grenzschicht, d.h. die untersten ein bis zwei Kilometer der Atmosphäre von besonderer Wichtigkeit. Hier bewirken turbulente Flüsse den stärksten vertikalen Austausch von Materie und Energie. Dazu gehört auch der zum Boden gerichtete Depositionsfluß. Daher wird das Modellgebiet in Erdbodennähe vertikal feiner (ca. 28 m), in höheren Schichten gröber (ca. 450 m) aufgelöst. Insgesamt wird es bis zur Modellobergrenze in 34 Schichten (=35  $\eta$ -Ebenen) unterteilt.

Während des TRACT-Experimentes wurden an verschiedenen Orten Radiosondenaufstiege durchgeführt (ZIMMERMANN, 1995), die vertikale Profile der meteorologischen Größen Windgeschwindigkeit, Windrichtung, Temperatur, Druck und Feuchte lieferten. Aus den Messungen für

den 16.09.1992 wurde der Grundzustand abgeleitet, der dem Modell KAMM als externer Antrieb aufgeprägt wird. Dieser Grundzustand gibt näherungsweise die großskaligen Druck-, Temperatur- und Strömungsverhältnisse in der Troposphäre oberhalb der PBL wieder. Am Simulationstag kam die großräumige Höhenströmung vornehmlich aus westlichen bis nordwestlichen Richtungen.

## **3.1 Emissionen**

### **3.1.1 Anthropogene Emissionen**

Zur Modellierung der Ausbreitung von Luftschadstoffen müssen neben den meteorologischen Informationen auch Daten der Schadstoffemissionen im ganzen Modellgebiet zur Verfügung stehen. Für die im Bericht beschriebenen Rechnungen wurde auf Emissionsdaten für den 01.08.1990 zurückgegriffen, die vom IER, Universität Stuttgart, berechnet und zur Verfügung gestellt wurden (OBERMEIER et al., 1995). Obwohl im Laufe des Vorhabens auch die Emissionsdaten für den 16.09.1992 selbst verfügbar waren, wurden die Daten vom August 1990 benutzt, da das Minderungsszenario T2000 (Tabelle 1.3) auf diesen basiert. Der 01.08.1990 war der gleiche Wochentag wie der eigentliche Simulationstag (16.09.1992) und auch die großräumige meteorologische Situation am 01.08.1990 war den Bedingungen am 16.09.1992 ähnlich. In Abbildung 3.1 ist beispielhaft die aus den Originaldaten des IER abgeleitete  $\text{NO}_x$  Verteilung für 06:00 UTC dargestellt. Die Ballungszentren sowie die Autobahnen treten dabei deutlich hervor. Sie zeigt aber auch, daß die Daten des IER nicht das gesamte Modellgebiet abdecken. Außer den Emissionsdaten des IER standen noch Daten zur Verfügung, die im Rahmen des REKLIP (REGionales KLima Programm, FIEDLER, 1992) am Institut für Thermodynamik der Universität Karlsruhe erstellt wurden (SCHNEIDER, 1995; SCHNEIDER et al., 1987). Das Gebiet, in dem REKLIP Daten vorliegen, ist in Abbildung 3.1 durch das schwarze Rechteck gekennzeichnet. Es ist zu erkennen, daß die REKLIP-Daten auch Gebiete westlich des Rheins erfassen, die im IER-Datensatz nicht berücksichtigt sind. Östlich des Rheins überlappen sich beide Datensätze. In diesem Überlappungsgebiet wurden für jeden Datensatz jeweils räumliche, stündlich variierende Mittelwerte für jeden emittierten Stoff berechnet. Das Verhältnis der Mittelwerte ergab für jeden Stoff einen Wichtungsfaktor, mit dem die REKLIP-Werte an den Gitterpunkten außerhalb des Überlappungsgebietes multipliziert wurden. Auf diese Art und Weise wurde ihre Emissionsmenge der der IER-Daten angepaßt und die im IER-Datensatz fehlenden Gebiete westlich des Rheins aufgefüllt. Desweiteren wurden Daten aus den Regionen mit Emissionsdaten in die Gebiete übertragen, für die jegliche Information fehlte. Dies geschah nur für Flächenemissionen unter Verwendung von Daten über die Landnutzung, indem zwischen Stadt, Dorf, Land und Straße unterschieden wurde. Abbildung 3.2 zeigt die resultierende  $\text{NO}_x$  Verteilung im

Modellgebiet um 06:00 UTC. Der Tagesgang der über das Modellgebiet aufsummierten anthropogenen Kohlenwasserstoff- und Stickoxidemissionen ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Die Tagessummen aller anthropogen emittierten Stoffe bzw. Stoffgruppen findet man in Tabelle 3.1.

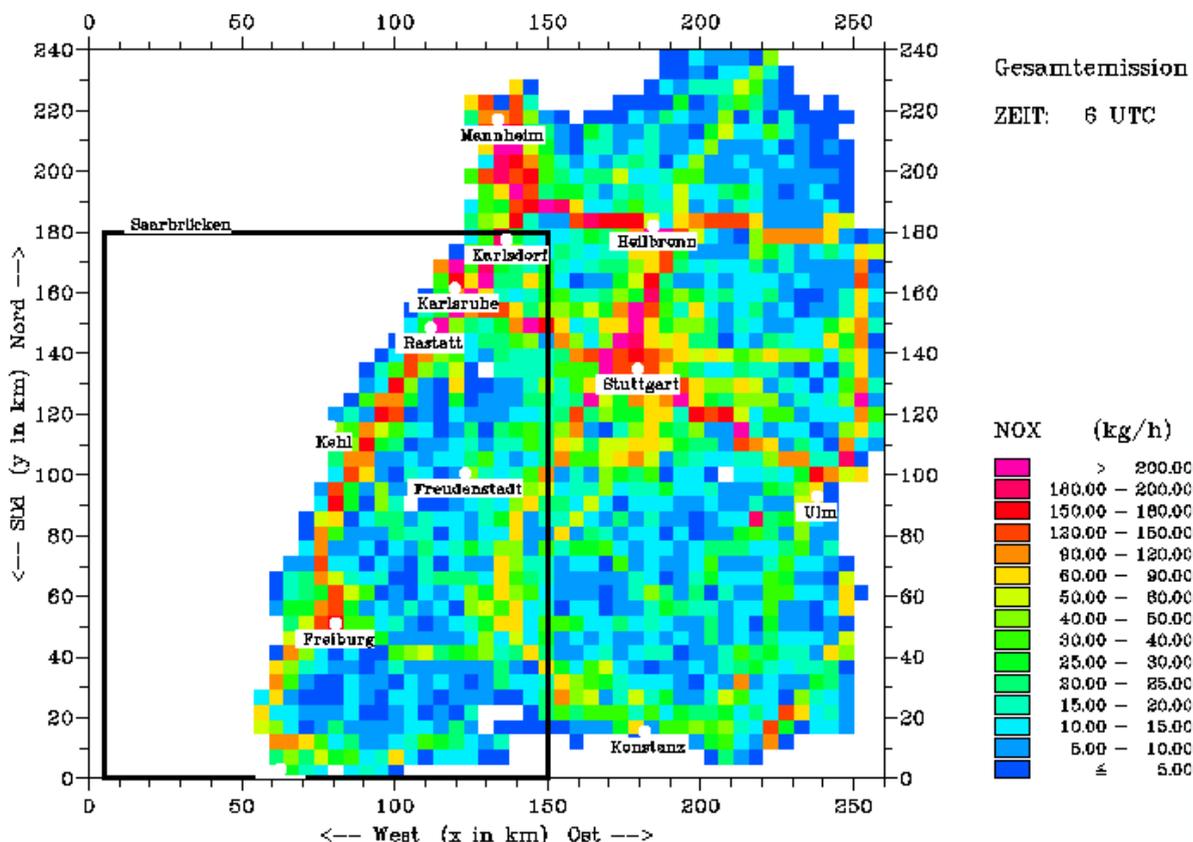


Abbildung 3.1: Verteilung der NO<sub>x</sub> Emissionen um 06:00 UTC, abgeleitet aus dem Originaldatensatz des IER für den 01.08.1990; das Rechteck kennzeichnet das Gebiet, für das REKLIP Emissionsdaten vorlagen

### 3.1.2 Biogene Emissionen

Außer den anthropogenen Emissionen werden auch biogene Kohlenwasserstoffemissionen betrachtet (PIERCE et al., 1990; VOGEL et al., 1995). Sie werden an jedem Gitterpunkt nach folgender Gleichung bestimmt:

$$E_i = \sum_j A_{ij} E_j(T = 30^\circ\text{C}) F_i(S, T)$$

$E_i$  ist dabei die Emissionsrate der chemischen Substanz  $i$ ,  $A_{ij}$  beschreibt den prozentualen Anteil der Substanz  $i$  an den biogenen Gesamtemissionen und den Flächenanteil des Vegetationstyp  $j$ .  $E_j(T = 30^\circ\text{C})$  ist der jeweilige Emissionsfaktor bei  $30^\circ\text{C}$  und voller Einstrahlung in Abhängigkeit

vom Vegetationstyp  $j$ , und  $F_i(S,T)$  ist ein Korrekturfaktor, der von der Temperatur  $T$  und der Einstrahlung  $S$  abhängt. Aus Laboruntersuchungen ist bekannt, daß die biogenen Isoprenemissionen der meisten Pflanzen temperatur- und lichtabhängig sind. Daher werden die Isoprenemissionen mit dem folgenden Korrekturfaktor (TINGEY, 1981) modifiziert:

$$F_i(S,T) = \frac{10^{\frac{a}{1+\exp(-b(T-c))}-d}}{e}$$

$T$  ist die aktuelle Temperatur,  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  und  $e$  sind empirische Koeffizienten, die von der Strahlung abhängen (PIERCE et al., 1990; LAMB et al., 1993). Hinsichtlich der übrigen Kohlenwasserstoffe, die biogen emittiert werden, ist nur die Temperaturabhängigkeit von Bedeutung:

$$F_i(T) = \exp(r_i(T - 30))$$

mit  $r_i$  als empirischen Faktor für die Substanz  $i$  (LAMB et al., 1993).

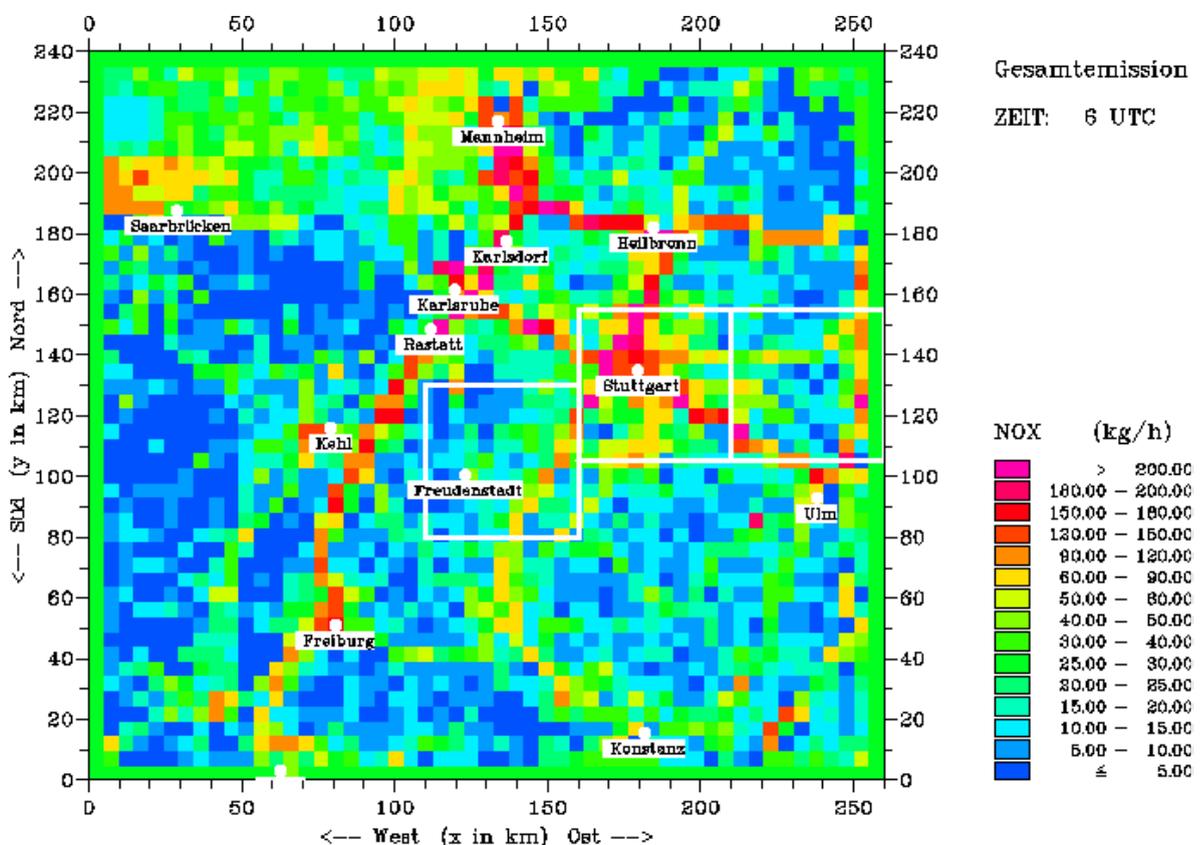


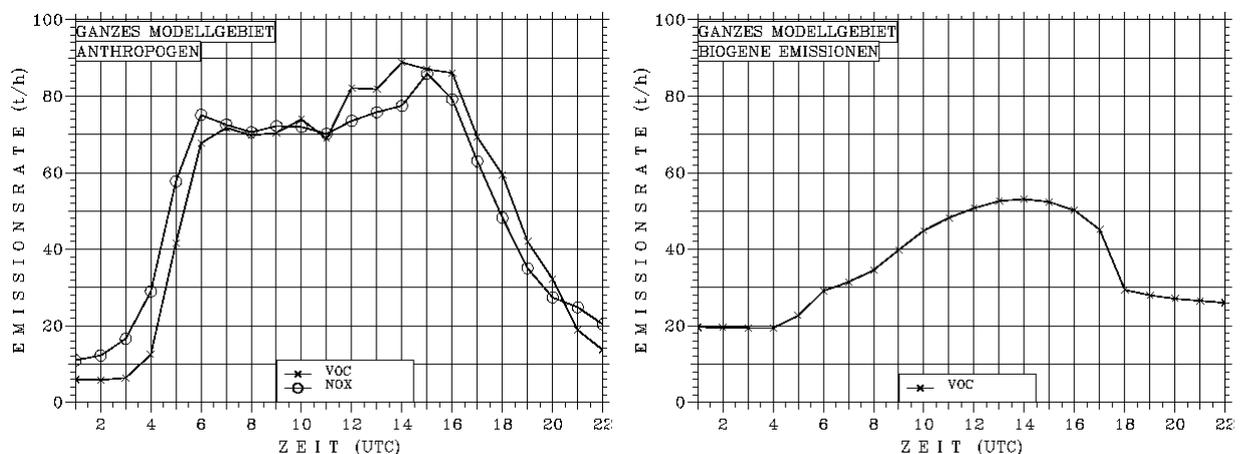
Abbildung 3.2: NO<sub>x</sub> Emissionen um 06:00 UTC im gesamten Untersuchungsgebiet sowie Lage der betrachteten Teilregionen

Tabelle 3.1: Tagessummen der anthropogenen Emissionen in Tonnen (Referenzfall) für das gesamte Untersuchungsgebiet und Teilregionen

Region	NO <sub>x</sub>	VOC	CO	SO <sub>2</sub>
Modellgebiet	1188	1159	3469	239
Freudenstadt	40	37	117	9
Stuttgart	139	187	450	22
Lee Stuttgart	72	56	170	11

**Tabelle 3.2 : Tagessummen der biogenen Kohlenwasserstoffemissionen in Tonnen für das gesamte Untersuchungsgebiet und Teilregionen**

Region	Isopren	Sonstige	Gesamtemission
Modellgebiet	114	654	769
Freudenstadt	6	34	40
Stuttgart	4	26	30
Lee Stuttgart	5	39	34



**Abbildung 3.3: Tagesgang der im Modellgebiet aufsummierten Kohlenwasserstoff- und Stickoxidemissionen (links: anthropogene Emissionen rechts: nur biogene Kohlenwasserstoffemissionen)**

Der rechte Teil von Abbildung 3.3 zeigt den Tagesgang der über das Modellgebiet aufsummierten biogenen Kohlenwasserstoffemissionen. In der Tagessumme machen die biogenen Emissionen etwa 66% der anthropogenen aus. Regional ergeben sich allerdings größere Unterschiede, wie sich aus einem Vergleich der Tabelle 3.1 mit Tabelle 3.2 ergibt. Im Ballungszentrum Stuttgart beträgt der Anteil der biogenen Emissionen an der Gesamtkohlenwasserstoffemission (anthropogen + biogen) 14 %. In

der Region Freudenstadt ist die Tagessumme der biogenen Emissionen sogar größer als die der anthropogenen; der Anteil an der Gesamtemission der VOC's beträgt 52%. Dies verdeutlicht den ländlichen Charakter der Region Freudenstadt.

### **3.2 Anfangs- und Randbedingungen der Ausbreitungssimulationen**

Die Anfangsbedingungen für eine numerische Berechnung der Konzentrationsverteilungen von Schadstoffen definieren die Vorbelastung der Atmosphäre im Untersuchungsgebiet. Eine Möglichkeit zur Bestimmung der Anfangsbedingungen ist es, auf Flugzeugmessungen und bodennahe Beobachtungen zurückzugreifen, die während des TRACT-Experimentes durchgeführt wurden. Dem Vorteil, Messungen zu benutzen, steht der Nachteil entgegen, daß in der Regel nur einige wenige der im Modell betrachteten Spezies meßtechnisch erfaßt werden. Für die Anfangskonzentrationen der übrigen Substanzen, werden dann im allgemeinen mittlere Profile vorgegeben, die der Literatur entnommen werden. Eine Alternative zur Bestimmung der Anfangsbedingungen stellt die Anbindung der Modellergebnisse von größerskaligen Modellen an das mesoskalige Modell dar. Dazu wurden die Resultate des EURAD-Modells (HASS, 1991) verwendet, die für den 16.09.1992 vorlagen und von der EURAD-Modellgruppe, Universität Köln, zur Verfügung gestellt wurden. Beide Modelle benutzen den RADM2-Gasphasenmechanismus, so daß sie in dieser Hinsicht konsistent sind. Die Methode zur Ankopplung der EURAD-Resultate an das regionale Modell DRAIS wurden von NESTER et al., (1995) beschrieben. Sie beinhaltet im wesentlichen eine dreidimensionale Interpolation der Simulationsergebnisse des EURAD-Modells auf das feinere Gitter des Modells DRAIS. Hierbei wird sowohl den unterschiedlichen Koordinatensystemen als auch der in das EURAD-Modell eingehenden Krümmung der Erdoberfläche Rechnung getragen. Somit erfolgt zunächst in jedem einzelnen vertikalen Niveau von EURAD eine horizontale Interpolation der EURAD-Daten, die in einer Auflösung von 60km\*60km vorliegen, auf das feinmaschige DRAIS-Gitter unter Berücksichtigung der in EURAD verwendeten Lambert-Projektion. Die auf diese Weise erhaltenen Interpolationswerte werden anschließend auf die KAMM-Höhenniveaus interpoliert. Für die Interpolation wurden verschiedene Verfahren getestet (lineare Interpolation, Lagrange-Interpolation, Spline-Interpolation). Die Resultate zeigten, daß das Verfahren der linearen Interpolation auf der einen Seite zwar weniger gut geglättete Felder als die anderen Methoden liefert, auf der anderen Seite jedoch infolge der geringen Anzahl an Stützstellen verschiedentlich auftretende Extremwerte am wenigsten unter- bzw. überschätzt und außerdem keine negativen Konzentrationen erzeugt. Deshalb wurde für die Bestimmung der DRAIS-Anfangswerte aus dem EURAD-Resultat die lineare Interpolation verwendet.

Die Vorbelastung der Atmosphäre außerhalb des Simulationsgebietes und somit die Belastung der herein transportierten Luft, wird durch die Randwerte berücksichtigt. Diese wurden ebenfalls aus den Ergebnissen des EURAD-Modells für den 16.09.1992 mit Hilfe des oben beschriebenen Interpolationsverfahrens berechnet.

### **3.3 Ergebnisse der Simulation der meteorologischen Parameter**

Die Simulation der meteorologischen Parameter begann um 00:00 UTC und endete um 22:00 UTC. Die Ergebnisse wurden im stündlichen Abstand abgespeichert.

Abbildung 3.4 zeigt beispielhaft die für den 16.09.1992, 09:00 UTC und 15:00 UTC berechneten Strömungsfelder. Dargestellt sind die auf 10m über Grund umgerechneten Windfelder (offene Pfeilspitzen) sowie gemessene Winde an verfügbaren Beobachtungsstationen (gefüllte Spitzen).

In den Vormittagsstunden ist der für das Rheintal typische Kanalisierungseffekt zu erkennen. Allerdings ist die Kanalisierung nicht so deutlich ausgeprägt wie in Simulationen, die für andere meteorologische Situationen durchgeführt wurden (NESTER et al., 1995; ADRIAN & FIEDLER, 1991). Die südwestlichen und westlichen Winde, die die Vogesen im Norden umströmen, erfahren über dem Rheintal eine leichte nördliche Ablenkung und verlassen es dann wieder in Richtung Kraichgau. Am Nordrand des Schwarzwaldes wird der Wind nach Südosten in das Neckartal hinein abgelenkt; im Raum Stuttgart läßt die Windgeschwindigkeit abrupt nach. Sowohl dieses Schwachwindgebiet als auch das Einströmen in das Neckartal findet man in den Messungen wieder. Wie in den Simulationsergebnissen sind auch anhand der Messungen Regionen mit geringen Windgeschwindigkeiten im Raum Kehl bzw. Mannheim identifizierbar. Ab etwa 12:00 UTC stellt sich das Strömungsregime markant um. Nördlich von Karlsruhe und südlich von Kehl hat die Strömungsrichtung im Rheintal von Süd auf Nord bis Nordost gedreht. Dies spiegeln auch die Messungen wider. Nur in der Region zwischen Kehl und Karlsruhe sind die simulierten Winde noch nach Norden gerichtet. In den Beobachtungen ist dort wegen der geringen Geschwindigkeiten keine vorherrschende Richtung zu erkennen. Auffallend sind auch die Hangaufwinde auf beiden Seiten des südlichen Rheintals, die Teil einer topographisch induzierten Zirkulation quer zum Tal sind (NESTER et al., 1997).

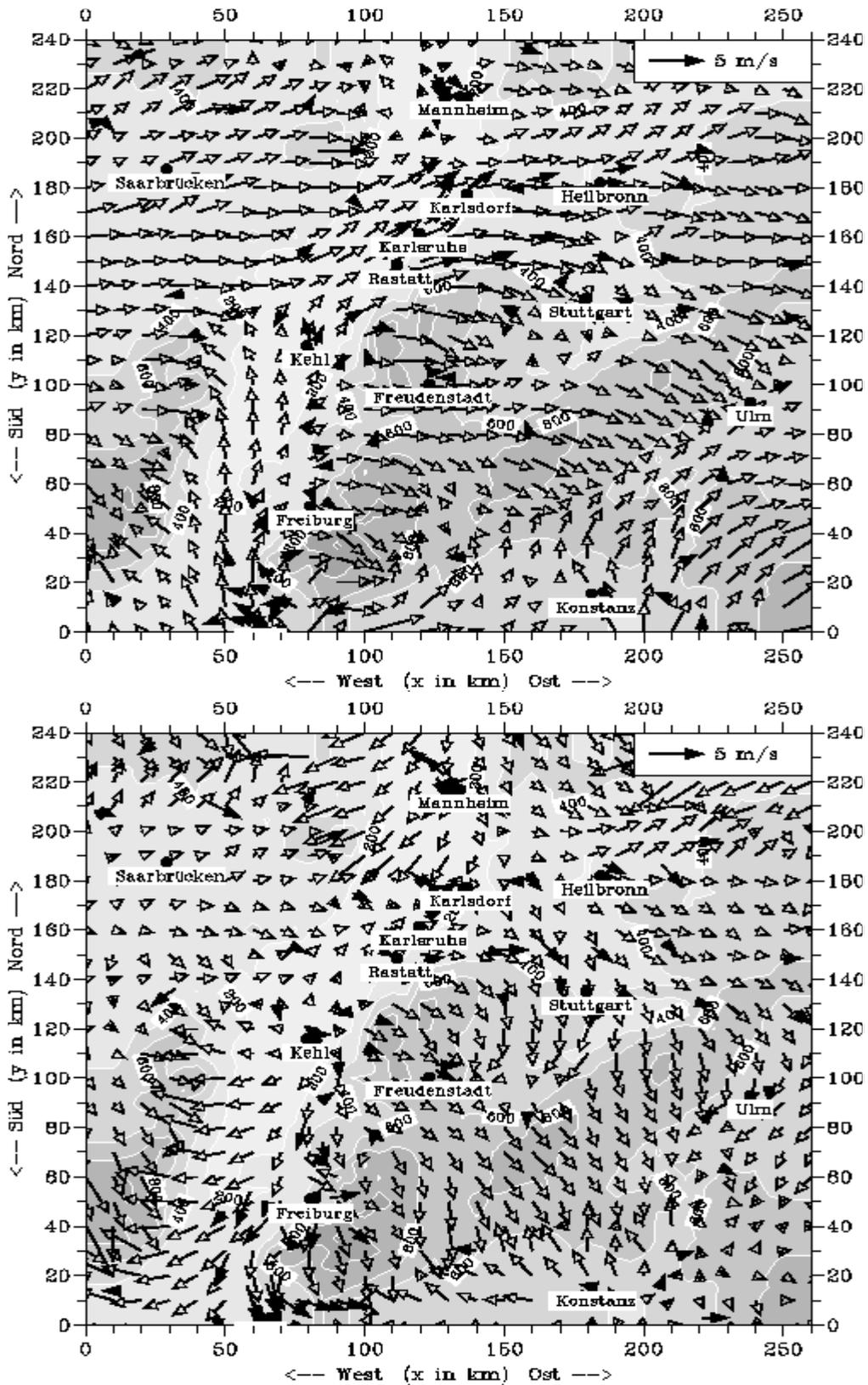
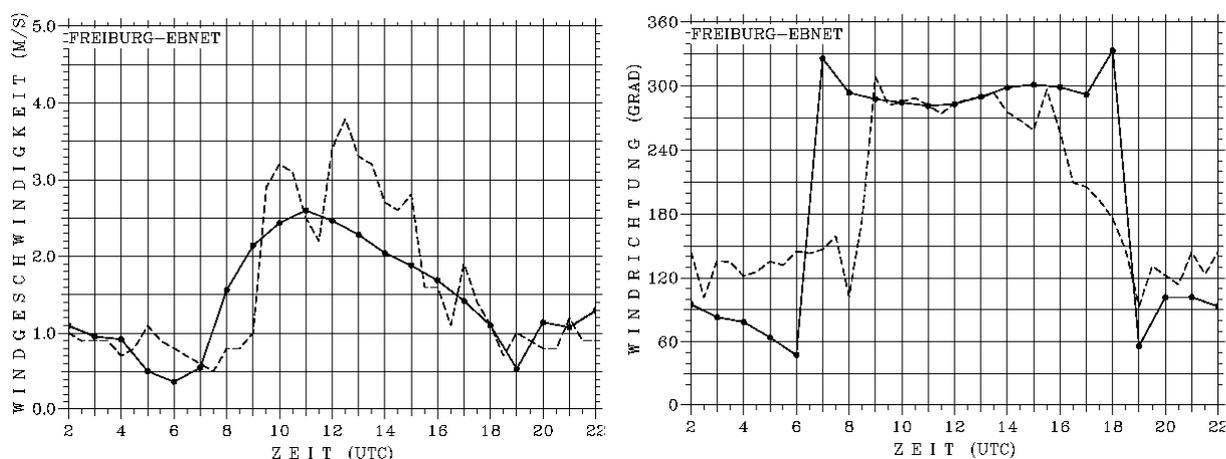


Abbildung 3.4: Gerechnetes Windfeld (offene Pfeilspitzen) sowie Windmessungen (ausgefüllte Pfeilspitzen) am 16.09.1992 in 10m über Grund  
 oben: 09:00 UTC                      unten: 15:00 UTC



keine grundlegenden Veränderungen der großräumigen Bedingungen aufgetreten sind. Anhand der simulierten und beobachteten Tagesgänge der Windgeschwindigkeit und der Windrichtung an der Station Karlsdorf, etwa 20 km nördlich von Karlsruhe am östlichen Rand des Rheintals, werden die tageszeitlichen Veränderung des bodennahen Windfeldes ebenfalls deutlich (Abbildung 3.6). Die Messungen zeigen, daß der Wind von anfänglich südwestlichen Richtungen allmählich nach Nord dreht. Am Nachmittag wird dann ein Nordwestwind beobachtet. Im Modell erfolgt diese Drehung der Windrichtung allerdings etwas früher. Die gemessene Windgeschwindigkeit nimmt bis 09:00 UTC von anfänglich 1.5 m/s auf etwa 4 m/s zu. Anschließend geht sie wieder bis auf 1.5 m/s zurück. Am frühen Abend erfolgt eine kurzzeitige Zunahme der Windgeschwindigkeit auf ca. 3 m/s, gefolgt von einer erneuten Abschwächung bis auf 1.5 - 2 m/s. Vom Modell wird die Windgeschwindigkeit an der Station Karlsdorf zu Beginn der Simulation zu hoch wiedergegeben. Der Rückgang der Geschwindigkeit am späten Vormittag und frühen Nachmittag wird von Modell insgesamt gut reproduziert. Auch die erneute Verstärkung am Abend und die anschließende Abnahme entsprechen dem Verlauf des beobachteten Windes.

Als weiterer Vergleich zwischen den Simulationsergebnissen und Windmessungen sind in Abbildung 3.7 die Tagesgänge der Geschwindigkeit und der Richtung des bodennahen Windes an der Station Freiburg-Ebnet dargestellt. Die Station befindet sich im Draisental, einem von Nordwest nach Ost-Südost in Richtung Schwarzwald verlaufenden Seitental des Rheintals.

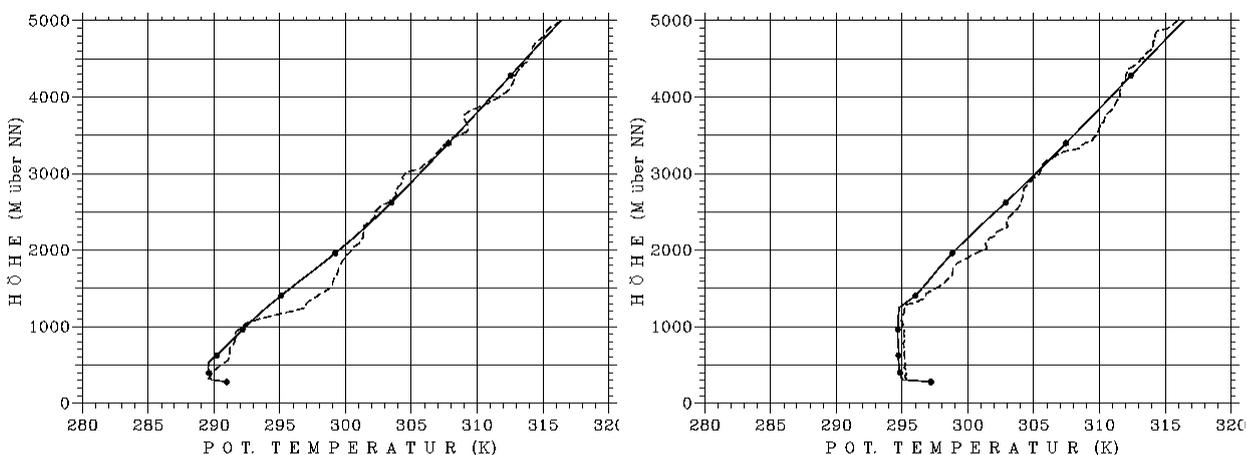


**Abbildung 3.7: Tagesgang der Windgeschwindigkeit (links) und der Windrichtung (rechts) am 16.09.1992 an der Station Freiburg-Ebnet**  
**Linien: Simulation** **gestrichelte Linien: Messung**

Die Tagesgänge der Modellergebnisse und der Messungen zeigen ein für diese Station

charakteristisches, durch die lokale Topographie geprägtes Bild (HORLACHER, 1998). Auf die Ost- bis Südostwinde am Morgen folgt eine Windrichtungsänderung auf Nordwest, was das Einsetzen des Talwindes anzeigt. Gekoppelt an die Drehung des Windes ist eine Zunahme der Windgeschwindigkeit von 1 m/s zu Beginn der Rechnungen auf 2.5 m/s im Modell bzw. 3-4 m/s in den Messungen. Der Talwind hält bis in den späten Nachmittag bzw. bis zum frühen Abend an, dann dreht er wieder auf Südost zurück, was dem Bergwind entspricht. Die Windgeschwindigkeit nimmt sowohl in den Simulationsergebnissen als auch in Messungen nach Erreichen der Maximalwerte kontinuierlich ab und sie erreicht bei Einsetzen des Bergwindes wieder Werte um 1 m/s.

Die vertikalen Profile der potentiellen Temperatur an der Radiosondenstation Stuttgart beschreiben die thermische Schichtung der Atmosphäre (Abbildung 3.8). Aus den Simulationsergebnissen ist erkennbar, daß an dieser Station morgens um 08:00 UTC die Labilisierung der Atmosphäre begonnen hat. Nachmittags um 14:00 UTC ist die gut durchmischte Grenzschicht vollständig ausgebildet. Die Höhe ihrer Obergrenze in etwa 1200 - 1300 m über NN und die dort herrschende Temperatur wird im Vergleich zur Messung sehr gut simuliert. Gegen 17:00 UTC setzt vom Boden her Abkühlung ein. Sie ist im Modell etwas schwächer ausgeprägt als in den Beobachtungen.



**Abbildung 3.8:** Vertikalprofile der potentiellen Temperatur (durchgezogene Linien: Simulation; gestrichelte Linien: Radiosondenmessungen) an der Station Stuttgart am 16.09.1992 um 08:00 UTC (links) und 14:00 UTC (rechts)

### 3.4 Ergebnisse der Ausbreitungssimulation

#### 3.4.1 Konzentrationen

Die Konzentrations- und Depositionsverteilungen wurden wie die meteorologischen Parameter in stündlicher Abfolge berechnet, und zwar von 01:00 UTC bis 22:00 UTC.

In Abbildung 3.9 und Abbildung 3.10 sind beispielhaft die horizontalen Ozon- und Stickoxidverteilungen ( $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$ ) um 6:00 UTC bzw. 15:00 UTC in etwa 28 Meter Höhe über Grund dargestellt. In den Morgenstunden (Abbildung 3.9, oben) ist die Ozonverteilung stark strukturiert und die Einflüsse der Orographie sowie der Stickoxidemissionen sind deutlich spürbar. Die Vogesen, der Schwarzwald und die Schwäbische Alb heben sich mit relativ hohen Ozonkonzentrationen von den übrigen Regionen ab. Entlang den Autobahnen und insbesondere in den Ballungszentren Stuttgart, Heilbronn, Mannheim, Karlsruhe und Saarbrücken findet man die höchsten Emissionen von  $\text{NO}_x$  (Abbildung 3.2). Dort herrschen somit die höchsten  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen vor (Abbildung 3.9, unten) während die Ozonkonzentrationen aufgrund der Titration von  $\text{O}_3$  in diesen Gebieten erwartungsgemäß sehr gering sind. In den Nachmittagsstunden sind die  $\text{NO}_x$  Konzentrationen aufgrund vertikaler Durchmischung deutlich geringer, die Hauptquellengebiete heben sich aber immer noch hervor (Abbildung 3.10). Die Ozonkonzentrationen steigen durch chemische Bildung und vertikale turbulente Mischungsprozesse zum Nachmittag hin an. Der Gegensatz zwischen urbanen und ländlichen Regionen ist dann nicht mehr so deutlich ausgeprägt (Abbildung 3.10, oben). Die höchsten Ozonwerte liegen zwischen 50 ppb und 55 ppb und treten am Osthang der Vogesen auf.

Zum Vergleich des zeitlichen Verlaufs sind in Abbildung 3.11, Abbildung 3.12, Abbildung 3.13 und Abbildung 3.14 die beobachteten Tagesgänge der Konzentrationen von Ozon und des Stickoxids an verschiedenen Meßstellen im Modellgebiet für den 16.09.1992 dargestellt. An den Stationen Dunzweiler (Abbildung 3.14) und Lahr (Abbildung 3.13) werden die beobachteten Ozonverhältnisse am Tage vom Modell zufriedenstellend beschrieben, an den Stationen Heilbronn (Abbildung 3.11) und Rastatt (Abbildung 3.12) unterschätzt das Modell die gemessenen Ozonwerte. Die Darstellungen verdeutlichen auch die Problematik des Vergleichs einer Punktmessung mit dem Ergebnis einer Modellrechnung. Viele der Meßstationen befinden sich in unmittelbarer Nähe oder zumindest im Einflußbereich von Stickoxidemittenten (z.B. Straßen, Wohngebiete oder Industrieanlagen). Die hohen Emissionen an diesen Stellen werden durch die Größe des Modellgitters nicht ausreichend aufgelöst und nur stark gemittelt berücksichtigt, so daß die maximalen  $\text{NO}$  Meßwerte nicht wiedergegeben werden können. Dieser Unterschied in den morgendlichen  $\text{NO}$  Konzentrationen erklärt auch die zeitgleichen Diskrepanzen in der Ozonverteilung. Hohe  $\text{NO}$  Emissionen sind die Ursache dafür, daß an den Stationen Lahr, Rastatt und Heilbronn, die sich im Einflußbereich von stark befahrenen Straßen befinden, das Ozon nahezu verschwindet, während das Modell erheblich geringere  $\text{NO}$ , aber dafür höhere  $\text{O}_3$  Konzentrationen berechnet. In den Abendstunden stimmen die simulierten

Ozonkonzentrationen an diesen drei Stationen relativ gut mit den beobachteten überein. Sowohl in den Modellergebnissen als auch in den Beobachtungen sind die Wechselwirkungen zwischen den Stickoxiden und Ozon erkennbar. NO und O<sub>3</sub> reagieren chemisch und ihre Konzentrationen nehmen ab. Dabei wird NO<sub>2</sub> produziert, so daß seine Konzentration ansteigt.

