

NUMERISCHE SIMULATIONEN ZUR WIRKUNG DES AEROSOLS
AUF DIE TROPOSPHÄRISCHE CHEMIE UND DIE SICHTWEITE

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
von der Fakultät für Physik
der Universität Karlsruhe (TH)
genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl. Met. Nicole Riemer
aus
Karlsruhe

Tag der mündlichen Prüfung:	15. Februar 2002
Referent:	Prof. Dr. F. Fiedler
Korreferent:	Prof. Dr. H. Fischer

Zusammenfassung

Das mesoskalige Modellsystem KAMM/DRAIS wird im Rahmen dieser Arbeit um das Aerosolmodul MADE erweitert, um das troposphärische Aerosol sowohl bezüglich seiner Zusammensetzung als auch bezüglich seiner Größenverteilung möglichst detailliert zu behandeln. Insbesondere wird das Aerosolmodul MADE um die Behandlung der Substanz Ruß ergänzt. Hierbei wird der Alterungsprozess von Ruß durch Koagulation der Rußteilchen mit löslichen Partikeln und durch Kondensation von Schwefelsäure auf den Rußpartikeln, wodurch der Ruß von einer externen in eine interne Mischung übergeht und seine hygroskopischen Eigenschaften ändert, parametrisiert.

Mit dem so erweiterten Modellsystem wird für zwei Themenschwerpunkte die Wirkung des Aerosols auf die physikalischen und chemischen Bedingungen in der Troposphäre untersucht. Beim ersten Themenschwerpunkt handelt es sich um die Quantifizierung des Einflusses der heterogenen Hydrolyse von Distickstoffpentoxid (N_2O_5) auf die troposphärische Chemie bei Sommersmogbedingungen. Diese Reaktion ist von besonderer Bedeutung, da sie in den atmosphärischen Stickstoffhaushalt eingreift, und sich damit auch auf die Photochemie auswirken kann. Die Untersuchungen zeigen, dass es zur Beurteilung des Einflusses der Hydrolyse von N_2O_5 nicht ausreicht, nur die chemischen Prozesse allein zu betrachten, sondern dass ebenso die Wirkung von Transportprozessen miteinbezogen werden muss. Es zeigt sich außerdem, dass Substanzen, die bei der nächtlichen Chemie eine Rolle spielen, stark davon beeinflusst werden, ob die Hydrolyse berücksichtigt wird oder nicht, während diese Reaktion für die Ozonkonzentration am Tage eher von untergeordneter Bedeutung ist. So wird Stickstofftrioxid (NO_3) bei Berücksichtigung der Hydrolyse im Mittel um 70 % reduziert, während die Unterschiede beim Ozon maximal 5 % betragen.

Im zweiten Themenschwerpunkt werden die optischen Eigenschaften des Aerosols behandelt. Auf der Basis der berechneten Aerosolverteilungen wird gezeigt, wie sich die Extinktionskoeffizienten ableiten lassen. Ausgehend davon wird ein Verfahren zur Bestimmung der Sichtweite entwickelt. Es zeigt sich, dass es bei der Bestimmung der Sichtweite wichtig ist, der räumlichen Variabilität des Extinktionskoeffizienten entlang des Sehstrahls Rechnung zu tragen. Schließlich wird die Kenntnis der Extinktionskoeffizienten dazu eingesetzt, die Auswirkungen des Aerosols auf die an der Erdoberfläche ankommende solare Strahlung zu untersuchen. Die Ergebnisse zeigen, dass die Strahlungsflussdichte am Boden unter den betrachteten Bedingungen um maximal 25 W m^{-2} verringert wird. Von diesem Effekt sind 30 % auf die Wirkung der Rußpartikel zurückzuführen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
2	Grundlagen	11
2.1	Lebenslauf des troposphärischen Aerosols	11
2.2	Bedeutung des troposphärischen Aerosols	15
2.3	Modellierung von Aerosolprozessen	18
3	Modellbeschreibung	23
3.1	Das Modellsystem KAMM/DRAIS	23
3.2	Das Aerosoldynamikmodul MADE	25
3.2.1	Mathematische Beschreibung	26
3.2.2	Die Aerosoldynamikgleichung	30
3.2.3	Formulierung der aerosoldynamischen Prozesse in MADE . . .	31
3.2.4	Formulierung der Aerosolchemie in MADE	48
3.3	Numerische Lösungsverfahren in MADE	55
3.3.1	Lösung der Gleichungen für das nullte Moment	56
3.3.2	Lösung der Gleichungen für die Massendichte	57
3.3.3	Kopplung des Moduls MADE an KAMM/DRAIS	58
4	Modellierung heterogener Reaktionen im regionalen Bereich	61
4.1	Berechnung der Raten heterogener Reaktionen	61
4.2	Hydrolyse von N_2O_5 an flüssigen Aerosolpartikeln	65
4.2.1	Boxmodellsimulationen	68
4.2.2	Eindimensionale (1D-) Simulationen	70
4.2.3	Dreidimensionale (3D-) Simulationen	80

5	Behandlung von Ruß	91
5.1	Erweiterung des Modells um die Substanz Ruß	94
5.2	Ergebnisse von eindimensionalen (1D-) Simulationen	98
5.3	Ergebnisse einer dreidimensionalen (3D-) Simulation	102
6	Modellierung der optischen Eigenschaften von Aerosolpartikeln	115
6.1	Die Sichtweite	115
6.1.1	Herleitung der Koschmieder Formel	118
6.1.2	Berechnung der Sichtweite	121
6.2	Modellierung des Strahlungstransports	130
6.2.1	Das Strahlungsmodell STAR	131
6.2.2	Einfluss auf die Strahlungsflussdichte	131
6.2.3	Einfluss auf die Photolyseraten	135
6.3	Schlussfolgerungen	136
7	Zusammenfassung	139
8	Symbolverzeichnis	143
	Literaturverzeichnis	153
A	Anhang	173
A.1	Liste der Substanzen in RADM2	173
A.2	Liste der Reaktionen	175
A.2.1	Photolysereaktionen	175
A.2.2	Thermische Reaktionen	176
A.3	Eingabedaten für die Boxmodellrechnungen im Standardfall	180
A.4	Berechnung der Koagulationskoeffizienten	181
A.4.1	Kontinuumsregime	181
A.4.2	Freimolekulares Regime	182

1 Einleitung

Mit fortschreitender Industrialisierung verändern anthropogene Emissionen in zunehmendem Maße die chemische Zusammensetzung der Atmosphäre. Die Atmosphärenforschung konzentrierte sich für lange Zeit auf die Untersuchung der Ausbreitung und Umwandlung von gasförmigen Luftbeimengungen. Diese Schwerpunktlegung wurde durch Phänomene wie den Sommersmog, der in den 1940er Jahren zu neuartigen Pflanzenschäden in Südkalifornien führte, begünstigt. In den folgenden Jahren haben zahlreiche Studien zum Verständnis dieser photochemischen Prozesse beigetragen (Fiedler 1998, Fiedler 2000, Poppe und Zimmermann 2000, Vogel et al. 2000). Chemie-Transport-Modelle haben inzwischen ein Stadium erreicht, das die Prognose von Sommersmogepisoden erlaubt (Jakob et al. 2001, Brandt et al. 2001, Kiilsholm et al. 2001) und es weiterhin möglich macht, in Verbindung mit *in-situ*-Messungen zur Entscheidungsfindung in umweltpolitischen Fragen beizutragen (Obermeier et al. 1995).

In der Atmosphäre sind jedoch außer den gasförmigen Luftbeimengungen auch gewaltige Mengen an festem und flüssigem Material, dem atmosphärischen Aerosol, suspendiert. Der Begriff Aerosol bedeutet wörtlich „in Luft gelöst“ und bezeichnet im strengen Sinne ein Trägerfluid mit darin suspendierten Partikeln. Häufig wird der Begriff jedoch für die Partikel selbst verwendet. Der Kenntnisstand bezüglich der Vorgänge in der Aerosolphase weist im Moment noch wesentlich größere Lücken auf als der der Gasphase. Hohe Anforderungen werden an die Messtechnik gestellt, da zur umfassenden Charakterisierung des atmosphärischen Aerosols nicht nur die Messung der Masse und der chemischen Zusammensetzung ausreicht, sondern auch weitere Parameter, wie die Größenverteilung und der Mischungsstatus des Aerosols, bestimmt werden müssen. Die Beschreibung des atmosphärischen Aerosols mittels dreidimensionaler Modellierung erfolgt im Moment ebenfalls noch weniger detailliert als die der Gasphasensubstanzen. In den letzten Jahren ist die Bedeutung des atmosphärischen Aerosols jedoch immer mehr ins wissenschaftliche Interesse gerückt.

Die Wirkung der atmosphärischen Aerosolpartikel auf die Luftqualität erstreckt sich über einen weiten Bereich räumlicher Skalen und greift in zahlreiche Prozesse im

System der Atmosphäre ein.

Das atmosphärische Aerosol wirkt sich zum einen auf den Strahlungshaushalt der Atmosphäre aus. Am einfachsten zu beobachten ist dies an der reduzierten Sichtweite in belasteten Luftmassen. Aerosolpartikel verursachen einen direkten Klimaantrieb, indem sie kurzweilige Sonnenstrahlung zurückstreuen und Strahlung absorbieren (IPCC (Intergovernmental Panel of Climate Change) 2001). Weiterhin sind Aerosolpartikel bei den Prozessen der Wolkenbildung wichtig, was gleichzeitig mit einem indirekten Klimaantrieb verbunden ist.

Da ein Großteil des Aerosols, die so genannten Sekundärpartikel, aus gasförmigen Vorläufersubstanzen gebildet wird, besteht eine enge Verbindung zwischen Gas- und Aerosolphase. An der Oberfläche des atmosphärischen Aerosols laufen weiterhin zahlreiche chemische und physikalische Umwandlungen ab, die sich auf den Spurenstoffhaushalt auswirken. Die atmosphärische Chemie kann daher nur verstanden werden, wenn Gasphase und Aerosolphase gekoppelt betrachtet werden. Die Prozesse, die zur Entstehung des Ozonlochs in der Stratosphäre über der Antarktis führen, sind ein Beispiel dafür (Fischer 1994). Doch auch in der Troposphäre laufen heterogene Reaktionen ab, deren Einfluss auf die troposphärische Chemie Gegenstand aktueller Forschung ist (Schurath 1999).

Aktuelle epidemiologische Studien zeigen, dass durch atmosphärische Aerosolpartikel akute und langfristige gesundheitliche Effekte verursacht werden können (Dockery und Pope 1996, Pope und Dockery 1996, Lippmann et al. 2000, Wichmann et al. 2000). Bei erhöhter Aerosolbelastung steigt die Zahl der Menschen mit Erkrankungen der Atemwege und des Herz-Kreislauf-Systems. Die Häufigkeit der Asthmaanfälle nimmt zu, vorzeitige Todesfälle treten auf. Allerdings sind die genauen Mechanismen, die zu einer Schädigung führen, im Moment noch ungeklärt. So wird beispielsweise diskutiert, ob die Größe der Partikel allein ausschlaggebend für die gesundheitsgefährdende Wirkung ist oder ob und in welchem Maße die Zusammensetzung der Partikel eine entscheidende Rolle spielt. Die Europäische Kommission hat aufgrund dieser Risiken im April 1999 die Richtlinie (1999/30/EG) verabschiedet. Diese nennt Grenzwerte für die Partikelmasse, die wesentlich tiefer liegen als die Werte, die bisher in Deutschland galten. Diese Grenzwerte werden in Deutschland und in anderen europäischen Ländern zur Zeit in vielen Gebieten überschritten. Es dürfte schwierig werden, die neuen EU-Werte in Deutschland einzuhalten, weil über viele Quellen und Verbreitungsmuster der Aerosolpartikel noch zu wenig bekannt ist. Das Umweltbundesamt spricht sich in diesem Zusammenhang auch für den Einbau von Partikelfiltern in Kraftfahrzeugen aus.

Wie bei den Prozessen in der Gasphase, bietet die numerische Modellierung mit einem komplexen Chemie-Transportmodell auch für die Aerosolphase eine Möglichkeit, Erkenntnisse bezüglich der Entstehung und Ausbreitung von Aerosolpartikeln und ihrer Wechselwirkung mit der Umgebung zu gewinnen. Dabei ist es wichtig, sowohl die Zusammensetzung als auch die Größenverteilung der Partikel zu berücksichtigen.

Ziel dieser Arbeit ist es, mit Hilfe eines numerischen Modells die Aerosolverteilung in der Mesoskala zu beschreiben und ihre Wirkung auf die chemische Zusammensetzung der Troposphäre und auf den Strahlungshaushalt zu untersuchen.

Das regionale Modellsystem KAMM¹/DRAIS² (Tangermann-Dlugi und Fiedler 1983, Nester et al. 1987, Adrian und Fiedler 1991, Vogel et al. 1995), in Verbindung mit dem Aerosolmodell MADE³ (Binkowski und Shankar 1995, Ackermann et al. 1998) stellt dafür eine geeignete Basis dar. Eine Beschreibung des Modellsystems findet sich in Kapitel 3. Eine allgemeine Übersicht über den aktuellen Stand der Modellierung von Aerosolprozessen wird in Kapitel 2.3 gegeben.

Bezüglich der untersuchten Fragestellungen werden zwei Schwerpunkte gesetzt. Der erste Schwerpunkt betrifft die Untersuchung der Wechselwirkung der Aerosolphase und der Gasphase aufgrund einer heterogenen Reaktion, der Hydrolyse von N_2O_5 an der Oberfläche von flüssigen Aerosolteilchen. Während für eine Reihe der identifizierten, an der Oberfläche von Aerosolen ablaufenden Reaktionen gezeigt werden konnte, dass sie für die atmosphärische Chemie nicht relevant sind (Saathoff et al. 2001), ist die Rolle der heterogenen Hydrolyse von N_2O_5 Gegenstand aktueller Forschung. Dentener und Crutzen (1993) leiten aus ihrer Studie einen signifikanten Einfluss dieser Reaktion auf die troposphärische Chemie ab. Die besondere Bedeutung dieser Reaktion liegt darin, dass sie in den Stickoxidhaushalt der Troposphäre eingreift und somit modifizierend auf die Bildung von Photooxidantien wirken kann. In dieser Arbeit wird die Relevanz dieser Reaktion für die troposphärische Chemie im regionalen Bereich untersucht. Dabei fließen aktuelle Labordaten für die Reaktionswahrscheinlichkeiten (Wahner et al. 1998, Mentel et al. 1999) und im Gegensatz zu Dentener und Crutzen (1993) berechnete Aerosolverteilungen ein. Die Ergebnisse dieser Untersuchung werden im Kapitel 4 dargelegt.

Der zweite Schwerpunkt besteht in der Erweiterung des Aerosolmoduls MADE um die Substanz Ruß (Kapitel 5). Bisher waren in MADE als chemische Substanzen

¹Karlsruher Atmosphärisches Mesoskaliges Modell

²Dreidimensionales Regionales Ausbreitungs Immissions Simulationsmodell

³Modales Aerosoldynamikmodell für Europa

Ammonium, Sulfat, Nitrat und Wasser vorgesehen. Die primär emittierte Substanz Ruß stellt einen wichtigen Bestandteil des troposphärischen Aerosols dar und sollte daher im Rahmen eines numerischen Ausbreitungsmodells repräsentiert werden. Diese Erweiterung liefert einen wesentlichen Beitrag zur vollständigeren Behandlung des troposphärischen Aerosols mit einem numerischen Modell. Dabei wird besonders auf die Parametrisierung des Alterungsprozesses von Ruß Wert gelegt, durch den die hygroskopischen Eigenschaften der Rußpartikel verändert werden. Dies wirkt sich auf das Wachstumsverhalten der Rußpartikel, auf ihre optischen Eigenschaften und letztlich auf ihre Lebensdauer aus.

Aus den mit dem so erweiterten Modellsystem berechneten Aerosolverteilungen für das Modellgebiet Baden-Württemberg werden anschließend die optischen Eigenschaften des Aerosols bestimmt (Kapitel 6). Darauf aufbauend wird ein Verfahren zur Bestimmung der Sichtweite aus den berechneten Aerosolverteilungen entwickelt (Kapitel 6.1). Abschließend wird der durch die Aerosolbelastung verursachte Einfluss auf die Photolyseraten sowie die Änderung des Strahlungsflusses am Erdboden untersucht (Kapitel 6.2). Hierbei wird der Einfluss von Ruß quantifiziert.

2 Grundlagen

Während Spurengase durch einen Parameter, nämlich durch ihre Konzentration charakterisiert werden können, bedarf es zur Beschreibung des atmosphärischen Aerosols der Kenntnis mehrerer Parameter. So spielen außer der chemischen Zusammensetzung die Größenverteilung, die Morphologie, der Phasenzustand und der Mischungszustand des Aerosols eine entscheidende Rolle für sein physikalisches und chemisches Verhalten.

Grundsätzlich können zwei unterschiedliche Kategorien von Aerosolpartikeln unterschieden werden. Als Primärpartikel bezeichnet man solche Partikel, die direkt in die Umgebung emittiert werden. Dazu gehören Mineralstaub, Seesalz und Partikel, die als Folge von Verbrennungsprozessen entstehen. Werden die Partikel demgegenüber aus Vorläufersubstanzen in der Gasphase gebildet, spricht man von Sekundärpartikeln. Die unterschiedlichen Bildungsprozesse bedingen, dass sich die Durchmesser der atmosphärischen Aerosolpartikel über mehrere Größenordnungen erstrecken. Zur Grobeinteilung des Aerosols werden häufig von Junge (1952*b*) oder Whitby und Sverdrup (1973) geprägte Begriffe verwendet, die in Tabelle 2.1 gegenübergestellt sind. Die gesamte Aerosolpopulation setzt sich demzufolge aus mehreren, sich überlagernden Einzelpopulationen zusammen, die sich durch unterschiedliche Quellen auszeichnen und durch unterschiedliche Senken aus der Atmosphäre entfernt werden. Diese Quellen und Senken bestimmen den Lebenslauf des Aerosols und werden im folgenden Abschnitt 2.1 genauer erläutert.

2.1 Lebenslauf des troposphärischen Aerosols

Wie andere Spurenstoffe unterliegt auch das Aerosol einem Kreislauf, der aus unterschiedlichen Quellen gespeist wird und über physikalische und chemische Transformationen bis zur Deposition reicht. Im vorangehenden Abschnitt wurden bereits die beiden Produktionsmechanismen für neue Partikel genannt, die Dispersion von festem oder flüssigen Material auf der einen Seite und die Nukleation von gasförmigen Substanzen auf der anderen Seite (Junge 1952*a*). Während die Nukleation aus der

Tabelle 2.1: *Grobeinteilung des atmosphärischen Aerosols nach dem Partikelradius. (Nach Winkler (2000))*

Radiusbereich in μm	dt. Bezeichnung nach Junge (1952b)	engl. Bezeichnung nach Whitby und Sverdrup (1973)
0,01 – 0,1	Aitkenpartikel	Nucleation mode
0,1 – 1	Große Partikel	Accumulation mode
> 1	Riesenpartikel	Coarse mode

Gasphase zu sehr kleinen Partikeln führt, deren Durchmesser im Nanometerbereich liegen, ist das Dispersionsaerosol von seiner Größe her eher den Riesenpartikeln zuzuordnen. Allerdings sind die Grenzen beim Dispersionsaerosol fließend. Auch im Größenbereich von $0,1 - 1 \mu\text{m}$ sind Partikel zu finden, die durch Dispersion entstanden sind. Eine der umfangreichsten Zusammenstellungen typischer Aerosolgrößenverteilungen sind bei Jaenicke (1988) zu finden.

Während ihres Aufenthaltes in der Atmosphäre sind die Partikel zahlreichen Prozessen ausgesetzt, die ihre Größenverteilung und ihre chemische Zusammensetzung verändern. Kondensationsprozesse führen zu einem Teilchenwachstum, umgekehrt können flüchtige Substanzen auch wieder evaporieren und Partikelmasse und -radius verringern. Die Abbildung 2.1 zeigt schematisch die Prozesse, die die Größenverteilung und die chemische Zusammensetzung des atmosphärischen Aerosols modifizieren. Die Lebensdauer von sehr kleinen Partikeln wird durch die Koagulation aufgrund der Brownschen Bewegung begrenzt. Die Effektivität der Koagulation nimmt in einem Gemisch verschieden großer Partikel mit abnehmenden Teilchenradius schnell zu (Junge 1952a). Dieser Prozess bewirkt einen Massentransfer von kleinen zu großen Teilchen. Ein weiterer effektiver Verlustprozess für kleine Partikel ist die trockene Deposition, da diese ebenfalls zu kleinen Radien hin stark zunimmt. Bei sehr großen Teilchen ist der maßgebliche Prozess, der zu ihrer Entfernung aus der Atmosphäre führt, die Sedimentation. Für Teilchen im mittleren Größenbereich ($0,1 - 1 \mu\text{m}$) sind weder Koagulation noch Sedimentation besonders effektiv, auch die trockene Deposition weist in diesem Intervall ein Minimum auf. Die Partikel sammeln sich demzufolge in diesem Größenbereich an, weswegen man hierbei vom Akkumulationsbereich oder Akkumulationsmode spricht. Die Lebensdauer dieser Partikel wird – wenn sie über die entsprechenden hygroskopischen Eigenschaften

Tabelle 2.2: Chemische Zusammensetzung und Massendichte troposphärischer Feinaerosolpartikel ($d_p < 2 \mu\text{m}$) in verschiedenen Regimen. (Nach Heintzenberg (1989), Angaben in Massenprozent)

	Massendichte in $\mu\text{g m}^{-3}$	SO_4^{2-} in %	NH_4^+ in %	NO_3^- in %	C_{el} in %	C_{org} in %	Rest in %
Reinluft	4,8	22	7	3	0,3	11	56
ländlich	15	37	11	4	5	24	19
städtisch	32	28	8	6	9	31	18

dividuelle Partikel aus mehreren Substanzen besteht und die Massenverhältnisse der verschiedenen Substanzen nicht vom Radius abhängen. Bei einer vollständig externen Mischung liegen die verschiedenen Substanzen getrennt in verschiedenen Partikeln vor. Jedes individuelle Teilchen besteht also im Gegensatz zur internen Mischung aus einer reinen Substanz. Abbildung 2.2 stellt die beiden Mischungszustände gegenüber. Zwischen diesen beiden Extremen können beliebige Zwischenstufen angenommen werden. Messungen, die diese teilweise externe/interne Mischung des Aerosols zeigen, wurden z.B. von Hughes et al. (2000) analysiert. Prozesse, die zu einer externen Mischung führen, sind Nukleation und Emission von Primärpartikeln. Die Alterung des Aerosols führt zur Ausbildung einer internen Mischung. Dieses sogenannte Mischkernkonzept wurde schon von Junge (1952a) beschrieben. Zahlreiche Messungen weisen außerdem nach, dass in kontinentalem Aerosol Partikel mit unterschiedlichen hygroskopischen Eigenschaften existieren (Svenningsson et al. 1994). In gealterten verschmutzten Luftmassen, wie man sie beispielsweise in Abluffah-

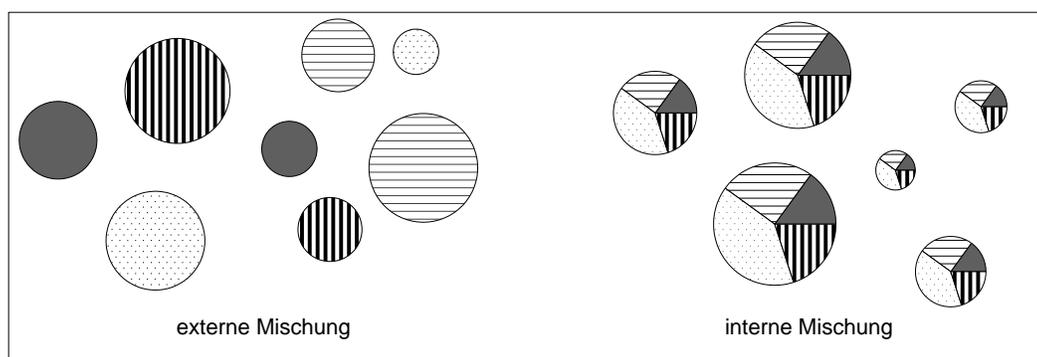


Abb. 2.2: Gegenüberstellung der Mischungszustände der externen und internen Mischung.

nen über den Ozeanen findet, wird dieses Phänomen nicht beobachtet (Swietlicki et al. 2000).

2.2 Bedeutung des troposphärischen Aerosols

Das troposphärische Aerosol greift in eine Vielzahl von atmosphärischen Prozessen ein. Am längsten ist die Rolle von Aerosolpartikeln als Kondensationskeime bekannt. Aus seinen Messungen mit einer Nebelkammer folgerte Aitken (1888), dass es „ohne Aerosolpartikel keine Wolken und keinen Niederschlag“ gebe. Köhler (1936) zeigte, dass bei den in der Atmosphäre vorkommenden Übersättigungen von wenigen Prozent nur solche Partikel aktiviert und zu Wolkenröpfchen werden können, die ausreichend hygroskopisch sind, d.h. die genügend lösliches Material enthalten, um den Gleichgewichtsdampfdruck über dem Lösungstropfen zu verringern. Dies bedeutet, dass die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Aerosols die Bildung bzw. auch die Vermeidung von Wolkenröpfchen und damit vom Niederschlag bestimmen (Georgii 1971). Zahlreiche Beobachtungen belegen dies inzwischen (Rosenfeld 1999, Rosenfeld 2000).

Umgekehrt beeinflussen Wolken ihrerseits die chemischen Eigenschaften von Aerosolpartikeln, da innerhalb von Wolken zahlreiche chemische Umsetzungen stattfinden. Gasförmige Substanzen wie z.B. SO_2 können in den Wolkenröpfchen gelöst und in der Nassphase oxidiert werden. Evaporiert die Wolke, bleibt eine veränderte Aerosolverteilung zurück. Außerdem werden die Aerosolpartikel durch die Luftströmungen in Wolken vertikal umverteilt und bei Niederschlagsereignissen aus der Atmosphäre entfernt.

Ein weiterer wichtiger Aspekt der Bedeutung von Aerosolpartikeln ist die Modifikation des Strahlungsfeldes. Am einfachsten läßt sich dieser Effekt durch die Reduktion der Sichtweite in verschmutzten Gebieten wahrnehmen. Läge lediglich die Streuung der solaren Strahlung an Luftmolekülen vor, so würde sich eine Sichtweite von ca. 390 km ergeben. Dieser Wert wird in Reinluftgebieten durchaus erreicht. Durch die zusätzliche Streuung und Absorption der Strahlung an Aerosolpartikeln wird die Sichtweite reduziert. Die Größenverteilung der Partikel spielt dabei eine entscheidende Rolle. Für den Wellenlängenbereich des sichtbaren solaren Spektrums von 280 nm bis 700 nm, läßt sich der Streuprozess für Partikel unterhalb $0,3 \mu\text{m}$ im wesentlichen durch Rayleighstreuung beschreiben, oberhalb von $0,3 \mu\text{m}$ spielt Mie-Streuung die Hauptrolle. Neben der Größe der Partikel ist für die Extinktionseigenschaften des

Aerosols die Zusammensetzung der Partikel wichtig, da diese den Brechungsindex bestimmt. Eine wichtige Einflussgröße ist daher die Hygroskopizität der Partikel, da sie sowohl das Wachstum der Partikel mit steigender Luftfeuchte als auch das Refraktionsverhalten bestimmt (Zdunkowski und Liou 1976, Hänel 1976, Pruppacher und Klett 1978).

Aerosolpartikel können also auf zweifache Weise das Klima beeinflussen, was als direkter und indirekter Klimaeffekt bezeichnet wird (Seinfeld und Pandis 1997). Unter dem direkten Klimaeffekt versteht man die Fähigkeit der Aerosolpartikel, die optische Dicke der Atmosphäre und damit den Strahlungshaushalt zu ändern. Als indirekten Klimaeffekt bezeichnet man, dass Aerosolpartikel die Anzahl der Wolken-tröpfchen, die Lebensdauer der Wolken und die Wolkenalbedo beeinflussen. Auch dies wirkt sich auf den Strahlungshaushalt aus. Im Vergleich zum Klimaantrieb durch Gase ist die Quantifizierung des direkten und vor allem des indirekten Antriebs durch Aerosolpartikel im globalen Mittel noch mit relativ großen Unsicherheiten behaftet. Erste Abschätzungen ergeben, dass die Wirkung des troposphärischen Aerosols zu einer Abkühlung der Troposphäre führt (IPCC (Intergovernmental Panel of Climate Change) 2001).

In einer Arbeit von Liepert et al. (1994) wird außerdem eine signifikante Verminderung der Globalstrahlung am Erdboden an sieben Stationen des Deutschen Wetterdiensts innerhalb der letzten 15 bis 39 Jahre nachgewiesen. Da die Globalstrahlung einen wichtiger Faktor bei der Photosynthese von Pflanzen darstellt, kann die Verminderung der Globalstrahlung Auswirkungen auf die Vegetation haben. In dieser Studie wird weiterhin gezeigt, dass bei zwei Stationen hauptsächlich Trübungseffekte an wolkenlosen Tagen für den Trend verantwortlich sind. Eine Studie von Stanhill und Cohen (2001) zeigt weiterhin, dass eine signifikante Verminderung der Globalstrahlung innerhalb der letzten 50 Jahre weltweit zu beobachten ist. Als wahrscheinlichsten Grund sehen die Autoren ebenfalls die Veränderungen des Aerosolgehalts der Atmosphäre und der damit verbundenen Änderung der Wolkenbedeckung an.

Aus der Modifikation der atmosphärischen Strahlung folgt direkt ein Einfluss des Aerosols auf die Photolysefrequenzen der gasförmigen Luftbeimengungen (Ruggaber et al. 1994). Dies bedeutet, dass Aerosolpartikel auch eine Auswirkung auf den Haushalt der gasförmigen Spurenstoffe haben. Dieser kann ebenfalls durch an der Aerosoloberfläche ablaufende heterogene Reaktionen beeinflusst werden. In Frage kommende Prozesse sind dabei z.B. die Reaktion von NO_2 , HNO_3 , NO_3 , N_2O_5 , HO_2 und HOONO_2 an Ruß (Saathoff et al. 2001) und die heterogene Hydrolyse von N_2O_5 an wässrigen Aerosolteilchen (Dentener und Crutzen 1993). Da alle ge-

nannten Reaktionen den Stickstoffhaushalt der Atmosphäre beeinflussen, liegt die Schlussfolgerung nahe, dass sie in die Bildungsprozesse von Ozon und anderer Photooxidantien eingreifen. Saathoff et al. (2001) zeigen jedoch, dass die Stoffumsätze durch die heterogenen Reaktionen an Ruß nicht ausreichen, um einen signifikanten Einfluss auf Ozon zu erzielen. Demgegenüber ist die Relevanz der Hydrolyse von N_2O_5 Reaktion für die troposphärische Chemie noch nicht geklärt. Die Bedeutung dieser Reaktion für den regionalen Bereich wird, basierend auf neueren Labordaten für die Reaktionswahrscheinlichkeiten, in Kapitel 4 quantifiziert.

Auch für den Ferntransport von Spurenstoffen ist es von Bedeutung, ob die Substanzen in der Gasphase oder in der Partikelphase vorliegen. In der Partikelphase ist die Aufenthaltsdauer der Spurenstoffe in der Atmosphäre normalerweise größer als in der Gasphase, weil die Partikel, wenn sie dem Akkumulationsbereich zuzuordnen sind, lediglich durch die nasse Deposition bei Niederschlagsereignissen effektiv entfernt werden. Demzufolge können Spurenstoffe in der Partikelphase über weitere Strecken transportiert werden und weitab von den eigentlichen Quellen zur Versauerung oder Überdüngung von Böden beitragen (Kötz 1991, Ackermann et al. 1995). Da Aerosolpartikel außerdem Träger von elektrischen Ladungen sind, beeinflussen sie das luftelektrische Feld. In Gebieten mit hohen Aerosolbelastungen sinkt die elektrische Feldstärke (Fischer 1977, Gringel 1977, Reiter 1977). Dieser Zusammenhang eröffnet Möglichkeiten für die Messung von Aerosolpartikeln.

Schließlich geht aus epidemiologischen Studien der letzten Jahre hervor, dass atmosphärische Aerosolpartikel für akute und langfristige gesundheitliche Effekte verantwortlich sein können (Pope und Dockery 1996, Dockery und Pope 1996, Wichmann et al. 2000). Als ein wichtiger Parameter scheint sich weniger die Partikelzusammensetzung als die Partikelgröße herauszukristallisieren. Während Partikel mit einem Durchmesser oberhalb von $5 \mu\text{m}$ in Mund- und Rachenraum deponiert werden, können kleinere Partikel tiefer in den Atmungstrakt eindringen. Sehr kleine Partikel mit einem Durchmesser $d_p < 0,1 \mu\text{m}$ können sogar bis in die Alveolen gelangen. Ungeklärt ist im Moment noch die Rolle, die die chemische Zusammensetzung bei der Gesundheitsschädigung spielt. Es zeichnet sich jedoch ab, dass die Gesamtmasse-dichte ein schlechter Indikator für die schädigende Wirkung von Aerosolpartikeln ist, da der Großteil der Masse von weniger schädlichen Grobpartikeln stammt.

Der vorangehende Abriss über die Umweltrelevanz des troposphärischen Aerosols zeigt, dass Aerosolpartikel einen entscheidenden Einfluss auf das Klima und auf die Luftqualität ausüben und daher auch in regionalen Ausbreitungsmodellen berücksichtigt werden sollten. Im folgenden Abschnitt wird ein kurzer Überblick über den

aktuellen Stand der Modellierung von Aerosolen gegeben.

2.3 Modellierung von Aerosolprozessen

Die Modellierung der Ausbreitung und der chemischen Umwandlung von gasförmigen Luftbeimengungen wird schon seit den 1970er Jahren verfolgt und trug in den letzten Jahrzehnten wesentlich zum Verständnis von Phänomenen wie dem Sommersmog oder der Klimawirksamkeit von Treibhausgasen bei. Ausbreitungsmodelle werden heute unter anderem zur Beurteilung von Emissionsminderungsmaßnahmen eingesetzt (Obermeier et al. 1995) und haben inzwischen einen Standard erreicht, der die Prognose von Schadstoffverteilungen im regionalen Bereich erlaubt (Kilsholm et al. 2001).

Um den neueren wissenschaftlichen Anforderungen zu genügen, sollten Chemie-Transport-Modelle neben der Ausbreitung und Umwandlung von Spurengasen auch Aerosolprozesse beschreiben. Prozesse der Aerosoldynamik und -chemie können in Boxmodellen detailliert behandelt werden (Bunz und Dlugi 1991, Naumann und Bunz 1991, Bunz et al. 1995). Deren gleichzeitige Implementierung und Kopplung mit der Gasphase und den meteorologischen Prozessen in Eulerschen 3D-Modellen ist aufgrund der hohen Anforderungen an die Rechnerleistung nur eingeschränkt möglich. Deshalb ist die Beschreibung von Aerosolprozessen in Chemie-Transport-Modellen – wenn überhaupt vorhanden – stark vereinfacht. Außerdem weist der derzeitige Wissensstand bei bestimmten Prozessen noch erhebliche Lücken auf. Unklar ist zum Beispiel der Mechanismus der Nukleation. Die beobachteten Raten können mit der klassischen Theorie zur binären Nukleation von H_2SO_4 und Wasser nicht erklärt werden. Zwar lassen sich auf der Grundlage eines ternären H_2SO_4 - H_2O - NH_3 -Systems wesentlich höhere Nukleationsraten ableiten, der experimentelle Beweis dafür steht jedoch noch aus (Kulmala et al. 2000).

Die Behandlung der anorganischen Chemie hat demgegenüber ein ausgereiftes Stadium erreicht, so dass die Implementierung von Gas-Aerosol-Gleichgewichtsmodellen sogar in globalen Modellen möglich ist (Adams et al. 1999). Die ersten thermodynamischen Modelle behandeln das Ammonium-Sulfat-Nitrat-Wasser System im thermodynamischen Gleichgewicht (EQUIL, (Bassett und Seinfeld 1983); MARS, (Saxena et al. 1986)). Spätere Modellentwicklungen berücksichtigen Effekte wie den Kelvineffekt (KEQUIL, (Bassett und Seinfeld 1984), weitere chemische Substanzen (SCAPE, (Kim et al. 1993); EQUISOLV, (Jacobson et al. 1996); ISORRO-

PIA, (Nenes et al. 1998) oder die Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht (SCAPE2, (Meng et al. 1998)). Ein Modellvergleich von Zhang et al. (2000) stellt aktuelle Versionen verschiedener thermodynamischer Gleichgewichtsmodelle gegenüber. Die verschiedenen Modelle produzieren in den meisten Fällen vergleichbare Ergebnisse. Signifikante Unterschiede ergeben sich allerdings für Bedingungen mit niedrigen relativen Feuchten. Auch der Rechenzeitbedarf variiert für die verschiedenen Modelle, was ein wichtiges Auswahlkriterium ist, wenn sie in dreidimensionalen Chemie-Transport-Modellen verwendet werden sollen.

Bezüglich der organischen Substanzen sind jedoch viele Aspekte noch ungeklärt. Schwierig ist die Beschreibung der organischen Substanzen aufgrund der Vielzahl solcher Spezies in der Atmosphäre und aufgrund der Komplexität des thermodynamischen Systems aus organischen Substanzen und Wasser. Experimentell bestimmte Faktoren, die die Verteilung von organischen Substanzen zwischen Gas- und Aerosolphase beschreiben, sind verfügbar (Odum et al. 1996, Griffin et al. 1999, Schell 2001). Thermodynamische Modelle, die diese Partitionierung beschreiben, sind derzeit in der Entwicklungsphase.

Um die zeitliche und räumliche Änderung der Größenverteilung des Aerosols im Rahmen eines numerischen Modells beschreiben zu können, muss die Größenverteilung durch analytische Funktionen dargestellt werden. Die Anwendung in dreidimensionalen atmosphärischen Chemie-Transport-Modellen setzt voraus, dass der Lösungsalgorithmus, der sich aus der Wahl der Näherungsfunktionen ergibt, mit einer hinreichend geringen Rechenzeit verbunden ist. Daher haben sich für die Anwendung in Chemie-Transport-Modellen zwei Techniken durchgesetzt, die sektionale und die modale Technik. Eine ausführliche Gegenüberstellung dieser Techniken findet sich bei Whitby et al. (1991). Beim sektionalen Ansatz wird der Größenbereich des Aerosols in eine Reihe von Intervallen aufgeteilt, innerhalb derer eine konstante Verteilungsfunktion angenommen wird. Die Qualität der Lösung – ebenso wie der Rechenaufwand – steigt mit der Anzahl der verwendeten Sektionen. Demgegenüber wird bei der modalen Technik davon ausgegangen, dass sich die Aerosolverteilung durch eine Überlagerung von Einzelpopulationen ergibt, die jeweils durch eine analytische Verteilungsfunktion angenähert werden können. Dieser Annahme liegt die Tatsache zugrunde, dass Aerosolverteilungen häufig aus der Überlagerung verschiedener Quellen resultieren. Eine gute Beschreibung der Verhältnisse kann dann erwartet werden, wenn die für jede Einzelverteilung gewählte Funktion diese gut approximiert. Die meisten Verteilungsfunktionen benötigen zur Charakterisierung nur wenige Parameter. Dies bedeutet, dass eine relativ geringe Anzahl von Differentialgleichungen

erforderlich ist, um die Gesamtverteilung zu beschreiben, sofern wenige Einzelverteilungen ausreichen, um die Gesamtverteilung anzunähern. Würde eine große Anzahl von Einzelverteilungen benötigt, um die Aerosolverteilung zu repräsentieren, kann die Anzahl der Differentialgleichungen die gleiche Größenordnung erreichen wie bei der sektionalen Technik. Die Vorteile der modalen Technik können also nur dann ausgenutzt werden, wenn eine geringe Anzahl von Einzelverteilungen ausreicht, um die Aerosolverteilung zu beschreiben. Bei der Wahl der Anzahl der Einzelverteilungen gilt grundsätzlich, dass für jede Einzelpopulation, die durch ihre Größe und/oder durch ihre chemische Zusammensetzung als solche zu erkennen ist, eine Einzelverteilung vorzusehen ist. Die gewählte Anzahl hängt damit vom jeweiligen System, von der Interpretation der Daten und von den Prozessen, die das System beeinflussen ab, aber auch von der zur Verfügung stehenden Rechenkapazität. Whitby (1978) verwendet insgesamt drei Einzelverteilungen, davon repräsentieren zwei Einzelverteilungen den Submikrometerbereich und eine den Bereich der Grobpartikel. Diese Vereinbarung wurde auch in der bisherigen Formulierung des Aerosolmodells MADE getroffen (Schell 2000). In Kapitel 5 wird gezeigt, wie durch die Einführung der Substanz Ruß dieses Konzept erweitert wird. Die Abbildung 2.3 zeigt schematisch die beiden Techniken zur näherungsweise Beschreibung einer Größenverteilung.

Die Bezeichnung modale Technik wurde von Whitby und Sverdrup (1973) geprägt, und die verwendeten Einzelverteilungen werden in diesem Zusammenhang in der englischsprachigen Literatur als „Modes“ bezeichnet (Seinfeld und Pandis 1997, Jaenicke 1988) (siehe auch Tab. 2.1). Allgemein ist in der Mathematik der Begriff Mode für Einzelfunktionen gebräuchlich, durch deren Überlagerung eine Funktion approximiert wird. Es hat sich ebenfalls in der deutschsprachigen Literatur durchgesetzt, den Begriff „Mode“ zu verwenden (Roedel 1994, Ackermann 1997, Schell 2000, Winkler 2000). Ein Konflikt bezüglich der Nomenklatur ergibt sich dadurch, dass der Begriff „Mode“ oder „Modalwert“ in der Statistik eigentlich den Maximalwert einer Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung bezeichnet. Nun sind die Aerosolgrößenverteilungen ebenfalls Dichteverteilungen, und so würde sich als deutscher Begriff für Mode „Dichtemittel“ oder „Dichteschwerpunkt“ anbieten (Jaenicke 2001). Um sich nicht von der gängigen Bezeichnung abzusetzen, wird jedoch in der vorliegenden Arbeit ebenfalls der Begriff Mode verwendet.

Zur dreidimensionalen Modellierung von Aerosolprozessen existieren in der Literatur Studien auf verschiedenen Skalen. Eine Reihe von Arbeiten beschäftigt sich mit der Modellierung von Spurengasen und Aerosolpartikel im Los Angeles Becken. Pilinis und Seinfeld (1988) folgen dem sektionalen Ansatz und entwarfen das erste drei-

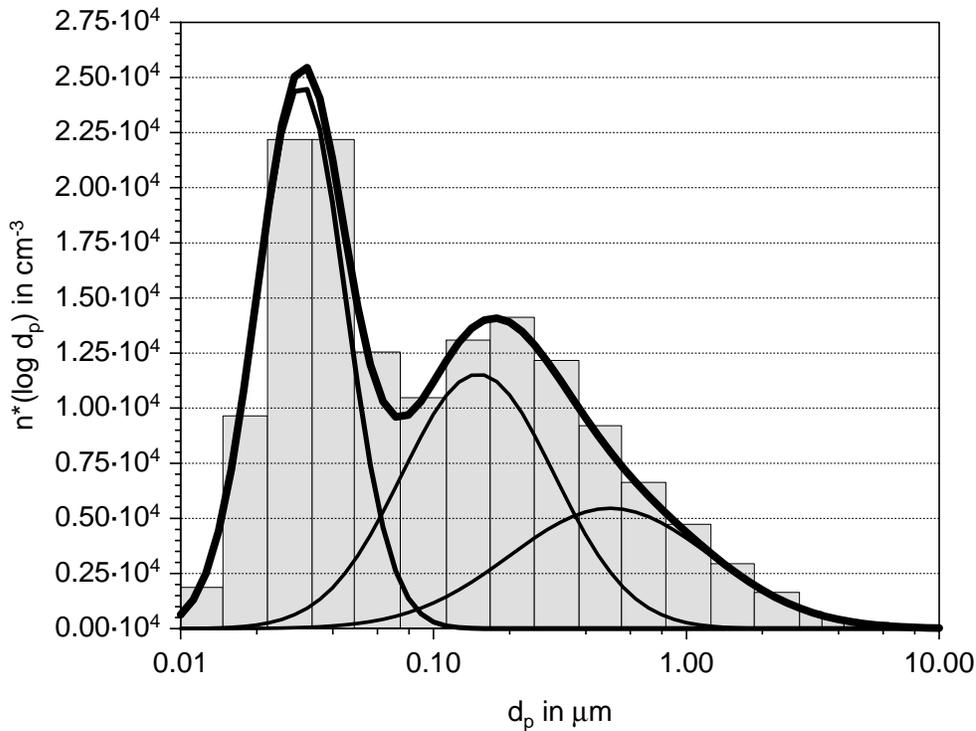


Abb. 2.3: Näherung einer Größenverteilung (dicke schwarze Linie) durch Überlagerung dreier Einzelverteilungen (dünne schwarze Linien) und durch Sektionen (grau hinterlegt).

dimensionale Eulersche atmosphärische Aerosolmodell, das verschiedene chemische Substanzen und die Größenverteilung der Partikel in drei Sektionen berücksichtigt. Weitere Studien, die die Modellierung der Gas- und Aerosolphase im Großraum Los Angeles zum Gegenstand haben, wurden von Lurmann et al. (1997) und Meng et al. (1998) durchgeführt. Ein Vergleich der Struktur der zugrunde liegenden Modelle findet sich in Meng et al. (1998). Die Meteorologie wird bei den genannten Studien jedoch sehr vereinfacht und entkoppelt von den Prozessen der Gas- und Aerosolphase behandelt.

Dem modalen Ansatz folgen Binkowski und Shankar (1995) und Ackermann et al. (1998). Die Aerosolverteilung wird durch drei Moden (Aitkenmode, Akkumulationsmode, Grobpartikelmode) repräsentiert. Einzelheiten dieses Modells werden in Kapitel 3 ausgeführt. Bei Binkowski und Shankar (1995) steht die Modellierung von Gasphase und Aerosolphase für das Gebiet von Nordamerika im Mittelpunkt. Das Aerosolmodell ist in das Modellsystem Models-3 (Binkowski und Roselle 2001) eingebettet. Es wird von der Environmental Protection Agency (EPA) unter anderem zur Beurteilung der Wirkung von Emissionsreduktionsszenarien auf die Aerosolpar-

tikelkonzentration, zur Untersuchung der Sichtbeeinträchtigung und für Studien zur Ammoniumdeposition eingesetzt. Ackermann et al. (1998) betreiben im Rahmen des EURAD-Programms Modellstudien für Europa, bei denen z.B. der Ferntransport von Säuren in Europa untersucht wird. Durch Schell (2001) erfolgte eine Erweiterung des Aerosolmoduls um organische Substanzen.

Die erste Simulation einer globalen Verteilung von biogenem und anthropogenen Sulfat wurde von Langner und Rohde (1991) durchgeführt. Charlson et al. (1991) untersuchte die Effekte auf den Strahlungshaushalt. Im weiteren folgten zahlreiche Simulationen für die globale Massenverteilung verschiedenener Aerosoltypen, wie z.B. Seesalz, Mineralstaub und Kohlenstoff (Tegen et al. 1997, Tegen und Fung 1994, Liou et al. 1996, Adams et al. 1999). Trotz der Vereinfachung, jeden Aerosoltyp einzeln zu behandeln, lassen sich aus diesen Simulationen doch erste Erkenntnisse über globale und regionale Budgets und den Beitrag von anthropogenen Quellen ableiten. Während früher die Aerosoldynamik bei globalen Simulationen außer Betracht gelassen wurde, findet sie bei Raes et al. (2000) über einen modalen Ansatz Berücksichtigung.

Ein umfassendes Modellsystem wurde von Jacobson (2001a) entwickelt. Das Modellsystem GATOR-GCMM vereinigt das globale Modell GATORG (Jacobson 2000, Jacobson 2001a) und das regionale Modell GATORM (Jacobson et al. 1996, Jacobson 1997a, Jacobson 1997b) zu einem genesteten Modell, das die Gas- und Aerosolphase, meteorologische Prozesse und Strahlungsprozesse vollständig gekoppelt behandelt. Allerdings folgt das meteorologische Modell auch auf der kleinsten Skala einem hydrostatischen Ansatz.

3 Modellbeschreibung

Im Folgenden wird kurz auf das verwendete Modellsystem KAMM/DRAIS und ausführlich auf das Aerosolmodul MADE eingegangen.

3.1 Das Modellsystem KAMM/DRAIS

Der meteorologische Antrieb des Modellsystems KAMM/DRAIS wird von dem nicht-hydrostatischen mesoskaligen Modell KAMM geliefert. Es ist mit einem Oberflächenvegetationsmodul nach dem Vorbild von Deardorff (1978) gekoppelt (Lenz 1996, Schädler 1989), das die unteren Randbedingungen für Temperatur und Feuchte zur Verfügung stellt. Die Ausbreitung von Spurengasen wird im Modellteil DRAIS behandelt. Für die Berechnung der chemischen Umwandlungen wird der Gasphasenmechanismus RADM2 (Stockwell et al. 1990) verwendet. Die dafür benötigten Photolysefrequenzen werden nach einem Verfahren von Ruggaber et al. (1994) bestimmt. Während die anthropogenen Emissionen im voraus berechnet und als Eingabedaten zur Verfügung gestellt werden, werden die Emissionen der biogenen gasförmigen organischen Verbindungen (VOC¹) abhängig von der Landnutzung, den aktuellen Temperaturen und Strahlungsflüssen während jeder Simulation berechnet (Vogel et al. 1995). Zur Parametrisierung der NO-Emissionen wird das von Ludwig et al. (2001) modifizierte Schema von Yienger und Levy (1995) verwendet. Die trockene Deposition wird mittels eines Referenzblatt-Modells parametrisiert (Bär und Nester 1992). Die Abbildung 3.1 zeigt eine schematische Darstellung des Modellsystems.

Das gesamte gekoppelte Modellsystem KAMM/DRAIS wurde in der Vergangenheit mehrfach durch Vergleiche mit Messdaten überprüft (Nester et al. 1995, Fiedler et al. 2000, Corsmeier et al. 2001). Außerdem wurde das Modellsystem für zahlreiche Untersuchungen zu verschiedenen Aspekten der Ausbreitung von Luftschadstoffen eingesetzt. Vogel (1991) führte detaillierte Studien zur Ozonbildung in der Abluftfahne einer Stadt durch. Dabei wurde schwerpunktmäßig darauf eingegangen, welchen

¹englisches Akronym für Volatile Organic Compounds

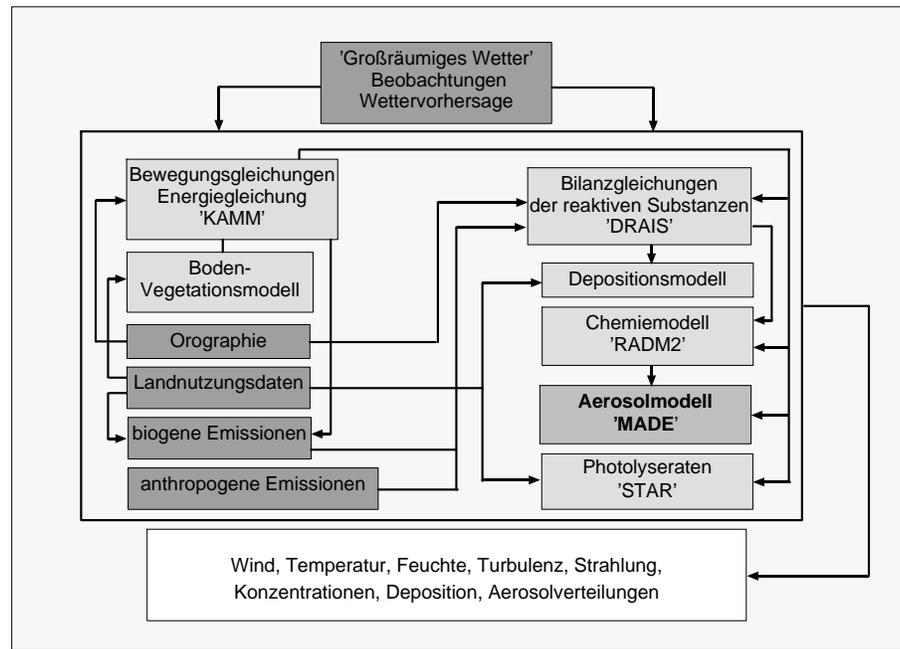


Abb. 3.1: Schematische Darstellung des Modellsystems KAMM/DRAIS.

Anteil Advektion, turbulente Diffusion und chemische Umwandlungen an der Ozonbildung haben. Die Ergebnisse wurden mit Messdaten des TULLA²-Experiments (Fiedler 1987) verglichen. Schwartz (1996) analysierte die Massenbilanz von chemischen Substanzen für ein Modellvolumen im mesoskaligen Bereich. Ziel dabei war es, die Prozesse zu quantifizieren, die das zeitliche Verhalten der Substanzen in der Atmosphäre bestimmen. Bei Kuntze (2000) stand die Analyse des Einflusses der Topografie auf den vertikalen Austausch der Spurenstoffe und auf die ablaufenden Reaktionen im Vordergrund. Grundlage dieser Arbeit war eine Episode, wie sie während des Experiments TRACT³ durch Messungen belegt werden kann (Fiedler und Borrell 2000). In einer Arbeit von Wilms-Grabe (2000) wurde die Entwicklung eines Verfahrens zur vierdimensionalen Datenassimilation beschrieben, wodurch ein kleinere skaliges an ein größerskaliges Modell gekoppelt werden kann. Hammer (2001) untersuchte die Oxidantienbildung bei Hochdruckwetterlagen. Hierbei lag der Schwerpunkt darauf, Verfahren zu entwickeln, die es möglich machen, den Erfolg von Emissionsminderungsmaßnahmen anhand von Konzentrationsmessungen verschiedener Substanzen abzuschätzen. Die Verfahren wurden auf zwei Feldmesskampa-

²Transport und Umwandlung von Luftschadstoffen im Lande Baden-Württemberg und aus Anrainerstaaten

³Transport of Air Pollutants over Complex Terrain

gen angewendet, FluMOB⁴ und BERLIOZ⁵. Die Emissionen einer Stadt wurden im Rahmen des Experiments EVA⁶ für die Stadt Augsburg bestimmt. Auch bei diesem Experiment wurden mit KAMM/DRAIS zur Ergänzung und Unterstützung der Messdatenauswertung Simulationen durchgeführt (Slemr et al. 2001).

3.2 Das Aerosoldynamikmodul MADE

Im Kapitel 2.2 wurde die Bedeutung des troposphärischen Aerosols kurz dargelegt. Es ist also wünschenswert, in einem mesoskaligen Ausbreitungsmodell neben gasförmigen Luftbeimengungen auch die Prozesse zu berücksichtigen, die zur Entstehung von Aerosolpartikeln und der Modifikation ihrer Verteilung führen. Dabei ist sowohl die Information über die chemische Zusammensetzung als auch über die Größenverteilung des Aerosols von Interesse. Das Aerosolmodul MADE erlaubt die Berechnung dieser Größen, wobei sich die Anforderungen an die Rechnerleistung in einem zur Anwendung in komplexen dreidimensionalen Chemie-Transport-Modellen vertretbaren Rahmen halten. MADE basiert auf Konzepten von Whitby et al. (1991) und wurde von Binkowski und Shankar (1995) im Rahmen des Models-3 Modellsystems für Nordamerika entwickelt. Von Ackermann et al. (1998) erfolgte eine Weiterentwicklung und Anwendung auf den europäischen Kontinent. So wurde zusätzlich zur vorhandenen Behandlung von Ammonium, Sulfat und Wasser die reversible Bildung von Ammoniumnitrat-aerosol mit ihrem Einfluss auf die Aerosoldynamik in MADE implementiert. Außerdem wurde eine Weiterentwicklung bezüglich der dynamischen Prozesse vorgenommen, indem eine geänderte Behandlung der Koagulation eingeführt wurde, die einen physikalisch motivierten Ansatz zum Mischen von unterschiedlichen Moden liefert.