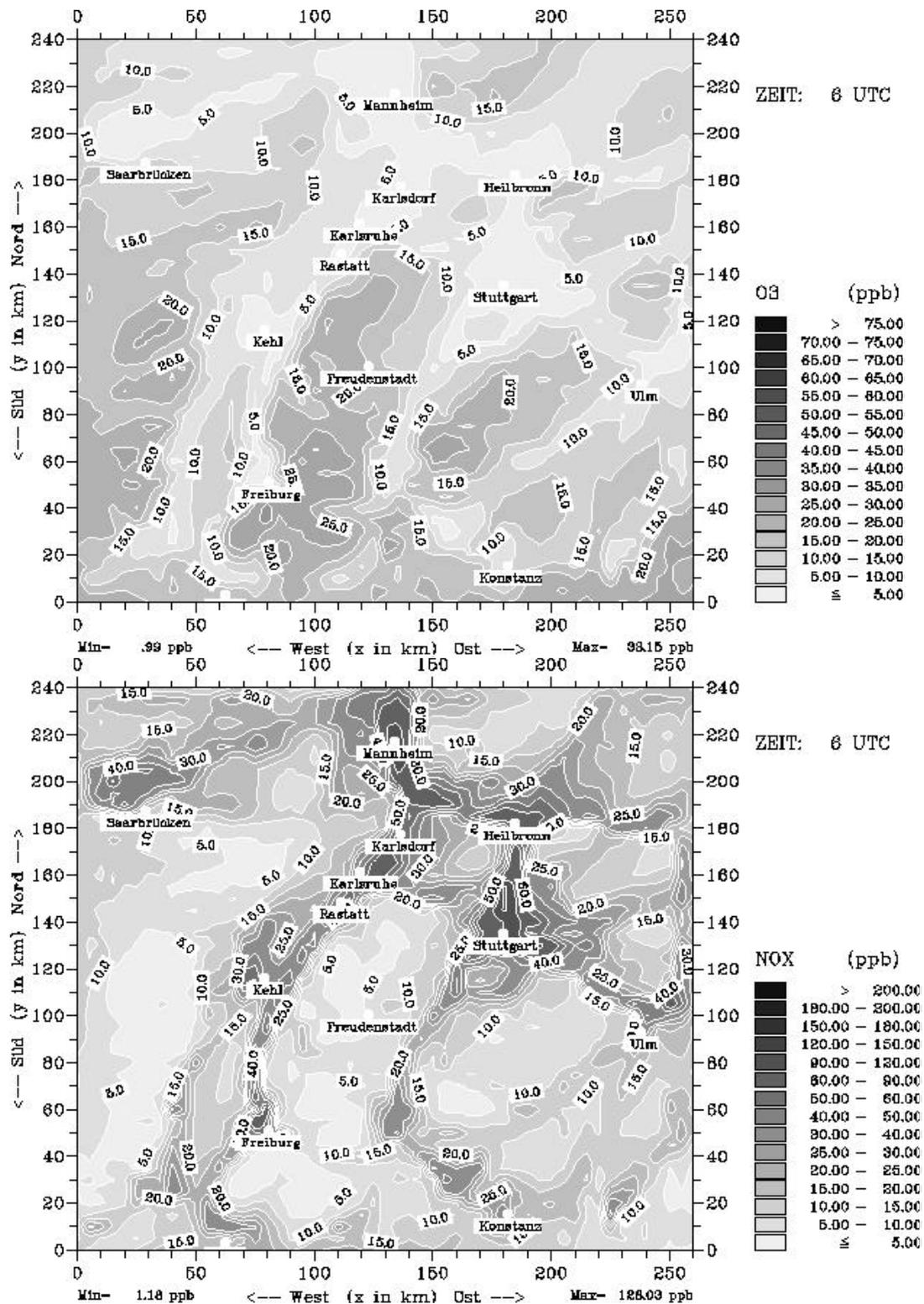
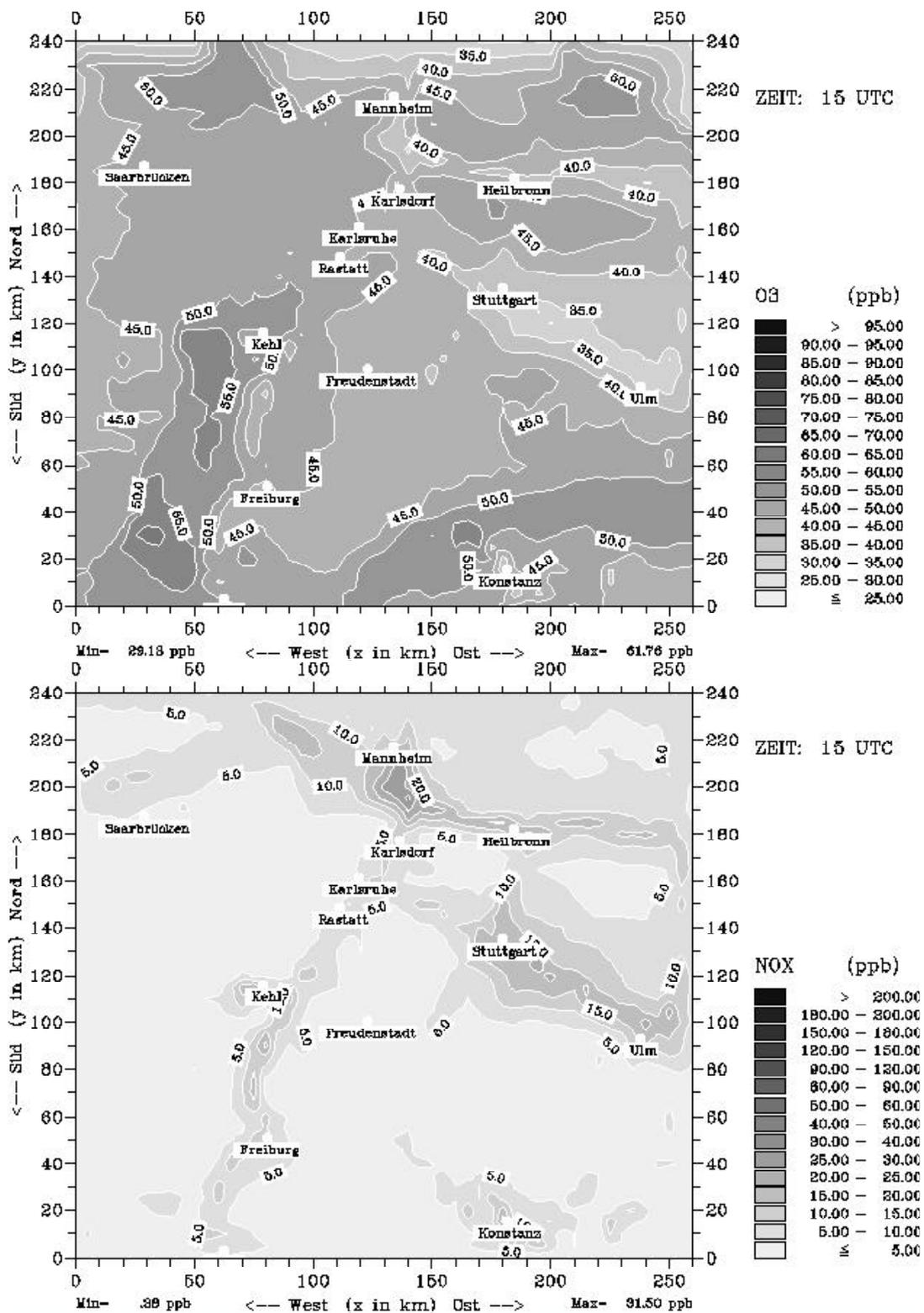


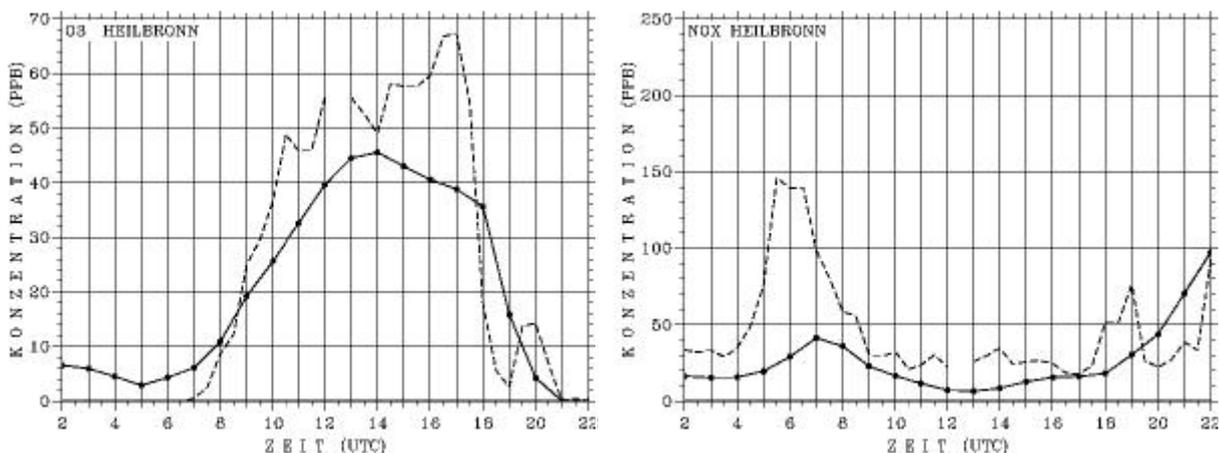
Abbildung 3.9: Berechnete Konzentrationsverteilungen am 16.09.1992 um 06:00 UTC  
oben: O<sub>3</sub> unten: NO<sub>x</sub>



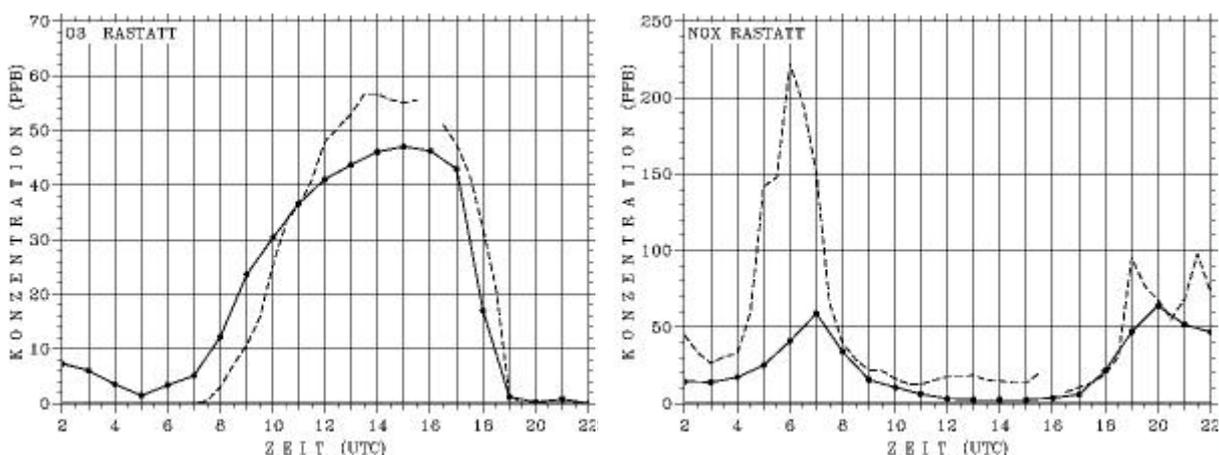
**Abbildung 3.10: Berechnete Konzentrationsverteilungen am 16.09.1992 um 15:00 UTC    oben: Ozon    unten: NO<sub>x</sub>**

Die Station Dunzweiler in der Westpfalz (Abbildung 3.14) hat im Gegensatz zu den anderen drei

Meßstellen einen eher ländlichen Charakter. Die höchsten Ozonkonzentrationen am Tag werden vom Modell überschätzt, ein Merkmal, das auch an anderen ländlichen Stationen auftritt. Im Gegensatz zu den städtisch beeinflussten Meßstellen sind die Stickoxidemissionen aufgrund der Gitterauflösung des Modells in diesem ländlichen Bereich morgens zu hoch. Daraus resultieren im Vergleich zu den Messungen zum einen höhere NO Konzentrationen, zum anderen niedrigere Ozonwerte.



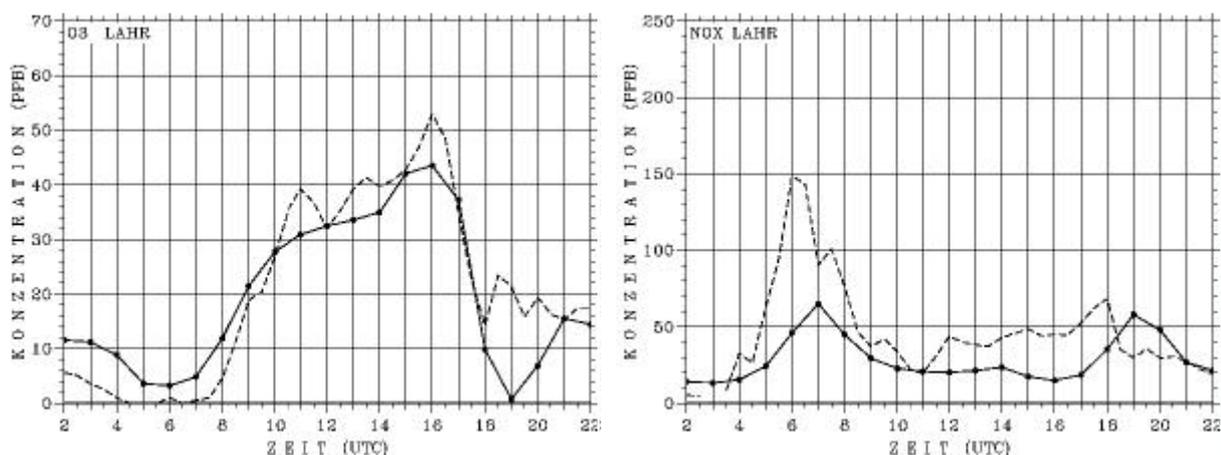
**Abbildung 3.11: Tagesgang der Ozon- und Stickoxidkonzentrationen an der Station Heilbronn durchgezogene Linien: Simulation; gestrichelte Linien: Messung**



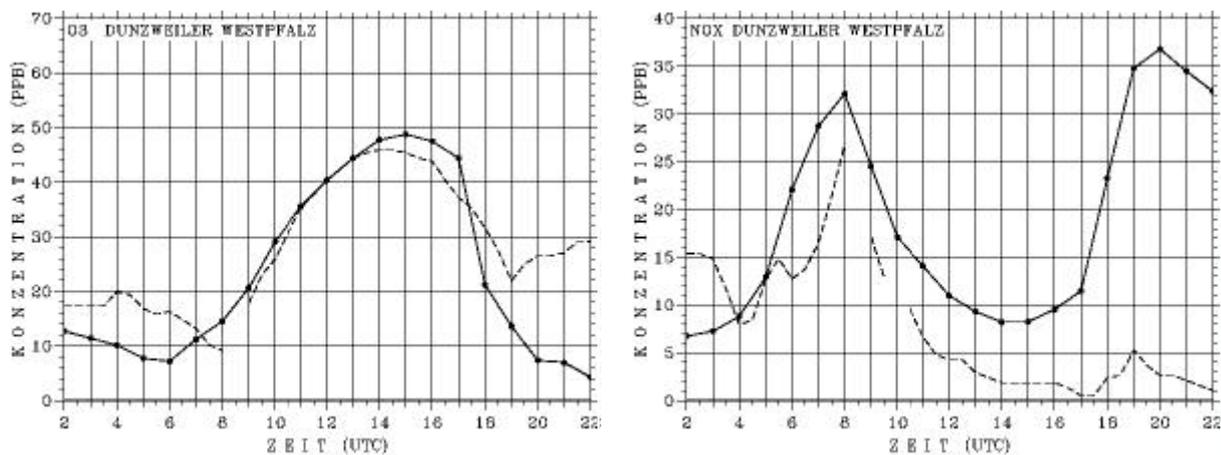
**Abbildung 3.12: Tagesgang der Ozon- und Stickoxidkonzentrationen an der Station Rastatt durchgezogene Linien: Simulation; gestrichelte Linien: Messung**

Auch am Abend bewirken etwas höhere NO-Werte in der Simulation eine stärkere Abnahme des Ozons. Die dadurch verursachte Produktion von  $\text{NO}_2$  kann aber den großen Unterschied, der abends zwischen den gemessenen und berechneten  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen existiert, nicht allein erklären. Im Fall der Simulation liegt an der Station Dunzweiler ein transportbedingter Anstieg vor, da sie sich am

Nachmittag und am Abend in der Ablufffahne der Stadt Saarbrücken befindet. Die Messungen zeigen aber, daß dies in der Realität nicht der Fall war. Das bedeutet, daß die simulierte Windrichtung in dieser Region um diese Zeit nicht mit der tatsächlich vorherrschenden übereinstimmt. Bei nur leicht unterschiedlicher berechneter Windrichtung würde sich die  $\text{NO}_2$  Konzentration deutlich verringern.



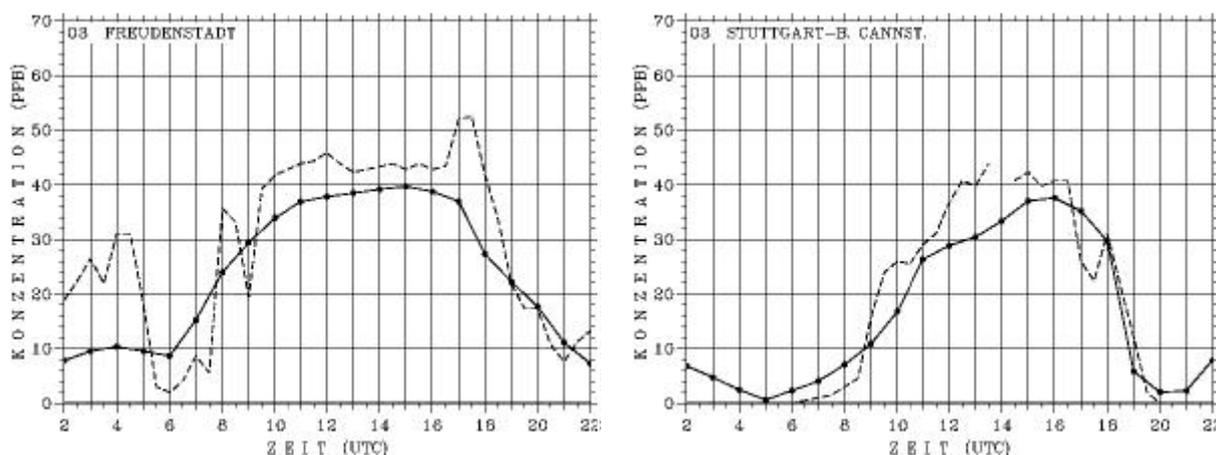
**Abbildung 3.13: Tagesgang der Ozon- und Stickoxidkonzentrationen an der Station Lahr** durchgezogene Linien: Simulation; gestrichelte Linien: Messung



**Abbildung 3.14: Tagesgang der Ozon- und Stickoxidkonzentrationen an der Station Dunzweiler** durchgezogene Linien: Simulation; gestrichelte Linien: Messung

Abbildung 3.15 zeigt die Tagesgänge der gemessenen und berechneten Ozonkonzentrationen an Stationen in der Region Freudenstadt und im Stadtgebiet von Stuttgart. An beiden Meßstellen werden die gemessenen Werte am Tage wieder unterschätzt, insgesamt ist die Übereinstimmung aber trotzdem zufriedenstellend. In Freudenstadt liegen die Anfangsbedingungen, die aus den Ergebnissen des EURAD Modells abgeleitet wurden, auf einem zu niedrigen Niveau, in Stuttgart sind sie dagegen etwas

zu hoch. Hier gleichen sich aber die Modellergebnisse sehr schnell den realen Verhältnissen an, da auch die berechneten Stickoxidkonzentrationen die gemessenen Werte recht gut wiedergeben. An der Station Freudenstadt sind sie dagegen am Morgen wieder zu gering, so daß im Modellergebnis kein ausgeprägtes morgendliches Ozonminimum auftritt.

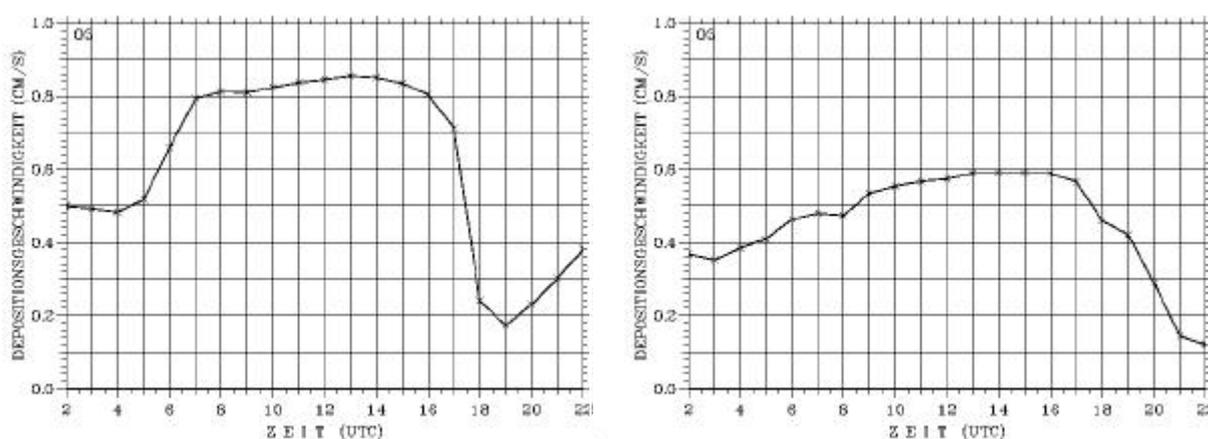


**Abbildung 3.15: Tagesgang der Ozonkonzentrationen an den Stationen Freudenstadt (links) und Stuttgart-Bad Cannstatt (rechts) durchgezogene Linien: Simulation; gestrichelte Linien: Messung**

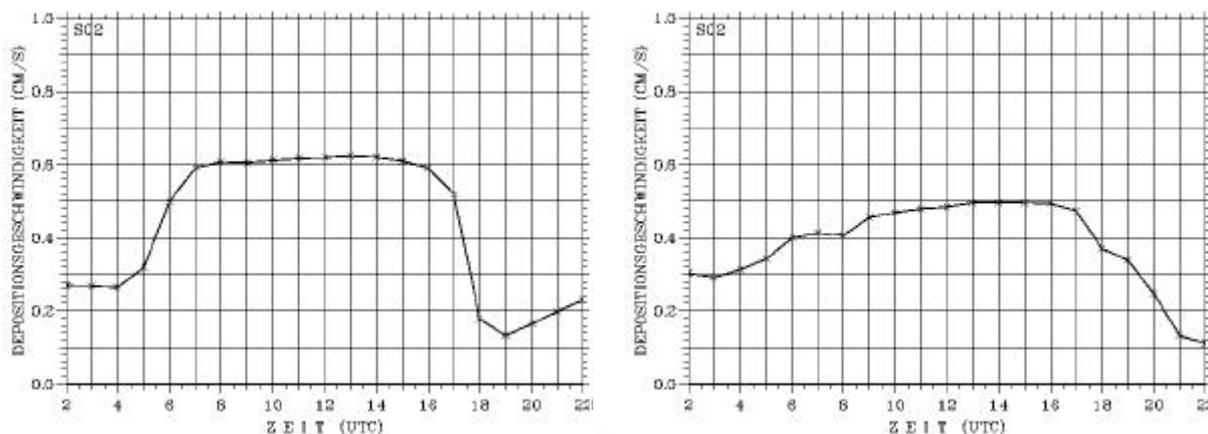
### 3.4.2 Depositionsgeschwindigkeiten

Die trockene Deposition auf dem Erdboden und auf der Vegetation stellt für viele Substanzen, einen wichtigen Abbauprozess dar, so z.B. für  $O_3$ ,  $HNO_3$  und  $SO_2$ . Sie ist definiert als der Fluß einer Spezies zum Boden oder zur Pflanzenoberfläche. Die Depositionsrate wird durch die Depositionsgeschwindigkeit  $v_D$  einer Substanz beschrieben (siehe Gleichung 6). Diese ist abhängig von verschiedenen meteorologischen Einflußgrößen, von den physico-chemischen Eigenschaften des deponierten Stoffes, vom physiologischen Stadium der Vegetation sowie von der Beschaffenheit des Erdbodens. Je nach Oberfläche ergeben sich Unterschiede im Depositionsverhalten verschiedener Gase. Schwefeldioxid ( $SO_2$ ) z.B. wird wegen seiner Wasserlöslichkeit leichter von feuchten Böden bzw. Oberflächen absorbiert, Ozon dagegen deponiert leichter an trockenen Grenzflächen. Die Depositionsgeschwindigkeit zeigt eine tageszeitenabhängige Variabilität, die durch den Tagesgang der Größen bedingt ist, die die Depositionsgeschwindigkeit beeinflussen. In Abbildung 3.16 und Abbildung 3.17 sind beispielhaft Tagesgänge der Depositionsgeschwindigkeiten von  $O_3$  und  $SO_2$  dargestellt. Die linken Teile der Abbildungen repräsentieren Gebiete im Modellgebiet, die überwiegend bewaldet sind. Die rechten Teile sind Beispiele für überwiegend besiedelte Regionen, in denen aber auch

landwirtschaftlich und forstwirtschaftlich genutzte Flächen vorkommen. In den Nachtstunden sind die Depositionsgeschwindigkeiten geringer als am Tag, da in der Nacht durch die stabile Schichtung der Atmosphäre die vertikale turbulente Durchmischung herabgesetzt ist und die Pflanzenstomata geschlossen sind. Es zeigt sich auch, daß die Geschwindigkeiten in überwiegend besiedelten Arealen geringer sind als über Wald, da in bebauten Gebieten der Vegetationswiderstand  $r_t$  (Gleichung 8) größer ist.



**Abbildung 3.16: Tagesgang der Depositionsgeschwindigkeit von Ozon in einem Waldgebiet (links) und in überwiegend bebautem Gelände (rechts)**

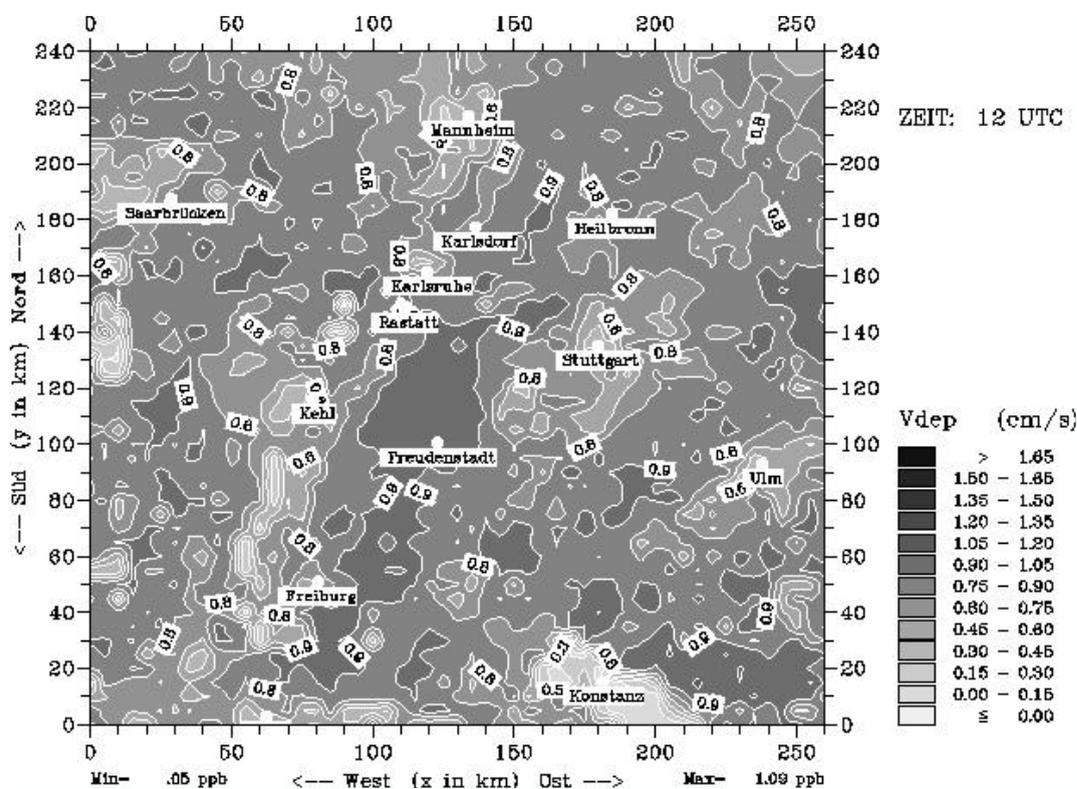


**Abbildung 3.17: Tagesgang der Depositionsgeschwindigkeit von SO<sub>2</sub> in einem Waldgebiet (links) und in überwiegend bebautem Gelände (rechts)**

Die Unterschiede zwischen den Zeiten vor Tagesanbruch und am Abend erklären sich durch die unterschiedlichen Strömungsverhältnisse. Morgens sind die Windgeschwindigkeiten relativ hoch, so daß durch mechanisch induzierte Turbulenz der aerodynamische und der Oberflächengrenzschichtwiderstand ( $r_a$ )

und  $r_b$ , Gleichung 8) herabgesetzt werden. Dadurch sind die Depositionsgeschwindigkeiten relativ hoch. Am Abend, mit einsetzender Stabilisierung der Atmosphäre, schwächt sich der Wind deutlich ab. Dadurch verringert sich der turbulente Transport und als Folge daraus auch die Depositionsgeschwindigkeit. An dem, die Waldgebiete repräsentierenden Gitterpunkt (Abbildung 3.16 und Abbildung 3.17 links) nimmt allerdings die Windgeschwindigkeit im Laufe des Abends wieder zu, so daß auch die Depositionsgeschwindigkeiten von  $O_3$  und  $SO_2$  wieder ansteigen.

Die räumliche Variation der Depositionsgeschwindigkeit von Ozon um 12:00 UTC ist in Abbildung 21 dargestellt. Die niedrigsten Geschwindigkeiten treten über dem Bodensee auf, während die für  $SO_2$  hier am höchsten sind. Im Bereich der Städte sind ebenfalls relativ geringe Werte zu verzeichnen, dagegen sind die höchsten Depositionsgeschwindigkeiten über den Waldgebieten erkennbar. Es können Werte um 1 cm/s auftreten.



**Abbildung 3.18: Verteilung der Depositionsgeschwindigkeit von Ozon am 16.09.1992 um 12:00 UTC**

Insgesamt läßt sich feststellen, daß sowohl die modellierten atmosphärischen Bedingungen als auch die berechneten Konzentrationen die realen Verhältnisse, die am 16.09.1992 im Modell vorherrschten, zufriedenstellend wiedergeben. Damit ist eine Grundvoraussetzung erfüllt, um weitere Untersuchungen

wie z.B. Massenbilanzanalysen überhaupt anstellen zu können.

## 4 Massenbilanzen mit Referenzemissionen

Im folgenden werden die Ergebnisse der Massenbilanzanalysen beschrieben. Dabei werden als Integrationsvolumina sowohl das gesamte Modellgebiet ( in der Folge auch als "Baden-Württemberg" bzw. "ganz Baden-Württemberg" bezeichnet, obwohl es über das Gebiet von Baden-Württemberg hinausgeht) als auch die Teilregionen betrachtet (siehe Abbildung 1.2 und Abbildung 3.2). Die Analysen beziehen sich auf das Emissionsszenario 1 (Referenzfall, Tabelle 1.3) ohne Minderungen der Referenzemissionen.

Im Modell DRAIS werden die Konzentrationen nicht in der üblichen Dimension Masse pro Volumen sondern in der Einheit ppm(v) (parts-per-million by volume) angegeben. Streng genommen sind dies die Einheiten für einen Molenbruch, der das Verhältnis des Molvolumens  $V_{mS}$  eines in der Luft vorhandenen Substanz S zum Molvolumen  $V_{mL}$  der Luft in Abhängigkeit von der gerade herrschenden Temperatur und dem gerade herrschenden Druck wiedergibt:

$$\text{"Konzentration" einer Substanz S in ppm(v)} = \frac{V_{mS}}{V_{mL}} * 10^6$$

Gemäß Gleichung 9 würde sich daraus für die Bilanz die unanschauliche Einheit  $\text{ppm(v)} * \text{m}^3$  mit zum Teil sehr großen Zahlenwerten ( $>10^{10}$ ) ergeben. Um zu einem anschaulicheren Maß zu gelangen, werden alle integralen Konzentrationen und Bilanzanteile mit dem jeweiligen Integrationsvolumen normiert. Daraus resultieren volumengemittelte Konzentrationen und Bilanzanteile, die in der Regel in ppb angegeben werden ( $\text{ppb} = \text{parts-per-billion} = \text{ppm} * 10^3$ , der Zusatz (v) für "by volume" wird aus Vereinfachungsgründen weggelassen). Obwohl also immer mittlere Konzentrationen gemeint sind, wird im Nachfolgenden bei der Darstellung auch häufig von Massen bzw. Massenbilanzanteilen gesprochen.

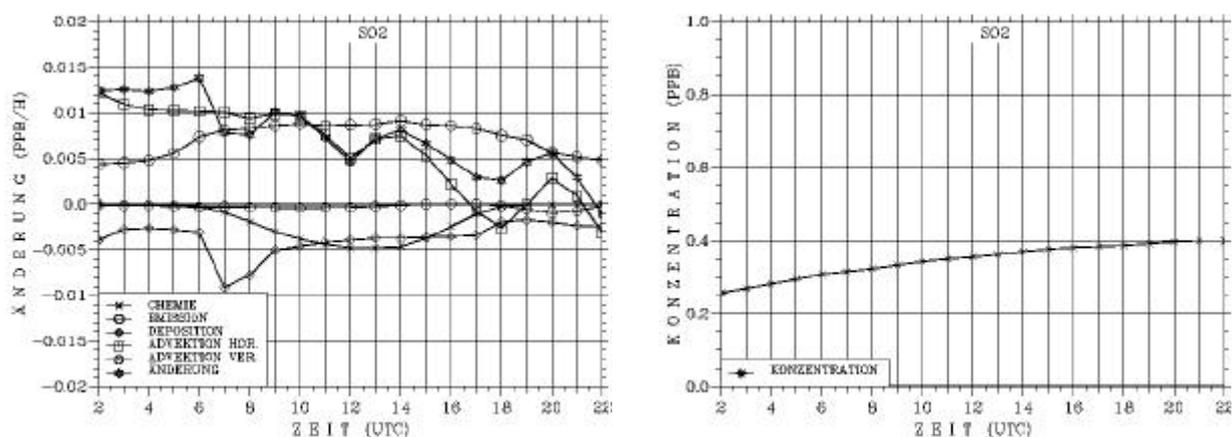
### 4.1 Massenbilanzanalysen für ganz Baden-Württemberg

#### 4.1.1 Vertikale Erstreckung bis zur Modellobergrenze

Zunächst wird das gesamte dreidimensionale Modellgebiet als Integrationsvolumen zur Berechnung der Massenbilanzen aller in DRAIS prognostisch behandelten 41 Spezies betrachtet, d.h. das Volumen erstreckt sich vertikal vom Erdboden bis in 8000m Höhe über NN. Bei einer horizontalen Ausdehnung des Modellgebietes von  $260\text{km} * 240\text{km}$  ergibt sich eine Größe des Volumens von etwa  $5.04 * 10^5 \text{km}^3$ .

#### 4.1.1.1 Analyse von SO<sub>2</sub>

Als erstes Beispiel wird die Massenbilanz von SO<sub>2</sub> analysiert, einem typischen Vertreter der Spezies, die emittiert werden und die der Deposition unterliegen. Schwefeldioxid wird i.a. als quasi inertes Gas angesehen, das vor allem Transport- und Depositionsvorgängen unterliegt. SO<sub>2</sub> Immissionen sind aufgrund von Entschwefelungsprozessen der Emissionen in den letzten Jahren in der Bundesrepublik deutlich rückläufig, so daß in den meisten Bundesländern der sogenannte „Wintersmog“ durch hohe SO<sub>2</sub> und Staubbelastungen der Vergangenheit angehört. Nur Gebiete in den neuen Bundesländern sind aufgrund grenzüberschreitender Ferntransporte aus den östlichen Nachbarstaaten zum Teil noch stärker durch SO<sub>2</sub> belastet (DRÜEKE, 1998; FELDMANN et al., 1996). Am Beispiel von SO<sub>2</sub> sollen zunächst die verschiedenen Darstellungsarten der Ergebnisse der Massenbilanzrechnungen erklärt werden.



**Abbildung 4.1: Tagesgänge der stündlichen Änderungen der Massenbilanzkomponenten (links) und der mittleren Konzentration von SO<sub>2</sub> (rechts)**

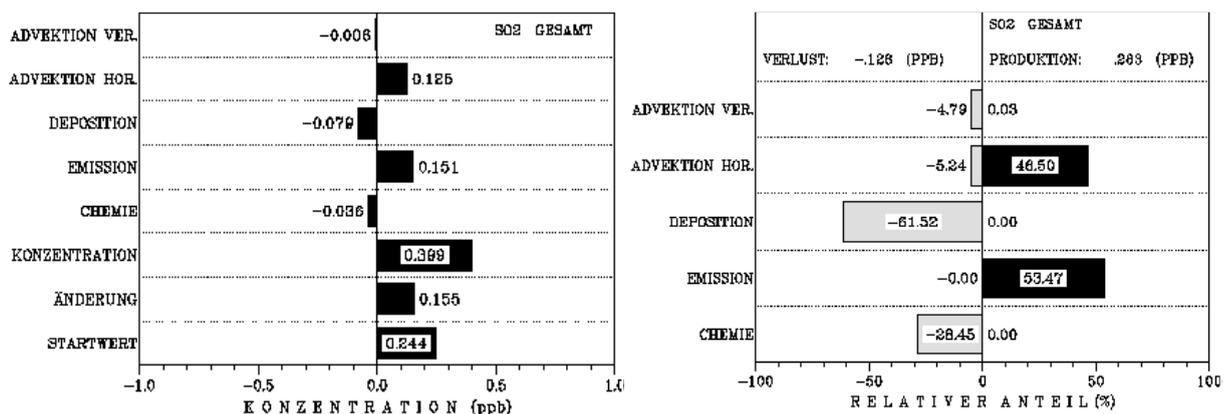
Der linke Teil von Abbildung 4.1 zeigt die zeitlichen Variationen der Gesamtänderung der SO<sub>2</sub>-Konzentration sowie der verschiedenen Prozesse, die zur Gesamtbilanz beitragen. Jede Kurve für sich stellt eine stündliche Konzentrationsänderung in Abhängigkeit von der Tageszeit dar, d.h. die Zahlenwerte zur Stunde *i* geben den Wert der Änderung an, der sich von Stunde *i*-1 bis Stunde *i* ergibt. Zur Stunde *i* errechnet sich die Gesamtänderung der Konzentration aus der Summe der Änderungen durch Emission, chemische Umwandlungen, horizontale und vertikale advective Flüsse sowie durch Deposition. Die Beiträge durch die turbulenten Flüsse durch die Begrenzungsflächen des Volumens sind in Abbildung 4.1 nicht aufgeführt, da sie aufgrund der Randbedingungen für die Modellrechnung verschwinden. Diese besagen, daß an den seitlichen Rändern und am Oberrand des Modellgebietes die Konzentrationsgradienten senkrecht zu den Rändern Null sind. Dadurch verschwindet in Gleichung 9

der zweite Term auf der rechten Seite bis auf den Anteil, der die Deposition enthält. Dies ist aber nur gültig, wenn das gesamte Modellgebiet als Integrationsvolumen dient, bei der Behandlung von Teilvolumina liefern auch die turbulenten Flüsse Beiträge zur Massenbilanz.

In Darstellungen wie Abbildung 4.1 sind die Änderungen durch chemische Prozesse sowie durch advective und turbulente Flüsse jeweils als Nettoänderungen zu verstehen. Diese Prozesse tragen sowohl zur Produktion als auch zum Abbau von Masse bei (siehe auch Abbildung 1.1). Somit bedeutet z.B. ein positiver Wert der horizontalen Advektion zur Stunde  $i$ , daß zwischen den Stunden  $i-1$  und  $i$  mehr Masse eines Stoffes über die seitlichen Flächen des Volumens in das Gebiet hineintransportiert wird als heraus. Analoge Folgerungen gelten auch für die vertikale Advektion und die Chemie. Im Fall von  $\text{SO}_2$  bedeutet das, daß zu jeder Stunde des Tages die Änderung der Masse durch chemische Prozesse negativ ist. Bei den advectiven und auch bei vertikalen turbulenten Flüssen ist allerdings eine Aufschlüsselung nach den Beiträgen der Flüsse über die einzelnen Begrenzungsflächen möglich. Bei der chemischen Umwandlung bleibt es dagegen bei der Nettoaussage, daß Masse von einer Stunde zur anderen erzeugt bzw. abgebaut wird. Eine Detailanalyse wie z.B. bei SCHWARTZ (1997), die untersucht, welche chemischen Reaktionen mit welchem Anteil an der Massenproduktion bzw. am Massenverlust einer Spezies beteiligt sind, wurde nicht durchgeführt.

Aus Abbildung 4.1 ist zu ersehen, daß im ganzen Modellgebiet die Konzentrationsänderungen von  $\text{SO}_2$  durch die Emissionen, die horizontalen advectiven Flüsse, die chemische Umwandlung und durch die Deposition geprägt sind. Bis 05:00 UTC ist die Zunahme von Masse nahezu konstant, zwischen 05:00 UTC und 06:00 UTC verstärkt sie sich, was im wesentlichen auf die Änderung durch die Emissionen zurückgeht, da die Nettozunahme durch horizontale Advektion und der Verlust durch Deposition sich im Vergleich zur Stunde vorher nur wenig ändern. Der negative Beitrag der Chemie zwischen 05:00 UTC und 06:00 UTC ist noch vernachlässigbar. In der darauffolgenden Stunde nimmt die Deposition stark zu. Die Massenänderung ist zwar immer noch positiv, da die positiven Beiträge der Advektion und der Emission die Verluste mehr als aufwiegen, aber sie ist deutlich geringer als zuvor. Die Ursache für den Anstieg des negativen Beitrags durch die Deposition ist eine kurzzeitige Erhöhung der Depositionsgeschwindigkeit von  $\text{SO}_2$  aufgrund von Taubildung auf den Oberflächen. Feuchtigkeit begünstigt wegen der Wasserlöslichkeit von  $\text{SO}_2$  dessen Ablagerung (WESELEY, 1989; ERISMAN, 1994). Diese durch Tau benetzten Flächen trocknen im Laufe des Vormittag wieder ab, so daß die Depositionsgeschwindigkeit und damit der negative Beitrag der Ablagerung von  $\text{SO}_2$  wieder geringer wird. Zwischen 09:00 UTC und 14:00 UTC wird die Gesamtänderung der Masse fast ausschließlich durch den Nettobeitrag der horizontalen Flüsse bestimmt. Die Emissionen werden in dieser Zeit durch

die Verluste durch Deposition und chemische Umwandlung kompensiert. Zwischen 14:00 UTC und 18:00 UTC übernimmt die Emission die dominierende Rolle in der SO<sub>2</sub> Bilanz. Wegen der Umstellung der Strömungsverhältnisse am Nachmittag des 16.09.92 gehen die positiven Massenbilanzänderungen durch die horizontalen Flüsse zurück, zwischen 16:00 UTC und 18:00 UTC geht sogar Masse durch advective Prozesse verloren, so daß die Zunahme der Gesamtmasse um 18:00 UTC am geringsten ist. Am Abend erfolgt zunächst wieder ein stärkerer Anstieg der SO<sub>2</sub> Konzentration aufgrund positiver Beiträge durch Advektion. Diese werden aber zwischen 21:00 UTC und 22:00 UTC negativ, so daß insgesamt die SO<sub>2</sub> Konzentration am Ende des Untersuchungszeitraumes geringfügig zurückgeht, da die Verluste durch Deposition und Advektion den Zuwachs durch Emission leicht überkompensieren. Der Massenverlust von SO<sub>2</sub> durch chemische Reaktion ist in der Mittagszeit am stärksten. In den Nachtstunden ist der Beitrag der Chemie verschwindend gering. Der tageszeitliche Verlauf der negativen Massenänderungen von SO<sub>2</sub> durch chemische Umwandlungen ist eng an den Tagesgang der Konzentration des Hydroxylradikals OH gebunden, da die Abbaureaktion von SO<sub>2</sub> mit OH der einzige chemische Prozeß ist, dem SO<sub>2</sub> im RADM2 Gasphasenmechanismus unterliegt. Die OH Konzentration ist in der Nacht verschwindend klein. Das Maximum findet man in der Mittagszeit, da die Produktion des OH-Radikals in der Troposphäre durch die Photolyse von Ozon eingeleitet wird (WARNECK, 1975; FABIAN, 1984).



**Abbildung 4.2: Zeitintegrierte SO<sub>2</sub> Bilanz für das gesamte Volumen über Baden-Württemberg (links) und relative Anteile der Bilanzkomponenten an der Produktion und dem Abbau von SO<sub>2</sub> (rechts)**

Bis auf die letzte Stunde des betrachteten Zeitraums erfährt die mittlere SO<sub>2</sub> Konzentration den ganzen Tag über eine Zunahme (Abbildung 4.1, rechts). Sie erhöht sich von 0.24 ppb um etwa 0.16 ppb auf 0.4 ppb (Abbildung 4.2, links). In Abbildung 4.2 sind neben der mittleren SO<sub>2</sub> Konzentration zu Beginn des Tages (Startwert), der zeitintegrierten Gesamtänderung und der mittleren Konzentration am

Ende des Zeitraums auch die zeitintegrierten Anteile der verschiedenen Massenbilanzkomponenten an der Gesamtänderung quantifiziert. Zahlenmäßig macht die Emission den Hauptanteil an der Konzentrationsänderung von SO<sub>2</sub> aus, da der zeitintegrierte Zuwachs durch horizontale Advektion durch Verluste aufgrund von Deposition und chemische Umwandlung nahezu wieder ausgeglichen wird. Über den ganzen Tag betrachtet, ist die Deposition der dominante Prozeß, durch den SO<sub>2</sub> abgebaut wird. Der Beitrag der Chemie als reiner Verlustterm ist um mehr als ein Faktor 2 geringer. Schlüsselt man die Gesamtänderung der SO<sub>2</sub> Konzentration nach Produktion und Verlust auf (Abbildung 4.2, rechts), dann wird deutlich, daß die Emission mit ca. 53.5% die dominierende Komponente auf der Produktionsseite ist. Die horizontale Advektion trägt mit 46.5% (=0.13ppb) bei, ihr Anteil ist also nur um etwa 12.8% geringer als der der Emission. Auf der Verlustseite ist die Deposition mit 61.5% dominant, während der Anteil der Chemie mit ca. 28.5% deutlich kleiner ist. Die restlichen 10% verteilen sich auf die advektiven Flüsse mit einem leichten Übergewicht der horizontalen Advektion. Der zeitintegrierte absolute Anteil der horizontalen Flüsse am Verlust beträgt 0.007 ppb ( = 7 ppt; ppt = parts-per-trillion). Er ergibt sich aus den negativen Beiträgen zur Konzentrationsänderung am frühen und späteren Abend (Abbildung 4.1).

#### 4.1.1.2 Ozonanalyse

Ozon (O<sub>3</sub>) ist eine Substanz, die nicht emittiert, sondern aus Primärsubstanzen gebildet wird. Diese Primärstoffe sind hauptsächlich Stickstoffoxide (NO<sub>x</sub>), die bei der Verbrennung von fossilen Brennstoffen entstehen, sowie die flüchtigen Kohlenwasserstoffe (VOC). Es ist eine der wichtigsten Sekundärspezies, da es sowohl für den Menschen als auch für Pflanzen in hohen Dosen (Dosis =  $\int C dt$ ) schädigend wirkt. Außerdem ist Ozon ein wichtiges Treibhausgas. Erhöhte Konzentrationen treten verstärkt bei hoher Sonneneinstrahlung durch photochemische Bildung auf (FINLAYSON-PITTS and PITTS, 1986). Dabei wird NO<sub>2</sub> durch das Sonnenlicht in NO und O-Atome gespalten. Letztere reagieren rasch mit den Sauerstoffmolekülen in der Luft unter Bildung von Ozon. NO<sub>2</sub> ist daher der Vorläufer für die Ozonbildung in der Troposphäre. Das Stickstoffmonoxid NO kann aber auch mit O<sub>3</sub> zu NO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> reagieren (Titration). SCHWARTZ (1987) hat in ihrer Detailanalyse alle Prozesse, die im RADM2 Mechanismus zur Ozonchemie beitragen, analysiert und gezeigt, daß die Photolyse von NO<sub>2</sub> die dominierende Quelle und die Titration die wichtigste Senke von Ozon ist. Zusammen bilden die drei Reaktionen ein photochemisches Gleichgewicht, das von der Intensität der Sonnenstrahlung abhängt. Dieser photostationäre Zustand allein kann aber die erhöhten Ozonkonzentrationen, die in einer Photosmogsituation beobachtet werden, nicht erklären. Hier spielt die Oxidation der VOC eine wichtige Rolle (STAEHLIN und DOMMEN, 1994). Vereinfacht dargestellt entstehen dabei durch die Reaktion der in die Luft emittierten VOC mit OH Peroxyradikale.

Befinden sich auch Stickoxide in der Atmosphäre tragen diese dazu bei, NO in NO<sub>2</sub> umzuwandeln, das dann wieder Ozon bildet. Dieser Prozeß erfolgt ohne Abbau von Ozon, so daß die Konzentrationen vom photochemischen Gleichgewicht abweichen.

Zu Beginn des 16.09.1992 beträgt die mittlere Konzentration des Ozons im gesamten Modellgebiet 46.4 ppb (Abbildung 4.4, links). Am Ende hat sie im Vergleich zum Startwert geringfügig um ca. 0.3 ppb auf 46.1 ppb abgenommen. Die mittlere Konzentration zeigt einen deutlichen Tagesgang mit einem Minimum um 07:00 UTC und einem Maximum um 16:00 UTC (Abbildung 4.3, rechts).

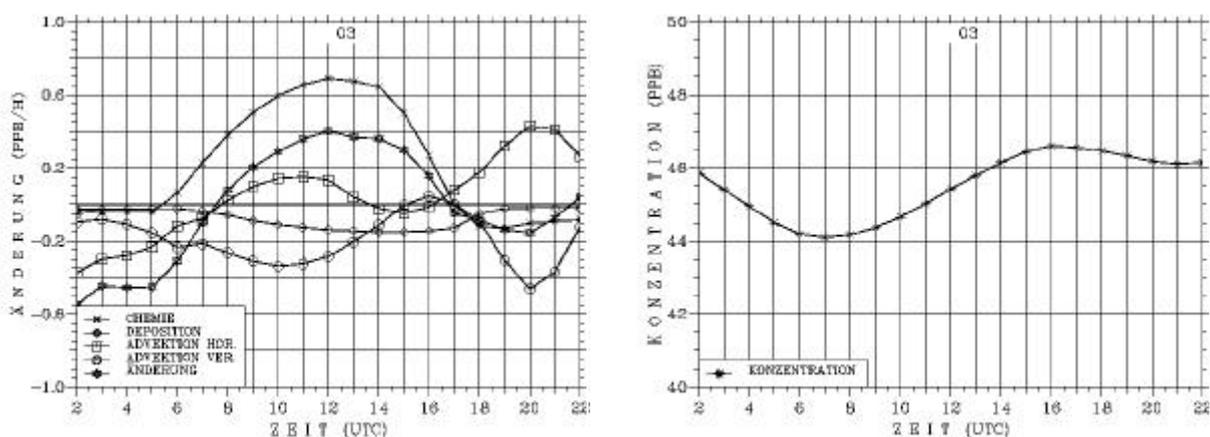


Abbildung 4.3: Tagesgänge der stündlichen Änderungen der Massenbilanzkomponenten (links) und der mittleren Konzentration von O<sub>3</sub> (rechts)

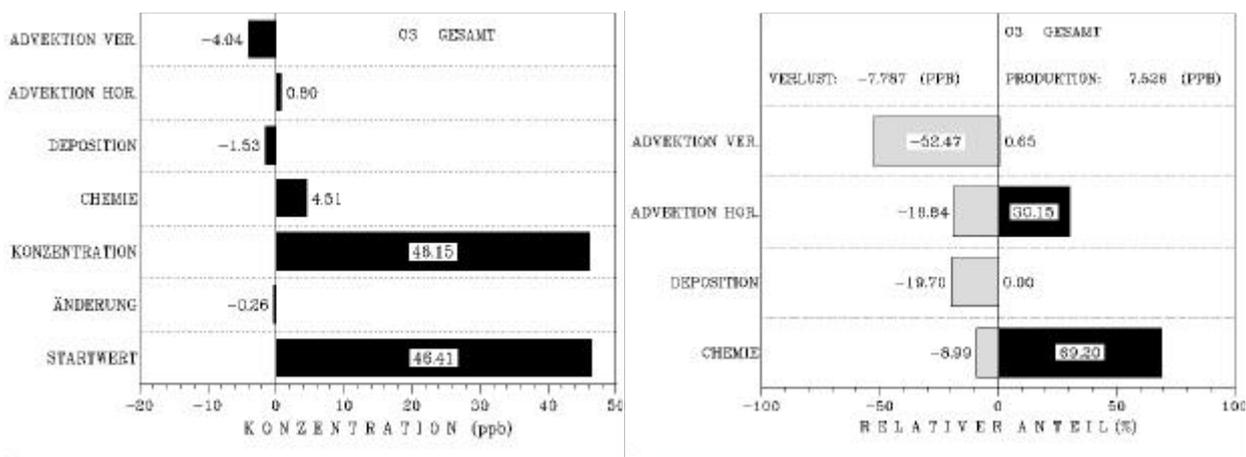
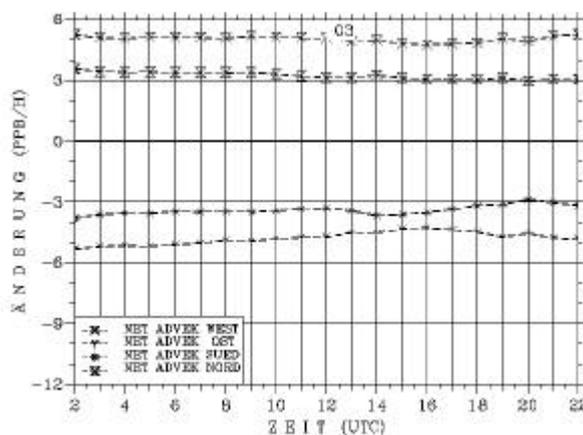


Abbildung 4.4: Zeitintegrierte O<sub>3</sub> Bilanz für das gesamte Volumen über Baden-Württemberg (links) und relative Anteile der Bilanzkomponenten an der Produktion und dem Abbau von O<sub>3</sub> (rechts)

Der Unterschied zwischen den beiden Extrema beträgt ca. 2.5 ppb. Dieser Anstieg der Konzentration erfolgt im wesentlichen durch chemische Prozesse, die zwischen 05:00 UTC und 16:00 UTC zu einer positiven Massenänderung des Ozons beitragen. Insgesamt wurden am 16.09.1992 im ganzen Untersuchungsgebiet 5.2 ppb Ozon chemisch erzeugt. Das sind 69.2% der gesamten Produktion (Abbildung 4.4, rechts). Damit spielen die chemischen Prozesse die dominierende Rolle in der Ozonproduktion. Abgebaut werden dagegen nur 0.7 ppb (= 9% des Gesamtverlustes) und zwar nur vor Sonnenaufgang und nach Sonnenuntergang. Die Nettozunahme der Ozonkonzentration beträgt somit 4.5 ppb (Abbildung 4.4, links). Damit sind die chemischen Umwandlungen die wichtigste Quelle von Ozon im Modellgebiet als Ganzes. Die dominierende Senke des Ozons ist der nach oben gerichtete Vertikaltransport über die Obergrenze des Modellgebietes in 8000m Höhe über NN. Er macht mit ca. 4.1 ppb 52.5% des Gesamtverlustes aus und ist nur wenig kleiner als die Nettozunahme durch chemische Prozesse. Integriert über den ganzen Tag trägt die horizontale Advektion nur mit 0.8 ppb positiv zur Ozonbilanz bei (Abbildung 4.4, links). Die Ozonmengen, die über die einzelnen Seitenflächen transportiert werden, sind dagegen sehr hoch (Abbildung 4.5). Die Masse, die insgesamt in das Gebiet hineintransportiert wird, entspricht einer Konzentration von 173.3 ppb. Der Transport über den Westrand trägt dazu mit 105.6 ppb bei, der über den Nordrand mit 67.7 ppb. Demgegenüber steht ein Ausströmen über den Ostrand von 100.7 ppb und über den Westrand von 71.9 ppb. Der Anteil der horizontalen Flüsse zur Gesamtproduktion beträgt ca. 30.2% (= 2.3 ppb, Abbildung 4.4, rechts)



**Abbildung 4.5: Tagesgänge der stündlichen Nettoänderungen von O<sub>3</sub> durch horizontale Flüsse über die seitlichen Ränder des Modellgebietes**  
entgegenwirkt.

Diese transportbedingte Zunahme erfolgt am Vormittag und insbesondere am Abend (Abbildung 4.3). Vornehmlich in den Morgenstunden wird mehr Ozon aus dem Gebiet heraus transportiert als hereinkommt. Mit 18.8% ist der Anteil des Transports am Gesamtverlust von Ozon etwa doppelt so hoch wie der der chemischen Prozesse (Abbildung 4.4, rechts). Nur wenig größer ist der Verlust durch die Deposition, die sich insbesondere am Tag bemerkbar macht und zusammen mit dem Vertikaltransport den positiven Massenänderungen durch chemische Prozesse

### 4.1.1.3 PAN-Analyse

PAN (Peroxyacetylnitrat) ist wie Ozon ein typisches Oxidationsprodukt. Es ist eines der instabilsten und reaktivsten Substanzen, die im photochemischen Smog vorkommen (FABIAN, 1984). Es gilt als giftig und hat Reizwirkungen auf die Augen und die Atemwege. Es entsteht durch die Reaktion zwischen  $\text{NO}_2$  und einem organischen Zwischenprodukt, dem Acetylperoxiradikal  $\text{ACO}_3$  (siehe Tabelle 1.1). Der chemische Abbau erfolgt zum einen durch Reaktion mit OH, zum anderen zerfällt es wieder in  $\text{NO}_2$  und  $\text{ACO}_3$ , wobei die Reaktionskonstante aber klein ist.

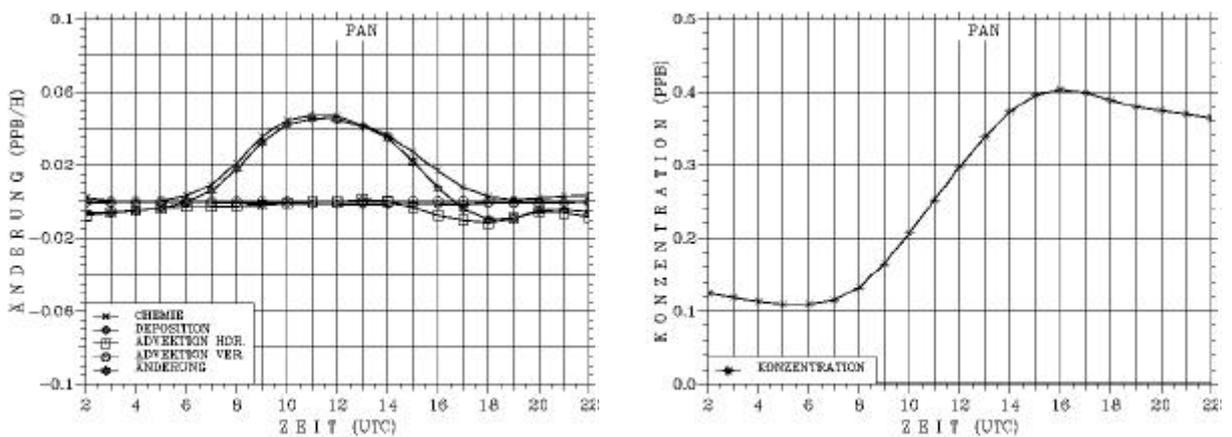


Abbildung 4.6: Tagesgänge der stündlichen Änderungen der Massenbilanzkomponenten (links) und der mittleren Konzentration von PAN (rechts)

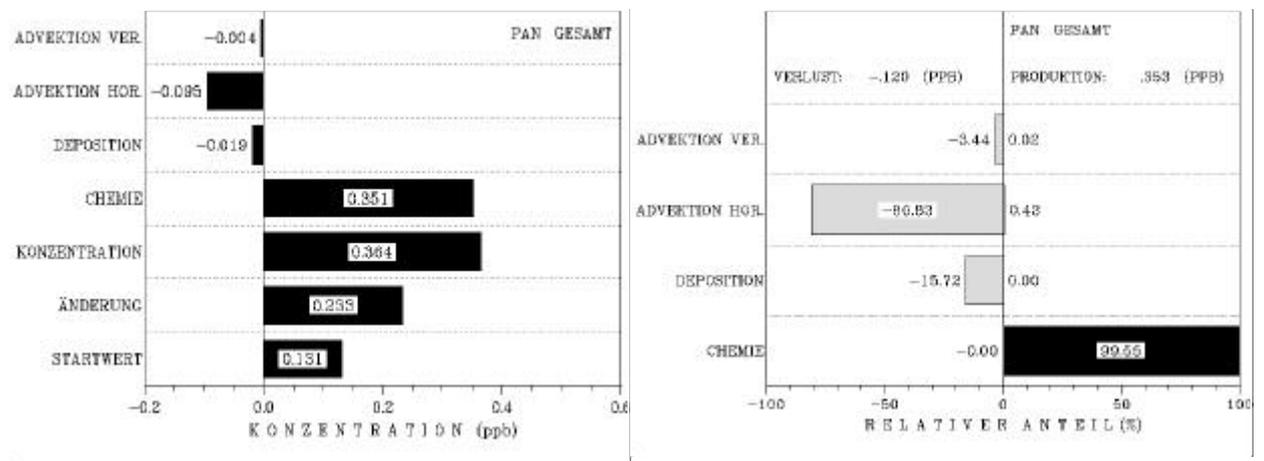


Abbildung 4.7: Zeitintegrierte PAN Bilanz für das gesamte Volumen über Baden-Württemberg (links) und relative Anteile der Bilanzkomponenten an der Produktion und dem Abbau von PAN (rechts)

Das Verhalten von PAN unterscheidet sich deutlich von dem des Ozons. Im Laufe des Tages steigt seine mittlere Konzentration von 0.13 ppb um 0.23 ppb auf 0.36 ppb (Abbildung 4.6, rechts; Abbildung 4.7, links).

Der Anstieg beginnt nach Sonnenaufgang mit der chemischen Produktion von PAN (Abbildung 4.6). Diese hat Mittags ihr Maximum und dauert bis Sonnenuntergang an. Allerdings wird die Zunahme durch chemische Produktion ab 14:00 UTC abgeschwächt, da das produzierte PAN durch horizontale Flüsse aus dem Gebiet heraustransportiert wird. Ab 16:00 UTC ist dieser Verlust sogar stärker als die zurückgehende chemische Produktion, so daß die Massenänderung negativ wird und somit die Konzentration wieder abnimmt. PAN wird nahezu zu 100% chemisch produziert (Abbildung 4.7, rechts). Die erwähnte Verlustreaktion mit OH, die nur tagsüber ablaufen kann, spielt dagegen kaum eine Rolle. Der Abbau von Masse im Gebiet erfolgt hauptsächlich durch die horizontalen Flüsse, die 80.8% der Gesamtverlustes ausmachen.

#### **4.1.1.4 Stickoxidbilanz**

Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>) gehören ebenso wie das SO<sub>2</sub> zu der Gruppe von Spezies, die sowohl emittiert als auch deponiert werden (siehe Kapitel 1). Sie werden häufig als Gruppe der Stickoxide (NO<sub>x</sub> = NO + NO<sub>2</sub>) zusammengefaßt. Wie bereits bei der Ozonanalyse im Abschnitt 4.1.1.2 erwähnt, gehören sie zu den Primärstoffen, die für die Entstehung des photochemischen Smogs verantwortlich sind.

In Abbildung 4.8 sind für NO<sub>x</sub>, NO und NO<sub>2</sub> die Tagesgänge der stündlichen Konzentrationsänderungen durch die relevanten Massenbilanzanteile sowie der stündlichen Gesamtänderungen der Konzentrationen dargestellt. Die Gesamtänderung der NO<sub>x</sub> Konzentration wird hauptsächlich durch die Emissionen und chemische Prozesse bewirkt. Morgens überwiegt die Massenzunahme durch die Emissionen. Zu mehr als 90% sind dies Freisetzungen von NO. Aber bereits ab 07:00 UTC geht dieser Massenzuwachs zurück. Das ist bedingt durch chemischen Abbau des NO, das mit Ozon reagiert, dessen Konzentration am Vormittag ansteigt (Abbildung 4.3). Bis zur Mittagszeit ist dieser Verlust so stark, daß die Gesamtmasse des Stickoxids sogar leicht zurückgeht. Anschließend nimmt sie wieder zu. Um das zu verstehen, müssen NO und NO<sub>2</sub> getrennt betrachtet werden (Abbildung 4.8). Beim NO stehen den positiven Beiträgen der Emissionen ausgeprägte Verluste durch chemische Reaktionen gegenüber, die in ihrer Summe zu einer Abnahme der NO Konzentration zwischen 09:00 UTC und 18:00 UTC führen. Das NO<sub>2</sub> dagegen erfährt ab 12:00 UTC eine starke Zunahme seiner Masse durch die Titration von Ozon, durch die NO<sub>2</sub> zurückgebildet wird. Das

bedeutet für  $\text{NO}_x$ , daß sich der Massenverlust durch chemische Prozesse abschwächt und die Emissionen wieder zu einem Anstieg der Gesamtmasse führen. Der negative Anteil der  $\text{NO}_x$ -Chemie ist zwischen 17:00 UTC und 18:00 UTC am geringsten. Zu dieser Zeit kompensieren sich die Beiträge der chemischen Umwandlungen von NO und  $\text{NO}_2$  nahezu, mit einem leichten Übergewicht des negativen Beitrags des NO.

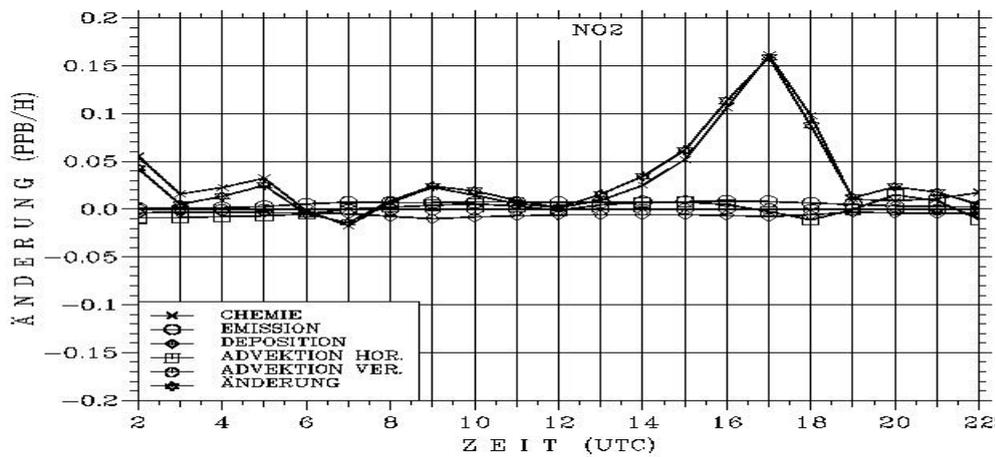
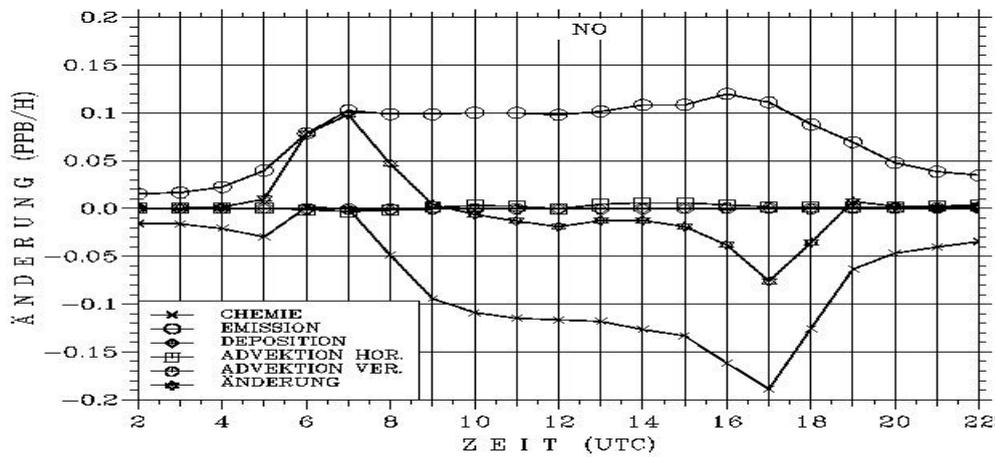
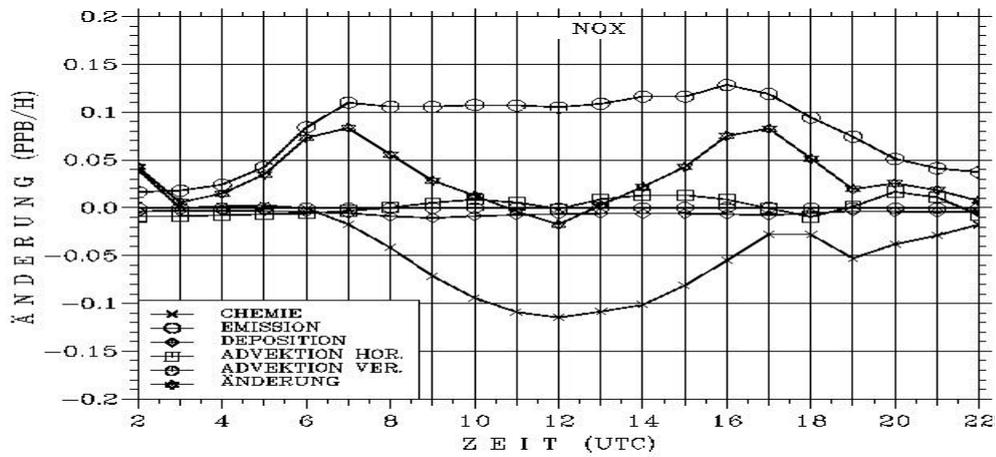


Abbildung 4.8: Tagesgänge der stündlichen Änderungen der Massenbilanzkomponenten NO<sub>x</sub> (oben), NO (Mitte) und NO<sub>2</sub> (unten)

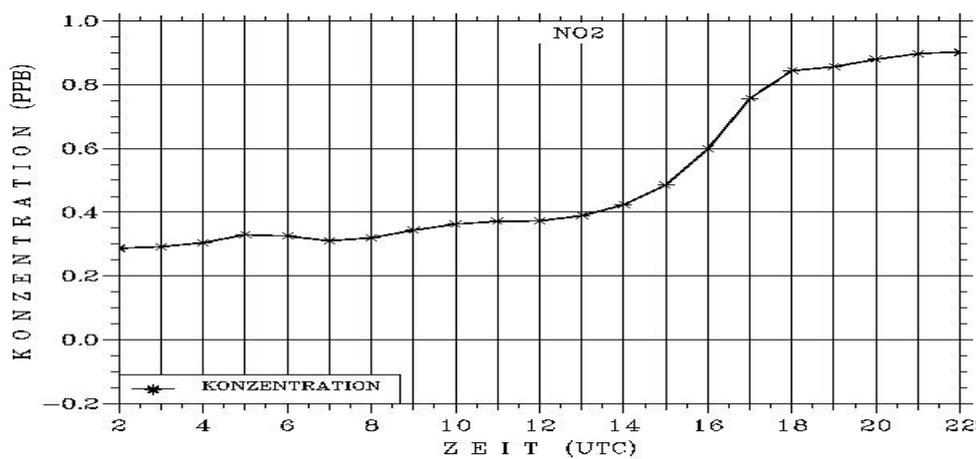
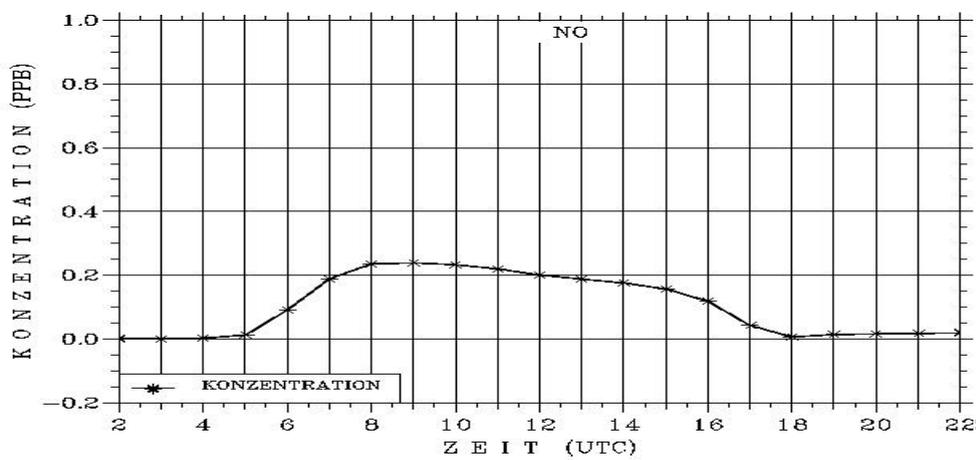
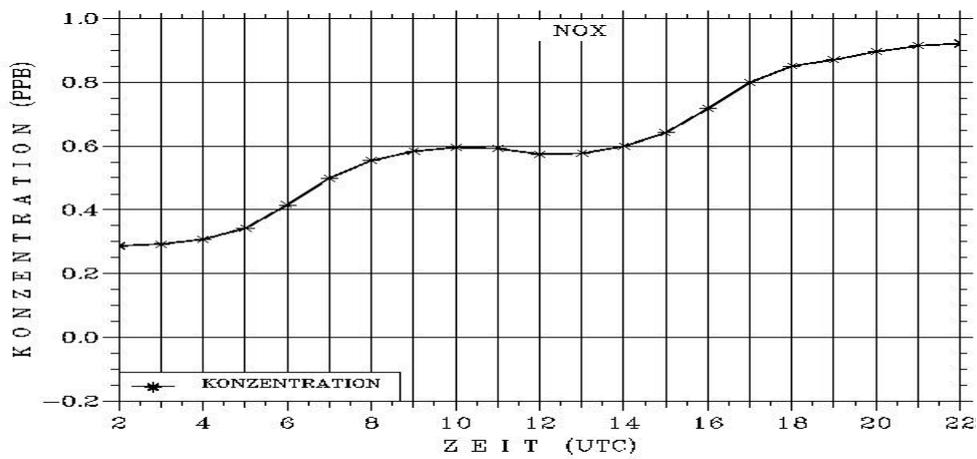
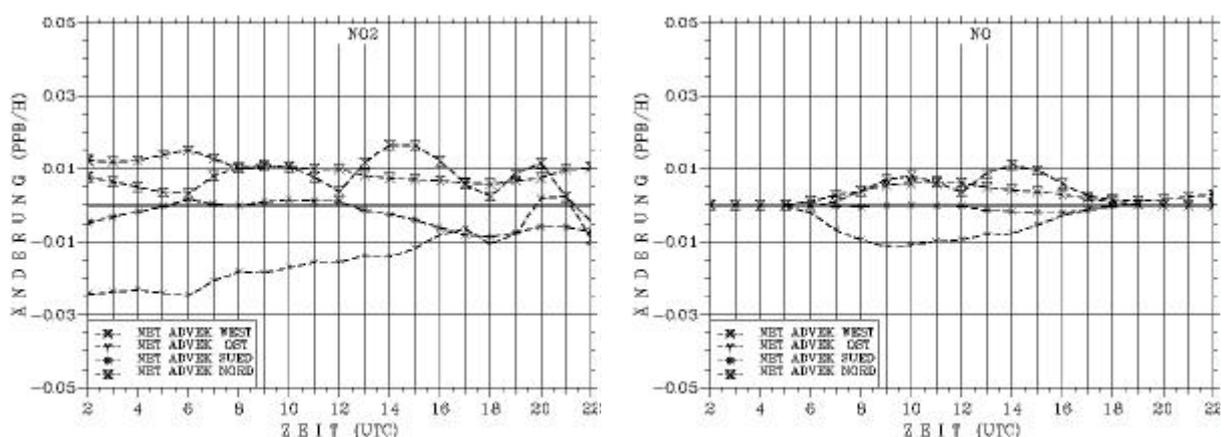


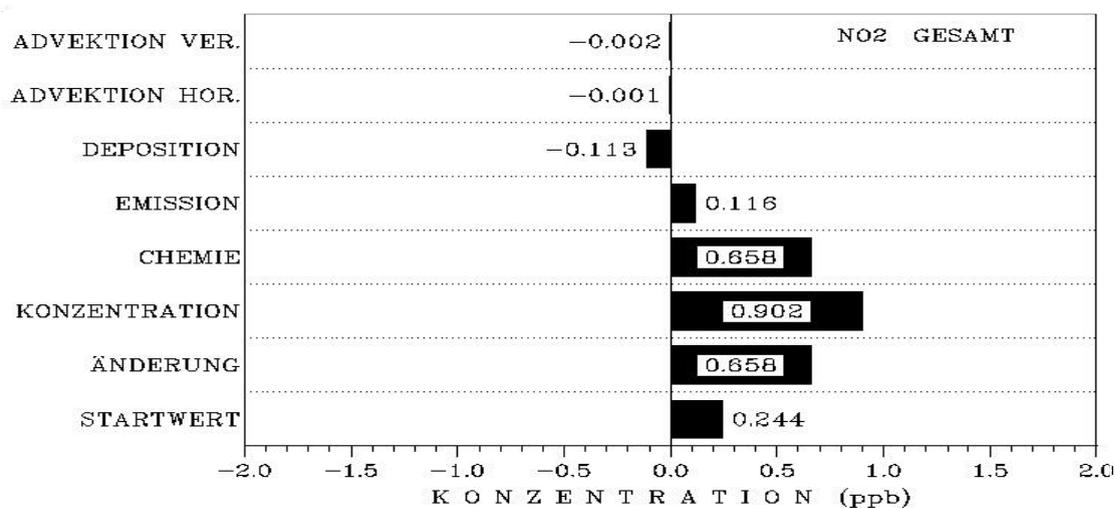
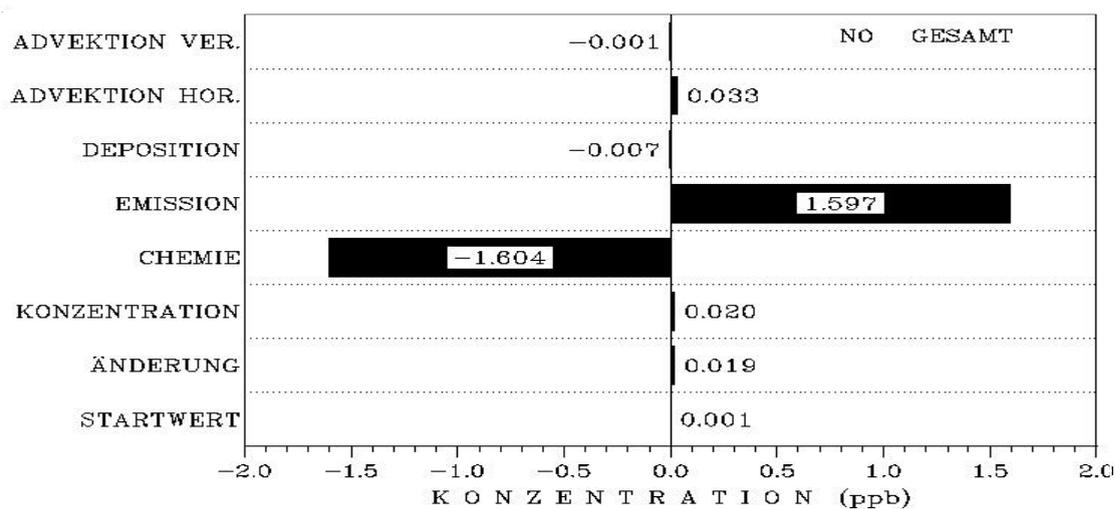
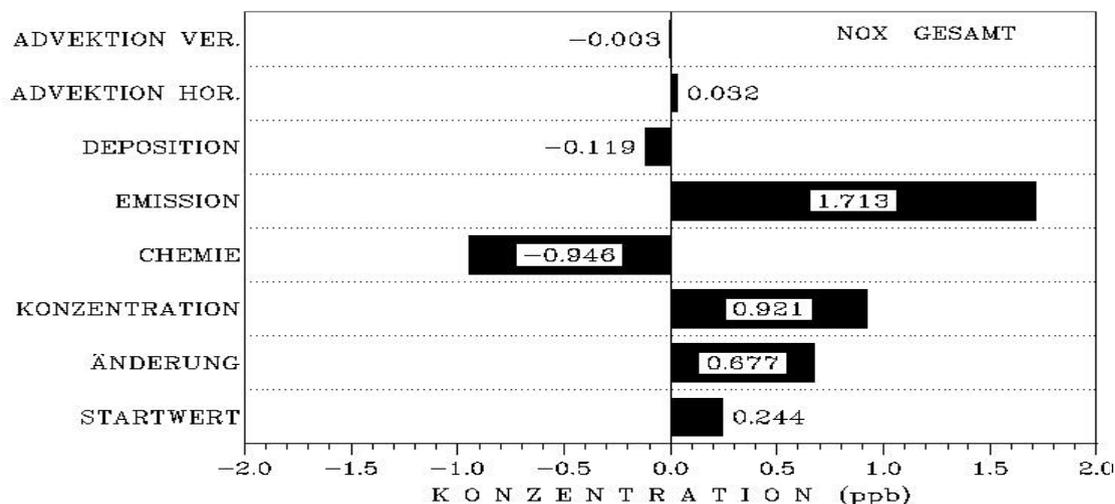
Abbildung 4.9: Tagesgänge der mittleren Konzentrationen von NO<sub>x</sub> (oben), NO (Mitte) und NO<sub>2</sub> (unten)

Aus den stündlichen Konzentrationsänderungen durch chemische Umwandlung lassen sich die wesentlichen chemischen Reaktionen nachvollziehen, denen die Stickoxide unterliegen (Abbildung 4.8). In den frühen Morgenstunden wird NO durch die Reaktion mit Ozon abgebaut. Dadurch entsteht NO<sub>2</sub> und dessen Masse nimmt zu, während sich die Masse des NO nur geringfügig ändert, da die Verluste durch die Chemie durch die Emission ausgeglichen werden. Um 05:00 UTC erreicht der chemisch bedingte Abbau von NO ein erstes Maximum, ebenso die chemische Produktion von NO<sub>2</sub>. Zur gleichen Zeit werden photolytische Prozesse aufgrund einsetzender Sonnenstrahlung wirksam. Die Sonnenstrahlung spaltet das NO<sub>2</sub> Molekül in ein Sauerstoffatom O<sup>3P</sup>, das sich im elektronischen Grundzustand befindet, und ein NO Molekül. Die Photolyse bedingt für die Zeit nach Sonnenaufgang, daß NO<sub>2</sub> chemisch abgebaut wird und auch seine Konzentration zurückgeht (Abbildung 4.9).