MADE folgt dem modalen Ansatz. Die gesamte Größenverteilung der Partikel wird durch drei Lognormalverteilungen angenähert, die mit Aitkenmode, Akkumulationsmode und Grobaerosolmode bezeichnet werden. Sie werden im Folgenden mit den Indizes i , j und c abgekürzt.

Das Aerosol im Submikrometerbereich wird also durch zwei Moden repräsentiert und enthält die chemischen Substanzen Sulfat, Nitrat, Ammonium und Wasser im thermodynamischen Gleichgewicht. Es wird weiterhin angenommen, dass die Partikel

⁴Flugzeugmessungen von Ozon im Raum Berlin

⁵Berliner Ozon Experiment

⁶Evaluierung der berechneten Emissionen der Stadt Augsburg

innerhalb eines Modes als komplett interne Mischung vorliegen. Eine Erweiterung durch sekundäre organische Substanzen erfolgte von Schell (2001). Diese Erweiterung bleibt in der vorliegenden Arbeit jedoch unberücksichtigt.

Die Neubildung von Partikeln erfolgt durch die Nukleation im Schwefelsäure-Wasser-System nach einem Parametrisierungsschema von Kerminen und Wexler (1994). Durch Koagulation aufgrund Brownscher Bewegung können Aitkenmode und Akkumulationsmode miteinander wechselwirken. Kondensation von Schwefelsäuredampf auf die Partikel, die Bildung von Ammoniumsulfat und Ammoniumnitrat, sowie die Anlagerung von Wasser verursachen ein Partikelwachstum. Weiterhin werden die Verteilungen durch den Transport und die Deposition beeinflusst. Der Grobpartikelmode ist von Wechselwirkungen mit dem Aitkenmode und dem Akkumulationsmode abgekoppelt. Es wird angenommen, dass die Grobpartikel weder mit Partikeln aus Aitken- und Akkumulationsmode koagulieren, noch wird Kondensation auf den Grobpartikeln berücksichtigt. Die Quelle der Grobpartikel ist die direkte Emission von Primärpartikeln, wobei zwischen einem marinen, einem mineralischen und einem durch anthropogene Aktivitäten verursachten Beitrag unterschieden wird. Durch Sedimentation werden die Grobpartikel wieder aus der Atmosphäre entfernt.

3.2.1 Mathematische Beschreibung

Vorbereitend zur Modellbeschreibung von MADE sollen im folgenden Abschnitt einige Grundlagen zur mathematischen Beschreibung von Aerosolverteilungen dargelegt werden. Da Aerosolteilchen im Allgemeinen aus einer großen Anzahl von Monomeren zusammengesetzt sind, kann die Anzahldichte einer Aerosolpopulation durch eine kontinuierliche Verteilungsfunktion beschrieben werden.

$$n(d_p) dd_p = \text{Anzahl der Partikel pro m}^{-3} \text{ Luft} \\ \text{im Größenbereich von } d_p \text{ bis } d_p + dd_p.$$

d_p bezeichnet den Durchmesser der Partikel. Die Gesamtanzahldichte N der Partikel ergibt sich aus der Integration von 0 bis ∞ :

$$N = \int_0^{\infty} n(d_p) dd_p \quad (3.1)$$

Analog zur Größenverteilungsdichtefunktion für die Anzahl lassen sich Größenverteilungsdichtefunktionen $n_s(d_p)$ für die Oberfläche und $n_v(d_p)$ für das Volumen definieren. Die Annahme dabei ist, dass die Aerosolpartikel kugelförmig sind. Durch

Integration ergibt sich die Gesamtoberflächendichte S bzw. die Gesamtvolumendichte V :

$$S = \int_0^{\infty} n_s(d_p) dd_p = \int_0^{\infty} \pi d_p^2 n(d_p) dd_p \quad (3.2)$$

$$V = \int_0^{\infty} n_v(d_p) dd_p = \int_0^{\infty} \frac{\pi}{6} d_p^3 n(d_p) d(d_p). \quad (3.3)$$

Wird der Durchmesser in μm angegeben und die Partikelanzahldichte N in cm^{-3} , so ergibt sich für die Einheiten von $n(d_p)$, $n_s(d_p)$ und $n_v(d_p)$ $\text{cm}^{-3} \mu\text{m}^{-1}$, $\mu\text{m}^2 \text{cm}^{-3} \mu\text{m}^{-1}$ und $\mu\text{m}^3 \text{cm}^{-3} \mu\text{m}^{-1}$. Für S und V ergeben sich die Einheiten $\mu\text{m}^2 \text{cm}^{-3}$ und $\mu\text{m}^3 \text{cm}^{-3}$.

Wird durch

$$M_k = \int_0^{\infty} d_p^k n(d_p) dd_p \quad (3.4)$$

das k -te Moment der Verteilung $n(d_p)$ definiert, ist die Aerosoloberflächendichte und die Aerosolvolumendichte also dem 2. bzw. 3. Moment der Verteilung proportional:

$$S = \pi M_2 \quad (3.5)$$

$$V = \frac{\pi}{6} M_3 \quad (3.6)$$

In der Literatur existieren verschiedene, aus semi-empirischen Ansätzen resultierende Verteilungsdichtefunktionen zur Charakterisierung der Größenverteilung von Aerosolpartikeln. Junge (1963) schlug als Verteilungsdichtefunktion für die Anzahl von gealterten Aerosolpartikeln eine Potenzverteilung der Form

$$n(d_p) = a d_p^{-b} \quad a, b > 0 \quad (3.7)$$

vor, wobei a und b freie Parameter sind. Der Parameter b liegt im Bereich von 2 bis 5 (Pruppacher und Klett 1978).

Weitere Beispiele sind die Verteilung nach Rosin und Rammler (1933)

$$n(d_p) = a b d_p^{b-1} \exp(-a d_p^b) \quad a, b > 0, \quad (3.8)$$

die Nukiyama-Tanasawa-Verteilung (Nukiyama und Tanasawa 1939)

$$n(d_p) = a d_p^2 \exp(-b d_p^{-3}) \quad a, b > 0, \quad (3.9)$$

oder die Gamma-Verteilung

$$n(d_p) = a d_p^b \exp(-c d_p) \quad a, b, c > 0. \quad (3.10)$$

a, b und c bezeichnen jeweils empirische Konstanten.

Whitby (1978) schlug vor, die Aerosolverteilung durch eine Überlagerung von logarithmischen Normalverteilungen zu approximieren. Die Größenverteilungsdichtefunktion für die Anzahl im Mode l ist danach folgendermaßen definiert:

$$n_l(d_p) = \frac{N_l}{\sqrt{2\pi} d_p \ln \sigma_{gl}} \exp\left(-\frac{(\ln d_p - \ln d_{pg,l})^2}{2 \ln^2 \sigma_{gl}}\right) \quad (3.11)$$

N_l ist die Gesamtanzahldichte der Partikel im Mode l , σ_{gl} die geometrische Standardabweichung der Verteilung, $d_{pg,l}$ der Mediandurchmesser. Aus der Definition der Verteilung folgt, dass σ_{gl} das Verhältnis des Durchmessers, unterhalb dessen sich 84.1 % der Partikel befinden, zum Mediandurchmesser darstellt. Die geometrische Standardabweichung ist damit eine dimensionslose Größe. 68 % der Partikel befinden sich im Größenbereich von $d_{pg,l}/\sigma_{gl} \leq d_p \leq d_{pg,l}\sigma_{gl}$. Für die geometrische Standardabweichung σ_g gilt:

$$\ln \sigma_g = \left(\frac{1}{N} \int_0^\infty n(d_p) (\ln d_p - \ln d_{pg})^2 dd_p \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.12)$$

Formal kann von einer dimensionsbehafteten Größe kein Logarithmus gebildet werden. Der Ausdruck $\ln d_p$ ist daher so zu interpretieren, dass mit einem „Referenzdurchmesser“ von 1 μm normiert wurde.

Da der Wertebereich für den Durchmesser um mehrere Zehnerpotenzen variiert, ist es weiterhin von Vorteil, die Verteilung als Funktion des Logarithmus des Durchmessers darzustellen. Somit ergibt sich:

$$n_l^*(\ln d_p) = \frac{N_l}{\sqrt{2\pi} \ln \sigma_{gl}} \exp\left(-\frac{(\ln d_p - \ln d_{pg,l})^2}{2 \ln^2 \sigma_{gl}}\right) \quad (3.13)$$

Die Gesamtanzahldichte N der Partikel berechnet sich nun aus:

$$N = \int_{-\infty}^{\infty} n^*(\ln d_p) d \ln d_p \quad (3.14)$$

Wird N in cm^{-3} angegeben, so ergibt sich für $n^*(\ln d_p)$ die Einheit cm^{-3} . Während viele der empirischen Verteilungen die Aerosolpopulation nur in bestimmten Spezialfällen gut beschreiben, hat sich gezeigt, dass die Lognormalverteilung die meisten Größenverteilungen ausreichend genau approximiert. Der Vorteil der Lognormalverteilung liegt unter anderem darin, dass die Aerosolpopulation nicht nur bezüglich der Anzahldichte durch die Lognormalverteilung approximiert werden kann, sondern dass diese Approximation ebenfalls für die Verteilungsdichtefunktion der Oberfläche

und des Volumens gilt. Die geometrische Standardabweichung bleibt dabei für alle drei Verteilungen gleich. Für die Mediandurchmesser der Oberflächendichte- und Volumendichteverteilung gilt ausgehend vom Mediandurchmesser d_{pg} für die Anzahldichteverteilung:

$$\ln d_{pg,k} = \ln d_{pg} + k \ln^2 \sigma_g \quad \text{mit } k = 2, 3 \quad (3.15)$$

Analog zum Durchmesser als unabhängige Variable ist eine Darstellung der Partikelanzahldichte in Abhängigkeit von der Partikelmasse oder vom Partikelvolumen möglich.

Ziel ist es nun, die zeitliche Änderung der Größenverteilung des Aerosols zu berechnen. Da die Lognormalverteilung durch die drei Parameter N , σ_g und d_{pg} festgelegt wird, würden daher Gleichungen für die zeitliche Änderung dieser Parameter benötigt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} N &= \dots \\ \frac{\partial}{\partial t} \sigma_g &= \dots \\ \frac{\partial}{\partial t} d_{pg} &= \dots \end{aligned}$$

Das Problem besteht aber darin, dass bei der gleichzeitigen Betrachtung von mehreren Prozessen (z.B. der Koagulation und der Diffusion) die Gleichungen für die zeitlichen Änderungen von σ_g und d_{pg} nicht formuliert werden können (Whitby et al. 1991). Dieses Problem kann umgangen werden, indem ausgenutzt wird, dass die drei Parameter der Verteilung aus der Berechnung von drei Momenten bestimmt werden können.

Wird in Gleichung (3.4) für die Verteilungsdichtefunktion die Lognormalverteilung nach Gleichung (3.13) eingesetzt, so ergibt sich für das k -te Moment M_k der Lognormalverteilung:

$$M_k = \int_{-\infty}^{\infty} d_p^k n^*(\ln d_p) d(\ln d_p) = N d_{pg}^k \exp\left(\frac{k^2}{2} \ln^2 \sigma_g\right). \quad (3.16)$$

Gesucht ist also nun eine Gleichung, die beschreibt, wie sich die Momente der Verteilung zeitlich ändern. Im folgenden Abschnitt wird gezeigt, wie diese Gleichung aus der Gleichung für die zeitliche Änderung der Größenverteilung hergeleitet werden kann.

3.2.2 Die Aerosoldynamikgleichung

Die Gleichungen, die die zeitliche Änderung der Größenverteilung des Aerosols beschreiben, werden als Aerosoldynamikgleichungen bezeichnet. An dieser Stelle soll gezeigt werden, wie aus der Aerosoldynamikgleichung die Gleichungen für die zeitliche Änderung der Momente abgeleitet werden kann. Ausgegangen wird dabei von einer diskreten Form der Aerosoldynamikgleichung. Die diskrete Form der Aerosoldynamikgleichung für die zeitliche Entwicklung der Anzahlkonzentration N_k eines k -mers (bestehend aus k Monomeren) lautet nach Friedlander (1977):

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial N_k}{\partial t} = & - \underbrace{\nabla \cdot \vec{v} N_k}_{\text{Advektion}} - \underbrace{\nabla \cdot \vec{c}_k N_k}_{\text{äußere Kräfte}} + \underbrace{\nabla \cdot D_k \nabla N_k}_{\text{Diffusion}} \\
 & + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{j=1}^{k-1} \beta_{k-j,j} N_{k-j} N_j - N_k \sum_{j=1}^{\infty} \beta_{k,j} N_j}_{\text{Koagulation}} \\
 & + \underbrace{e_{k+1} N_{k+1} - e_k N_k}_{\text{Evaporation}} + \underbrace{S_k}_{\text{Quelle}}
 \end{aligned} \tag{3.17}$$

Hierbei ist \vec{v} die Strömungsgeschwindigkeit der Luft, \vec{c}_k die Driftgeschwindigkeit des Partikels aufgrund äußerer Kräfte, D_k der Diffusionskoeffizient des Partikels und β der Koagulationskoeffizient. e_k ist der Fluss von Monomeren pro Fläche, die ein k -mer verlassen. S_k bezeichnet die Emissionsrate von k -meren.

Unter einem Monomer ist in diesem Zusammenhang die kleinste Einheit zu verstehen, die ein Wachstum eines k -mers hervorrufen kann. Dies kann ein Atom, ein Molekül oder eine Gruppe von Molekülen sein. Als k -mer wird die Zusammenlagerung von k Monomeren bezeichnet. Diese diskrete Form der Aerosoldynamikgleichung ist allerdings aufgrund des großen Wertebereichs von k in der Praxis selten anwendbar. Da Aerosolteilchen im Allgemeinen aus einer großen Anzahl von Monomeren zusammengesetzt sind, kann die Anzahldichte einer Aerosolpopulation durch eine kontinuierliche Verteilungsdichtefunktion $n(v_p)$ beschrieben werden.

$$\begin{aligned}
 n(v_p) dv_p &= \text{Anzahl der Partikel pro m}^{-3} \text{ Luft} \\
 &\text{mit einem Partikelvolumen zwischen } v_p \text{ und } v_p + dv_p.
 \end{aligned}$$

Die zeitliche Änderung dieser Funktion ist durch die kontinuierliche Aerosoldyna-

mikgleichung gegeben (Friedlander 1977):

$$\begin{aligned}
\frac{\partial n(v_p)}{\partial t} = & - \underbrace{\nabla \cdot \vec{v} n(v_p)}_{\text{Advektion}} - \underbrace{\nabla \cdot \vec{c}(v_p) n(v_p)}_{\text{äußere Kräfte}} + \underbrace{\nabla \cdot D(v_p) \nabla n(v_p)}_{\text{Diffusion}} \\
& + \underbrace{\frac{1}{2} \int_0^{v_p} \beta(v_p - \tilde{v}_p, \tilde{v}_p) n(v_p - \tilde{v}_p) n(\tilde{v}_p) d\tilde{v}_p - \int_0^\infty \beta(v_p, \tilde{v}_p) n(v_p) n(\tilde{v}_p) d\tilde{v}_p}_{\text{Koagulation}} \\
& + \underbrace{\left[\frac{\partial}{\partial t} n(v_p) \right]_g}_{\text{Partikelwachstum}} + \underbrace{\dot{n}_S(v_p)}_{\text{Quellen}} \tag{3.18}
\end{aligned}$$

Während bei der kontinuierlichen Aerosoldynamikgleichung ein expliziter Term für das Partikelwachstum vorgesehen ist, ist dieser Term bei der diskreten Aerosoldynamikgleichung implizit in den Termen für die Koagulation und die Evaporation enthalten.

Gleichung (3.18) ist die Ausgangsbasis für die Gleichung, die die zeitliche Änderung der integralen Momente M_k (siehe Gl. 3.4) beschreibt. Dazu muss Gleichung 3.18 in Abhängigkeit des Durchmessers d_p ausgedrückt, mit d_p^k multipliziert und über d_p integriert werden (Friedlander 1977). Die zeitliche Änderung der Momente lässt sich dann schreiben als:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t} M_k = & - \nabla \cdot \vec{v} M_k - \nabla \cdot \int_0^\infty d_p^k \vec{c}(d_p) n(d_p) dd_p + \nabla \cdot \int_0^\infty d_p^k D(d_p) \nabla n(d_p) dd_p \\
& + \frac{1}{2} \int_0^\infty \int_0^\infty (d_{p1}^3 + d_{p2}^3)^{\frac{k}{3}} \beta(d_{p1}, d_{p2}) n(d_{p1}) n(d_{p2}) dd_{p1} dd_{p2} \\
& - \frac{1}{2} \int_0^\infty \int_0^\infty (d_{p1}^k + d_{p2}^k) \beta(d_{p1}, d_{p2}) n(d_{p1}) n(d_{p2}) dd_{p1} dd_{p2} \\
& + \int_0^\infty \frac{dd_p^k}{dv_p} \frac{\partial}{\partial t} (v_p) n(d_p) dd_p + \int_0^\infty d_p^k \dot{n}_S(d_p) dd_p \tag{3.19}
\end{aligned}$$

Für sphärische Partikel gilt hierbei

$$\frac{dd_p^k}{dv_p} = \frac{6}{\pi} \frac{dd_p^k}{dd_p^3} = \frac{2k}{\pi} d_p^{k-3}. \tag{3.20}$$

3.2.3 Formulierung der aerosoldynamischen Prozesse in MADE

In MADE wird die Gesamtverteilung der Partikelanzahldichte durch der Summe von drei lognormalen Einzelverteilungen, dem Aitkenmode, dem Akkumulationsmode

und dem Grobpartikelmode angenähert:

$$n_{\text{ges}}(d_p) = \sum_{l=1}^3 \frac{N_l}{\sqrt{2\pi} d_p \ln \sigma_{gl}} \exp\left(-\frac{(\ln d_p - \ln d_{pg,l})^2}{2 \ln^2 \sigma_{gl}}\right) \quad (3.21)$$

Jede dieser Einzelverteilungen wird jeweils durch die drei Parameter Mediandurchmesser $d_{pg,l}$, Gesamtanzahldichte der Partikel N_l und geometrische Standardabweichung σ_{gl} eindeutig festgelegt. Wie im vorangehenden Abschnitt beschrieben, können durch die Kenntnis von drei beliebigen Momenten der Einzelverteilungen die drei Parameter der Verteilung bestimmt werden. Das Problem, die zeitliche Änderung der Anzahldichteverteilung zu beschreiben, wird also auf die Lösung der prognostischen Gleichungen der Momente zurückgeführt. Im Gegensatz zu früheren Versionen des Aerosolmoduls MADE wird hier die geometrische Standardabweichung konstant gehalten, d.h. nur noch zwei Momente pro Mode müssen prognostisch berechnet werden, was den Rechenaufwand deutlich reduziert. Diese Vereinfachung hat den Nachteil, dass Änderungen der Breite eines Modes nicht wiedergegeben können, was auch der Modellvergleich von Zhang et al. (1999) zeigt. Bei dieser Studie handelt es sich allerdings um einen Vergleich, bei dem Boxmodellversionen von verschiedenen Aerosoldynamikmodellen verglichen wurden. Im Gegensatz dazu werden im Modellsystem KAMM/DRAIS auch Transportprozesse berücksichtigt. Zudem liegt die horizontalen Maschenweiten bei KAMM/DRAIS in der Größenordnung von 1 km. Die berechneten Aerosolverteilungen stellen somit die mittleren Verhältnisse für ein relativ großes Gittervolumens dar. Da also keine kleinskaligen Prozesse betrachtet werden, wird davon ausgegangen, dass die Vereinfachung, die geometrische Standardabweichung konstant zu halten, vertretbar ist. Die Werte für die geometrische Standardabweichung von Aitken-, Akkumulations- und Grobpartikelmode betragen 1,7, 2,0 bzw. 2,5 (Schell 2000). Die zu lösenden Erhaltungsgleichungen werden für die Gesamtanzahldichte, die dem nullten Moment des betrachteten Modes entspricht und für die Massendichte der Einzelsubstanzen, die dem dritten Moment proportional ist, formuliert. Als Massendichte wird hierbei die Masse des Aerosols pro Volumeneinheit Luft bezeichnet.

Die Bilanzgleichungen für das nullte Moment

Um die Bilanzgleichungen für die Momente der einzelnen Moden zu erhalten, muss Gleichung (3.21) in Gleichung (3.19) eingesetzt werden. Bei den Termen, die die Koagulation beschreiben, muss ausmultipliziert und nach Gewinn und Verlust für die einzelnen Moden separiert werden. (Für eine ausführliche Darstellung dieser

Herleitung siehe Whitby et al. (1991.) Außerdem wird die Divergenzfreiheit des Strömungsfeldes vorausgesetzt und eine Reynoldsmittelung durchgeführt. Für die Aerosolprozesse werden nur die Terme der gemittelten Größen mitgeführt. Der Diffusionsterm in Gleichung (3.19) wird gegenüber der turbulenten Diffusion vernachlässigt. Die Gleichungen für das mittlere nullte Moment M_0 ⁷ der jeweiligen Moden lauten schließlich:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} M_{0,i} = & -\bar{u} \frac{\partial M_{0,i}}{\partial x} - \bar{v} \frac{\partial M_{0,i}}{\partial y} - \bar{w} \frac{\partial M_{0,i}}{\partial z} \\ & + \frac{\partial}{\partial x} K_{hx} \frac{\partial M_{0,i}}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} K_{hy} \frac{\partial M_{0,i}}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} K_{hz} \frac{\partial M_{0,i}}{\partial z} \\ & - \hat{v}_{\text{sed},i} \frac{\partial M_{0,i}}{\partial z} - \text{Ca}_{0,ii} - \text{Ca}_{0,ij} + \text{Nu}_0 \end{aligned} \quad (3.22a)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} M_{0,j} = & -\bar{u} \frac{\partial M_{0,j}}{\partial x} - \bar{v} \frac{\partial M_{0,j}}{\partial y} - \bar{w} \frac{\partial M_{0,j}}{\partial z} \\ & + \frac{\partial}{\partial x} K_{hx} \frac{\partial M_{0,j}}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} K_{hy} \frac{\partial M_{0,j}}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} K_{hz} \frac{\partial M_{0,j}}{\partial z} \\ & - \hat{v}_{\text{sed},j} \frac{\partial M_{0,j}}{\partial z} - \text{Ca}_{0,jj} \end{aligned} \quad (3.22b)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} M_{0,c} = & -\bar{u} \frac{\partial M_{0,c}}{\partial x} - \bar{v} \frac{\partial M_{0,c}}{\partial y} - \bar{w} \frac{\partial M_{0,c}}{\partial z} \\ & + \frac{\partial}{\partial x} K_{hx} \frac{\partial M_{0,c}}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} K_{hy} \frac{\partial M_{0,c}}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} K_{hz} \frac{\partial M_{0,c}}{\partial z} \\ & - \hat{v}_{\text{sed},c} \frac{\partial M_{0,c}}{\partial z} \end{aligned} \quad (3.22c)$$

Hierbei bedeuten:

$M_{0,i}, M_{0,j}, M_{0,c}$	das nullte Moment des Aitkenmodes, Akkumulationsmodes, Grobpartikelmodes in m^{-3} ,
$\bar{u}, \bar{v}, \bar{w}$	die Komponenten der mittleren Windgeschwindigkeit in m s^{-1} ,
K_{hx}, K_{hy}, K_{hz}	die Diffusionskoeffizienten für Wärme in $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$, mit $K_{hx} = K_{hy} = 2, 3 K_{hz}$ (Dorwarth 1985),
$\hat{v}_{\text{sed},i}, \hat{v}_{\text{sed},j}, \hat{v}_{\text{sed},c}$	die Sedimentationsgeschwindigkeiten für das nullte Moment des Aitkenmodes, Akkumulationsmodes, Grobpartikelmodes in m s^{-1} ,

⁷Auf eine Kennzeichnung der aus der Reynoldsmittelung resultierenden mittleren Größen mit einem Querstrich wird im Folgenden für die Variablen der Momente verzichtet.

$Ca_{0,ii}, Ca_{0,jj}$	die lokalzeitliche Änderung des nullten Moments des Aitkenmodes und Akkumulationsmodes durch intramodale Koagulation,
$Ca_{0,ij}$	die lokalzeitliche Änderung des nullten Moments des Aitkenmodes durch intermodale Koagulation und
Nu_0	die lokalzeitliche Änderung des nullten Moments durch Nukleation.

Die Komponenten der mittleren Windgeschwindigkeit und die Diffusionskoeffizienten werden von KAMM/DRAIS bereitgestellt. Wie bei der turbulenten Diffusion von gasförmigen Luftbeimengungen geht man auch bei den Aerosolteilchen davon aus, dass ihre turbulente Diffusion durch den Diffusionskoeffizienten für Wärme beschrieben werden kann. Der Prozess der Kondensation taucht in den Gleichungen (3.22) nicht auf, weil sich dadurch nur das dritte Moment ändert, nicht jedoch das nullte Moment. Die trockene Deposition fließt als untere Randbedingung in das Gleichungssystem ein. Als weitere Randbedingung können Emissionen vorgegeben werden.

Bevor die Behandlung der Prozesse der Koagulation, der Kondensation und der Sedimentation sowie der Produktion von Partikeln durch Nukleation dargestellt wird, sollen die Bilanzgleichungen für das dritte Moment beschrieben werden.

Die Bilanzgleichungen für das dritte Moment/ die Massendichte

Die Gleichungen für das dritte Moment lauten:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t} M_{3,i} = & -\bar{u} \frac{\partial M_{3,i}}{\partial x} - \bar{v} \frac{\partial M_{3,i}}{\partial y} - \bar{w} \frac{\partial M_{3,i}}{\partial z} \\
& + \frac{\partial}{\partial x} K_{hx} \frac{\partial M_{3,i}}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} K_{hy} \frac{\partial M_{3,i}}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} K_{hz} \frac{\partial M_{3,i}}{\partial z} \\
& - \hat{v}_{\text{sed}_{3,i}} \frac{\partial M_{3,i}}{\partial z} - Ca_{3,ij} + Co_{3,i} + Nu_3
\end{aligned} \tag{3.23a}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t} M_{3,j} = & -\bar{u} \frac{\partial M_{3,j}}{\partial x} - \bar{v} \frac{\partial M_{3,j}}{\partial y} - \bar{w} \frac{\partial M_{3,j}}{\partial z} \\
& + \frac{\partial}{\partial x} K_{hx} \frac{\partial M_{3,j}}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} K_{hy} \frac{\partial M_{3,j}}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} K_{hz} \frac{\partial M_{3,j}}{\partial z} \\
& - \hat{v}_{\text{sed}_{3,j}} \frac{\partial M_{3,j}}{\partial z} + Ca_{3,ij} + Co_{3,j}
\end{aligned} \tag{3.23b}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t} M_{3,c} = & -\bar{u} \frac{\partial M_{3,c}}{\partial x} - \bar{v} \frac{\partial M_{3,c}}{\partial y} - \bar{w} \frac{\partial M_{3,c}}{\partial z} \\
& + \frac{\partial}{\partial x} K_{hx} \frac{\partial M_{3,c}}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} K_{hy} \frac{\partial M_{3,c}}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} K_{hz} \frac{\partial M_{3,c}}{\partial z} \\
& - \hat{v}_{\text{sed}_{3,c}} \frac{\partial M_{3,c}}{\partial z}
\end{aligned} \tag{3.23c}$$

Hierbei bedeuten:

$M_{3,i}, M_{3,j}, M_{3,c}$	das dritte Moment des Aitkenmodes, Akkumulationsmodes, Grobpartikelmodes in m^{-3} ,
$\hat{v}_{\text{sed}_{3,i}}, \hat{v}_{\text{sed}_{3,j}}, \hat{v}_{\text{sed}_{3,c}}$	die Sedimentationsgeschwindigkeiten für das dritte Moment des Aitkenmodes, Akkumulationsmodes, Grobpartikelmodes in m s^{-1} ,
$\text{Ca}_{3,ij}$	die lokalzeitliche Änderung des dritten Moments des Aitkenmodes durch intermodale Koagulation,
$\text{Co}_{3,i}, \text{Co}_{3,j}$	die lokalzeitliche Änderung des dritten Moments des Aitkenmodes und des Akkumulationsmodes durch Kondensation und
Nu_3	die lokalzeitliche Änderung des dritten Moments durch Nukleation.

Für ein Aerosol, das aus mehreren Substanzen besteht, ergibt sich das gesamte dritte Moment $M_{3,l}$ eines Modes l aus der Summe der Einzelmomente der einzelnen aerosolbildenden Spezies.

$$M_{3,l} = \sum_{n=1}^{n_{\text{subs}}(l)} M_{3,l_n} = \sum_{n=1}^{n_{\text{subs}}(l)} \frac{m_{n,l}}{\frac{\pi}{6} \rho_n} \quad l = i, j, c \tag{3.24}$$

$m_{n,l}$ ist die Massendichte der Substanz n im Mode l , die mit dem Einzelmoment M_{3,l_n} über die Dichte ρ_n als Proportionalitätsfaktor verknüpft ist. Für $n_{\text{subs}}(l)$ gilt:

$$\begin{aligned}
n_{\text{subs}}(i) &= 4, \\
n_{\text{subs}}(j) &= 4, \\
n_{\text{subs}}(c) &= 3.
\end{aligned}$$

So ergibt sich in MADE beispielsweise das dritte Moment des Aitkenmodes $M_{3,i}$ aus der Summe der Einzelmomente von Sulfat, Ammonium, Nitrat und Wasser. Die Zusammensetzung der verschiedenen Moden ist zur Übersicht in Tabelle 3.1 zusammengestellt. Weiter wird in MADE folgendermaßen vorgegangen: Statt der Gleichungen

Tabelle 3.1: Übersicht der chemischen Zusammensetzung der verschiedenen Moden. Der maritime, mineralische und anthropogene Anteil des Grobpartikelmodes ist mit mar., min. und anth. abgekürzt.

Mode	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	Wasser	mar.	min.	anth.
i	×	×	×	×			
j	×	×	×	×			
c					×	×	×

für die dritten Momente werden für die Moden i und j die Erhaltungsgleichungen für die Massendichte von Sulfat, die dem Volumen und damit dem dritten Moment von Sulfat proportional ist, gelöst. Für die Massendichten von Ammonium und Nitrat werden nur die Transportgleichungen prognostisch gelöst. Bezüglich der Aerosolprozesse werden für diese Substanzen keine prognostischen Gleichungen formuliert, da von einem thermodynamischen Gleichgewicht dieser Substanzen ausgegangen wird. Ihre Konzentrationen werden stattdessen, wie in Kapitel 3.2.4 beschrieben, aus Gleichgewichtsbetrachtungen berechnet. Diese Vorgehensweise ist möglich, weil die Annahme der vollständig internen Mischung getroffen wurde. Für den Grobpartikelmodes werden die prognostischen Gleichungen für die Einzelbestandteile (mariner, mineralischer und anthropogener Anteil) der Massendichte gelöst. Im Einzelnen lauten die Gleichungen für die Massendichten folgendermaßen:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t} m_{\text{sulf},i} = & -\bar{u} \frac{\partial m_{\text{sulf},i}}{\partial x} - \bar{v} \frac{\partial m_{\text{sulf},i}}{\partial y} - \bar{w} \frac{\partial m_{\text{sulf},i}}{\partial z} \\
& + \frac{\partial}{\partial x} K_{hx} \frac{\partial m_{\text{sulf},i}}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} K_{hy} \frac{\partial m_{\text{sulf},i}}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} K_{hz} \frac{\partial m_{\text{sulf},i}}{\partial z} \\
& - \hat{v}_{\text{sed,sulf},i} \frac{\partial m_{\text{sulf},i}}{\partial z} - \text{Ca}_{m,ij} + \text{Co}_{m,i} + \text{Nu}_m
\end{aligned} \tag{3.25a}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t} m_{\text{sulf},j} = & -\bar{u} \frac{\partial m_{\text{sulf},j}}{\partial x} - \bar{v} \frac{\partial m_{\text{sulf},j}}{\partial y} - \bar{w} \frac{\partial m_{\text{sulf},j}}{\partial z} \\
& + \frac{\partial}{\partial x} K_{hx} \frac{\partial m_{\text{sulf},j}}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} K_{hy} \frac{\partial m_{\text{sulf},j}}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} K_{hz} \frac{\partial m_{\text{sulf},j}}{\partial z} \\
& - \hat{v}_{\text{sed,sulf},j} \frac{\partial m_{\text{sulf},j}}{\partial z} + \text{Ca}_{m,ij} + \text{Co}_{m,j}
\end{aligned} \tag{3.25b}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} m_{n,c} = -\bar{u} \frac{\partial m_{n,c}}{\partial x} - \bar{v} \frac{\partial m_{n,c}}{\partial y} - \bar{w} \frac{\partial m_{n,c}}{\partial z}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{\partial}{\partial x} K_{hx} \frac{\partial m_{n,c}}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} K_{hy} \frac{\partial m_{n,c}}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} K_{hz} \frac{\partial m_{n,c}}{\partial z} \\
& - \hat{v}_{\text{sed}_{n,c}} \frac{\partial m_{n,c}}{\partial z} \qquad n = 1, 2, 3
\end{aligned} \tag{3.25c}$$

Hierbei bedeuten:

$m_{\text{sulf},i}, m_{\text{sulf},j}$	die Massendichte von Sulfat im Aitkenmode, Akkumulationsmode, in $\mu\text{g m}^{-3}$,
$m_{n,c}$	die Komponenten der Massendichte im Grobpartikelmode in $\mu\text{g m}^{-3}$, n=1: mariner Anteil, n=2: mineralischer Anteil, n=3: anthropogener Anteil,
$\hat{v}_{\text{sed}_{\text{sulf},i}}, \hat{v}_{\text{sed}_{\text{sulf},j}}, \hat{v}_{\text{sed}_{n,c}}$	die Sedimentationsgeschwindigkeiten für die Masse für Aitkenmode, Akkumulationsmode, Grobpartikelmode in m s^{-1} ,
$\text{Ca}_{m,ij}$	die Transferrate von Sulfatmasse pro Volumeneinheit vom Aitken- in den Akkumulationsmode durch intermodale Koagulation,
$\text{Co}_{m,i}, \text{Co}_{m,j}$	die lokalzeitliche Änderung der Massendichte von Sulfat im Aitken- und Akkumulationsmode durch Kondensation von Schwefelsäure und
Nu_m	die lokalzeitliche Änderung der Massendichte von Sulfat durch Nukleation.

Im Folgenden wird dargestellt, wie die Terme, die die Änderungen durch Koagulation, Kondensation, Nukleation, Sedimentation und Deposition beschreiben, im Modell berechnet werden. Zur übersichtlicheren Darstellung wird der Index p zur Bezeichnung des Durchmessers d_p in den nächsten Abschnitten weggelassen.

Koagulation

Die mathematische Formulierung der Koagulation stellt im Allgemeinen ein außerordentlich schwieriges Problem dar. Wird die Betrachtung jedoch auf die Koagulation durch Brownsche Bewegung eingeschränkt und wird weiterhin angenommen, dass die Verteilung lognormal bleibt, vereinfacht sich das Problem (Whitby et al. 1991).

Im Aerosolmodul MADE ist die Vereinbarung getroffen, dass bei intramodaler Koagulation das neuentstandene Partikel im selben Mode verbleibt, bei intermodaler

Koagulation wird das neue Partikel dem Mode mit dem größeren Durchmesser zugerechnet. Daher taucht der Term $Ca_{0,ij}$ nur bei Gleichung (3.22a) als Verlustterm auf.

Intramodale und intermodale Koagulation werden durch folgende Gleichungen beschrieben.

- **Intramodale Koagulation**

$$Ca_{0,ii} = \frac{1}{2} \int_0^\infty \int_0^\infty \beta(d_1, d_2) n_i(d_1) n_i(d_2) dd_1 dd_2 \quad (3.26)$$

$$Ca_{0,jj} = \frac{1}{2} \int_0^\infty \int_0^\infty \beta(d_1, d_2) n_j(d_1) n_j(d_2) dd_1 dd_2 \quad (3.27)$$

- **Intermodale Koagulation**

$$Ca_{0,ij} = \int_0^\infty \int_0^\infty \beta(d_1, d_2) n_i(d_1) n_j(d_2) dd_1 dd_2 \quad (3.28)$$

$$Ca_{3,ij} = \int_0^\infty \int_0^\infty (d_1)^3 \beta(d_1, d_2) n_i(d_1) n_j(d_2) dd_1 dd_2 \quad (3.29)$$

Der in den Gleichungen (3.25a) und (3.25b) benötigte Transferterm $Ca_{m,ij}$ lässt sich aus der Kenntnis von $Ca_{3,ij}$ folgendermaßen bestimmen:

$$Ca_{m,ij} = m_{\text{sulf},i} \frac{Ca_{3,ij}}{M_{3,i}} \quad (3.30)$$

Wie in (3.24) definiert, bezeichnet $M_{3,i}$ das dritte Moment des Aitkenmodes, welches sich aus der Summe der Einzelmomente der Komponenten (Sulfat, Ammonium, Nitrat und Wasser) ergibt.

Für die Verteilungen $n_i(d)$, $n_j(d)$ wird eine Lognormal-Verteilung angenommen, der Koagulationskoeffizient $\beta(d_1, d_2)$ wird parametrisiert. Die Formulierung des Koagulationskoeffizienten $\beta(d_1, d_2)$ hängt vom jeweiligen Größenregime ab, das durch die Knudsenzahl Kn , gebildet aus dem Verhältnis der mittleren freien Weglänge des umgebenden Gases λ_{air} und dem Durchmesser der Partikel d , ausgedrückt werden kann:

$$Kn = \frac{2\lambda_{\text{air}}}{d} \quad (3.31)$$

Tabelle 3.2: Einteilung der Größenregime durch die Knudsenzahl.

Werte von Kn	Größenregime
> 10	freimolekulares Regime (fm)
$1 - 10$	Übergangsregime
$0,1 - 1$	nahes Kontinuumsregime (nc)
$< 0,1$	Kontinuumsregime

Unter Standardbedingungen gilt $\lambda_{\text{air}} = 0,065 \mu\text{m}$. Für Knudsenzahlen größer als 10 können die Partikel als sich frei bewegende Moleküle angesehen werden und mathematisch durch den Formalismus der kinetischen Gastheorie beschrieben werden. Für Knudsenzahlen kleiner als 0,1 ist die Vorstellung, dass sich die Partikel in einem Fluid suspendiert befinden, anwendbar. Um die Koagulation mathematisch zu beschreiben, müssen die Koagulationskoeffizienten für alle Größenregime vorliegen. Dabei sind die Ausdrücke für ein einzelnes Regime eher kompakt und erlauben häufig, dass die sich ergebenden Integrale der modalen Dynamikgleichungen analytisch gelöst werden können. Generalisierte Ausdrücke sind dagegen komplexer und erfordern meist die numerische Auswertung der Koagulationsintegrale. Der in MADE nach Whitby et al. (1991) verwendeten Methode liegt folgender Ansatz zugrunde: Es zeigt sich, dass die Koagulationsintegrale (3.26) bis (3.29) für die Grenzfälle des freimolekularen Regimes und des Kontinuumsregimes einzeln analytisch gelöst werden können. Um den gesamten Größenbereich abzudecken, bedienen sich Whitby et al. (1991) einer Methode, die von Pratsinis (1988) vorgeschlagen wurde. Die Koagulationsrate wird demnach als das harmonische Mittel aus den Ausdrücken für das freimolekulare Regime und das Kontinuumsregime dargestellt. Pratsinis (1988) zeigt, dass der Unterschied zwischen der Methode des harmonischen Mittels und der oft verwendeten Methode nach Fuchs-Sutugin (Fuchs und Sutugin 1971) im Übergangsbereich in der Größenordnung von 15 % liegt. Kazakov und Frenklach (1998) untersuchten die Güte der Näherung außer für die Lognormalverteilung systematisch für eine Reihe weiterer Verteilungsfunktionen (u.a. Exponential-, Gamma-, Weibullverteilung) und stellten eine hinreichende Übereinstimmung zwischen der Methode des harmonischen Mittels und der Fuchs-Sutugin-Methode fest. Der Rechenzeitbedarf für die genäherte Methode unterschreitet den der detaillierten Fuchs-Sutugin-Methode jedoch drastisch und macht sie daher in dreidimensionalen Ausbreitungsmodellen anwendbar.

Kontinuumsregime. Der Koagulationskoeffizient für den Kontinuumsbereich und den Bereich des nahen Kontinuums ist gegeben durch:

$$\beta_{\text{nc}}(d_1, d_2) = 2\pi(D_1 + D_2)(d_1 + d_2), \quad (3.32)$$

wobei die einzelnen Größen gegeben sind durch:

$$D_i = \frac{k_b T C_i}{3\pi\mu d_i} \quad i = 1, 2 \quad (3.33a)$$

$$C_i = 1 + A_i \text{Kn}_i \quad i = 1, 2 \quad (3.33b)$$

$$A_i = 1,392 (\text{Kn}_{g_i})^{0,0783} \quad i = 1, 2 \quad (3.33c)$$

$$\text{Kn}_i = \frac{2\lambda_{\text{air}}}{d_i} \quad i = 1, 2 \quad (3.33d)$$

$$\text{Kn}_{g_i} = \frac{2\lambda_{\text{air}}}{d_{g_i}} \quad i = 1, 2 \quad (3.33e)$$

D_i ist der Diffusionskoeffizient der Partikel, k_b die Boltzmannkonstante, T die Temperatur, C_i der Cunningham-Korrekturfaktor, μ die dynamische Viskosität von Luft.

Wird Gleichung (3.32) in die Gleichungen (3.26) – (3.29) eingesetzt, so ergeben sich die Koagulationsraten $\text{Ca}_{0,ii}$, $\text{Ca}_{0,jj}$, $\text{Ca}_{0,ij}$ und $\text{Ca}_{3,ij}$ für den Grenzfall des Kontinuumsregimes. Sie werden im Folgenden mit $\text{Ca}_{0,ii}^{\text{nc}}$, $\text{Ca}_{0,jj}^{\text{nc}}$, $\text{Ca}_{0,ij}^{\text{nc}}$ und $\text{Ca}_{3,ij}^{\text{nc}}$ bezeichnet. Insbesondere ist der Ausdruck $\text{Ca}_{0,ij}^{\text{nc}}$ gegeben durch:

$$\begin{aligned} \text{Ca}_{0,ij}^{\text{nc}} &= \int_0^\infty \int_0^\infty \beta_{\text{nc}}(d_1, d_2) n_i(d_1) n_j(d_2) dd_1 dd_2 \quad (3.34) \\ &= M_{0,i} M_{0,j} K_{\text{nc}} \left[2 + A_i \text{Kn}_{g_i} \left(e^{\frac{4}{8} \ln^2(\sigma_{g_i})} + \frac{d_{g_j}}{d_{g_i}} e^{\frac{16}{8} \ln^2(\sigma_{g_i})} e^{\frac{4}{8} \ln^2(\sigma_{g_j})} \right) \right. \\ &\quad \left. + A_j \text{Kn}_{g_j} \left(e^{\frac{4}{8} \ln^2(\sigma_{g_j})} + \frac{d_{g_i}}{d_{g_j}} e^{\frac{16}{8} \ln^2(\sigma_{g_j})} e^{\frac{4}{8} \ln^2(\sigma_{g_i})} \right) \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{d_{g_i}}{d_{g_j}} + \frac{d_{g_j}}{d_{g_i}} \right) \left(e^{\frac{4}{8} \ln^2(\sigma_{g_j})} \right) \left(e^{\frac{4}{8} \ln^2(\sigma_{g_i})} \right) \right] \\ &:= M_{0,i} M_{0,j} \cdot R_{0,ij}^{\text{nc}}(d_{g_i}, d_{g_j}, \sigma_{g_i}, \sigma_{g_j}) \end{aligned}$$

Mit:

$$K_{\text{nc}} = \frac{2k_b T}{3\mu}.$$

$\text{Ca}_{0,ii}^{\text{nc}}$ und $\text{Ca}_{0,jj}^{\text{nc}}$ berechnen sich analog und werden hier nicht weiter ausgeführt.

Der Transferterm für das dritte Moment ergibt sich zu:

$$\begin{aligned}
Ca_{3,ij}^{\text{nc}} &= \int_0^\infty \int_0^\infty (d_1)^3 \beta_{\text{nc}}(d_1, d_2) n_i(d_1) n_j(d_2) dd_1 dd_2 & (3.35) \\
&= M_{0,i} M_{0,j} K_{\text{nc}}(d_{gi})^3 \left[2e^{\frac{36}{8} \ln^2(\sigma_{gi})} A_i \text{Kn}_{g_i} \left(e^{\frac{16}{8} \ln^2(\sigma_{gi})} + \frac{d_{gj}}{d_{gi}} e^{\frac{4}{8} \ln^2(\sigma_{gi})} e^{\frac{4}{8} \ln^2(\sigma_{gj})} \right) \right. \\
&\quad + A_j \text{Kn}_{g_j} \left(e^{\frac{36}{8} \ln^2(\sigma_{gi})} e^{\frac{4}{8} \ln^2(\sigma_{gj})} + \frac{d_{gi}}{d_{gj}} e^{\frac{64}{8} \ln^2(\sigma_{gi})} e^{\frac{16}{8} \ln^2(\sigma_{gj})} \right) \\
&\quad \left. + \frac{d_{gj}}{d_{gi}} e^{\frac{16}{8} \ln^2(\sigma_{gi})} e^{\frac{4}{8} \ln^2(\sigma_{gj})} + \frac{d_{gi}}{d_{gj}} e^{\frac{64}{8} \ln^2(\sigma_{gi})} e^{\frac{4}{8} \ln^2(\sigma_{gj})} \right] \\
&:= M_{0,i} M_{0,j} \cdot R_{3,ij}^{\text{nc}}(d_{gi}, d_{gj}, \sigma_{gi}, \sigma_{gj})
\end{aligned}$$

Freimolekulares Regime. Für das freimolekulare Regime ergibt sich nach Friedlander (1977) folgender Ausdruck für den Koagulationskoeffizienten:

$$\tilde{\beta}_{\text{fm}}(d_1, d_2) = \sqrt{\frac{3k_b T}{\rho_p} \left(\frac{1}{d_1^3} + \frac{1}{d_2^3} \right)} (d_1 + d_2)^2 \quad (3.36)$$

Diese Form des Koagulationskoeffizienten macht die analytische Auswertung der Gleichungen (3.26) – (3.29) jedoch unmöglich. Eine genäherte Form für $\tilde{\beta}_{\text{fm}}(d_1, d_2)$, die die analytische Auswertung der Integrale (3.26) – (3.29) erlaubt, ist durch die Näherung

$$\sqrt{\left(\frac{1}{d_1^3} + \frac{1}{d_2^3} \right)} \approx \frac{1}{d_1^{\frac{3}{2}}} + \frac{1}{d_2^{\frac{3}{2}}} \quad (3.37)$$

gegeben.

$$\beta_{\text{fm}}(d_1, d_2) = \sqrt{\frac{3k_b T}{\rho_p}} \left(\sqrt{d_1} + 2\frac{d_2}{\sqrt{d_1}} + \frac{d_2^2}{d_1^{\frac{3}{2}}} + \frac{d_1^2}{d_2^{\frac{3}{2}}} + 2\frac{d_1}{\sqrt{d_2}} + \sqrt{d_2} \right) \quad (3.38)$$

Analog zum Grenzfall des Kontinuumsregime werden mit $Ca_{0,ii}^{\text{fm}}$, $Ca_{0,jj}^{\text{fm}}$, $Ca_{0,ij}^{\text{fm}}$ und $Ca_{3,ij}^{\text{fm}}$ die Koagulationsraten für den Grenzfall des freimolekularen Regimes bezeichnet.

Für das nullte Moment gilt:

$$\begin{aligned}
\text{Ca}_{0,ij}^{\text{fm}} &= \int_0^\infty \int_0^\infty \beta_{\text{fm}}(d_1, d_2) n_i(d_1) n_j(d_2) dd_1 dd_2 \quad (3.39) \\
&= M_{0,i} M_{0,j} K_{\text{fm}} b_0^{(1)} \sqrt{d_{gi}} \left[e^{\frac{1}{8} \ln^2(\sigma_{gi})} + \sqrt{\frac{d_{gj}}{d_{gi}}} e^{\frac{1}{8} \ln^2(\sigma_{gj})} \right. \\
&\quad + 2 \frac{d_{gj}}{d_{gi}} e^{\frac{1}{8} \ln^2(\sigma_{gi})} e^{\frac{4}{8} \ln^2(\sigma_{gj})} + \frac{d_{gj}^2}{d_{gi}^2} e^{\frac{9}{8} \ln^2(\sigma_{gi})} e^{\frac{16}{8} \ln^2(\sigma_{gj})} \\
&\quad \left. + \left(\sqrt{\frac{d_{gi}}{d_{gj}}} \right)^3 e^{\frac{16}{8} \ln^2(\sigma_{gi})} e^{\frac{9}{8} \ln^2(\sigma_{gj})} + 2 \sqrt{\frac{d_{gi}}{d_{gj}}} e^{\frac{4}{8} \ln^2(\sigma_{gi})} e^{\frac{1}{8} \ln^2(\sigma_{gj})} \right] \\
&:= M_{0,i} M_{0,j} \cdot R_{0,ij}^{\text{fm}}(d_{gi}, d_{gj}, \sigma_{gi}, \sigma_{gj})
\end{aligned}$$

Mit:

$$K_{\text{fm}} = \sqrt{\frac{3k_b T}{\rho_p}}.$$

ρ_p bezeichnet die Dichte der Partikel.

Der Transferterm für das dritte Moment berechnet sich aus:

$$\begin{aligned}
\text{Ca}_{3,ij}^{\text{fm}} &= \int_0^\infty \int_0^\infty (d_1)^3 \beta_{\text{fm}}(d_1, d_2) n_i(d_1) n_j(d_2) dd_1 dd_2 \quad (3.40) \\
&= M_{0,i} M_{0,j} K_{\text{fm}} b_3^{(1)} (d_{gi})^{\frac{7}{2}} \left[e^{\frac{49}{8} \ln^2(\sigma_{gi})} + \sqrt{\frac{d_{gj}}{d_{gi}}} e^{\frac{36}{8} \ln^2(\sigma_{gi})} e^{\frac{1}{8} \ln^2(\sigma_{gj})} \right. \\
&\quad + 2 \frac{d_{gj}}{d_{gi}} e^{\frac{25}{8} \ln^2(\sigma_{gi})} e^{\frac{4}{8} \ln^2(\sigma_{gj})} + \frac{d_{gj}^2}{d_{gi}^2} e^{\frac{9}{8} \ln^2(\sigma_{gi})} e^{\frac{16}{8} \ln^2(\sigma_{gj})} \\
&\quad \left. + \left(\sqrt{\frac{d_{gi}}{d_{gj}}} \right)^3 e^{\frac{100}{8} \ln^2(\sigma_{gi})} e^{\frac{9}{8} \ln^2(\sigma_{gj})} + 2 \sqrt{\frac{d_{gi}}{d_{gj}}} e^{\frac{64}{8} \ln^2(\sigma_{gi})} e^{\frac{1}{8} \ln^2(\sigma_{gj})} \right] \\
&:= M_{0,i} M_{0,j} \cdot R_{3,ij}^{\text{fm}}(d_{gi}, d_{gj}, \sigma_{gi}, \sigma_{gj})
\end{aligned}$$

$b_0^{(1)}$ und $b_3^{(1)}$ sind Korrekturterme, die wegen der Approximation des Koagulationskoeffizienten eingeführt wurden. Im Modell wird $b_0^{(1)} = 0,8$ und $b_3^{(1)} = 0,9$ gesetzt.

Wie oben beschrieben, ergeben sich die Terme $\text{Ca}_{0,ii}$, $\text{Ca}_{0,jj}$, $\text{Ca}_{0,ij}$ und $\text{Ca}_{3,ij}$ durch die Bildung des harmonischen Mittels aus den Ausdrücken für die beiden Regime:

$$Ca_{0,ii} = \frac{Ca_{0,ii}^{\text{nc}} \cdot Ca_{0,ii}^{\text{fm}}}{Ca_{0,ii}^{\text{nc}} + Ca_{0,ii}^{\text{fm}}} \quad (3.41a)$$

$$Ca_{0,jj} = \frac{Ca_{0,jj}^{\text{nc}} \cdot Ca_{0,jj}^{\text{fm}}}{Ca_{0,jj}^{\text{nc}} + Ca_{0,jj}^{\text{fm}}} \quad (3.41b)$$

$$Ca_{0,ij} = \frac{Ca_{0,ij}^{\text{nc}} \cdot Ca_{0,ij}^{\text{fm}}}{Ca_{0,ij}^{\text{nc}} + Ca_{0,ij}^{\text{fm}}} \quad (3.41c)$$

$$Ca_{3,ij} = \frac{Ca_{3,ij}^{\text{nc}} \cdot Ca_{3,ij}^{\text{fm}}}{Ca_{3,ij}^{\text{nc}} + Ca_{3,ij}^{\text{fm}}} \quad (3.41d)$$

Für $Kn \rightarrow 0$ gilt $Ca_{0,ii}^{\text{fm}} \rightarrow \infty$, und damit $Ca_{0,ii} \rightarrow Ca_{0,ii}^{\text{nc}}$. Für $Kn \rightarrow \infty$ gilt $Ca_{0,ii}^{\text{nc}} \rightarrow \infty$, und damit $Ca_{0,ii} \rightarrow Ca_{0,ii}^{\text{fm}}$. Eine analoge Betrachtung kann für die Gleichungen (3.41b) – (3.41d) durchgeführt werden. Die Verlustterme für die Anzahldichte ($Ca_{0,ii}$, $Ca_{0,jj}$, $Ca_{0,ij}$) und der Transferterm des dritten Moments bzw. die Massendichte ($Ca_{3,ij}$, $Ca_{m,ij}$) durch Koagulation sind also Funktionen der Mediandurchmesser, der geometrischen Standardabweichungen und der Anzahldichten selbst.

Kondensation

Durch Kondensation erfolgt ein Wachstum der Partikel und damit eine Änderung des dritten Moments. Das nullte Moment bleibt davon unbeeinflusst.

Die Wachstumsraten des dritten Moments eines Modes l werden in MADE nach Whitby et al. (1991) folgendermaßen berechnet:

$$Co_{3,l} = \frac{6}{\pi} \psi_T \int_0^\infty \psi(d) n_l(d) dd = \frac{6}{\pi} \psi_T I_l \quad l = i, j \quad (3.42)$$

Dabei bezeichnet ψ_T den größenunabhängigen Anteil, der nur von thermodynamischen Variablen abhängt und $\psi(d)$ den größenabhängigen Anteil. Es gilt:

$$\psi_T = \frac{M_w p_s (S_v - 1)}{\rho_{\text{kond}} R^* T} \quad (3.43)$$

M_w ist die Molmasse des kondensierenden Gases, p_s der Sättigungsdampfdruck, S_v das Sättigungsverhältnis, ρ_{kond} die Dichte des kondensierten Materials, R^* die universelle Gaskonstante und T die Temperatur. $\psi(d)$ wird im Kontinuumsregime und im freimolekularen Regime wiederum unterschiedlich repräsentiert.

$$\psi_{\text{nc}}(d) = 2\pi D_v d \quad (3.44)$$

$$\psi_{\text{fm}}(d) = \frac{\pi \alpha \bar{c}}{4} d^2 \quad (3.45)$$

Mit diesen Ausdrücken kann das Integral I_l in (3.42) ausgewertet werden. α bezeichnet den Akkomodationskoeffizienten, \bar{c} die mittlere molekulare Geschwindigkeit und D_v den Diffusionskoeffizienten des kondensierenden Gases. Im vorliegenden Fall handelt es sich um Schwefelsäuredampf.