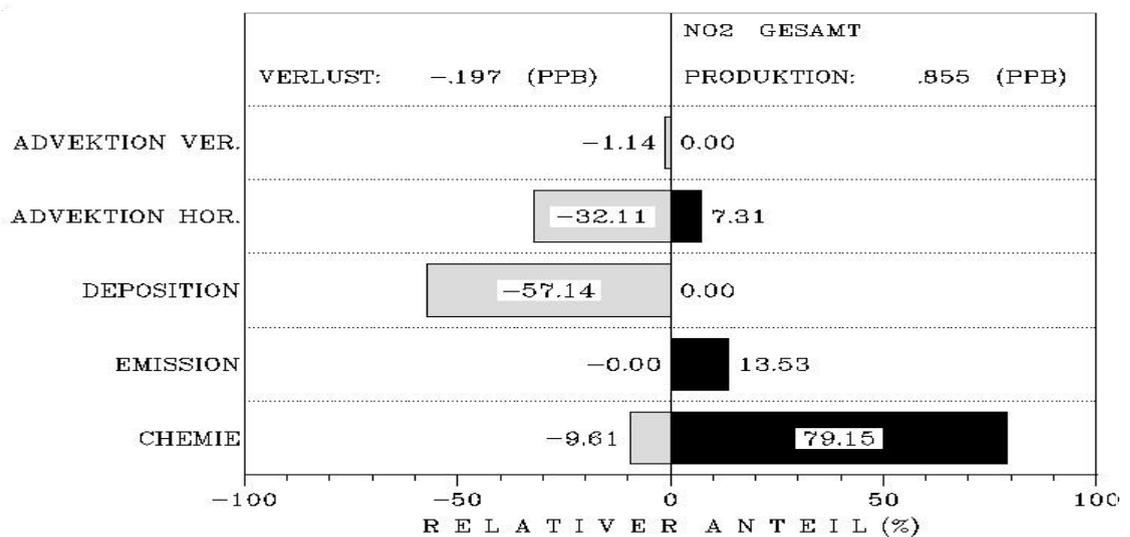
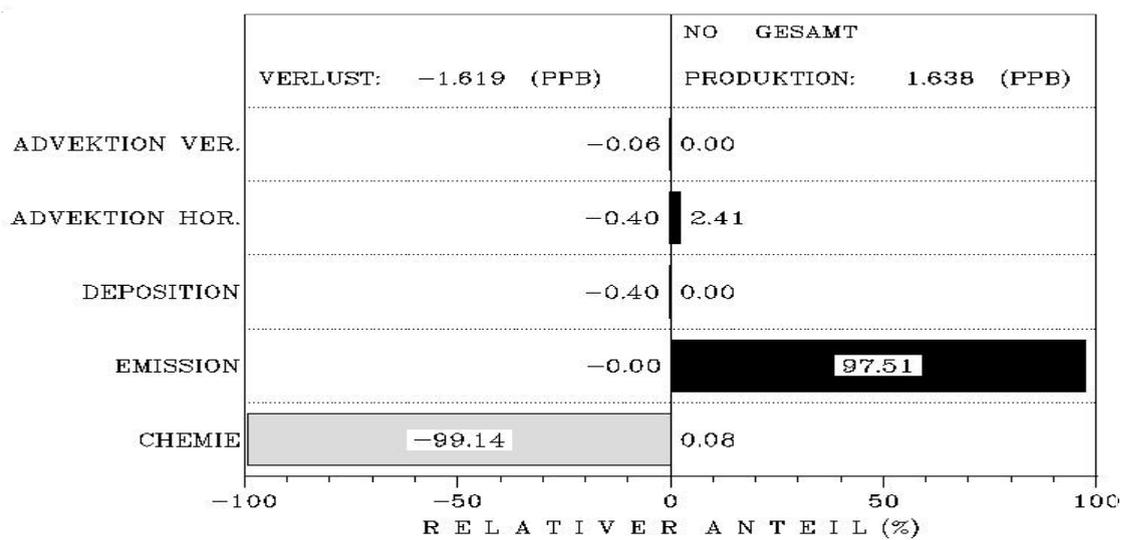
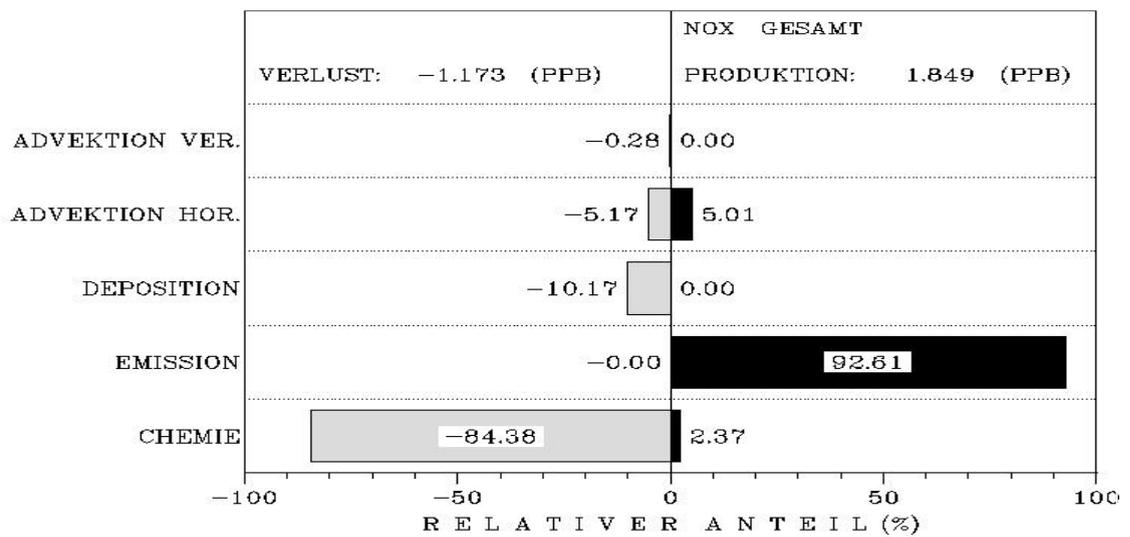


**Abbildung 4.10: Tagesgänge der stündlichen Nettoänderungen von NO<sub>2</sub> (links) und NO (rechts) durch horizontale Flüsse über die seitlichen Ränder des Modellgebietes**

Beim NO halten sich chemische Produktion durch die Photolyse von NO<sub>2</sub> und der chemische Abbau durch die Reaktion mit Ozon die Waage, so daß der Beitrag der Chemie zur Massenänderung auf Null zurückgeht. Um 07:00 UTC erreicht der positive Anteil der NO-Emission sein morgendliches Maximum und der Verlust von NO durch die Reaktion mit Ozon wird wieder stärker. Sofort nimmt die NO<sub>2</sub> Masse wieder zu (Abbildung 4.9). Ab 09:00 UTC wird diese Zunahme des NO<sub>2</sub> gebremst, da die Sonnenstrahlung mittlerweile so stark ist, daß sie durch Photolyse der Produktion entgegenwirken kann. Um 12:00 UTC gleichen sich chemische Erzeugung und Verlust von NO<sub>2</sub> aus. Anschließend überwiegt dann die chemische Produktion von NO<sub>2</sub> durch verstärkte Titration von Ozon. Das positive Maximum der Konzentrationsänderung tritt zwischen 16:00 UTC und 17:00 UTC auf, wenn NO Emission und Ozonkonzentration maximal sind. Zur gleichen Zeit ist der chemische Verlust von NO am größten und die Konzentrationen sinken auf ein abendliches Minimum (Abbildung 4.9).



**Abbildung 4.11: Zeitintegrierte Stickstoffoxidbilanz für das gesamte Volumen über Baden-Württemberg**



**Abbildung 4.12: Relative Anteile der Bilanzkomponenten an der Produktion und dem Abbau von NO<sub>x</sub> für das gesamte Volumen über Baden-Württemberg**

Ab 17:00 UTC schwächt sich die Zunahme der  $\text{NO}_2$  Konzentration deutlich ab. Nach 19:00 UTC bestimmen chemische Umwandlungen und erstmals spürbar die horizontalen Flüsse die  $\text{NO}_2$  Bilanz. Es wird zwar weiterhin  $\text{NO}_2$  durch Chemie erzeugt, aber zum ersten Mal liegt, wenn auch nur kurz, der Anteil der Advektion über dem der Chemie. Das liegt daran, daß zu dieser Zeit über drei der seitlichen Ränder ein Nettoeinströmen von  $\text{NO}_2$  in das Gebiet erfolgt (Abbildung 4.10). Nur am südlichen Rand strömt mehr Masse aus dem Gebiet heraus als hineintransportiert wird. Zum Ende des Zeitraumes haben sich die Verhältnisse umgekehrt. Nur über den Westrand erfolgt noch ein positiver Nettotransport. Daraus resultiert insgesamt ein transportbedingter Massenverlust von  $\text{NO}_2$ , der durch die chemische Produktion ausgeglichen wird. Ab 18:00 UTC erfolgt auch wieder ein leichter Anstieg der  $\text{NO}$  Konzentration. Bis 19:00 UTC geschieht das im wesentlichen durch die Emissionen. Nach 19:00 UTC kompensieren sich die Massenänderungen durch die Emission und durch chemische Umwandlung. Der nur sehr geringe Konzentrationsanstieg ist auch beim  $\text{NO}$  transportbedingt, da über den Nordrand  $\text{NO}$  in das Gebiet hineinkommt (Abbildung 4.10). An den übrigen Rändern gibt es keine Massenänderungen durch horizontale Advektion.

Die zeitintegrierten Massenbilanzgrößen von  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  sind in Abbildung 4.11 dargestellt. Aus ihnen wird ersichtlich, daß die Gruppe  $\text{NO}_x$  zu Beginn und am Ende des Tages im wesentlichen nur aus  $\text{NO}_2$  besteht. Der Anteil von  $\text{NO}$  am  $\text{NO}_x$  beträgt zum Schluß etwa 2.1%. Die integrale Erhöhung der Konzentration des Stickoxids erfolgt hauptsächlich durch die chemische Produktion von  $\text{NO}_2$ . Diese macht 79.2% oder 0.676 ppb der Gesamtproduktion von  $\text{NO}_2$  aus (Abbildung 4.12). Sie ist damit die dominante Quelle von Stickstoffdioxid. Auf der Verlustseite spielt die Chemie dagegen eine geringere Rolle. Etwa 9.6% oder 0.018 ppb des Gesamtverlustes sind chemischen Prozessen zuzuschreiben. Der wichtigste Abbaumechanismus von  $\text{NO}_2$  ist die Deposition, gefolgt vom horizontalen Transport. Die absoluten Anteile der advektiven Flüsse an der Produktion und am Verlust von  $\text{NO}_2$  heben sich nahezu auf. Der integrierte Nettobeitrag der Advektion an der  $\text{NO}_2$  Bilanz ist mit 1 ppt verschwindend gering. Die  $\text{NO}_x$  Emissionen bestehen zu 93.2% aus  $\text{NO}$  (Abbildung 4.11), die mit 97.5% bzw. 92.6% den dominierenden Anteil an der gesamten Produktion von  $\text{NO}$  bzw.  $\text{NO}_x$  ausmachen (Abbildung 4.12). Beim  $\text{NO}$  wird mehr Masse durch chemische Prozesse abgebaut als durch die Emissionen erzeugt wird. Der Anteil der Chemie am Massenverlust von  $\text{NO}$  beträgt insgesamt 99.1%. Demgegenüber sind die übrigen negativen Bilanzanteile zu vernachlässigen. Daß die  $\text{NO}$  Konzentration am Ende des Tages dennoch im Vergleich zum Startwert leicht angestiegen ist, liegt allein am kleinen Beitrag der horizontalen Advektion am Abend (Abbildung 4.10). In der  $\text{NO}_x$  Bilanz fällt der prozentuale Anteil der Chemie am Abbau von Masse wegen des hohen positiven Beitrags der

NO<sub>2</sub> Chemie mit 84.4% geringer aus als beim NO, er ist aber immer noch der dominierende.

#### 4.1.1.5 VOC-Analyse

Am Ende der Betrachtungen im ganzen Modellgebiet steht die Analyse von Kohlenwasserstoffen (VOC), die mit zu den Vorläufersubstanzen des Ozons gehören (FINLAYSON-PITTS und PITTS, 1986; SEINFELD, 1986; STAEHLIN und DOMMEN, 1994).

**Tabelle 4.1: Liste der zur Gruppe der emittierten VOC gehörenden Kohlenwasserstoffe**

Spezies	Kennung	P/L
<b>Alkane:</b>		
Äthan	ETH	L
Propan	HC3	L
höhere Alkane	HC8	L
<b>Alkene:</b>		
Äthen	OL2	L
mit terminaler Doppelbindung	OLT	L
mit interner Doppelbindung	OLI	L
Isopren	ISO	L
<b>Aromaten:</b>		
Toluol	TOL	L
Xylol	XYL	L
<b>Carbonyle:</b>		
Formaldehyd	HCHO	P/L
Acetaldehyd	ALD	P/L
Ketone	KET	P/L
<b>Organische Säuren:</b>		
Essigsäure	ORA2	P/L

mit:

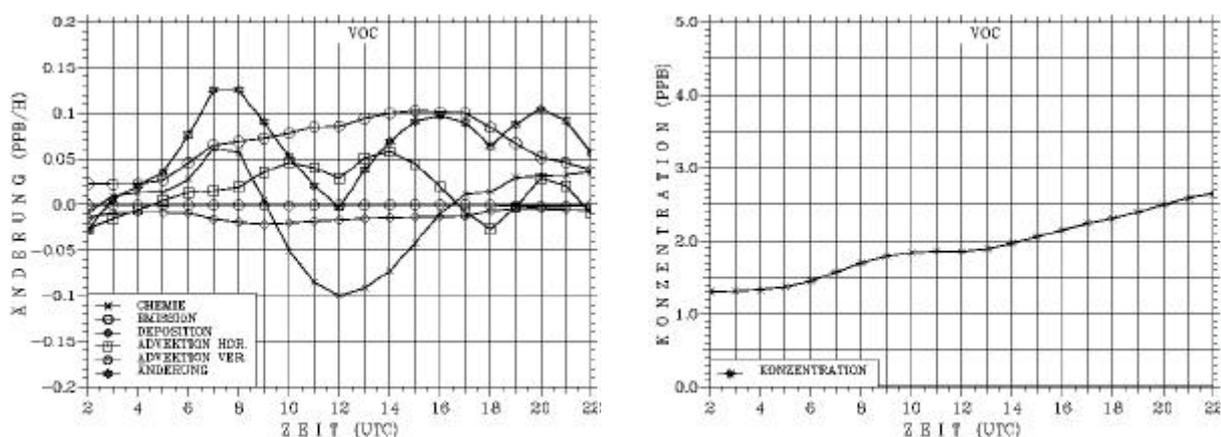
**P:** Spezies wird chemisch produziert

**L:** Spezies wird chemisch abgebaut

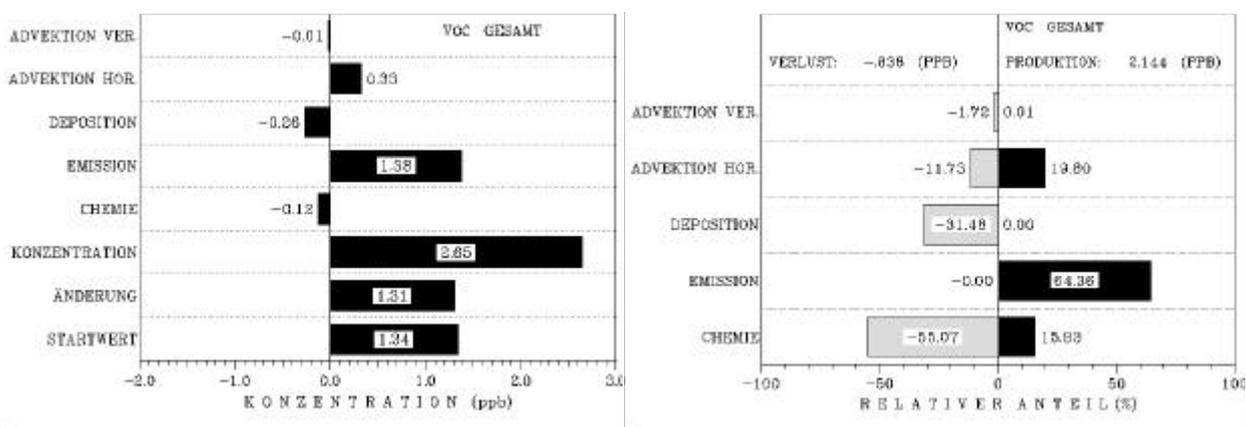
In der anschließend durchgeführten Analyse werden nur die Kohlenwasserstoffe berücksichtigt, die sowohl anthropogen als auch biogen emittiert werden. Darüber hinaus werden sie zur Gruppe der

„emittierten VOC“ zusammengefaßt. Die Beschränkung auf diese Stoffe wurde vorgenommen, weil eine Detailanalyse von SCHWARTZ (1997) gezeigt hat, daß diejenigen Kohlenwasserstoffe, die wesentlich zur Ozonbildung beitragen, zu der Gruppe dieser gehören. Zusammengefaßt wurden Alkane, Alkene, Carbonyle, Aromaten und eine organische Säure (Tabelle 4.1)

Die Gesamtmasse der Gruppe der emittierten VOC verdoppelt sich im Laufe des Tages (Abbildung 4.13, Abbildung 4.14). Dies kommt durch die positiven Beiträge der Emission und der horizontalen Flüsse, die zusammen 84.2% der Gesamtproduktion ausmachen (Abbildung 4.14, rechts).



**Abbildung 4.13: Tagesgänge der stündlichen Änderungen der Massenbilanzkomponenten (links) und der mittleren Konzentration der Gruppe der emittierten VOC (rechts)**



**Abbildung 4.14: Zeitintegrierte Bilanz für die Gruppe der emittierten VOC im gesamten Volumen über Baden-Württemberg (links) und relative Anteile der Bilanzkomponenten an der Produktion und dem Abbau der VOC (rechts)**

Der Einfluß der chemischen Umwandlungen ist, netto betrachtet, negativ (Abbildung 4.14 links). Ihr

Anteil am Gesamtverlust beträgt 55.1% oder etwa 0.46 ppb. Demgegenüber steht eine chemische Produktion von insgesamt 0.34 ppb, das sind 15.8% der totalen VOC-Produktion. Die chemischen Umwandlungen unterliegen einer großen Abhängigkeit von der Tageszeit (Abbildung 4.13). Für die positiven Beiträge der Chemie am Morgen und am Abend sind vornehmlich Konzentrationsänderungen des Formaldehyds und des Acetaldehyds verantwortlich. Die maximalen Änderungen finden zwischen 07:00 UTC und 08:00 UTC statt und betragen für HCHO etwa 0.11 ppb und für ALD 0.08 ppb, zusammen also 0.19 ppb. Ebenso wie das Formaldehyd weisen die Ketone und die Essigsäure den ganzen Tag über jeweils eine Nettoproduktion durch chemische Prozesse auf, die aber deutlich geringer ist als die von HCHO und somit nur wenig zur Bilanz der VOC-Gruppe beiträgt. Die Produktion dieser drei Substanzen ist das Ergebnis einer Reihe von Reaktionen zwischen nicht-emittierten VOC und OH sowie zwischen verschiedenen Peroxyradikalen. Sie überwiegt den chemischen Abbau durch Photolyse und Reaktionen mit OH. Als einzige Substanz der Carbonylgruppe erfährt das Acetaldehyd in der Mittagszeit einen Nettoverlust seiner Masse, hervorgerufen durch photolytische Prozesse und Reaktionen mit OH.

Für alle anderen Stoffe der Gruppe „emittierte VOC“, d.h. für alle Alkane, Alkene und auch für die Aromaten gibt es im RADM2 Gasphasenmechanismus keine chemischen Produktionsreaktionen, sie werden also chemisch nur abgebaut. Bei den Alkanen und Aromaten geschieht dies nur während der hellen Tageszeit durch Reaktionen mit OH. Der chemische Massenverlust der Alkene beruht nach Sonnenaufgang auf der Reaktion der Stoffe mit OH. Reaktionen mit Ozon können aufgrund der kleinen Reaktionskonstanten vernachlässigt werden. In der Nacht führt die Reaktion mit NO<sub>3</sub> zum Abbau der Alkene. Insbesondere das Isopren weist nach Sonnenaufgang eine starke negative Massenänderung durch die Reaktion mit OH auf. Die größte Änderung tritt zwischen 07:00 UTC und 08:00 UTC auf und beträgt -0.1 ppb/h. Dies wirkt der schon erwähnten Zunahme der VOC-Masse durch HCHO und ALD entgegen, so daß der Massenzuwachs in der Summe

$$\text{HCHO} + \text{ALD} + \text{ISO} = 0.11 \text{ ppb/h} + 0.08 \text{ ppb/h} - 0.1 \text{ ppb/h} = 0.09 \text{ ppb/h}$$

beträgt.

Die geringeren chemischen Verluste der übrigen Alkene, Alkane und Aromaten reduzieren dann zusätzlich die maximale chemische Produktion in der Gesamtgruppe auf ca. 0.05 ppb/h (Abbildung 4.13). Zwischen 09:00 UTC und 16:00 UTC überwiegt der chemische Abbau der Alkane, Alkene und Aromaten die chemische Nettoproduktion der Carbonyle. Daraus resultiert in der Summe ein Massenverlust der Gruppe der emittierten VOC (Abbildung 4.13), der so groß ist, daß er im

Zeitintegral über den Tag den negativen Anteil der Chemie an der VOC-Bilanz bedingt (Abbildung 4.14). Für den positiven Beitrag der horizontalen Flüsse in der Bilanz der VOC (Abbildung 4.13) ist im wesentlichen ein positiver Nettofluß von Isopren in das Gebiet hinein verantwortlich. Nur zwischen 16:00 UTC und 19:00 UTC (wenn man von den ersten Stunden der Simulation absieht, die als Anpassungsphase interpretiert werden müssen) geht Masse über die Ränder verloren. Zu dieser Zeit überwiegen die Beiträge der Nettoflüsse von HCHO und ALD, die den ganzen Tag über negativ sind. Die einzigen Substanzen, die einen wesentlichen Anteil an der Deposition der VOC haben, sind Formaldehyd und Acetaldehyd. Ihre Ablagerung macht die 31.5% aus, mit denen die Deposition zum Gesamtverlust an der Masse der VOC beiträgt (Abbildung 4.14).

#### 4.1.2 Vertikale Abhängigkeit der Massenbilanzen in ganz Baden-Württemberg

Bei den bisherigen Massenbilanzanalysen konnten keine Aussagen über die vertikale Abhängigkeit der einzelnen Bilanzanteile gemacht werden, da das ganze Modellgebiet als Integrationsvolumen diente.

**Tabelle 4.2: Vertikale Einteilung und Größe der Integrationsvolumina**

	Größe der Volumina (m <sup>3</sup> )	Schichtobergrenze (m über NN)
Schicht 4	1.00 * 10 <sup>14</sup>	2000
Schicht 3	1.06 * 10 <sup>14</sup>	3700
Schicht 2	9.89 * 10 <sup>13</sup>	5300
Schicht 1	1.98 * 10 <sup>14</sup>	8000

Daher wurde der gesamte Höhenbereich bis 8000m über NN in vier Schichten unterteilt, so daß vier Integrationsvolumina unterschiedlicher Größe entstanden (Tabelle 4.2). Die unterste Schicht (Schicht 4) schließt näherungsweise den Bereich der Planetarischen Grenzschicht (PBL) ein. Die Grundfläche jedes Volumens ist wie bisher identisch

mit der horizontalen Fläche des Modellgebietes. Auch in der nachfolgenden Ergebnisdarstellung sind die Massenbilanzanteile wieder auf die Größe des jeweiligen Integrationsvolumens normiert, so daß sie als Mittelwerte interpretiert werden müssen.

##### 4.1.2.1 Ozon

In Abbildung 4.15 sind die über den ganzen Tag integrierten Massenbilanzanteile der Ozonbilanz für die vier Schichten quantifiziert. Die chemischen Prozesse dominieren in der untersten Schicht. Mit 19.2 ppb liefern sie den einzigen positiven Nettobeitrag zum Ozonhaushalt in der Grenzschicht. Insgesamt wird in der PBL Ozon in einer Menge von 26.9 ppb produziert (Abbildung 4.16). Davon entfallen 83.6% auf die chemischen Prozesse. Nur 3.3 ppb, das sind 13% des Gesamtverlustes von 25.3 ppb, werden in der Grenzschicht titriert. Jeweils etwa 1/3 des Verlustes sind der Deposition und den horizontalen Flüssen zuzuschreiben, 26.2% dem Vertikaltransport. Die Deposition ist der dominante Einzeleffekt,

der Ozon wieder aus der Grenzschicht entfernt (Abbildung 4.15). Werden aber die Anteile der horizontalen und vertikalen Flüsse gemeinsam betrachtet, dann machen sie mehr als die Hälfte des Abbaus von Ozon in der PBL aus. Demgegenüber stehen zwar auch kleinere Beiträge zur Produktion (Abbildung 4.16), aber netto betrachtet geht mehr Masse von Ozon durch advektive Flüsse verloren als durch Deposition.

Mit zunehmender Höhe gehen die Produktions- und Verlustraten von Ozon gegenüber denen in der Grenzschicht deutlich zurück (Abbildung 4.16). Das gilt auch für die Wichtigkeit der chemischen Umwandlungen, deren prozentuale Beiträge zum Auf- und Abbau von Ozon mit zunehmender Höhe abnehmen. Dagegen gewinnen die advektiven Flüsse immer mehr an Bedeutung (siehe auch Abbildung 4.17). Auch aus der Nettobetrachtung (Abbildung 4.15) ist ersichtlich, daß die Flüsse den Ozonhaushalt oberhalb der Grenzschicht bestimmen. In den beiden mittleren Schichten wirken sie der Nettozunahme durch die Chemie entgegen und führen zu einer Abnahme der Ozonkonzentration. In der obersten Schicht 1 sind die Nettobeiträge der horizontalen und vertikalen Flüsse gegenläufig (Abbildung 4.15, Abbildung 4.17). Der Anteil der horizontalen Advektion ist aber so groß, daß die der Summe der Flüsse positiv bleibt und größer ist als die Nettoänderung durch die Chemie. Die zeitlich und über das gesamte Modellgebiet integrierte Ozonbilanz weist einen positiven Beitrag durch die Flüsse über die seitlichen Ränder auf (Abbildung 4.4). Es zeigt sich nun, daß dafür im wesentlichen die Flüsse in der obersten Schicht verantwortlich sind.

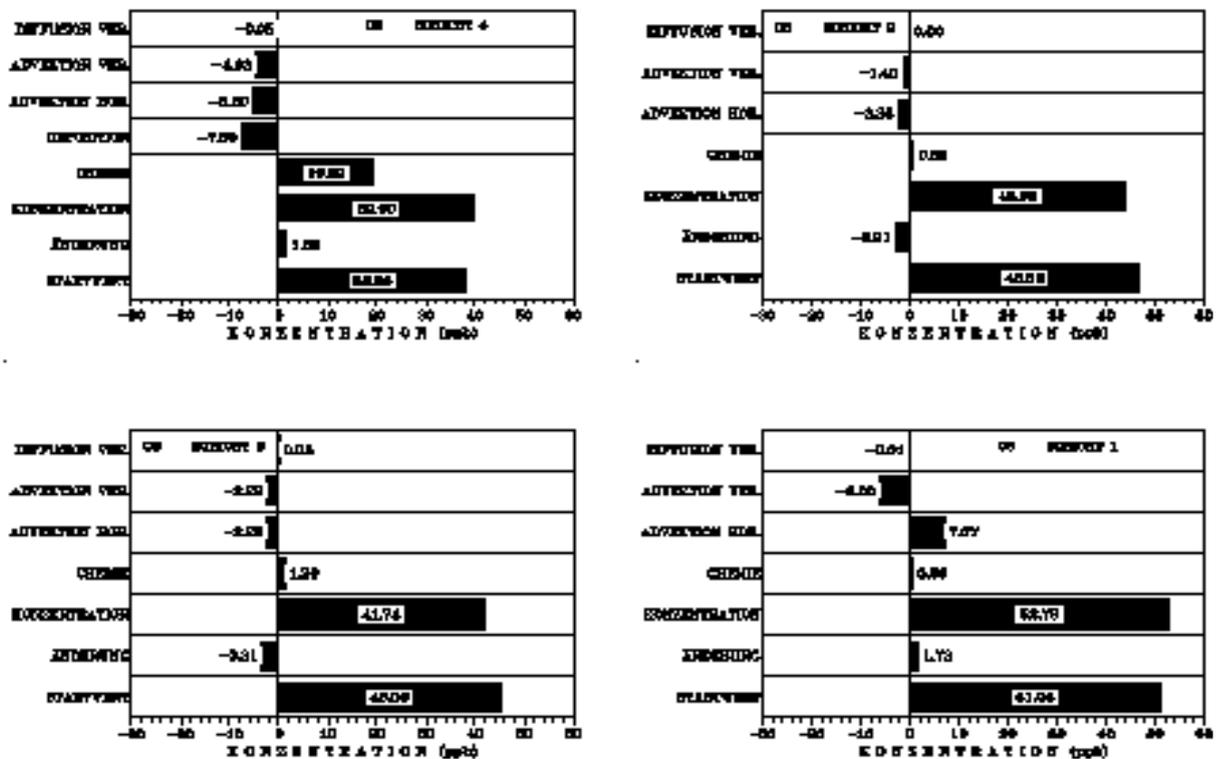


Abbildung 4.15: Zeitintegrierte O<sub>3</sub> Bilanz in vier Schichten (siehe Tabelle 4.2) für das Gebiet von Baden-Württemberg

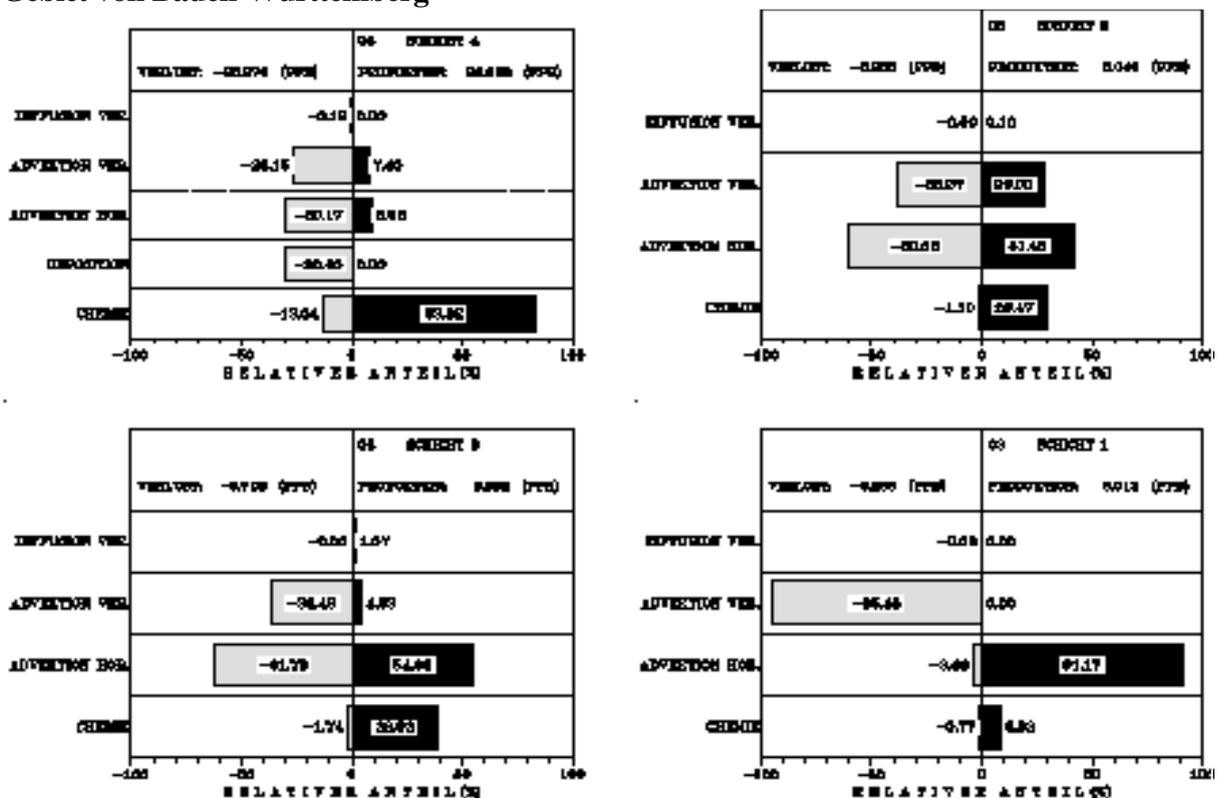


Abbildung 4.16: Relative Anteile der O<sub>3</sub> Massenbilanzkomponenten an Produktion und Abbau in vier Schichten (siehe Tabelle 4.2) über dem Gebiet von Baden-Württemberg

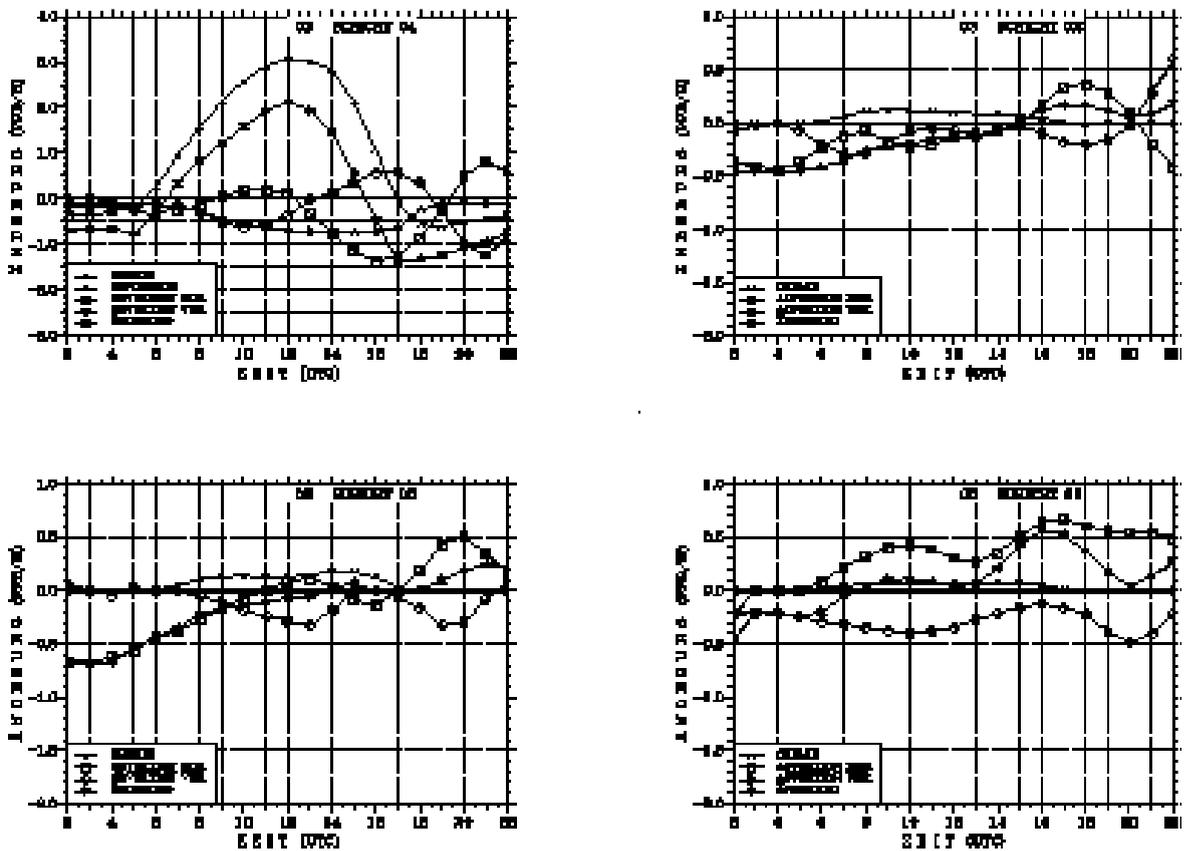


Abbildung 4.17: Tagesgang der stündlichen Änderungen der O<sub>3</sub> Massenbilanzkomponenten in vier Schichten (siehe Tabelle 4.2) über dem Gebiet von Baden-Württemberg

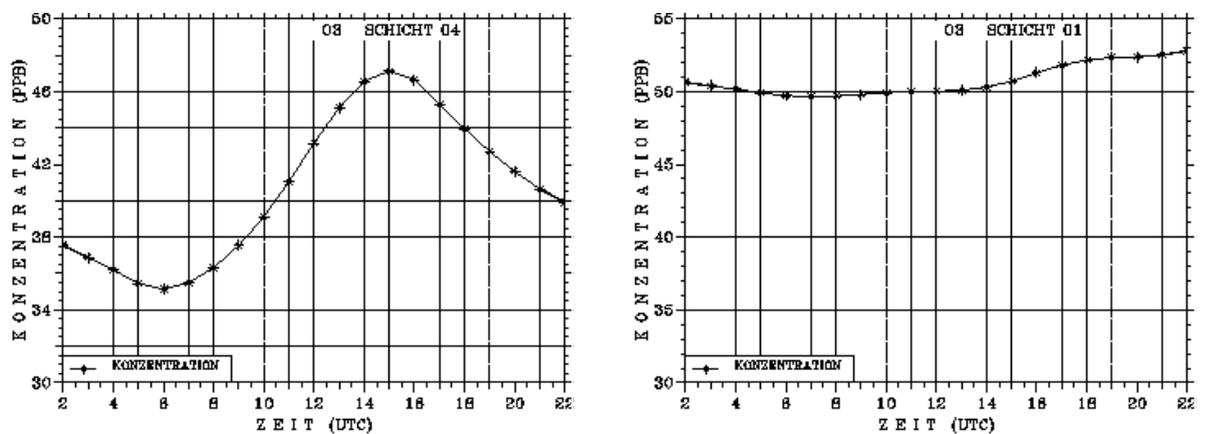
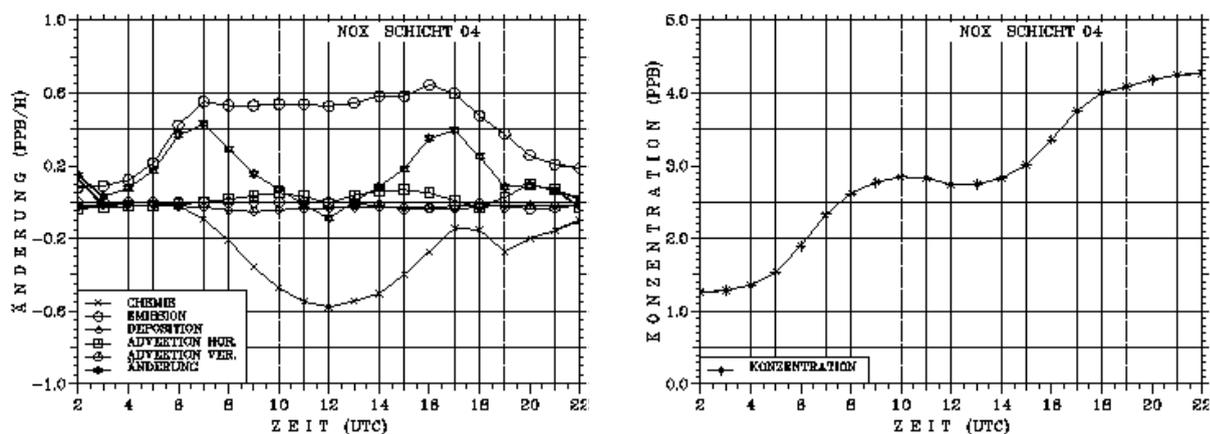


Abbildung 4.18: Tagesgänge der mittleren Ozonkonzentration in der Grenzschicht (links) und oberhalb von ca. 5300m (rechts) über dem Gebiet von Baden-Württemberg

Die Ozonkonzentration hat nur in der Grenzschicht einen ausgeprägten Tagesgang (Abbildung 4.18), der sich qualitativ auch im Tagesgang der über das ganze Modellgebiet gemittelten Ozonkonzentration wiederfindet (Abbildung 4.3). Allerdings ist die Amplitude zwischen Minimum am Morgen und Maximum am Nachmittag in der PBL größer. In den Schichten oberhalb der Grenzschicht ist das zeitliche Verhalten der Ozonkonzentration vornehmlich von den advektiven Flüssen abhängig. In der obersten Schicht 1 z.B. (Abbildung 4.18) weist sie bis 13:00 UTC nur eine geringe Variation auf, da die Nettoänderungen der Konzentration, die im wesentlichen durch die Flüsse hervorgerufen werden, klein sind. Erst ab 13:00 UTC dominiert der Beitrag der horizontalen Advektion und führt zu einem Anstieg der Konzentration von etwa 3 ppb.