Es ergibt sich je ein Ausdruck für das Kontinuumsregime und für das freimolekulare Regime:

$$\text{Co}_{3,l}^{\text{nc}} = \frac{6}{\pi} \psi_T I_{l,\text{nc}} = \frac{6}{\pi} \psi_T 2\pi D_v M_{1,l} \quad (3.46)$$

$$\text{Co}_{3,l}^{\text{fm}} = \frac{6}{\pi} \psi_T I_{l,\text{fm}} = \frac{6}{\pi} \psi_T \frac{\pi \alpha \bar{c}}{4} M_{2,l} \quad (3.47)$$

Wiederum wird das harmonische Mittel aus beiden Einzelausdrücken gebildet, um die Wachstumsrate für den gesamten Größenbereich zu erhalten:

$$\text{Co}_{3,l} = \frac{6}{\pi} \psi_T I_l = \frac{6}{\pi} \psi_T \frac{I_{l,\text{fm}} \cdot I_{l,\text{nc}}}{I_{l,\text{fm}} + I_{l,\text{nc}}} \quad (3.48)$$

Die gesamte Wachstumsrate des dritten Moments und damit der Masse setzt sich aus dem Anteil von Aitkenmode und Akkumulationsmode zusammen.

$$\text{Co}_3 = \text{Co}_{3,i} + \text{Co}_{3,j} \quad (3.49)$$

Zur Berechnung von $\text{Co}_{3,i}$ und $\text{Co}_{3,j}$ fehlt an dieser Stelle noch ein Ausdruck für ψ_T . Hierbei wird folgendermaßen verfahren:

Es wird angenommen, dass die Kondensationsprozesse im Vergleich zur Produktion kondensierbarer Dämpfe aus der Gasphase schnell ablaufen und dass sich ein Gleichgewichtszustand

$$\text{Co}_3 = \dot{M}_3 \quad (3.50)$$

einstellt, wobei \dot{M}_3 die Produktionsrate des dritten Moments des kondensierbaren Materials ist:

$$\dot{M}_3 = \frac{6}{\pi} \frac{\dot{C}_{\text{kond}}}{\rho_{\text{kond}}} \quad (3.51)$$

\dot{C}_{kond} ist in diesem Fall die Produktionsrate der kondensierbaren Dämpfe (in der vorliegenden Modellversion handelt es sich dabei ausschließlich um Schwefelsäuredampf), ρ_{kond} ist deren Dichte.

Dies wird ausgenutzt, um dimensionslose Koeffizienten Ω_i und Ω_j zu bilden.

$$\Omega_i = \frac{\text{Co}_{3,i}}{\text{Co}_3} = \frac{\text{Co}_{3,i}}{\dot{M}_3} = \frac{I_i}{I_i + I_j} \quad (3.52)$$

$$\Omega_j = \frac{\text{Co}_{3,j}}{\text{Co}_3} = \frac{\text{Co}_{3,j}}{\dot{M}_3} = \frac{I_j}{I_i + I_j} \quad (3.53)$$

Dies hat den Vorteil, dass sich der Term ψ_T , der aus nur schwer zugänglichen Größen bestimmt werden müsste, herauskürzt. Berechnet werden müssen also lediglich die Integrale I_i und I_j sowie die Produktionsrate des zur Kondensation zur Verfügung stehenden Materials. Die Wachstumsraten für das dritte Moment der einzelnen Moden sind schließlich gegeben durch:

$$C_{O_3,i} = \dot{M}_3 \Omega_i \quad (3.54)$$

$$C_{O_3,j} = \dot{M}_3 \Omega_j \quad (3.55)$$

Für den Massenzuwachs aufgrund von Kondensation gilt:

$$C_{O_m,i} = \rho_{\text{kond}} \frac{\pi}{6} \dot{M}_3 \Omega_i \quad (3.56)$$

$$C_{O_m,j} = \rho_{\text{kond}} \frac{\pi}{6} \dot{M}_3 \Omega_j \quad (3.57)$$

Nukleation

Die Nukleation wird nach einem Schema von Kerminen und Wexler (1994) parametrisiert. Dabei wird von der Gleichung für die Änderungsrate der Schwefelsäuredampfkonzentration c_{sulf} ausgegangen.

$$\frac{\partial c_{\text{sulf}}(t)}{\partial t} = P - c_{\text{sulf}}(t)L \quad (3.58)$$

P ist die Produktionsrate für Schwefelsäuredampf aus der Gasphase und $c_{\text{sulf}}(t)L$ die Verlustrate durch Kondensation. Dabei gilt unter Verwendung der im vorhergehenden Abschnitt eingeführten Bezeichnungen:

$$c_{\text{sulf}}(t)L = \rho_{\text{kond}} C_{O_3} = \rho_{\text{kond}} \psi_t (I_i + I_j), \quad (3.59)$$

was auf die Beziehungen

$$c_{\text{sulf}} = \rho_{\text{kond}} \psi_t \quad \text{und} \quad L = I_i + I_j \quad (3.60)$$

führt. Ein Verlustterm durch Nukleation wird in Gleichung (3.58) vernachlässigt, da die lokalzeitliche Änderung von c_{sulf} dadurch nur sehr klein ist. Unter der Annahme, dass $\frac{1}{L}$ klein genug ist und P und L über ein Zeitintervall konstant gehalten werden können, kann Gleichung (3.58) integriert werden und ergibt:

$$c_{\text{sulf}}(t_0 + \Delta t) = c_{\text{ss}} - (c_{\text{ss}} - c_{\text{sulf}}(t_0)) \exp(-L\Delta t) \quad \text{mit} \quad c_{\text{ss}} = \frac{P}{L} \quad (3.61)$$

Kerminen und Wexler (1994) geben auch eine empirische Beziehung nach Wexler et al. (1994) an, mit der die kritische Konzentration c_{krit} von Schwefelsäure, bei deren Überschreitung Nukleation eintritt, berechnet werden kann:

$$c_{\text{krit}} = 0,16 \exp \left(0,1T - 3,5 \frac{RH}{100} - 27,7 \right), \quad (3.62)$$

wobei die Temperatur T in K und die relative Feuchte RH in Prozent angegeben werden muss. Gleichung (3.62) basiert auf Messungen von Jaeger-Voirol und Mirabel (1989). Wenn c_{ss} die Konzentration c_{krit} überschreitet, werden von der Differenz der Konzentrationen $c_{\text{ss}} - c_{\text{krit}}$ neue Partikel gebildet. Der Rest der Sulfatmasse kondensiert auf den existieren Partikeln. Von den neugebildeten Partikeln ist also zunächst nur die Massendichte bekannt. Um auf die Anzahldichte zu schließen, muss ihnen – wiederum unter der Annahme einer Lognormalverteilung – ein Mediandurchmesser und eine geometrischen Standardabweichung zugewiesen werden. Beobachtete Nuklationsmoden haben Mediandurchmesser von $d_{pg} \approx 0,01 \mu\text{m}$ und Standardabweichungen von $\sigma_g \approx 1,6$ (Whitby 1978). Diese Werte werden für die neugebildeten Partikel verwendet und damit die Anzahldichte der nukleierten Partikel berechnet.

Sedimentation und Deposition

Wird ein monodisperses Aerosol betrachtet, so wird die Deposition von zwei Größen bestimmt, erstens vom Brownschen Diffusionskoeffizienten

$$D = \frac{k_b T C_c}{3\pi\mu d} \quad (3.63)$$

und zweitens von der Sedimentationsgeschwindigkeit

$$v_{\text{sed}} = \frac{g C_c}{18\nu} \left(\frac{\rho_p}{\rho_{\text{air}}} d^2 \right). \quad (3.64)$$

Hierbei bezeichnet $\frac{\rho_p}{\rho_{\text{air}}}$ das Verhältnis der Partikeldichte und der Luftdichte, g die Erdbeschleunigung und ν die kinematische Viskosität.

Für den Cunningham-Korrekturfaktor wird hier die linearisierte Form

$$C_c = 1,0 + 1,246 \frac{2\lambda_{\text{air}}}{d} \quad (3.65)$$

verwendet.

Für ein polydisperses Aerosol werden diese Größen über das k -te Moment (M_k) der Größenverteilung $n(\ln d)$ gemittelt (Kramm et al. 1992), und es ergibt sich für den

polydispersen Diffusionskoeffizienten und die polydisperse Sedimentationsgeschwindigkeit des k -ten Moments:

$$\hat{D}_k = \frac{1}{M_k} \int_{\infty}^{\infty} D(d) d^k n^*(\ln d) d \ln d \quad (3.66)$$

$$\hat{v}_{\text{sed},k} = \frac{1}{M_k} \int_{\infty}^{\infty} v_{\text{sed}} d^k n^*(\ln d) d \ln d \quad (3.67)$$

Werden die Integrationen unter der Annahme von lognormalen Verteilungsdichtefunktionen durchgeführt, so ergibt sich mit $\text{Kn}_g = \frac{2\lambda_{\text{air}}}{d_g}$ für den polydispersen Diffusionskoeffizienten:

$$\hat{D}_k = \frac{k_b T}{3\pi\mu d_g} \left(\exp\left(\frac{(-2k+1)}{2} \ln^2 \sigma_g\right) + 1, 246 \text{Kn}_g \exp\left(\frac{(-4k+4)}{2} \ln^2 \sigma_g\right) \right) \quad (3.68)$$

und für die polydisperse Sedimentationsgeschwindigkeit

$$\hat{v}_{\text{sed},k} = \frac{g}{18\nu} \left(\frac{\rho_p}{\rho_{\text{air}}} d_g^2 \right) \left(\exp\left(\frac{(4k+4)}{2} \ln^2 \sigma_g\right) + 1, 246 \text{Kn}_g \exp\left(\frac{(2k+1)}{2} \ln^2 \sigma_g\right) \right). \quad (3.69)$$

\hat{D}_k wird weiter unten bei der Berechnung des Grenzschichtwiderstands, bei dem die Schmidtzahl eingeht, benötigt.

Die Depositionsgeschwindigkeit des k -ten Moments eines polydispersen Aerosols berechnet sich nach Slinn und Slinn (1980):

$$\hat{v}_{\text{dep},k} = (r_a + \hat{r}_{d,k} + r_a \hat{r}_{d,k} \hat{v}_{\text{sed},k})^{-1} + \hat{v}_{\text{sed},k}, \quad (3.70)$$

wobei r_a der aerodynamische Widerstand ist. Er hängt von meteorologischen Größen, wie der Windgeschwindigkeit und der thermischen Schichtung ab und wird von KAMM geliefert. Der Grenzschichtwiderstand wird nach

$$\hat{r}_{d,k} = \left((Sc_k^{-2/3} + 10^{-3/St_k}) \left(1 + 0, 24 \frac{w_*^2}{u_*^2} \right) u_* \right)^{-1}. \quad (3.71)$$

berechnet. Dabei ist die Schmidtzahl gegeben durch $Sc_k = \nu/\hat{D}_k$ und die Stokeszahl durch $St_k = \frac{u_*^2}{g\nu} v_{\text{sed},k}$. w_* und u_* bezeichnen die konvektive Geschwindigkeit und die Schubspannungsgeschwindigkeit.

3.2.4 Formulierung der Aerosolchemie in MADE

In MADE wird das chemische Gleichgewicht eines Sulfat-Nitrat-Ammonium-Wasser-Systems betrachtet. Die Annahmen sind dabei, dass sich ein Gleichgewicht einstellt und dass Effekte in Abhängigkeit von der Größe der Partikel, wie der Kelvineffekt, vernachlässigbar sind.

Die Sekundärspezies Sulfat (SO_4^{2-}) wird durch die Reaktion der Gasphasenspezies SO_2 und OH , die zunächst zu Schwefelsäuredampf (H_2SO_4) reagieren, gebildet. Da Schwefelsäure eine geringe Flüchtigkeit besitzt (Roedel 1979), hält sie sich bevorzugt in der Partikelphase auf, kondensiert also wie oben beschrieben, auf existierenden Partikeln oder bildet durch Nukleation neue Partikel.

Dagegen sind Nitrat (NO_3^-) und Ammonium (NH_4^+) bedeutend flüchtiger und verteilen sich dementsprechend auf die Gas- und Partikelphase. Diese Verteilung hängt von den Konzentrationen von Sulfat, Ammonium, Nitrat, der relativen Feuchte und der Temperatur ab. Zusätzlich zu den drei genannten Substanzen kann das Aerosol eine erhebliche Menge an Wasser enthalten, d.h. das Aerosol kann in der Flüssigphase vorliegen. In den verschiedenen Phasen wird von folgenden Komponenten ausgegangen:

- Flüssigphase: $\text{NH}_4^+(\text{aq})$, $\text{H}^+(\text{aq})$, $\text{HSO}_4^-(\text{aq})$, $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$, $\text{NO}_3^-(\text{aq})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{aq})$.
- Feste Phase: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s})$, $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$.
- Gasphase: $\text{NH}_3(\text{g})$, $\text{HNO}_3(\text{g})$, $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{g})$.

Ziel ist es, durch Gleichgewichtsbetrachtungen, die tatsächliche Zusammensetzung bei den herrschenden Umgebungsbedingungen zu bestimmen.

Die Gleichgewichtsreaktionen und die dazugehörigen Konstanten basieren auf Kim et al. (1993) und sind in der Tabelle 3.2.4 zusammengefasst. Die Bestimmung der Gleichgewichtskonzentrationen folgt einer so genannten „Bulk-Betrachtung“, d.h. dass nur die Gesamtdichten, summiert über alle Moden, nicht jedoch die Größenverteilung in die Betrachtung eingehen. Nachdem die Gleichgewichtskonzentrationen von Ammonium, Nitrat und Wasser berechnet sind, werden die resultierenden Massendichten gemäß am Massenanteil von Sulfat in den verschiedenen Moden aufgeteilt.

Sulfat kommt bevorzugt neutralisiert durch zwei Ammoniumionen vor (flüssig oder fest). Das heißt, dass jedes Mol Sulfat zwei Mol Ammoniak aus der Gasphase entfernt wird, wenn das Ammoniakangebot dazu ausreicht. Sulfat ist dann vollkommen

Tabelle 3.3: Gleichgewichtsbeziehungen und -konstanten nach Kim et al. (1993).

Reaktion i	Gleichgewichtsreaktion	Gleichgewichtsbeziehung	$K_i(298.15)$	a_i	b_i
1	$\text{NH}_4\text{NO}_3(s) \rightleftharpoons \text{NH}_3(g) + \text{HNO}_3(g)$	$[\text{NH}_3(g)][\text{HNO}_3(g)]$	siehe Anmerkung unten		
2	$\text{NH}_3(g) \rightleftharpoons \text{NH}_3(aq)$	$\frac{[\text{NH}_3(aq)]_w \gamma_{\text{NH}_3}}{[\text{NH}_3(g)]}$	57,639	13,79	-5,39
3	$\text{NH}_3(aq) + \text{H}_2\text{O}(aq) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(aq) + \text{OH}^-(aq)$	$\frac{[\text{NH}_4^+]_w [\text{OH}^-]_w \gamma_{\text{NH}_4^+}^2 \gamma_{\text{OH}^-}}{[\text{NH}_3(aq)]_w \gamma_{\text{NH}_3} a_w}$	1,805e-05	-1,50	26,92
4	$\text{HNO}_3(g) \rightleftharpoons \text{H}^+(aq) + \text{NO}_3^-(aq)$	$\frac{[\text{H}^+]_w [\text{NO}_3^-]_w \gamma_{\text{H}^+}^2 \gamma_{\text{NO}_3^-}}{[\text{HNO}_3(g)]}$	2,511e06	29,17	16,83
5	$\text{H}_2\text{O}(aq) \rightleftharpoons \text{H}^+(aq) + \text{OH}^-(aq)$	$\frac{[\text{H}^+]_w [\text{OH}^-]_w \gamma_{\text{H}^+}^2 \gamma_{\text{OH}^-}}{a_w}$	1,010e-14	-22,52	26,92
6	$\text{HSO}_4^-(aq) \rightleftharpoons \text{H}^+(aq) + \text{SO}_4^{2-}(aq)$	$\frac{[\text{H}^+]_w [\text{SO}_4^{2-}]_w \gamma_{\text{H}^+}^2 \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}}{[\text{HSO}_4^-]_w \gamma_{\text{HSO}_4^-}}$	1,015e-02	8,85	25,14

Die Konstanten a_i und b_i werden wie folgt zur Anpassung von K an die Umgebungstemperatur benutzt:

$$K_i(T) = K(T_0) \exp \left(a_i \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) + b_i \left(1 + \ln \left(\frac{T_0}{T} - \frac{T_0}{T} \right) \right) \right), T_0 = 298, 15 \text{ K.}$$

Bei K_1 wird eine Beziehung nach Mozurkevich (1993) verwendet:

$$K_1(T) = \left(\exp 118,87 - \frac{24084}{T} - 6,025 \ln(T) \right) \frac{1}{(0,082T)^2}, T \text{ in K.}$$

$$K_2(T) = K_2(T_0) \exp \left(a_2 \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) + b_2 \left(1 + \ln \left(\frac{T_0}{T} - \frac{T_0}{T} \right) \right) \right) \cdot 0,082 \cdot 10^{-9} \cdot T$$

$$K_4(T) = K_4(T_0) \exp \left(a_4 \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) + b_4 \left(1 + \ln \left(\frac{T_0}{T} - \frac{T_0}{T} \right) \right) \right) \cdot 0,082 \cdot 10^{-9} \cdot T$$

Die Erklärung weiterer Symbole erfolgt im Text.

neutralisiert. Daher ist es sinnvoll, zwei Regime bezüglich des Verhältnisses von Ammonium und Sulfat zu betrachten. Im ammoniumreichen Regime (molares Verhältnis von Ammonium und Sulfat größer als 2) wird die Schwefelsäure vollständig neutralisiert. Das überschüssige Ammoniak kann, wenn HNO_3 verfügbar ist, Ammoniumnitrat (NH_4NO_3) bilden. Im ammoniumarmen Regime (molares Verhältnis von Ammonium und Sulfat kleiner als 2) kann das vorhandene Sulfat nicht neutralisiert werden, so dass daraus ein saures Aerosol resultiert. Der Nitratgehalt hängt dann sehr stark von der relativen Feuchte ab, denn nur wenn Wasser im Aerosol vorhanden ist, kann HNO_3 im sauren Bisulfataerosol in merklichen Mengen aufgenommen werden.

In Abhängigkeit vom Verhältnis von NH_4^+ und SO_4^{2-} und vom Wassergehalt des Aerosols sind also insgesamt vier Fälle zu unterscheiden:

- (a) Ammoniumüberschuss, trockenes Aerosol,
- (b) Ammoniumüberschuss, Substanzen in Lösung,
- (c) Ammoniumdefizit, trockenes Aerosol,
- (d) Ammoniumdefizit, Substanzen in Lösung,

Für diese vier Fälle wird nun ausgeführt, wie die Aufteilung von $\text{HNO}_3/\text{NO}_3^-$ und $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ zwischen Gas- und Aerosolphase im einzelnen berechnet wird. Bekannt sind in jedem Fall die Summe der Massen $\text{HNO}_3 + \text{NO}_3^-$ und $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$. Für diese Summen soll folgende abkürzende Schreibweise verwendet werden. [...] bezeichnet hier die molaren Konzentrationen einer Spezies in mol m^{-3} :

$$[\text{TN}] = [\text{HNO}_3(g)] + [\text{NO}_3^-], \quad [\text{TA}] = [\text{NH}_3(g)] + [\text{NH}_4^+] \quad (3.72)$$

Für alle Fälle gilt grundsätzlich, dass die Massendichte des Sulfats im Aerosol aus der prognostischen Gleichung (3.25a) und (3.25b) als bekannt vorliegt und die anderen Substanzen, orientiert an diesem Wert, ins Gleichgewicht gebracht werden. Auf die Berechnung des Wassergehalts, die wiederum die Kenntnis der Substanzen im Aerosol voraussetzt, wird im Anschluss an die folgende Darstellung eingegangen.

(a) Ammoniumüberschuss, trockenes Aerosol

Durch die Bildung von Ammoniumsulfat ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) wird ein Teil des Ammoniaks aus der Atmosphäre entfernt. Berechnet werden muss die Aufteilung des restlichen $\text{NH}_3(g)$ und $\text{HNO}_3(g)$ zwischen Gas- und Partikelphase. Das zur Bildung von NH_4NO_3 zur Verfügung stehende „freie“ Ammonium ist durch

$$[\text{TA}]_f = [\text{NH}_3(g)] + [\text{NH}_4^+]_f = [\text{TA}] - 2[\text{SO}_4^{2-}] \quad (3.73)$$

definiert.

Betrachtet wird nun die Reaktionsgleichung 1 in Tabelle 3.2.4. Im Gleichgewicht gilt:

$$[\text{NH}_3(g)] [\text{HNO}_3(g)] = K_1(T). \quad (3.74)$$

Mit (3.72) und (3.73) ergibt sich:

$$([\text{TA}]_f - [\text{NH}_4^+]_f)([\text{TN}] - [\text{NO}_3^-]) = K_1(T) \quad (3.75)$$

Es muss weiterhin gelten, dass

$$[\text{NO}_3^-] = [\text{NH}_4^+]_f \quad (3.76)$$

Somit ergibt sich die Gleichung für NO_3^- (oder NH_4^+) zu:

$$[\text{NO}_3^-] = [\text{NH}_4^+]_f = \frac{1}{2} \left([\text{TA}]_f + [\text{TN}] - \left(([\text{TA}]_f + [\text{TN}])^2 - 4([\text{TA}]_f[\text{TN}] - K_1) \right)^{\frac{1}{2}} \right) \quad (3.77)$$

Über (3.72) und (3.73) sind auch die Gasphasenkonzentrationen von $\text{HNO}_3(g)$ und $\text{NH}_3(g)$ festgelegt.

(b) Ammoniumüberschuss, Substanzen in Lösung

Ammoniumsulfat und Ammoniumnitrat befinden sich hier in Lösung, d.h. die Konzentration der SO_4^{2-} -, NH_4^+ - und NO_3^- -Ionen müssen neben dem Wassergehalt des Aerosols bestimmt werden, sowie die in der Gasphase verbleibende Konzentrationen von $\text{NH}_3(g)$ und von $\text{HNO}_3(g)$.

Wenn der Fall vorliegt, dass sich die Substanzen in Lösung befinden, muss im Allgemeinen davon ausgegangen werden, dass es sich dabei um nicht-ideale Lösungen handelt (Seinfeld und Pandis 1997). Daher müssen Gleichgewichtsbedingungen von der Form wie (3.74) nicht mit Konzentrationen, sondern mit Aktivitäten formuliert werden. Wird eine Gleichgewichtsreaktion der Form



betrachtet, so ergibt sich ihre Gleichgewichtskonstante zu:

$$K(T) = \frac{a_{\text{A}^+} a_{\text{B}^-}}{a_{\text{AB}}} = \frac{(\gamma_{\text{A}^+} [\text{A}^+]_w)(\gamma_{\text{B}^-} [\text{B}^-]_w)}{\gamma_{\text{AB}} [\text{AB}]_w} \quad (3.79)$$

Hierbei bedeuten:

a_{A^+}, a_{B^-}, a_{AB}	Aktivitäten von A^+ , B^- und AB in der Lösung
$\gamma_{A^+}, \gamma_{B^-}, \gamma_{AB}$	Aktivitätskoeffizienten von A^+ , B^- und AB
$[A^+]_w, [B^-]_w, [AB]_w$	Molalitäten von A^+ , B^- und AB in mol kg^{-1} .

Die Molalität der Lösung der Spezies A_i ist definiert als die Anzahl der Mole der Substanz A_i pro Kilogramm Lösungsmittel. Das Produkt der Aktivitätskoeffizienten $\gamma_{A^+}\gamma_{B^-}$ wird häufig zu einem mittleren Aktivitätskoeffizienten γ_{\pm}^2 zusammengefasst. Die Aktivitätskoeffizienten hängen von der Ionenstärke I der Lösung ab, wobei I definiert ist als:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 [A_i]_w \quad (3.80)$$

z_i bezeichnet die Ladung des Ions i . In MADE werden die Aktivitätskoeffizienten nach Methoden von Bromley (1973) berechnet, die in Kim et al. (1993) detailliert beschreiben sind.

Die Gleichgewichtsbedingung für diesen Fall lautet:

$$K_2^*(T) = \frac{[\text{NH}_4^+]_w [\text{NO}_3^-]_w \gamma_{\text{NH}_4^+ \text{NO}_3^-}^2}{[\text{NH}_3(g)][\text{HNO}_3(g)]} \quad (3.81)$$

K_2^* lässt sich aus den in Tabelle 3.2.4 gegebenen Gleichgewichtsbeziehungen folgendermaßen bestimmen:

$$K_2^* = K_4 K_2 \frac{K_3}{K_5} \quad (3.82)$$

Außerdem muss die Ladungsbilanz ausgeglichen sein:

$$[\text{NH}_4^+]_w = 2[\text{SO}_4^{2-}]_w + [\text{NO}_3^-]_w \quad (3.83)$$

Ersetzt man in Gleichung (3.81) $\text{NH}_3(g)$ durch $\text{TA} - [\text{NH}_4^+]$ und $[\text{HNO}_3(g)]$ durch $[\text{TN}] - [\text{NO}_3^-]$ und eliminiert $[\text{NH}_4^+]_w$ durch Gleichung (3.83), so ergibt sich eine quadratische Gleichung für $[\text{NO}_3^-]$:

$$a_2 [\text{NO}_3^-]^2 + a_1 [\text{NO}_3^-] + a_0 = 0 \quad (3.84)$$

mit

$$a_2 = 1 - \tilde{K}_2^* \quad (3.85)$$

$$a_1 = 2[\text{SO}_4^{2-}] + \tilde{K}_2^* ([\text{TN}] + [\text{TA}] - 2[\text{SO}_4^{2-}]) \quad (3.86)$$

$$a_0 = -\tilde{K}_2^* [\text{TN}] ([\text{TA}] - 2[\text{SO}_4^{2-}]) \quad (3.87)$$

$$\tilde{K}_2^* = K_2^* \frac{W^2}{\gamma_{\text{NH}_4^+ \text{NO}_3^-}^2} \quad (3.88)$$

Mit Gleichung (3.83) kann nun auch $[\text{NH}_4^+]_w$ und über Gleichung (3.72) die Gasphasenkonzentrationen bestimmt werden.

Das Problem bei der Umsetzung dieses Verfahrens liegt darin, dass sowohl der Wassergehalt als auch die Aktivitätskoeffizienten bekannt sein müssen. Beide Größen hängen jedoch wiederum von der Zusammensetzung der Lösung ab. Im Modell wird dieses Problem gelöst, indem die Berechnung des Wassergehalts, der Aktivitätskoeffizienten und der gelösten Substanzen iterativ durchgeführt wird, und zwar so lange, bis die Änderung der Aktivitätskoeffizienten eine vorgegebene Schwelle unterschreitet.

(c) Ammoniumdefizit, trockenes Aerosol

Das gesamte $\text{NH}_3(\text{g})$ wird aus der Atmosphäre entfernt und liegt als Ammonium im Aerosol vor, Nitratbildung ist nicht möglich, d.h. das gesamte $\text{HNO}_3(\text{g})$ bleibt in der Gasphase.

In diesem Fall gilt, dass kein gasförmiges Ammoniak mehr existiert und auch kein Nitrat im Aerosol gebildet werden kann.

$$[\text{NO}_3^-] = 0 \quad (3.89)$$

$$[\text{NH}_3(\text{g})] = 0 \quad (3.90)$$

(d) Ammoniumdefizit, Substanzen in Lösung

Wenn nicht genügend Ammonium vorhanden ist, um Sulfat zu neutralisieren, liegt ein saures Aerosol vor. HNO_3 kann sich jedoch im flüssigen Aerosol lösen und so zu Nitrationen im Aerosol führen. Bestimmt werden müssen nun die Konzentrationen der SO_4^{2-} -, HSO_4^- -, NH_4^+ -, H^+ -, NO_3^- -Ionen, der Wassergehalt und die verbleibenden Konzentration von $\text{HNO}_3(\text{g})$ in der Gasphase.

Für Ammoniak in der Gasphase gilt auch in diesem Fall: $[\text{NH}_3(\text{g})] = 0$. Um die weiteren unbekanntenen Größen zu bestimmen, muss zunächst die Molalität der H^+ -Ionen berechnet werden. Aus

$$K_6(T) = \frac{[\text{H}^+]_w [\text{H}^+]_w [\text{SO}_4^{2-}]_w \gamma_{\text{H}^+\text{SO}_4^{2-}}^3}{[\text{H}^+]_w [\text{HSO}_4^-]_w \gamma_{\text{H}^+\text{HSO}_4^-}^2} \quad (3.91)$$

und

$$K_4(T) = \frac{[\text{NO}_3^-]_w [\text{H}^+]_w \gamma_{\text{H}^+\text{NO}_3^-}^2}{[\text{HNO}_3(\text{g})]} \quad (3.92)$$

folgen die Molalitäten $[SO_4^{2-}]_w$ und $[NO_3^-]_w$ zu:

$$[SO_4^{2-}]_w = \frac{\tilde{K}_6[TS]_w}{[H^+]_w + \tilde{K}_6} \quad (3.93)$$

und

$$[NO_3^-]_w = \frac{\tilde{K}_4[TN]}{([H^+]_w) + \tilde{K}_4W} \quad (3.94)$$

mit:

$$[TS]_w = [SO_4^{2-}]_w + [HSO_4^-]_w \quad (3.95)$$

$$\tilde{K}_6 = K_6 \frac{\gamma_{H^+HSO_4^-}^2}{\gamma_{H^+SO_4^{2-}}^3} \quad (3.96)$$

$$\tilde{K}_4 = \frac{K_4}{\gamma_{H^+NO_3^-}^2} \quad (3.97)$$

Werden diese Ausdrücke in die Ladungsbilanz

$$[NH_4^+]_w + [H^+]_w = [SO_4^{2-}]_w + [TS]_w + [NO_3^-]_w \quad (3.98)$$

eingesetzt, ergibt sich eine kubische Gleichung für $[H^+]_w$:

$$[H^+]_w^3 + a_2[H^+]_w^2 + a_1[H^+]_w + a_0 = 0 \quad (3.99)$$

mit

$$a_2 = \tilde{K}_6 + \tilde{K}_4W + [NH_4^+]_w - [TS]_w \quad (3.100)$$

$$a_1 = ([NH_4^+]_w - [TS]_w) (\tilde{K}_4W + \tilde{K}_6) \quad (3.101)$$

$$- \tilde{K}_6[TS]_w - \tilde{K}_4[TN] + \tilde{K}_6\tilde{K}_4W \quad (3.102)$$

$$a_0 = \tilde{K}_6\tilde{K}_4W ([NH_4^+]_w - [TS]_w) \quad (3.103)$$

$$- \tilde{K}_6\tilde{K}_4W[TS]_w - \tilde{K}_6\tilde{K}_4[TN] \quad (3.104)$$

Ist $[H^+]_w$ bekannt, kann auch $[NO_3^-]_w$ aus Gleichung (3.94) berechnet werden und damit die verbleibende Konzentration von $HNO_3(g)$.

Berechnung des Wassergehalts

Es kann davon ausgegangen werden, dass die umgebende relative Feuchte unbeeinflusst von der Wasseraufnahme der Partikel ist (Bassett und Seinfeld 1983). Unter

dieser Annahme und unter Vernachlässigung des Kelvineffekts ergibt das Gleichgewicht zwischen Gas- und Aerosolphase, dass sich die Wasseraktivität a_w gleich der relativen Feuchte RH einstellt:

$$a_w = RH. \quad (3.105)$$

RH muss dabei in Werten zwischen 0 und 1 angegeben werden. Eine übliche Methode, aus dieser Tatsache den tatsächlichen Wassergehalt des Aerosols zu ermitteln (Hänel und Zankl 1979), ist die so genannte ZSR-Beziehung (Zdanovskii 1948, Stokes und Robinson 1966), die darauf basiert, dass die Wassermenge, die in einem Partikel bei gegebener relativen Feuchte vorhanden ist, proportional zu der Masse des hydrophilen Materials ist:

$$\sum_i \frac{m_i}{m_{0i}(a_w)} = 1. \quad (3.106)$$

wobei m_i die Molalität des i -ten Elektrolyts in der Mehrkomponentenlösung und $m_{0i}(a_w)$ die Molalität einer Einkomponentenlösung der Spezies i mit der Wasseraktivität a_w ist. Der Begriff Molalität wurde oben definiert als die Anzahl der Mole einer Substanz pro Kilogramm Lösungsmittel. Wird sowohl die Anzahl der Mole der Substanz als auch die Masse des Lösungsmittels auf eine Volumeneinheit Luft bezogen, so kann Gleichung (3.106) dazu verwendet werden, den Wassergehalt des Aerosols zu bestimmen.

$$W = \sum_i \frac{M_i}{m_{0i}(a_w)} \quad (3.107)$$

W ist die Massendichte des Wassers im Aerosol pro Volumeneinheit Luft (in kg m^{-3} und M_i die Anzahl der Mole der Substanz i pro Volumeneinheit Luft (in mol m^{-3} Luft). Die Werte für $m_{0i}(a_w)$ werden auf der Basis von Labormessungen von Giaque et al. (1960), Tang und Munkelwitz (1994) und Nair und Vohra (1975) berechnet.

3.3 Numerische Lösungsverfahren in MADE

Wie bei den Erhaltungsgleichungen für die gasförmigen Luftbeimengungen, den Bewegungsgleichungen und der Temperaturgleichung wird auch bei der Lösung der Erhaltungsgleichungen für das nullte Moment und die Sulfatmasse in den einzelnen Moden eine additive Operatorenzerlegung angewendet. Advektion, turbulente Diffusion und die aerosoldynamischen Prozesse werden nacheinander numerisch integriert (Yanenko 1971). Die Behandlung der Advektion und der turbulenten Diffusion erfolgt in der gleichen Weise wie die der gasförmigen Luftbeimengungen. Bei

der Advektion handelt es sich um ein von Sweby (1984) entwickeltes und von Hugelmann (1988) adaptiertes Flusskorrekturverfahren. Die turbulente Diffusion wird durch räumlich zentrierte Differenzenquotienten approximiert. Die Anfangs- und Randbedingungen für die Substanzen der Gasphase sind in Vogel et al. (1995) beschrieben. Den Lösungsalgorithmus für diese Substanzen beschreibt Hass (1991). In den folgenden Abschnitten wird auf die numerische Behandlung der zeitlichen Änderungen des nullten Momentes und der Massendichten von Sulfat durch die Prozesse der Koagulation, Kondensation, Nukleation und durch die Emission eingegangen.

3.3.1 Lösung der Gleichungen für das nullte Moment

Bei der Lösung des aerosoldynamischen Teils für das nullte Moment des Aitken- und Akkumulationsmodes zeigt sich, dass eine analytische Lösung für die Berechnung der Werte für den neuen Zeitschritt existiert.

- Aitkenmode

$$\begin{aligned}\frac{\partial M_{0,i}}{\partial t} &= c_i - R_{0,ii}M_{0,i}^2 - R_{0,ij}M_{0,j}M_{0,i} \\ &= c_i - a_iM_{0,i}^2 - b_iM_{0,i}\end{aligned}\quad (3.108)$$

mit $c_i = \text{Nu}_0 + e_{0,i}$, wobei $e_{0,i}$ die lokalzeitliche Änderung der Partikelanzahldichte durch Emission von Partikeln in den Aitkenmode bezeichnet. Die Koeffizienten $R_{0,ii}$ und $R_{0,ij}$ hängen entsprechend (3.34) und (3.39) von den Mediandurchmessern und den geometrischen Standardabweichungen der Verteilungen ab und gehen aus der Bildung des harmonischen Mittels der Ausdrücke für das freimolekulare und das Kontinuumsregime hervor.

- Akkumulationsmode

$$\begin{aligned}\frac{\partial M_{0,j}}{\partial t} &= c_j - R_{0,jj}M_{0,j}^2 \\ &= c_j - a_jM_{0,j}^2\end{aligned}\quad (3.109)$$

mit $c_j = e_{0,j}$, wobei $e_{0,j}$ die lokalzeitliche Änderung der Partikelanzahldichte durch Emission von Partikeln in den Akkumulationsmode bezeichnet.

Gleichung (3.108) stellt eine Ricatti-Differentialgleichung dar. Bezüglich $c_i \neq 0$ und $c_i = 0$ muss eine Fallunterscheidung getroffen werden.

- $c_i \neq 0$

$$M_{0,i}(t_0 + \Delta t) = \frac{r_1 + r_2 r_3 \exp(\delta \Delta t)}{a_i (1 + r_3 \exp(\delta \Delta t))} \quad (3.110)$$

mit:

$$\delta = \sqrt{b_i^2 + 4a_i c_i} \quad (3.111)$$

$$r_1 = \frac{2a_i c_i}{b_i + \delta} \quad (3.112)$$

$$r_2 = -\frac{b_i + \delta}{2} \quad (3.113)$$

$$r_3 = -\frac{r_1 - a_i M_{0,i}(t_0)}{r_2 - a_i M_{0,i}(t_0)} \quad (3.114)$$

- $c_i = 0$

$$M_{0,i}(t_0 + \Delta t) = \frac{b_i M_{0,i}(t_0) \exp(-b_i \Delta t)}{b_i + a_i M_{0,i}(t_0) (1 - \exp(-b_i \Delta t))} \quad (3.115)$$

Gleichung (3.109) hat für $c_j \neq 0$ die gleiche Lösung wie (3.108), nur dass $b = 0$ gesetzt wird. Für den Fall $c_j = 0$ gilt:

$$M_{0,j}(t_0 + \Delta t) = \frac{M_{0,j}(t_0)}{1 + a_j M_{0,j}(t_0) \Delta t} \quad (3.116)$$

3.3.2 Lösung der Gleichungen für die Massendichte

- Aitkenmode

$$\frac{\partial m_{\text{sulf},i}}{\partial t} = P_i - L_i m_{\text{sulf},i} \quad (3.117)$$

mit:

$$P_i = \text{Nu}_m + e_{m,i} + \text{Co}_{m,i} \quad (3.118)$$

$$L_i = \frac{\text{Ca}_{3,ij}}{M_{3,i}} \quad (3.119)$$

$e_{m,i}$ ist die lokalzeitliche Änderung der Massendichte von Sulfat im Aitkenmode durch Emission von Partikeln.

- Akkumulationsmode

$$\frac{\partial m_{\text{sulf},j}}{\partial t} = P_j \quad (3.120)$$

mit:

$$P_j = e_{m,j} + \text{Co}_{m,j} + L_i m_{\text{sulf},i} \quad (3.121)$$

$e_{m,j}$ ist die lokalzeitliche Änderung der Massendichte von Sulfat im Akkumulationsmode durch Emission von Partikeln.

- Grobpartikelmode

$$\frac{\partial m_{n,c}}{\partial t} = P_{n,c} \quad n = 1, 2, 3 \quad (3.122)$$

mit:

$$P_{n,c} = e_{n,c} \quad (3.123)$$

$e_{n,c}$ ist die lokalzeitliche Änderung der Massendichte im Grobpartikelmode durch Emission von Partikeln. (n=1: mariner Anteil, n=2: mineralischer Anteil, n=3: anthropogener Anteil)

Für die Lösung von (3.117) werden die Koeffizienten über einen Zeitschritt konstant gehalten, und es ergibt sich:

$$m_{\text{sulf},i}(t_0 + \Delta t) = \frac{P_i}{L_i} + \left(m_{\text{sulf},i}(t_0) - \frac{P_i}{L_i} \right) \exp(-L_i \Delta t) \quad (3.124)$$

Die Lösung von (3.120) und (3.122) ergibt sich durch eine Euler-Vorwärts-Integration. Gleiches gilt für die Anzahldichte im Grobpartikelmode.

3.3.3 Kopplung des Moduls MADE an KAMM/DRAIS

Das Aerosolmodul MADE wird an das Modellsystem KAMM/DRAIS gekoppelt, indem zu jedem Zeitschritt von dem Modul zur Behandlung der Gasphase (RADM2) die Gasphasenkonzentrationen von H_2SO_4 , NH_3 , HNO_3 , die Produktionsrate von H_2SO_4 , die Temperatur und die relative Feuchte übergeben wird. Somit wird die Aerosolphase vollständig gekoppelt behandelt.

Bei der Initialisierung wird folgendermaßen verfahren. Nach einem Vorlauf der Gasphase von einigen Stunden wird die dann vorhandene Massendichte von H_2SO_4 auf die Aerosolphase verteilt, und zwar zu 98 % in den Akkumulationsmode und zu 2 % in den Aitkenmode. Dieser Festlegung liegt die Tatsache zugrunde, dass sich

der Großteil der Masse des Sekundäraerosol im Größenbereich des Akkumulationsmodes befindet. Die anderen Aerosolkomponenten werden mit einem Minimalwert initialisiert und erst im nächsten Zeitschritt durch die oben ausgeführten Gleichgewichtsberechnungen bestimmt. Da die geometrischen Standardabweichungen bekannt sind, kann durch Vorgabe von Mediandurchmessern $d_{gi,ini}$, $d_{gj,ini}$ und $d_{gc,ini}$ zur Initialisierung die Teilchenanzahl in den Moden berechnet werden. Die gewählten Zahlenwerte im Modell lauten:

$$d_{gi,ini} = 0,01 \mu m,$$

$$d_{gj,ini} = 0,07 \mu m,$$

$$d_{gc,ini} = 1,0 \mu m.$$

Das in diesem Kapitel beschriebende Modellsystem stellt die Basis für die folgenden Untersuchungen dar. Eine Besonderheit des Modellsystems ist die vollständige Kopplung der meteorologischen Prozesse mit den Prozessen der Gasphase und der Aerosolphase. Die im Aerosolmodul MADE repräsentierten Substanzen Sulfat, Ammonium, Nitrat und Wasser decken einen Großteil der Masse des in Mitteleuropa vorkommenden Aerosols ab (vgl. Tab. 2.2). Eine weitere bedeutende Komponente, der Ruß, ist noch nicht berücksichtigt. Um die Beschreibung des troposphärischen Aerosols mit dem Modellsystem KAMM/DRAIS zu verbessern, wird diese Substanz neu eingeführt. Die dazu notwendigen Modellerweiterungen werden im Kapitel 5 dargestellt.

4 Modellierung heterogener Reaktionen im regionalen Bereich

Wie eingangs erwähnt, ist die Fragestellung, inwieweit heterogene Reaktionen, die an der Oberfläche von Aerosolpartikeln ablaufen, für die troposphärische Chemie von Bedeutung sind, noch nicht hinreichend geklärt und Gegenstand aktueller Forschung. In Laborstudien wird versucht, mögliche ablaufende Reaktionen zu identifizieren und zu quantifizieren (Schurath und Naumann 1998, Schurath 1999). Eine Reihe von Studien beschäftigt sich dabei mit heterogenen Reaktionen an der Oberfläche von Rußpartikeln (Bekki 1997, Aumont et al. 1999, Lary et al. 1997, Longfellow et al. 2000, Kamm et al. 1999, Saathoff et al. 2001). Weitere Beispiele sind die heterogene Bildung von HONO (Kleffmann et al. 1998) und die Hydrolyse von N_2O_5 (Mentel et al. 1999, Robinson et al. 1997, Behnke et al. 1997).

Während Saathoff et al. (2001) zeigen, dass von den Reaktionen an Rußpartikeln nur geringe Auswirkungen auf die troposphärische Photochemie zu erwarten ist, ist die Bedeutung der heterogenen Hydrolyse von N_2O_5 noch nicht geklärt. Im folgenden Kapitel wird mit Hilfe numerischer Simulationen untersucht, welchen Einfluss die heterogene Hydrolyse von N_2O_5 an der Oberfläche von flüssigen Aerosolpartikeln auf Substanzen sowohl in der Gas- als auch in der Aerosolphase besitzt. Zunächst wird eine kurze Zusammenfassung der Theorie zur Berechnung der Raten heterogener Reaktionen dargestellt (Hendricks 1997).

4.1 Berechnung der Raten heterogener Reaktionen

Die Wechselwirkung von atmosphärischen Spurengasen mit Aerosolpartikeln wird von mehreren physikalischen und chemischen Prozessen bestimmt. Dazu gehören

der Gasfluß zum Aerosol, die Adsorption der jeweiligen Substanz an der Aerosoloberfläche oder die Absorption ins Innere des Aerosolteilchens, die eventuelle Rückführung der Substanz in die Gasphase, der Transport innerhalb des Aerosolvolumens und die chemische Transformation der gasförmigen Substanz. Wie schon in Kapitel 3.2.3 dargestellt, kann das Verhalten von Aerosolpartikeln mit der Knudsenzahl, d.h. dem Verhältnis der freien Weglänge des Trägergases λ zur Partikelgröße d_p charakterisiert werden:

$$\text{Kn} = \frac{2\lambda}{d_p} \quad (4.1)$$

Je nach Knudsenzahl existieren zwei unterschiedliche Formulierungen für den Massentransfer zwischen Gas und Aerosol, eine gaskinetische Betrachtung für $\text{Kn} \gg 1$ und eine diffusive Betrachtung für $\text{Kn} \ll 1$. Diese werden in den folgenden Abschnitten beschrieben.

Der gaskinetische Fluss

Die Herz-Knudsen-Gleichung beschreibt den gaskinetischen Nettomolekülfluß $F_{\text{net}}^{\text{gas}}$ eines Gases i auf eine Flächeneinheit (Pruppacher und Klett 1978):

$$F_{\text{net}}^{\text{gas}} = \frac{1}{4} \alpha_i \bar{c}_i (N_{iS} - N_{iS}^{\text{ev}}). \quad (4.2)$$

Hierbei bedeuten:

N_{iS}	Moleküldichte des Gases i über der Grenzfläche in m^{-3} ,
N_{iS}^{ev}	Sättigungsmoleküldichte des Gases i bezüglich der Grenzfläche in m^{-3} ,
\bar{c}_i	mittlere Molekülgeschwindigkeit in m s^{-1} ,
α_i	Massenakkommodationskoeffizient der Substanz i .

Mit:

$$\gamma_i = \alpha_i \left(1 - \frac{N_{iS}^{\text{ev}}}{N_{iS}} \right) \quad (4.3)$$

folgt aus Gleichung (4.2):

$$F_{\text{net}}^{\text{gas}} = \frac{1}{4} \gamma_i \bar{c}_i N_{iS} \quad (4.4)$$

γ_i wird als Reaktionswahrscheinlichkeit bezeichnet und kann nach Erreichen eines stationären Zustands mit $F_{\text{net}}^{\text{gas}} = \text{const.}$ interpretiert werden als der Bruchteil der

auf das Partikel treffenden Gasmoleküle, die vom Partikel absorbiert und chemisch transformiert werden. (Schwartz 1986). Diese Größe muss in Laborexperimenten bestimmt werden. Für die Anzahl der an der Oberfläche eines Aerosolteilchens mit Radius r pro Zeiteinheit umgesetzten Moleküle des Gases i $Z_{i,\text{kin}}$ gilt:

$$Z_{i,\text{kin}} = \pi r^2 \gamma_i \bar{c}_i N_{iS} \quad (4.5)$$

Gleichung (4.5) lässt sich auf eine Population sphärischer Aerosolpartikel übertragen. Ist die Oberflächendichte S einer Aerosolverteilung bekannt, bezeichnet

$$R_{i,\text{kin}} = \frac{1}{4} \gamma_i \bar{c}_i S N_{iS} \quad (4.6)$$

die Anzahl der pro Zeit- und Gasvolumeneinheit an der Aerosoloberfläche chemisch umgesetzten Moleküle des Gases i . Die Reaktionskonstante k_i für die heterogene Transformation des Gases i ergibt sich somit zu:

$$k_i = \frac{1}{4} \gamma_i \bar{c}_i S \quad (4.7)$$

Bei der Behandlung von heterogenen Reaktionen in großskaligen Atmosphärenmodellen ergibt sich häufig das Problem, dass die lokale Konzentration N_{iS} nicht exakt bekannt ist und durch die makroskopische Gasphasenkonzentration N_{iM} approximiert werden muss. Gleichung (4.6) wird also genähert durch

$$R_{i,\text{kin}} \approx k_i N_{iM}. \quad (4.8)$$

Diese Betrachtung ist eine gute Näherung für große Knudsenzahlen. Ist die mittlere freie Weglänge jedoch klein verglichen mit der Partikelgröße, ergeben sich Abweichungen. In diesem Fall kann N_{iS} wesentlich kleiner sein als N_{iM} . Um das Partikel bildet sich ein Konzentrationsgradient, der einen diffusiven, zum Partikel gerichteten Gasfluß hervorruft. Die dann adäquate Formulierung wird im nächsten Abschnitt erläutert.

Der diffusive Fluß

Gleichung (4.8) ist nur anwendbar, wenn die Gasphasenkonzentration des zum Aerosolpartikel fließenden Gases i in der Umgebung des Partikels nur unwesentlich durch die Anwesenheit des Partikels modifiziert wird. Dies trifft für große Knudsenzahlen zu (Fuchs und Sutugin 1971).

Eine analytische Lösung für kleine Knudsenzahlen wurde von Maxwell (1877) beschrieben. Der diffusive Fluss von Gasmolekülen $Z_{i,\text{diff}}$ auf die Aerosoloberfläche eines

sich in einem unendlich ausgedehnten Gasvolumen befindlichen einzelnen sphärischen Partikels ergibt sich im stationären Zustand als:

$$Z_{i,\text{diff}} = 4\pi r D_{vi} (N_{i\infty} - N_{iS}). \quad (4.9)$$

Hierbei bedeuten:

D_{vi}	Diffusionskoeffizient der Substanz i in der Gasphase in $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$,
$N_{i\infty}$	Moleküldichte des Gases i in unendlich großer Entfernung zum Aerosolpartikel in m^{-3} ,
r	Radius des Aerosolpartikels,
$Z_{i,\text{diff}}$	Anzahl der Moleküle des Gases i pro Zeiteinheit, die auf dem Partikel mit Radius r abgelagert werden.

Im Extremfall wird die Gaskonzentration im Falle einer chemischen Umwandlung an der Partikeloberfläche oder im Partikel an der Partikeloberfläche verschwinden, d.h. $N_{iS} = 0$. Wird die Konzentration $N_{i\infty}$ mit der makroskopischen Gaskonzentration N_{iM} gleichgesetzt, folgt (Lovejoy und Hansen 1995):

$$Z_{i,\text{diff}} = 4\pi r D_{vi} N_{iM} \quad (4.10)$$

Flusskorrektur

Die Gleichungen (4.5) und (4.10) beschreiben zwei Extremfälle. In der Literatur werden verschiedene Vorgehensweisen beschrieben, wie die Formulierungen für kleine und große Knudsenzahlen gekoppelt werden können, um den Übergangsbereich zu beschreiben. Fuchs und Sutugin (1971) ermittelten ein Verfahren für die Absorption von Neutronen von einem sphärischen Schwarzkörper. Dieses Verfahren kann auf die Wechselwirkung von atmosphärischen Spurengasen mit Aerosolpartikeln übertragen werden. Nach Lovejoy und Hansen (1995) gilt für die Anzahl von Molekülen des Gases i , die pro Zeiteinheit an der Oberfläche eines sphärischen Partikels umgesetzt werden:

$$Z_i = \gamma_i \pi r^2 \bar{c}_i N_{iM} \cdot [1 + \gamma_i \beta (\text{Kn})]^{-1}, \quad (4.11)$$

$$\beta (\text{Kn}) = \frac{0,75 + 0,283 \text{Kn}}{\text{Kn} (\text{Kn} + 1)}. \quad (4.12)$$

Für $\text{Kn} \rightarrow \infty$ geht Gleichung (4.11) in Gleichung (4.5) über. Im Fall $\text{Kn} \rightarrow 0$ ergibt sich mit

$$D_{vi} \approx \frac{1}{3} \bar{c}_i \lambda_i = \frac{1}{3} \bar{c}_i r \text{Kn} \quad (4.13)$$

Gleichung (4.10) (Seinfeld 1986). λ_i ist die mittlere freie Weglänge der Moleküle des Gases i .

Aus Gleichung (4.7) für die Reaktionskonstante für die Betrachtung einer ganzen Aerosolpopulation wird somit:

$$k_i^{\text{korrr}} = k_i \cdot f_{\text{korrr}} \quad (4.14)$$

mit

$$f_{\text{korrr}} = [1 + \gamma_i \beta (\text{Kn})]^{-1}. \quad (4.15)$$

Der Korrekturfaktor f_{korrr} bewirkt, dass Gleichung (4.7) auch für kleine Knudsenzahlen angewendet werden kann. Wie im folgenden Abschnitt 4.2 gezeigt werden wird, ist im Einzelfall also, zu testen, ob für die gegebenen Verhältnisse die Korrektur f_{korrr} berücksichtigt werden muss oder vernachlässigt werden kann.

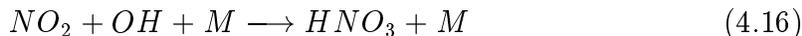
4.2 Hydrolyse von N_2O_5 an flüssigen Aerosolpartikeln

Eine der Oberflächenreaktionen, von der man einen signifikanten Einfluß auf die Gasphase vermutet, ist die heterogene Hydrolyse von N_2O_5 (Schurath 1999). Unter Hydrolyse versteht man allgemein die Zerlegung einer Substanz durch Reaktion mit Wasser (Römpp 1999). Bei der heterogenen Hydrolyse von N_2O_5 entsteht aus dieser Reaktion an der Oberfläche von flüssigen Aerosolpartikeln HNO_3 . Dies bedeutet, dass diese Reaktion in den Stickoxidhaushalt der Troposphäre eingreift. Nun ist seit langem bekannt, daß die troposphärische Chemie auf nichtlineare Weise vom Angebot der Stickoxide ($NO + NO_2 = NO_x$) abhängt (Ehhalt und Drummond 1982). Die Stickoxide kontrollieren das Angebot der Peroxiradikale HO_x und damit die Produktion von Photooxidantien wie z.B. Ozon. Es stellt sich also die Frage, wie bedeutend der Einfluss der Hydrolyse von N_2O_5 für die Vorgänge der troposphärischen Chemie ist. Dieser Frage wird im Folgenden nachgegangen.

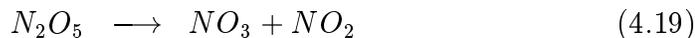
Zunächst werden die beteiligten Reaktionsmechanismen erläutert. Danach werden die Vorgehensweise der hier durchgeführten Untersuchung und abschließend die Ergebnisse dargestellt.

Der wichtigste Reaktionsweg, auf dem NO_x tagsüber aus der Atmosphäre entfernt wird, ist die Bildung von HNO_3 aus der Reaktion von NO_2 mit OH . M bezeichnet

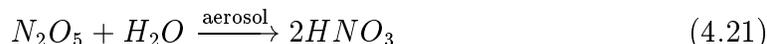
dabei einen zur Energie- und Impulserhaltung notwendigen, nicht reaktiven Stoßpartner (z.B. Stickstoff):



Während der Nachtstunden, wenn kein OH vorhanden ist, gewinnen andere Reaktionen an Bedeutung. Charakteristisch für die nächtliche Chemie ist die Entstehung von NO_3 aus der Reaktion von NO_2 und O_3 . Tagsüber liegt NO_3 nur in verschwindend geringen Konzentrationen vor, weil es sehr schnell photolysiert wird. Nachts reagiert es weiter mit NO_2 und bildet schließlich N_2O_5 . N_2O_5 unterliegt seinerseits einem thermischen Zerfall und bildet wieder NO_2 und NO_3 . Weiterhin wird NO_3 durch Reaktion mit Kohlenwasserstoffverbindungen (VOC) abgebaut.



Während die Reaktion von N_2O_5 mit Wasserdampf in der Gasphase sehr langsam abläuft, vermutet man einen beträchtlichen Verlust von N_2O_5 an der Oberfläche von flüssigen Aerosolpartikeln (Platt et al. 1984). Damit stellt die heterogene Hydrolyse von N_2O_5 einen weiteren Abbaupfad für die Stickoxide in der Atmosphäre dar, da das gebildete HNO_3 letztendlich der trockenen oder nassen Deposition unterliegt.



Die Reaktionswahrscheinlichkeit $\gamma_{N_2O_5}$ für diese Reaktion wurde für Oberflächen von verschiedenen wässrigen Lösungen mit unterschiedlichen Techniken gemessen (Mozurkevich und Calvert 1988, Van Doren et al. 1990, Robinson et al. 1997, Behnke et al. 1997, Hu und Abbatt 1997). Für die meisten Lösungen bewegt sich der Wert für $\gamma_{N_2O_5}$ in der Größenordnung von einigen 10^{-2} . Mentel et al. (1999) geben einen Wert von $\gamma_{N_2O_5} = 0,02$ an, wobei sich dieser Wert für nitrathaltige Lösungen weiter um eine Größenordnung verringert.

Die Reaktionskonstante von Reaktion (4.21) wird folgendermaßen parametrisiert und wird im Folgenden mit P1 abgekürzt:

$$k_{N_2O_5} = \frac{1}{4} \cdot \bar{c}_{N_2O_5} \cdot \gamma_{N_2O_5} \cdot S, \quad (4.22)$$

wobei $\bar{c}_{N_2O_5}$ die mittlere molekulare Geschwindigkeit von N_2O_5 und S die Oberflächendichte des Aerosols ist. Eine Korrektur nach Fuchs und Sugutin (Gl. (4.14)) wird nicht vorgenommen, da die Abschätzung zeigt, dass der Fehler bei einem $\gamma_{N_2O_5}$ von 0,02 für Partikel von einem Durchmesser der Größenordnung $d_p = 1 \mu\text{m}$ im Bereich von wenigen Prozent bleibt. Die Vernachlässigung der Korrektur stellt außerdem eine Abschätzung nach oben dar, d.h. der Effekt der Hydrolyse wird auf keinen Fall unterschätzt.

Um den Nitrategieffekt zu berücksichtigen, wird entsprechend dem Verhältnis von Nitrat zu Sulfat ein gewichtetes γ_{gew} eingeführt:

$$\gamma_{\text{gew}} = f \cdot \gamma_1 + (1 - f) \cdot \gamma_2, \quad (4.23)$$

mit $\gamma_1 = 0,02$, $\gamma_2 = 0,002$ (Mentel et al. 1999), $f = \frac{m_{\text{SO}_4^{2-}}}{m_{\text{SO}_4^{2-}} + m_{\text{NO}_3^-}}$.

$m_{\text{SO}_4^{2-}}$ und $m_{\text{NO}_3^-}$ sind hierbei die Massendichten von Sulfat und Nitrat im Aerosol. Die Parametrisierung

$$k_{N_2O_5} = \frac{1}{4} \cdot \bar{c}_{N_2O_5} \cdot \gamma_{\text{gew}} \cdot S, \quad (4.24)$$

wird mit P1* bezeichnet. Es werden im Folgenden sowohl Ergebnisse von Simulationen unter Berücksichtigung des Nitrategieffekts als auch unter Ausschluss des Nitrategieffekts diskutiert.

Da die meisten bisher existierenden Chemie-Transport-Modelle für die regionale Skala bisher nur die Umwandlungen in der Gasphase betrachteten, konnte die N_2O_5 -Hydrolyse, wenn überhaupt, nur sehr grob parametrisiert berücksichtigt werden. Basierend auf Messungen von Platt et al. (1984) schlagen Chang et al. (1987) beispielsweise folgende Parametrisierung (P2) vor:

$$k_{N_2O_5} = \left[600 \text{ min} \cdot \exp \left(- \left(\frac{RH}{28} \right)^{2.8} \right) + a \right]^{-1} \quad (4.25)$$

RH bezeichnet die relative Feuchte in %. $k_{N_2O_5}$ resultiert in der Einheit min^{-1} . Diese Parametrisierung basiert auf der Annahme, dass die relative Feuchte mit der Oberflächendichte des Aerosols korreliert ist. Chang et al. (1987) benutzen für den Parameter a einen Wert von $a = 5 \text{ min}$, was zu einem asymptotischen Wert von $k_{N_2O_5}$ von $0,2 \text{ min}^{-1}$ führt, wenn die relative Feuchte 60 % übersteigt. Die Wahl des Parameters a basiert auf dem damals aktuellen Wert für $\gamma_{N_2O_5} = 0,1$.

Dentener und Crutzen (1993) untersuchten mit einer vereinfachten Parametrisierung der globalen Verteilung der Aerosoloberfläche die Bedeutung von Reaktion (4.21) für die globale Skala. Ihre Berechnungen basieren ebenfalls auf einem Wert für $\gamma_{N_2O_5}$

von 0,1 nach Mozurkevich und Calvert (1988). Dentener und Crutzen zeigen in ihrer Studie, dass die N_2O_5 -Hydrolyse die troposphärische Chemie in der nördlichen Hemisphäre stark beeinflusst und beispielsweise zu einer Reduktion von Ozon von 20 % im Winter und 13 % im Sommer führt. Ausgehend von diesen Ergebnissen empfehlen sie die Berücksichtigung der Reaktion in regionalen Sommersmogmodellen.

Die aktuellen Messungen von Wahner et al. (1998) und Mentel et al. (1999) zeigen, dass der Wert für $\gamma_{\text{N}_2\text{O}_5}$ nach unten zu korrigieren ist. Ziel der vorliegenden Studie ist es daher, den Einfluß der Hydrolyse von N_2O_5 auf die troposphärische Chemie für den regionalen Bereich und sommerliche Bedingungen systematisch zu untersuchen. Dabei werden die aktuellen Meßwerte für $\gamma_{\text{N}_2\text{O}_5}$ berücksichtigt. Das Modellsystem KAMM/DRAIS wird dazu eingesetzt, die Verteilung von gasförmigen Spurenstoffen und Aerosolpartikeln im regionalen Bereich räumlich und zeitlich detailliert aufgelöst zu simulieren.

Die Untersuchung gliedert sich in drei Abschnitte. Um die Effekte, die rein auf die chemischen Umwandlungen zurückzuführen sind, von den Effekten durch den Transport zu trennen, werden zunächst Boxmodellrechnungen mit dem Chemie-mechanismus RADM2 durchgeführt. Daran schließen sich Simulationen mit einer eindimensionalen Modellversion von KAMM/DRAIS an, bei denen als zusätzlicher Prozeß die vertikale Diffusion hinzukommt. Hierbei wird besonders auf die Analyse der sich ergebenden Vertikalprofile verschiedener Spurengaskonzentrationen mit bzw. ohne Hydrolyse Wert gelegt. Zuletzt wird das Problem anhand einer dreidimensionalen Simulation für das Gebiet von Baden-Württemberg untersucht. Hier kommen als zusätzliche Effekte die Advektion und die räumlich inhomogene Verteilung der Emissionen hinzu.

4.2.1 Boxmodellsimulationen

Mit dem Boxmodell wurden Simulationen einer Dauer von jeweils vier Tagen durchgeführt. Die Anfangskonzentrationen der chemischen Spezies, der Tagesgang der Photolyseraten und die Emissionen entsprechen dabei dem Fall PLUME1 des Modellvergleichs von Kuhn et al. (1998). Temperatur, Feuchte und Druck werden während der Simulation konstant gehalten. Deposition und Transportprozesse werden nicht betrachtet. Die NO-Emissionen werden von Lauf zu Lauf variiert, um verschiedene Verschmutzungsgrade zu untersuchen. Die verfügbare Oberfläche des Aerosols wird bei den Boxmodellläufen fest vorgegeben. Abbildung 4.1 zeigt die Ozonmaxima des zweiten Tages für die durchgeführten Simulationen zusammen mit

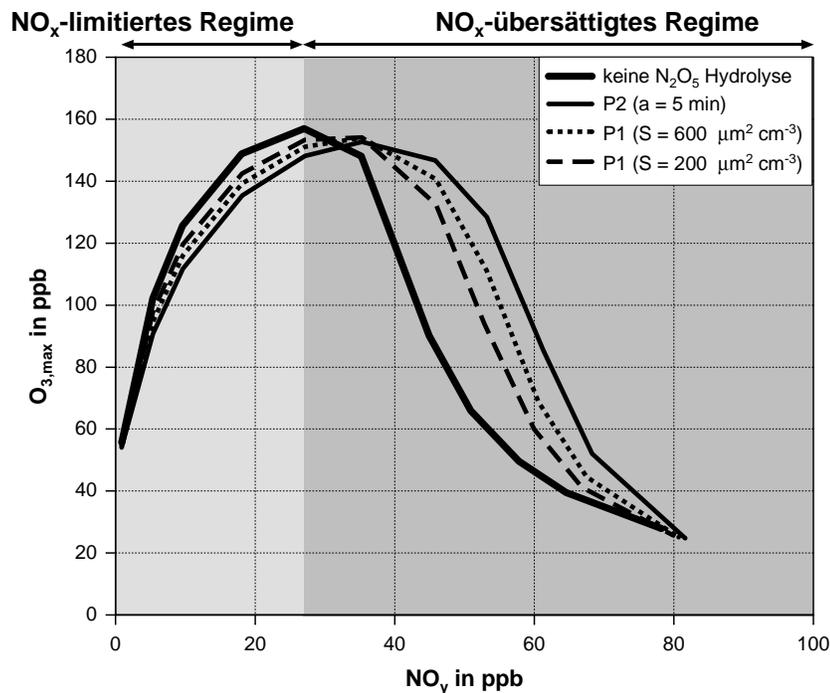


Abb. 4.1: Maximalwerte der Ozonkonzentration in Abhängigkeit von NO_y für unterschiedliche Parametrisierungen der heterogenen Hydrolyse von N_2O_5 . Die dick durchgezogene Linie zeigt die Ergebnisse bei Vernachlässigung der Hydrolyse.

den zeitgleich dazugehörenden NO_y -Werten. NO_y bezeichnet die Summe der reaktiven Stickstoffverbindungen in der Troposphäre. Ein Referenzfall bei dem der heterogene Verlust von N_2O_5 nicht stattfindet, wird mit drei Szenarien verglichen:

- Parametrisierung P2 gemäß (4.25) mit $a = 5$ min, d.h. $k_{N_2O_5} = 0,2 \text{ min}^{-1}$.
- Parametrisierung P1 gemäß (4.22), mit $S = 600 \mu\text{m}^2 \text{ cm}^{-3}$.
Dies ergibt $k_{N_2O_5} = 0,047 \text{ min}^{-1}$.
- Parametrisierung P1 gemäß (4.22), mit $S = 200 \mu\text{m}^2 \text{ cm}^{-3}$.
Dies ergibt $k_{N_2O_5} = 0,015 \text{ min}^{-1}$.

Man erkennt in allen vier Fällen, dass die Ozonkonzentration mit steigender NO -Quellstärke bis zu einem gewissen NO_y -Wert zunimmt und danach wieder abfällt. Das chemische Regime unterhalb und oberhalb dieses Übergangswerts wird NO_x -limitiert bzw. NO_x -übersättigt genannt (Vogel et al. 1999). Die Ergebnisse zeigen, dass die Sensitivität von Ozon bezüglich der Hydrolyse von N_2O_5 vom photochemischen Regime abhängt. Durch diese Reaktion wird dem System NO_x entzogen, was

im NO_x -limitierten Fall zu einer Abnahme von Ozon führt, im NO_x -übersättigten Fall zu einer Zunahme. Dies entspricht dem nichtlinearen Verhalten des NO_x - HO_x - O_3 Systems. Aus der Abbildung 4.1 wird auch ersichtlich, dass die alte Parametrisierung nach Gleichung (4.25) (Fall a) eine obere Grenze darstellt, die mit der neuen Parametrisierung nur erreicht werden kann, wenn sehr große Oberflächen zur Verfügung stehen. Insgesamt betrachtet, ist die Sensitivität im NO_x -übersättigten Regime am größten. Hier treten im Falle der Parametrisierung P1 nach Gleichung (4.22) mit der aktuellen Reaktionswahrscheinlichkeit Unterschiede bis zu 70 % auf (Fall b).

Aus den Boxmodellläufen können bezüglich der Ozonkonzentration folgende Schlussfolgerungen getroffen werden:

- Im NO_x -limitierten Fall führt die heterogene Hydrolyse von N_2O_5 zu einer Abnahme von Ozon. Die relativen Änderungen sind jedoch gering.
- Im NO_x -übersättigten Bereich verursacht die Hydrolyse von N_2O_5 eine Zunahme von Ozon, wobei die Ozonkonzentration in diesem Bereich am sensitivsten auf die Hydrolyse reagiert.
- Die für gewöhnlich verwendete Parametrisierung, die auf älteren Messdaten von $\gamma_{\text{N}_2\text{O}_5}$ basiert, überschätzt die Wirkung der Hydrolyse von N_2O_5 .

4.2.2 Eindimensionale (1D-) Simulationen

Die Boxmodellrechnungen zeigen den Einfluss der Hydrolyse, wenn ausschließlich die chemischen Prozesse berücksichtigt werden. Um den Einfluss der Reaktion jedoch möglichst realistisch zu beurteilen, müssen auch die in der Atmosphäre vorhandenen Transportprozesse in die Beurteilung einbezogen werden. Deshalb werden im nächsten Schritt Modellrechnungen mit einer eindimensionalen Version des Modellsystems KAMM/DRAIS durchgeführt. Hier tritt im Vergleich zu den Boxmodellrechnungen als zusätzlicher Prozess die turbulente vertikale Durchmischung auf. Zusätzlich zum Tagesgang variieren die Konzentrationen der Substanzen in der Gas- und Aerosolphase nun mit der Höhe.

Für die 1D-Simulationen wurde die N_2O_5 - Reaktion in das Aerosolmodul MADE implementiert, welches wiederum vollständig gekoppelt mit einer 1D-Version des Modellsystems KAMM/DRAIS betrieben wird. In vertikaler Richtung werden 45 Rechenschichten verwendet, deren Gitterweite von 17 m nahe am Erdboden bis zu

400 m am Oberrand des Modellgebiets in 12 km Höhe variiert. Die Oberflächendichte des Aerosols ist nun zeit- und höhenabhängig. Die Gesamtoberfläche des Aerosols setzt sich aus den Oberflächen des Aitken- und des Akkumulationsmodes zusammen. Der Grobpartikelmode bleibt hier außer Betracht, da der Wassergehalt dieser Partikel gering ist, was es unwahrscheinlich macht, dass die Hydrolyse von N_2O_5 stattfindet. Es werden sommerliche, wolkenlose Verhältnisse betrachtet, die relative Feuchte beträgt über 55 %. Die Emissionen der Gasphasensubstanzen haben einen Tagesgang und entsprechen den mittleren Bedingungen in Baden-Württemberg (Pregger et al. 1999). Da die Boxmodellergebnisse darauf hinweisen, dass der Einfluss der Hydrolyse vom photochemischen Regime abhängt, werden zwei Emissionsszenarien betrachtet, ein NO_x -limitierter und ein NO_x -übersättigter Fall. Für den NO_x -übersättigten Fall werden die NO -Emissionen des NO_x -limitierten Falls mit dem Faktor 7 multipliziert.

Der Ausgangsfall bezieht sich auf die Simulationen ohne Hydrolyse. Ausgehend davon wurden Simulationen mit einem konstanten $\gamma_{N_2O_5}$ ($\gamma_{N_2O_5} = 0,2$) und einem gemäß Gleichung (4.23) gewichteten $\gamma_{N_2O_5}$ durchgeführt. In allen Fällen wird der dritte Simulationstag betrachtet, bei dem die Ozonkonzentrationen typische Werte für Sommersmogwetterlagen in Mitteleuropa erreichen.

Vertikalprofile

Zuerst werden die nächtlichen Profile der Spezies untersucht, die bei der N_2O_5 -Produktion eine Rolle spielen bzw. die direkt von der heterogenen Hydrolyse von N_2O_5 betroffen sind. Die Abbildung 4.2 zeigt Vertikalprofile von NO_2 , internen Alkenen, O_3 , N_2O_5 , NO_3 , HNO_3 , der Aerosoloberflächendichte und des Nitratgehaltes im Aerosol um 3:00 MEZ für den NO_x -übersättigten Fall und für die einzelnen Behandlungen der Hydrolyse (keine Hydrolyse, P1, P1*). Zu diesem Zeitpunkt erreicht die nächtliche Grenzschicht eine Höhe von 139 m und die Residuumschicht eine Höhe von 2000 m.

NO_2 , O_3 und NO_3 werden als die Vorläufersubstanzen von N_2O_5 und HNO_3 als Produkt der heterogenen Hydrolyse von N_2O_5 gezeigt. Die internen Alkene sind Reaktionspartner von NO_3 und wurden als Repräsentanten für die Kohlenwasserstoffverbindungen ausgewählt, weil die Terpenemissionen, die während der gesamten Nacht freigesetzt werden, in diese RADM2-Klasse gruppiert werden. Die Oberflächendichte des Aerosols bestimmt die Reaktionsrate der Hydrolyse von N_2O_5 und wird deshalb ebenfalls in Abbildung 4.2 dargestellt. Das Vertikalprofil der Oberflächendichte

weist gegenüber den Profilen der Gasphasensubstanzen einen besonderen Verlauf auf. Maximale Werte werden zum dargestellten Zeitpunkt im oberen Bereich der Residuumschicht und nahe dem Erdboden erreicht. Der Grund dafür ist zunächst die Bildung von Ammoniumnitrat, die von der Verfügbarkeit von NH_3 und HNO_3 , von der Temperatur und von der relativen Feuchte abhängt. Niedrige Temperaturen und hohe relative Feuchten begünstigen die Bildung von Ammoniumnitrat. Außerdem wird die Oberfläche in diesen Schichten erhöht, weil aufgrund der hohen relativen Feuchten der Wassergehalt des Aerosols ansteigt. In der Abbildung 4.3 sind die gleichen Profile bis zur Höhe von 500 m zu sehen, um eine bessere Auflösung der nächtlichen Grenzschicht zu erhalten. Die Diskussion bezieht sich zunächst auf die Simulationen, bei denen der Nitrateffekt berücksichtigt wird.

NO_2 und interne Alkene. Da die Stickoxide und die internen Alkene nahe am Erdboden emittiert werden, befindet sich das Konzentrationsmaximum von NO_2 und der internen Alkenen ebenfalls nahe am Boden. Die Konzentrationen beider Substanzen nehmen oberhalb des Maximums mit der Höhe ab, wobei die Abnahme bei den internen Alkenen schneller erfolgt als bei NO_2 , da NO_2 im Gegensatz zu den internen Alkenen auch chemisch produziert wird.

Ozon. Während der Nacht wird Ozon innerhalb einer relativ flachen Schicht von 150 m abgebaut. Die verminderte vertikale Durchmischung, die Reaktion von Ozon mit frisch emittiertem NO und die Deposition von Ozon an der Erdoberfläche führt zu einem starken vertikalen Gradienten. Innerhalb der Residuumschicht existieren noch hohe Ozonkonzentrationen vom Tag zuvor.

N_2O_5 und NO_3 . Die maximale Konzentration von NO_3 tritt 139 m über Grund, am Oberrand der nächtlichen Grenzschicht, auf. Maximale Konzentrationen von N_2O_5 finden sich dagegen in etwa 50 m Höhe. Darüber nimmt N_2O_5 sehr schnell ab und behält ab einer Höhe von 200 m in der gesamten Residuumschicht nahezu konstante Werte bei. Demgegenüber verläuft die Abnahme der NO_3 -Konzentration langsam mit der Höhe. Um dieses Verhalten zu erklären, müssen die Beiträge der Reaktionen, die an der $\text{N}_2\text{O}_5 - \text{NO}_3$ -Chemie beteiligt sind, quantifiziert werden. Zu diesem Zweck werden in Abbildung 4.4 die Vertikalprofile von (a) NO_3 , von (b) der chemischen Produktion von NO_3 durch die Reaktion von O_3 mit NO_2 (Reaktion (4.17)), (c) vom Verlust von NO_3 durch Reaktion mit VOC, (d) von der chemischen

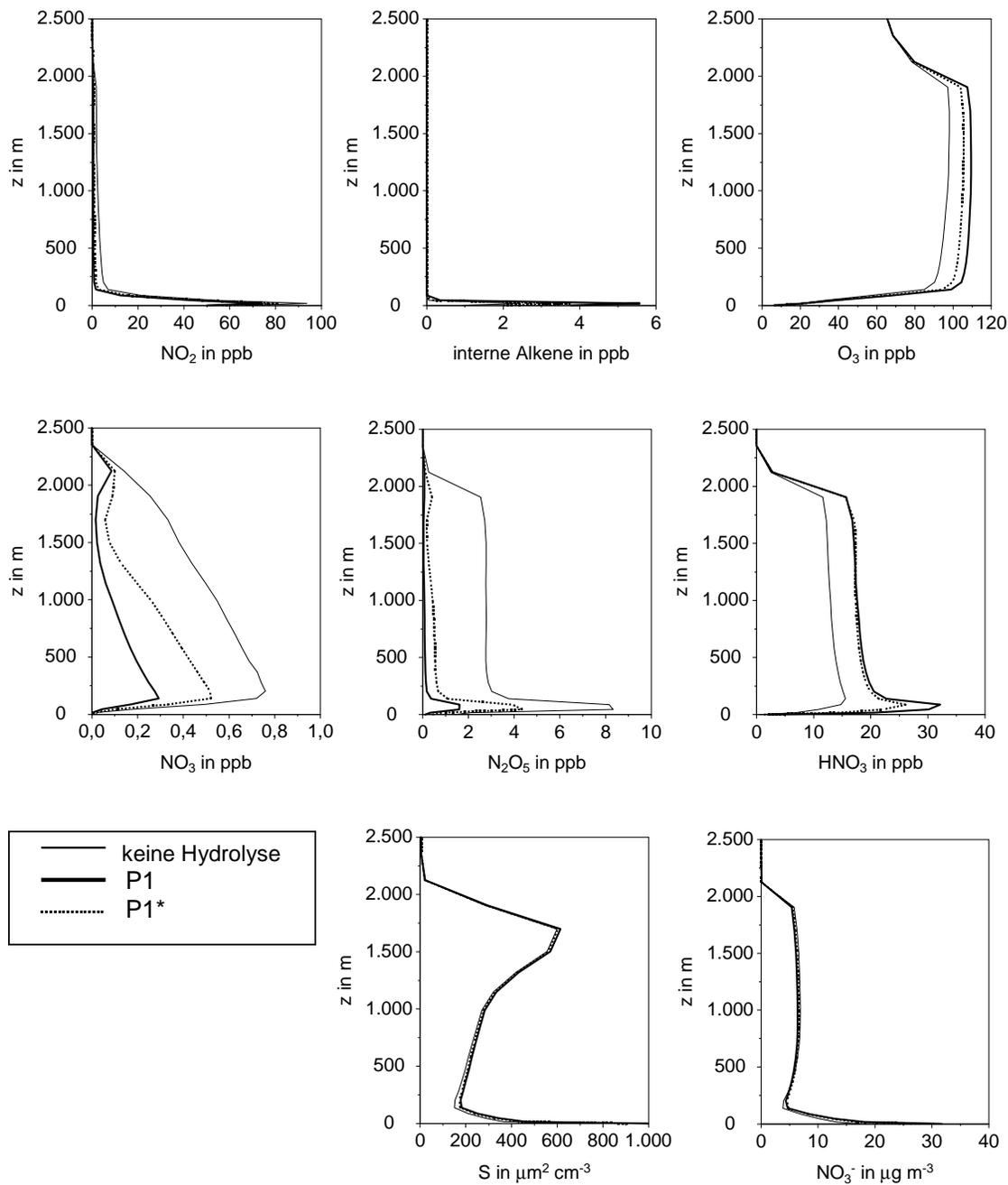


Abb. 4.2: Vertikalprofile von NO_2 , internen Alkenen, O_3 , NO_3 , N_2O_5 , HNO_3 , der Aerosoloberflächendichte S und NO_3^- für verschiedene Parametrisierungen der heterogenen Hydrolyse, NO_x -übersättigter Fall, Zeitpunkt: 3. Simulationstag, 3:00 MEZ.

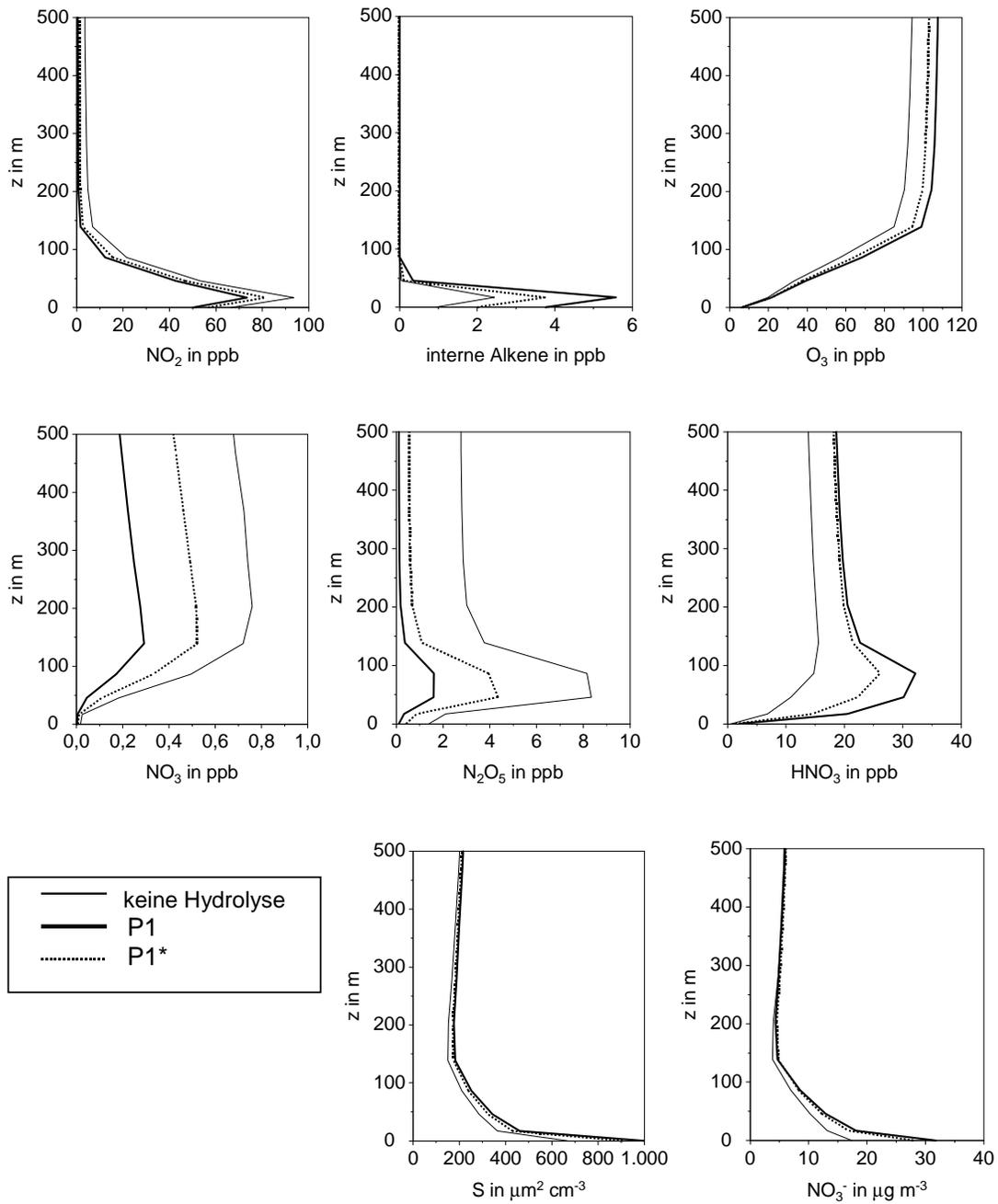


Abb. 4.3: Wie Abb. 4.2, aber für das Höhenintervall 0 – 500 m.

Produktion von NO_3 aufgrund der Reaktionen (4.18) und (4.19) und (e) der Reaktionsrate der heterogenen Hydrolyse dargestellt. Der Verlust von NO_3 durch die Reaktionen (4.18) und (4.19) (d.h. negative Werte in Abb. 4.4d) bedeutet eine entsprechende Produktion von N_2O_5 . Die Abbildungen 4.4a – 4.4e zeigen jeweils Profile um 21:00, 00:00 und 3:00 MEZ.

Man erkennt, dass die Produktion von NO_3 sofort nach Sonnenuntergang beginnt. Hier treten auch die Maximalwerte der Nettoproduktion von NO_3 auf. Die höchsten Werte der NO_3 -Konzentration werden jedoch erst gegen Mitternacht erreicht, wenn die Nettoproduktion schon wieder langsam abnimmt. Das NO_3 , das in den Morgenstunden oberhalb der nächtlichen Grenzschicht auftritt, wurde demnach schon vor Mitternacht produziert.

Innerhalb der nächtlichen Grenzschicht sind folgende Verhältnisse anzutreffen: Obwohl die NO_3 -Produktion durch Reaktion (4.17) in der nächtlichen Grenzschicht sehr effektiv ist, führt der Abbau von NO_3 durch VOC und durch NO_2 zu einer relativ niedrigen Nettoproduktionsrate, die während der Nacht weiter abnimmt. Die Überlagerung von Produktion und Verlust führt schließlich dazu, dass sich um 3:00 MEZ ein Maximum der NO_3 -Konzentration in einer Höhe von 139 m einstellt. Im weiteren Verlauf der Nacht wird die Produktion von NO_3 nahe der Erdoberfläche weiter verlangsamt, weil Ozon durch die Reaktion mit NO verbraucht und außerdem deponiert wurde und deshalb nicht mehr als Vorläufersubstanz von NO_3 zur Verfügung steht. Das auffällige Maximum von NO_3 am Oberrand der nächtlichen Grenzschicht steht in guter Übereinstimmung mit Messungen von v. Friedeburg et al. (2001), die Messungen von Vertikalprofilen von NO_3 bei Heidelberg durchführten.

Das Profil von N_2O_5 wird durch den Nettoeffekt der Raten der Reaktionen (4.18) und (4.19), sowie durch die Rate der heterogenen Hydrolyse (Reaktion (4.21)) bestimmt. Die Abbildung 4.3 zeigt ein scharfes Maximum der N_2O_5 -Konzentration in der Höhe von 50 m, das im wesentlichen durch die gleichzeitige Verfügbarkeit von NO_2 und NO_3 bestimmt wird.

HNO_3 . Ebenso wie NO_3 nimmt auch HNO_3 langsamer mit der Höhe ab als N_2O_5 . Im Gegensatz zu NO_3 und N_2O_5 ist HNO_3 jedoch eine Substanz, die hauptsächlich tagsüber gebildet wird. In der Residuumschicht ist deshalb HNO_3 vom Vortag vorhanden. Zusätzlich wird HNO_3 auch während der Nacht durch die Reaktion von NO_3 mit VOC und durch die Reaktion von NO_3 und HO_2 aufgebaut. Die Profile mit Hydrolyse geben zusätzlich den Gewinn von HNO_3 durch den heterogenen Verlust von N_2O_5 wieder.

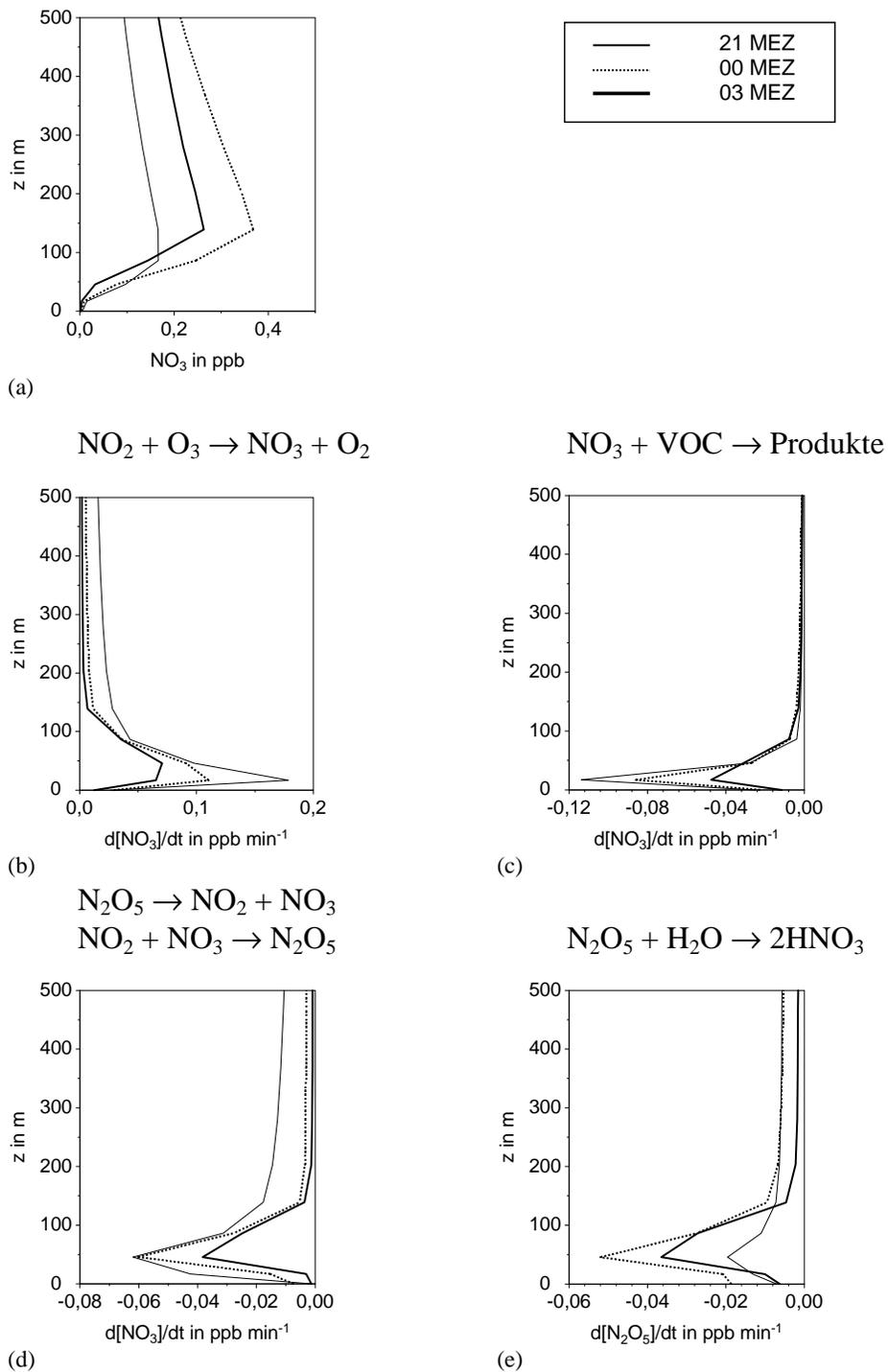


Abb. 4.4: Vertikalprofile für NO_3 und für die Reaktionsraten ausgewählter Reaktionen zu verschiedenen Zeitpunkten, NO_x -übersättigter Fall.

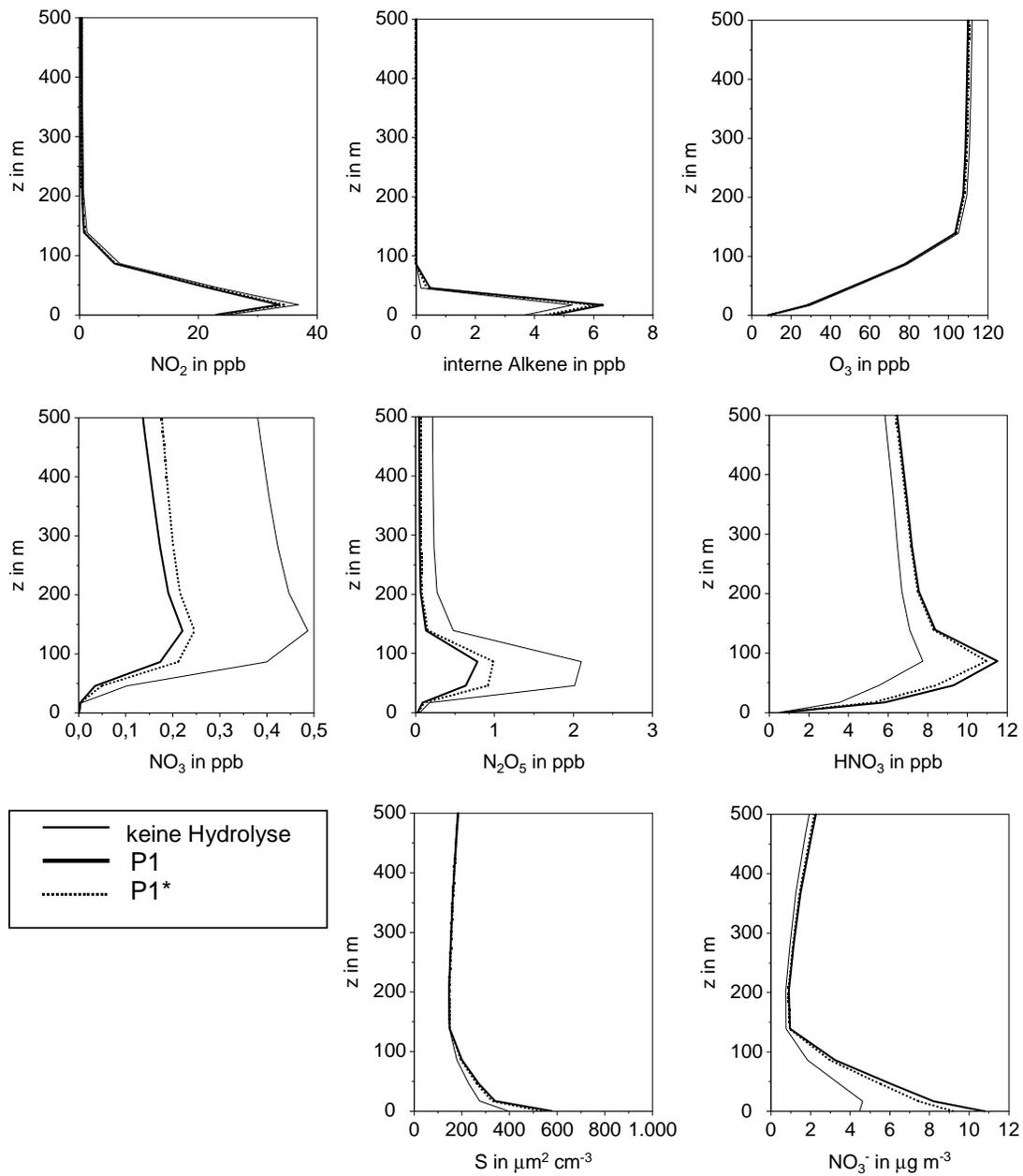


Abb. 4.5: Wie Abb. 4.3, aber für den NO_x -limitierten Fall.

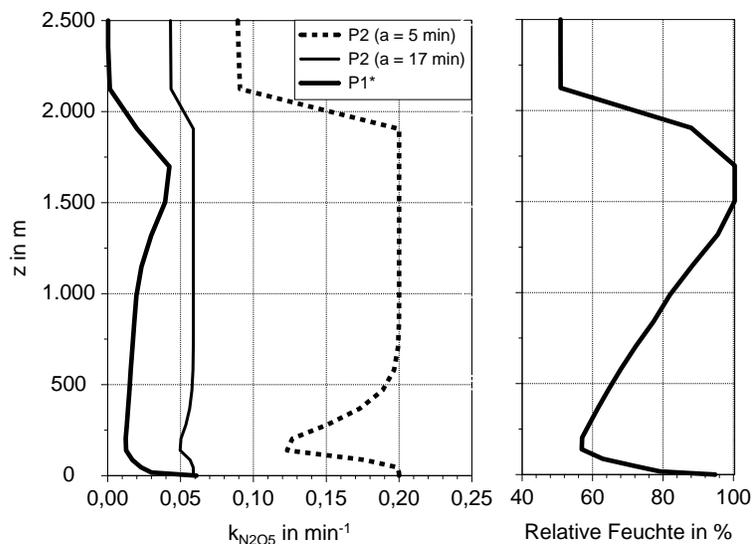


Abb. 4.6: Vertikalprofile der Reaktionskonstanten $k_{N_2O_5}$ der Reaktion (4.21) für die Parametrisierungen nach Gleichung (4.24) (P1*) und nach Gleichung (4.25) (P2) mit $a = 5$ min bzw. $a = 17$ min (links) und Vertikalprofil der relativen Feuchte (rechts), Zeitpunkt: 3. Simulationstag, 3:00 MEZ.

Der Vergleich vom NO_x -limitierten Fall (Abb. 4.5) und NO_x -übersättigten Fall (Abb. 4.3) ergibt, dass die Konzentrationen aller in Abbildung 4.3 gezeigter Substanzen mit Ausnahme von Ozon bedeutend höhere Werte annehmen als im NO_x -limitierten Fall, da die Stickoxide in größerer Menge verfügbar sind. Dies wirkt sich auch auf die Aerosolphase aus, da sich im NO_x -übersättigten Fall mehr Nitrat und Wasser im Aerosol ansammelt und sich damit auch eine größere Aerosoloberflächendichte ergibt.

Um zu überprüfen, inwieweit die Parametrisierungen nach Gleichung (4.24) (P1*) und nach Gleichung (4.25) (P2) übereinstimmen, werden in der Abbildung 4.6 die Vertikalprofile der Reaktionskonstanten $k_{N_2O_5}$ für die beiden Parametrisierungen gegenübergestellt. Bezüglich der Parametrisierung nach P2 sind die Profile für die Parameter $a = 5$ min und $a = 17$ min dargestellt. Das auffällige Minimum in den Profilen für die Parametrisierung P2 ist auf das Vertikalprofil der relativen Feuchte (Abb. 4.6), die in diesem Fall ja der entscheidende Parameter ist, zurückzuführen. Es wird deutlich, dass für den vorliegenden Fall die ursprüngliche Parametrisierung nach Gleichung (4.25) mit $a = 5$ min stark von der Parametrisierung nach Gleichung (4.24) abweicht, was zwangsläufig ebenfalls zu Abweichungen in den Stoffumsätzen führen muss. Zwar kann versucht werden, durch die Wahl des Parameters a eine Anpassung der Profile zu erzielen; der Wert des Parameters a wird jedoch von Fall

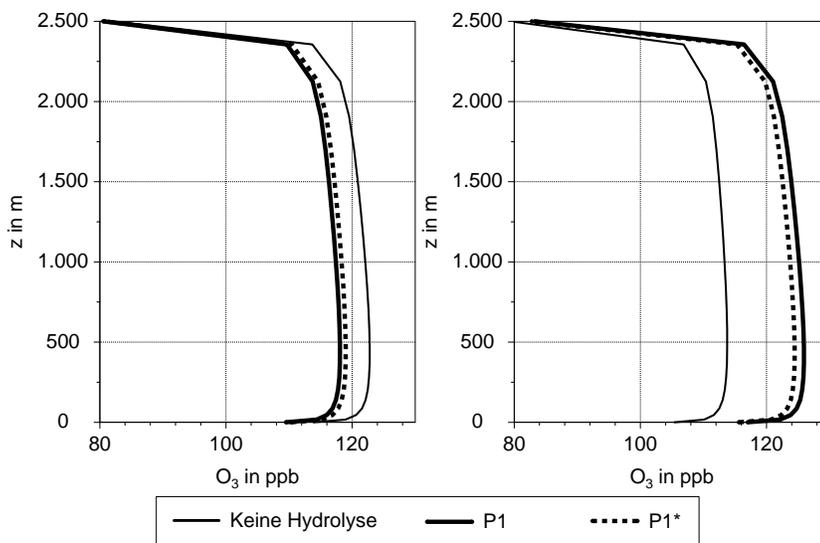


Abb. 4.7: Vertikalprofile von Ozon für die verschiedenen Parametrisierungen der heterogenen Hydrolyse von N_2O_5 , NO_x -limitierter Fall (links) und NO_x -übersättigter Fall (rechts), 14:00 MEZ.

zu Fall variieren, so dass kein universeller Wert angegeben werden kann. Es kann daher nicht erwartet werden, dass die Parametrisierung nach Gleichung (4.25) zu einer adäquaten Beschreibung der Spurenstoffkonzentrationen führt.

Die Ergebnisse für die Ozonprofile am Nachmittag, die in Abbildung 4.7 zu sehen sind, stimmen qualitativ mit den Ergebnissen der Boxmodellrechnungen überein. Auch bei den 1D-Simulationen zeigt sich also die Abhängigkeit der Sensitivität der Ozonkonzentration bezüglich der N_2O_5 -Hydrolyse vom photochemischen Regime. Insgesamt sind die Differenzen der Ozonkonzentration im NO_x -übersättigten Bereich größer als im NO_x -limitierten Bereich. Jedoch sind Konzentrationsunterschiede generell schwächer ausgeprägt als bei den Boxmodellsimulationen.

Es lassen sich somit folgende Schlussfolgerungen bezüglich des Einflusses der heterogenen Hydrolyse von N_2O_5 treffen:

Wie erwartet, zeigt sich bei N_2O_5 , NO_3 und NO_2 eine Reduktion der Konzentrationen, wenn die Hydrolyse berücksichtigt wird, während HNO_3 , die Aerosoloberfläche und der Nitratgehalt des Aerosols zunehmen. Der Vergleich der einzelnen Profile mit und ohne Hydrolyse ergibt:

- Die Oberflächendichte des Aerosols und der Nitratgehalt erreichen in der nächtlichen Grenzschicht erheblich höhere Werte, wenn die Hydrolyse von N_2O_5 berücksichtigt wird. Die Zunahme beträgt bei der Oberflächendichte ungefähr

35 %, beim Nitratgehalt 60 %.

- Große Differenzen ergeben sich in allen Höhen bei HNO_3 (etwa 30 %).
- Der Einfluss auf N_2O_5 ist in beiden Regimen innerhalb der Grenzschicht beträchtlich. Mit Hydrolyse ergibt sich etwa 50 % weniger N_2O_5 .
- Ebenso wird die Konzentration von NO_3 entscheidend durch die Hydrolyse modifiziert. Mit Hydrolyse wird die NO_3 -Konzentration um etwa 30 % vermindert. Dies ist für die nächtliche Chemie und den Abbau der VOC von besonderer Bedeutung.
- Demgegenüber – und im Vergleich zu den Boxmodellrechnungen – zeigt die Ozonkonzentration nur eine geringe Sensitivität. Dies ist dadurch erklärbar, dass wegen der Variabilität in der Vertikalen und dem Tagesgang das Angebot an Aerosoloberfläche und N_2O_5 räumlich und zeitlich nicht optimal zusammentreffen. Die Effizienz der Reaktion ist also bei den eindimensionalen Simulationen gegenüber den Boxmodellrechnungen stark reduziert.
- Der Vergleich der Rechnungen mit und ohne Nitrategie zeigt, dass die Differenzen im NO_x -limitierten Bereich klein sind, wenn der Nitrategie vernachlässigt wird. Im NO_x -übersättigten Regime werden bei NO_3 , N_2O_5 und HNO_3 große Differenzen erreicht.

Obwohl die Auswirkungen der Hydrolyse von N_2O_5 auf Ozon, einem Produkt der Photochemie, nur klein sind, zeigt sich, dass diese Reaktion für andere Substanzen und vor allem für die nächtliche Chemie durchaus von Bedeutung ist. Die Konzentrationen von HNO_3 werden modifiziert und damit der Nitratgehalt des Aerosols. Ein großer Effekt ist bei den Konzentrationen von NO_3 zu verzeichnen, was sich wiederum auf die Radikalchemie in der Nacht auswirkt. Dies ist besonders für den Abbau der biogenen VOC wichtig, da sie im Gegensatz zu den anthropogenen VOC während der ganzen Nacht emittiert werden können.

4.2.3 Dreidimensionale (3D-) Simulationen

Im nächsten Schritt wird der Einfluß der Hydrolyse von N_2O_5 anhand von dreidimensionalen Simulationen untersucht. Damit wird auch der horizontale Transport und die räumliche Variation der Emissionen mitberücksichtigt. Das ausgewählte Modellgebiet umfasst Südwestdeutschland und angrenzende Regionen in Frankreich und

der Schweiz. Es deckt ein Gebiet von $248 \times 248 \text{ km}^2$ ab. Der Vorteil bei der Wahl dieses Modellgebiets liegt darin, dass detaillierte Informationen bezüglich der Eingabedaten, wie der Emissionsdaten (Pregger et al. 1999) und der Landnutzungsdaten (Parlow et al. 1995), vorliegen. Die Geländehöhe variiert von 110 m im Rheintal bis zu 1500 m im südlichen Schwarzwald und in den Vogesen. Die horizontale Maschenweite beträgt $4 \times 4 \text{ km}^2$. Die vertikale Maschenweite schwankt zwischen 20 m in Bodennähe und einigen 100 m am Oberrand des Modellgebiets, welches in 8 km Höhe liegt.

Die Abbildungen 4.8 und 4.9 zeigen die Verteilungen der Emissionen von SO_2 , NO_x , NH_3 und der Gesamtsumme der VOC (biogen und anthropogen) um 8:00 MEZ (Pregger et al. 1999). Die Werte beziehen sich dabei auf eine Fläche von $4 \times 4 \text{ km}^2$. Während die Emissionen von SO_2 und NO_x die Lage der Ballungsgebiete und der Verkehrswege widerspiegeln, liegen hohe NH_3 -Emissionen in den ländlichen Regionen des Modellgebiets vor. Es wird eine sommerliche Wetterlage mit einer östlichen Anströmung betrachtet. Die Windgeschwindigkeit des geostrophischen Windes beträgt 5 m s^{-1} . Das Windfeld in Bodennähe wird stark von der Orografie und den daraus resultierenden Sekundärzirkulationen an den Gebirgshängen beeinflusst. Besonders macht sich der kanalisierende Effekt des Rheintals bemerkbar (Abb. 4.10). Dieses Phänomen wurde bei dem Experiment MESOKLIP Vogel et al. (1987) untersucht und bei Adrian (1994) theoretisch behandelt.

Die solare Einstrahlung und die Photolyseraten sind für den 3. Juli berechnet. Die Maximaltemperatur im Rheintal erreicht ungefähr $28 \text{ }^\circ\text{C}$. Die relative Feuchte in der untersten Modellschicht variiert zwischen 60 % und 90 % in der Nacht und zwischen 40 % und 60 % am Tag. Es werden die Ergebnisse von zwei Modellrechnungen verglichen. Den Basisfall stellt die Simulation dar, bei der keine Hydrolyse von N_2O_5 stattfindet. Damit verglichen wird eine Rechnung, bei der die Hydrolyse mit Nitratreffekt berücksichtigt ist. Analog zu Kapitel 4.2.2 werden zuerst die Horizontalverteilungen einiger ausgewählter Spezies um 3:00 MEZ dargestellt. Dabei wird jeweils die Höhe ausgewählt, bei der die maximalen Konzentrationen auftreten. Eine Diskussion der Verteilungen anderer Spezies, insbesondere derer in der Aerosolphase, folgt in Kapitel 5.3.

Die Abbildung 4.11 zeigt die Horizontalverteilung von N_2O_5 und die Verteilung der Oberflächendichte des Aerosols für ca. 150 m über Grund für den Basisfall. Die Konzentrationen von N_2O_5 variieren zwischen 0,15 ppb in ländlichen Regionen und 2,6 ppb zwischen Mannheim und Saarbrücken. Die Oberflächendichte des Aerosols variiert in dieser Schicht zwischen $190 \mu\text{m}^2 \text{ cm}^{-3}$ und $380 \mu\text{m}^2 \text{ cm}^{-3}$. Die höchsten

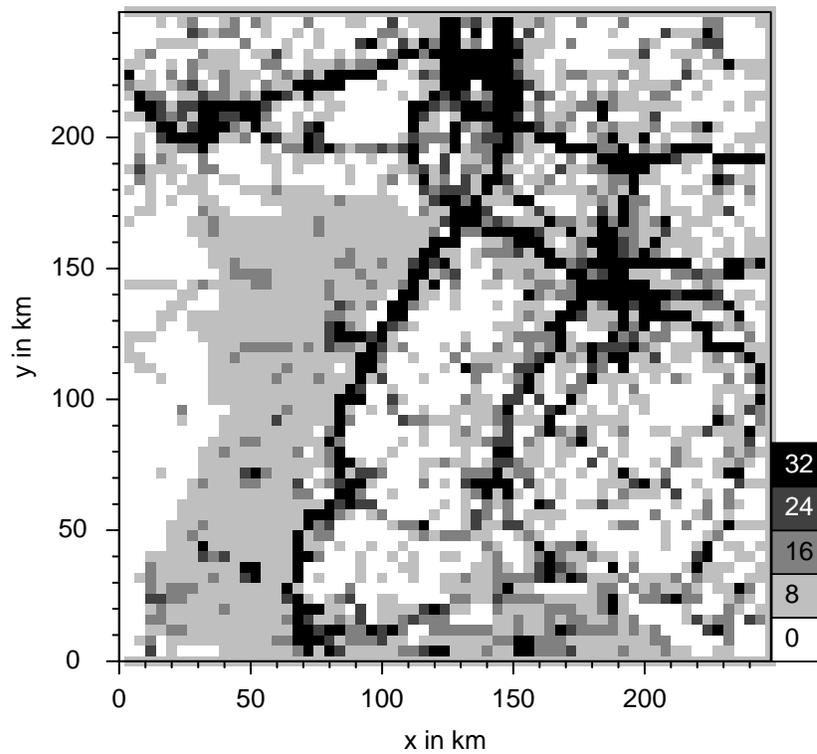
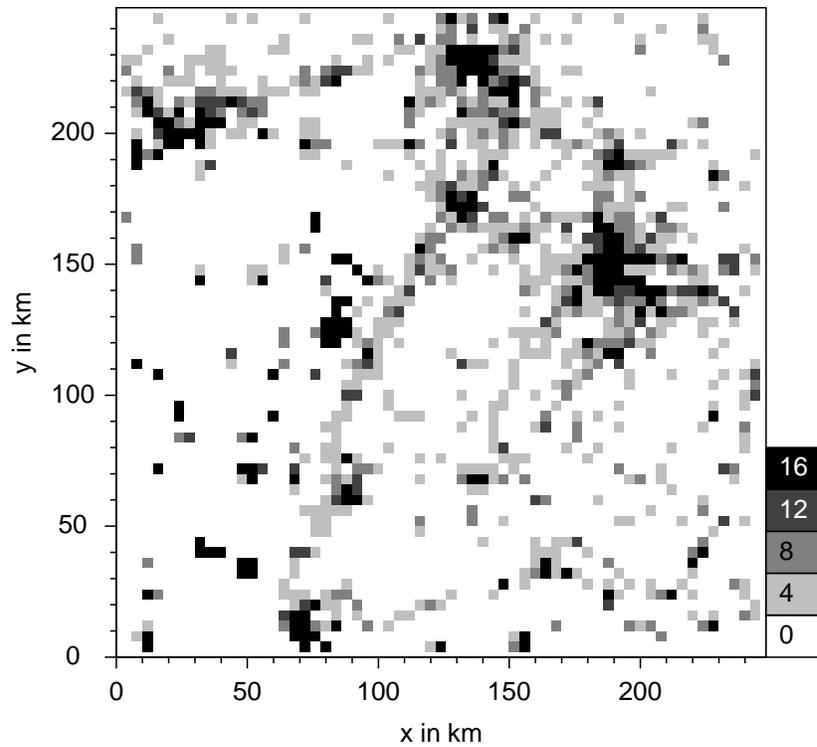


Abb. 4.8: Emissionen von SO₂ (oben) und NO_x (unten) in kg h⁻¹, 8:00 MEZ (Pregger et al. 1999).