#### 4.1.2.2 Stickoxide

Die Prozesse, die die Haushalte der Stickoxide ( $\text{NO}_x$ ) beeinflussen, finden in der Hauptsache in der Grenzschicht statt, wie ein Vergleich der zeitlichen Änderungen der  $\text{NO}_x$  Massenbilanzkomponenten und des Tagesganges der  $\text{NO}_x$  Konzentration (Abbildung 4.19) mit den entsprechenden auf das Gesamtvolumen bezogenen Größen (Abbildung 4.8, Abbildung 4.10) verdeutlicht. Bezüglich der Relativanteile der einzelnen Massenbilanzkomponenten an den Produktions- und Verlustvorgängen ergeben sich in den höheren Schichten im Vergleich zur Grenzschicht erhebliche Unterschiede (Abbildung 4.20).



**Abbildung 4.19: Tagesgänge der stündlichen Änderungen der Massenbilanzkomponenten (links) und der mittleren Konzentration von  $\text{NO}_x$  (rechts) in der Grenzschicht über dem Gebiet von Baden-Württemberg**

Die Gewichte verschieben sich in Richtung der Flüsse und der Chemie. Im Atmosphärenbereich oberhalb von 3700m (Schichten 1 und 2) ist die Chemie der absolut dominierende Produktionsterm

von NO<sub>x</sub>. Demgegenüber stehen Verluste, die zu mehr als 90% durch die horizontalen Flüsse hervorgerufen werden. Es ist dabei aber zu beachten, daß diese Vorgänge auf einem sehr geringen Konzentrationsniveau stattfinden, d.h., die absoluten Beiträge der einzelnen Bilanzkomponenten zur NO<sub>x</sub> Bilanz bezogen auf des Gesamtvolumen sind sehr klein.

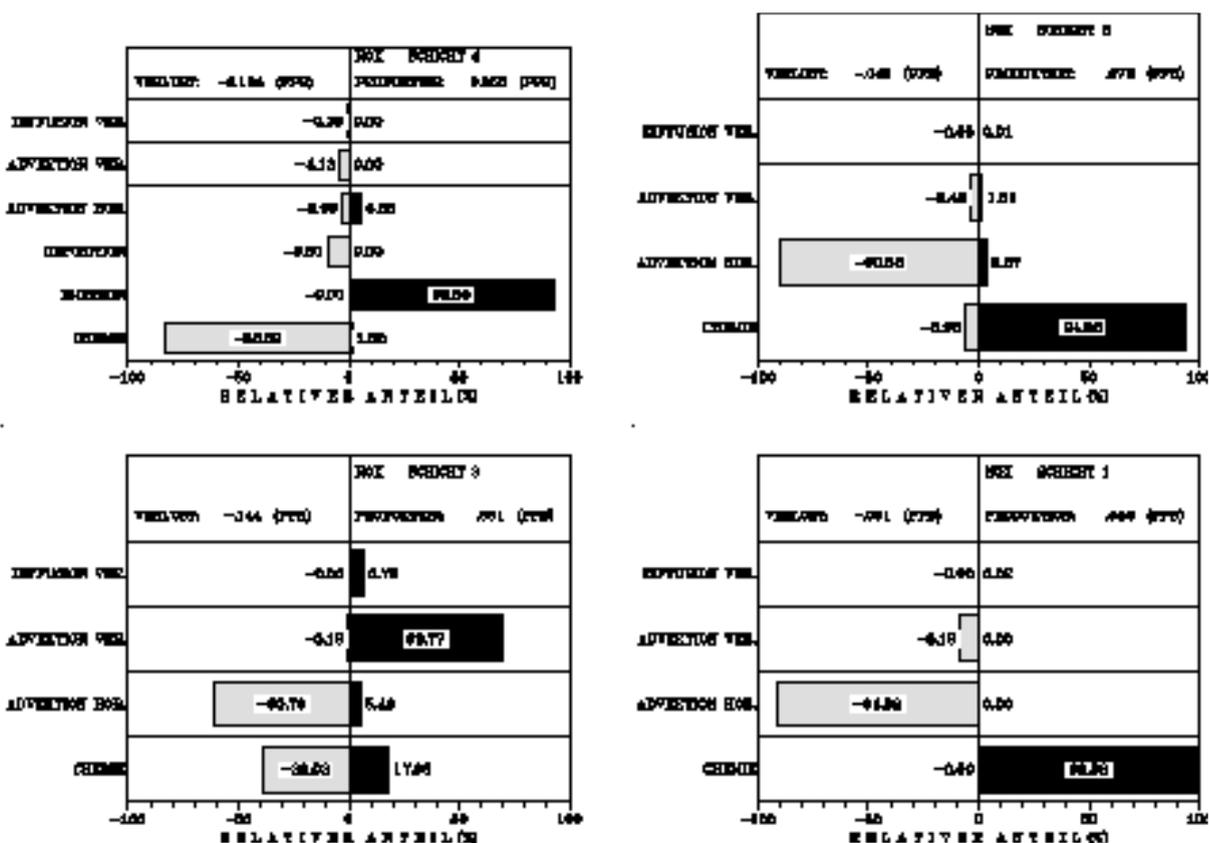


Abbildung 4.20: Relative Anteile der NO<sub>x</sub> Massenbilanzkomponenten an Produktion und Abbau in vier Schichten (siehe Tabelle 4.2) über dem Gebiet von Baden-Württemberg

#### 4.1.2.3 VOC, PAN und SO<sub>2</sub>

Für die Gruppe der emittierten VOC gilt ähnliches wie für NO<sub>x</sub>. Die Massenbilanzen in der Grenzschicht sind ein Abbild der Prozesse im gesamten Modellgebiet. Mit der Höhe ergeben sich zwar wieder Verschiebungen bezüglich der Dominanz einzelner Komponenten, aber der Gesamthaushalt der VOC wird in der Grenzschicht bestimmt. Auch für die im vorherigen Abschnitt diskutierten Substanzen PAN und SO<sub>2</sub> gilt, daß die Prozesse in der untersten Schicht die Bilanz des jeweiligen Stoffes im Gesamtvolumen prägen. Daher wird hier auf eine erneute Darstellung und Diskussion verzichtet.

## **4.2 Massenbilanzanalysen für das Ballungszentrum Stuttgart und die Region Freudenstadt**

In den nachfolgenden Untersuchungen für die Teilregionen Freudenstadt und Stuttgart wird das Augenmerk auf der unteren Schicht der Atmosphäre liegen. Der Bereich darüber wird nur noch als Ganzes betrachtet und nicht mehr unterteilt. Die Prozesse, die dort wichtig sind und die zu Veränderungen der Schadstoffkonzentrationen führen, spielen im Zusammenhang mit den hier gemachten Analysen, von denen ein Schwerpunkt auf kurzfristigen Änderungen im Emissionskataster liegt, keine Rolle. Sie sind aber von Interesse und Relevanz bei episodenhaften Betrachtungen über längere Zeiträume, die außerdem in einer größeren räumlichen Skala stattfinden. Dann machen sich z.B. Veränderungen in der synoptischen Situation derart bemerkbar, daß vertikale Transporte von Schadstoffen aus einer Höhenschicht die Bilanz in einer anderen maßgeblich beeinflussen (MEMMESHEIMER et al., 1997).

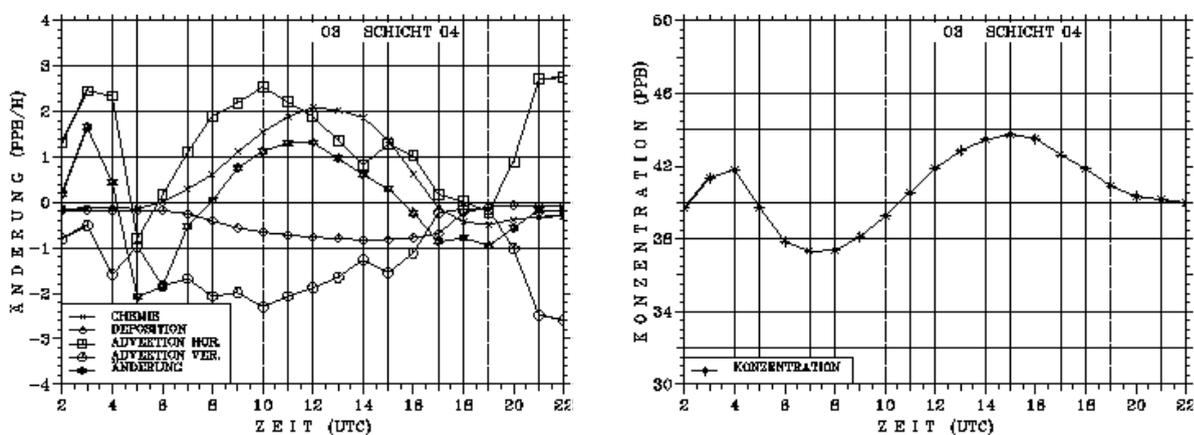
Die beiden benachbarten Gebiete, der Großraum Stuttgart und die Region Freudenstadt, unterscheiden sich sowohl in ihrer orographischen Struktur als auch in den Emissionsbedingungen. Das Ballungszentrum Stuttgart ist aufgrund der dichten Bebauung und Industrialisierung sowie des hohen Verkehrsaufkommens durch hohe Quelldichten und -stärken gekennzeichnet. Die Region Freudenstadt kann dagegen als ländlich bezeichnet werden. Dort sind die anthropogenen Emissionen wesentlich geringer, wogegen mehr Kohlenwasserstoffe biogen emittiert werden (Tabelle 3.1, Tabelle 3.2).

### **4.2.1 Ozon**

Die zeitlichen Variationen der Gesamtänderung der Ozonkonzentrationen sowie verschiedener Prozesse, die zur Gesamtbilanz in der Planetarischen Grenzschicht beitragen, sind für Freudenstadt in Abbildung 4.21 und für Stuttgart in Abbildung 4.23 dargestellt. Berücksichtigt sind die Haushaltskomponenten Deposition, Chemie sowie die horizontalen und vertikalen Flüsse. Da die turbulenten Transportflüsse nur eine untergeordnete Rolle spielen, werden sie aus Gründen der Übersichtlichkeit in den Abbildungen nicht gezeigt. Wie bereits für die Untersuchungen in ganz Baden-Württemberg festgestellt, tragen in beiden Regionen die chemischen Umwandlungen nur in der Grenzschicht wesentlich zur Massenbilanz des Ozons bei (Abbildung 4.22, Abbildung 4.24).

Die Tagesgänge der Konzentrationsänderungen durch die chemischen Prozesse zeigen die typischen

Verläufe. Die Ozonproduktion beginnt morgens nach Sonnenaufgang. Sie erreicht in den Mittagsstunden ein Maximum, das im Raum Stuttgart (Abbildung 4.23) ca. 0.3 ppb/h kleiner ist als in der Region Freudenstadt (Abbildung 4.21). Nachmittags schwächt sich die chemische Ozonproduktion ab. Ab 17:00 Uhr beobachtet man einen negativen Beitrag der Chemie an der Ozonbilanz, weil diese Substanz durch Reaktion mit NO, das zu diesem Zeitpunkt ein Emissionsmaximum aufweist, titriert wird. Dieser Massenverlust ist im Ballungszentrum Stuttgart stärker, da hier die NO-Emission deutlich höher ist als im Raum Freudenstadt. Über den ganzen Tag gesehen sind die Stickoxidemissionen im Stuttgarter Gebiet mehr als dreimal so hoch wie in Freudenstadt und Umgebung.



**Abbildung 4.21: Tagesgänge der stündlichen Änderungen der Massenbilanzkomponenten (links) und der mittleren Konzentration von O<sub>3</sub> (rechts) in der Grenzschicht über der Region Freudenstadt**

Das erklärt zum einen die größeren Amplituden der Tagesgänge sowohl der Konzentrationsänderungen durch chemische Prozesse (Abbildung 4.21, links im Vergleich zu Abbildung 4.23, links) als auch der O<sub>3</sub> Konzentration selbst (Abbildung 4.21, rechts und Abbildung 4.23, rechts), zum anderen auch die geringere Nettoozonproduktion durch chemische Prozesse, die im Großraum Stuttgart nur 2.6 ppb, in der Region Freudenstadt 10.9 ppb beträgt (Abbildung 4.22, Abbildung 4.24).

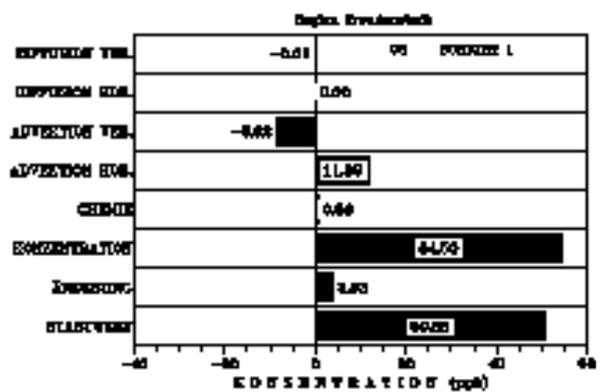
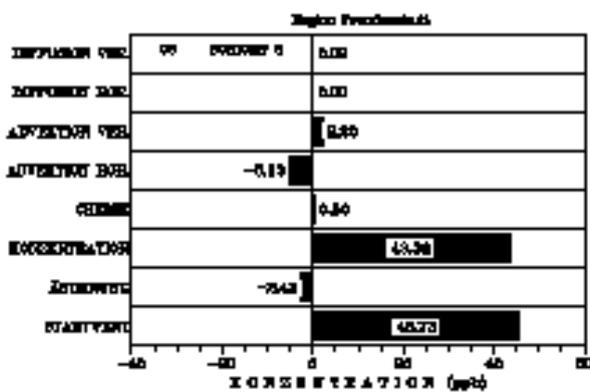
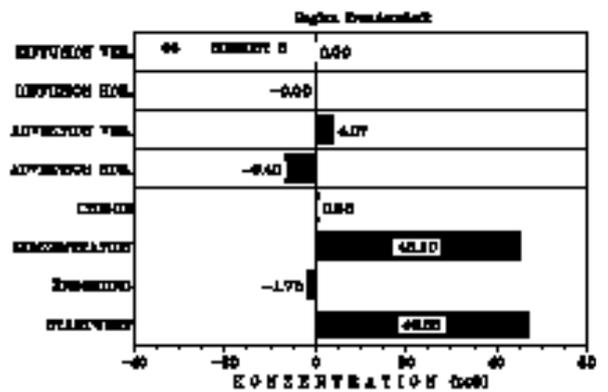
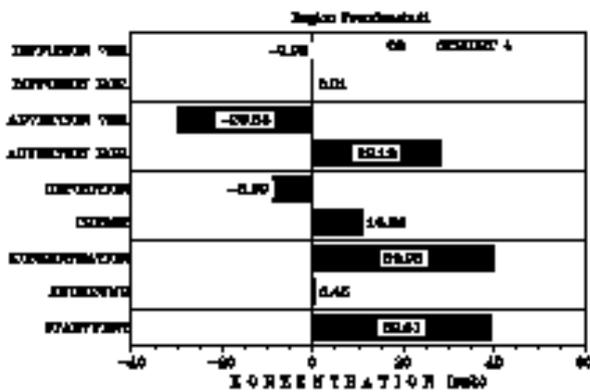


Abbildung 4.22: Relative Anteile der  $O_3$  Massenbilanzkomponenten an Produktion und Abbau in vier Schichten (siehe Tabelle 4.2) über der Region Freudenstadt

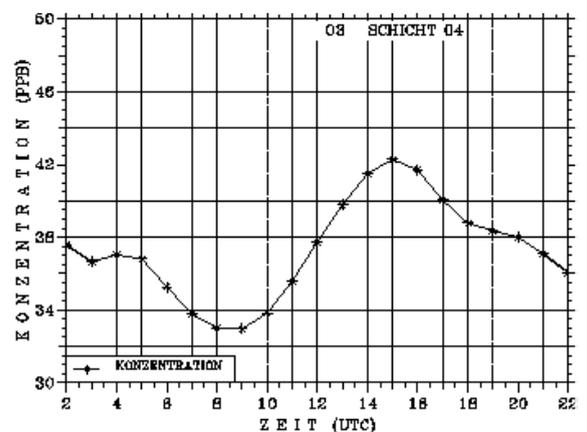
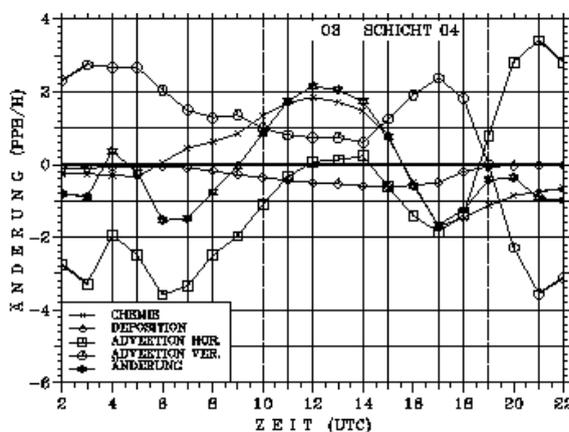


Abbildung 4.23: Tagesgänge der stündlichen Änderungen der Massenbilanzkomponenten (links) und der mittleren Konzentration von  $O_3$  (rechts) in der Grenzschicht über der Region Stuttgart

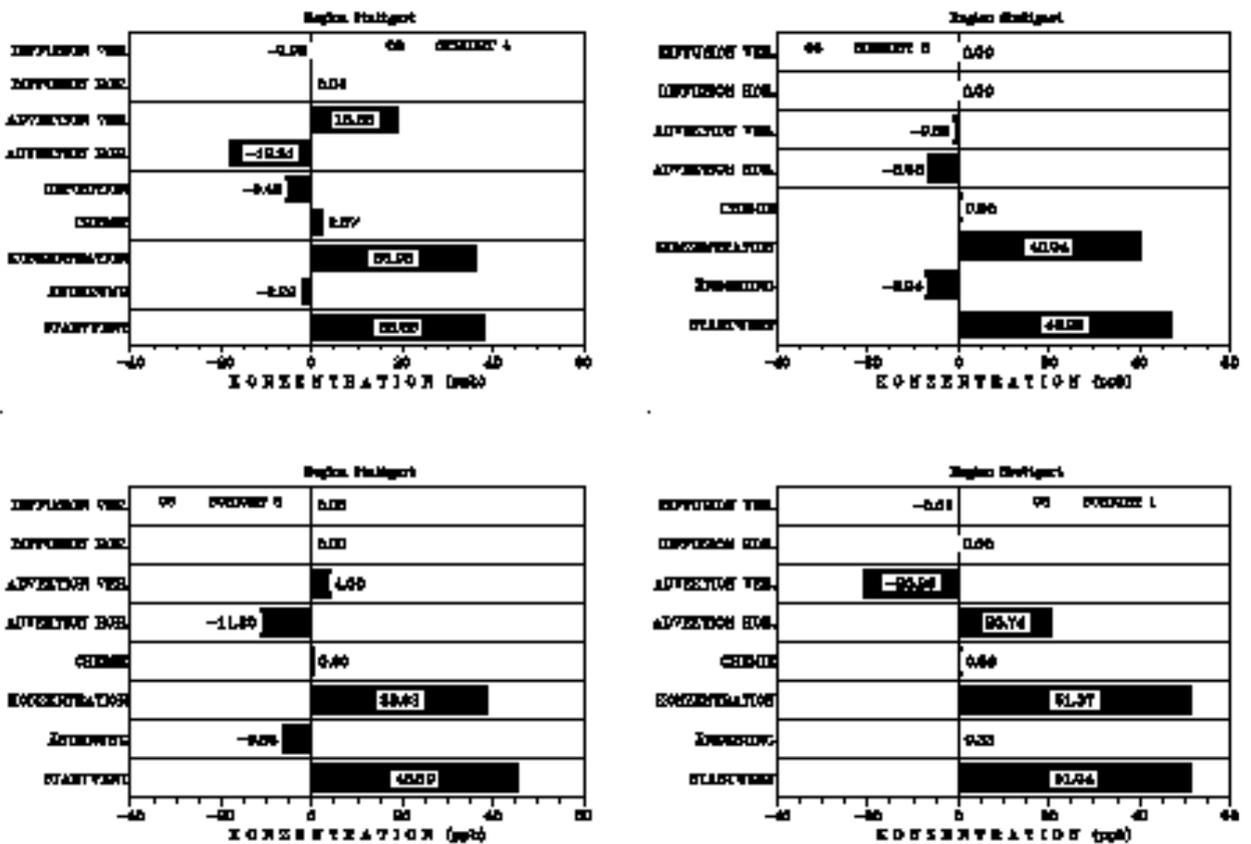


Abbildung 4.24: Relative Anteile der  $O_3$  Massenbilanzkomponenten an Produktion und Abbau in vier Schichten (siehe Tabelle 4.2) über der Region Stuttgart

Durch Deposition von Ozon nimmt in der Region Freudenstadt die Konzentration im Laufe des Tages um 8.7 ppb ab (Abbildung 4.22). Der Beitrag liegt damit nahe dem „Landesmittel“ von 7.7 ppb (Abbildung 4.15). Der prozentuale Anteil am Verlust sinkt allerdings im Vergleich zu ganz Baden-Württemberg um 10% auf 20.6 %. Im urbanen Zentrum Stuttgart ist der Beitrag der Deposition um 3.3 ppb geringer (Abbildung 4.24). Das sind nur 10.6% des totalen Ozonabbaus in der Grenzschicht über der Region Stuttgart. Die Ursache für den geringeren absoluten Beitrag der Deposition ist, daß die Depositionsgeschwindigkeit von Ozon in dem ländlichen Gebiet, das durch landwirtschaftliche Nutzung und durch einen hohen Waldanteil geprägt ist, größer ist als im städtischen (BAER & NESTER, 1991). Die Unterschiede bei den Relativanteilen, insbesondere im Vergleich mit dem Gesamtgebiet haben ihre Ursache darin, daß advektive Transporte an Bedeutung gewinnen (Abbildung 4.22, Abbildung 4.24). In der Grenzschicht über beiden Regionen übertreffen die Beiträge der Transportprozesse betragsmäßig sowohl den Anteil der chemischen Prozesse als auch den der Deposition. Allerdings sind vertikale und horizontale Advektion im allgemeinen negativ miteinander korreliert. Bedingt durch die Tallage der Stadt Stuttgart herrscht im Mittel ein nach unten gerichteter Vertikaltransport vor. Daher erhöht sich die Konzentration von Ozon in der PBL durch vertikales Einströmen von oben um ca. 18.9

ppb. Demgegenüber steht ein Nettoverlust durch horizontales Ausströmen von 18.3 ppb, so daß der Nettobeitrag der Flüsse zur Ozonbildung kleiner ist als der der chemischen Prozesse. In der Region Freudenstadt sind die Verhältnisse anders. Durch die Höhenlage im Schwarzwald liegen im Mittel Aufwärtsbewegungen vor und es strömt über den Tag gesehen Masse aus der Grenzschicht in die darüberliegenden Atmosphärenschichten. In der Grenzschicht selbst ist der Beitrag durch die horizontale Advektion positiv. Der Nettoeffekt der Flüsse ist hier im Gegensatz zum Großraum Stuttgart negativ. Wie über dem Gesamtgebiet dominieren auch oberhalb der Grenzschicht die Flüsse die Ozonbilanz. Aber im Gegensatz zur größeren Skala, sind die Nettobeiträge der horizontalen und vertikalen Advektion gegenläufig. Trotzdem sind sie für die resultierenden Nettoänderungen der Ozonkonzentrationen oberhalb der PBL verantwortlich. Eine Ausnahme bildet die oberste Schicht 1 über dem Gebiet Stuttgart. Dort heben sich die beiden advektiven Anteile nahezu auf, so daß der kleine positive Nettobeitrag der chemischen Prozesse zu einer geringen Erhöhung der Ozonkonzentration führt.

#### **4.2.2 Stickoxide**

Für die Stickstoffoxide sind die Verhältnisse bezüglich der Höhenabhängigkeit qualitativ ähnlich wie über dem ganzen Gebiet Baden-Württembergs (Abschnitt 4.1.2). Einzelne Unterschiede, die es in den Bereichen oberhalb der Grenzschicht gibt, werden nicht weiter analysiert, da alle Prozesse auf einem sehr geringen Konzentrationsniveau stattfinden und somit keinen nennenswerten Beitrag zur  $\text{NO}_x$  Bilanz, bezogen auf die gesamte vertikale Säule über einer Region, liefern. Die Prozesse, die die Massenbilanzen dominieren, finden für beide Regionen in der Grenzschicht statt. Über den ganzen Tag integriert, sind die Emissionen sowohl in Stuttgart als auch in Freudenstadt die einzig nennenswerten Quellen (Abbildung 4.25, Abbildung 4.26). Durch Transporte, insbesondere durch horizontale Flüsse, wird Stickoxid aus beiden Regionen wieder entfernt. Für den Raum Freudenstadt ist der transportbedingte Verlust aber deutlich geringer als für das Gebiet Stuttgart. In der Stadtregion ist er sogar größer als der Abbau durch chemische Umwandlungen und Deposition zusammen. Der prozentuale Anteil der Chemie am Gesamtverlust des Stickoxids beträgt 39.8% (Abbildung 4.26, rechts), der der Deposition nur 5.7%, während die horizontale Advektion 53% ausmacht. In der Region Freudenstadt dagegen sind die chemischen Umwandlungen die dominanten Abbaumechanismen (Abbildung 4.25, rechts). Sie tragen mit nahezu 58% zum Massenverlust bei. Absolut betrachtet ist die Deposition der zweitwichtigste Prozeß für den Abbau von  $\text{NO}_x$  in der Region um Freudenstadt. Prozentual sind dies aber nur 8.2% (Abbildung 4.25). Auf der Verlustseite der Bilanz trägt die

horizontale Advektion mit 32.2% deutlich mehr bei, demgegenüber stehen aber 19.6% an der Gesamtproduktion (in Stuttgart sind es nur 0.2% oder 0.05 ppb), so daß der resultierende negative Nettobeitrag der Flüsse kleiner ist als der der Deposition.

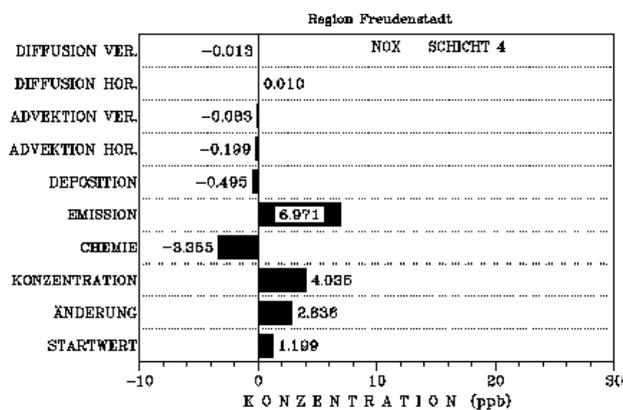
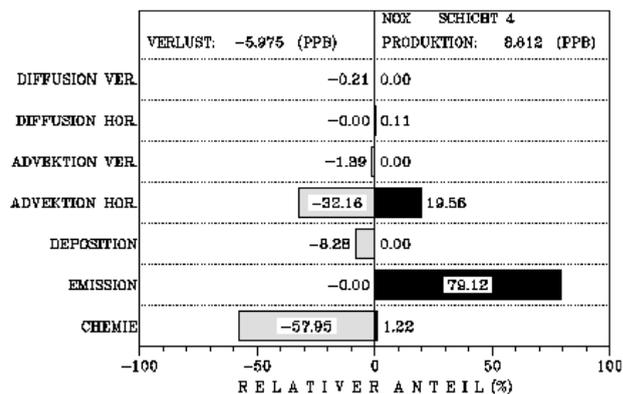
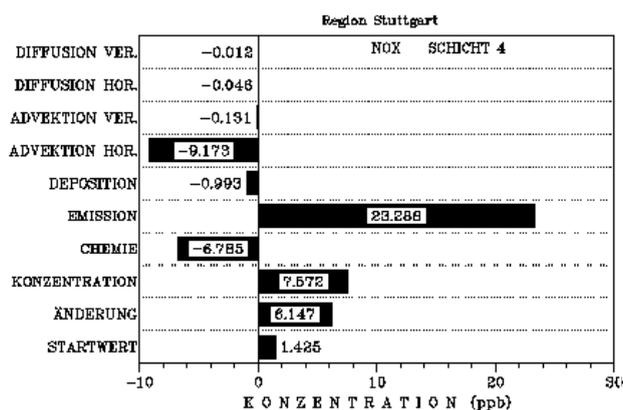
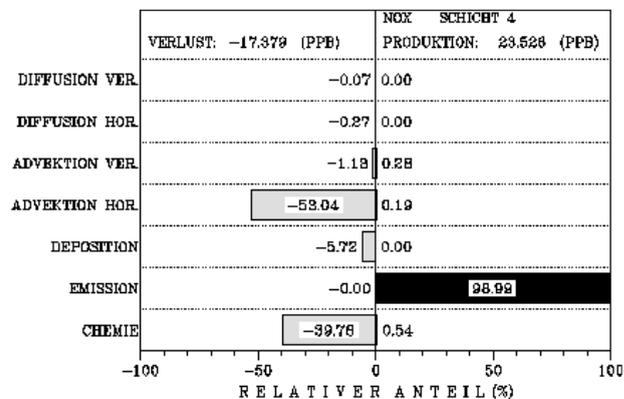
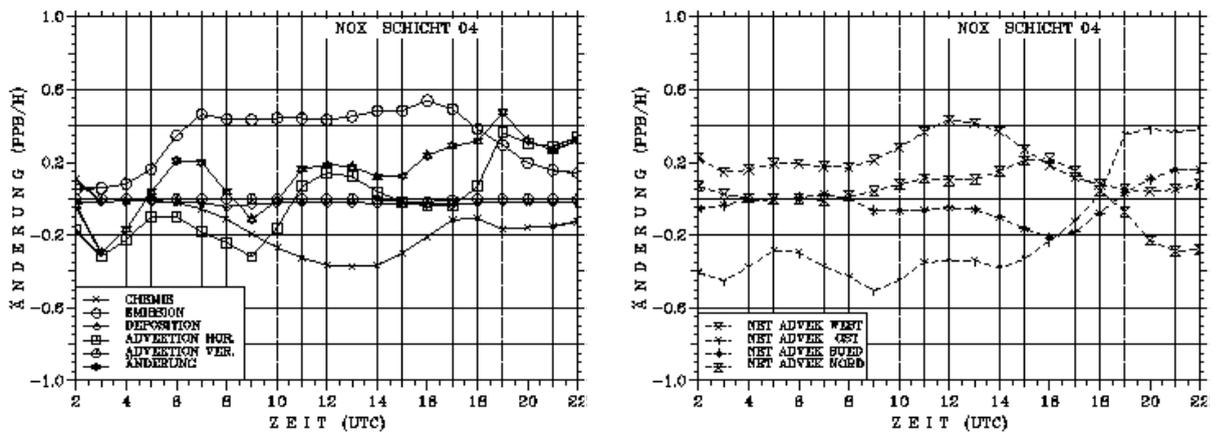


Abbildung 4.25: Zeitintegrierte NO<sub>x</sub> Bilanz in der Grenzschicht über Freudenstadt (links) und relative Anteile der Bilanzkomponenten an Produktion und Verlust (rechts)



**Abbildung 4.26: Zeitintegrierte NO<sub>x</sub> Bilanz in der Grenzschicht über Stuttgart (links) und relative Anteile der Bilanzkomponenten an Produktion und Verlust (rechts)**

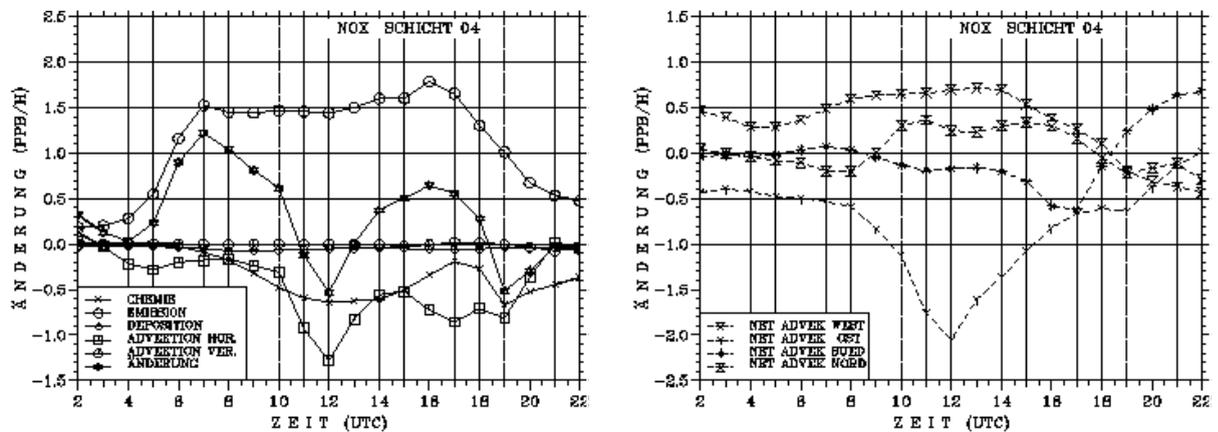
Die Tagesgänge der stündlichen Änderungen der Massenbilanzkomponente Chemie zeigen für beide Regionen qualitativ den gleichen Verlauf wie er bereits in Abschnitt 4.1 für Baden-Württemberg als Ganzes diskutiert wurde (Abbildung 4.27, Abbildung 4.28). Die negativen Konzentrationsänderungen durch chemische Umwandlungen sind im Gebiet Stuttgart (Abbildung 4.28) aufgrund des insgesamt hohen Konzentrationsniveaus intensiver als in Freudenstadt und Umgebung (Abbildung 4.27). Am auffallendsten sind die Unterschiede bezüglich der horizontalen Advektion. Im Bereich Freudenstadt sind am Morgen bis etwa 10:00 UTC die Nettoänderungen durch die Flüsse negativ. Über den ganzen Tag betrachtet, haben sie einen etwas größeren Anteil als die positiven Änderungen über die Mittagszeit und am Abend. Das Ausströmen über den Ostrand des Gebietes Freudenstadt liefert am Morgen einen größeren Beitrag als das Einströmen über den Westrand (Abbildung 4.27, rechts).



**Abbildung 4.27: Tagesgänge der stündlichen Änderungen der Massenbilanzkomponenten von NO<sub>x</sub> (links) in der Grenzschicht über Freudenstadt und Aufschlüsselung des Nettoanteils der horizontalen Advektion in die Flüsse über die seitlichen Ränder des Gebietes (rechts)**

Das Maximum des Ausströmens tritt um 09:00 UTC auf, bedingt durch den nun erfolgenden Abtransport eines Teils des emittierten NO. In der Zeit vorher besteht das transportierte NO<sub>x</sub> hauptsächlich aus NO<sub>2</sub>. Dieses transportbedingte negative „Maximum“ führt kurzfristig zu einer Abnahme der Stickoxidkonzentration (Abbildung 4.27, links). In der Zeit zwischen 10:00 UTC und 14:00 UTC erhöht sich der Anteil des NO<sub>2</sub> Ferntransports über den Westrand. Dieser trägt wesentlich zu den positiven Änderungen der NO<sub>x</sub> Konzentration bei. Auch am Abend wird die Massenänderung von NO<sub>x</sub> durch die Transporte mitbestimmt. Allerdings haben sich die Strömungsverhältnisse mittlerweile umgestellt und es erfolgt hauptsächlich ein Einströmen von NO<sub>2</sub> aus dem Osten und ein Abtransport nach Westen, wobei der Fluß in das Gebiet hinein dominiert. Es wird aber auch NO aus den östlichen Nachbargebieten heran transportiert, so daß es, wie auch für ganz Baden-Württemberg beobachtet, am Abend zu einem Anstieg der NO Konzentration in der Region Freudenstadt kommt.

In der Region Stuttgart sind die Konzentrationsänderungen von NO<sub>x</sub> durch die horizontalen Flüsse den ganzen Tag über negativ (Abbildung 4.28, links). Die sehr kleinen Beiträge zu Beginn und am Ende des Tages fallen nicht ins Gewicht. Auffallend ist das ausgeprägte Maximum des Massenverlustes am Mittag, das auch durch die Emissionen nicht ausgeglichen wird, so daß in der Region Stuttgart die NO<sub>x</sub> Konzentration transportbedingt kurzfristig abnimmt. Dieser Abtransport erfolgt über den Ostrand (Abbildung 4.28, rechts) und besteht etwa zu gleichen Teilen aus NO und NO<sub>2</sub>.



**Abbildung 4.28: Tagesgänge der stündlichen Änderungen der Massenbilanzkomponenten von NO<sub>x</sub> (links) in der Grenzschicht über Stuttgart und Aufschlüsselung des Nettoanteils der horizontalen Advektion in die Flüsse über die seitlichen Ränder des Gebietes (rechts)**

### 4.2.3 VOC

Für die Stoffgruppe der emittierten Kohlenwasserstoffe bilden die Emissionen den dominierenden Anteil an der Massenbilanz. Im Raum Stuttgart stehen ihnen geringere Nettoverluste durch chemische Prozesse, Advektion und Deposition gegenüber, so daß die Anfangskonzentration von 7.1 ppb um 76% auf 12.5 ppb erhöht wird (Abbildung 4.29, rechts). Wie bei den Stickoxiden trägt der horizontale Abtransport am meisten zum Abbau der VOC bei.

In der Region Freudenstadt fällt der Anstieg der VOC dagegen deutlich geringer aus (Abbildung 4.29, links). Mit 2.4 ppb beträgt er nur etwa 40% des Startwertes von 6.0 ppb. Auffallend ist, daß der absolute Beitrag der Deposition zur Massenbilanz in beiden Regionen etwa gleich ist. Da die Konzentration im Raum Stuttgart höher ist, bedeutet das, daß die Depositionsgeschwindigkeiten für die VOC ähnlich wie beim O<sub>3</sub> in einer ländlichen Region höher sein müssen. Aus der Gruppe der emittierten VOC werden vor allem die Stoffe Formaldehyd (HCHO), Acetaldehyd (ALD) und die Essigsäure (ORA2) deponiert, wobei die Depositionsgeschwindigkeit für ORA2 während des Tages durchaus Werte bis etwa 2.5 cm/s annehmen kann. Im räumlichen und zeitlichen Mittel ergeben sich für diese drei Stoffe Werte, die der Tabelle 4.3 entnommen werden können, wobei zum Vergleich auch die entsprechenden Mittelwerte für das gesamte Modellgebiet mit aufgeführt sind.

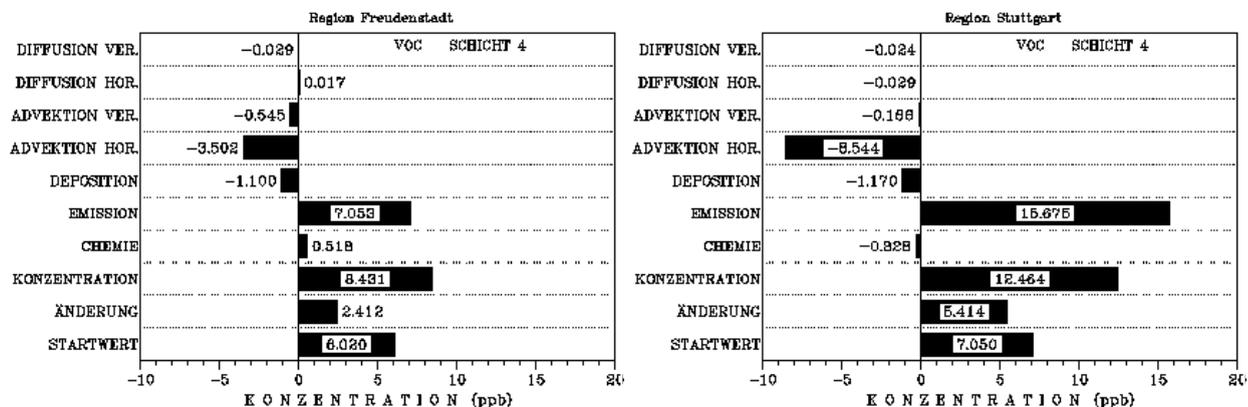
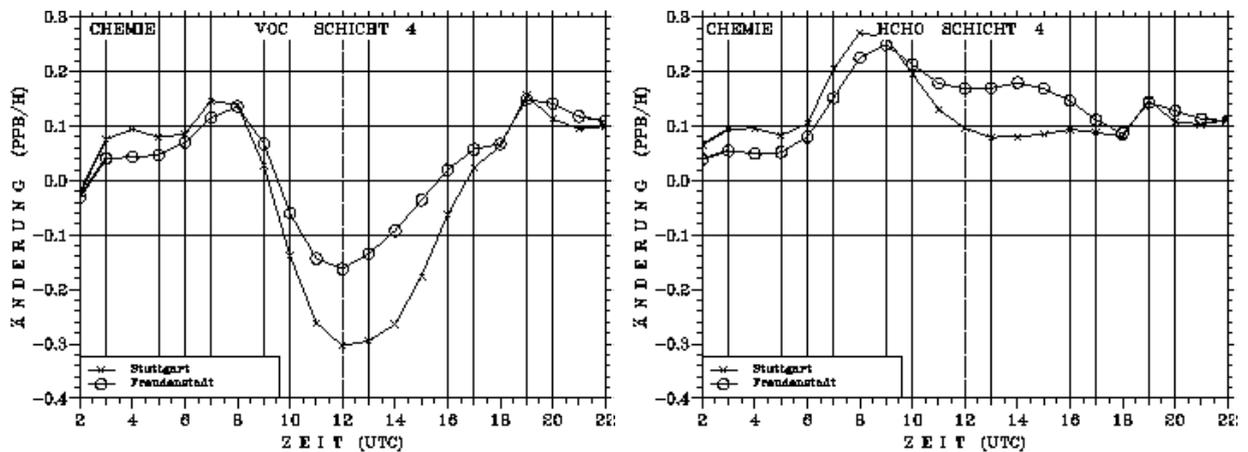


Abbildung 4.29: Zeitintegrierte VOC Bilanz in der Grenzschicht über Freudenstadt (links) und Stuttgart (rechts)

Tabelle 4.3: Räumlich und zeitlich gemittelte Depositionsgeschwindigkeiten für drei verschiedene Kohlenwasserstoffe aus der Gruppe der emittierten VOC

Substanz	Mittlere Depositionsgeschwindigkeit (cm/s)		
	Freudenstadt	Stuttgart	Gesamtgebiet
HCHO	0.65	0.51	0.56
ALD	0.18	0.09	0.13
ORA2	1.67	1.50	1.58

Ein weiterer Unterschied in der VOC-Bilanz der beiden Regionen ist, daß der Nettobeitrag der chemischen Umwandlungen für das Gebiet Freudenstadt positiv, für Stuttgart negativ ist (Abbildung 4.29, Abbildung 4.30). Eine Auswertung der Beiträge der chemischen Prozesse für die Einzelspezies aus der Gesamtgruppe zeigte, daß in beiden Regionen die negativen Beiträge durch den Abbau der Alkane, Alkene und Aromaten nicht signifikant verschieden sind. Der größte Unterschied ergab sich für die chemische Nettoproduktion des Formaldehyds, die im Raum Freudenstadt tagsüber zwischen 09:00 UTC und 18:00 UTC auf einem höheren Niveau liegt als im Stuttgarter Gebiet (Abbildung 50, rechts) und damit zu einem insgesamt positiven zeitintegrierten Beitrag der chemischen Umwandlungen führt.