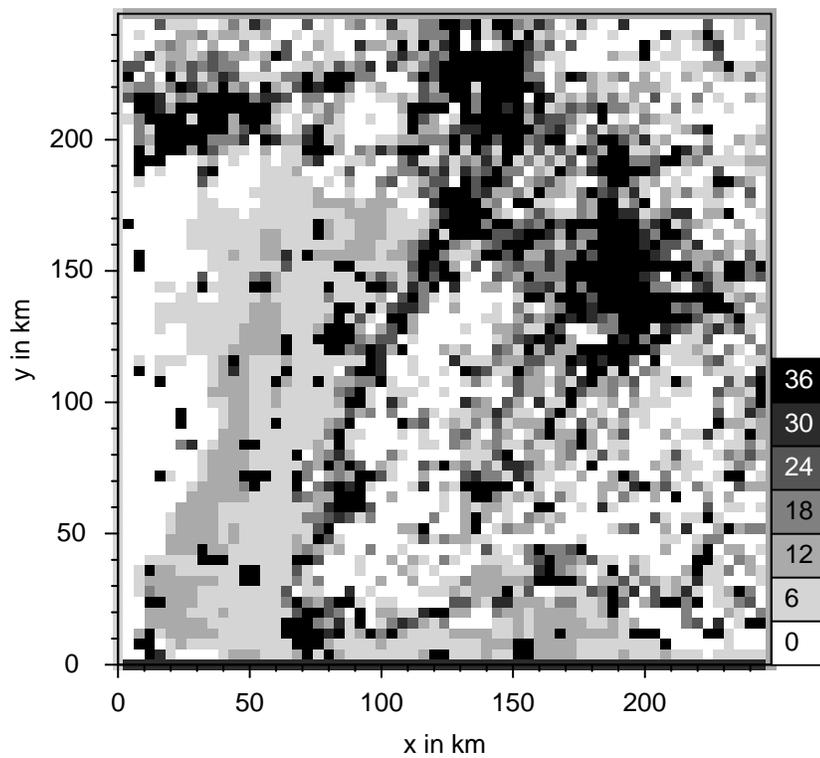
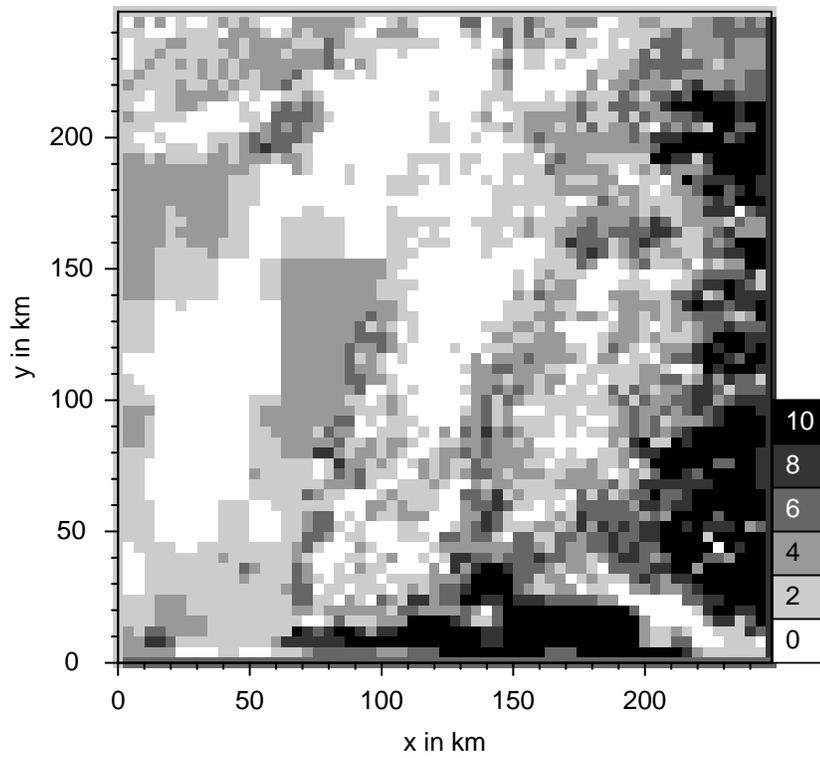


Abb. 4.9: Emissionen von NH_3 (oben) und VOC (unten) in $kg\ h^{-1}$, 8:00 MEZ (Pregger et al. 1999).

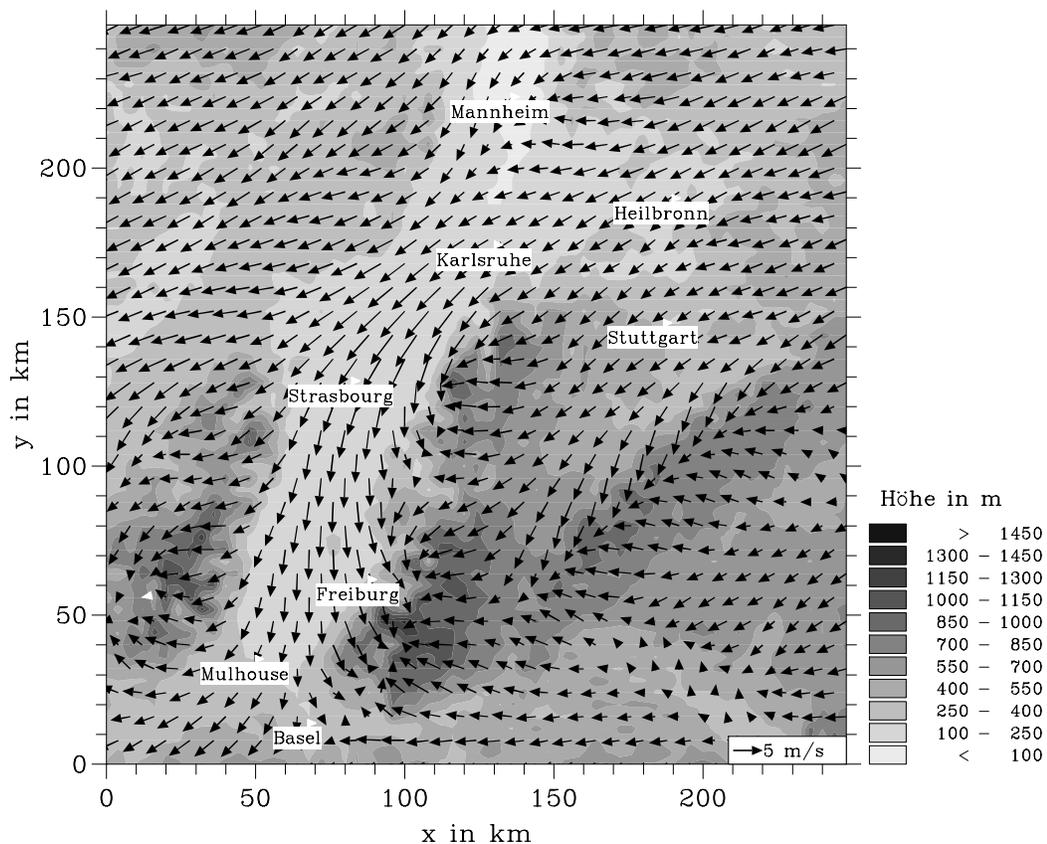


Abb. 4.10: Horizontalverteilung des Windfelds, 20 m über Grund, 14:00 MEZ.

Werte treten im südwestlichen Teil des Modellgebiets auf, wo höhere Ammoniumnitratwerte vorzufinden sind. Der Vergleich der Strukturen der N_2O_5 -Verteilung und der Verteilung der Oberflächendichte zeigt ähnlich wie bei den eindimensionalen Simulationen, dass die Maximalwerte beider Größen nicht unbedingt räumlich zusammenfallen müssen.

Die Horizontalverteilung der Konzentrationen von NO_3 in 350 m über Grund und die Differenz der Konzentrationen zwischen Basisfall und dem Fall mit Berücksichtigung der Hydrolyse ist in der Abbildung 4.12 dargestellt. Die Verteilung von NO_3 zeigt ähnliche räumliche Strukturen wie die von N_2O_5 . Es werden im Basisfall zwischen Mannheim und Saarbrücken Maximalwerte der NO_3 -Konzentration von 0,5 ppb erreicht. Aus dem Horizontalschnitt der Differenzen in Abbildung 4.12 (unten) geht hervor, dass die Konzentrationen von NO_3 durch die Berücksichtigung der Hydrolyse stark abnehmen. Die Differenzen sind offensichtlich in solchen Gebieten am höchsten,

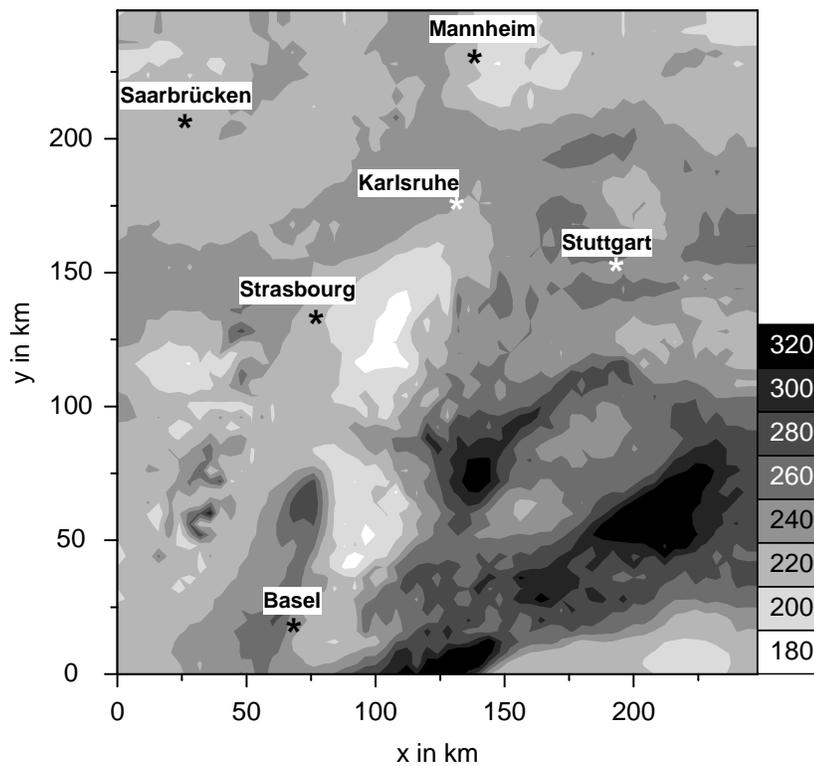
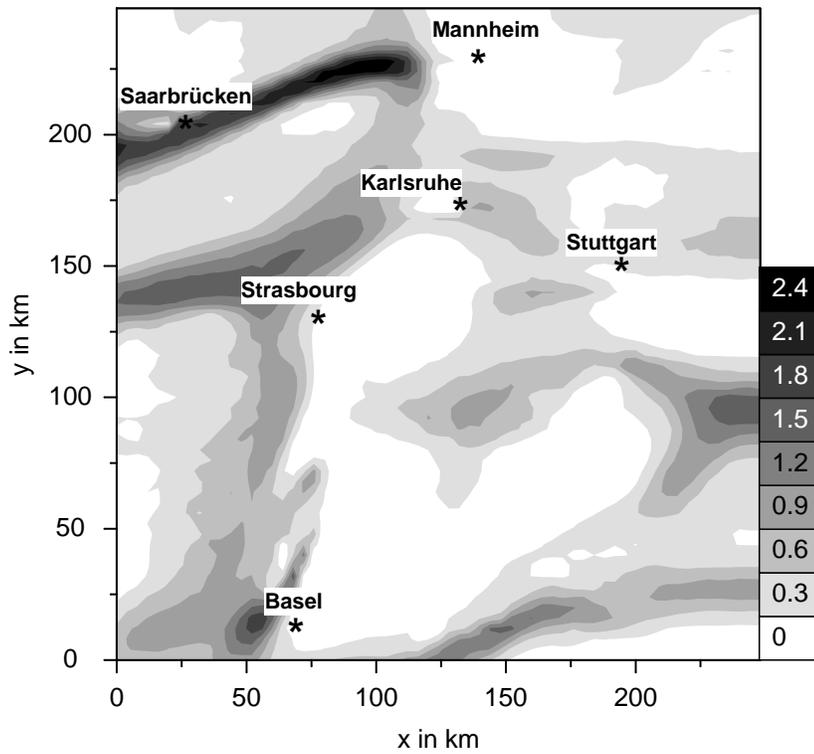


Abb. 4.11: Horizontalverteilung von N_2O_5 in ppb (oben) und der Oberflächendichte des Aerosols in $\mu m^2 cm^{-3}$ (unten), 150 m über Grund, 3:00 MEZ.

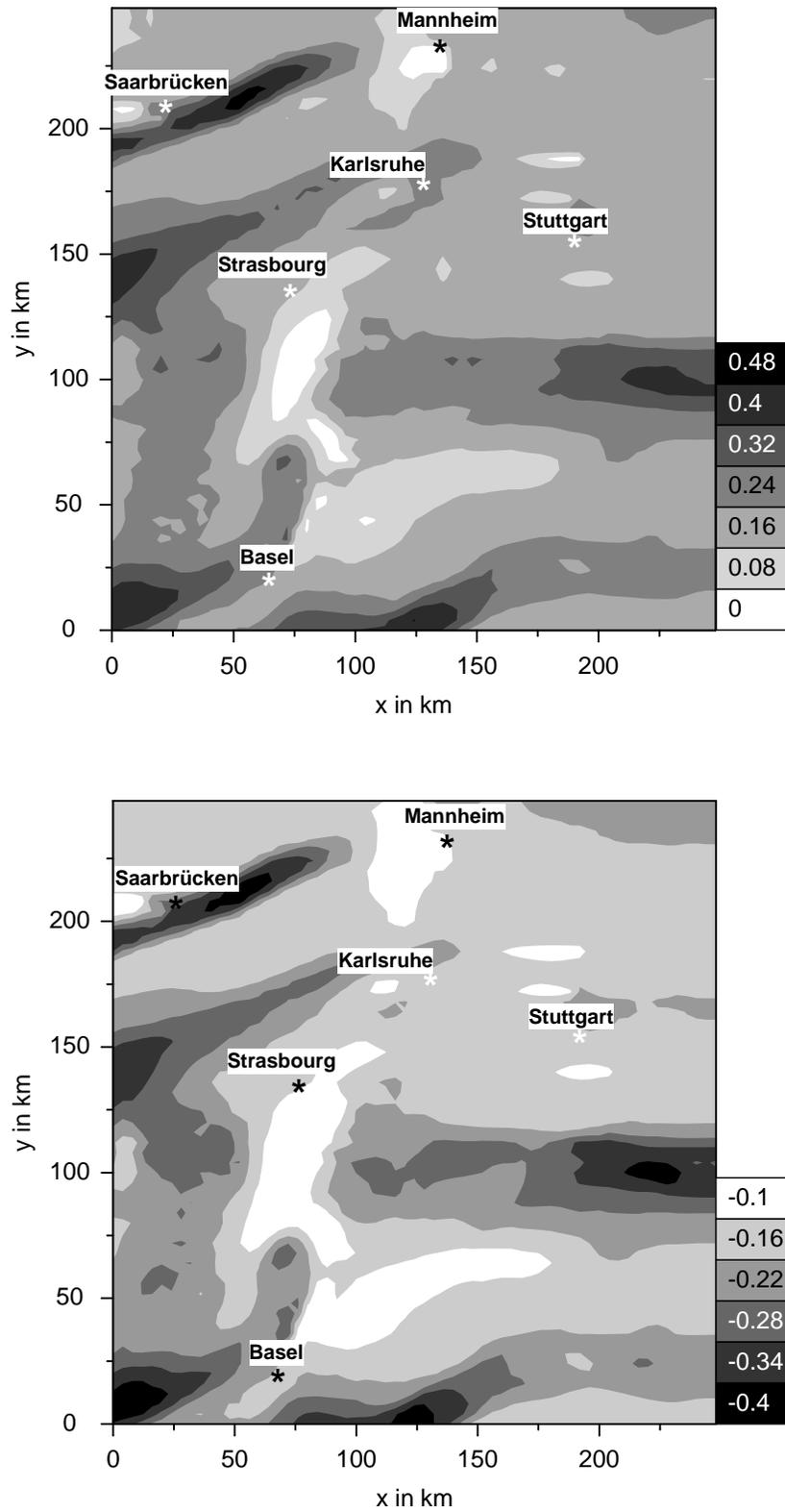


Abb. 4.12: Horizontalverteilung von NO_3 in ppb (oben) und ΔNO_3 (mit Hydrolyse - Basisfall) in ppb (unten), 350 m über Grund, 3:00 MEZ.

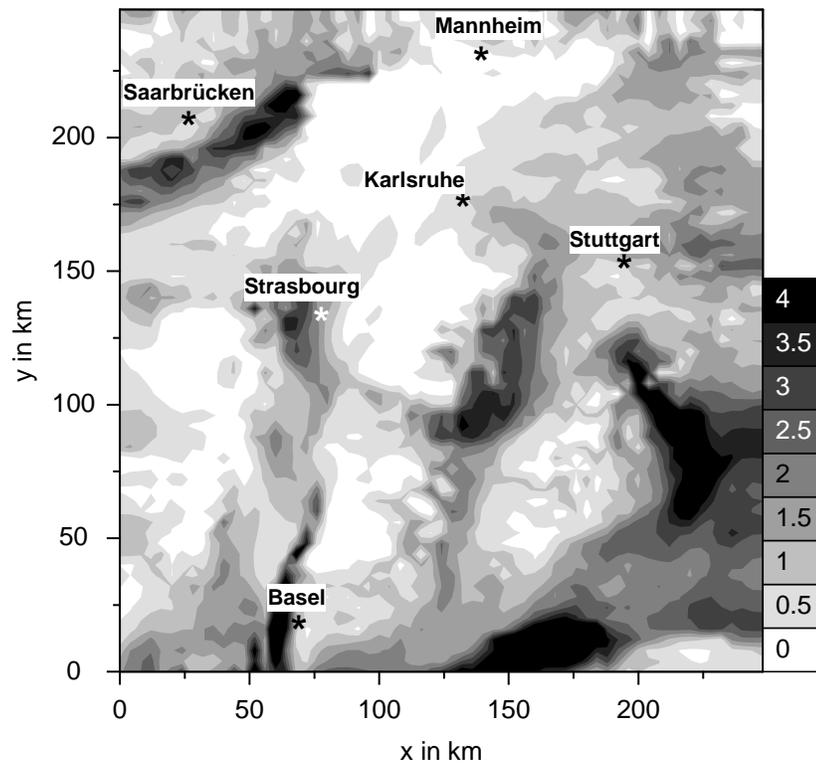
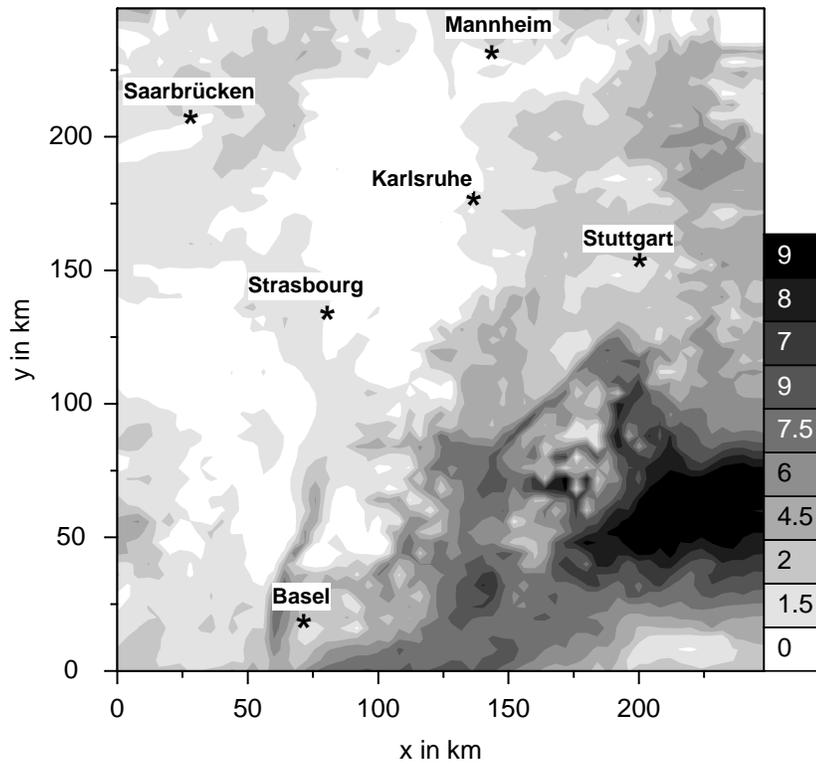


Abb. 4.13: Horizontalverteilung von NO_3^- in $\mu g m^{-3}$ (oben) und ΔNO_3^- in $\mu g m^{-3}$ (unten), 20 m über Grund, 3:00 MEZ.

in denen die NO_3 -Konzentration selbst hohe Werte erreicht. Durchschnittlich werden durch die Berücksichtigung der Hydrolyse im Modellgebiet die NO_3 -Konzentrationen um 70 % reduziert. Da NO_3 eine wichtige Rolle bei der nächtlichen Chemie spielt (Geyer et al. 2001), die vergleichbar mit der des OH-Radikals am Tage ist, zeigt dies die Wichtigkeit einer adäquaten Behandlung der heterogenen Hydrolyse.

Die Abbildung 4.13 zeigt die Horizontalverteilung des Nitratgehaltes des Aerosols in einer Höhe von 20 m über Grund. Hier treten Konzentrationen von $0,6 \mu\text{g m}^{-3}$ im westlichen Teil des Modellgebiet und $10,5 \mu\text{g m}^{-3}$ im östlichen Teil auf. Große Unterschiede ergeben sich, wenn die Hydrolyse mit berücksichtigt wird. Bezogen auf den Basisfall betragen die prozentualen Unterschiede bis zu 200 % in Gebieten, in denen der Nitratgehalt im Basisfall gering ist, wie z.B. in der Region um Saarbrücken (Abb. 4.13 unten). Auch dieses Beispiel zeigt, dass es wichtig ist, die Hydrolyse so genau wie möglich zu behandeln, um eine möglichst vollständige Beschreibung der Spurenstoffe zu erzielen.

Als letztes soll der Effekt der Hydrolyse für die Ozonkonzentration am Nachmittag des dritten Simulationstags untersucht werden. Die Abbildung 4.14 zeigt die Horizontalverteilung von Ozon im Basisfall und die dazugehörigen Differenzen, wenn die Hydrolyse berücksichtigt wird. Dabei wird die Schicht in 20 m über Grund und der Zeitpunkt 14:00 MEZ betrachtet. Die Ozonkonzentration erreicht Maximalwerte um 120 ppb. Bei Berücksichtigung der Hydrolyse von N_2O_5 wird die Ozonkonzentration im gesamten Modellgebiet reduziert, maximal um 5,6 ppb, in weiten Teilen des Modellgebiets jedoch nur um ca. 2 ppb. Es erscheint überraschend, dass kein Vorzeichenwechsel in den Differenzen zu beobachten ist, obwohl bei den Boxmodellrechnungen und bei den eindimensionalen Simulationen eine Abhängigkeit vom photochemischen Regime zu verzeichnen war. Auch bei der vorliegenden dreidimensionalen Situation liegen NO_x -limitierte neben NO_x -übersättigten Gebieten vor. Allerdings befindet sich der größere Teil des Modellgebiets im NO_x -limitierten Regime. Während des Tages wird ständig Luft aus den umliegenden, NO_x -limitierten Gebieten in die räumlich begrenzten NO_x -übersättigten Gebieten advehiert. Ein Vorzeichenwechsel im Differenzenfeld ist also deshalb nicht zu beobachten, weil horizontale Transportprozesse die Prozesse, die durch die reine Chemie bedingt sind, überlagern. Dies zeigt, dass für eine möglichst realistische Einschätzung des Effekts der Hydrolyse von N_2O_5 nicht nur die chemischen Prozesse betrachtet werden dürfen, sondern ebenso der Transport der Spurenstoffe beachtet werden muss.

Insgesamt lassen die Ergebnisse dieser Untersuchung darauf schließen, dass die heterogene Hydrolyse von N_2O_5 weniger für die Simulation von Ozon bei Sommersmog-

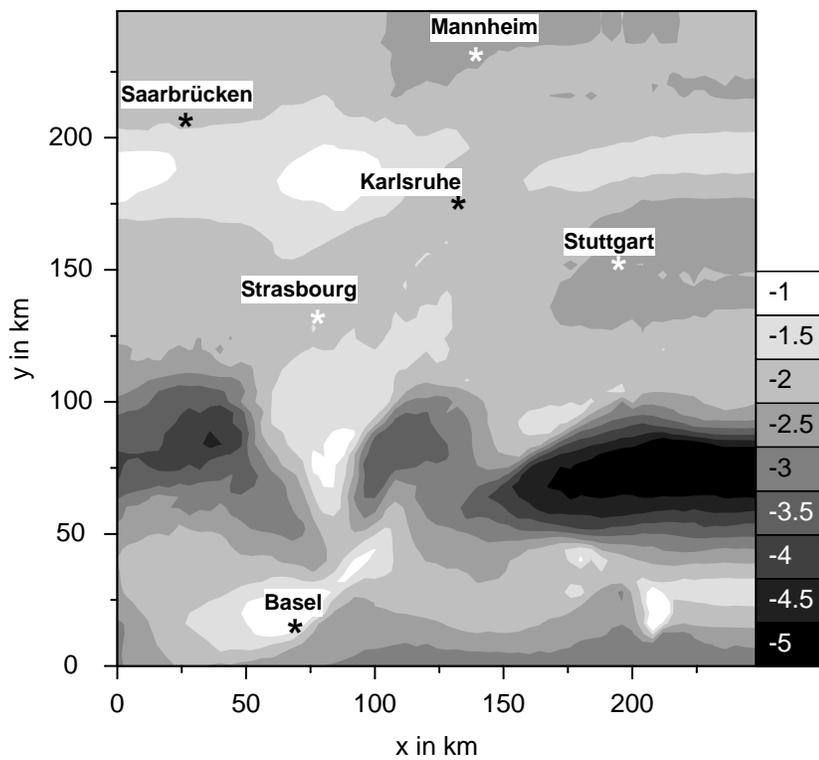
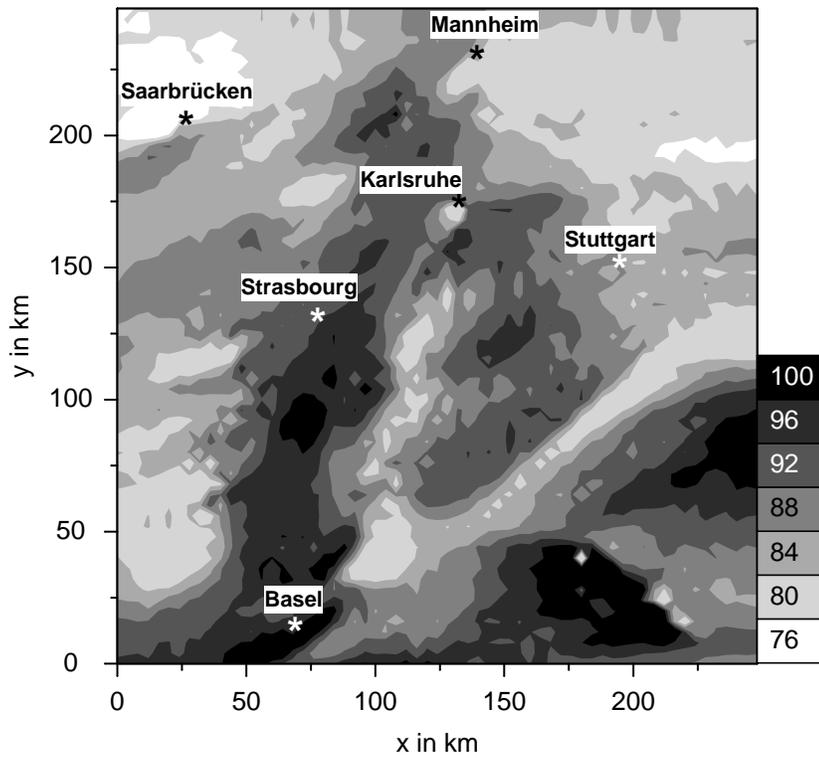


Abb. 4.14: Horizontalverteilung von O_3 in ppb (oben) und ΔO_3 in ppb (unten), 20 m über Grund, 14:00 MEZ.

situationen, sondern vielmehr für die Beschreibung von Substanzen, die für die nächtliche Chemie eine Rolle spielen, wie NO_3 , sowie für HNO_3 und den Nitratgehalt des Aerosols von Bedeutung ist. Dafür ist es notwendig, den zeitlichen und räumlichen Verlauf der heterogenen Hydrolyse von N_2O_5 möglichst genau zu erfassen. Dies ist durch die Parametrisierung P1* nach Gleichung (4.22), die explizit von der Aerosoloberfläche abhängt, weitaus besser gewährleistet als durch die Parametrisierung P2 nach (4.25).

5 Behandlung von Ruß

Zahlreiche atmosphärische Prozesse werden durch die Anwesenheit von Aerosolpartikeln modifiziert. Hierbei spielen die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Partikel eine entscheidende Rolle. Von zentraler Bedeutung ist die chemische Zusammensetzung der Partikelmasse. Sulfat und andere anorganische Ionen stellen einen Großteil der gesamten Aerosolmasse dar, der verbleibende wesentliche Teil besteht aus kohlenstoffhaltigen Spezies, wobei ein nicht zu vernachlässigender Anteil der Partikelmasse immer noch unbekannt ist. Kohlenstoff kann als organischer Kohlenstoff oder als elementarer Kohlenstoff („Ruß“) vorliegen. Beide Bezeichnungen repräsentieren komplexe Stoffgruppen. Bei organischen Kohlenstoffverbindungen handelt es sich um eine Vielfalt von Substanzen, bei der ein Großteil noch nicht identifiziert ist. Selbst elementarer Kohlenstoff enthält zahlreiche funktionale Gruppen (Akhter et al. 1985), wie z.B. Alkohol-, Phenol-, Carbonyl- und Carboxylgruppen. Das wichtigste Kriterium zur Unterscheidung von elementarem und organischem Kohlenstoff ist der relative Kohlenstoffgehalt. Im atmosphärischen Aerosol ist in der Hauptsache elementarer Kohlenstoff für die Absorption von sichtbarem Licht verantwortlich (Horvath 1995*b*). Dies ist für die Klimawirksamkeit des Aerosols von Bedeutung, da die bloße Streuung des Sonnenlichts eine Abkühlung der Atmosphäre, die Absorption der solaren Strahlung durch Ruß jedoch eine Erwärmung bewirkt (Graßl 1999). Die Größenordnung dieser Effekte hängt – unter anderem – von der Größe der Aerosolpartikel ab, und die Absorption durch Ruß kann verstärkt werden, wenn die Rußteilchen in nichtabsorbierenden Teilchen eingebettet sind. Auf dieses Verhalten wird in Kapitel 6 eingegangen.

Die Quelle für Ruß ist die unvollständige Verbrennung von kohlenstoffhaltigem Material. Außer der natürlichen Verbrennung von Biomasse sind damit alle Quellen für Ruß anthropogen. Während die Verbrennung von Biomasse in den Tropen und auf der Südhemisphäre die dominante Quelle ist (Cooke und Wilson 1996, Hansen et al. 1988), spielt die Verbrennung von fossilen Brennstoffen in Städten besonders auf der Nordhalbkugel die wichtigere Rolle. Eine Studie von Hamilton und Mansfield (1991) zeigt darüber hinaus, dass in vielen europäischen Städten über 90 % des elementaren Kohlenstoffs den Verkehrsemissionen zuzuschreiben ist. Besonders Diesel-

fahrzeuge gelten als Rußemittenten (Watson et al. 1994). Das Konzentrationsniveau von Ruß bewegt sich um einige hundert Nanogramm pro Kubikmeter in Reinluftgebieten (Hansen et al. 1988, Heintzenberg 1988) bis zu mehreren Mikrogramm pro Kubikmetern in städtischen Regionen (Wolff et al. 1981, Brémond et al. 1989).

Da Ruß in der Atmosphäre nicht chemisch abgebaut wird, sind seine einzigen Senken die trockene und die nasse Deposition. Die Größenverteilung der Rußpartikel hat ihr Maximum im Akkumulationsbereich, daher sind die Depositionsgeschwindigkeiten für trockene Deposition klein (Ogren et al. 1984). Rußpartikel können damit hohe Lebensdauern erreichen und dementsprechend weit transportiert werden. Während Messungen zeigen, dass frisch emittierte Dieselrußpartikel hydrophob sind und damit als Wolkenkondensationskerne nur schlecht geeignet sind, geht aus Feldstudien hervor, dass sich die hygroskopischen Eigenschaften von Rußpartikeln durch einen Alterungsprozess ändern (Weingartner et al. 1997) und den Ruß in eine interne Mischung überführen können (Hughes et al. 2000). Dieser Alterungsprozess ist in vielfacher Hinsicht von Bedeutung:

Die hygroskopischen Eigenschaften der Partikel bestimmen ihr Größenwachstum, wenn sie hohen relativen Feuchten ausgesetzt sind. Dies wirkt sich unmittelbar auf die optischen Eigenschaften des Aerosols aus. Hänel (1976) und später auch Pilinis et al. (1995) zeigen, dass die optischen Eigenschaften extrem von der Wasseraufnahme abhängen. Eine weitere Modifikation der optischen Eigenschaften ergibt sich, wenn Rußpartikel mit einer Hülle aus löslichen Substanzen umgeben werden. Dadurch erhöht sich die Absorption bezogen auf die Rußmasse (Fuller et al. 1999). Dieser Prozess hat eine Abnahme der Wolkenalbedo zur Folge. Andererseits ist auch eine Zunahme der Wolkenalbedo denkbar, indem gealterte Rußpartikel ebenfalls als Wolkenkondensationskeime wirksam werden können und damit das Spektrum der Wolkentropfen zu kleineren Durchmessern verschoben wird. Der tatsächlich eintretende Effekt hängt vom Einzelfall ab. Beide Prozesse beeinflussen den Energiehaushalt der Atmosphäre sowie die Sichtweite. Außerdem sind die hygroskopischen Eigenschaften von Partikeln wichtig für ihr chemisches Verhalten bei Oberflächenreaktionen und bestimmen letztendlich die Lebensdauer der Partikel (Dlugi 1989).

Mit dem Alterungsprozess ändert sich auch die Morphologie der Rußpartikel (Colbeck et al. 1990). Frische Rußpartikel weisen eine fraktale Struktur auf. Werden die Rußpartikel Kondensationsprozessen ausgesetzt, kollabieren die fraktalen Strukturen, und die fraktale Dimension nimmt zu (Ramachandran und Reist 1995).

Mehrere Mechanismen sind denkbar, die zu einem Alterungsprozess der Rußpartikel führen können. Eine Möglichkeit stellt die Koagulation dar. Sie überführt das

ursprünglich extern gemischte Aerosol in eine interne Mischung. Der Ruß liegt dann zusammen mit verschiedenen Salzen wie z.B. Ammoniumsulfat im selben Partikel vor. Ebenso kann Kondensation von gasförmigen, hydrophilen Substanzen auf der Rußoberfläche die Hygroskopizität der Rußpartikel ändern (Weingartner et al. 1997). Eine weitere Möglichkeit sind photochemische Reaktionen an der Oberfläche der Rußpartikel (Kotzick und Nießner 1999).

Es existieren mehrere Studien, die den Mischungsprozess von Ruß und löslichem Aerosol bzw. dessen Auswirkungen auf die optischen Eigenschaften und die Hygroskopizität untersuchen. Stroem et al. (1992) berechnen mit einem sektionalen Modell die Entwicklung des Mischungsvorgangs von löslichen und unlöslichen Partikeln aufgrund von Brownscher Koagulation und vergleichen ihre Ergebnisse mit Messungen von Okada (1985). Fassi-Fihri et al. (1997) untersuchen das Altern von Rußpartikeln in einer Abluftfahne durch Koagulation ebenfalls mittels eines sektionalen Modells. Russel und Seinfeld (1998) entwickelten ein detailliertes Modell, das externe und interne Mischungen von Partikeln mit den Prozessen Koagulation, Kondensation, Deposition, Aktivierung und Nukleation behandelt. Es wird im Rahmen eines Lagrange-Modells auf Messergebnisse des Monterey Area Ship Track Experiment im Jahr 1994 angewendet.

Auch in globalen Modellen wird versucht, mit verschiedenen Ansätzen den Alterungsprozess zu berücksichtigen, da hierdurch eine realistischere Beschreibung des globalen Strahlungsantriebs durch Aerosolpartikel zu erwarten ist. Ein einfacher Ansatz zur Parametrisierung ist die Beschreibung mit einer festen Umwandlungsrate (Cooke und Wilson 1996). In der Arbeit von Seland und Iversen (1999) wird im Gegensatz dazu zum ersten Mal im Rahmen eines globalen Modells die Umwandlung nicht mit einer festen Umwandlungsrate, sondern als Folge von Koagulationsprozessen beschrieben.

Die komplette Beschreibung der Prozesse der Koagulation und Kondensation sind im GATOR-GCMM Modellsystem von Jacobson (2001*b*) berücksichtigt. Auch Jacobson (2001*b*) untersucht den Strahlungsantrieb auf globaler Skala durch Rußpartikel.

Im Folgenden wird ausgeführt, wie das Aerosolmodul MADE um die Substanz Ruß erweitert wird. Um das troposphärische Aerosol in der regionalen Skala möglichst gut zu beschreiben, wird dabei darauf Wert gelegt, die Information über den Mischungszustand von Ruß mitzuführen und den Alterungsprozess von Ruß zu parametrisieren. Basierend auf Simulationen mit dem so erweiterten Modellsystem, wird anschließend eine Methode zur Bestimmung der Sichtweite vorgestellt und die Auswirkung des Aerosols auf die Strahlung untersucht.

5.1 Erweiterung des Modells um die Substanz Ruß

Im Rahmen des Aerosolmoduls MADE erfordert die Einführung der zusätzlichen Spezies Ruß und die Berücksichtigung des Alterungsprozesses von Ruß die Verwendung von drei zusätzlichen Moden. Ziel der Modellerweiterung ist es, die Information über den Mischungsstatus von Ruß mitzuführen, um die realen Verhältnisse möglichst genau wiederzugeben. Die gesamte Größenverteilung des feinen Aerosols wird jetzt also durch insgesamt fünf Unterverteilungen repräsentiert. Der Grobpartikelmode wird im Folgenden nicht betrachtet. Die beiden schon vorhandenen Moden i und j bleiben den rußfreien Partikeln vorbehalten und werden im Folgenden mit i_f und j_f bezeichnet. Ein zusätzlicher Mode s wird eingeführt, der die reinen Rußpartikel repräsentiert. Diese drei Moden sollen durch Koagulation miteinander wechselwirken können. Durch Koagulation von Rußpartikeln des Modes s mit Partikeln aus den Moden i_f und j_f bilden sich also Mischpartikel, die sowohl Ruß als auch die löslichen Bestandteile der Moden i_f und j_f enthalten. Für diese Mischpartikel werden zwei weitere Moden i_c und j_c definiert, deren Partikel wiederum mit den Partikeln der vorher genannten Moden koagulieren können. Abbildung 5.1 stellt skizzenhaft die nun vorhandenen Teilchensorten dar. Tabelle 5.1 führt die Zusammensetzung der einzelnen Moden des erweiterten Modells auf, wobei auf den Grobpartikelmode an dieser Stelle verzichtet wird.

Koagulation von Ruß mit Partikeln aus den Moden i_f , j_f , i_c und j_c stellt damit eine Möglichkeit dar, wie Ruß in die interne Mischung überführt werden kann. Tabelle 5.2 zeigt, wie die neuentstandenen Partikel den einzelnen Moden zugeordnet werden. Im wesentlichen wird die Konvention von MADE beibehalten, bei der durch intermoda-

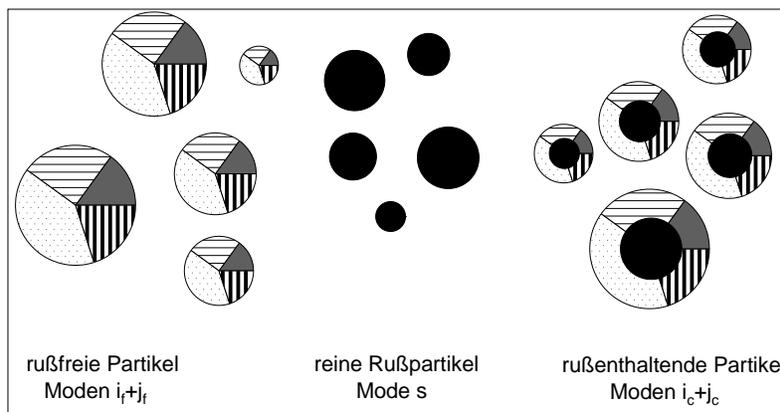


Abb. 5.1: Die im erweiterten Modell MADE vorgesehenen Partikelsorten

Tabelle 5.1: Übersicht der chemischen Zusammensetzung der verschiedenen Moden des erweiterten Modells MADE.

Mode	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	Wasser	Ruß
i_f	×	×	×	×	
j_f	×	×	×	×	
i_c	×	×	×	×	×
j_c	×	×	×	×	×
s					×

Tabelle 5.2: Zuordnung der durch die Koagulation neuentstandenen Partikel zu den verschiedenen Moden nach der Berechnung der Koagulation. Die fettgedruckten Bezeichnungen beziehen sich auf die jeweiligen Moden, zu denen die Partikel vor der Koagulation zugeordnet sind.

	i_f	j_f	i_c	j_c	s
i_f	i _f	j _f	i _c	j _c	i _c
j_f		j _f	j _c	j _c	j _c
i_c			i _c	j _c	i _c
j_c				j _c	j _c
s					s

le Koagulation das neuentstandene Teilchen dem Mode mit dem größeren Median-durchmesser zugerechnet wird. Die neuentstehenden Teilchen bei der Koagulation von rußfreien und rußhaltigen Partikeln bzw. Rußpartikeln bedeuten einen Gewinn für die rußhaltigen Moden. Da die Wechselwirkungen zwischen allen fünf Moden berücksichtigt werden müssen, ist die Berechnung von 15 Koagulationskoeffizienten notwendig.

Als weiterer Prozess trägt die Kondensation von Sulfat auf den Rußpartikeln zu dem Übergang des Ruß in die interne Mischung bei. Die Kondensation von H₂SO₄ auf den Rußpartikeln abhängig von der Größenverteilung folgt analog zu der bei Ackermann et al. (1998) beschriebenen und in Kapitel 3.2.3 dargestellten Behandlung. Die kondensierende Sulfatmasse wird nicht mehr nur auf zwei Moden, sondern auf fünf Moden verteilt. Wenn die Massendichte von Sulfat im externen Rußmode s eine definierte Schranke ϵ überschreitet, wird das dritte und das nullte Moment

der Rußverteilung den gemischten Moden i_c und j_c zugeordnet. Dafür werden die Durchmesser $d_{\epsilon,3}$, $d_{\epsilon,0}$ berechnet, bei der das dritte Moment bzw. die Anzahldichte des Modes i_c gleich der des Modes j_c ist. Über Gleichung (5.1) lässt sich bestimmen, welcher Anteil des nullten und des dritten Moments der Rußverteilung oberhalb und unterhalb der entsprechenden Durchmesser $d_{\epsilon,3}$ und $d_{\epsilon,0}$ liegt. Der Anteil $f(d_p)$ der Lognormalverteilung unterhalb eines beliebigen Durchmessers d_p lässt sich berechnen durch (Seinfeld 1986):

$$f(d_p) = \frac{1}{2} \left(1 + \operatorname{erf} \left(\frac{\ln(d_p/d_{pg})}{\sqrt{2} \ln(\sigma_g)} \right) \right) \quad (5.1)$$

Dabei bezeichnet $\operatorname{erf}(x)$ die Gauß'sche Verteilungsfunktion. Der Anteil unterhalb des Durchmessers $d_{\epsilon,3}$ bzw. $d_{\epsilon,0}$ wird dem Mode i_c zugerechnet, der Anteil oberhalb entsprechend dem Mode j_c .

Als Schranke wird, einer Abschätzung gemäß Weingartner et al. (1997) entsprechend, $\epsilon = 5\%$ definiert. Die Ergebnisse ihrer Messungen zeigen, dass hydrophobe Rußteilchen ihre hygroskopischen Eigenschaften erst ändern, wenn eine bestimmte Mindestmasse von löslichen Substanzen auf den Rußpartikeln vorhanden ist. Die Alterung von Ruß durch photochemische Prozesse wird im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter berücksichtigt.

Die Bilanzgleichungen für das nullte Moment und die Massendichten lauten für das erweiterte Modellsystem wie folgt (Die Terme, die in Gleichung (3.22) und (3.25) den Transport beschreiben, werden an dieser Stelle nicht aufgeführt.):

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} M_{0,i_f} = & -Ca_{0,i_f i_f} - Ca_{0,i_f j_f} - Ca_{0,i_f i_c} \\ & - Ca_{0,i_f j_c} - Ca_{0,i_f s} + Nu_0 \end{aligned} \quad (5.2a)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} M_{0,j_f} = -Ca_{0,j_f j_f} - Ca_{0,j_f i_c} - Ca_{0,j_f j_c} - Ca_{0,j_f s} \quad (5.2b)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} M_{0,i_c} = -Ca_{0,i_c i_c} - Ca_{0,i_c j_c} - Ca_{0,i_c j_f} + Ca_{0,i_f s} \quad (5.2c)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} M_{0,j_c} = -Ca_{0,j_c j_c} + Ca_{0,j_f i_c} + Ca_{0,j_f s} \quad (5.2d)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} M_{0,s} = -Ca_{0,ss} - Ca_{0,i_f s} - Ca_{0,j_f s} - Ca_{0,i_c s} - Ca_{0,j_c s} \quad (5.2e)$$

Bei den Massendichten muss in den Moden i_c und j_c außer der Massendichte von Sulfat auch die eingemischte Massendichte von Ruß m_{s,i_c} und m_{s,j_c} prognostisch behandelt werden. Wie in Gleichung (3.28) schon eingeführt, bezeichnet der Ausdruck $Ca_{3,ab}$ die Transferrate des dritten Moments vom Mode a in den Mode b durch

Koagulation der Partikel in den Moden a und b. Gleichung (3.30) zeigt, wie diese Transferrate in eine Rate für den Massentransfer umgerechnet wird. Unter Benutzung dieser Notation lassen sich die Gleichungen für die Massendichten von Sulfat und Ruß folgendermaßen schreiben:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} m_{\text{sulf},i_f} = & - (\text{Ca}_{3,i_f j_f} + \text{Ca}_{3,i_f j_c} + \text{Ca}_{3,i_f i_c} + \text{Ca}_{3,i_f s}) \frac{m_{\text{sulf},i_f}}{M_{3,i_f}} \\ & + \text{Co}_{m,i_f} + \text{Nu}_m \end{aligned} \quad (5.3a)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} m_{\text{sulf},j_f} = & - (\text{Ca}_{3,j_f j_c} + \text{Ca}_{3,j_f i_c} + \text{Ca}_{3,j_f s}) \frac{m_{\text{sulf},j_f}}{M_{3,j_f}} \\ & + \text{Ca}_{3,i_f j_f} \frac{m_{\text{sulf},i_f}}{M_{3,i_f}} + \text{Co}_{m,j_f} \end{aligned} \quad (5.3b)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} m_{\text{sulf},i_c} = & (\text{Ca}_{3,i_f i_c} + \text{Ca}_{3,i_f s}) \frac{m_{\text{sulf},i_f}}{M_{3,i_f}} - (\text{Ca}_{3,i_c j_c} + \text{Ca}_{3,i_c j_f}) \frac{m_{\text{sulf},i_c}}{M_{3,i_c}} \\ & + \text{Co}_{m,i_c} \end{aligned} \quad (5.3c)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} m_{\text{sulf},j_c} = & \text{Ca}_{3,i_f j_c} \frac{m_{\text{sulf},i_f}}{M_{3,i_f}} + (\text{Ca}_{3,i_c j_c} + \text{Ca}_{3,i_c j_f}) \frac{m_{\text{sulf},i_c}}{M_{3,i_c}} \\ & + (\text{Ca}_{3,j_f j_c} + \text{Ca}_{3,j_f s} + \text{Ca}_{3,j_f i_c}) \frac{m_{\text{sulf},j_f}}{M_{3,j_f}} \\ & + \text{Co}_{m,j_c} \end{aligned} \quad (5.3d)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} m_{s,i_c} = & (\text{Ca}_{3,s i_f} + \text{Ca}_{3,s i_c}) \frac{m_s}{M_{3,s}} - (\text{Ca}_{3,i_c j_c} + \text{Ca}_{3,i_c j_f}) \frac{m_{s,i_c}}{M_{3,i_c}} \\ \frac{\partial}{\partial t} m_{s,j_c} = & (\text{Ca}_{3,s j_f} + \text{Ca}_{3,s j_c}) \frac{m_s}{M_{3,s}} + (\text{Ca}_{3,i_c j_c} + \text{Ca}_{3,i_c j_f}) \frac{m_{s,i_c}}{M_{3,i_c}} \\ \frac{\partial}{\partial t} m_s = & - (\text{Ca}_{3,s i_f} + \text{Ca}_{3,s i_c} + \text{Ca}_{3,s j_f} + \text{Ca}_{3,s j_c}) \frac{m_s}{M_{3,s}} \end{aligned} \quad (5.3e)$$

Hierbei bedeuten:

$m_{\text{sulf},i_f}, m_{\text{sulf},j_f}, m_{\text{sulf},i_c}, m_{\text{sulf},j_c}$	die Massendichte von Sulfat in den Moden i_f, j_f, i_c, j_c in $\mu\text{g m}^{-3}$,
m_{s,i_c}, m_{s,j_c}	die Massendichte von Ruß in den Moden i_c, j_c in $\mu\text{g m}^{-3}$,
m_s	die Massendichte von Ruß pro Volumeneinheit im Mode s in $\mu\text{g m}^{-3}$,
$\text{Ca}_{3,kl}$	die Transferrate vom dritten Moment des Modes k durch Koagulation der Moden k und l und

Co_{m,i_f} , Co_{m,j_f} , Co_{m,i_c} , Co_{m,j_c} , die lokalzeitliche Änderung der Massendichten von Sulfat in den Moden i_f , j_f , i_c , j_c durch Kondensation von Schwefelsäure.

5.2 Ergebnisse von eindimensionalen (1D-) Simulationen

Bevor das erweiterte Modellsystem in einer dreidimensionalen Simulation für das Gebiet von Baden-Württemberg zur Anwendung kommt, soll anhand eindimensionaler Rechnungen der Einfluss der Koagulation und der Kondensation für den Transfer des Rußes von externer in interne Mischung diskutiert werden. Die verwendete Modellkonfiguration entspricht der im Kapitel 4.2.2 beschriebenen, bei der die obengenannten Erweiterungen bezüglich der Behandlung von Ruß vorgenommen wurden. Die Emissionen von Ruß und der Gasphasensubstanzen (NO_x , VOC, SO_2 , NH_3) entsprechen mittleren Bedingungen für Baden-Württemberg (Pregger et al. 1999). Bei den Rußemissionen muss außer der Quellstärke der Mediandurchmesser und die Standardabweichung der Verteilung vorgegeben werden. Auf der Basis von Messungen von Vogt et al. (2000) wird der Mediandurchmesser mit 60 nm und die geometrische Standardabweichung mit 1.8 vorgegeben. Ebenso wie die Emissionen der Gasphasensubstanzen weist auch die Quellstärke der Rußemissionen einen Tagesgang auf.

Die Abbildungen 5.2 bis 5.5 zeigen die Ergebnisse in Form von Zeit-Höhenschnitten, wenn der Transfer des Ruß von externer in interne Mischung nur durch Koagulation von statten geht. In Abbildung 5.2a ist die zeitliche Entwicklung der Profile der trockenen Gesamtmassendichte $SO_4^{2-} + NO_3^- + NH_4^+$ in den rußfreien Moden dargestellt. Mit Hilfe der Abbildungen 5.2b und 5.3 sollen an dieser Stelle typische Merkmale der Zeit-Höhenschnitte der einzelnen Komponenten erläutert werden. Entsprechend seiner Vorläufersubstanz H_2SO_4 zeigt Sulfat tagsüber ein nahezu höhenkonstantes Profil, während Ammonium und Nitrat mit der Höhe zunehmen. Dieses unterschiedliche Verhalten liegt darin begründet, dass die Bildung von Ammoniumnitrat reversibel ist und der Bildungsprozess von der Temperatur und der relativen Feuchte abhängt. Die Bildung ist bei niedrigeren Temperaturen (also größeren Höhen) begünstigt. Durch turbulente Diffusion gelangen NH_3 und HNO_3 in höhere Schichten und bildet dort Ammoniumnitrat. Wird Ammoniumnitrat durch turbulente Diffusion nach unten gemischt, gehen die Substanzen wieder in die Gasphase über. Deshalb ergibt sich in der Grenzschicht am Tage kein gutdurchmisches Profil

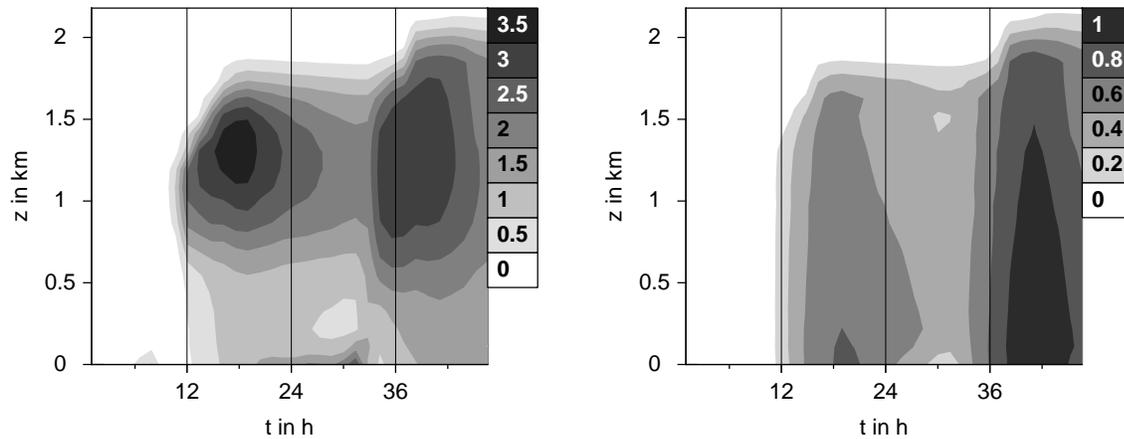


Abb. 5.2: Zeit-Höhenschnitte von (a) trockener Gesamtmasse ($SO_4^{2-} + NO_3^- + NH_4^+$) in den Moden i_f und j_f (links), (b) Masse von Sulfat in den Moden i_f und j_f (rechts) in $\mu g m^{-3}$.

von Ammoniumnitrat in der Aerosolphase.

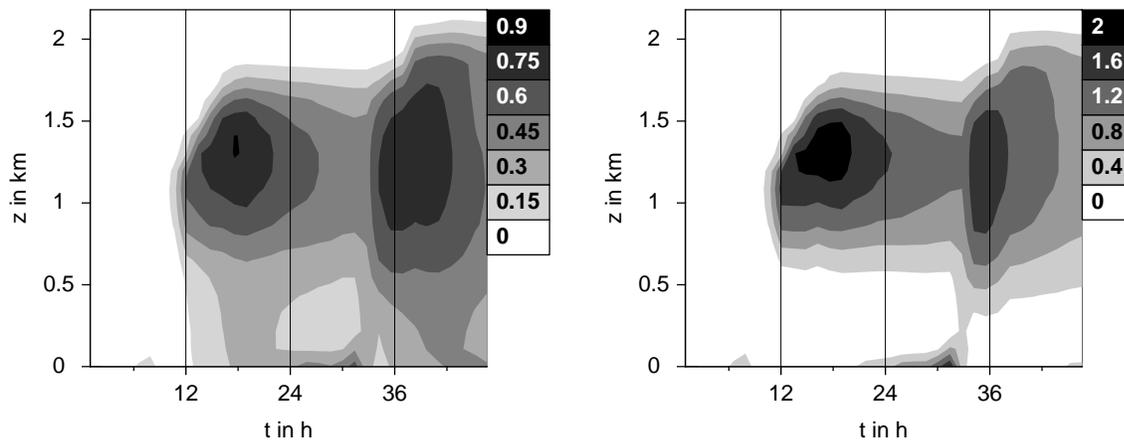


Abb. 5.3: Wie Abb. 5.2, aber (a) Ammonium (links) und (b) Nitrat (rechts) in $\mu g m^{-3}$.

Die Abbildung 5.4a zeigt die Entwicklung der Teilchenanzahldichte in den rußfreien Moden. Hier wird deutlich, dass Nukleation am Oberrand der Grenzschicht um den Mittagstermin stattfindet und die Teilchen anschließend durch die turbulente Diffusion in niedrigere Schichten gemischt werden. Am zweiten Tag findet keine Partikelneubildung statt, weil die zur Verfügung stehende Sulfatmasse bevorzugt auf den schon existierenden Teilchen kondensiert.

Nachdem die Partikel gebildet sind, werden sie durch Koagulation in die gemischten Moden transferiert, wo sich die Masse anreichert (Abb. 5.4b). Auch hier akkumuliert

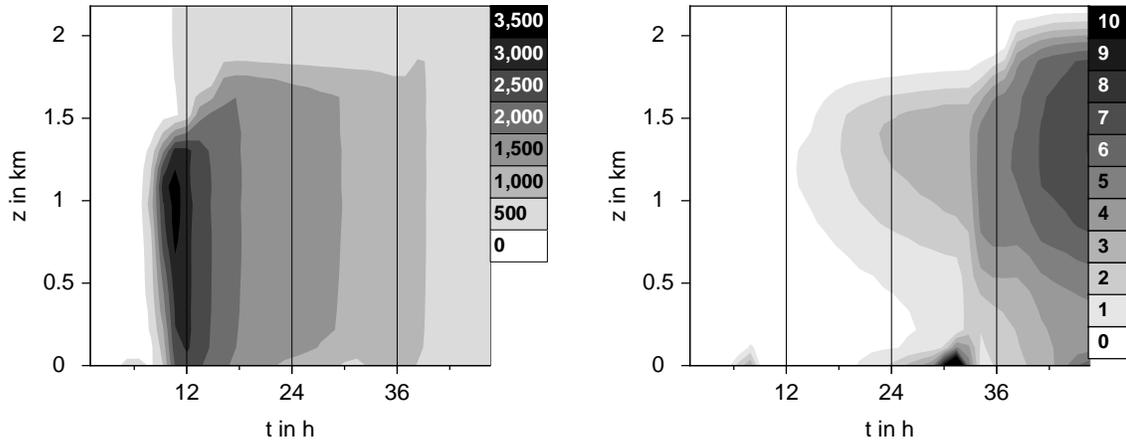


Abb. 5.4: Wie Abb. 5.2, aber (a) Teilchenanzahldichte in den Moden i_f und j_f in cm^{-3} (links) und (b) Gesamtmassendichte ($\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+$) in den Moden i_c und j_c in $\mu\text{g m}^{-3}$ (rechts).

durch die Bildung von Ammoniumnitrat Masse im oberen Teil der Grenzschicht. Dies ist (wegen hoher relativer Feuchte) ebenfalls am Morgen nahe der Erdoberfläche der Fall.

Die Abbildungen 5.5a zeigt die Konzentrationsverteilung des reinen, extern gemischten Rußes. Am Morgen findet man hohe Rußkonzentrationen nahe dem Erdboden. Dies ist der Fall, weil die Rußpartikel dort emittiert werden und die vertikale turbulente Durchmischung noch durch die stabile Schichtung unterdrückt ist. Mit ansteigender Grenzschicht stellt sich ein nahezu höhenkonstantes Profil ein. Der Anteil vom Gesamtruß, der sich in interner Mischung befindet (q_{int}), ist in Abbildung 5.5b dargestellt. q_{int} ist definiert als:

$$q_{\text{int}} = \frac{m_{s,i_c} + m_{s,j_c}}{m_s + m_{s,i_c} + m_{s,j_c}}. \quad (5.4)$$

Er variiert sowohl zeitlich als auch mit der Höhe. Generell ist der Anteil des intern gemischten Ruß an der Gesamtrußmassendichte nahe der Quellen am geringsten. Hier wird ständig frischer Ruß in die Atmosphäre eingebracht. In der Nacht kann die Koagulation in der Residuumschicht ungestört den Transfer von externer in interne Mischung vollziehen, so dass sich hier das Maximum des Verhältnisses q_{int} einstellt und Werte bis 50 % erreicht werden. Mit einsetzender turbulenter Durchmischung wird am nächsten Morgen frischer Ruß auch in höhere Schichten transportiert, so dass q_{int} wieder absinkt.

In einer Sensitivitätsstudie soll nun untersucht werden, inwieweit die fraktale Struktur der Rußpartikel einen Einfluss auf den Transfer des Ruß von externer in interne

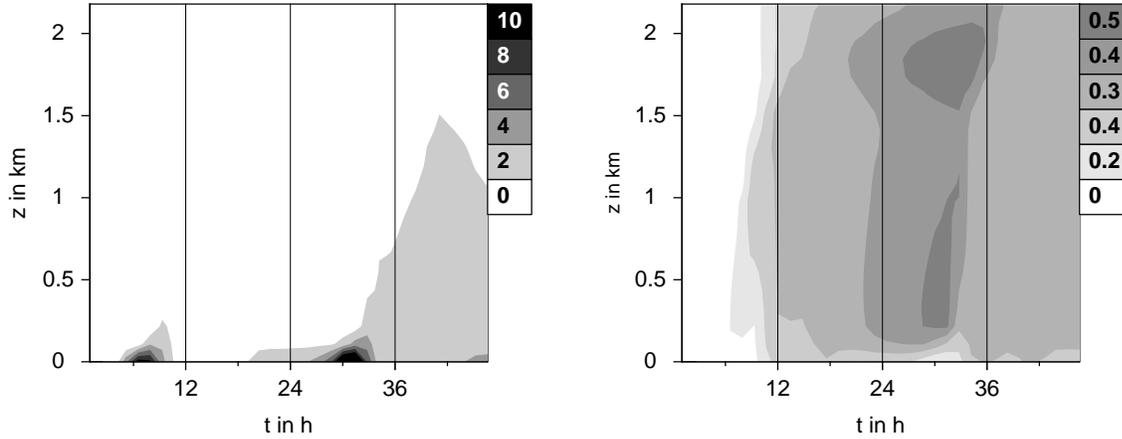


Abb. 5.5: Wie Abb. 5.2, aber (a) reiner Ruß in $\mu\text{g m}^{-3}$ (links), (b) Anteil des Gesamtrußes in interner Mischung q_{int} , nur Koagulation (rechts).

Mischung nehmen kann. Die fraktale Struktur kann berücksichtigt werden, indem bei der Berechnung des Koagulationskoeffizienten unterschieden wird zwischen äquivalenten Mobilitätsradius r_{me} und dem geometrischen Radius R . Die beiden Größen sind verknüpft über die Beziehung:

$$r_{\text{me}} = h(D_f) \cdot R, \quad (5.5)$$

mit der Näherung für $h(D_f)$ (Naumann 2001):

$$h(D_f) = -0,06483 \cdot D_f^2 + 0,6353 \cdot D_f - 0,4898. \quad (5.6)$$

D_f ist die fraktale Dimension der Partikel. Für ein sphärisches Partikel gilt $D_f = 3$, für Dieselruß $D_f = 2$ (Naumann 2001). Eine detaillierte Ausführung zur Berechnung der Koagulationskoeffizienten findet sich im Anhang. Abbildung 5.6a zeigt entsprechend zu Abbildung 5.5b den Anteil der gesamten Rußmassendichte, der intern gemischt vorliegt. Man erkennt, dass die Berücksichtigung der fraktalen Struktur eine Erhöhung des intern gemischten Anteils bewirkt. Im nächsten Schritt wird sowohl Koagulation als auch Kondensation zugelassen (Die fraktale Struktur bleibt hier unberücksichtigt). In diesem Fall wird der Transfer von externer in interne Mischung erheblich beschleunigt (Abb. 5.6b). Der Anteil des Gesamtruß, der sich in interner Mischung befindet, beträgt im oberen Teil der Grenzschicht bis zu 100 %. Nur nahe der Quellen findet sich, bedingt durch ständige Neuemission von frischen Rußpartikeln, extern gemischter Ruß in größerer Menge.

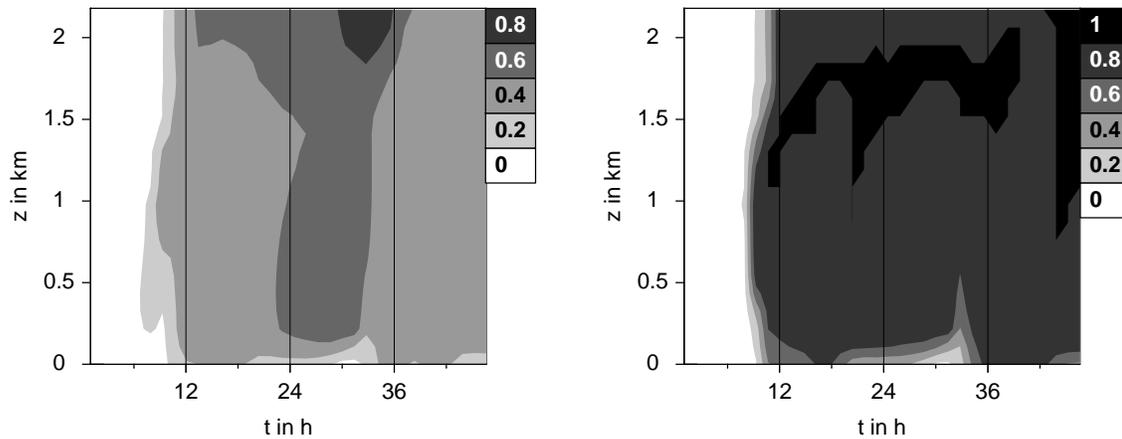


Abb. 5.6: Wie Abb. 5.2, aber (a) q_{int} , nur Koagulation unter Berücksichtigung der fraktalen Struktur der Rußpartikel (links), (b) q_{int} , Koagulation und Kondensation (rechts).

5.3 Ergebnisse einer dreidimensionalen (3D-) Simulation

Im Folgenden werden die oben beschriebenden Verfahren zur Behandlung von Ruß im Rahmen einer dreidimensionalen Simulation für das Modellgebiet Baden-Württemberg angewendet. Die fraktale Struktur der Rußpartikel wird hier nicht berücksichtigt. Die meteorologischen Verhältnisse und die Emissionen der Spurengase sind dieselben wie bei der dreidimensionalen Simulation in Kapitel 4.2.3. Zusätzlich werden die Emissionsdaten für Dieselruß benötigt. Die Abbildung 5.7 zeigt die Verteilung der Emissionen von Dieselruß für 8:00 MEZ (Pregger et al. 1999). Ähnlich wie bei den NO_x -Emissionen (Abb. 4.8) sind auch hier die Verkehrswege und die Ballungsgebiete zu erkennen. Während die Quellstärke der Rußemissionen zeitlich und räumlich variiert, werden für den Mediandurchmesser und die geometrische Standardabweichung stets die in Abschnitt 5.2 definierten Werte vorgegeben. (Dies bezieht sich nur auf die Rußemissionen. Der Mediandurchmesser des reinen Rußmodus bleibt variabel.) In den Abbildungen 5.8 und 5.9 sind die Horizontalverteilungen von SO_2 , NH_3 und HNO_3 dargestellt, die die Vorläufersubstanzen des sekundären Aerosols sind. Bei den Konzentrationen von SO_2 sind deutlich die Abluftfahnen im Lee der Ballungsgebiete von Karlsruhe, Strasbourg, Mannheim und Saarbrücken zu erkennen. An einigen Gitterpunkten werden hier Maximalkonzentrationen von 30 ppb erreicht. Im Großteil des Modellgebiets liegen die Werte jedoch unterhalb von 4 ppb.

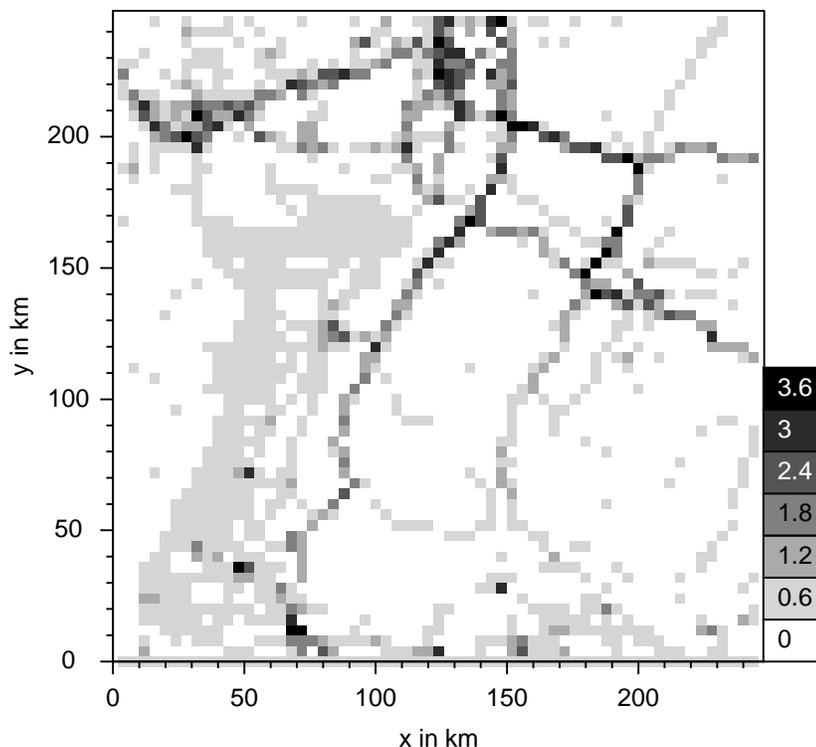


Abb. 5.7: Quellstärke der Rußemissionen in kg h^{-1} , 8:00 MEZ (Pregger et al. 1999).

Auch die Horizontalverteilung von NH_3 gibt die Verteilung der Quellen wieder (vgl. Abb. 4.9) und liegt praktisch nur im südöstlichen Teil des Modellgebiets vor, da dort die Emissionen freigesetzt werden. Hier werden Konzentrationen von maximal 3,5 ppb erreicht. Im nordwestlichen Teil des Modellgebiets befindet sich NH_3 fast ausschließlich als Ammonium in der Partikelphase. HNO_3 weist als eine Substanz, die durch photochemische Prozesse aus Stickoxiden und dem OH-Radikal gebildet wird, hohe Konzentrationen in den Abluffahnen von Saarbrücken und Mannheim auf, sowie im Rheintal und im Bodenseegebiet.

Die Abbildungen 5.10 und 5.11 zeigen die Horizontalverteilungen von Sulfat und Ammonium bzw. von Nitrat und der trockenen Gesamtmassendichte um 14:00 MEZ des zweiten Simulationstages in der Höhe von 20 m über Grund. Dabei ist jeweils die Gesamtmassendichte der jeweiligen Substanz, d.h. die Summe der Massendichten in den Moden i_f , j_f , i_c und j_c dargestellt.

Die Emissionen von SO_2 , der Vorläufersubstanz von Sulfat, in den Ballungsgebieten Mannheim/Heidelberg, Karlsruhe und Strasbourg akkumulieren sich im Rheintal in der herrschenden Nord-Südströmung. Dies führt im Rheintal zu den erhöhten Sulfat-

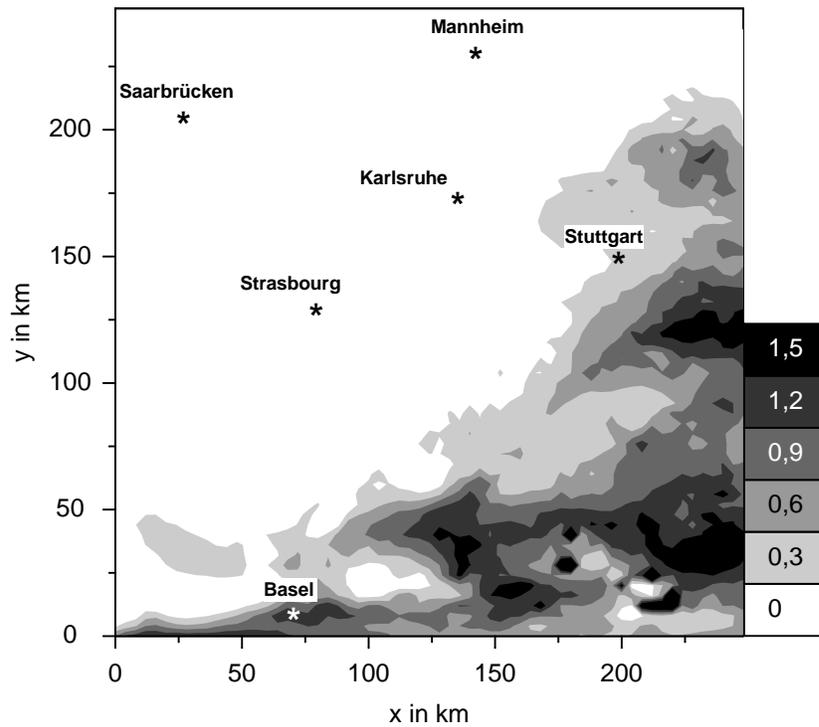
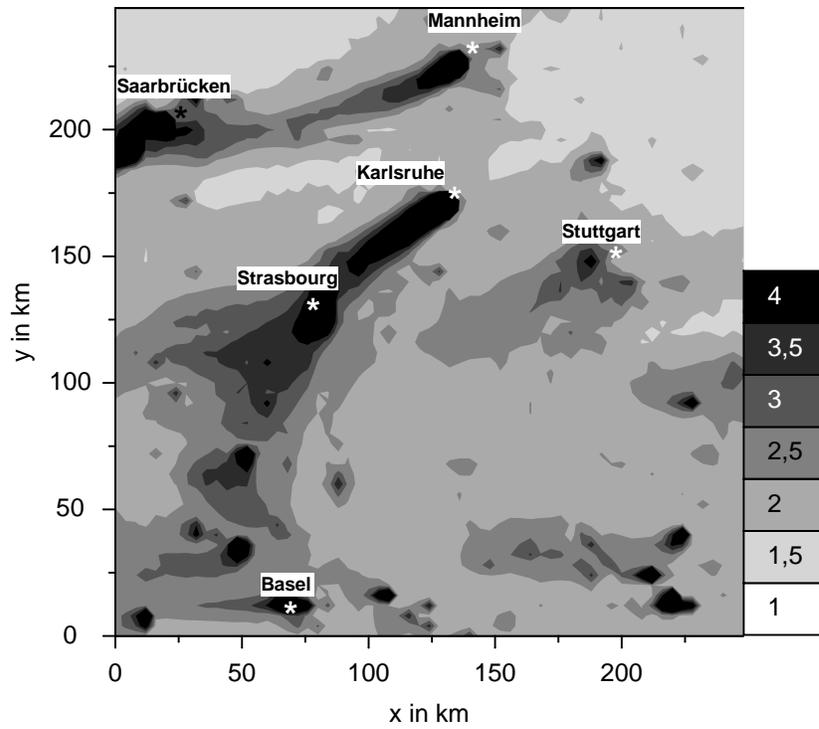


Abb. 5.8: Horizontalverteilungen von SO_2 (oben) und NH_3 (unten) in ppb, 20 m über Grund, 14:00 MEZ.

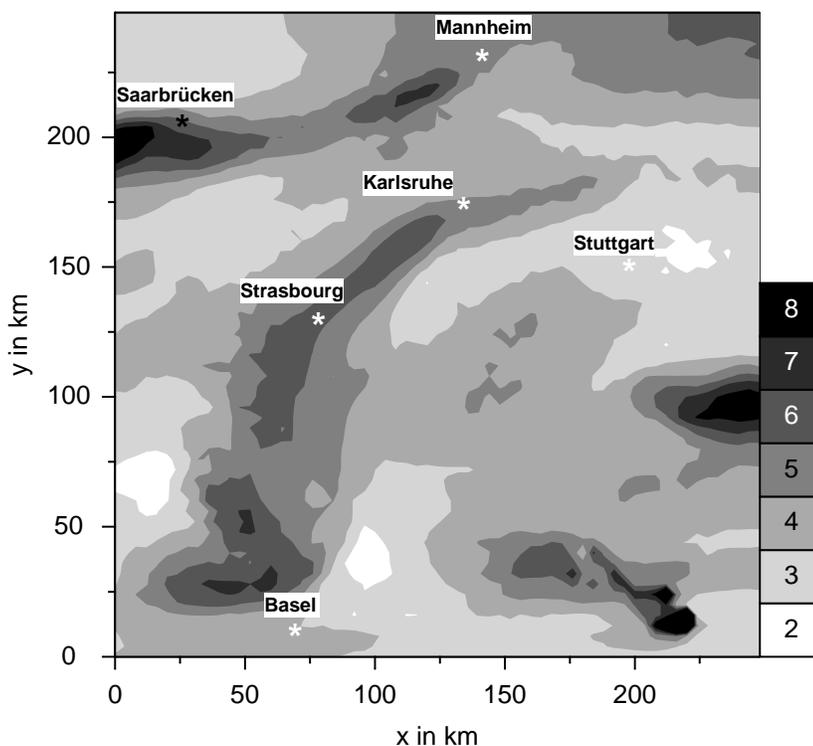


Abb. 5.9: Horizontalverteilung von HNO_3 in ppb, 20 m über Grund, 14:00 MEZ.

konzentrationen gegenüber dem Umland. Hohe Sulfatkonzentrationen treten jedoch ebenfalls im südöstlichen Teil des Modellgebiets auf. Insgesamt ist der Gradient der Sulfatkonzentrationen im Modellgebiet gering. Den Maximalwerten im Rheingraben von $8,8 \mu\text{g m}^{-3}$ stehen Minimalwerte im Schwarzwald und den Vogesen von $5,3 \mu\text{g m}^{-3}$ gegenüber. In großen Teilen des Modellgebiets bewegt sich die Sulfatkonzentration zwischen $6,5 \mu\text{g m}^{-3}$ und $7,5 \mu\text{g m}^{-3}$. Bei der Interpretation dieser Ergebnisse ist zu beachten, dass die Konzentrationsverteilung von Sulfat nicht direkt von der SO_2 -Verteilung abhängt, sondern von der Verteilung von Schwefelsäure, die wiederum das Vorhandensein von SO_2 und OH bedingt. Bei der vorliegenden Simulation sind die OH-Konzentrationen im Lee der Ballungsgebiete, wo deutliche Abluftfahnen von SO_2 zu erkennen sind, wegen des gleichzeitigen hohen NO_x -Angebot wesentlich geringer als im Umland. Dort sind zwar die SO_2 -Konzentrationen geringer, die vorhandenen OH-Konzentrationen führen dennoch zu einer zum Rheintal vergleichbaren Sulfatkonzentration. Dieses gegenläufige Verhalten führt zu einer relativ uniformen Sulfatverteilung im betrachteten Modellgebiet.

Die Struktur der Ammoniakemissionen spiegelt sich auch in der Verteilung der Ammoniumkonzentration wider. In der südöstlichen Hälfte des Modellgebiets werden

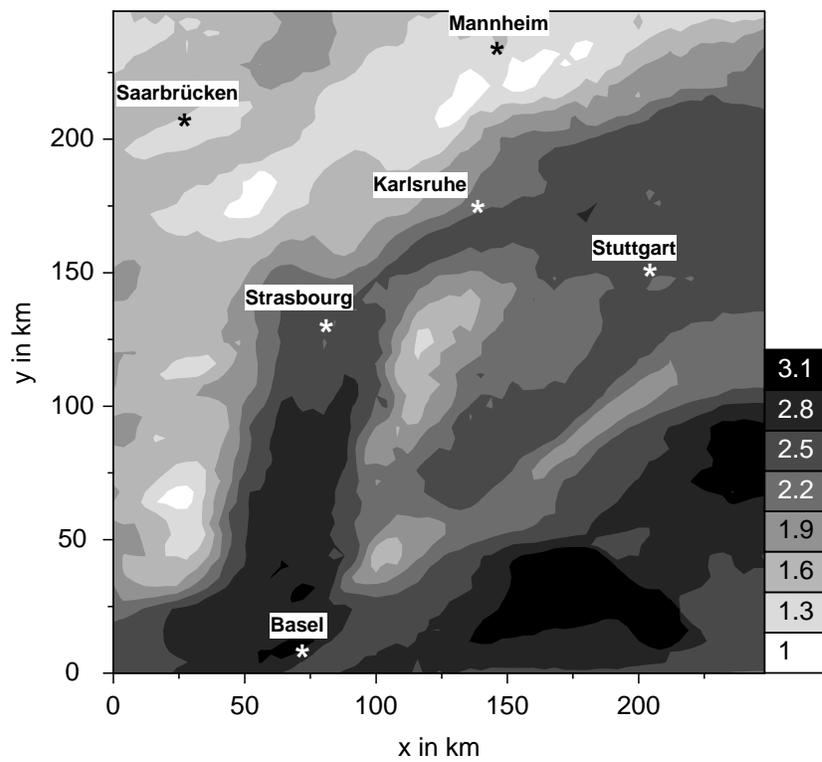
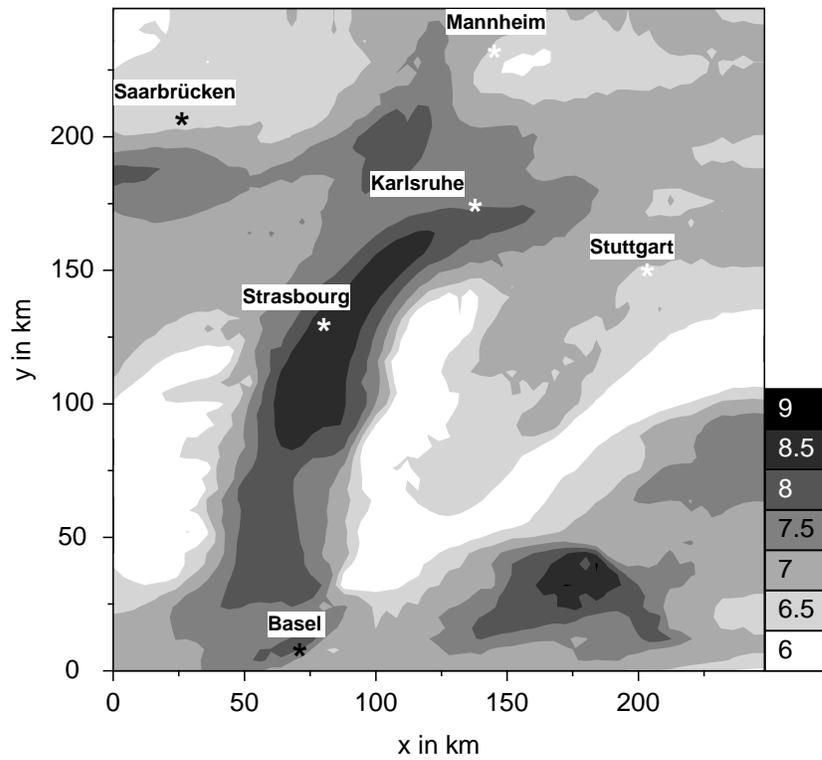


Abb. 5.10: Horizontalverteilungen von Sulfat (oben) und Ammonium (unten) in $\mu\text{g m}^{-3}$, 20 m über Grund, 14:00 MEZ.

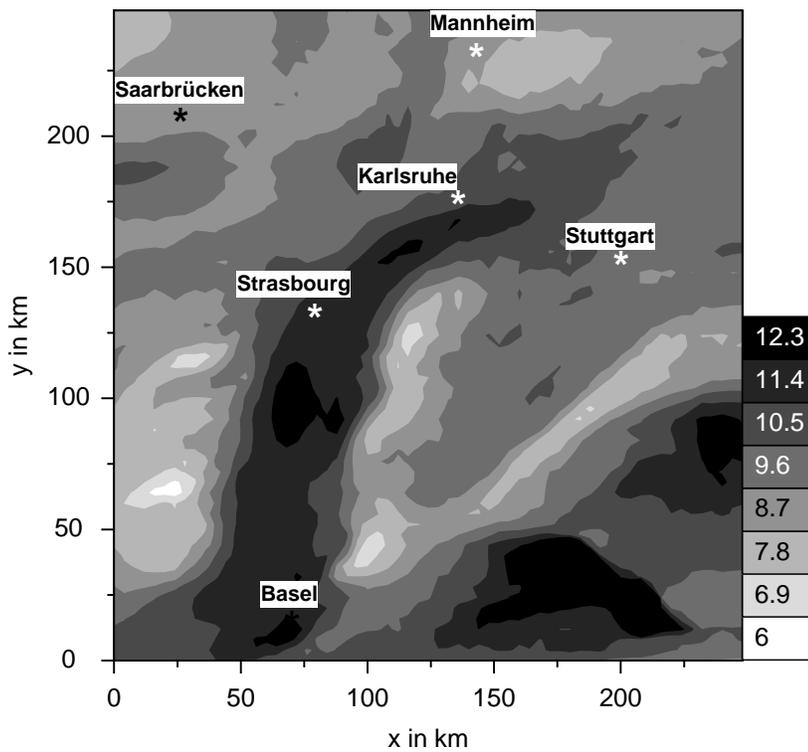
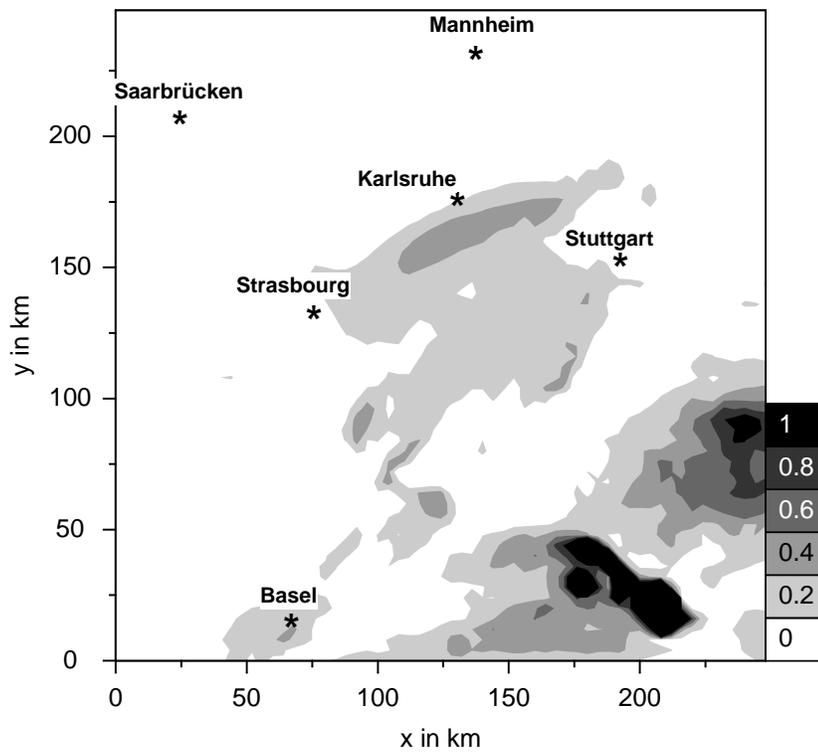


Abb. 5.11: Wie Abb. 5.10, aber Nitrat (oben) und trockene Gesamtmassendichte des Aerosols (unten).

dementsprechend höhere Werte erreicht. Die Ammoniummenge im Rheingraben am Nachmittag reicht nicht aus, um das vorhandene Sulfat zu neutralisieren. Im Bereich des Bodensees ist ein auffälliges Maximum der Ammonium- und der Nitratkonzentration zu erkennen. Dies ist mit der Schichtung über dem Bodensee zu erklären. Über der Wasseroberfläche bildet sich eine Inversion aus, so dass sich die Spurenstoffe in einer dünnen Schicht ansammeln. Insbesondere kann hier, unter niedrigeren Temperaturen als im Umland, Ammoniumnitrat gebildet werden.

Im restlichen Modellgebiet sind die Bedingungen zur Ammoniumnitratbildung zum Zeitpunkt 14:00 MEZ weniger günstig. Obwohl es Regionen gibt, in denen das Sulfat vollkommen neutralisiert ist, sind die Nitratkonzentrationen nachmittags aufgrund der sommerlichen Temperaturen sehr gering. Dieses Verhalten wird beispielsweise durch Messungen von Possanzini et al. (1999) belegt. Während der Nacht ist Ammoniumnitratbildung besonders im Südosten möglich. Hier werden Nitratkonzentrationen von $15 \mu\text{g m}^{-3}$ erreicht (keine Abbildung).

Die Abbildung 5.11 (unten) zeigt, dass die Maximalwerte der Gesamtmasse-dichte des Aerosols zum betrachteten Zeitpunkt etwa $13 \mu\text{g m}^{-3}$ erreichen. Dabei wird der Hauptanteil von Sulfat geliefert. Messungen während der Kampagne LACE 98¹ (Neusüss et al. 2001), einer Messkampagne, die sich auf die Charakterisierung von kontinentalem Aerosol konzentriert, bestätigen die Größenordnung dieses Ergebnisses.

In Abbildung 5.12 ist der Horizontalschnitt der Rußverteilung dargestellt. Dabei wird unterschieden zwischen dem Ruß in externer Mischung und dem Ruß, der in den Moden i_c und j_c in interner Mischung vorliegt. Die Verteilung des extern gemischten Ruß gibt deutlich die Quellverteilung wieder. Im Lee der Ballungsgebiete und in größerer Entfernung von den Autobahnen befindet sich der Ruß eher in der internen Mischung.

Auch die vertikale Verteilung in Abbildung 5.13 zeigt, dass Ruß in externer Mischung auf die unmittelbare Umgebung der Quellen beschränkt ist. Dargestellt ist ein Vertikalschnitt für $y = 128$ km. Bei dem Gipfel an der östlichen Seite des Rheintals handelt es sich um die Hornisgrinde. In höhergelegenen Schichten liegt 100 % der Rußmasse intern gemischt vor.

Die Abbildung 5.14 stellt die Tagesgänge zweier ausgewählter Punkte gegenüber. Es handelt sich dabei um einen Punkt in der Nähe von Mannheim ($x = 128$ km, $y = 224$ km) und einen auf der Schwäbischen Alb gelegenen Punkt ($x = 156$ km,

¹Lindenberg Aerosol Characterization Experiment 1998

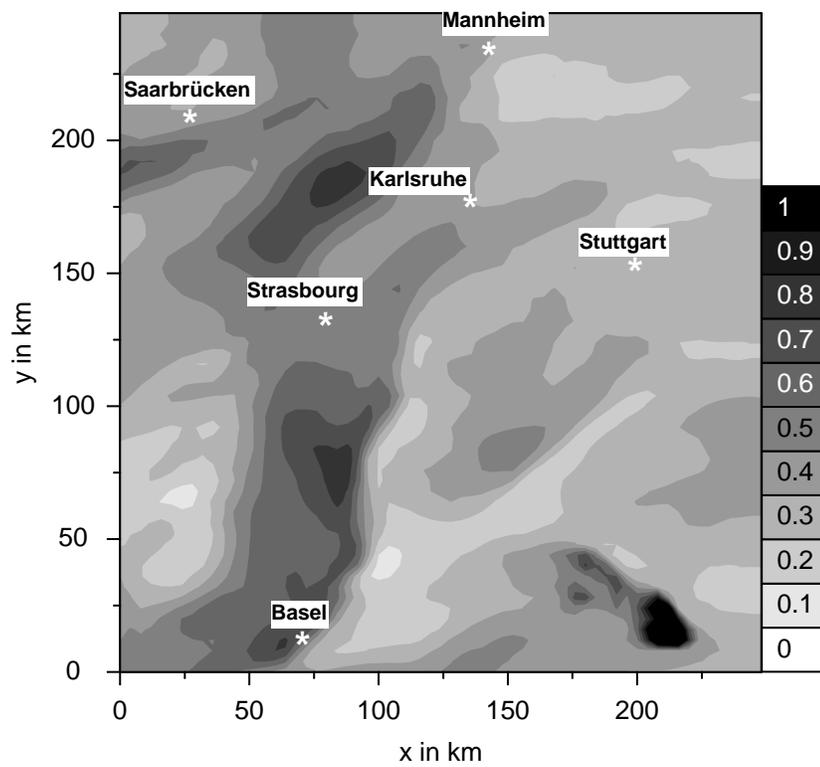
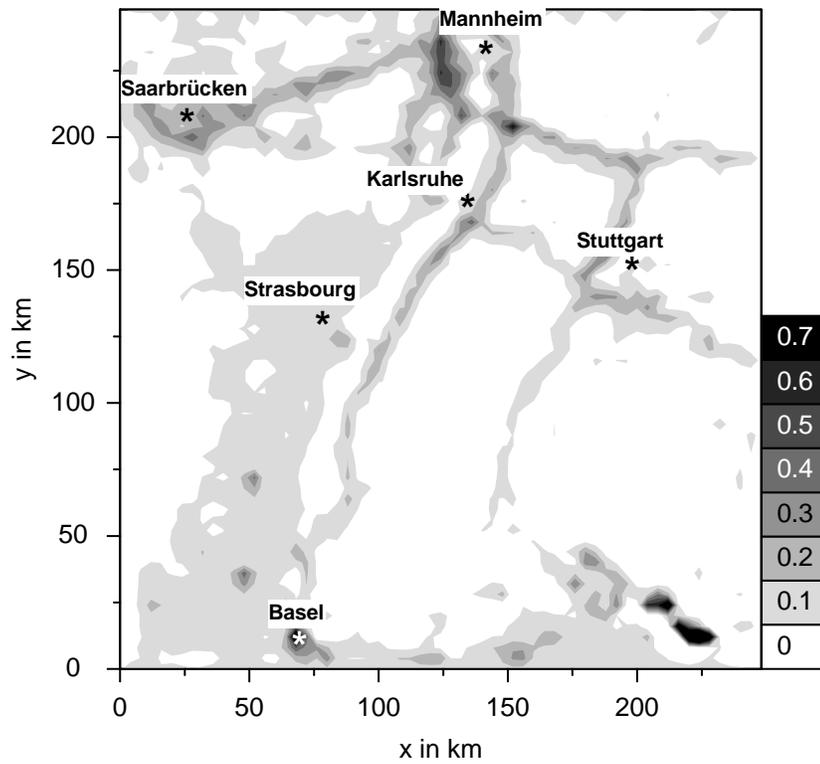


Abb. 5.12: Wie Abb. 5.10, aber Ruß in externer Mischung (oben) und in interner Mischung (unten).

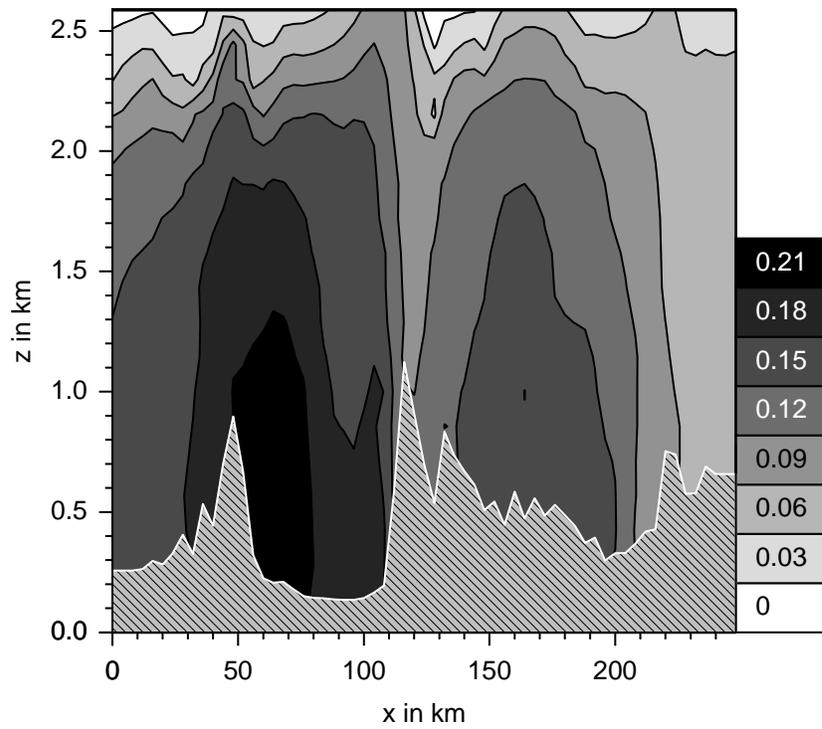
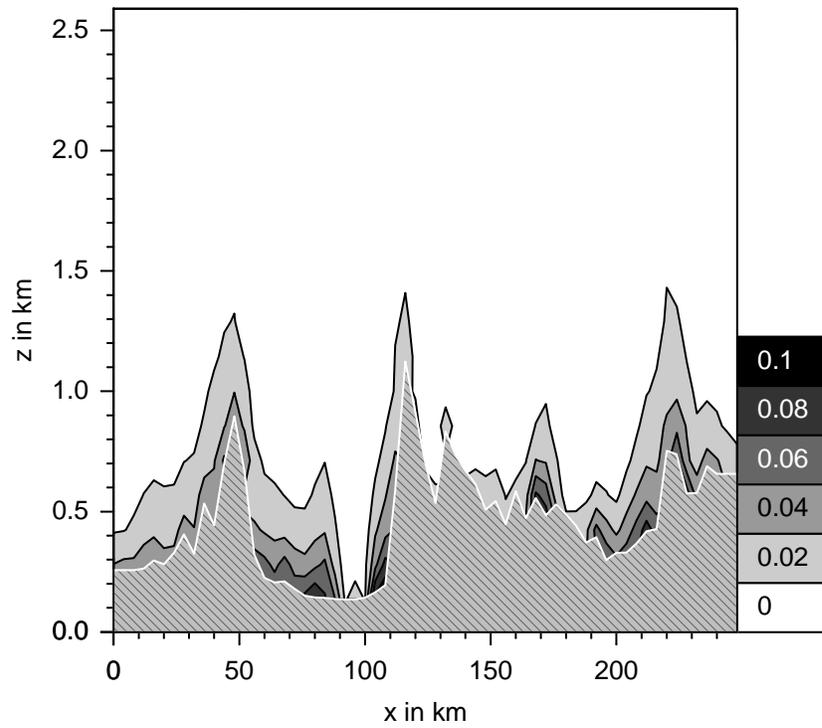


Abb. 5.13: Vertikale Verteilung des Rußes in externer Mischung (oben) und in interner Mischung (unten) in $\mu\text{g m}^{-3}$ bei $y = 128$ km, 14:00 MEZ.

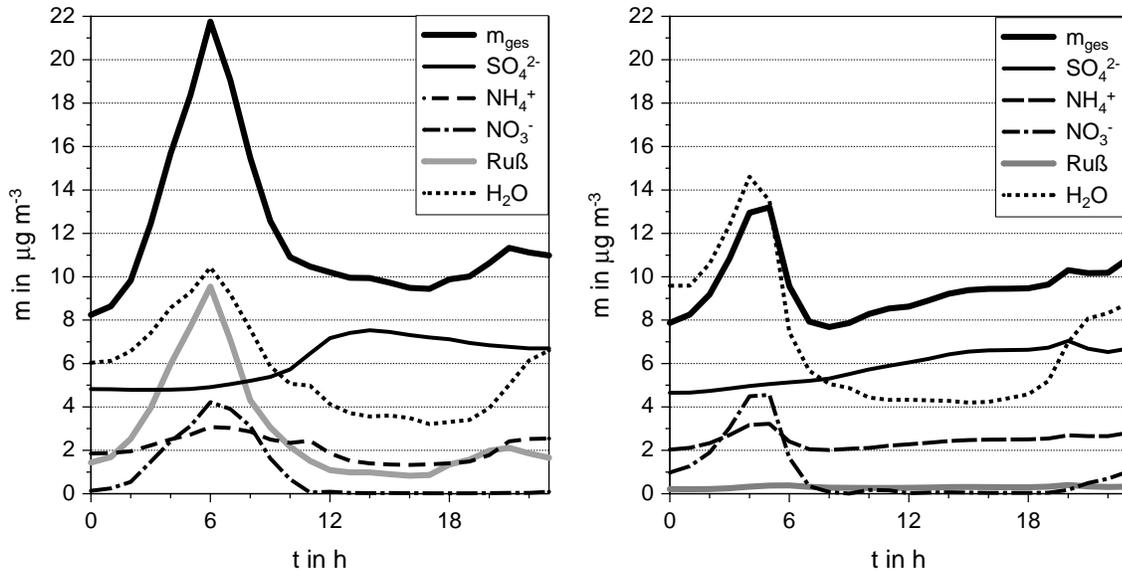


Abb. 5.14: Tagesgänge ausgewählter Substanzen und der trockenen Gesamtmas-
sendichte für einen Gitterpunkt bei Mannheim (links) und einen Gitterpunkt auf
der Schwäbischen Alb (rechts), 20 m über Grund.

$y = 52$ km). Die Tagesgänge von Sulfat, Ammonium, Nitrat und Ruß zeigen ein grundsätzlich unterschiedliches Verhalten. Sulfat zeigt als Substanz, die aufgrund photochemischer Prozesse gebildet wird, ein Maximum am Nachmittag. Obwohl HNO_3 als Vorläufersubstanz von Nitrat ebenfalls ein Produkt der Photochemie ist, werden die maximalen Nitratwerte in den frühen Morgenstunden erreicht. Dieses Verhalten ist typisch für sommerliche Verhältnisse, da Ammoniumnitrat bei gegebenen Konzentrationen der Vorläufersubstanzen aufgrund hoher Temperaturen tagsüber nicht stabil ist und demzufolge die Nitratkonzentration nachmittags zurückgeht (s. Abb. 5.15a) (Mehlmann und Warneck 1995, Possanzini et al. 1999). Die Messungen von Possanzini et al. (1999) für Manndorf (Bayern) zeigen weiterhin, dass außer dem zeitlichen Verlauf von Sulfat und Nitrat auch deren Größenordnung von der Modellrechnung gut wiedergegeben werden. Der Tagesgang des Wassergehaltes zeigt ebenfalls in den Morgenstunden sein Maximum. Der Hauptunterschied zwischen beiden Gitterpunkten liegt beim Tagesgang für Ruß. In beiden Fällen weist der Tagesgang ein Maximum am Morgen und am frühen Abend auf, der mit den Hauptverkehrszeiten zusammenhängt. Während unter städtischen Bedingungen um 6:00 MEZ sich jedoch ein Maximalwert von $9,8 \mu\text{g m}^{-3}$ einstellt, werden unter ländlichen Bedingungen lediglich Konzentrationen von $0,4 \mu\text{g m}^{-3}$ erreicht. Der qualitative Verlauf des Tagesgangs wird z.B. durch Messungen von Allen et al. (1999) (s. Abb. 5.15b) und Brunnemann et al. (1996) bestätigt.

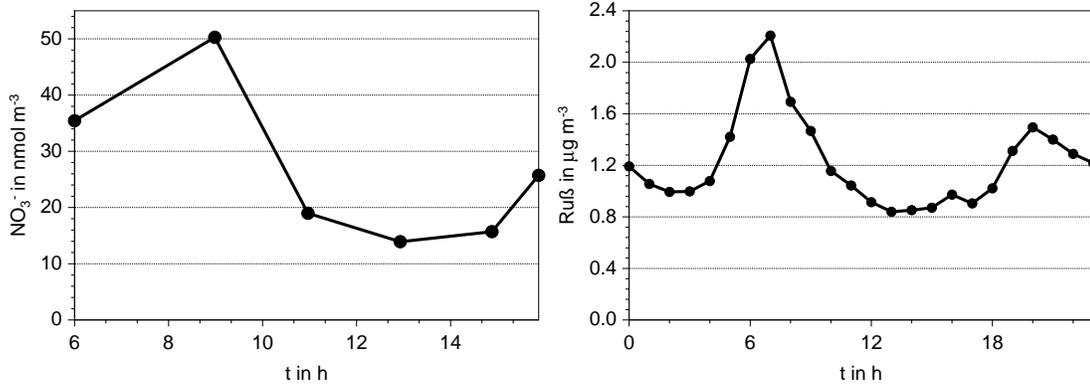


Abb. 5.15: Tagesgang von Nitrat nach Messungen von Possanzini et al. (1999) (links) und Tagesgang von Ruß nach Messungen von Allen et al. (1999) (rechts)

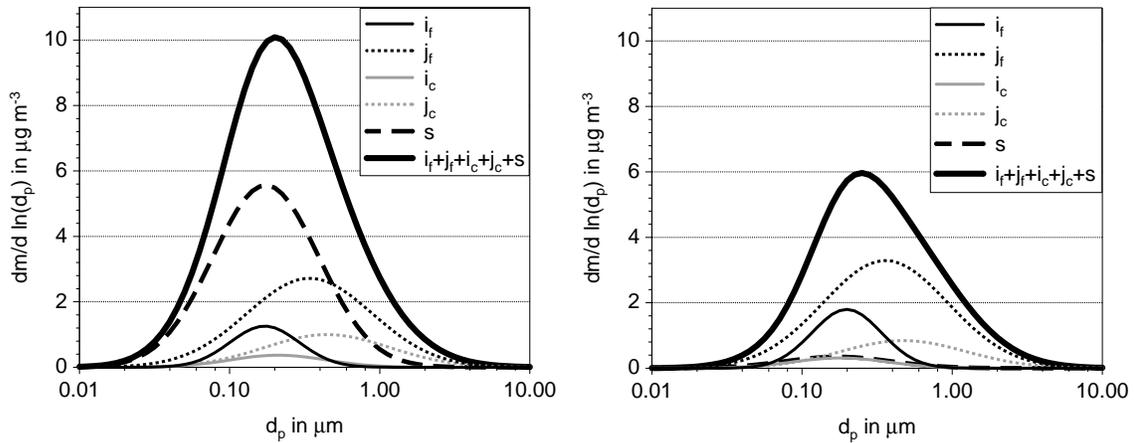


Abb. 5.16: Größenverteilungen der Massendichte für den Gitterpunkt bei Mannheim, 6:00 MEZ (links) und 14:00 MEZ (rechts).

In der Abbildung 5.16 sind die Größenverteilungen der einzelnen Moden und die Summe der Einzelverteilung für den Gitterpunkt bei Mannheim für 6:00 MEZ und 14:00 MEZ aufgetragen. Hier wird deutlich, dass am Morgen die Gesamtmasse durch den extern gemischten Ruß im Mode s dominiert wird, während am Nachmittag der rußfreie Akkumulationsmode j_f am meisten zur Gesamtverteilung beiträgt. Außerdem ist zu sehen, dass der Hauptanteil der Masse im Bereich der Partikel mit $d_p < 2,5 \mu\text{m}$ liegt.

Abbildung 5.17 zeigt für dieselben Gitterpunkte wie bei Abbildung 5.14 den Tagesgang des hydrophoben Anteils der Gesamtmasse q_{pho} , wobei q_{pho} folgendermaßen definiert ist:

$$q_{\text{pho}} = \frac{m_s}{m_{\text{ges}}} \quad (5.7)$$

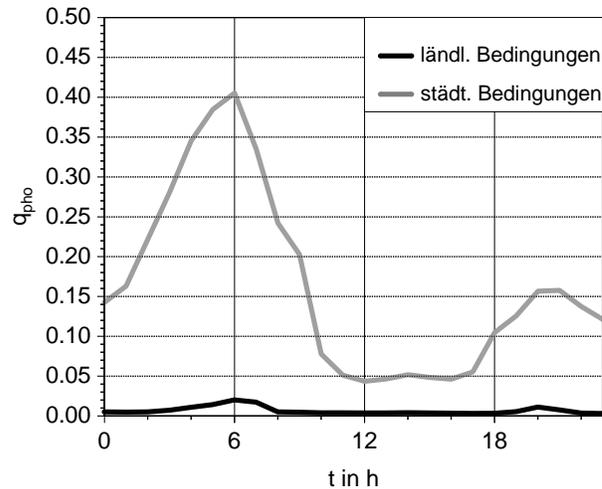


Abb. 5.17: Tagesgang des hydrophoben Anteils der Gesamtmassendichte q_{pho} für ländliche und städtische Bedingungen.

m_{ges} ist die trockene Gesamtmassendichte, d.h. die Summe aus Sulfat, Ammonium, Nitrat und Ruß über alle Moden.

Der Tagesgang unter städtischen Bedingungen weist ein morgendliches Maximum ($q_{\text{pho}} = 40\%$) und ein Maximum am Abend ($q_{\text{pho}} = 15\%$) auf. Diese beiden Maxima werden auch beobachtet (Nießner 1999). Dazwischen sinkt der hydrophobe Anteil der Gesamtmassendichte auf etwa 5% ab. Auch unter ländlichen Bedingungen ergeben sich die beiden Maxima, die mit den Hauptverkehrszeiten verbunden sind. Allerdings steigt hier q_{pho} lediglich auf Werte um 2% an.

Die vorangegangenen Abschnitte haben gezeigt, wie das Aerosolmodul MADE durch die zusätzliche Substanz Ruß erweitert wurde. Besonderer Wert wurde auf die Parametrisierung des Alterungsprozesses der Rußpartikel durch Koagulation und Kondensation gelegt. Im Modellgebiet Baden-Württemberg ergeben sich für die betrachtete sommerliche Situation Maximalwerte für Ruß von $10 \mu\text{g m}^{-3}$. Die Aufteilung des Rußes zwischen interner und externer Mischung beschreibt einen charakteristischen Tagesgang und hängt von der Entfernung von den Quellen ab. Soweit Messdaten zum Vergleich mit den Simulationsergebnissen herangezogen werden können, zeigen die Ergebnisse der dreidimensionalen Simulation mit dem vollständig gekoppelten Modellsystem KAMM/DRAIS sowohl für den Ruß als auch für die anderen Substanzen im Aerosol eine qualitativ gute Übereinstimmung mit Beobachtungen.

6 Modellierung der optischen Eigenschaften von Aerosolpartikeln

Die vorangehenden beiden Kapitel zeigen, dass mit dem Modellsystem KAMM/-DRAIS eine räumlich und zeitlich detailliert aufgelöste Verteilung des troposphärischen Aerosols berechnet werden kann. Auf diesen Ergebnissen aufbauend, wird in diesem Kapitel ausgeführt, wie die optischen Eigenschaften des Aerosols bestimmt werden können.

Eine Fülle von Studien widmet sich der Untersuchung der optischen Eigenschaften von Aerosolen. Besonders in der globalen Klimamodellierung ist man wegen des direkten und indirekten Klimaeffekts an der quantitativen Beschreibung der optischen Eigenschaften von Aerosolen interessiert (Quenzel und Koepcke 1984, Graßl 1988, Charlson et al. 1991, Taylor und Penner 1994, Boucher und Anderson 1995, Feichter et al. 1997).

Doch auch auf der regionalen Skala ist die Auswirkung des troposphärischen Aerosols auf den Strahlungshaushalt von Bedeutung (Busen und Hänel 1987, Reuder et al. 1996, Wendisch et al. 1996, Omar et al. 1999, Wendisch et al. 2001). In dieser Arbeit sollen zwei Aspekte Gegenstand der Untersuchung sein, erstens der Einfluss der Aerosolverteilung auf die Sichtweite, einer routinemässig gemessenen meteorologischen Größe, und zweitens die Modifikation der am Boden ankommenden solaren Strahlung und damit auch der Photolyseraten durch Aerosolpartikel.

6.1 Die Sichtweite

Die offensichtlichste Auswirkung von Luftverschmutzung zeigt sich in der Reduzierung der Sichtweite. Die Definition der World Meteorological Organization (WMO) des Begriffs „Sichtweite“ lautet: „Die meteorologische Sichtweite ist definiert als die größte Distanz, in der ein schwarzes Objekt von angemessener Größe, das sich nahe

am Boden befindet, gesehen und erkannt werden kann, wenn es vor einen hellen Hintergrund beobachtet wird“ (World Meteorological Organization 1971).

Die obere Grenze der Sichtweite ergibt sich, wenn nur Rayleighstreuung wirksam ist und liegt bei ungefähr 390 km. In Reinluftgebieten der Erde werden Sichtweiten dieser Größenordnung durchaus erreicht. In städtischen Regionen kann dagegen die Sichtweite bis auf wenige Kilometer, in Nebel auf wenige Meter absinken. Gasförmige Luftbeimengungen tragen dabei wenig zur Verschlechterung der Sichtweite bei; der Hauptanteil der Extinktion wird von den Partikeln in der Atmosphäre verursacht. Ein Maß für die Trübung der Atmosphäre ist der Linke'sche Trübungsfaktor T_L (Linke 1922). Er ergibt sich aus dem Verhältnis der tatsächlichen optischen Dicke δ_{akt} und der optischen Dicke δ_R für klare, trockene Luft ohne Aerosole und Wasserdampf, in der nur Rayleighstreuung stattfindet.

$$T_l = \frac{\delta_{\text{akt}}}{\delta_R} \quad (6.1)$$

Schon frühzeitig wurden Langzeitänderungen der Fernsicht mit einer zunehmenden Luftverschmutzung, etwa im Rheintal, in Zusammenhang gebracht (Löhle 1941). Anfang der sechziger Jahre wurde es durch die Weiterentwicklung der Messtechnik möglich, den Zusammenhang zwischen der Sichtweite und der Aerosolkonzentration quantitativ zu untersuchen (Ruppersberg 1964). Vorher waren keine kommerziell erhältlichen Instrumente verfügbar, die eine verlässliche Messung des Extinktionskoeffizienten b_e unter Verhältnissen mit Smog, aber ohne Nebel erlaubt hätten.

Junge (1963) trug bedeutend zum Fortschritt auf diesem Gebiet bei, indem er für die Form der Partikelverteilung ein Potenzgesetz (Gleichung (3.7)) vorschlug. Die Theorie von Mie (1908) lag zu diesem Zeitpunkt schon vor und wurde für einen weiten Bereich von Anwendungen von Van de Hulst (1957) weiterentwickelt. Die Jungeverteilung war besonders nützlich für mathematische Anwendungen, wie z.B. die Berechnung integraler optischer Eigenschaften wie die Extinktion, die Polarisation oder die Streufunktion (Bullrich 1964).