**Abbildung 4.30: Tagesgänge der stündlichen Konzentrationsänderungen durch chemische Prozesse für die Gruppe der emittierten VOC (links) und Formaldehyd (rechts)**

### 4.3 Detailuntersuchung der Prozesse in der Grenzschicht über Freudenstadt und Stuttgart

Im letzten Abschnitt dieses Kapitels, in dem die beschriebenen Ergebnisse der Massenbilanzrechnungen auf den Referenzemissionen basieren, werden die Massenhaushalte von O<sub>3</sub> und der Stickoxide in der

**Tabelle 4.4: Vertikale Einteilung der Integrationsvolumina**

	Schicht (m über Grund)
Schicht 3	0 - 60
Schicht 2	60 - 1600
Schicht 1	1600-7600

Grenzschicht über den Regionen Freudenstadt und Stuttgart näher untersucht. Dazu wird der Höhenbereich bis 2000m über NN in zwei Schichten unterteilt (Tabelle 4.4). Die unterste reicht bis etwa 60m über Grund. Dies ist die Schicht, in der die Emissionen stattfinden. Der Rest der Grenzschicht wird als eine Schicht zusammengefasst, ebenso der Bereich der freien Troposphäre oberhalb davon. Auf diesen Bereich wird aber nicht weiter eingegangen. Dies

geschieht auch im Hinblick auf die Untersuchungen der Effekte kurzfristiger Emissionsänderungen (Kapitel 5). Diese machen sich vornehmlich in der Grenzschicht und nicht noch darüber bemerkbar.

#### 4.3.1 Ozon

In Abbildung 4.31 und Abbildung 4.32 sind die Tagesgänge der stündlichen Konzentrationsänderungen der O<sub>3</sub> Massenbilanzkomponenten für die Regionen Freudenstadt und Stuttgart dargestellt, in

Abbildung 4.33 die zugehörigen zeitintegrierten Beiträge. Es zeigt sich, daß die bisherigen mittleren Betrachtungen nicht für die ganze Grenzschicht repräsentativ sind. Abhängig davon, wo man in der Grenzschicht die Massenbilanzuntersuchungen durchführt, ergeben sich Unterschiede in den Bilanzbeiträgen. In der bodennahen Schicht wird Ozon nicht mehr chemisch produziert sondern abgebaut (Abbildung 4.31, Abbildung 4.32, links). Es überwiegt die Titration von Ozon, da in der Nähe des Bodens der Hauptteil der  $\text{NO}_x$  Emissionen stattfindet. In der Region Freudenstadt (Abbildung 4.31), die qualitativ die Verhältnisse in Bodennähe für Baden-Württemberg als Ganzes wiedergibt, sind die Emissionen niedriger, so daß es vormittags zu einer geringen Nettoproduktion von  $\text{O}_3$  durch chemische Umwandlungen kommt.

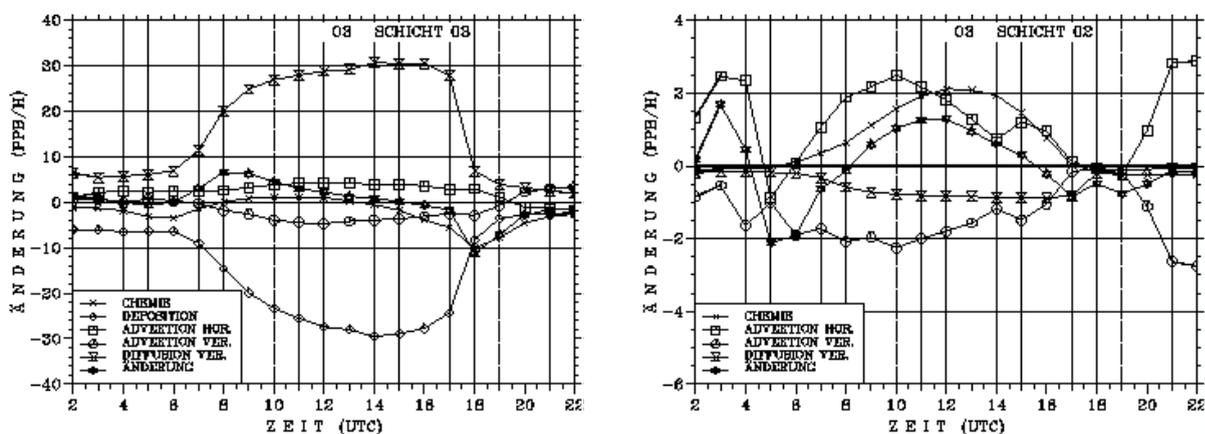


Abbildung 4.31: Tagesgänge der stündlichen Änderungen der  $\text{O}_3$  Massenbilanz-komponenten über Freudenstadt in der bodennahen Schicht (links) und der höheren Grenzschicht (rechts) (siehe Tabelle 4.4)

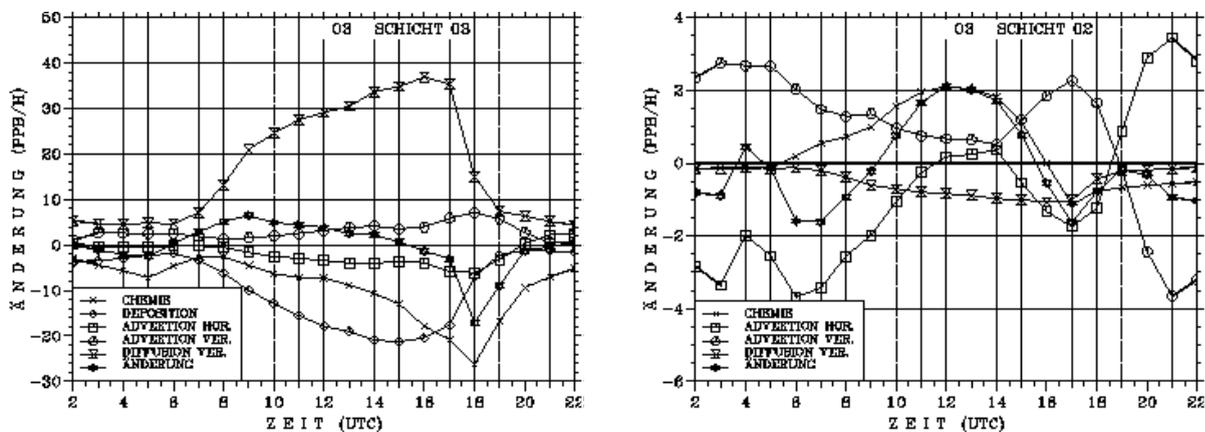


Abbildung 4.32: Tagesgänge der stündlichen Änderungen der  $\text{O}_3$  Massenbilanz-komponenten über Stuttgart in der bodennahen Schicht (links) und der höheren Grenzschicht (rechts) (siehe Tabelle 4.4)

Über den ganzen Tage gesehen wird aber in beiden Regionen bodennah Ozon durch chemische Prozesse abgebaut (Abbildung 4.33, oben), im urbanen Zentrum Stuttgart mit 191 ppb deutlich mehr als in dem ländlichen Gebiet Freudenstadt (48 ppb). Innerhalb der Grenzschicht spielen die vertikalen turbulenten Prozesse eine entscheidende Rolle. Aus Abbildung 4.31 und Abbildung 4.32 ist zu erkennen, daß der turbulente Transport aus der höheren Grenzschicht die dominante Quelle ist, die die Konzentration des bodennahen Ozons am Vormittag ansteigen läßt (Abbildung 4.34).

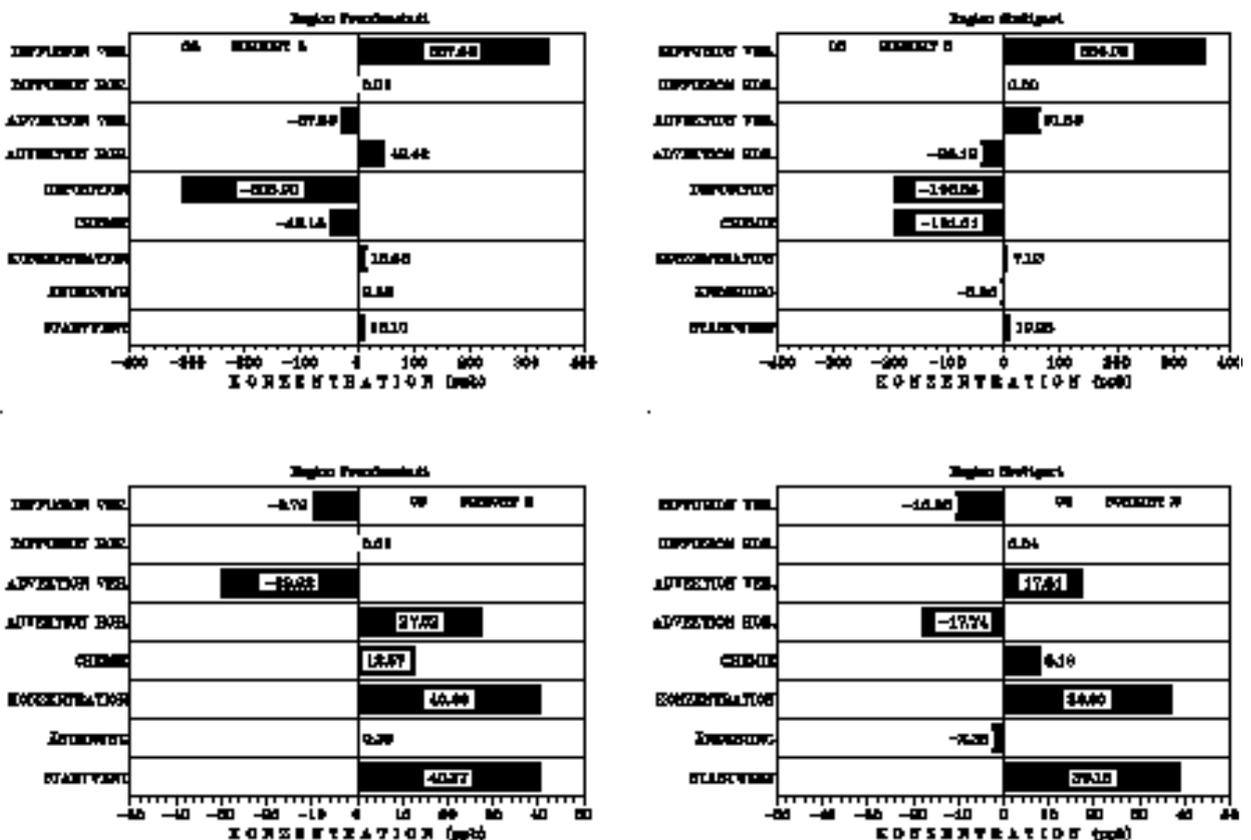
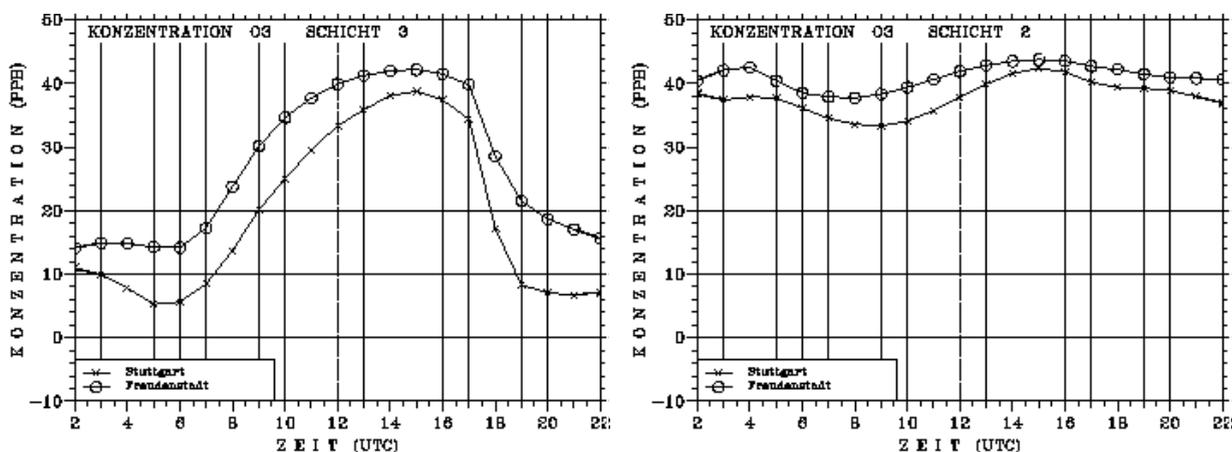


Abbildung 4.33: Zeitintegrierte O<sub>3</sub> Bilanz in der bodennahen Schicht (oben) und der höheren Grenzschicht (unten) (siehe Tabelle 4.4) für Freudenstadt (links) und Stuttgart (rechts)

Das wird durch die relativen Anteile an der Gesamtproduktion von O<sub>3</sub> bestätigt (Abbildung 4.35). Die turbulenten Transporte über der Stadtregion liefern einen größeren Beitrag als die über Freudenstadt. Die Ursache dafür sind unterschiedliche vertikale Konzentrationsgradienten von O<sub>3</sub>. Diese sind über dem Ballungsgebiet größer, da die Konzentrationen in Bodennähe geringer sind als im Bereich Freudenstadt. In der ländlichen Region um Freudenstadt ist die Deposition der dominierende Abbauprozess des bodennahen Ozons (Abbildung 4.33, links oben). Die Ablagerung ist so stark, daß sie die positiven Konzentrationsänderungen durch turbulente Transporte bis auf 28.6 ppb wieder

ausgleicht. Dieser positive Restbeitrag wird betragsmäßig nahezu durch die vertikalen advektiven Flüsse ausgeglichen. Das gilt auch für die Nettobeiträge der horizontalen Advektion und der chemischen Umwandlungen. Die jeweils kleinen aber positiven Restbeiträge lassen die Ozonkonzentration in der bodennahen Schicht des Gebietes Freudenstadt leicht ansteigen. Im städtischen Großraum Stuttgart ist der Beitrag der Deposition um etwa 37.7% geringer als in Freudenstadt (Abbildung 4.33, rechts oben). Sie gleicht den Massengewinn durch turbulente Transporte nicht aus. Der intensive chemische Abbau von Ozon, der betragsmäßig und relativ dem Verlust durch Deposition gleichzusetzen ist, läßt in der Region Stuttgart die Ozonkonzentration in den untersten 60m zurückgehen (Abbildung 4.33 und Abbildung 4.35, rechts oben).

Bedingt durch die orographischen Gegebenheiten steht im Gebiet Freudenstadt einem positiven Beitrag der horizontalen Advektion ein Verlust durch vertikales Ausströmen gegenüber, im Raum Stuttgart ist es umgekehrt (Abbildung 4.33). Dies ist in qualitativer Übereinstimmung mit den jeweiligen über die ganze Grenzschicht gemittelten regionalen Flußanteilen (Abbildung 4.22, Abbildung 4.24).



**Abbildung 4.34: Tagesgänge der O<sub>3</sub> Konzentrationen in Freudenstadt und Stuttgart**  
**links: bodennahe Schicht**                      **rechts: obere Grenzschicht (siehe Tabelle 4.4)**

In der Schicht 2 oberhalb von 60m wird in beiden Regionen Ozon chemisch produziert (Abbildung 4.31, rechts; Abbildung 4.32, rechts). Eine weitere, noch feinere Unterteilung der Grenzschicht, hat gezeigt, daß mit dem 60m-Niveau in etwa die Grenze zwischen chemischem Abbau in Bodennähe und chemischer Produktion darüber gefunden wurde. In der Region Stuttgart werden in der oberen PBL etwa 13 ppb Ozon chemisch erzeugt, das entspricht 25% der Gesamtozonproduktion (Abbildung 4.35, rechts unten). In Freudenstadt ist der Betrag mit 14 ppb nur geringfügig höher (Abbildung 4.35, links unten). In Stuttgart werden aber insgesamt wieder 4.8 ppb abgebaut, über der Region Freudenstadt

dagegen nur 1.5 ppb. Daraus resultiert für Freudenstadt ein größerer positiver Nettobeitrag der Chemie zur Ozonbilanz als für den Raum Stuttgart (Abbildung 4.33). In beiden Regionen kompensieren sich die Beiträge der horizontalen und vertikalen Advektion nahezu (Abbildung 4.33, unten). Daher stellt die vertikale turbulente Diffusion netto betrachtet in der höheren Grenzschicht den dominanten Verlustprozeß von O<sub>3</sub> dar. Über Stuttgart überwiegt er den Nettogewinn durch chemische Prozesse, so daß die Ozonkonzentration auch in der oberen Grenzschicht zurückgeht, in Freudenstadt nimmt sie dagegen leicht zu.

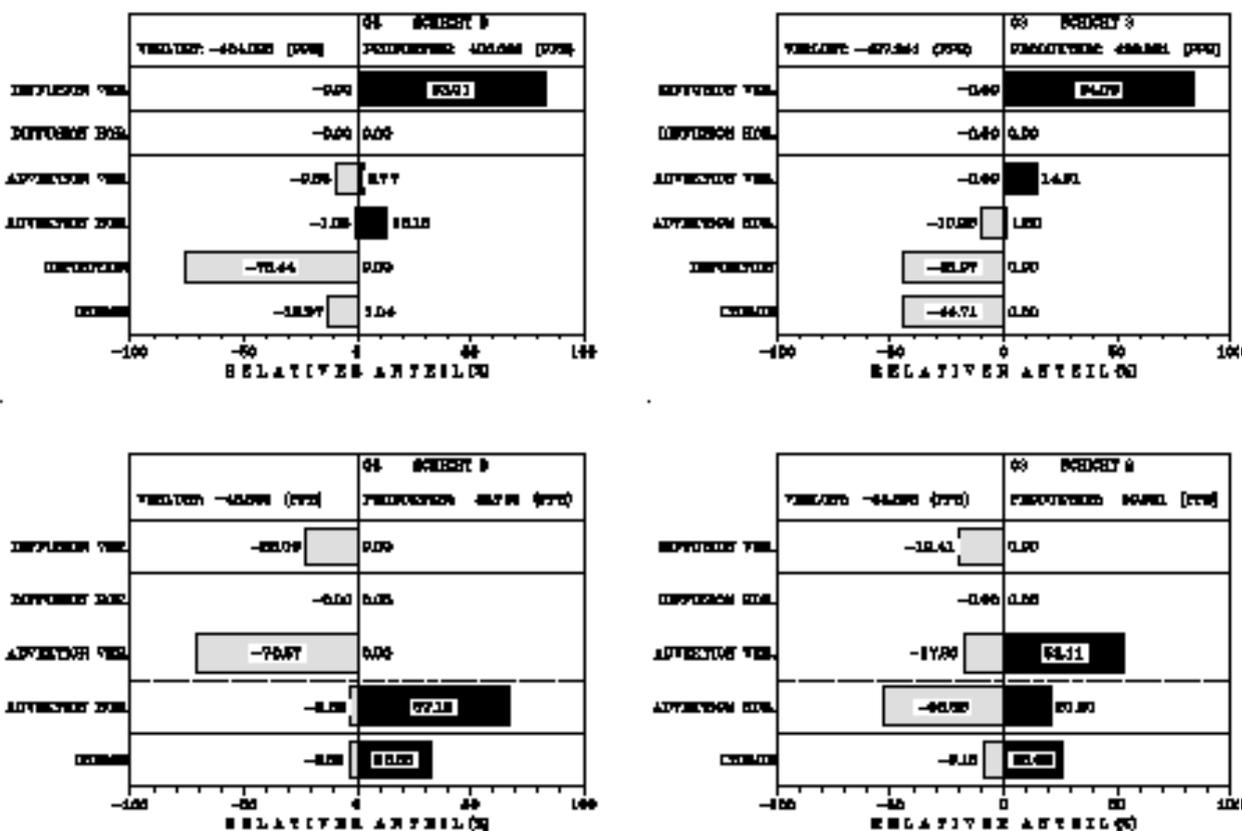
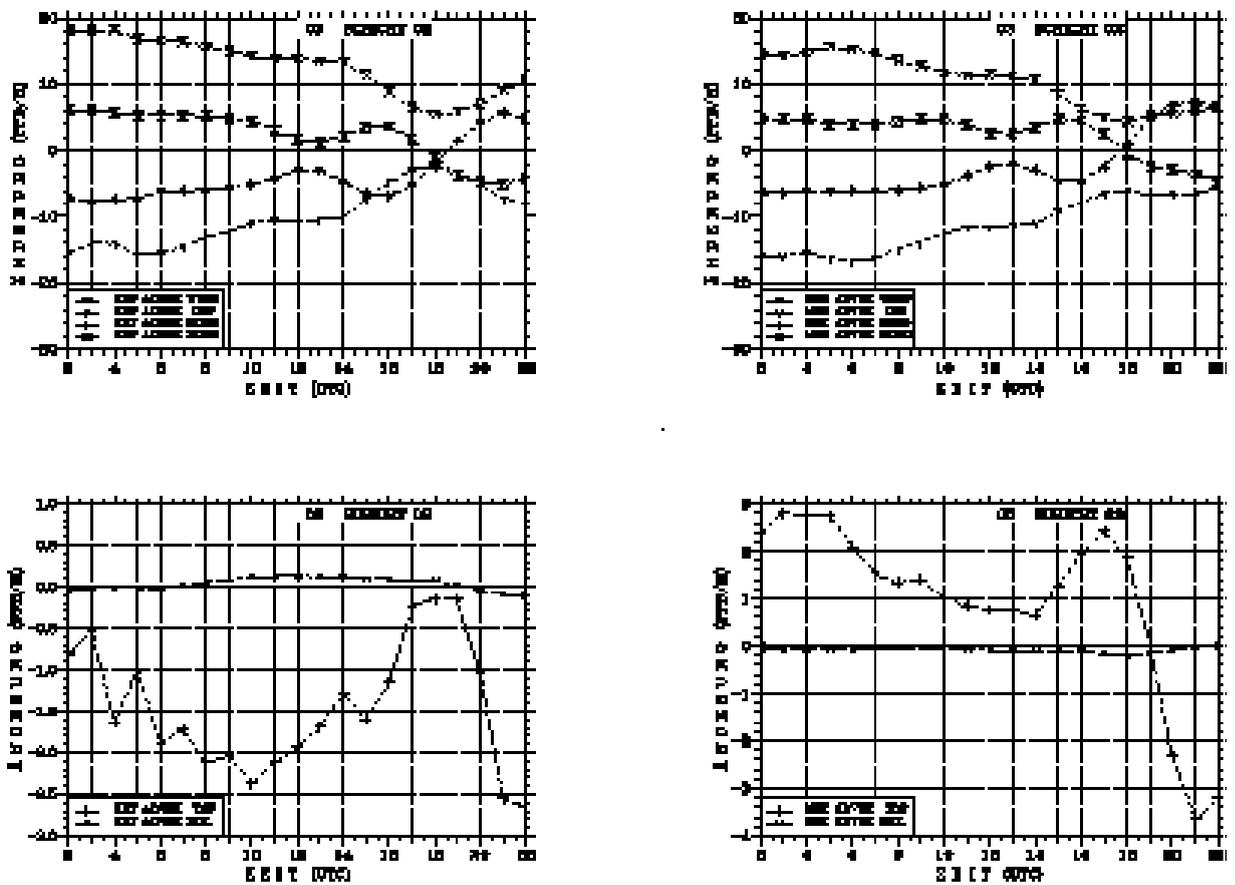


Abbildung 4.35: Relative Anteile der O<sub>3</sub> Massenbilanzkomponenten an Produktion und Verlust in der bodennahen Schicht (oben) und der höheren Grenzschicht (unten) (siehe Tabelle 4.4) für Freudenstadt (links) und Stuttgart (rechts)

Wie bereits festgestellt wurde, haben die horizontalen und vertikalen Flüsse insbesondere in der Schicht 2 die Tendenz zur gegenseitigen Kompensation, so daß sie summarisch in der zeitintegrierten Nettobilanz Summe keine große Rolle spielen. Sie haben aber einen Einfluß auf die zeitlich differenzierten Konzentrationsänderungen (siehe Abbildung 4.31, Abbildung 4.32). In der Region Freudenstadt ist der Ferntransport über West- und Ostrand (Abbildung 4.36) zu Beginn des Tages verantwortlich für einen geringen Anstieg der Konzentration in der Schicht 2 (Abbildung 4.34).



**Abbildung 4.36: Tagesgänge der stündlichen Nettoänderungen von O<sub>3</sub> durch advective Prozesse in der oberen Grenzschicht über Freudenstadt (links) und Stuttgart (rechts)  
oben: horizontale Advektion  
unten: vertikale Advektion**

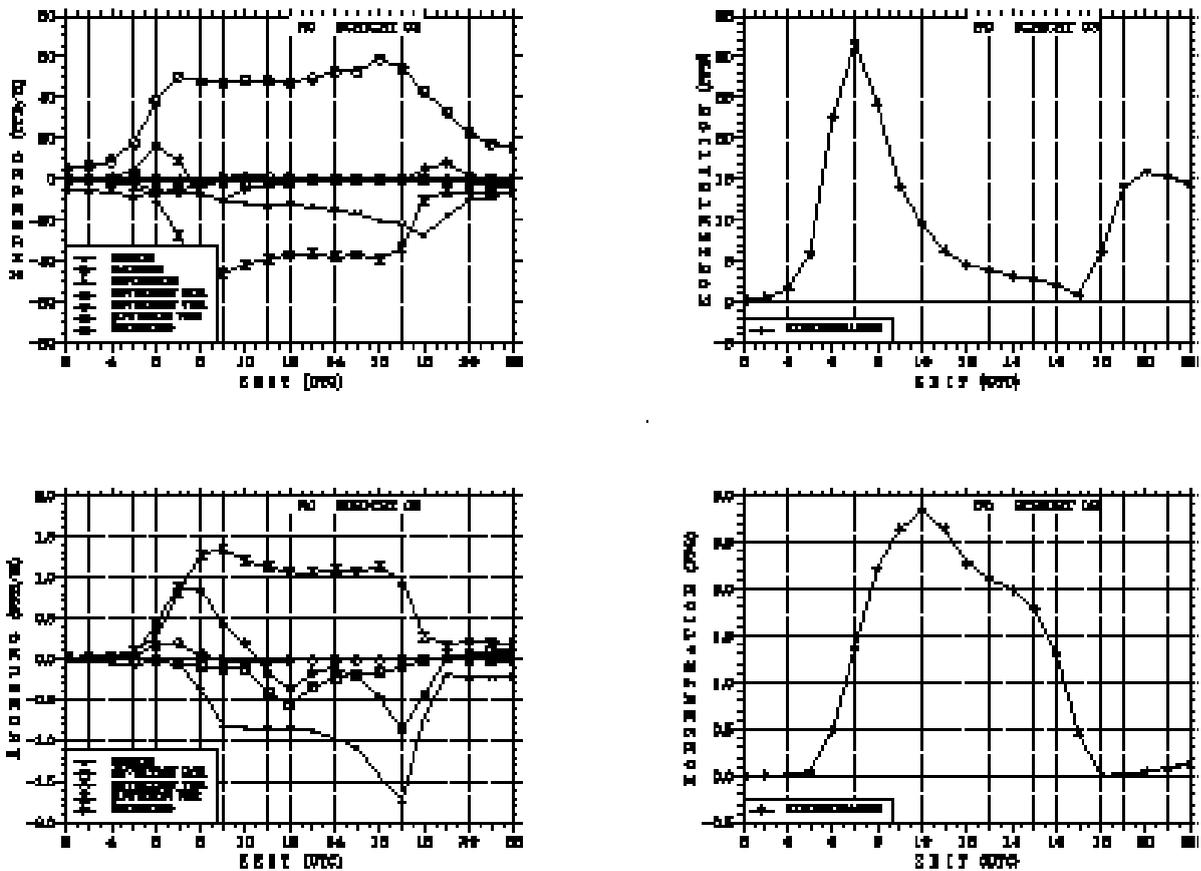
Am Morgen strömt kurzfristig mehr Masse aus der Schicht heraus als hereinkommt (Abbildung 4.31, rechts). Daraus resultiert ein Rückgang der Konzentration auf ein Minimum (Abbildung 4.34). Tagsüber sind die Beiträge der horizontalen und der vertikalen Advektion gegenläufig. Das Einströmen über den Nordrand und insbesondere der Transport über den westlichen Rand führt zu insgesamt positiven Massenänderungen, die vormittags sogar größer sind als die durch chemische Umwandlungen (Abbildung 4.31, Abbildung 4.36). Die Konzentrationsänderungen durch Ausströmen am Oberrand der Schicht sind deutlich stärker als die Änderungen durch Einströmen am unteren Rand (Abbildung 4.36, unten), so daß über der Region Freudenstadt ein Nettoausströmen von Ozon in die freie Troposphäre erfolgt. Auch für die Region Stuttgart gilt, daß horizontale und vertikale Advektion negativ korreliert sind (Abbildung 4.32, rechts). Das morgendliche Konzentrationsminimum in der Schicht 2 über Stuttgart (Abbildung 4.34, rechts) ist wie in Freudenstadt transportbedingt. Es geht Masse durch horizontale Transporte über den östlichen und den südlichen Rand verloren (Abbildung 4.36, rechts). Im Gegensatz zum Gebiet Freudenstadt bewirkt die horizontale Advektion, mit Ausnahme der

Mittagszeit, bis zum Abend einen Verlust an Masse. Dieser wird durch vertikales Einströmen aus der freien Troposphäre nahezu ausgeglichen (Abbildung 4.36, rechts unten, Abbildung 4.33). Auffallend ist die Umstellung der Strömungsverhältnisse am Abend, die sich vor allem im Raum Stuttgart bemerkbar machen, da die Beiträge der advektiven Prozesse das Vorzeichen wechseln (Abbildung 4.32). Es erfolgt nun ein horizontaler Transport über den Südrand, während aus dem Nordrand ein Ausströmrand wird. Die gleichen modifizierten Bedingungen sind auch im Bereich Freudenstadt zu beobachten (Abbildung 4.36, links), ohne daß sich aber etwas am positiven Beitrag des Ferntransportes ändert. Über Stuttgart kehrt sich auch die Richtung des Vertikaltransportes um. Es wird nun Masse in die freie Troposphäre transportiert.

#### **4.3.2 Stickoxide**

Die Massenbilanzen der Stickoxide NO und NO<sub>2</sub> werden am Beispiel des Stadtgebietes Stuttgart analysiert, da sie sich für die Region Freudenstadt zumindest bezüglich der chemischen Prozesse und des turbulenten Transportes qualitativ nicht signifikant unterscheiden.

Der NO Haushalt wird in der bodennahen Schicht durch die Emission, die chemischen Umwandlungen und die turbulenten Transporte bestimmt (Abbildung 4.37). Den größten Anteil am Abbau von NO hat die turbulente Diffusion. Da im Gegensatz zu O<sub>3</sub> die Konzentration des NO vertikal abnimmt, ist der turbulente Transport nach oben gerichtet. Die vertikalen Konzentrationsgradienten sind während der Zeiten der höchsten Emissionen am größten. Das gilt besonders für den Morgen, wenn in Bodennähe die Emissionen einsetzen und dort zu einem rapiden Anstieg der NO Konzentration führen, während in der oberen Schicht die Konzentrationen noch sehr gering sind. Aus diesem Grund sind die Konzentrationsänderungen durch turbulente Diffusion morgens am effektivsten. NO<sub>2</sub> wird nahe dem Erdboden durch chemische Reaktionen gebildet und es gelangt ebenfalls durch turbulente Transporte in die höhere Grenzschicht (Abbildung 4.38, links oben). Advective Prozesse und die Deposition führen im Vergleich zu den anderen Prozessen netto betrachtet nicht zu nennenswerten Änderungen. Untersucht man aber den Einfluß der advektiven Flüsse zeitlich differenziert, so lassen sich durchaus relevante Beiträge zu den Konzentrationsänderungen feststellen. In Abbildung 4.39 sind die stündlichen Nettokonzentrationsänderungen von NO und NO<sub>2</sub> durch die advektiven Flüsse dargestellt. Dabei bezeichnet „NET ADVEK TOP“ das vertikale Ausströmen durch die Obergrenze der unteren Schicht in 60m Höhe, „NET AVEK BOT“ das Einströmen durch diese Grenze in die obere Grenzschicht.



**Abbildung 4.37: Tagesgänge der stündlichen Änderungen der NO Massenbilanzkomponenten (links) und der NO Konzentration (rechts) für Stuttgart oben: bodennahe Schicht unten: höhere Grenzschicht (siehe Tabelle 4.4)**

Aufgrund der Normierung auf das jeweilige Integrationsvolumen unterscheiden sich in den beiden Schichten die Beiträge der vertikalen Advektion betragsmäßig. Es ist zu erkennen, daß auch durch vertikale advective Flüsse ein intensiver Austausch von Masse stattfindet, der sich bei den Stickoxiden auf die Grenzschicht beschränkt, da die  $\text{NO}_x$  Konzentrationen an der Grenze zur freien Atmosphäre bereits so klein sind, daß dort quasi kein Vertikaltransport mehr auftritt. Beim NO sind die Effekte morgens am deutlichsten. Im hier betrachteten Fall wird NO nach oben transportiert (Abbildung 4.39, links oben). Dies scheint im Widerspruch zu den Ergebnissen für  $\text{O}_3$  in der Region Stuttgart zu stehen (Abbildung 4.32, Abbildung 4.35), wo positive Nettoänderungen der Ozonkonzentration in der bodennahen Schicht durch vertikales Einströmen auch am Morgen beobachtet wurden. Die Vertikaltransporte von  $\text{NO}_x$  sind allerdings ein mehr lokales Phänomen. Die Verteilung der  $\text{NO}_x$  Konzentrationen ist heterogen, während die von Ozon homogener ist. Lokale Aufwärtsbewegungen, die zufällig in einem Gebiet mit hohen  $\text{NO}_x$  Konzentrationen auftreten, werden sich dann im Transport bemerkbar machen, auch wenn im Mittel über das ganze Gebiet nach unten gerichtete Vertikalwinde



Änderungen der NO Masse treten zwischen 11:00 UTC und 12:00 UTC auf (Abbildung 4.37, Abbildung 4.39). Mit abnehmendem Einfluß der Advektion wird die Chemie immer mehr zum dominierenden Verlustprozeß, der den positiven Änderungen durch turbulente Diffusion entgegenwirkt und die Konzentration selbst wieder sinken läßt. Am Abend gelangt eine kleine Menge von NO durch Aufwärtsströmungen aus der bodennahen Schicht in die obere PBL und führt zu dem bereits erwähnten geringen Anstieg der NO Konzentration.

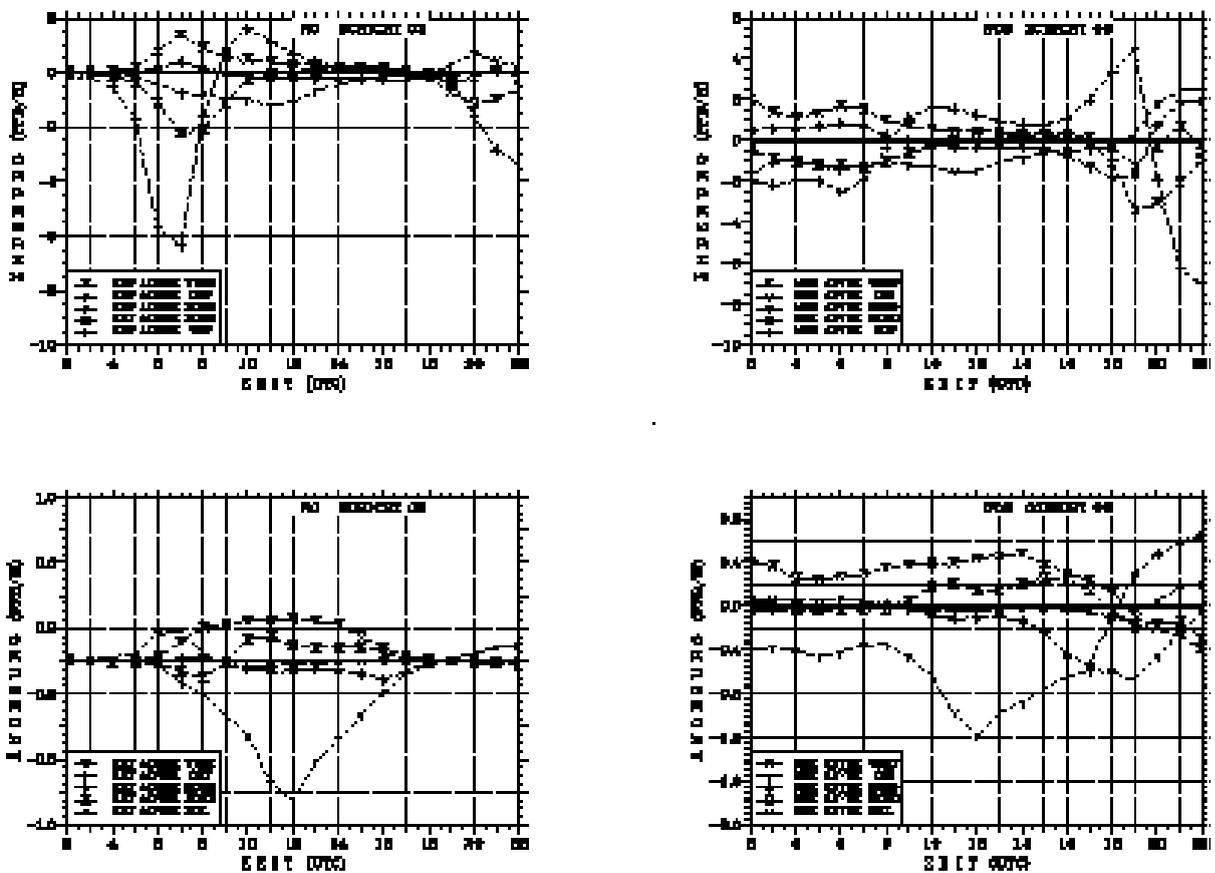


Abbildung 4.39: Tagesgänge der stündlichen Nettoänderungen durch advective Prozesse  
 links: NO rechts: NO<sub>2</sub>  
 oben: bodennahe Schicht unten: höhere Grenzschicht (siehe Tabelle 4.4)

NO<sub>2</sub> gelangt vor allem durch turbulente Transporte in den oberen Teil der Grenzschicht, aber dominierend bei der NO<sub>2</sub>-Bildung sind die chemischen Umwandlungen (Abbildung 4.38). Die Produktion von NO<sub>2</sub> wird nur zum Teil durch horizontale Transporte wieder ausgeglichen, so daß die Konzentration dieser Substanz insgesamt zunimmt. Sie erreicht ihr Maximum am späten Nachmittag. Anschließend sinkt sie wieder etwas ab. Dieser Rückgang der NO<sub>2</sub> Masse ist chemisch bedingt (Abbildung 4.38, links unten) und zwar durch Reaktionen zwischen NO<sub>2</sub> und NO<sub>3</sub>. NO<sub>3</sub> ist ein

typisches Produkt der Nachtchemie, dessen Konzentrationen abends ansteigen, tagsüber aber aufgrund photolytischer Prozesse sehr klein sind.

## 5 Massenbilanzanalysen mit kurzfristiger Änderungen im Emissionskataster

Im folgenden werden die Wirkungen verschiedener kurzfristiger Änderungen im Emissionskataster für Baden-Württemberg auf die Ozonkonzentration analysiert. Die Massenbilanzen dienen dabei zur Erklärung, warum die Wirkungen so ausfallen wie sie ausfallen. Die Änderungen der Emissionen betreffen nur die anthropogenen Emissionen. Es handelt sich jeweils um Emissionsminderungen. Die betrachteten Emissionsszenarien sind in Tabelle 1.3 zusammengefaßt, ihr Reduktionspotential relativ zum Referenzfall wurde ebenfalls in der Einleitung beschrieben.

Die Auswirkungen der Reduzierung der anthropogenen Emissionen wurden für verschiedene Gebiete untersucht:

- (1) das ganze Gebiet Baden-Württembergs;
- (2) die ländlich geprägte Region Freudenstadt;
- (3) den Ballungsraum Stuttgart;
- (4) für eine Region im Lee, d.h. östlich von Stuttgart (siehe Abbildung 3.2), die im folgenden auch als Ostregion oder Ostgebiet bezeichnet wird.

Die Massenbilanzrechnungen wurden wieder in den drei, in Kapitel 4 definierten unterschiedlichen Höhenschichten durchgeführt (siehe Tabelle 4.4).

In Abbildung 5.1 sind die Tagesgänge der jeweils mittleren Konzentrationen in den drei Schichten über ganz Baden-Württemberg dargestellt. Sie zeigen bereits die Auswirkungen der Emissionsminderungen auf die mittlere Ozonkonzentration, die qualitativ auch in den drei zusätzlich untersuchten Gebieten innerhalb von Baden-Württemberg auftreten.

Das einzige Emissionsminderungsszenario, das kurzfristig gesehen zu einem Rückgang der maximalen Ozonkonzentration führt, ist die Annahme, daß alle Emissionen in ganz Baden-Württemberg abgeschaltet werden. Aus den anderen Szenarien resultiert für das mittlere Ozonmaximum in der Grenzschicht über ganz Baden-Württemberg eine vernachlässigbare Erhöhung,

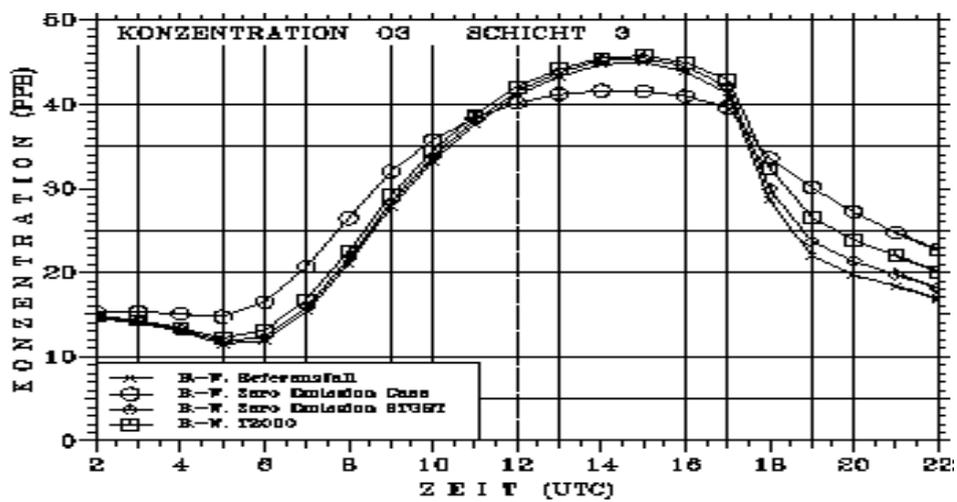
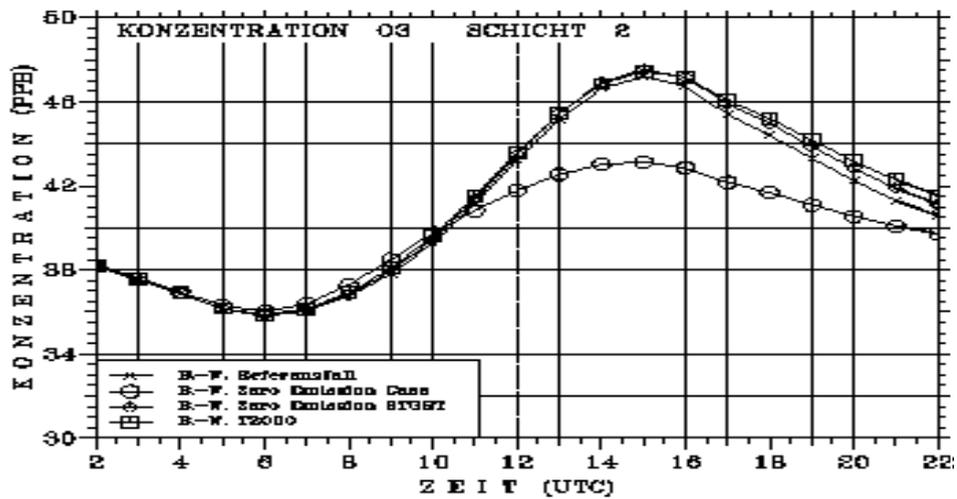
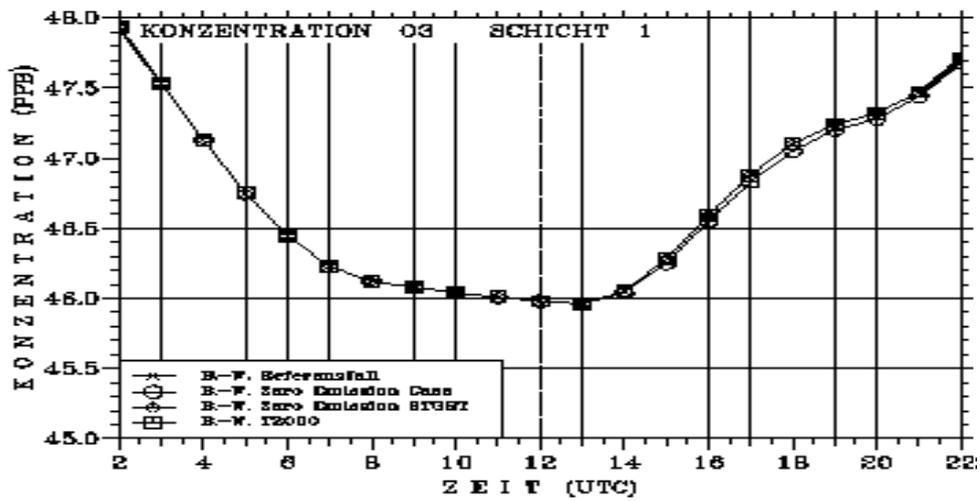


Abbildung 5.1: Tagesgänge der O<sub>3</sub>-Konzentration in drei Schichten über ganz Baden-Württemberg für verschiedene Emissionsszenarien

die in den einzelnen Teilgebieten allerdings deutlicher ausfällt. Die Ergebnisse der Massenbilanzanalysen, die die Ursache für diese Effekte der Emissionsänderungen erklären, werden im Nachfolgenden nur für die drei Subregionen diskutiert, da sie auch auf das Gebiet Baden-Württembergs als Ganzes übertragen werden können. Abbildung 5.1 läßt auch erkennen, daß sich die Minderungen der Emissionen nur in der Grenzschicht auswirken. In der freien Troposphäre oberhalb der PBL sind quasi keine Effekte mehr zu erkennen. Daher wird diese Schicht im weiteren nicht mehr betrachtet.

Da das hypothetische Szenario 3 (Tabelle 1.3) das einzige ist, das unter dem Gesichtspunkt der kurzfristigen Emissionsminderungen zu einer Reduzierung der Ozonmaxima führt, wird es bei der Analyse der Massenbilanzen zuerst betrachtet.

## **5.1 Vergleich der Massenbilanzen des Referenzfalls mit Szenario 3**

### **5.1.1 Massenbilanzen in der bodennahen Schicht**

Die Auswirkungen des kurzfristigen Abschaltens aller anthropogenen Emissionen (Szenario 3) werden in Abbildung 5.2 für die Regionen Freudenstadt (Abbildung 5.2, oben), Stuttgart (Abbildung 5.2, Mitte) sowie für die Region im Lee von Stuttgart (Abbildung 5.2, unten) aufgezeigt. Für die bodennahe Schicht sind die über den ganzen Tag integrierten Nettobeiträge der einzelnen Prozesse zur Ozonbilanz dargestellt. Im Vergleich mit dem Referenzfall (Abbildung 5.2, links) bewirkt das Abschalten der Emissionen in den drei Regionen am Ende des Tages eine Erhöhung der mittleren Ozonkonzentration um 11 ppb bis 12 ppb, da in den Abend- und Nachtstunden weniger Ozon titriert wird. Der Unterschied zwischen dem Wert zu Beginn des Tages und dem am Ende ist in einem Stadtgebiet wie Stuttgart am größten. Hinsichtlich des Beitrages der chemischen Umwandlungen ergibt sich in Bodennähe eine Nettoproduktion von Ozon (Abbildung 5.2, rechts). Im Referenzfall dagegen ist ein Nettoverlust aufgrund chemischer Reaktionen zu beobachten (Abbildung 5.2, links). Die Abbildung 5.3 und die Abbildung 5.4 zeigen für die Ostregion und das Ballungszentrum Stuttgart unter anderem auch die Tagesvariationen der stündlichen Änderungen der Ozonkonzentration durch chemische Prozesse. Sie verdeutlichen, daß die chemische Produktion von Ozon bei abgeschalteten Emissionen im wesentlichen in den Vormittagsstunden stattfindet. Diese Produktion setzt aufgrund noch vorhandener Vorläufersubstanzen gleich nach Sonnenaufgang ein und führt zu einem Anstieg der Ozonkonzentration (Abbildung 5.3, Abbildung 5.4 ). Sie verringert sich aber bereits ab 08:00 UTC zunehmend, da keine Vorläufersubstanzen mehr durch Emissionen nachgeliefert werden.



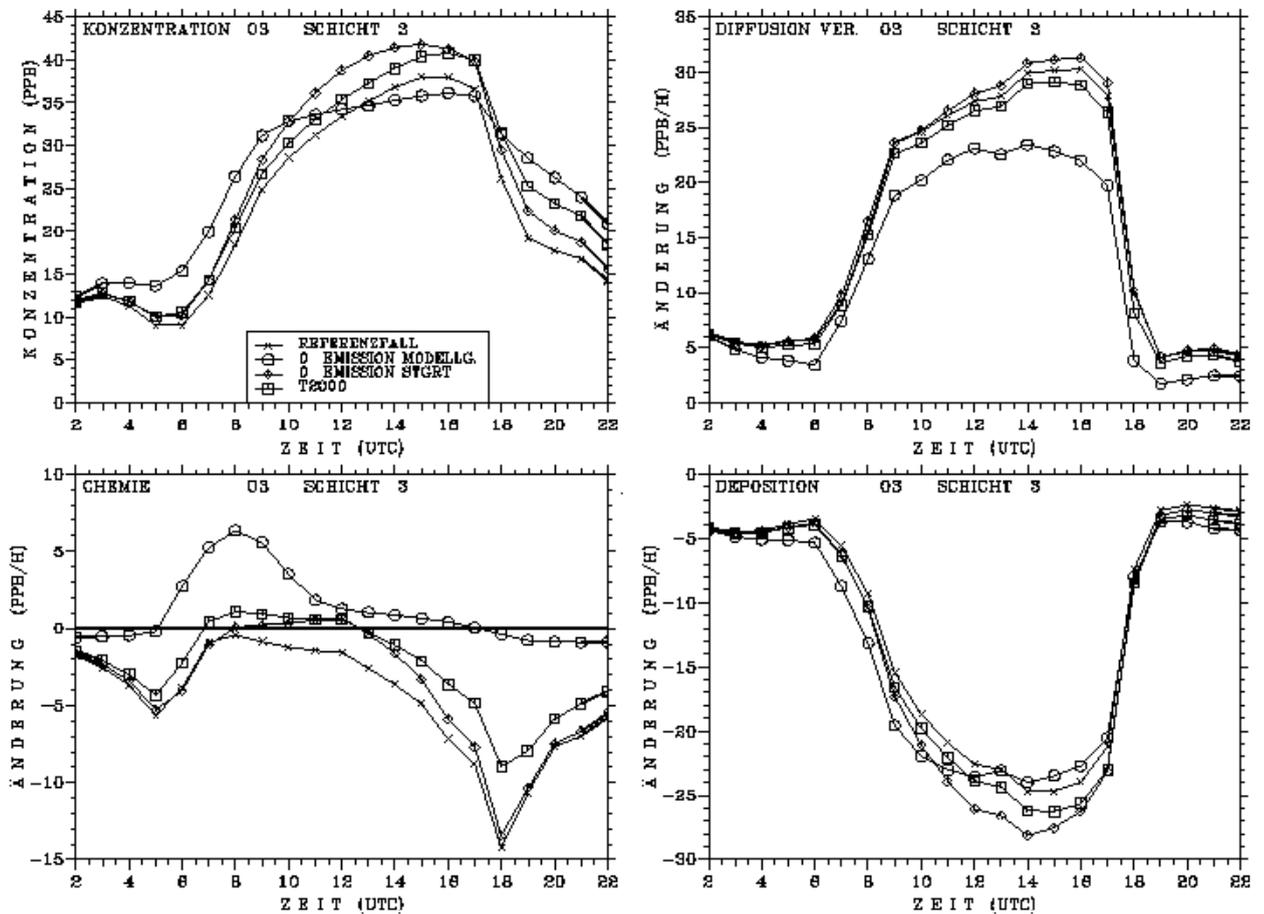


Abbildung 5.3: Tagesgang der bodennahen O<sub>3</sub>-Konzentration sowie der stündlichen Änderung der Beiträge der Massenbilanzkomponenten vertikale Diffusion, Chemie und Deposition im Lee von Stuttgart in Abhängigkeit vom Emissionsszenario

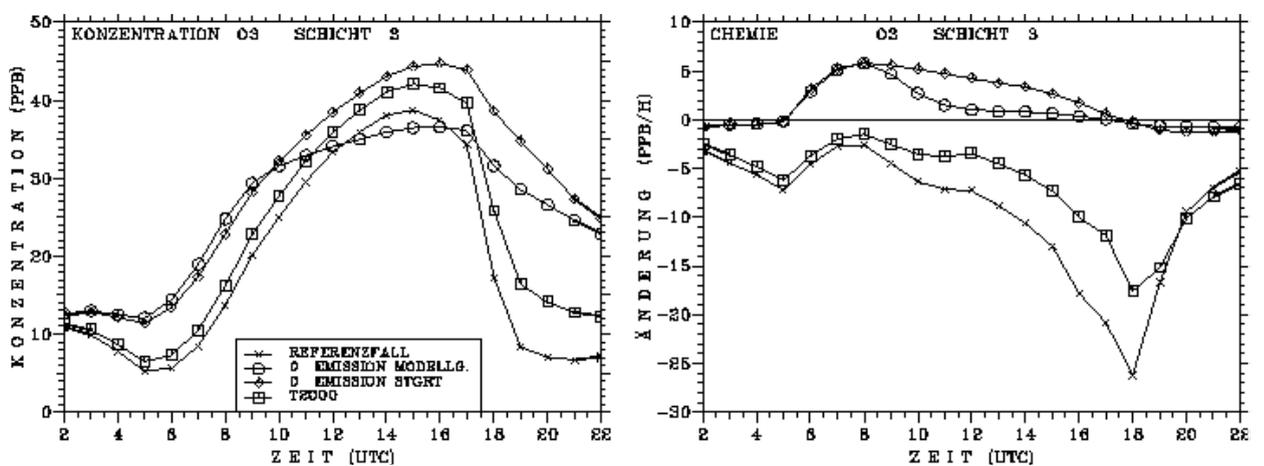
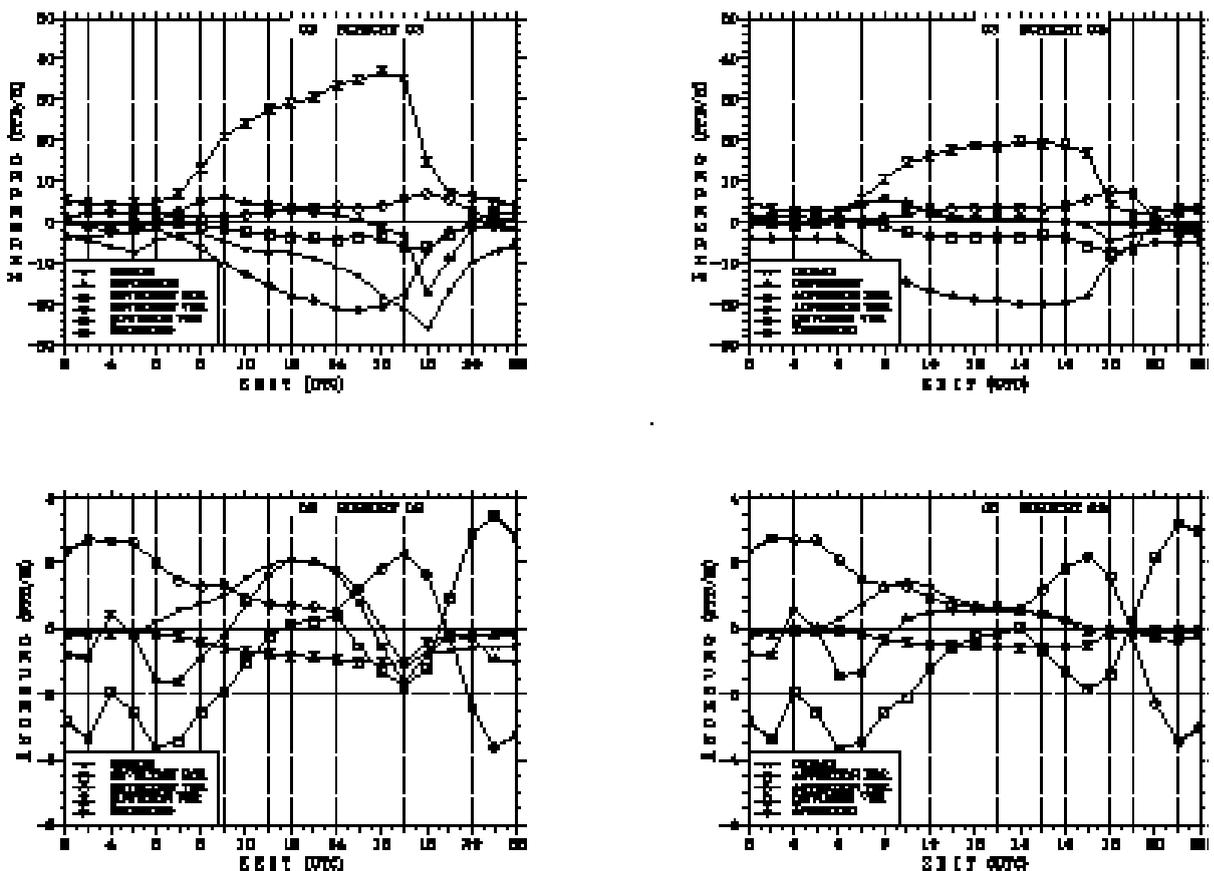


Abbildung 5.4: Tagesgang der O<sub>3</sub>-Konzentration (links) und der stündlichen Änderung des Beitrages der chemischen Umwandlung (rechts) an der O<sub>3</sub>-Bilanz in der bodennahen Schicht 3 über dem Ballungsgebiet Stuttgart

Im Referenzfall wird in beiden Regionen den ganzen Tag über Ozon aufgrund chemischer Vorgänge

abgebaut, mit betragsmäßigen Maxima am Morgen und am frühen Abend, wenn die  $\text{NO}_x$  - Emissionen ein Maximum aufweisen. Gleichzeitig mit der Verringerung der chemischen Produktion ab 08:00 UTC verlangsamt sich im Szenario 3 der Anstieg der Ozonkonzentration, so daß ihr Maximalwert am Nachmittag unter dem des Referenzfalls liegt (Abbildung 5.3, Abbildung 5.4). Die Differenz zwischen den höchsten Tageswerten der Ozonkonzentration beträgt im Ballungszentrum Stuttgart und in der Ostregion etwa 2 ppb, in der Region Freudenstadt sinkt das Ozonmaximum um 5 ppb. Das entspricht auch ungefähr der Reduktion in ganz Baden-Württemberg (Abbildung 5.1). Die Ursache für den verlangsamt Anstieg der Ozonkonzentration und die geringeren Maxima liegt in der im Vergleich zum Referenzfall unterschiedlichen Entwicklung in der oberen Grenzschicht und in Bodennähe. Dies verdeutlichen die Gegenüberstellung der Tagesgänge der stündlichen Änderungen aller an der Ozonbilanz in der Region Stuttgart beteiligten Prozesse in Abbildung 5.5, und die Abbildung 5.6, die für das Ballungsgebiet Stuttgart den Tagesgang der  $\text{O}_3$ -Konzentration und die stündlichen Änderungen des Beitrages der Chemie zur Ozonbilanz in der Schicht 2 zeigt



**Abbildung 5.5: Tagesgänge der stündlichen Änderungen der  $\text{O}_3$  Massenbilanzkomponenten über Stuttgart**

links: Referenzfall

rechts: Emissionsszenario 3

Die Gesamtänderung der Ozonkonzentration wird im Fall der abgeschalteten Emissionen eindeutig durch die chemischen Prozesse bestimmt (Abbildung 5.5, rechts oben). In der Nacht wird das bodennahe Ozon

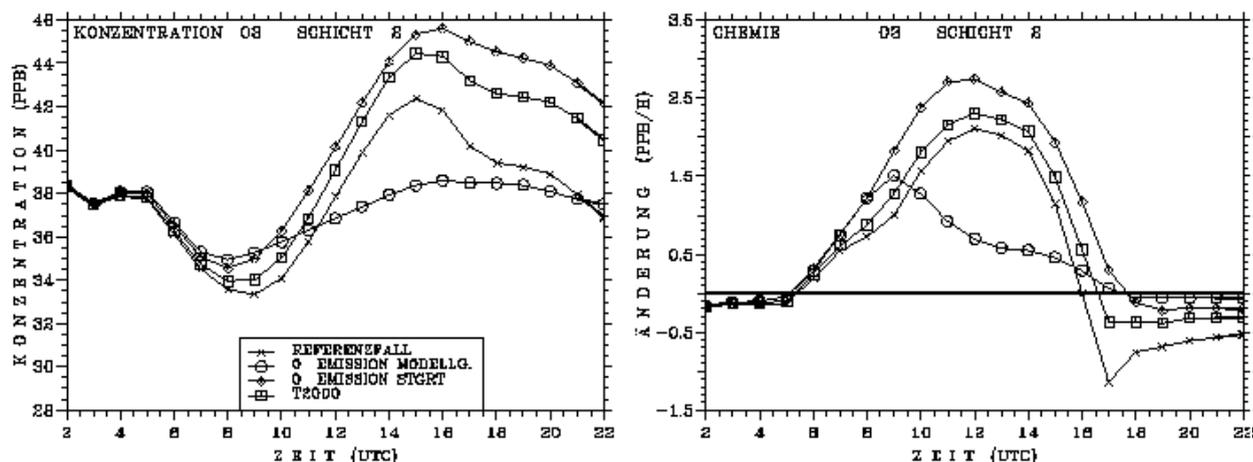
durch den Mangel an NO nicht oder nur wenig abgebaut, so daß die Ozonkonzentration bereits bei Sonnenaufgang höher ist als im Referenzfall (Abbildung 5.3, Abbildung 5.4). Die dann sofort einsetzende chemische Produktion läßt sie in Bodennähe noch weiter ansteigen. In der Schicht 2 führt die abgeschwächte chemische Produktion über dem Boden zu einem deutlich verringerten Anstieg der Ozonkonzentration. Beim Minderungsszenario gleichen sich daher schon vormittags die Konzentrationsverhältnisse in der unteren und oberen Grenzschicht an, es findet ein im Vergleich zum Referenzfall geringerer turbulenter Austausch statt, und die Konzentrationen in Bodennähe bleiben im wesentlichen auf dem niedrigen Niveau, das durch die Werte in der höheren Schicht vorgegeben ist. Im Referenzfall ist die Ozonbildung im oberen Bereich stärker und die Konzentration damit höher (Abbildung 5.6). In Bodennähe wird Ozon titriert (Abbildung 5.4). Der daraus resultierende vertikale Konzentrationsgegensatz wird durch starke turbulente Umverteilung ausgeglichen und es kommt zu einem Anstieg der bodennahen Konzentration auf Werte, die über denen des Szenario 3 liegen.

Im Referenzfall sind die vertikalen Gegensätze zwischen der Bodenschicht und der darüberliegenden Mischungsschicht für den Ballungsraum Stuttgart und die Ostregion stärker ausgeprägt als im ländlichen Gebiet um Freudenstadt. Daher fällt für das Szenario 3 in den zuerst genannten Regionen die Verringerung des positiven Beitrags der vertikalen Diffusion deutlicher aus (Stuttgart 40%, Leereion 24%, Freudenstadt 16%, Abbildung 5.2). Im Referenzfall ist in den nicht-städtischen Gebieten die Deposition der herausragende Verlustprozess (Abbildung 5.2, links). Im Ballungsgebiet Stuttgart tragen chemische Umwandlungen und die Deposition zu gleichen Teilen zum Verlust von Ozon bei. Im Fall abgeschalteter Emissionen dominiert allerdings auch in dieser Region die Deposition als Verlustmechanismus. Es fällt auf, daß im Raum Stuttgart und im Lee der Stadt beim Szenario 3 die zeitintegrierte Deposition größer ist als im Referenzfall. Die Ursache dafür ist die deutlich erhöhte Konzentration in den Nacht- und Morgenstunden (Abbildung 5.3, Abbildung 5.4). Am Tage ist die Konzentration geringer als im Referenzfall und es ergibt sich auch eine geringere Deposition. Aber im Zeitintegral bleibt eine Verstärkung des Ozonverlustes durch Deposition. In der Region Freudenstadt dagegen wird im Szenario 3 geringfügig weniger deponiert als im Szenario 1 (Abbildung 5.2, oben). Der Grund ist, daß in dieser Region die Zunahme der Deposition in der Nacht weniger stark ist als in den beiden anderen Regionen und die geringere Deposition am Tage die Zunahme in der Nacht wieder ausgleicht. Im Referenzfall ergibt die Summe aus turbulentem Vertikaltransport und Deposition einen Nettozuwachs von Ozon in der bodennahen Schicht (Abbildung 5.2, links), der im Raum Stuttgart am stärksten ist (163 ppb). Im Fall abgeschalteter Emissionen wird dagegen in allen drei Regionen die bodennahe Produktion von Ozon aufgrund des turbulenten Vertikaltransport aus der höheren Schicht durch trockene Deposition überkompensiert. Dadurch ergibt sich im Gegensatz zum Referenzfall ein Nettoverlust durch diese beiden Prozesse von 19 ppb bis 22 ppb (Abbildung 5.2, rechts).

### **5.1.2 Massenbilanzen in der Schicht 2 (60m bis 1600m über Grund)**

In Abschnitt 4.2 wurde gezeigt, daß die chemische Produktion von Ozon vornehmlich in der Grenzschicht

oberhalb der Bodenschicht stattfindet. Dies ist auch aus Abbildung 5.6 zu ersehen, die für die Region Stuttgart neben dem Tagesgang der Konzentration (Abbildung 5.6, links) auch den tageszeitlichen Verlauf der stündlichen Konzentrationsänderung von Ozon durch chemische Prozesse zeigt (Abbildung 5.6, rechts) zeigt.



**Abbildung 5.6: Tagesgang der O<sub>3</sub>-Konzentration (links) und der stündlichen Änderung des Beitrages der chemischen Umwandlung (rechts) an der O<sub>3</sub>-Bilanz in Schicht 2 über dem Ballungsgebiet Stuttgart**

Die Zunahme der Masse wird durch chemische Umwandlung von Ozonvorläufern (NO<sub>x</sub> und VOC) verursacht, die in der bodennahen Schicht emittiert und anschließend vornehmlich durch turbulente Diffusion nach oben transportiert werden. Im Fall ohne anthropogene Emissionen werden allerdings nur noch sehr geringe Mengen der Vorläufersubstanzen aus dem unteren Niveau in die höhere Schicht transportiert, so daß die chemische Produktion in der Schicht 2 zurückgeht. Der Vergleich in Abbildung 5.5 verdeutlicht, daß die stündlichen Änderungen der Gesamtmasse im Fall von Szenario 3 nur aufgrund der geringeren chemischen Produktion kleiner sind als im Referenzfall, da sich die Beiträge der advektiven Flüsse in der Schicht 2 quasi nicht ändern. Am Abend liegt die Ozonkonzentration im Referenzfall geringfügig unter der des Minderungsszenarios (Abbildung 5.6, links). Ab 17:00 UTC überwiegt die Titration, so daß die höhere Ozonkonzentration des Tages abnimmt. Im Fall der abgeschalteten Emissionen ist der chemische Abbau dagegen nur sehr gering und die Ozonkonzentration bleibt im wesentlichen auf dem niedrigen Niveau des Tages.

Über der Region Freudenstadt nimmt die Konzentration von O<sub>3</sub> im Fall von Szenario 3 sogar wieder etwas zu (Abbildung 5.7, links), obwohl auch hier am Abend, wenn auch nur in geringem Maße, Ozon chemisch abgebaut wird. Die Hauptursache ist eine Nettozunahme des positiven Beitrags der horizontalen Advektion (Abbildung 5.7, rechts), die wiederum dadurch bedingt ist, daß im Fall von Szenario 3 wegen des niedrigeren Ozonniveaus weniger Masse horizontal aus dem Gebiet heraus transportiert wird als im Referenzfall.

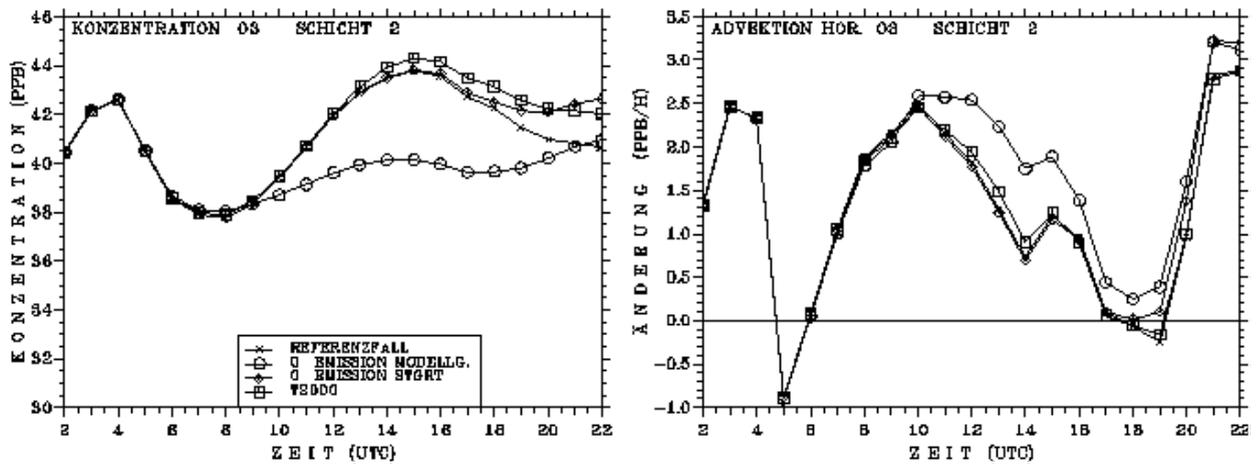
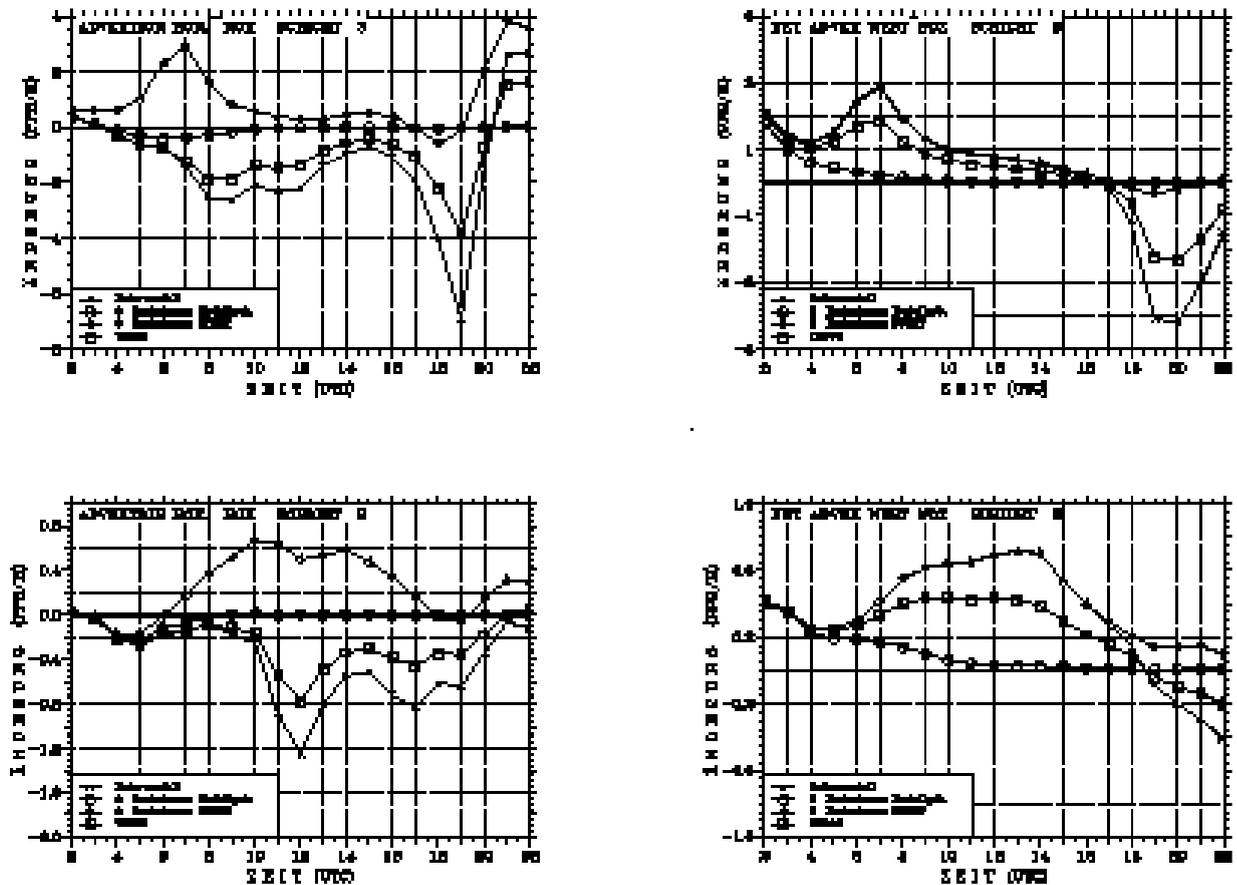


Abbildung 5.7: Tagesgang der O<sub>3</sub>-Konzentration (links) und der stündlichen Änderung des Beitrages der horizontalen Advektion (rechts) an der O<sub>3</sub>-Bilanz in der Schicht 2 über dem Gebiet Freudenstadt

## 5.2 Vergleich der Massenbilanzen des Referenzfalls mit Szenario 4

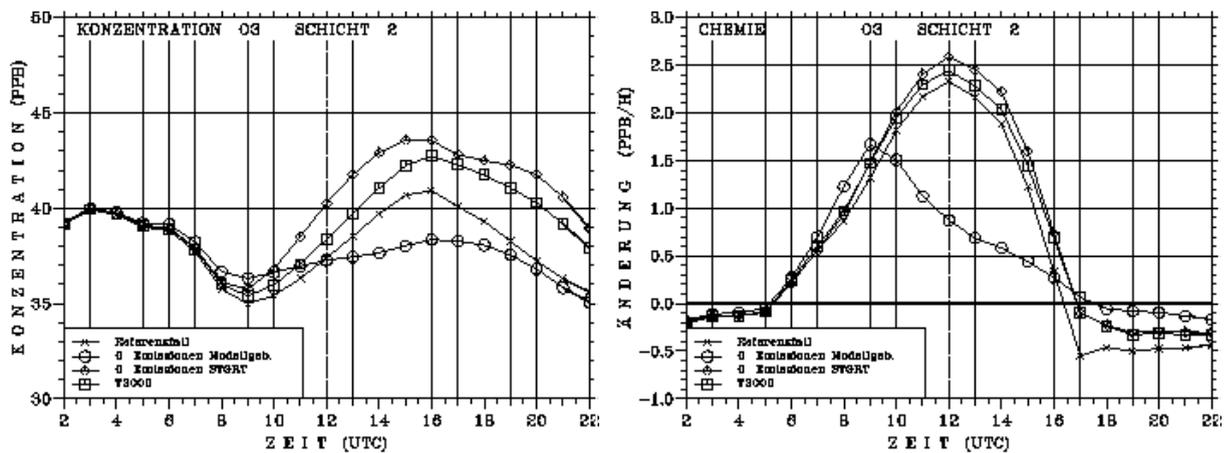
Das lokale Abschalten der anthropogenen Emissionen im Großraum Stuttgart führt in der Region Stuttgart zu einer Erhöhung der maximalen Ozonwerte von etwa 7 ppb, in der Ostregion von 4 ppb (Abbildung 5.3, Abbildung 5.4). Am Abend beträgt die Differenz zwischen dem Szenario 4 und dem Referenzfall in Stuttgart sogar 18 ppb. Werden im Ballungszentrum lokal die Emissionen abgeschaltet, dann wechselt in diesem Gebiet im Vergleich zum Referenzfall der Beitrag der Chemie das Vorzeichen und es wird von Sonnenaufgang bis Sonnenuntergang Ozon chemisch produziert (Abbildung 5.4, rechts). Der Grund dafür ist, daß Ozonvorläufer in gleicher Menge wie im Referenzfall horizontal in den Raum Stuttgart transportiert werden und dort zur Ozonproduktion beitragen. Dies wird in Abbildung 5.8 beispielhaft belegt. Sie zeigt für alle Szenarien die Tagesgänge der stündlichen Nettobeiträge zur Änderung der NO<sub>x</sub> Konzentration durch advective Flüsse. Es wird deutlich, daß insgesamt mehr Stickoxide von außen in das Gebiet Stuttgart hinein- als heraustransportiert werden (Abbildung 5.8, links), da sich der Nettotransport an den Einströmrändern nicht ändert (Abbildung 5.8, rechts), während wegen der abgeschalteten Emissionen weniger Masse wieder über die Ausströmränder abfließt. Das gilt für beide Schichten innerhalb der Grenzschicht. Der Nachschub von Vorläufersubstanzen hält den ganzen Tag über an. Der chemischen Produktion wirkt nur eine schwache Titration von Ozon entgegen, die im Referenzfall wegen der hohen NO-Emissionen im Stadtgebiet sehr viel stärker ist, so daß netto kein Ozon durch chemische Prozesse produziert wird. Das ist auch der Grund warum am Abend die Ozonkonzentration im Referenzfall stärker abnimmt als im Fall der lokal und auch landesweit abgeschalteten Emissionen (Abbildung 5.4, rechts).