Es konnte außerdem gezeigt werden, dass besonders die Partikel im Größenbereich von $0,1 - 1 \mu\text{m}$ entscheidend für die Extinktion sind, dies sind genau die Partikel aus dem Akkumulationsbereich.

In den folgenden Jahren wurde die Problematik im Rahmen von zahlreichen Modellstudien, Labormessungen und Feldmessungen bearbeitet und ein verfeinertes Bild vom Zusammenhang zwischen der Sichtverschlechterung und Luftverschmutzung erzielt. Fett (1967) untersuchte den Zusammenhang zwischen Aerosolgehalt der Luft

und der Sichtweite anhand von Messdaten von Berlin. Er diskutierte die Möglichkeit, anhand von Sichtbeobachtungen Aussagen über die zurückliegende Entwicklung des Aerosolgehalts der Luft abzuleiten. In der *Denver Brown Cloud* Studie wurden z.B. verschiedene Aspekte des Aerosols in der Stadt Denver untersucht (Groblicki et al. 1981, Wolff et al. 1981). Zweck dieser Studie war, die Zusammensetzung des Aerosols zu bestimmen, das Verhältnis zwischen chemischer Zusammensetzung und Extinktion zu identifizieren und die Beiträge der Hauptquellen zur Sichtreduzierung abzuschätzen. Neben der Untersuchung von Dunst im urbanen Bereich besteht besonders in den USA Sorge um den Erhalt des ästhetischen Werts der Nationalparks. Dies fand im *Clean Air Act* von 1977 Berücksichtigung, der als eines seiner Ziele die Vermeidung von zukünftiger und die Reduzierung existierender Sichtbeeinträchtigung definiert. Deshalb wurden weitere Feldexperimente zur Untersuchung der Sichtverhältnisse in nichturbanen Gebieten initiiert. Gebhart et al. (1994), Malm et al. (1994) und Malm et al. (1996) untersuchen für mehrere Nationalparks den Zusammenhang zwischen Extinktion und Aerosolzusammensetzung. In diesen Studien werden mittels Regressionsanalyse die Beiträge der verschiedenen Spezies zur Gesamtextinktion abgeschätzt. Pitchford und Malm (1994) führen einen Index für die Sichtweite, den Deciview-Index (deciV), ein. Wie beim Linke'schen Trübungsfaktor, wird auch bei diesem Index die Extinktion durch Rayleighstreuung als Referenz verwendet. Die Definition lautet:

$$\text{deciV} = 10 \ln \left(\frac{b_e}{0,01} \right), \quad (6.2)$$

wobei b_e der Extinktionskoeffizient in km^{-1} ist und $0,01 \text{ km}^{-1}$ der Standardwert des Extinktionskoeffizienten für die Rayleighstreuung ist. In einer Atmosphäre, in der tatsächlich nur Rayleighstreuung stattfindet, nimmt der Deciview-Index daher den Wert 0 an.

Sloane (1984) und Sloane (1986) entwickelte ein semiempirisches Modell (ELSIE: elastic light scattering interactive efficiencies), um Extinktionskoeffizienten von hygroskopischen Aerosolpartikeln, die aus verschiedenen chemischen Substanzen bestehen, zu berechnen. ELSIE wurde auf Daten von verschiedenen Feldmessungen angewendet, um die gemessene Extinktion mit den verschiedenen, ebenfalls gemessenen chemischen Substanzen in Verbindung zu bringen und damit beurteilen zu können, welche Substanzen am wichtigsten für die Extinktion sind (Sloane und Wolff 1985, Sloane et al. 1991, Lowenthal et al. 1995). Horvath und Trier (1993), Horvath (1995a) und Horvath et al. (1997) untersuchten die Sichtweitenproblematik für verschiedene Regionen der Erde und führten Messungen des Extinktionskoeffizi-

enten u.a. für Santiago de Chile und Wien durch.

Die wichtigsten Erkenntnisse können folgendermaßen zusammengefasst werden:

- Streuung und Extinktion sind mit der Masse der feinen Partikel verbunden.
- Für die Streuung spielt (global gesehen) Sulfat eine entscheidende Rolle.
- Durch die Aufnahme von Wasser können hygroskopische Partikel in einen Größenbereich hineinwachsen, der für die Lichtstreuung am effektivsten ist. Somit spielt die relative Feuchte eine entscheidende Rolle für die Extinktion von Licht (Kasten 1968, Hänel 1976).
- Absorption wird hauptsächlich durch Ruß verursacht. Dabei ist es von Bedeutung, ob Ruß in externer oder interner Mischung vorliegt (Horvath 1993).

Went (1960) und Rasmussen und Went (1965) schlugen vor, dass der blaue Dunst, der über bewachsenen Gebieten beobachtet wird, eine Folge der Wirkung von sekundären organischen Aerosolpartikeln sei. Andere Studien (Waggoner et al. 1981) zeigen nur eine geringe Korrelation von organischen Substanzen und Extinktionskoeffizient.

Wie in den Kapiteln 4 und 5 gezeigt, kann mit dem Modellsystem KAMM/DRAIS eine räumlich detailliert aufgelöste dreidimensionale Verteilung des troposphärischen Aerosols in ihrer zeitlichen Entwicklung berechnet werden. Dabei werden die Substanzen Sulfat, Ammonium, Nitrat und Wasser und Ruß im Aerosol, sowie die Größenverteilung der Partikel und der Mischungszustand des Rußes berücksichtigt. Die Ergebnisse solcher Simulationen sollen im Folgenden verwendet werden, um den Einfluss des troposphärischen Aerosols auf die Sichtweite im regionalen Bereich zu quantifizieren.

6.1.1 Herleitung der Koschmieder Formel

Die Sichtweite, genauer die Schrägsichtweite, ist eine subjektive Größe, die sich auf die Entfernung bezieht, in der ein entferntes Objekt gerade vom Hintergrund zu unterscheiden ist. Sie wird durch zwei Faktoren bestimmt: die Sehstärke und den Kontrast, wobei letzterer bei den meisten Anwendungen der entscheidende Faktor ist. Aerosolteilchen, vornehmlich in der Größenklasse von $0,1 - 1 \mu\text{m}$, reduzieren den scheinbaren Kontrast, indem sie Licht streuen und absorbieren. Ein Teil des vom

Objekt ausgesendeten Lichts wird aus dem Sehstrahl herausgestreut bzw. absorbiert und erreicht damit nicht das Auge des Beobachters. Außerdem wird Sonnenlicht in den Sehstrahl hineingestreut, mit der Folge, dass dunkle Objekte heller erscheinen. Beide Vorgänge zusammen bewirken, dass der Kontrast zwischen dem Objekt und seiner Umgebung vermindert wird. Je größer die Distanz zwischen Beobachter und Objekt desto geringer wird der Kontrast. Die Sichtweite ist dann erreicht, wenn der Kontrast soweit vermindert ist, dass das Objekt gerade noch wahrnehmbar wird. Zur Berechnung der Sichtweite ist eigentlich eine dreidimensionale Simulation der Strahlungsübertragung in der Atmosphäre notwendig. Da solche Verfahren derzeit noch zu aufwendig sind, um für die Anwendung im regionalen Bereich zum Einsatz gebracht zu werden, wird in dieser Arbeit auf eine vereinfachte Betrachtung, die auf Arbeiten von Koschmieder (1924) basiert, zurückgegriffen. Koschmieder (1924) hat einen einfachen Zusammenhang abgeleitet, wie sich die Sichtweite aus der Kenntnis des Extinktionskoeffizienten erschließt. Diese Ableitung soll an dieser Stelle kurz ausgeführt werden (siehe auch die Herleitung in Seinfeld (1986) oder Jacobson (1999)). Für ein isoliertes schwarzes Objekt vor einem einheitlichen und ausgedehnten Hintergrund gilt in der Entfernung x vom Objekt für den Kontrast $C(x)$:

$$C(x) = \frac{I_B(x) - I_0(x)}{I_B(x)} \quad (6.3)$$

wobei I_0 die spektrale Strahldichte des Objekts und I_B die spektrale Strahldichte des Hintergrunds in $\text{W m}^{-2} \mu\text{m}^{-1} \text{sr}^{-1}$ ist. Für $x = 0$ gilt $I_0(0) = 0$, da angenommen wird, dass das Objekt schwarz ist und das gesamte auftreffende Licht absorbiert. Somit gilt $C(0) = 1$. Die Änderung der Strahldichte des Objekts entlang des Sehstrahls wird beschrieben durch (Gesetz nach Beer-Lambert-Bouguer):

$$\frac{dI_0}{dx} = -b_e I_0 + b_b I_B \quad (6.4)$$

I_B ist die spektrale Strahldichte des Hintergrunds, die entlang des Sehstrahls konstant sein soll. Der Term $b_b I_B$ ist dementsprechend die Strahldichte, die in den Sehstrahl hineingestreut wird. Der Term $b_e I_0$ steht für die Schwächung der Strahldichte entlang des Sehstrahls durch Streuung und Absorption. b_e ist der Volumenextinktionskoeffizient in der Einheit 1 pro Länge, der sich aus der Summe des Volumenstreuungskoeffizienten b_s und dem Volumenabsorptionskoeffizienten b_a zusammensetzt. Der Koeffizient b_b ist zunächst noch unbekannt und wird im nächsten Abschnitt bestimmt.

Eine ähnliche Gleichung läßt sich ebenso für den Hintergrund definieren. Per Defi-

nition ist I_B allerdings unabhängig von x .

$$\frac{dI_B}{dx} = 0 = b_b I_B - b_e I_B \quad (6.5)$$

Es folgt also, dass

$$b_b = b_e. \quad (6.6)$$

Einsetzen der Gleichung (6.6) in Gleichung (6.4) ergibt:

$$\frac{dI_0}{dx} = b_e (I_B - I_0) \quad (6.7)$$

Die Integration von Gleichung (6.7) von 0 bis I bzw. von 0 bis x ergibt:

$$C(x) = \frac{I_B(x) - I_0(x)}{I_B(x)} = e^{-b_e x} \quad (6.8)$$

Der Mindestkontrast C_e , bei dem man ein Objekt gerade noch von seinem Hintergrund unterscheiden kann, hängt von vielen Faktoren ab. Für Sichtverhältnisse am Tage wird üblicherweise für C_e ein Wert von 0,02 verwendet. Dies bedeutet, dass ein schwarzes Objekt gerade wahrgenommen werden kann, wenn sein scheinbarer Kontrast auf 2% seines Eigenkontrasts gesunken ist. Gleichung (6.8) kann dann nach x aufgelöst werden, und es ergibt sich die Gleichung nach Koschmieder, die eine Berechnung der Sichtweite L_v gestattet. Die Sichtweite ergibt sich in diesem Fall zu

$$L_v = \frac{-\ln(0,02)}{b_e} = \frac{3,91}{b_e}. \quad (6.9)$$

Die Ableitung der Gleichungen (6.8) und (6.9) basiert auf den folgenden Annahmen:

- Ein ideales schwarzes Objekt wird vor einem weißen Hintergrund beobachtet.
- Die Atmosphäre ist homogen, d.h. Streuung und Absorption von Strahlung sind überall gleich.
- Die Helligkeit ist die gleiche für Objekt, Hintergrund und Beobachter, d.h. es handelt sich um wolkenlose Verhältnisse.
- Der Sehstrahl verläuft horizontal, die Erdkrümmung wird vernachlässigt.
- Der Beobachter kann einen Kontrast von 0,02 wahrnehmen.

6.1.2 Berechnung der Sichtweite

Für die Anwendung der Koschmieder Formel zur Berechnung der Sichtweite muß also der Extinktionskoeffizient b_e bekannt sein. b_e an einem bestimmten Punkt $P(\vec{x})$ ergibt sich folgendermaßen (Ouimette und Flagan 1982):

$$b_e(\vec{x}, m, \lambda) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\pi d_p^2}{4} Q_e(\vec{x}, m, d_p, \lambda) n(\vec{x}, d_p) dd_p \quad (6.10)$$

$n(\vec{x}, d_p)$ ist die Anzahldichteverteilung des Aerosols. Q_e ist die Extinktionseffizienz, die von der Wellenlänge λ des einfallenden Lichts, dem Brechungsindex m und dem Durchmesser d_p der Partikel abhängt. Im Zusammenhang mit der Sichtweite beschränkt man sich meist auf die Betrachtung der Wellenlänge von 550 nm. Die Extinktionseffizienz ist das Verhältnis der Energie, die ein Partikel aus einem Lichtstrahl entfernt, bezogen auf die Energie, die auf seine geometrische Querschnittsfläche auftrifft und setzt sich aus einem Anteil durch Streuung Q_s und einem Anteil durch Absorption Q_a zusammen:

$$Q_e = Q_s + Q_a. \quad (6.11)$$

Dementsprechend ist auch der Extinktionskoeffizient die Summe aus dem Streukoeffizienten b_s und dem Absorptionskoeffizienten b_a :

$$b_e = b_s + b_a. \quad (6.12)$$

Das Produkt aus der Querschnittsfläche des Aerosolteilchens $\frac{\pi d_p^2}{4}$ und Q_e wird als Extinktionsquerschnitt bezeichnet (Van de Hulst 1957):

$$c_e = \frac{\pi d_p^2}{4} Q_e. \quad (6.13)$$

Analog sind der Streu- und der Absorptionsquerschnitt definiert:

$$c_s = \frac{\pi d_p^2}{4} Q_s, \quad (6.14)$$

$$c_a = \frac{\pi d_p^2}{4} Q_a \quad (6.15)$$

Für sehr kleine Aerosolteilchen gilt die Rayleighnäherung, und Q_e kann analytisch berechnet werden. Für größere Partikel kann kein geschlossener Ausdruck für Q_e angegeben werden. Hier ergibt sich die Lösung aus der Mie Theorie (Mie 1908). Eine Darstellung dieser Theorie findet sich z.B. in Van de Hulst (1957) oder Kerker (1969).

Um den Extinktionskoeffizienten für die mit KAMM/DRAIS berechneten Aerosolverteilungen zu bestimmen, muss für jeden Mode getrennt der jeweilige Extinktionskoeffizient nach Gleichung (6.10) berechnet werden. Der Extinktionskoeffizient für die gesamte Verteilung ergibt sich dann aus der Summe der einzelnen Koeffizienten (Binkowski und Roselle 2001). Das Integral in Gleichung (6.10) wird unter Verwendung eines Gauss-Hermite-Verfahrens gelöst. An jeder Stützstelle wird die Extinktionseffizienz für $\lambda = 550$ nm und für den entsprechenden Brechungsindex berechnet. Dabei wird ein Algorithmus nach Bohren und Huffman (1983) zur Lösung der Mie-Gleichungen benutzt. Bei diesem Verfahren werden außerdem die Aufteilung des Extinktionskoeffizienten in Absorptions- und Streukoeffizient, sowie die zugehörige Phasenfunktion berechnet. Diese gibt an, in welche Richtung die einfallende Strahlung gestreut wird.

Im Falle der rußfreien Moden i_f und j_f wird der Brechungsindex entsprechend dem Wasseranteil im Aerosol linear interpoliert (Hänel 1976). Als Brechungsindex von trockenem Ammoniumsulfat und -nitrat wird $m_{tr} = 1,53$ verwendet, der Brechungsindex von Wasser beträgt $m_w = 1,33$ (Seinfeld 1986, Sloane 1984). Für den reinen Rußmode wird der Brechungsindex von Dieselruß $m_s = 1,49 + i0,67$ verwendet (Schnaiter et al. 2002). Bei den rußenthaltenden Moden i_c und j_c wird davon ausgegangen, dass die Partikel als unlöslicher Rußkern, umgeben von einer Schicht löslichen Materials vorliegt. Dabei wird angenommen, dass sich der Rußkern im Zentrum des Partikels befindet. Der Brechungsindex der Mantelschicht wird ebenfalls entsprechend der Zusammensetzung interpoliert.

Mit diesem Verfahren kann für das Modellgebiet zu jedem Zeitpunkt ein dreidimensionales Feld von Extinktionskoeffizienten $b_e(\vec{x}, t)$ berechnet werden. Die Abbildung 6.1 zeigt die Horizontalverteilung der Extinktionskoeffizienten um 6:00 MEZ und um 14:00 MEZ 17 m über Grund.

Die Werte bewegen sich in einer Größenordnung, die typisch für relativ unverschmutzte, sommerliche Verhältnisse in Mitteleuropa ist, wie ein Vergleich mit Messungen von Wex et al. (2001) zeigt. Hess et al. (1998) geben in ihrer Übersicht der optischen Eigenschaften troposphärischer Aerosolpartikel für b_e in km^{-1} folgende Werte an: klare kontinentale Luft: 0,026, mittlere kontinentale Luft: 0,075, verschmutzte kontinentale Luft: 0,175, städtische Bedingungen: 0,353. Dabei ist zu beachten, dass diese Werte für eine relative Feuchte von 80 % gelten, die bei der gezeigten Simulation in 20 m über Grund am Nachmittagstermin nicht erreicht werden. Insofern sind die für die vorliegende Fallstudie berechneten Extinktionskoeffizienten im Bereich von durchschnittlichen kontinentalen Verhältnissen anzusiedeln. Zu be-

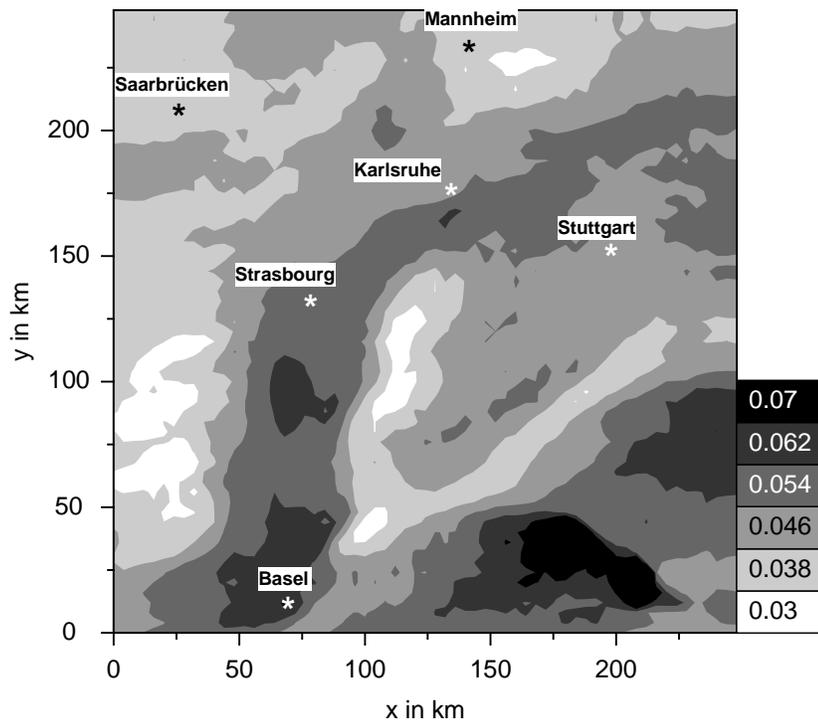
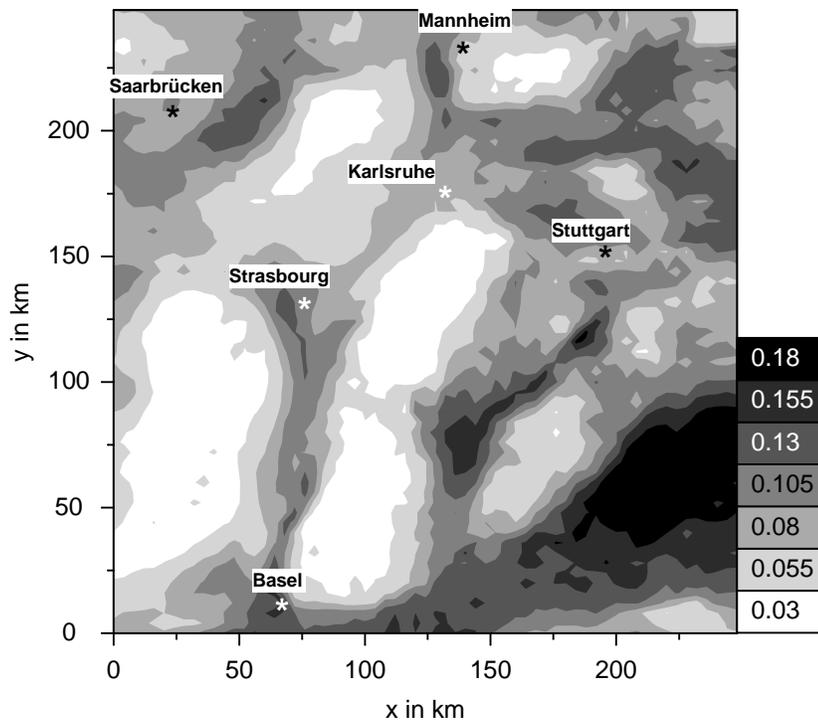


Abb. 6.1: Horizontalverteilung des Extinktionskoeffizienten in km^{-1} , 20 m über Grund, 6:00 MEZ (oben) und 14:00 MEZ (unten).

achten ist allerdings auch, dass mit dem Modellsystem KAMM/DRAIS noch nicht alle Komponenten der Aerosolmasse beschrieben werden. Der Anteil des organischen Aerosols ist im Moment noch unberücksichtigt.

Insgesamt werden um 6:00 MEZ höhere Maximalwerte erreicht als zum Nachmittagstermin. Dies ist auf die höhere relative Feuchte am Morgen, die einen höheren Wassergehalt im Aerosol und damit größere Partikelradien zur Folge hat, zurückzuführen (vgl. Abb. 5.14). Besonders im südöstlichen Bereich des Modellgebiets, wo die Bildung von Ammoniumnitrat begünstigt ist, werden um diese Uhrzeit hohe Werte des Extinktionskoeffizienten erreicht. Am Nachmittag sinken die Werte des Extinktionskoeffizienten etwa um einen Faktor 2. Die Verteilung spiegelt zu diesem Zeitpunkt die Verteilung der Gesamtmasse wider (vgl. Abb. 5.11). Ein Vertikalschnitt zu den selben Zeitpunkten zeigt, dass die Werte der Extinktionskoeffizienten nicht nur in der Horizontalen, sondern auch in der Vertikalen erheblich variieren (Abb. 6.2).

Am Morgen, vor dem Einsetzen der Konvektion, konzentriert sich der Hauptanteil der Aerosolmasse in der flachen Grenzschicht. Hier werden die schon im Horizontalschnitt sichtbaren hohen Extinktionskoeffizienten erreicht. Im Tagesverlauf, mit sinkender relativen Feuchte am Boden und mit der sich entwickelnden Grenzschicht werden direkt am Boden niedrigere Extinktionskoeffizienten erreicht, in höheren Schichten ergeben sich dagegen, bedingt durch die vertikale Durchmischung, höhere Werte als am Morgen. Die Zunahme des Extinktionskoeffizienten mit der Höhe lässt sich durch das Anwachsen der Partikel, wenn sie in höhegelegenen Schichten höheren relativen Feuchten ausgesetzt sind, erklären. Lidarmessungen von z.B. Carnuth und Trickl (2000) bestätigen qualitativ einen solchen Verlauf.

Die Abbildung 6.3 zeigt exemplarisch für einen Punkt in der Nähe von Mannheim zum Zeitpunkt 14:00 MEZ, wie groß der Beitrag der einzelnen Moden zum resultierenden Extinktionskoeffizienten ist. Der gesamte Extinktionskoeffizient b_e beträgt an diesem Punkt um 14:00 MEZ $0,047 \text{ km}^{-1}$. Er setzt sich zusammen aus dem Streukoeffizienten $b_s = 0,04 \text{ km}^{-1}$ und dem Absorptionskoeffizienten $b_a = 0,007 \text{ km}^{-1}$. Der Absorptionskoeffizient liegt damit in einer Größenordnung, die die geringe Rußbelastung widerspiegelt (vgl. Messungen z.B. in Horvath (1995b), oder Waggoner et al. (1981)) und liegt ebenfalls im Bereich dessen, was die Messergebnisse von LACE 98 (Wex et al. 2001) liefern.

Dargestellt sind in Abbildung 6.3 weiterhin die Aufspaltung in Streu- und Absorptionskoeffizient, die Mediandurchmesser und die Gesamtmassen der einzelnen Moden. Da sich die meiste Masse im Mode j_f befindet, liefert dieser Mode den größten abso-

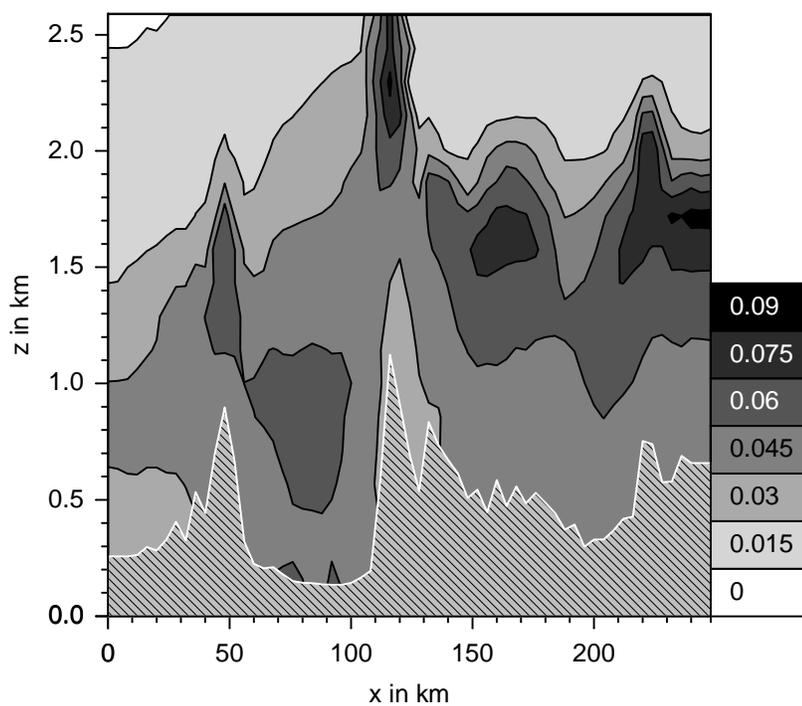
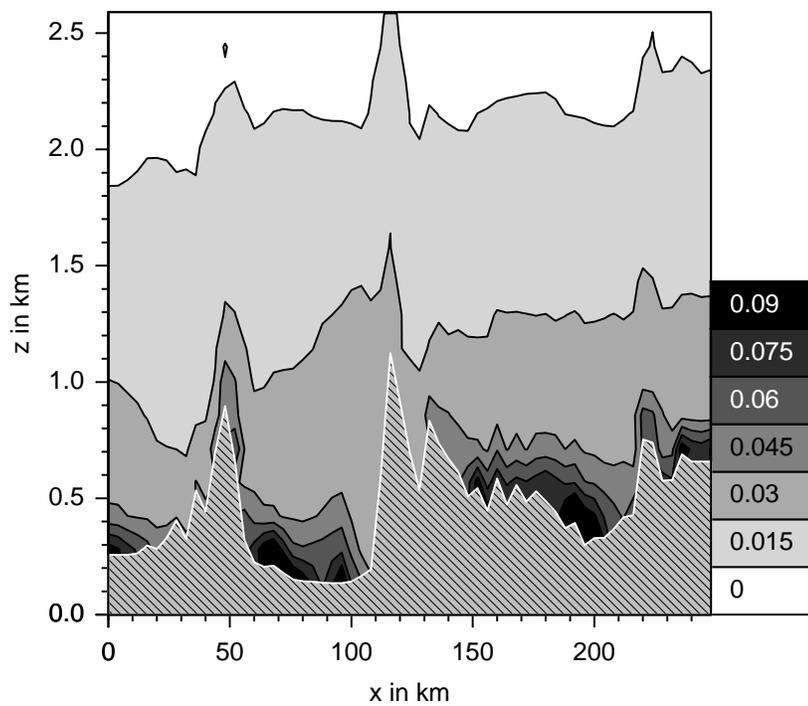


Abb. 6.2: Vertikalschnitte des Extinktionskoeffizienten in km^{-1} bei $y=128$ km, 6:00 MEZ (oben) und 14:00 MEZ (unten).

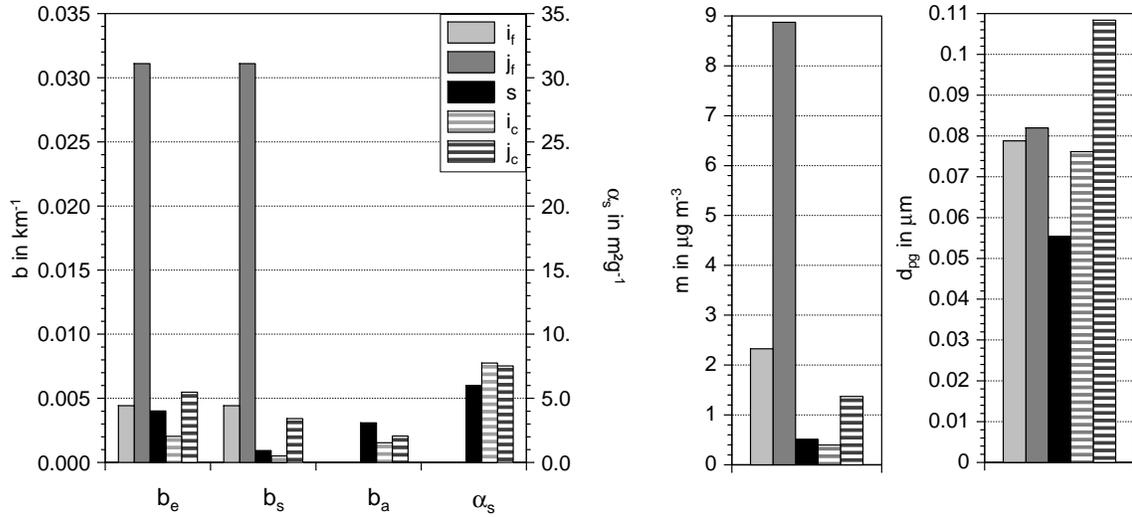


Abb. 6.3: Beitrag der einzelnen Moden zum Extinktionskoeffizienten (links), Massendichten in den einzelnen Moden (Mitte) und Mediandurchmesser in den einzelnen Moden (rechts) für einen Gitterpunkt bei Mannheim, ($x = 128$ km, $y = 224$ km), $z = 20$ m über Grund, 14:00 MEZ.

luten Beitrag zum Extinktionskoeffizienten. Einen Beitrag zur Absorption liefern die Moden i_c , j_c und s . Dabei ist der Beitrag des reinen Rußmodes s am größten. Bezieht man den Absorptionskoeffizienten jedoch auf die Rußmasse, ergibt sich ein umgekehrtes Bild. Die Abbildung 6.3 zeigt, dass das Absorptionsvermögen von Ruß erhöht wird, wenn sich der Ruß in einer internen Mischung befindet und dasjenige von reinem Ruß übersteigt. Der spezifische Absorptionskoeffizient, der dies ausdrückt, ist definiert als:

$$\alpha_s = \frac{b_a}{m_s}. \quad (6.16)$$

Auf diesen Sachverhalt wird in Kapitel 6.2.2 nochmals eingegangen. Der spezifische Absorptionskoeffizient α_s beträgt für den Mode j_c zum dargestellten Zeitpunkt $7,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Dieser Wert hängt vom jeweiligen beobachteten Ort ab. In 20 m über Grund treten maximale Werte von $\alpha_s = 9,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ auf, in der Schicht von etwa 2500 m über Grund betragen die Werte für α_s über $11 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Dieser Wertebereich steht in guter Übereinstimmung mit der Untersuchung von Fuller et al. (1999).

Ausgehend von den berechneten Extinktionskoeffizienten soll im Folgenden die Sichtweite unter Verwendung der Koschmiedergleichung bestimmt werden. Einer vereinfachten Methode folgend, könnte die Sichtweite $L_{v,l}(\vec{x}_0)$ an einem Punkt $P(\vec{x}_0)$ bestimmt werden durch:

$$L_{v,l}(\vec{x}_0) = \frac{3.91}{b_e(\vec{x}_0)} \quad (6.17)$$

Dieser Wert soll im Folgenden als lokale Sichtweite bezeichnet werden, da hierbei nur der Extinktionskoeffizient am Aufpunkt selbst eingeht, d.h. dieser Wert repräsentiert die tatsächliche Sichtweite nur, wenn der Extinktionskoeffizient entlang des Sehstrahls konstant bleibt. Die Abbildungen 6.1 – 6.2 zeigen jedoch, dass der Extinktionskoeffizient tatsächlich räumlich erheblich variieren kann. Dies hat auch zur Folge, dass die Sichtweite von der Richtung abhängt. Der lokale Wert für die Sichtweite, der sich ergibt, wenn die Extinktionskoeffizienten direkt in Gleichung (6.17) eingesetzt werden, kann je nachdem, wie die Extinktionskoeffizienten in der Umgebung variieren, die „wahren“ Verhältnisse nur schlecht repräsentieren. Um die realen Verhältnisse besser zu erfassen, wird hier eine richtungsabhängige Sichtweite $L_v(\vec{x}_0, \vec{r})$ definiert. Von einem beliebigen Punkt $P(\vec{x}_0)$ wird in verschiedene Richtungen \vec{r} , ausgehend vom Eigenkontrast $C_0 = 1$, die Distanz bestimmt, nach der der Kontrast auf $C_\epsilon = 0,02$ abgesunken ist. Diese Distanz ist dann die Sichtweite. Der Kontrast in Abhängigkeit vom Abstand zum Aufpunkt entlang eines Sehstrahls ergibt sich aus:

$$C(\vec{x}_0, \vec{r}; k \Delta x) = C_0 \exp\left(-\sum_{i=1}^k b_e(\vec{x}_0 + (i \Delta x)\vec{r}) \Delta x\right), \quad k = 1, \dots, k_{max} \quad (6.18)$$

Dabei ist Δx der Abstand der Stützstellen entlang des Sehstrahls, an denen die Extinktionskoeffizienten vorliegen. Verläuft der Sehstrahl nicht längs des Gitters, wird der Extinktionskoeffizient an den benötigten Stützstellen auf dem Sehstrahl aus den vier umgebenden Nachbargitterpunkten interpoliert. Die Abbildung 6.4 zeigt die Ergebnisse einer solchen Betrachtung für den Gipfelpunkt P_H der Hornisgrinde ($z = 1190$ m). Dabei repräsentiert die obere Abbildung in 6.4 das Ergebnis für die vereinfachte Betrachtung nach Gleichung (6.17) und die untere Abbildung das Ergebnis für die detaillierte Betrachtung nach Gleichung (6.18). Dargestellt sind in beiden Fällen die Isolinien für den Kontrast $C_\epsilon = 0,02$ für zwei verschiedene Zeitpunkte ($t_1 = 6:00$ MEZ, $t_2 = 14:00$ MEZ). Betrachtet wird ein horizontaler Sehstrahl. Die Berechnung nach Gleichung (6.18) erfolgte in 10° Segmenten für die Höhe $z = 1190$ m. Die Extinktionskoeffizienten am Gipfelpunkt der Hornisgrinde betragen für t_1 $b_e(P_H, t_1) = 0,044 \text{ km}^{-1}$ und für t_2 $b_e(P_H, t_2) = 0,038 \text{ km}^{-1}$. Damit ergibt sich unmittelbar eine lokale Sichtweite, unabhängig von der Blickrichtung, von $L_{v,l}(P_H, t_1) = 88 \text{ km}$ und $L_{v,l}(P_H, t_2) = 101 \text{ km}$, d.h. aus dieser vereinfachten Betrachtung folgt eine Vergrößerung der Sichtweite im Laufe des Tages.

Demgegenüber ergibt die detaillierte Betrachtung nach Gleichung (6.18) ein umgekehrtes Verhalten. Hier erfolgt im Laufe des Tages eine Reduktion der Sichtwei-

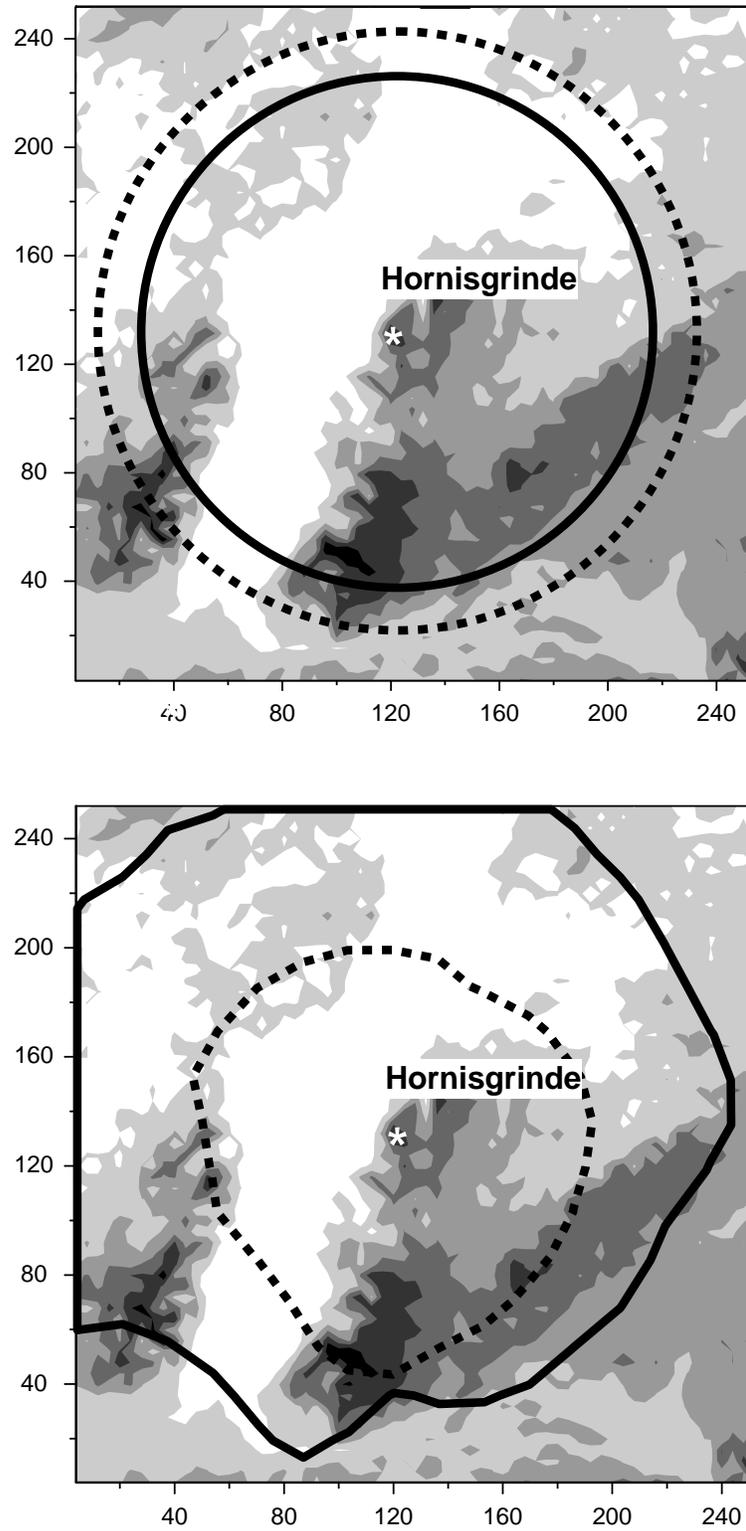


Abb. 6.4: Sichtrosen, berechnet nach der vereinfachten Methode (oben) (Gl. (6.17)) und nach der detaillierten Methode (unten) (Gl. (6.18)) für 6:00 MEZ (durchgezogen) und 14:00 MEZ (gestrichelt).

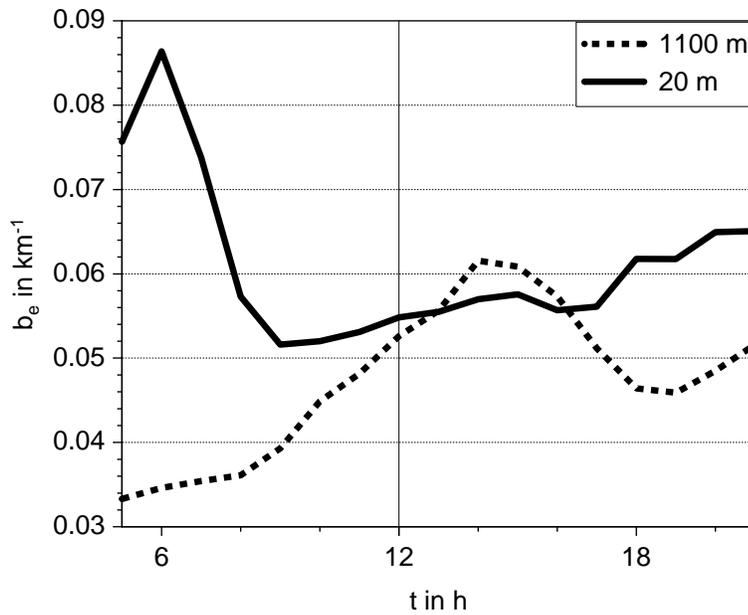


Abb. 6.5: Tagesgänge der Extinktionskoeffizienten für einen Gitterpunkt im Rheintal ($x = 96 \text{ km}$, $y = 128 \text{ km}$) in zwei Höhen.

te. Außerdem hängt die Sichtweite deutlich von der gewählten Blickrichtung ab. Dies lässt sich folgendermaßen erklären: Zum Morgentermin verläuft der Sehstrahl größtenteils oberhalb der Grenzschicht, wo gemäß Abbildung 6.2 sehr kleine Extinktionskoeffizienten vorzufinden sind. Am Nachmittag befindet sich der Sehstrahl dagegen innerhalb der Grenzschicht, wobei die vertikale Diffusion zu ansteigenden Extinktionskoeffizienten und damit sinkender Sichtweite führt. Die Tagesgänge der Extinktionskoeffizienten an einem Gitterpunkt im Rheintal ($x = 96 \text{ km}$, $y = 128 \text{ km}$) am Boden und in 1190 m Höhe (Abb. 6.5) illustrieren dieses gegenläufige Verhalten. Offensichtlich ist die Sichtweite außerdem entscheidend von der Richtung abhängig. Dem Beispiel für einen erhöht liegenden Punkt soll nun ein Fall für einen im Tal gelegenen Gitterpunkt gegenübergestellt werden.

Die Abbildung 6.6 zeigt die Sichtweite für einen Punkt im Rheintal (P_T) wiederum zu den Zeitpunkten 6:00 MEZ und 14:00 MEZ. Da für diesen Fall die Sicht über einen großen Winkelbereich sowieso durch die nahegelegenen Berge eingeschränkt ist, wird nur ein horizontaler Sehstrahl in der Höhe $z = 150 \text{ m}$, wie in Abbildung 6.6 skizziert, betrachtet. Dargestellt ist die Abnahme des Kontrasts in Abhängigkeit von der Entfernung. Wenn der Wert des Kontrasts auf 0,02 abgefallen ist, ist die Sichtweite erreicht. Hier ergibt sich eine Zunahme der Sichtweite im Laufe des Tages von 50 km am Morgen auf 76 km am Nachmittag. Die Extinktionskoeffizienten zu den betrach-

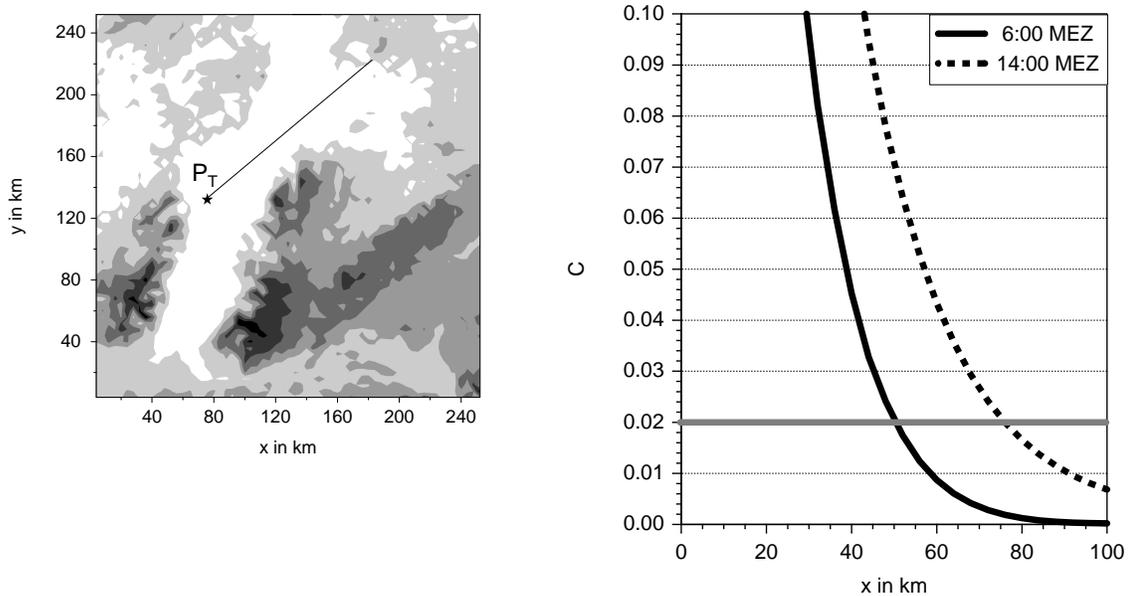


Abb. 6.6: Abnahme des Kontrasts in Abhängigkeit mit der Entfernung für einen Gitterpunkt im Rheintal ($x = 76$ km, $y = 136$ km) für 6:00 MEZ und 14:00 MEZ.

teten Zeitpunkten betragen $b_e(P_T, t_1) = 0,11 \text{ km}^{-1}$ und $b_e(P_T, t_2) = 0,058 \text{ km}^{-1}$. Dies ergibt eine lokale Sichtweite von $L_{v,l}(P_T, t_1) = 34$ km und $L_{v,l}(P_T, t_2) = 64$ km. In diesem Fall stellt die vereinfachte Betrachtung nach Gleichung (6.17) eine Unterschätzung verglichen mit der detaillierten Betrachtung nach Gleichung (6.18) dar, weil die Extinktionskoeffizienten entlang des Sehstrahls abnehmen. Messungen von Horvath und Trier (1993), die in Santiago de Chile gemacht wurden, bestätigen den qualitativen zeitlichen Verlauf der Sichtweite auf Bergen und im Tal. Auch hier wird eine Zunahme der Sichtweite im Tagesverlauf für den im Tal gelegenen Messpunkt beobachtet, während sich auf dem Berg eine Abnahme der Sichtweite ergibt.

6.2 Modellierung des Strahlungstransports

Im folgenden Abschnitt wird anhand von Sensitivitätsstudien der Einfluß des Aerosols auf die Strahlung im Wellenlängenbereich von 280 nm bis 700 nm im regionalen Bereich untersucht.

6.2.1 Das Strahlungsmodell STAR

Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Strahlungsmodell STAR (System for Transfer of Atmospheric Radiation) wurde von Ruggaber et al. (1994) basierend auf dem eindimensionalen spektralen Strahlungsübertragungsmodell von Nakajima und Tanaka (1986) entwickelt und wird im Modellsystem KAMM/DRAIS zur Berechnung der Photolyseraten eingesetzt. STAR löst die Strahlungsübertragungsgleichung mittels der Matrix-Operator-Methode für den Wellenlängenbereich von 280–700 nm. Die mit dem Modell simulierte Atmosphäre ist 100 km hoch. Es ist damit möglich, in allen Höhen der Troposphäre die Strahlungsflussdichte, den aktinischen Fluss und die Photolysefrequenzen für 21 photochemisch relevante Gase numerisch effizient zu berechnen. Eingabegrößen sind das vertikale Profil der optischen Dicke sowie die Phasenfunktion. Bisher wurden hierfür Standardprofile nach Daten von d’Almeida et al. (1991) verwendet. Sie werden im Folgenden für den Bereich innerhalb der Grenzschicht durch die mit KAMM/DRAIS berechneten Aerosolverteilungen ersetzt. Die Extinktions-, Streu- und Absorptionskoeffizienten für die verschiedenen Wellenlängenstützstellen werden gemäß Gleichung (6.10) an jedem Gitterpunkt berechnet. Außerdem wird eine Phasenfunktion für die gesamte Aerosolpopulation am jeweiligen Gitterpunkt bestimmt. Hierfür wird zunächst für jeden Mode aus den einzelnen Phasenfunktionen, die für jede Wellenlänge bei der Integration von Gleichung (6.10) an den Radiusstützstellen bestimmt werden, eine mittlere Phasenfunktion des Modes berechnet. Aus diesen mittleren Phasenfunktionen der einzelnen Moden wird anschließend durch Wichtung mit den entsprechenden Streukoeffizienten der einzelnen Moden eine Phasenfunktion für die gesamte Aerosolpopulation gebildet (Ruggaber et al. 1994).

Da die Strahlungsübertragungsrechnungen und die Berechnung der optischen Eigenschaften sehr rechenzeitaufwändig sind, werden sie abgekoppelt von der restlichen Modellsimulation durchgeführt.

6.2.2 Einfluss auf die Strahlungsflussdichte

Dem Ruß kommt bei der Betrachtung der optischen Eigenschaften von Aerosolpartikeln eine besondere Bedeutung zu, da er im Gegensatz zu den anderen im Modell repräsentierten Substanzen Strahlung nicht nur streut, sondern auch absorbiert. Der komplexe Brechungsindex von Dieselruß ist dabei abhängig von der Wellenlänge. Die Tabelle 6.1 zeigt die verwendeten Werte in Abhängigkeit von der Wellenlänge für Dieselruß (Schnaiter et al. 2002).

Tabelle 6.1: Brechungsindex von Dieselsruß in Abhängigkeit von der Wellenlänge (Schnaiter et al. 2002).

Wellenlänge	280	300	320	350	400
in nm					
m_s	1,30+i0,59	1,31+i0,59	1,33+i0,60	1,34+i0,61	1,38+i0,62
Wellenlänge	450	500	550	600	700
in nm					
m_s	1,41+i0,64	1,45+i0,66	1,49+i0,67	1,51+i0,69	1,57+i0,73

Es ist außerdem bekannt, dass das Absorptionsvermögen von Ruß durch eine Beschichtung von transparentem Material verstärkt werden kann (Horvath 1993, Fuller et al. 1999). Ruß in der internen Mischung absorbiert demnach mehr Strahlung pro Masseneinheit als in der externen Mischung. Die Abbildung 6.7 zeigt die Zunahme des Absorptionsquerschnitts c_a (vgl. Gl. 6.15) für ein Rußteilchen mit dem Radius 50 nm in Abhängigkeit von der Dicke des Mantels, der aus einem nichtabsorbierenden Material besteht. Das Teilchen wird dabei als sphärisch angenommen, wobei sich der Rußkern im Zentrum des Teilchens befindet. Je dicker die Mantelschicht ist, desto größer wird der Absorptionsquerschnitt des Partikels pro Masseneinheit Ruß. Diese Betrachtung zeigt, dass es notwendig ist, den Mischungszustand von Ruß zu berücksichtigen.

Für die im Kapitel 5.3 vorgestellte Simulation soll nun der Effekt untersucht werden, der sich durch die Aerosolverteilung für die am Boden ankommende Strahlungsflussdichte F_d , integriert über den von STAR abgedeckten Wellenlängenbereich, ergibt. Diese Größe ist für zahlreiche biologische und photochemische Prozesse wichtig.

Dafür werden drei Fälle unterschieden. Im Referenzfall (Abb. 6.8) liegt als Aerosolverteilung die im Kapitel 5.3 präsentierte für die Strahlungsberechnungen zugrunde. Bei Fall 1 wird die Grenzschicht als komplett aerosolfrei betrachtet. Bei Fall 2 wird den Rußpartikeln (sowohl in den Moden i_c , j_c als auch s) der gleiche Brechungsindex zugeordnet wie den löslichen Bestandteilen des Aerosols (Abb. 6.9). Die Größenverteilung der Aerosolpartikel in den verschiedenen Moden bleibt jedoch unverändert.

In allen drei Fällen wird der Mittagstermin betrachtet, weil hier die Verwendung eines eindimensionalen Strahlungsmodells für ein dreidimensionales Modellgebiet

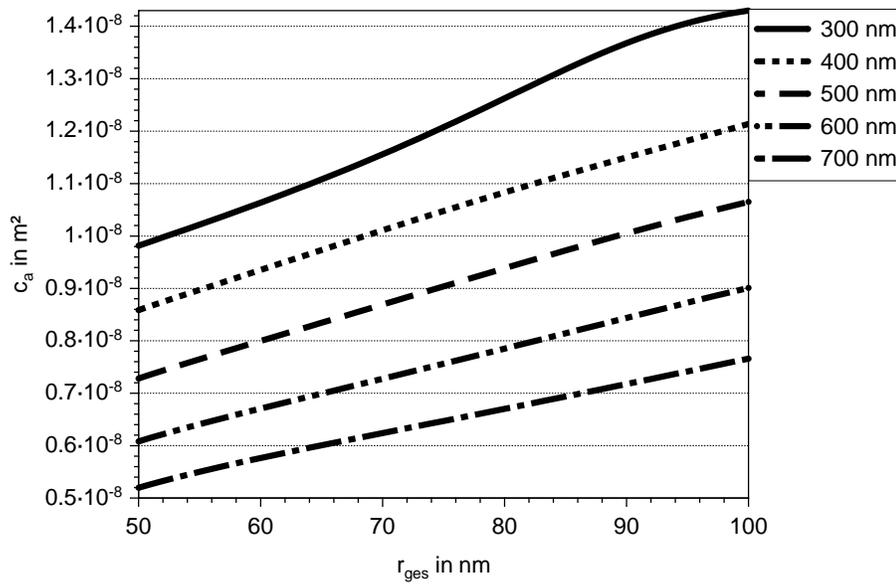


Abb. 6.7: Abhängigkeit des Absorptionsquerschnitts eines Rußteilchens mit dem Radius 50 nm von der Dicke der Hülle und der Wellenlänge.

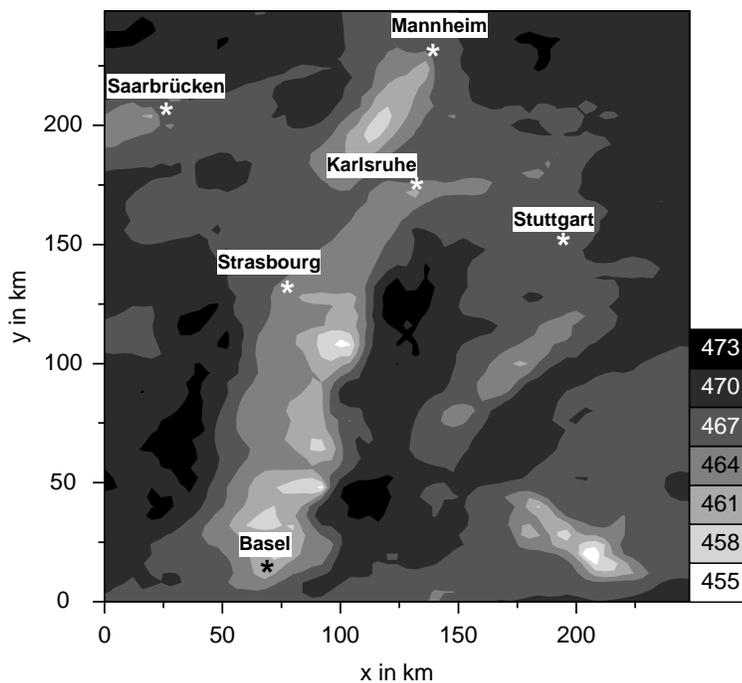


Abb. 6.8: Strahlungsflußdichte F_d am Boden in $W m^{-2}$, 12:00 MEZ.