**Abbildung 5.8: Tagesgänge der stündlichen Änderung der Nettobeiträge der horizontalen Advektion (links) und des Nettotransports nur über den Westrand der Region Stuttgart (links) zur  $\text{NO}_x$  Konzentration in der Grenzschicht über der Region Stuttgart**

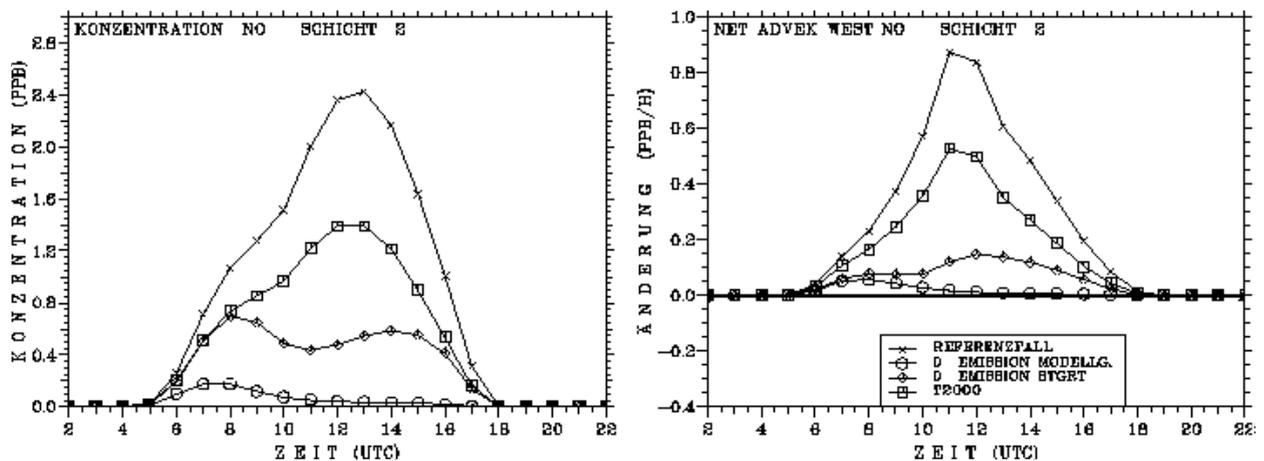
Für den Anstieg der mittleren bodennahen Ozonkonzentration in der Leeregion von Stuttgart (Abbildung 5.3) sind andere Prozesse verantwortlich. In dieser Region sind die lokalen Emissionen identisch mit dem Referenzfall. Ein erheblicher Teil der Stickoxide in der Ostregion stammt allerdings aus der Region Stuttgart, die während des Tages mit der Westströmung (Abbildung 3.4) herantransportiert werden. Im Fall des Abschaltens der Emissionen in Stuttgart gehen die positiven Beiträge des Transports über den Ostrand der Leeregion auf nahe Null zurück, und das hat einen erheblichen Einfluß auf die Ozonchemie im Lee der Stadt. Im Referenzfall sind die stündlichen Änderungen der Ozonkonzentration durch chemische Umwandlungen den ganzen Tag über negativ, im Fall des Szenarios 4 erkennt man während des Tages geringe positive Beiträge (Abbildung 5.3). Diese positiven Änderungen der Konzentration durch chemische Umwandlungen beginnen zu dem Zeitpunkt, zu dem im Referenzfall in der Luvregion die Emissionen einsetzen. Sie können aber den Anstieg der Ozonkonzentration nicht bewirken, insbesondere erklären sie nicht, warum das Maximum im Vergleich aller Szenarien das größte ist. Der Grund liegt in einem verstärkten turbulenten Transport von Ozon aus der oberen Grenzschicht in die bodennahe Schicht (Abbildung 5.3). Das setzt einen im Vergleich zu den anderen Fällen größeren vertikalen Gradienten der Ozonkonzentration voraus, der sich aufgrund unterschiedlicher Entwicklungen der  $\text{O}_3$  Konzentration im

oberen Teil der Grenzschicht einstellt. In der höheren Schicht steigt die Ozonkonzentration für den Fall der lokal in Stuttgart abgeschalteten Emissionen am stärksten an, da die positiven Beiträge der chemischen Umwandlungen an der Änderung der Ozonkonzentration am größten sind (Abbildung 5.9).



**Abbildung 5.9: Tagesgang der O<sub>3</sub>-Konzentration (links) und der stündlichen Änderung des Beitrages der chemischen Umwandlung (rechts) an der O<sub>3</sub>-Bilanz in der Schicht 2 über der Region im Lee von Stuttgart (Ostregion)**

Die Ursache dafür liefert wieder der Transport der Stickoxide. Abbildung 5.10 läßt erkennen, daß auch in der oberen Grenzschicht über der Ostregion ein erheblicher Anteil des NO aus der Region Stuttgart stammt. Werden dort alle anthropogenen Emissionen abgeschaltet, dann wird weniger NO horizontal in die Leeregion transportiert (Abbildung 5.10, rechts) und die NO-Konzentration nimmt ab (Abbildung 5.10, links). Als Folge daraus wird weniger Ozon abgebaut als im Referenzfall und auch im Fall T2000. Beim Szenario 3 der landesweit abgeschalteten Emissionen sind die Beiträge der Advektion und auch die NO Konzentration noch niedriger, aber es fehlt auch das NO<sub>2</sub>, so daß die Produktion von Ozon und somit die O<sub>3</sub> Konzentration geringer ist.

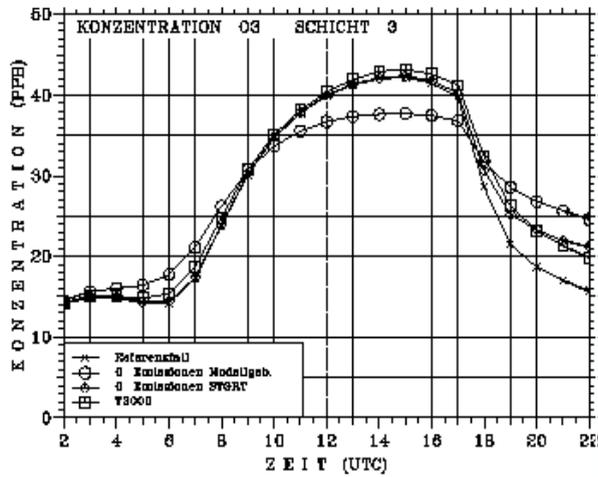


**Abbildung 5.10: Tagesgang der NO-Konzentration (links) und der stündlichen Änderung des Nettobeitrages der horizontalen NO-Advektion (rechts) am westlichen Rand der Schicht 2 über der Region im Lee von Stuttgart**

### 5.3 Vergleich der Massenbilanzen des Referenzfalls mit Szenario T2000

Als letzte Änderung des Emissionskatasters im Sinne einer kurzfristigen Emissionsminderung wurde das realistischere Trendszenario T2000 Stuttgart benutzt. Auch dieses führte sowohl in Stuttgart (Abbildung 5.4) als auch im Lee der Stadt (Abbildung 5.3) im Vergleich zum Referenzfall zu einer Erhöhung der maximalen Ozonwerte. Die Ursache dafür ist im wesentlichen die Abschwächung der Titration von Ozon. In der Stadtregion wird zwar auch im Fall T2000 den ganzen Tag über in der bodennahen Schicht Ozon chemisch abgebaut, aber nicht in dem Ausmaß wie im Referenzfall (Abbildung 5.4). Im Lee der Stadt sind die Emission im Fall T2000 im Vergleich mit dem Referenzfall und dem Szenario 4 natürlich auch reduziert. Das hat zur Folge, daß morgens die Titration von Ozon geringer ist als in den beiden anderen Fällen (Abbildung 5.3) und das ab 07:00 UTC bis etwa 12:00 UTC die chemische Produktion von Ozon stärker ist als der Abbau. Diese positiven Beiträge der chemischen Umwandlungen zur Änderung der Ozonkonzentration in der Ostregion sind größer als die Beiträge beim Szenario 4, da in diesem Fall die lokalen Emissionen im Ostgebiet den höheren des Referenzfalls entsprechen und die dadurch bedingte Titration die positiven Änderungen gering halten. Daß die Ozonkonzentration für den Fall des lokalen Abschaltens aller anthropogenen Emissionen im Raum Stuttgart (Szenario 4) trotzdem stärker ansteigt und auch einen höheren Maximalwert erreicht als im Fall T2000, liegt an der unterschiedlichen Entwicklung in der oberen Grenzschicht (Abbildung 5.9, Abbildung 5.10), verbunden mit einem geringeren turbulenten Vertikaltransport beim Szenario T2000 (Abbildung 5.3).

In der bodennahen Schicht der Region Freudenstadt, in der die Emissionen des Referenzfalls schon sehr



**Abbildung 5.11: Tagesgang der O3-Konzentration in der Schicht 3 über der Region Freudenstadt in Abhängigkeit vom Emissionsszenario**

gering sind (Tabelle 3.1), machen sich tagsüber die Minderungsmaßnahmen des Szenarios T2000 und das lokale Abschalten der anthropogenen Emissionen (Szenario 4) im Raum Stuttgart nur unwesentlich bemerkbar. Während des Tages befindet sich Freudenstadt im Luv der Stadt Stuttgart, da der bodennahe Wind aus West bis Nordwest weht. Erst am Nachmittag, nachdem der Wind auf östliche bis südöstliche Richtungen gedreht hat, kommt Freudenstadt transportbedingt unter den Einfluß der Emissionen der Stadt Stuttgart. Da diese sowohl im Fall T2000 als auch bei Szenario 4 reduziert sind, fällt die Titration von Ozon am Abend schwächer aus als im Referenzfall, so daß die Ozonkonzentration am Ende des Tages auch in der Region Freudenstadt

höher ist als zu Beginn (Abbildung 5.11).

## 6 Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

Ziel der Untersuchungen des Projektes war es, mittels der Massenbilanzanalyse chemisch reaktiver Luftschadstoffe die Beiträge der einzelnen Massenbilanzkomponenten in Abhängigkeit von der Zeit und vom Luftschadstoff für das Gesamtgebiet und Teilregionen Baden-Württembergs zu quantifizieren und Zusammenhänge und Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Substanzen zu analysieren. Die Untersuchungen wurden für einen Tag durchgeführt. Dies war der 16. September 1992, der erste Tag der 2. Intensivmeßphase des TRACT-Experimentes. Für diesen Tag wurden die zeitabhängigen Beiträge der Emission, der Advektionsflüsse, der Deposition und der chemischen Reaktionen zur Massenbilanz einer Substanz mit Hilfe des zeitlich und räumlich hoch auflösenden Modellsystems KAMM/DRAIS berechnet. Dieses Modellsystem erlaubt es, die atmosphärische Strömung sowie den Transport, die Verdünnung, die chemische Umwandlung von atmosphärischen Luftbeimengungen und deren Massenbilanzen zu berechnen. Das Simulationsgebiet umfaßte im wesentlichen das Gebiet Baden-Württembergs sowie Teile angrenzender Bundesländer (Rheinland-Pfalz, Saarland), den östlichen Teil des Elsaß mit den Vogesen und Teile der Nordschweiz. Es hat eine horizontale Größe von  $260\text{km} \times 240\text{km}$ . In der Vertikalen erstreckt es sich bis in eine Höhe von 8 km über NN. Seinen unteren Rand bildet die Erdoberfläche. Bei dem im Modellsystem KAMM/DRAIS implementierten Chemiemodul handelt es sich um das RADM2-Gasphasenchemiemodell, in dem insgesamt 63 verschiedene Spezies berücksichtigt werden. Die Massenbilanzen wurden für 58 dieser Stoffe berechnet, die fünf weiteren (Methan, Kohlendioxid,  $\text{O}_2$  und  $\text{N}_2$ ) werden im RADM2 als konstant angesehen. Bei der durchgeführten Massenbilanzierung handelt es sich um eine integrale Betrachtung, bei der man durch Integration über ein Volumen, dessen Größe durch die horizontale und vertikale Erstreckung eines Gebietes gegeben ist, sowohl die zeitliche Änderung der Masse einer Spezies als auch die zeitlichen Variationen der Einzelprozesse erhält, die die Massenänderung bewirken.

Die Analysen konzentrierten sich auf die Stoffe bzw. Stoffgruppen, die im Zusammenhang mit der Photochemie des Ozons eine Rolle spielen. Dies sind das Ozon selbst, die Stickoxide NO und  $\text{NO}_2$  sowie die flüchtigen Kohlenwasserstoffe (VOC). Bei den VOC wurden nur die Spezies berücksichtigt, die entweder anthropogen oder biogen emittiert werden. Sie wurden in der Stoffgruppe der emittierten VOC zusammengefaßt.

Schwefeldioxid ( $\text{SO}_2$ ) wurde nur bei der integralen Analyse für das Modellgebiet als Ganzes betrachtet. Es diente im wesentlichen der Demonstration der Methodik der Massenbilanzanalyse. Als quasi inertes Gas werden die Änderungen seiner Masse im Laufe eines Tages hauptsächlich durch die Emission, die advektiven Transportprozesse und die Deposition hervorgerufen. Der zeitintegrierte Beitrag der Chemie zum Abbau von  $\text{SO}_2$  ist um mehr als ein Faktor zwei kleiner als der der Deposition. Turbulente Transportprozesse spielten bei der Integration über das ganze Modellgebiet keine Rolle.

Eine weitere Spezies, die nur bei der Betrachtung des Modellgebietes als Ganzes berücksichtigt wurde, war PAN. Sie ist wie Ozon ein typisches Oxidationsprodukt, das sich aber deutlich anders verhält als Ozon. Die Änderungen der Konzentrationen von PAN werden vornehmlich durch chemische Bildung und den Verlust durch horizontalen Transport bestimmt. Der Transport wird aber erst wichtig, nachdem PAN durch chemische Reaktionen erzeugt wurde. Beim Ozon tragen die advektiven Prozesse während des ganzen Tages zur Änderung seiner Masse bei.

Bei der zeitintegrierten Ozonbilanz für ganz Baden-Württemberg sind die chemischen Umwandlungen die dominierenden Prozesse, die für die Ozonbildung verantwortlich sind, der vertikale Transport über den Oberrand des Gebietes in 8000m Höhe ist maßgebend für den Abbau. Der Beitrag der advektiven Flüsse ist trotz des starken Ferntransports über die westlichen und nördlichen Ränder gegenüber den anderen Faktoren am kleinsten, da nur geringfügig weniger über den Ost- und Südrand hinaus transportiert wird. Bei der zeitlich differenzierten Betrachtung zeigt sich aber, daß die advektiven Transporte durchaus wichtige Bestandteile des Ozonhaushaltes sind, die die Änderung der Gesamtmasse und somit den Tagesgang der Ozonkonzentration mit beeinflussen. Über die Dauer des gewählten Tages gesehen ändert sich im betrachteten Volumen über Baden-Württemberg die Masse des Ozons kaum, da sich die Massenbilanzbeiträge infolge von chemischen Prozessen, advektiven Flüssen und der Deposition weitgehend kompensieren.

Der Massenhaushalt der Vorläufersubstanz  $\text{NO}_x$  wird von den NO Emissionen und den chemischen Reaktionen von NO und  $\text{NO}_2$  dominiert. Der chemische Abbau von NO ist über den ganzen Tag gesehen größer als der Massenzuwachs durch die Emission. Er sorgt dafür, daß die starke Zunahme der NO Konzentration durch die morgendlichen Emissionen allmählich wieder auf sehr kleine Werte zurückgeht. Chemische Prozesse bestimmen den Haushalt von  $\text{NO}_2$  und die Nettoproduktion durch die Chemie ist dafür verantwortlich, daß die  $\text{NO}_2$ , und damit auch die  $\text{NO}_x$  Konzentration, über den ganzen Tag gesehen zunimmt. Zu Beginn und am Ende des untersuchten Tages besteht die Gruppe der Stickoxide zu mehr als 90% aus Stickstoffdioxid.

Die Gruppe der VOC umfaßt eine Reihe von Kohlenwasserstoffen, die sowohl anthropogen als auch biogen emittiert werden. Ihre Konzentration verdoppelt sich im Laufe des Tages aufgrund der Emissionen und durch positive Beiträge der advektiven Flüsse. Chemische Prozesse, die im Zeitintegral einen kleineren negativen Beitrag liefern, unterliegen einer starken tageszeitenabhängigen Variabilität. Diese Variation beruht auf dem unterschiedlichen chemischen Verhalten der in der Gruppe zusammengefaßten Kohlenwasserstoffe.

Die Unterteilung des Modellgebietes in unterschiedliche vertikale Teilvolumina, nämlich in drei Gebiete oberhalb der Grenzschicht, und in eines, das die Grenzschicht umfaßt, zeigt eine Höhenabhängigkeit der Massenbilanzbeiträge der untersuchten Spezies auf. Die auf das Gesamtvolumen bezogene Bilanz der

diskutierten Substanzen sind in der Hauptsache durch die Vorgänge in der Grenzschicht, d.h. in den untersten 1000 - 1500m über Grund geprägt. Dabei kommt den chemischen Reaktionen eine wesentliche Rolle zu, die innerhalb der PBL durch die Emissionen beeinflusst werden. Beim Ozon nimmt der Einfluß der Chemie mit zunehmender Höhe ab. In den Schichten über der Grenzschicht ist das zeitliche Verhalten der Ozonkonzentration vornehmlich von den advektiven Flüssen abhängig. Bei den Stickoxiden und der Stoffgruppe der emittierten VOC sind die chemischen Reaktionen und die Emissionen in der Grenzschicht die dominierenden Prozesse, die sowohl die zeitlich differenzierten als auch die zeitintegrierten Änderungen der jeweiligen Haushalte beeinflussen. Die Gewichte der Relativanteile an der Produktion und dem Verlust dieser Stoffe verschieben sich mit zunehmender Höhe in Richtung der Flüsse und der Chemie. Im oberen Atmosphärenbereich ist die Chemie z.B. der absolut dominierende Produktionsterm von  $\text{NO}_x$ . Demgegenüber stehen Verluste, die zu mehr als 90% durch die horizontalen Flüsse hervorgerufen werden. Es ist dabei aber zu beachten, daß diese Vorgänge auf einem sehr geringen Konzentrationsniveau stattfinden, d.h., die absoluten Beiträge der einzelnen Bilanzkomponenten zur  $\text{NO}_x$  Bilanz bezogen auf des Gesamtvolumen sind sehr klein.

Um außer der höhenabhängigen Variabilität der Massenbilanzen auch deren horizontal räumliche Abhängigkeit zu untersuchen, wurden die Analysen in den Subregionen Freudenstadt und Stuttgart durchgeführt. Die beiden benachbarten Gebiete, der Großraum Stuttgart und die Region Freudenstadt, unterscheiden sich sowohl in ihrer orographischen Struktur als auch in den Emissionsbedingungen. Das Ballungszentrum Stuttgart ist aufgrund der dichten Bebauung und Industrialisierung sowie des hohen Verkehrsaufkommens durch hohe Quelldichten und -stärken gekennzeichnet. Die Region Freudenstadt kann dagegen als ländlich bezeichnet werden. Dort sind die anthropogenen Emissionen wesentlich geringer, wogegen mehr Kohlenwasserstoffe biogen emittiert werden. Es zeigte sich, daß sich die Massenbilanzen eines Stoffes in unterschiedlichen Gebieten anders darstellen können. Dies hängt wesentlich von den orographischen Gegebenheiten, von der Landnutzung und von den Emissionsbedingungen ab. Die Orographie z.B. ist durch ihren Einfluß auf das vertikale Strömungsfeld dafür verantwortlich, ob bei Stoffen, die auch in größeren Höhen noch nennenswerte Konzentrationen aufweisen (z.B. Ozon) ein vertikales Einströmen oder ein Ausströmen über einem Gebiet vorherrscht. Die Deposition von Stoffen wird durch die Landnutzung geprägt, wie am Beispiel von Ozon und den emittierten VOC gezeigt wurde. Die Emissionen haben einerseits einen großen Einfluß auf die chemischen Umwandlungen, andererseits bestimmen sie, ob aus einem Gebiet mehr Masse des emittierten Stoffes heraus transportiert wird als herein kommt. Ein Vergleich mit den Ergebnissen für das vertikal unterteilte Gesamtgebiet Baden-Württembergs verdeutlicht, daß die Beiträge der Bilanzkomponenten zum Gesamthaushalt einer Substanz auch von der räumlichen Skala abhängen. Bei der Ozonbilanz z.B. trugen die advektiven Flüsse mit Ausnahme des obersten Teils der Modellatmosphäre im Integral über den Tag nur zum Massenverlust bei. In der kleineren Skala einer Region ist ein Massenzuwachs durch horizontale Advektion fast immer mit einer Abnahme durch vertikales Ausströmen verbunden und umgekehrt.

In den beiden Teilregionen wurden die Massenhaushalte von O<sub>3</sub> und der Stickoxide in der Grenzschicht näher untersucht. Dazu wurde der Höhenbereich bis 2000m über NN in zwei Schichten unterteilt. Die unterste reichte bis etwa 60m über Grund. Dies ist der Bereich, in dem die Emissionen stattfinden. Der Rest der Grenzschicht wurde zu einer Schicht zusammengefaßt. Bei dieser Analyse traten die vertikalen turbulenten Transporte zum ersten Mal als wichtige Haushaltskomponente in Erscheinung. Es zeigte sich, daß Schadstoffe, die in Bodennähe emittiert werden und dadurch einen negativen vertikalen Konzentrationsgradienten aufweisen, durch turbulente Transporte schnell und effektiv in höhere Schichten der Grenzschicht gelangen. Bei den Stickoxiden und auch bei den Kohlenwasserstoffen (auf letztere wurde nicht näher eingegangen, da die Analyse keine weitergehenden Erkenntnisse erbrachte) hat das zur Folge, daß sie als Vorläufersubstanzen oberhalb des bodennahen Bereichs zur chemischen Produktion von Ozon und somit zum Anstieg der Ozonkonzentration beitragen. Dieses Ozon wird dann durch turbulente Diffusion nach unten transportiert, so daß die Konzentration auch in Bodennähe ansteigt. Chemische Prozesse führen hier zu einer überwiegenden Titration des Ozons. Nur in Gebieten mit geringeren Mengen an NO Emissionen kann es auch tagsüber zu einer betragsmäßig kleinen Nettobildung von O<sub>3</sub> durch chemische Prozesse kommen. Die Summe der Beiträge von horizontaler und vertikaler Advektion zur Konzentrationsänderung eines Schadstoffes ergibt aufgrund verschiedener Vorzeichen in der zeitlich integrierten Nettobetrachtung häufig einen Wert, der im Vergleich mit den Beiträgen anderer Prozesse relativ klein ausfällt. Zeitlich differenziert können sie aber mit entscheidendem Einfluß auf die Konzentration eines Stoffes haben. Von Bedeutung ist dabei nicht nur der Horizontaltransport durch Advektion, sondern auch der advective Vertikaltransport sowohl innerhalb der Grenzschicht als auch zwischen Grenzschicht und freier Troposphäre. Letzteres allerdings nur, wenn die Konzentration der Spezies, wie z.B. beim Ozon, nach oben nicht deutlich abnimmt. Bei Stoffen, die emittiert werden, ist die Richtung des Transports und damit das Vorzeichen der resultierenden Konzentrationsänderung von den lokalen Strukturen, d.h. von der Lage der Emittenten und den Vertikalbewegungen durch kleinräumige Einflüsse abhängig.

Als ein Beispiel für die konkrete Anwendung und den Nutzen der Massenbilanzrechnungen wurden die Auswirkungen von unterschiedlichen Emissionsminderungsmaßnahmen, für die eine Dauer von einem Tag angenommen wurde, auf die Ozonkonzentrationen in der ländlichen Region Freudenstadt, im Ballungszentrum Stuttgart und in einer Region im Lee von Stuttgart untersucht. Von allen betrachteten Fällen führte nur die hypothetische Annahme, daß alle anthropogenen Emissionen auf der regionalen Skala des gesamten Modellgebietes vollständig abgeschaltet werden zu einer Reduzierung der Ozonmaxima, die im Mittel über ganz Baden-Württemberg etwa 5 ppb betrug. Für die Verringerung der Maximalwerte sind die im Vergleich zum Referenzfall unterschiedlichen Entwicklungen im oberen Teil der Grenzschicht und in Bodennähe verantwortlich. Die chemische Bildung von Ozon ist in der oberen Grenzschicht deutlich geringer als im Referenzfall des nicht geänderten Emissionskatasters. Damit sind auch die Konzentrationen niedriger. In Bodennähe führt das Abschalten der Emissionen dagegen zu einer

chemischen Produktion und zu einem Konzentrationsniveau, das morgens zunächst über dem des Referenzfalls liegt. Beim Minderungsszenario gleichen sich daher schon vormittags die Konzentrationsverhältnisse in der unteren und oberen Grenzschicht an, es findet ein im Vergleich zum Referenzfall geringerer turbulenter Austausch statt, und die Konzentrationen in Bodennähe bleiben im wesentlichen auf dem niedrigen Niveau, das durch die Werte in der höheren Schicht vorgegeben ist.

Als drastische lokale Maßnahme wurde noch das Abschalten aller anthropogenen Emissionen im Ballungsgebiet Stuttgart unterstellt. Erwartungsgemäß führte dies zu einem Anstieg der Ozonwerte im Stadtgebiet selbst, da von außen weiterhin Ozonvorläufersubstanzen heran transportiert wurden, die Ozon photochemisch bildeten. Dieser Produktion wirkte aber nur noch eine sehr geringe Titration wegen des lokal fehlenden NO entgegen. Aber auch im Lee der Stadt lag das Konzentrationsniveau von Ozon über dem des Referenzfalles. Für diesen Anstieg waren allerdings andere Vorgänge verantwortlich als in der Stadtregion. In der oberen Grenzschicht der Leeregion reduzierte sich der Transport der Stickoxide aus der Luvregion, so daß aufgrund geringerer Titration in dieser Schicht die Ozonkonzentration im Vergleich zum Referenzfall zunahm. Dadurch bildete sich zwischen der bodennahen Schicht und der oberen Grenzschicht ein stärkerer vertikaler Konzentrationsgradient des Ozons aus. Infolgedessen nahm der turbulente Vertikaltransport aus der höheren Region zum Boden zu und die Ozonkonzentration stieg dort an.

Eine realistischere Maßnahme (T2000), bei der Reduzierungen der NO<sub>x</sub>-Emissionen von 36%, der VOC- und CO-Emissionen von 54% bzw. 62% im ganzen Modellgebiet unterstellt wurden, führte ebenfalls zu einem Anstieg der Maximalwerte der mittleren bodennahen Ozonkonzentrationen, die im Ballungszentrum Stuttgart und im Lee der Stadt etwa 4 ppb betrug. Für diese Zunahme war im Vergleich mit dem Referenzfall vornehmlich nur die aufgrund des geringeren NO Niveaus verringerte Titration des Ozons verantwortlich.

Bezogen auf die herrschende meteorologische Situation und die vorgegebenen Bedingungen haben die Untersuchungen gezeigt, daß lokale und regionale Emissionsminderungen, die nur kurzfristig ergriffen werden, nicht dazu geeignet sind, das am Simulationstag vorherrschende Ozonniveau weiter zu reduzieren. Sie bewirken genau das Gegenteil; die Maximalwerte der Ozonkonzentrationen steigen an. Erst wenn die Emissionen weiter drastisch reduziert werden, ist mit einer Minderung der Masse der Sekundärstoffe zu rechnen. Es muß aber betont werden, daß diese Folgerung nicht von allgemeiner Gültigkeit ist. Unter Verwendung des Trendszenarios T2000 und einer weiterführenden Maßnahme M2000 errechnen OBERMEIER et al. (1995) im Lee von Emissionsgebieten am Nachmittag einen Rückgang der Ozonkonzentrationen von bis zu 12 ppb. Allerdings wurden diese Untersuchungen für einen typischen Photosmogtag im Sommer mit beobachteten Ozonwerten oberhalb von 90 ppb und mit Temperaturen von über 30 °C sowie unter anderen Strömungsbedingungen durchgeführt. Der 16. September 1992, der Tag für den die Massenbilanzrechnungen durchgeführt wurden, war dagegen kein

Tag mit Photosmog. Die Maximaltemperaturen lagen bei 25° C und es wurden Ozonkonzentrationen gemessen, die nur an wenigen Stationen 70 ppb überschritten. Daher sind die Ergebnisse von OBERMEIER et al. (1995) mit denen der hier beschriebenen Massenbilanzanalyse nicht direkt vergleichbar. Aus den unterschiedlichen Ergebnissen der Arbeiten wird aber die Komplexität des Problems einer Ozonreduzierung durch Emissionsminderungen ersichtlich.

Mit der Methode der Massenbilanzanalyse, die im Modellsystem optional angewendet werden kann, steht ein Werkzeug zur Verfügung, mit dem das Verhalten von Schadstoffen in einer Region beschrieben werden kann und das die Analyse dieses Verhaltens ermöglicht. Die Detailanalyse der chemischen Prozesse, die von SCHWARTZ (1997) theoretisch erarbeitet und praktisch auf das Gebiet der Neuen Bundesländer angewendet wurde, ist derzeit noch nicht als Option im Modellsystem vorhanden, da sie die Rechenzeit um ein Vielfaches erhöhen würde. Aber auch ohne diese Detailanalyse ist es bereits möglich, durch die Methode der Massenbilanzen zeitliche und auch integrale Änderungen des Haushaltes eines Schadstoffes in einer Region zu untersuchen und zu erklären. Die Frage, welchen Anteil bei einer vorliegenden meteorologischen Situation der Ferntransport am Massenzuwachs einer Spezies in einem Gebiet haben kann, kann nur durch eine Massenbilanzrechnung beantwortet werden. Dabei kann auch bestimmt werden, über welche Flächen in welchem Höhenbereich der Zustrom von Masse stattfindet. Advective Vertikaltransporte spielen in der Bilanz eines Stoffes ebenfalls eine wichtige Rolle. Massenbilanzen gestatten es zu untersuchen, ob die vertikale Advektion über einem Gebiet ein z.B. durch die Orographie bedingtes Phänomen ist, oder ob die großskalige synoptische Situation den Vertikaltransport bestimmt.

Die Anwendung der Massenbilanzmethode auf die Änderungen im Emissionskataster, hat gezeigt, daß sie die Möglichkeit bietet, die Effizienz von Emissionsminderungsstrategien zu quantifizieren. Sie geht dabei über die bisher mögliche Aussagen, die Konzentration eines Stoffes ist im Fall einer Emissionsminderung niedriger oder höher, hinaus. Sie zeigt die Wege auf, die zu dieser Aussage führen. Massenbilanzrechnungen erweisen sich auch bei der Vorbereitung und Auswertung von Feldexperimenten als hilfreich. Durch Vorausrechnungen können zeitliche Meßfenster festgelegt werden, in denen die Bedingungen für das Experiment am günstigsten sind, es können Empfehlungen für eine Erweiterung des Meßprogramms gegeben werden, die dazu beitragen, das vorgegebene Ziel einer Meßkampagne zu erreichen, und es können die Anteile der experimentell nicht erfaßten Beiträge (z.B. Deposition und Chemie) abgeschätzt werden.

Allgemein kann festgestellt werden, daß mit der Massenbilanzanalyse eine Methode besteht, die zum besseren Verständnis der Haushalte von Schadstoffen in der Atmosphäre beiträgt.

## 7 Literatur

ADRIAN, G. (1987): Determination of the Basic State of a Numerical Mesoscale Model from Operational Numerical Weather Forecast. *Contr. Atmos. Phys.*, **60**, 361-370.

ADRIAN, G., F. FIEDLER (1991): Simulation of Unstationary Wind and Temperature Fields over Complex Terrain and Comparison with Observations. *Contr. Atmos. Phys.*, **64**, 27-48.

BAER, M., K. NESTER (1987): Simulation of Concentration, Dry Deposition and Fluxes of SO<sub>2</sub> during TULLA. *Ann. Geophysicae*, **5B/5**, 497-502.

BAER, M., K. NESTER (1992): Parametrization of Trace Gas Dry Deposition Velocities for a Regional Mesoscale Diffusion Model. *Ann. Geophysicae*, **10**, 912-923.

BEHENG, K. D. (1996): Tensoralgebra and -Analysis in Allgemeinen Koordinaten - Eine kurze Darstellung mit Anwendungen. Institut für Met. u. Klimaforsch, Universität Karlsruhe/ Forschungszentrum Karlsruhe, **interner Bericht**, 48 pp.

DRÜECKE, M. (1998): Wintersmog-Episoden im Erzgebirge - Die SO<sub>2</sub> Belastung durch grenzüberschreitenden Ferntransport. *Meteorol. Zeitschrift*, **N.F. 7**, 4-6.

DEGRAZIA, G. A. (1988): Anwendung von Ähnlichkeitsverfahren auf die turbulente Diffusion in der konvektiven und stabilen Grenzschicht - *Wiss. Berichte des Institut für Met. u. Klimaforsch., Universität Karlsruhe*, **12**, 99 pp.

EBEL, A., F. U. NEUBAUER, E. RASCHKE, P. SPETH (1989): Das EURAD-Modell, Aufbau und erste Ergebnisse Mitteilungen aus dem Inst. f. Geophys. U. Met., Universität zu Köln, **61**, 161 pp.

ERISMAN, J. W. (1994): Evaluation of a Surface Resistance Parametrization of Sulphur dioxide. *Atmos. Environ.*, **28** 2583-2594.

FABIAN, P. (1984): *Atmosphäre und Umwelt*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 115pp.

FELDMANN, H., H. HASS. M. MEMMESHEIMER, H. J. JAKOBS (1995): Budgets of Atmospheric Sulfur for Eastern Germany Based on Mesoscale Simulation. *Meteor. Z.*, **N.F.5**, 193-204.

FINLAYSON-PITTS, B. J. and J. N. PITTS, Jr. (1986): Atmospheric Chemistry. John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1098 pp.

HASS, H (1991): Description of the EURAD Chemistry-Transport-Model Version2 (CTM2) - Mitteilungen aus dem Inst. f. Geophys. u. Met., Universität zu Köln, **83**, 100. pp

HORLACHER, V. (1998): Orographisch induzierte Sekundärzirkulationen und deren Einfluß auf den Spurenstofftransport. Diplomarbeit im Fach Meteorologie, Inst. f. Meteorologie und Klimaforschung, Universität Karlsruhe / Forschungszentrum Karlsruhe, 111 pp.

JANG, C. J.-C., H. E. JEFFRIES, D. BYUN, J. E. PLEIM (1995): Sensitivity of Ozone to Model Grid Resolution - I. Application of High-Resolution Regional Acid Deposition Model. Atmos. Environ., **29**, 3085-3100.

JANG, C. J. C., H.E. JEFFRIES, S. TONNESEN (1995): Sensitivity of Ozone to Model Grid Resolution - II. Detailed Process Analysis for Ozone Chemistry. Atmos. Environ., **29**, 3101-3114.

JEFFRIES, H. E., S. TONNESEN (1994): A Comparison of Two Photochemical Reaction Mechanisms Using Mass Balance and Process Analysis. Atmos. Environ., **28**, 2991-3003.

KOSSMANN, U., R. VÖGTLIN, H. J. BINDER, F. FIEDLER, U. CORSMEIER, N. KALTHOFF (1996): Untersuchung von Vermischungsvorgängen in der unteren Troposphäre über orographisch strukturiertem Gelände. Beitrag zum EUROTRAC-Teilprojekt TRACT - Abschlußbericht. Inst. f. Met. u. Klimaforsch., Universität Karlsruhe / Forschungszentrum Karlsruhe, 112 pp.

LENZ, C. J., 1996: Energieumsetzungen an der Erdoberfläche in gegliedertem Gelände. Wiss. Berichte des Inst. f. Met. u. Klimaforsch. der Universität Karlsruhe, **19**, 249 pp.

MADRONICH, S. (1987): Photodissociation in the Atmosphere 1. Actinic Fluxes and the Effects of Ground Reflection and Clouds. J. Geophys. Res., **92**, D8, 9740-9752.

MEMMESHEIMER, M., A. EBEL, M. RÖMER (1997): Budget Calculations for Ozone and its Precursors: Seasonal and Episodic Features Based on Model Simulations. J. Atmos. Chem., **28**, 283-317.

NESTER, K., M. BAER, F. FIEDLER (1986): A Mass Balance of SO<sub>2</sub> over Baden-Württemberg during the TULLA Experiment. 4<sup>th</sup> European Symposium on Physicochemical Behaviour of Atmospheric Pollutants, Stresa, Italy, 644-649.

NESTER, K., F. FIEDLER (1992): Modeling of the Diurnal Variation of Air Pollutants in a Mesoscale Area. - Proceedings of the 9<sup>th</sup> World Clean Air Congress, Montreal, **Vol.5**, Paper-No. IU-16C.02.

NESTER, K., H.-J. PANITZ, F. FIEDLER (1995): Comparison of the DRAIS and EURAD Model Simulations of Air Pollution in a Mesoscale Area. Meteorol. Atmos. Phys, **57**, 135-158.

NESTER, K., F. FIEDLER, V. SCHUSTER (1997): Influence of Topographically Induced Circulations on the Air Pollution in a Mesoscale Area. In: Global and Regional Atmospheric Modelling (Eds.: H. Hass, I J. Ackermann). Proceedings of the First GLOREAM Workshop, Aachen, September 1997, 225-234. Available on request from: Ford Research Centre Aachen, Atmospheric Science, Dennewartstr. 25, D-52068 Aachen, Germany.

OBERMEIER, A., R. FRIEDRICH, C. JOHN, J. SEIER, H. VOGEL, F. FIEDLER, B. VOGEL (1995): PHOTOSMOG - Möglichkeiten und Strategien zur Verminderung des bodennahen Ozons. ECOMED Verlagsgesellschaft, Landsberg, pp. 188.

PAFFRATH, D., W. PETERS, F. RÖSLER, G. BAUMBACH (1987): Fallstudie über den Beitrag des Ferntransportes von SO<sub>2</sub> zur lokalen Luftverschmutzung in der Bundesrepublik Deutschland. Staub-Reinhaltung der Luft, **47**, 7-8.

PAFFRATH, D., W. PETERS, F. RÖSLER (1989): Flugzeugmessungen grenzüberschreitender Luftverunreinigungen. DLR-Nachrichten, **57**, 4-7

PANITZ, H. J., K. NESTER, F. FIEDLER (1995): Bestimmung der Massenbilanzen chemisch reaktiver Luftschadstoffe in Baden-Württemberg. - Forschungszentrum Karlsruhe, **FZKA-PEF 130**, 239-249.

PANITZ, H. J., K. NESTER, F. FIEDLER (1996a): Mass Balances and Interactions of Budget Components of Chemically Reactive Air Pollutants over the Federal State of Baden-Württemberg (Germany). S. 89-97 - in: Air Pollution Modeling and its Application XI, 709 S., Plenum Press, New York and London, (1996).

PANITZ, H. J., K. NESTER, F. FIEDLER (1996b): Bestimmung der Massenbilanzen chemisch reaktiver Luftschadstoffe in Baden-Württemberg. - Forschungszentrum Karlsruhe, **FZKA-PEF 142**, 255-266.

PANITZ, H. J., F. FIEDLER, K. NESTER (1997): Bestimmung der Massenbilanzen chemisch reaktiver Luftschadstoffe in Baden-Württemberg - Untersuchungen für die Region Freudenstadt-Stuttgart, - Forschungszentrum Karlsruhe, **FZKA-PEF, 153**, 207-219.

SCHÄDLER, G. (1990): Numerische Simulationen zur Wechselwirkung zwischen Landoberflächen und atmosphärischer Grenzschicht. *Wiss. Berichte des Inst. f. Met. u. Klimaforsch., Universität Karlsruhe*, **13**, 219pp.

SCHÄDLER, G., N. KALTHOFF, F. FIEDLER (1990): Validation of a Model for Heat, Mass and Momentum Exchange over Vegetated Surfaces using LOTREX - 10E/HIBE88 Data. *Contr. Atmos. Phys.*, **63**, 85-100.

SCHMIDT, S. (1992): An Estimation of the Average Annual Transport of SO<sub>2</sub> from the CSFR and the former GDR to North-East Bavaria. *Atmos. Environ.*, **26A**, 1-16.

SCHWARTZ, A. (1997): Numerische Simulationen zur Massenbilanz chemisch reaktiver Substanzen im mesoskaligen Bereich. -*Wiss. Berichte des Inst. f. Met. u. Klimaforsch. der Universität Karlsruhe*, **20**, 203 S.

SEINFELD, J. H. (1986): *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*. John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 738pp.

STAEHLIN, J. und J. DOMMEN (1994): Sommersmog aus der Sicht der Atmosphärenchemie. *GAIA*, **3**, 157-169.

STOCKWELL, W. R., P. MIDDLETON and J. C. CHANG (1990) The Second Generation Regional Acid Deposition Model Chemical Mechanism for Regional Air Quality Modeling *Journ. Geophys. Res.*, **95**, D10,16.343 - 16.367

TONNESEN, S., H. E. JEFFRIES (1994): Inhibition of Odd Oxygen Production in the Carbon Bond Four and Generic Reaction Set Mechanism *Atmos. Environ.*, **28**, 1339-1349.

WARNECK, P. (1975): OH Production Rates in the Troposphere. *Planet. Space Sci.*, **23**, 1507-1518.

WERHAHN, J., H. GIEHL, A. M. HOFF, W. J. MÜLLER (1991): Flugzeuggestützte Messungen zur Luftschadstofffassung in Niedersachsen. *IFU - Schriftenreihe*, **4**, Garmisch-Partenkirchen.

WESELY, M. L. (1989): Parametrization of Surface Resistances to Gaseous Dry Deposition in Regional-Scale Numerical Models. *Atmos. Environ.*, **23**, 1293-1304.

WHITTEN, G. Z., J. P. KILLIUS, R. G. JOHNSON (1985): Modeling of Auto Exhaust Smog Chamber

Data for EKMA Development. U.S. Environmental Protection Agency Report, Contract 68-02-3735, Sys. Appl.Inc., San Rafael, California.

ZIMMERMANN, H. (1995): Field Phase Report of the TRACT Field Measurement Campaign. EUROTRAC Int. Scientific Secretariat, Garmisch-Partenkirchen, 196 pp.