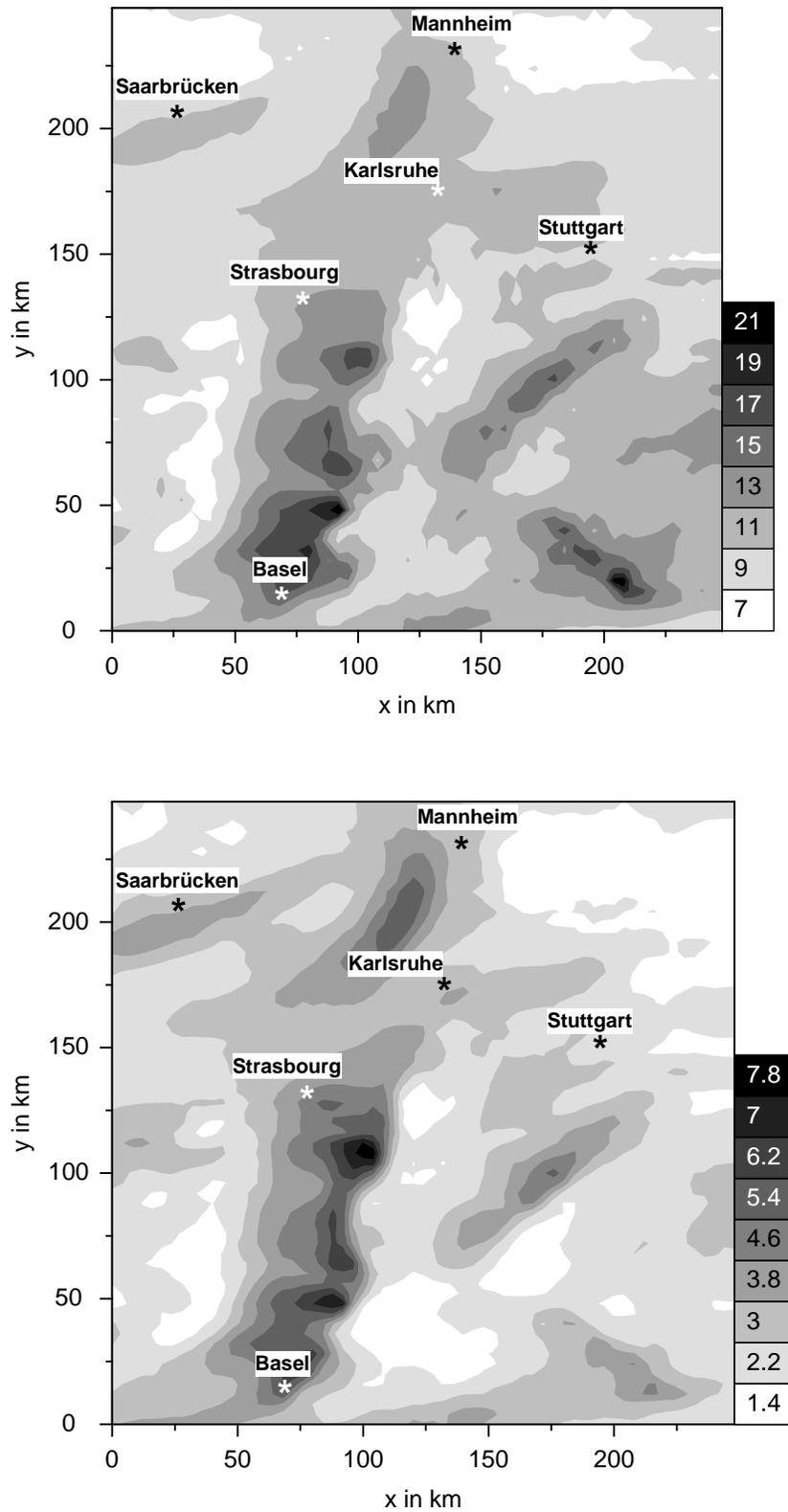


Abb. 6.9: Wie Abb. 6.8, aber (a) ΔF_d für Fall 1 (oben) und (b) ΔF_d für Fall 2 (unten).

wegen des geringen Sonnenzenitwinkels am ehesten gerechtfertigt ist.

Die Abbildung 6.8 zeigt die Horizontalverteilung von F_d für den Referenzfall. Die Werte variieren im Modellgebiet zwischen 455 und 476 W m^{-2} . Diese Variation ist zum einen auf die sich ändernde Geländehöhe zurückzuführen und damit auf die unterschiedliche Dicke der durchstrahlten Luftmasse. Zum anderen ergibt sich eine Variation aufgrund der räumlich variierenden Gasphasen- und Aerosolverteilungen. Letzteres zeigt sich besonders deutlich im Rheintal, wo sich F_d bei sich wenig ändernder Geländehöhe zwischen 455 und 467 W m^{-2} bewegt. In Abbildung 6.9 (oben) ist die Differenz zwischen Fall 1 (keine Aerosolpartikel in der Grenzschicht) und dem Referenzfall zu sehen. Die Differenzen betragen im Maximum 25 W m^{-2} . Dabei sind die größten Differenzen im Rheintal und im Bodenseegebiet zu finden, die Gebiete, die auch schon in den Abbildungen 5.10 – 5.12 als die mit der größten Aerosolmasse belasteten aufgefallen sind.

Die Abbildung 6.9 (unten) zeigt die Differenz zwischen Fall 2 und dem Referenzfall. Wenn die absorbierende Wirkung von Ruß nicht berücksichtigt wird und stattdessen der gleiche Brechungsindex wie für Ammoniumsulfat angenommen wird, ergeben sich maximale Differenzen im Rheintal von bis zu 8 W m^{-2} . Dies ist etwa 30 % des Effekts der, wie der erste Fall zeigt, durch die Aerosolpartikel insgesamt verursacht wird. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass maximal nur etwa 10 % der trockenen Gesamtmasse Ruß ist, zeigt dieses Ergebnis, dass auch in einem verhältnismäßig gering belasteten Gebiet wie Baden-Württemberg der Einfluss von Ruß nicht zu vernachlässigen ist.

6.2.3 Einfluss auf die Photolyseraten

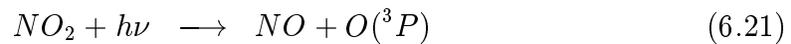
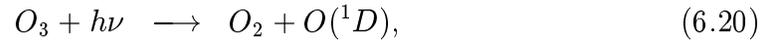
Als letztes soll der Einfluß der Aerosolpartikel auf die Photolysefrequenzen untersucht werden. Reuder et al. (1996) zeigen in ihrer Studie, dass hohe Aerosolbelastungen deutliche Auswirkungen auf die Photolysefrequenzen von Ozon haben. Die Photolysefrequenz $j_i(\vec{x})$ eines Gases i ist folgendermaßen definiert:

$$j_i(\vec{x}) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_A(\vec{x}, \lambda) \cdot \sigma_i(\lambda) \cdot \Phi_i(\lambda) d\lambda \quad (6.19)$$

Dabei bezeichnet $I_A(\vec{x}, \lambda)$ den aktinischen Fluss, $\sigma_i(\lambda)$ den Absorptionsquerschnitt des betrachteten Gases i und $\Phi_i(\lambda)$ die Quantenausbeute.

Mit dem Strahlungsmodell STAR werden 21 Photolysereaktionen berücksichtigt. In

dieser Arbeit sollen die Reaktionen



betrachtet werden. Die Abbildungen 6.10 und 6.11 zeigen Horizontalschnitte der prozentualen Differenzen der Photolysefrequenzen zwischen Referenzfall und Fall 1 für die Reaktion 6.20 und 6.21 am Boden und in 600 m über Grund. Folgende Sachverhalte sind erkennbar. Die Differenzen der Horizontalschnitte am Boden weisen positive Werte auf. Dies bedeutet, dass im Fall ohne Aerosol höhere Photolyseraten auftreten, da Rückstreuung und Absorption der Aerosolpartikel zu einem am Boden verminderten aktinischen Fluß führen. Diese Rückstreuung macht sich in 600 m über Grund bemerkbar und führt zu negativen Differenzen, d.h. in dieser Schicht ergibt sich durch die Anwesenheit der Aerosolpartikel eine Erhöhung der Photolysefrequenzen. Der Betrag der maximalen Abweichungen übersteigt 5 % nur an wenigen Stellen. In weiten Teilen des Modellgebiets liegen die Abweichungen sogar darunter. Dieses Ergebnis rechtfertigt, dass unter den herrschenden sommerlichen Bedingungen im vorliegenden Modellgebiet die Rückkopplung der Aerosolpopulation auf die Photolyseraten unberücksichtigt bleibt.

6.3 Schlussfolgerungen

Im vorliegenden Kapitel wurde dargestellt, wie sich die optischen Eigenschaften der simulierten Aerosolverteilung ableiten lassen. Mit Hilfe von Mie-Rechnung können die Absorptions- und Streukoeffizienten an jedem Gitterpunkt des Modellgebiets bestimmt werden. Darauf aufbauend wurde ein Verfahren zur Berechnung der Sichtweite vorgestellt. Hier zeigt sich, dass die räumliche Variabilität der Extinktionskoeffizienten bei der Bestimmung der Sichtweite berücksichtigt werden muss.

Die aus den Mie-Rechnungen gewonnenen Daten wurden außerdem in Strahlungsübertragungsrechnungen eingesetzt, um den Einfluss des Aerosols auf die am Erdboden ankommende Strahlungsflussdichte und auf die Photolysefrequenzen zu quantifizieren. Bezüglich der Strahlungsflussdichte am Boden ergibt sich, dass etwa 30 % des Gesamteffekts auf die Absorption von Ruß zurückzuführen ist, obwohl er zur Gesamtmasse des Aerosols nur einen geringen Beitrag liefert. Der Einfluss auf die Photolysefrequenzen ist unter den vorliegenden Bedingungen allerdings klein.

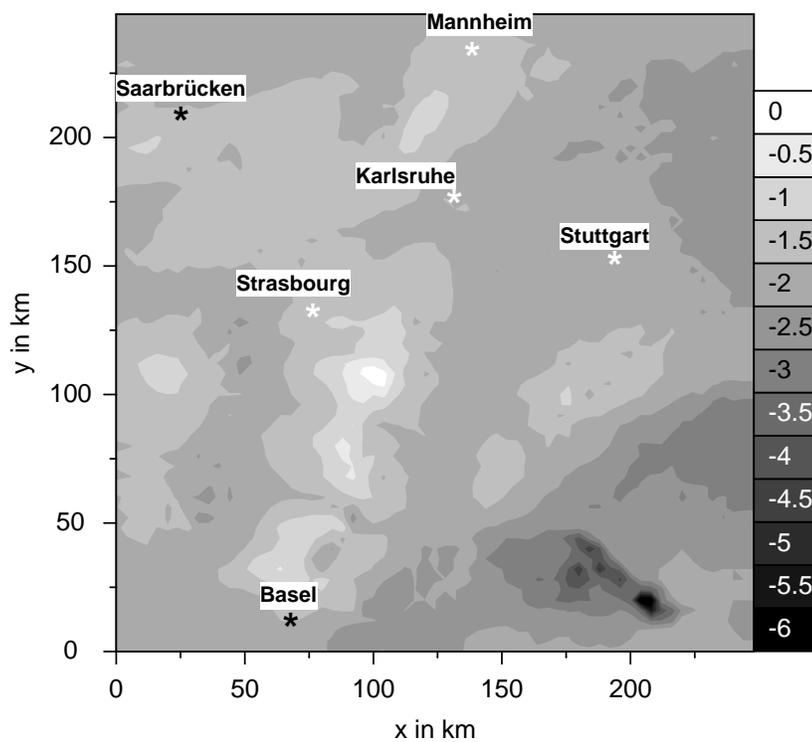
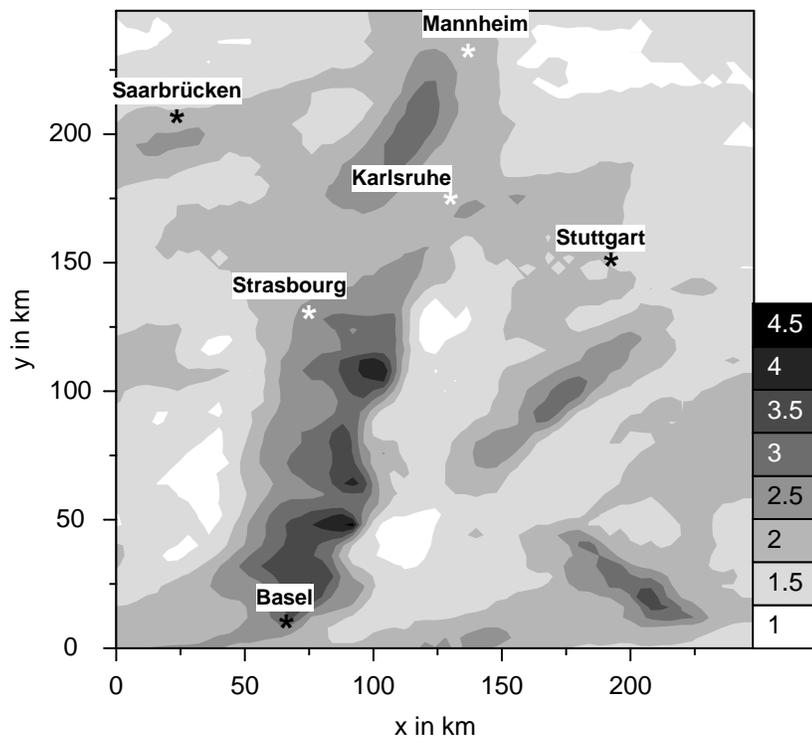


Abb. 6.10: Horizontalschnitt der Differenzen der Photolysefrequenzen zwischen Referenzfall und Fall 1 für die Reaktion (6.20) in %, am Boden (oben) und in 600 m über Grund (unten).

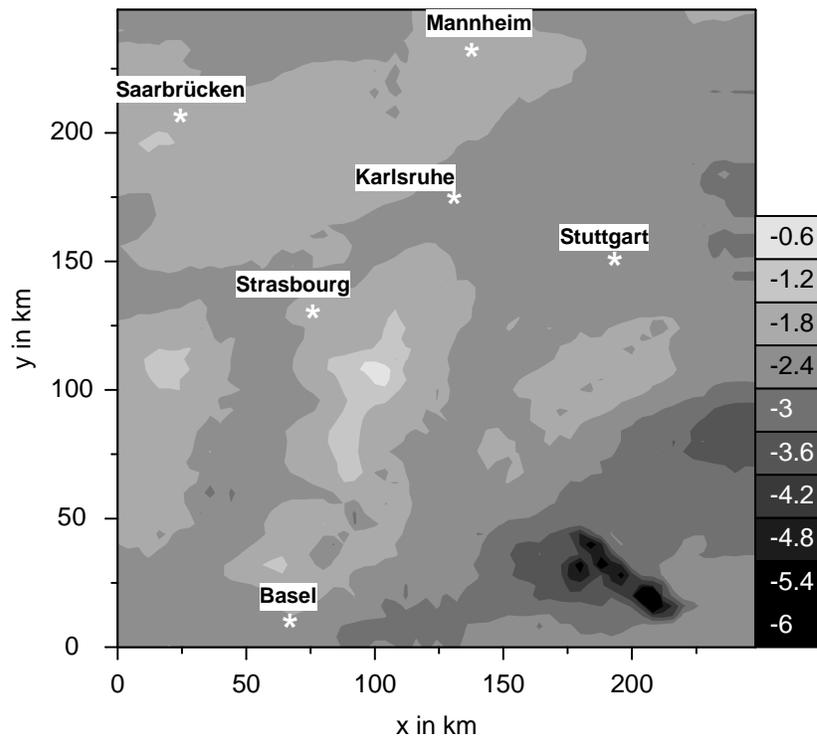
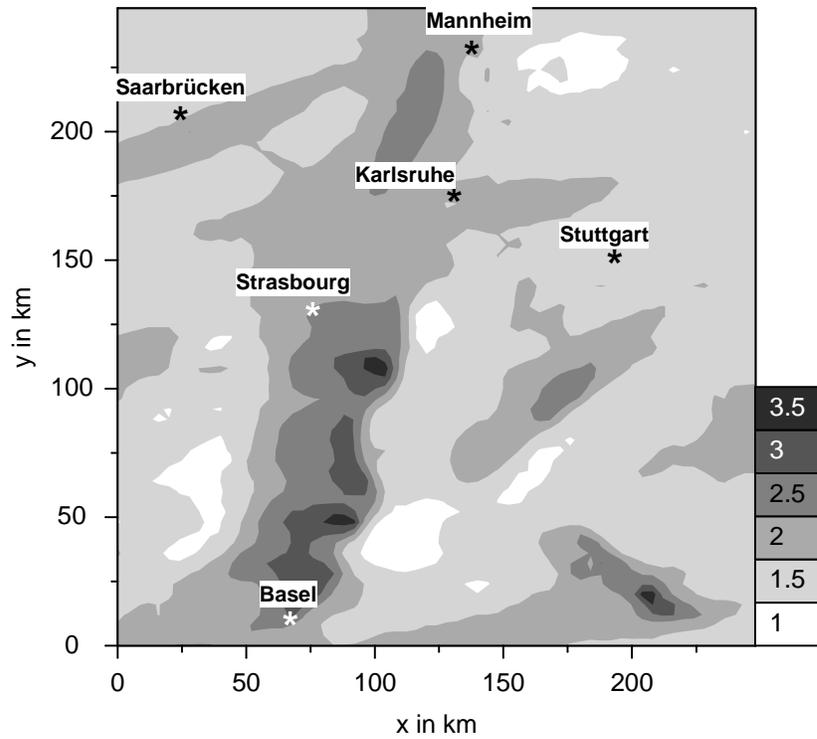


Abb. 6.11: Wie Abb. 6.10, aber für die Reaktion (6.21).

7 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde das Modellsystem KAMM/DRAIS um das Aerosolmodul MADE erweitert. Dies stellt die Basis für weiterführende Modellsimulationen dar, um die Wirkung des troposphärischen Aerosols in der Mesoskala bezüglich verschiedener Aspekte abzuschätzen.

Das von Ackermann et al. (1998) übernommene Aerosolmodul MADE wurde im Rahmen dieser Arbeit um die Substanz Ruß ergänzt. Da diese Substanz ein wichtiger Bestandteil des troposphärischen Aerosols ist, leistet diese Weiterentwicklung einen wesentlichen Beitrag dafür, das troposphärische Aerosol im regionalen Bereich mit einem Modell realistischer zu beschreiben.

Bei der Behandlung von Ruß stellt sich das Problem, dass der Alterungsprozess von Ruß, durch den der Ruß von einer externen in die interne Mischung übergeht und seine hygroskopischen Eigenschaften ändert, beschrieben werden muss. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Methode entwickelt, bei der sich dieser Alterungsprozess durch Koagulation der Rußpartikel mit Partikeln, die aus löslichen Substanzen bestehen und durch Kondensation von Schwefelsäuredampf auf den Rußpartikeln vollziehen kann. Wie Studien mit einer 1D-Version des Modellsystems zeigen, erweist sich die Kondensation unter den gegebenen Bedingungen dabei als der effektivere Prozess. Mit der erweiterten Modellversion wurde eine dreidimensionale Simulation für sommerliche Verhältnisse für das Modellgebiet Baden-Württemberg durchgeführt. Die maximalen Rußkonzentrationen werden hier am Morgen in der Nähe von Mannheim erreicht und betragen $10 \mu\text{g m}^{-3}$. Tagsüber liegen die Werte im Modellgebiet unterhalb von $2 \mu\text{g m}^{-3}$. Diese Werte befinden sich in einer Größenordnung, die Messungen in Mitteleuropa bestätigen. Der Tagesgang der Rußmasse in externer Mischung (d.h. der hydrophobe Anteil des Rußes) weist ein charakteristisches Maximum am Morgen und am Abend auf. Auch dieses Verhalten lässt sich in Messungen wiederfinden.

Die Wirkung des troposphärischen Aerosols auf das System der Troposphäre wurde mit dem Modellsystem für zwei Schwerpunkte untersucht. Beim ersten Schwerpunkt handelt es sich um die Untersuchung des Einflusses der heterogenen Hydrolyse von

N_2O_5 auf die troposphärische Chemie. N_2O_5 ist eine Substanz, die ihre maximalen Konzentrationen nachts aufweist. Da diese Reaktion in den Stickstoffhaushalt der troposphärischen Chemie eingreift, liegt die Vermutung nahe, dass die Reaktion auch Auswirkungen auf die Photochemie haben kann. Zur Untersuchung dieser Hypothese wurden Simulationen mit einem Boxmodell, eindimensionale Simulationen und dreidimensionale Simulationen durchgeführt. Dabei wurden verschiedene Emissionsszenarien und Parametrisierungen der heterogenen Hydrolyse von N_2O_5 betrachtet.

Beschränkt man sich nur auf die Ergebnisse der Boxmodellrechnungen und lässt damit die Effekte des Transports außer Betracht, ergibt sich, dass die Ozonkonzentration stark davon abhängt, ob die Hydrolyse von N_2O_5 berücksichtigt wird. Dabei hängt die Sensitivität stark vom photochemischen Regime ab. Berücksichtigt man dagegen außerdem die turbulente Diffusion und die Advektion, zeigt sich, dass die Auswirkungen auf die Ozonkonzentration am Tage relativ gering sind (kleiner als 5 % für die dreidimensionale Simulation). Hier wird deutlich, dass es zur Beurteilung des Einflusses der heterogenen Reaktion nicht ausreicht, nur die chemischen Prozesse allein zu betrachten, sondern dass ebenso die Wirkung von Transportprozessen miteinbezogen werden muss.

Konzentrationen von Stoffen der nächtlichen Chemie, wie N_2O_5 und NO_3 werden dagegen auch in der dreidimensionalen Simulation stark davon beeinflusst, ob die Hydrolyse berücksichtigt wird oder nicht. Hier ergeben sich Unterschiede von bis zu 85 % für N_2O_5 und 80 % für NO_3 . Große Unterschiede ergeben sich außerdem für HNO_3 und den Nitratgehalt des Aerosols. Da NO_3 ein wichtiges Radikal der nächtlichen Chemie ist, was unter anderem den Abbau der VOC kontrolliert, lässt die hier durchgeführte Untersuchung den Schluss zu, dass es für eine adäquate Beschreibung der troposphärischen Chemie entscheidend ist, die heterogene Hydrolyse von N_2O_5 möglichst richtig zu erfassen, obwohl sie für die Ozonkonzentration bei Sommersmogbedingungen nur von untergeordneter Bedeutung ist.

Im zweiten Schwerpunkt werden die optischen Eigenschaften des Aerosols behandelt. Auf der Basis der berechneten Aerosolverteilungen wurde gezeigt, wie sich auf die Extinktionskoeffizienten schließen lässt. Dazu wurden Mie-Rechnungen eingesetzt. Die Kenntnis des dreidimensionalen Felds der Extinktionskoeffizienten wurde im Modellgebiet dazu verwendet, ein Verfahren zur Bestimmung der Sichtweite zu entwickeln. Es zeigt sich, dass die zeitliche Entwicklung der Sichtweite stark von der Topografie bestimmt wird. Während sich bei der untersuchten Fallstudie auf einem Berg wie der Hornisgrinde im Tagesverlauf eine Sichtverschlechterung ergibt, steigt

die Sichtweite im Rheintal. Dies ist mit der zeitlichen Entwicklung der Grenzschicht zu erklären, die verursacht, dass Partikel im Laufe des Tages in höhere Schichten transportiert werden und damit am Boden eine Verdünnung der Partikelkonzentration erzielt wird, während sich die Partikelkonzentration in höheren Schichten erhöht.

Außerdem wurde gezeigt, dass die Bestimmung der Sichtweite der räumlichen Variabilität der Extinktionskoeffizienten Rechnung getragen werden muss. Wird lediglich der Extinktionskoeffizient des Punktes, an dem die Sichtweite bestimmt werden soll, zur Bestimmung der Sichtweite herangezogen, kann das Ergebnis von der detaillierten Betrachtung stark abweichen.

Die Kenntnis der Extinktionskoeffizienten wurde auch dazu eingesetzt, die Auswirkungen des Aerosols auf die an der Erdoberfläche ankommende solare Strahlung im Wellenlängenbereich zwischen 280 und 700 nm zu quantifizieren. Für die dafür notwendigen Strahlungsrechnungen wurde das Modell STAR (Ruggaber et al. 1994) verwendet, wobei die optischen Eigenschaften der mit KAMM/DRAIS berechneten Aerosolverteilungen einfließen. Die Resultate zeigen, dass durch die Anwesenheit des Aerosols die Strahlungsflussdichte am Boden unter den betrachteten Bedingungen um maximal 25 W m^{-2} vermindert wird. 30 % dieses Effekts sind auf die Wirkung der Rußpartikel zurückzuführen. Dieses Ergebnis demonstriert nochmals, dass der Ruß eine wichtige Komponente im atmosphärischen Aerosol darstellt, die in Ausbreitungsmodellen berücksichtigt werden sollte.

Bei der Betrachtung der Photolysefrequenzen ergibt sich, dass durch das Aerosol die Werte der Photolysefrequenzen am Boden erniedrigt werden, in der Schicht von etwa 600 m über Grund dagegen erhöht werden. Die Erhöhung ist auf die Rückstreuung der Aerosolpartikel zurückzuführen, da sich dadurch der aktinische Fluss oberhalb der Aerosolschicht erhöht. Die Differenzen bewegen sich allerdings im Bereich von wenigen Prozent, so dass eine Kopplung des Photolysemodells STAR mit dem Aerosolmodell MADE unter den hier vorliegenden Bedingungen nicht erforderlich ist.

Festzuhalten bleibt, dass die Untersuchung des Einflusses des Aerosols auf die physikalischen und chemischen Bedingungen der Atmosphäre ein breites Anwendungsfeld für das Modellsystem KAMM/DRAIS darstellt. Denkbar ist der Einsatz des Modellsystems beispielsweise für Fragestellungen bezüglich der Abhängigkeit von Nukleationsereignissen von meteorologischen Bedingungen und der Topographie oder bezüglich der Ausbreitung von biogenem Aerosol wie z.B. Pollen. Da die hier vorgestellte Modellversion bisher nur einen Teil des troposphärischen Aerosols beschreibt, wird zu den für zukünftige Anwendungen erforderlichen Erweiterungen daher auch

die Behandlung weiterer Spezies im Aerosol, wie z.B. das organische Aerosol oder das Seesalzaerosol, gehören.

8 Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Beschreibung
Großbuchstaben		
C_c		Cunningham-Korrekturfaktor (allgemein)
C_i		Cunningham-Korrekturfaktor für ein Partikel mit dem Durchmesser d_i
\dot{C}_{kond}	$\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$	Produktionsrate kondensierbarer Substanzen
C		Kontrast
D_i	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Diffusionskoeffizient eines Partikels mit dem Durchmesser d_i
D_f		fraktale Dimension
\hat{D}_k	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	polydisperser Diffusionskoeffizient des k -ten Moments einer Aerosolverteilung
D_{vi}	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Diffusionskoeffizient des Gases i
F_d	W m^{-2}	abwärtsgerichtete Strahlungsflussdichte (280 – 700 nm)
$F_{\text{gas}}^{\text{net}}$	$\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$	gaskinetischer Nettomolekülfluss eines Gases pro Flächeneinheit
I	mol kg^{-1}	Ionenstärke
I_A	$\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$	aktinischer Fluss
I_k	s^{-1}	Integral zur Berechnung der Kondensationsrate
I_O	$\text{W m}^{-2} \mu\text{m}^{-1} \text{sr}^{-1}$	vom Objekt ausgehende Strahldichte
I_B	$\text{W m}^{-2} \mu\text{m}^{-1} \text{sr}^{-1}$	vom Hintergrund ausgehende Strahldichte
$K_i, K_i^*, \tilde{K}_i^*$	verschieden	Gleichgewichtskonstanten
$\tilde{K}_{hx}, \tilde{K}_{hy}$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	turbulenter Diffusionskoeffizienten für Wärme in horizontaler Richtung
\tilde{K}_{hz}	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	turbulenter Diffusionskoeffizient für Wärme in vertikaler Richtung
L, L_i	s^{-1}	Verlustterm
L_v	m	Sichtweite
$L_{v,l}$	m	lokale Sichtweite
M_k	$\text{m}^k \text{m}^{-3}$	k -tes integrales Moment
$M_{k,l}$	$\text{m}^k \text{m}^{-3}$	k -tes integrales Moment des Modes l
M_w	kg mol^{-1}	Molmasse
\dot{M}_3	s^{-1}	lokalzeitliche Änderung des dritten Moments aufgrund von Kondensation
N	m^{-3}	Partikelanzahldichte

N_{iS}	m^{-3}	Moleküldichte des Gases i über einer Grenzfläche S
N_{iS}^{ev}	m^{-3}	Sättigungsmoleküldichte des Gases i bezüglich einer Grenzfläche S
$N_{i\infty}$	m^{-3}	Moleküldichte des Gases i in unendlicher Entfernung zum Aerosolpartikel
N_{iM}	m^{-3}	makroskopische Gaskonzentration
P	$kg\ m^{-3}\ s^{-1}$	Produktionsrate von Schwefelsäuredampf
$P_i, P_j, P_{l,c}$	$kg\ m^{-3}\ s^{-1}$	Produktionsraten in den Bilanzgleichungen für die Massendichten in Aitken-, Akkumulations- und Grobpartikelmode
Q_a, Q_e, Q_s		Absorptions-, Extinktions-, Streueffizienz
RH	%	relative Feuchte
R	m	geometrischer Radius
$R_{0,ii}, R_{0,jj}, R_{0,ij}$	$m^3\ s^{-1}$	Koeffizienten in der Bilanzgleichung für die Anzahldichte
$R_{3,ij}$	$m^3\ s^{-1}$	Koeffizient in der Bilanzgleichung für das dritte Moment
$R_{i,diff}$	$m^{-3}\ s^{-1}$	diffusiver Fluss von Gasmolekülen der Substanz i auf die Aerosoloberfläche
$R_{i,kin}$	$m^{-3}\ s^{-1}$	gaskinetischer Fluss von Gasmolekülen der Substanz i auf die Aerosoloberfläche
S	$m^2\ m^{-3}$	Oberflächendichte des Aerosols
S_v		Sättigungsverhältnis
T	K	Temperatur
T_L		Linke'scher Trübungsfaktor
V	$m^3\ m^{-3}$	Volumendichte des Aerosols
W	$kg\ m^{-3}$	Wassergehalt des Aerosols
$Z_{i,diff}$	s^{-1}	Anzahl der pro Zeiteinheit umgesetzten Moleküle des Gases i , diffusive Betrachtung
$Z_{i,kin}$	s^{-1}	Anzahl der pro Zeiteinheit umgesetzten Moleküle des Gases i , gaskinetische Betrachtung

 Kleinbuchstaben

$a, a_0, a_1, a_2,$ $a_i, a_j, b, b_i,$ c_i, c_j		Hilfsgrößen
a_w		Wasseraktivität
b_a, b_e, b_s	m^{-1}	Absorptions-, Extinktions-, Streukoeffizient
c_a, c_e, c_s	m^2	Absorptions-, Extinktions-, Streuquerschnitt
\bar{c}	$m\ s^{-1}$	mittlere thermische Geschwindigkeit von Molekülen
c_{krit}	$kg\ m^{-3}$	kritische Konzentration für die Produktion von neuen Partikeln
c_{sulf}	$kg\ m^{-3}$	Konzentration von Schwefelsäuredampf
c_{ss}	$kg\ m^{-3}$	Gleichgewichtskonzentration von Schwefelsäuredampf bei der Kondensation auf existierenden Partikeln
d_p	m	Partikeldurchmesser
d_{pg}	m	Mediandurchmesser der Anzahldichteverteilung
$d_{pg,2}$	m	Mediandurchmesser der Oberflächendichteverteilung

$d_{pg,3}$	m	Mediandurchmesser der Volumendichteverteilung
$d_{gl,ini}$	m	Mediandurchmesser des Modes l zur Initialisierung
$e_{0,l}$	$m^{-3} s^{-1}$	lokalzeitliche Änderung des nullten Moments des l -ten Modes aufgrund von Emissionen
$e_{m,l}$	$kg m^{-3} s^{-1}$	lokalzeitliche Änderung der Masse des l -ten Modes aufgrund von Emissionen
f		Gewichtungsfaktor
$f(d)$		Anteil der Lognormalverteilung unterhalb des Durchmessers d
f_{korr}		Korrekturfaktor zur Flusskorrektur
g	$m s^{-2}$	Erdbeschleunigung
j_i	s^{-1}	Photolysefrequenz eines Gases i
k_b	$J K^{-1}$	Boltzmannkonstante
k_i	s^{-1}	Reaktionskonstante
m		komplexer Brechungsindex
m_{ges}	$kg m^{-3}$	Gesamtmasse des trockenen Aerosols
$m_{l,c}$	$kg m^{-3}$	l -te Komponente der Massendichte im Grobpartikelmode
$m_{sulf,i}, m_{sulf,j}$	$kg m^{-3}$	Massendichte von Sulfat im Mode i und j
$n(d_p)$	m^{-4}	Verteilungsdichtefunktion der Partikelanzahldichte
$n_s(d_p)$	m^{-2}	Verteilungsdichtefunktion der Partikeloberflächendichte
$n_v(d_p)$	m^{-1}	Verteilungsdichtefunktion der Partikelvolumendichte
p_s	Pa	Sättigungsdampfdruck
q_{int}		Anteil der Massendichte des Rußes in interner Mischung am Gesamtruß
q_{pho}		hydrophober Anteil der Massendichte an der trockenen Gesamtmasse
r_1, r_2, r_3		Hilfsgrößen
r_a	$s m^{-1}$	aerodynamischer Widerstand
$\hat{r}_{d,k}$	$s m^{-1}$	Grenzschichtwiderstand
r_{me}	m	Mobilitätsradius
$t, \Delta t$	s	Zeit, Zeitschritt
$\bar{u}, \bar{v}, \bar{w}$	$m s^{-1}$	Komponenten der mittleren Windgeschwindigkeit
u_*	$m s^{-1}$	Schubspannungsgeschwindigkeit
$\hat{v}_{dep,k}$	$m s^{-1}$	gemittelte Depositionsgeschwindigkeit für das k -te Moment
$\hat{v}_{sed,k,l}$	$m s^{-1}$	gemittelte Depositionsgeschwindigkeit für das k -te Moment des Modes l
w_*	$m s^{-1}$	konvektiver Geschwindigkeitsmaßstab
z_i		Ladung des Ions i

 Griechische Buchstaben

α		Akkommodationskoeffizient
α_s	$m^2 kg^{-1}$	spezifischer Absorptionskoeffizient von Ruß
β	$m^3 s^{-1}$	Koagulationskoeffizient
β_{fm}	$m^3 s^{-1}$	Koagulationskoeffizient, freimolekulares Regime
β_{nc}	$m^3 s^{-1}$	Koagulationskoeffizient, Kontinuumsregime

$\beta(Kn)$		Korrekturterm zur Flusskorrektur
γ		Aktivitätskoeffizient
γ		Reaktionswahrscheinlichkeit
$\delta_{\text{akt}}, \delta_R$		tatsächliche optische Dicke, optische Dicke der Rayleighatmosphäre
λ	m	Wellenlänge von Licht
λ_{air}	m	mittlere freie Weglänge der Luftmoleküle
μ	$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$	dynamische Viskosität von Luft
ν	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	kinematische Viskosität von Luft
Ω_i, Ω_j		Koeffizienten für die Aufteilung der kondensierenden Masse
ψ_T		größenunabhängiger Anteil des Wachstumsgesetzes
$\psi(d)$	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$	größenabhängiger Anteil des Wachstumsgesetzes
Φ_i		Quantenausbeute
ρ_{air}	kg m^{-3}	Dichte von Luft
ρ_{kond}	kg m^{-3}	Dichte von Schwefelsäure
ρ_p	kg m^{-3}	Partikeldichte
σ_g		geometrische Standardabweichung
σ_i	m^2	Absorptionsquerschnitt des Gases i
<hr/>		
Sonstige Bezeichnungen		
$\text{Ca}_{k,lm}$	$\text{m}^k \text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$	lokalzeitliche Änderung des k -ten Moments aufgrund der Koagulation der Moden l und m
$\text{Ca}_{m,lm}$	$\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$	lokalzeitliche Änderung der Massendichte aufgrund der Koagulation der Moden l und m
$\text{Co}_{3,l}$	s^{-1}	lokalzeitliche Änderung des dritten Moments des Modes l aufgrund von Kondensation
$\text{Co}_{m,l}$	$\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$	lokalzeitliche Änderung der Massendichte des Modes l aufgrund von Kondensation
Kn		Knudsenzahl
Kn_g		Knudsenzahl, gebildet mit dem Mediandurchmesser d_{pg}
Nu_k	$\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$	lokalzeitliche Änderung des k -ten Moments aufgrund von Nukleation
Nu_m	$\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$	lokalzeitliche Änderung der Massendichte aufgrund von Nukleation
Sc_k		Schmidtzahl
St_k		Stokeszahl

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schema der mikrophysikalischen Prozesse, die die Größenverteilung und die chemische Zusammensetzung des atmosphärischen Aerosols bestimmen. . . .	13
2.2	Gegenüberstellung der Mischungszustände der externen und internen Mischung.	14
2.3	Näherung einer Größenverteilung durch Überlagerung dreier Einzelverteilungen und durch Sektionen.	21
3.1	Schematische Darstellung des Modellsystems KAMM/DRAIS.	24
4.1	Maximalwerte der Ozonkonzentration in Abhängigkeit von NO_y für unterschiedliche Parametrisierungen der heterogenen Hydrolyse von N_2O_5	69
4.2	Vertikalprofile von NO_2 , internen Alkenen, O_3 , NO_3 , N_2O_5 , HNO_3 , der Aerosoloberflächendichte S und NO_3^- für verschiedene Parametrisierungen der heterogenen Hydrolyse, NO_x -übersättigter Fall, Zeitpunkt: 3. Simulationstag, 3:00 MEZ.	73
4.3	Wie Abb. 4.2, aber für das Höhenintervall 0 – 500 m.	74
4.4	Vertikalprofile für NO_3 und für die Reaktionsraten ausgewählter Reaktionen zu verschiedenen Zeitpunkten, NO_x -übersättigter Fall.	76
4.5	Wie Abb. 4.3, aber für den NO_x -limitierten Fall.	77
4.6	Vertikalprofile der Reaktionskonstanten $k_{N_2O_5}$ der Reaktion (4.21) für die Parametrisierungen nach Gleichung (4.24) ($P1^*$) und nach Gleichung (4.25) ($P2$) mit $a = 5$ min bzw. $a = 17$ min (links) und Vertikalprofil der relativen Feuchte (rechts), Zeitpunkt: 3. Simulationstag, 3:00 MEZ.	78
4.7	Vertikalprofile von Ozon für die verschiedenen Parametrisierungen der heterogenen Hydrolyse von N_2O_5 , NO_x -limitierter Fall (links) und NO_x -übersättigter Fall (rechts), 14:00 MEZ.	79
4.8	Emissionen von SO_2 (oben) und NO_x (unten) in $kg h^{-1}$, 8:00 MEZ (Pregger et al. 1999).	82

4.9	Emissionen von NH_3 (oben) und VOC (unten) in $kg\ h^{-1}$, 8:00 MEZ (Pregger et al. 1999).	83
4.10	Horizontalverteilung des Windfelds, 20 m über Grund, 14:00 MEZ.	84
4.11	Horizontalverteilung von N_2O_5 in ppb (oben) und der Oberflächendichte des Aerosols in $\mu m^2\ cm^{-3}$ (unten), 150 m über Grund, 3:00 MEZ.	85
4.12	Horizontalverteilung von NO_3 in ppb (oben) und ΔNO_3 (mit Hydrolyse-Basisfall) in ppb (unten), 350 m über Grund, 3:00 MEZ.	86
4.13	Horizontalverteilung von NO_3^- in $\mu g\ m^{-3}$ (oben) und ΔNO_3^- in $\mu g\ m^{-3}$ (unten), 20 m über Grund, 3:00 MEZ.	87
4.14	Horizontalverteilung von O_3 in ppb (oben) und ΔO_3 in ppb (unten), 20 m über Grund, 14:00 MEZ.	89
5.1	Die im erweiterten Modell MADE vorgesehenen Partikelsorten	94
5.2	Zeit-Höhenschnitte von (a) trockener Gesamtmassendichte ($SO_4^{2-} + NO_3^- + NH_4^+$) in den Moden i_f und j_f (links), (b) Massendichte von Sulfat in den Moden i_f und j_f (rechts) in $\mu g\ m^{-3}$	99
5.3	Wie Abb. 5.2, aber (a) Ammonium (links) und (b) Nitrat (rechts) in $\mu g\ m^{-3}$. 99	
5.4	Wie Abb. 5.2, aber (a) Teilchenanzahldichte in den Moden i_f und j_f in cm^{-3} (links) und (b) Gesamtmassendichte ($SO_4^{2-} + NO_3^- + NH_4^+$) in den Moden i_c und j_c in $\mu g\ m^{-3}$ (rechts).	100
5.5	Wie Abb. 5.2, aber (a) reiner Ruß in $\mu g\ m^{-3}$ (links), (b) Anteil des Gesamtrußes in interner Mischung q_{int} , nur Koagulation (rechts).	101
5.6	Wie Abb. 5.2, aber (a) q_{int} , nur Koagulation unter Berücksichtigung der fraktalen Struktur der Rußpartikel (links), (b) q_{int} , Koagulation und Kondensation (rechts).	102
5.7	Quellstärke der Rußemissionen in $kg\ h^{-1}$, 8:00 MEZ (Pregger et al. 1999).	103
5.8	Horizontalverteilungen von SO_2 (oben) und NH_3 (unten) in ppb, 20 m über Grund, 14:00 MEZ.	104
5.9	Horizontalverteilung von HNO_3 in ppb, 20 m über Grund, 14:00 MEZ.	105
5.10	Horizontalverteilungen von Sulfat (oben) und Ammonium (unten) in $\mu g\ m^{-3}$, 20 m über Grund, 14:00 MEZ.	106
5.11	Wie Abb. 5.10, aber Nitrat (oben) und trockene Gesamtmassendichte des Aerosols (unten).	107
5.12	Wie Abb. 5.10, aber Ruß in externer Mischung (oben) und in interner Mischung (unten).	109

5.13 Vertikale Verteilung des Rußes in externer Mischung (oben) und in interner Mischung (unten) in $\mu\text{g m}^{-3}$ bei $y = 128$ km, 14:00 MEZ. 110

5.14 Tagesgänge ausgewählter Substanzen und der trockenen Gesamtdichte für einen Gitterpunkt bei Mannheim (links) und einen Gitterpunkt auf der Schwäbischen Alb (rechts), 20 m über Grund. 111

5.15 Tagesgang von Nitrat nach Messungen von Possanzini et al. (1999) (links) und Tagesgang von Ruß nach Messungen von Allen et al. (1999) (rechts) . . 112

5.16 Größenverteilungen der Massendichte für den Gitterpunkt bei Mannheim, 6:00 MEZ (links) und 14:00 MEZ (rechts). 112

5.17 Tagesgang des hydrophoben Anteils der Gesamtdichte q_{pho} für ländliche und städtische Bedingungen. 113

6.1 Horizontalverteilung des Extinktionskoeffizienten in km^{-1} , 20 m über Grund, 6:00 MEZ (oben) und 14:00 MEZ (unten). 123

6.2 Vertikalschnitte des Extinktionskoeffizienten in km^{-1} bei $y=128$ km, 6:00 MEZ (oben) und 14:00 MEZ (unten). 125

6.3 Beitrag der einzelnen Moden zum Extinktionskoeffizienten (links), Massendichten in den einzelnen Moden (Mitte) und Mediandurchmesser in den einzelnen Moden (rechts) für einen Gitterpunkt bei Mannheim, ($x = 128$ km, $y = 224$ km), $z = 20$ m über Grund, 14:00 MEZ. 126

6.4 Sichtrosen, berechnet nach der vereinfachten Methode (oben) (Gl. (6.17)) und nach der detaillierten Methode (unten) (Gl. (6.18)) für 6:00 MEZ (durchgezogen) und 14:00 MEZ (gestrichelt). 128

6.5 Tagesgänge der Extinktionskoeffizienten für einen Gitterpunkt im Rheintal ($x = 96$ km, $y = 128$ km) in zwei Höhen. 129

6.6 Abnahme des Kontrasts in Abhängigkeit mit der Entfernung für einen Gitterpunkt im Rheintal ($x = 76$ km, $y = 136$ km) für 6:00 MEZ und 14:00 MEZ. 130

6.7 Abhängigkeit des Absorptionsquerschnitts eines Rußteilchens mit dem Radius 50 nm von der Dicke der Hülle und der Wellenlänge. 133

6.8 Strahlungsflußdichte F_d am Boden in W m^{-2} , 12:00 MEZ. 133

6.9 Wie Abb. 6.8, aber (a) ΔF_d für Fall 1 (oben) und (b) ΔF_d für Fall 2 (unten). 134

6.10 Horizontalschnitt der Differenzen der Photolysefrequenzen zwischen Referenzfall und Fall 1 für die Reaktion (6.20) in %, am Boden (oben) und in 600 m über Grund (unten). 137

6.11 Wie Abb. 6.10, aber für die Reaktion (6.21).	138
---	-----

Tabellenverzeichnis

2.1	Grobeinteilung des atmosphärischen Aerosols nach dem Partikelradius. (Nach Winkler (2000))	12
2.2	Chemische Zusammensetzung und Massendichte troposphärischer Feinaerosolpartikel ($d_p < 2 \mu\text{m}$) in verschiedenen Regimen. (Nach Heintzenberg (1989), Angaben in Massenprozent)	14
3.1	Übersicht der chemischen Zusammensetzung der verschiedenen Moden. Der maritime, mineralische und anthropogene Anteil des Grobpartikelmoden ist mit mar., min. und anth. abgekürzt.	36
3.2	Einteilung der Größenregime durch die Knudsenzahl.	39
3.3	Gleichgewichtsbeziehungen und -konstanten nach Kim et al. (1993).	49
5.1	Übersicht der chemischen Zusammensetzung der verschiedenen Moden des erweiterten Modells MADE.	95
5.2	Zuordnung der durch die Koagulation neuentstandenen Partikel zu den verschiedenen Moden nach der Berechnung der Koagulation. Die fettgedruckten Bezeichnungen beziehen sich auf die jeweiligen Moden, zu denen die Partikel vor der Koagulation zugeordnet sind.	95
6.1	Brechungsindex von Dieselruß in Abhängigkeit von der Wellenlänge (Schnaiter et al. 2002).	132
A.1	Substanzen, für die in RADM2 eine prognostische Gleichung gelöst wird. Substanzklassen sind mit einem „★“ gekennzeichnet.	173
A.2	Anfangswerte und Quellstärken der Emissionen.	180

Literaturverzeichnis

- Ackermann, I. (1997), MADE: Entwicklung und Anwendung eines Aerosol-Dynamikmodells für dreidimensionale Chemie-Transport-Simulationen in der Troposphäre, Mitteilungen aus dem Institut für Geophysik und Meteorologie der Universität Köln. Bd. 115.
- Ackermann, I.J., H. Hass, M. Memmesheimer, A. Ebel, F.S. Binkowski und U. Shankar (1998), Modal aerosol dynamics model for Europe: Development and first applications, *Atmos. Environ.* **32**, 2981–2999.
- Ackermann, I.J., H. Hass, M. Memmesheimer, C. Ziegenbein und A. Ebel (1995), The parametrization of the sulfate-nitrate-ammonia aerosol system in the long range transport model EURAD, *Meteorol. Atmos. Phys.* **57**, 101–114.
- Adams, P.J., J.H. Seinfeld und D.M. Koch (1999), Global concentration of tropospheric sulphate, nitrate and ammonium simulated in a general circulation model, *J. Geophys. Res.* **104**, 13791–13823.
- Adrian, G. (1994), Zur Dynamik des Windfeldes über orographisch gegliedertem Gelände, Berichte des Deutschen Wetterdiensts, 188.
- Adrian, G. und F. Fiedler (1991), Simulation of unstationary wind and temperature fields over complex terrain and comparison with observations, *Beitr. Phys. Atmos.* **64**, 27–48.
- Aitken, J. (1888), On the number of dust particles in the atmosphere, *Nature* **37**, 428–430.
- Akhter, M.S., A.R. Chughtal und A.R. Smith (1985), The structure of hexane soot. I: Spectroscopic studies, *Appl. Spectrosc.* **39**, 143–153.
- Allen, G.A., J. Lawrence und P. Koutrakis (1999), Field validation of a semi-continuous method for aerosol black carbon (aethalometer) and temporal patterns of summertime hourly black carbon measurements in southwestern PA, *Atmos. Environ.* **33**, 817–823.
- Aumont, B., S. Madronich, M. Ammann, M. Kalberer, U. Baltensperger, D. Hauglustaine und F. Brocheton (1999), On the NO₂ + soot reaction in the atmosphere, *J. Geophys. Res.* **104**, 1729–1736.

- Bär, M. und K. Nester (1992), Parameterization of trace gas dry deposition velocities for a regional mesoscale diffusion model, *Ann. Geophys.* **10**, 912–923.
- Bassett, M.E. und J.H. Seinfeld (1983), Atmospheric equilibrium model of sulfate and nitrate aerosol, *Atmos. Environ.* **17**, 2237–2252.
- Bassett, M.E. und J.H. Seinfeld (1984), Atmospheric equilibrium model of sulfate and nitrate aerosol – II. Particles size analysis, *Atmos. Environ.* **18**, 1163–1170.
- Behnke, W., C. George, V. Scheer und C. Zetsch (1997), Production and decay of ClNO₂ from the reaction of gaseous N₂O₅ with NaCl solution: Bulk and aerosol experiments, *J. Geophys. Res.* **102**, 3795–3804.
- Bekki, S. (1997), On the possible role of aircraft generated soot in the middle latitude ozone depletion, *J. Geophys. Res.* **102**, 10751 – 10758.
- Binkowski, F.S. und S.J. Roselle (2001), Models-3 community multiscale air quality (CMAQ) model aerosol component. I: Description. In Vorbereitung.
- Binkowski, F.S. und U. Shankar (1995), The regional particulate matter model, 1. model description and preliminary results, *J. Geophys. Res.* **100**, 26191–26209.
- Bohren, C.F. und D.R. Huffman (1983), *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Wiley, New York.
- Boucher, O. und T.L. Anderson (1995), General circulation model assessment of the sensitivity of direct climate forcing by anthropogenic sulfate aerosols to aerosol size and chemistry, *J. Geophys. Res.* **100**, 26117–16134.
- Brandt, J., J.H. Christensen, L.M. Frohn, F. Palmgren, R. Berkowicz und Z. Zlatev (2001), Operational air pollution forecast from European to local scale. Eingereicht bei Atmos. Environ.
- Brémond, M.-P., H. Cachier und P. Buat-Ménard (1989), Particulate carbon in the Paris region atmosphere, *Environ. Technol. Lett.* **10**, 339–346.
- Bromley, L.A. (1973), Thermodynamic properties of strong electrolytes in aqueous solutions, *AIChE J.* **19**, 313 – 320.
- Brunnemann, G., L. Kins und R. Dlugi (1996), Physical and chemical characterization of the atmospheric aerosol: An overview of the measurements during the SANA 2 campaign at Melpitz, *Meteorol. Zeitschrift N.F.* **5**, 245 – 256.
- Bullrich, K. (1964), Scattered radiation in atmosphere and the natural aerosol, in H.E. Landsberg und J. Van Mieghem, Hrsg., ‘Advances in Geophysics’, Vol. 10, Academic Press, New York.

- Bunz, H., M. Koyro, O. Möhler und H. Saathoff (1995), Redistribution of NH_4NO_3 within a system of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - and NH_4NO_3 -particles. Part 1: Modelling, *J. Aerosol Sci.* **26**, S465.
- Bunz, H. und R. Dlugi (1991), Numerical studies on the behavior of aerosols in smog chambers, *J. Aerosol Sci.* **22**, 441 – 465.
- Busen, R. und G. Hänel (1987), Radiation budget of the boundary layer. Part I: Measurement of absorption of solar radiation by atmospheric particles and water vapor, *Beitr. Phys. Atmos.* **60**, 229 – 240.
- Carnuth, W. und T. Trickl (2000), Transport studies with the IFU three-wavelength aerosol lidar during VOTALP Mesolcina experiment, *Atmos. Environ.* **34**, 1425–1434.
- Chang, J.S., R. A. Brost, I.S.A. Isaksen, S. Madronich, P. Middleton, W.R. Stockwell und C. J. Walcek (1987), A three-dimensional Eulerian acid deposition model: Physical concepts and formulation, *J. Geophys. Res.* **92**, 14681–14700.
- Charlson, R.J., J. Langner, H. Rohde, C.B. Leovy und S.G. Warren (1991), Perturbation of the northern hemisphere radiative balance by backscattering from anthropogenic sulphate aerosols, *Tellus* **43AB**, 152–163.
- Colbeck, I., L. Appleby, E.J. Hardman und R.M. Harrison (1990), The optical properties and morphology of cloud-processed carbonaceous smoke, *J. Aerosol Sci.* **21**, 527–538.
- Cooke, W.F. und J.N. Wilson (1996), A global black carbon aerosol model, *J. Geophys. Res.* **101**, 19395–19408.
- Corsmeier, U., N. Kalthoff, B. Vogel, M.-U. Hammer, F. Fiedler, Ch. Kottmeier, A. Volz-Thomas, S. Konrad, K. Glaser, B. Neining, M. Lehning, W. Jaeschke, M. Memmesheimer, B. Rappenglück und G. Jakobi (2001), Ozone and PAN formation inside and outside of the Berlin plume – Process analysis and numerical process simulation. Zur Veröffentlichung angenommen bei *J. Atmos. Chem.*
- d’Almeida, G., P. Koepke und E. Shettle (1991), *Atmospheric Aerosols Global Climatology and Radiative Characteristics*, A. Deepak, Hampton, Va.
- Deardorff, J.W. (1978), Efficient prediction of ground surface temperature and moisture, with inclusion of a layer of vegetation, *J. Geophys. Res.* **83**, 1889 – 1903.
- Dentener, F.J. und P.J. Crutzen (1993), Reaction of N_2O_5 on tropospheric aerosols: Impact on the global distributions of NO_x , O_3 , and OH, *J. Geophys. Res.* **98**, 7149–7163.
- Dlugi, R. (1989), Chemistry and deposition of soot particles in moist air and fog, *Aerosol Sci. Technol.* **10**, 93 – 105.

- Dockery, D. und A. Pope (1996), Epidemiology of acute health effects: Summary of time-scale studies., *in* R. Wilson und J. Sprengher, Hrsg., 'Particles in Our Air: Concentrations and Health Effects', Harvard University Press, Cambridge, MA, S. 123 – 148.
- Dorwarth, G. (1985), Numerische Berechnung des Druckwiderstandes typischer Geländeformen, Dissertation, Institut für Meteorologie und Klimaforschung der Universität Karlsruhe (TH).
- Ehhalt, D.H. und J.W. Drummond (1982), The tropospheric cycle of NO_x, *in* Georgii und Jaeschke, Hrsg., 'Chemistry of the Unpolluted and Polluted Troposphere', D. Reidel Publ. Comp., S. 219 – 251.
- Fassi-Fihri, A., K. Suhre und R. Rosset (1997), Internal and external mixing in atmospheric aerosols by coagulation: Impact on the optical and hygroscopic properties of the sulphate-soot system, *Atmos. Environ.* **31**(10), 1393–1402.
- Feichter, J., U. Lohmann und I. Schult (1997), The atmospheric sulfur cycle in ECHAM-4 and its impact on the short-wave radiation, *Climate Dyn.* **13**, 235–246.
- Fett, W. (1967), Sichtweite und atmosphärisches Aerosol in Berlin-Dahlem, *Beitr. Phys. Atmos.* **40**, 262 – 278.
- Fiedler, F. (1987), Atmospheric transport of air pollutants in the mesoscale over hilly terrain: A review of the TULLA-Experiment, *in* S. Sandroni, Hrsg., 'Regional and Long-range Transport of Air Pollution', Elsevier Science Publ. B. V., Amsterdam, S. 337 – 353.
- Fiedler, F. (1998), Entstehung von bodennahem Ozon und Auftreten von Sommersmog, *in* J.L. Lozán, H. Graßl und P. Hupfer, Hrsg., 'Warnsignal Klima', Wissenschaftliche Auswertungen, Hamburg, S. 138 – 143.
- Fiedler, F. (2000), Photosmog und bodennahes Ozon, *in* 'Promet, Photosmog I', Vol. 3/4, Deutscher Wetterdienst, S. 88 – 89.
- Fiedler, F., I. Bischoff-Gauß, N. Kalthoff und G. Adrian (2000), Modeling of transport and diffusion of a tracer in the Freiburg-Schauinsland area, *J. Geophys. Res.* **105**, 1599–1610.
- Fiedler, F. und P. Borrell (2000), TRACT – Transport of Air Pollutants over Complex Terrain, *in* P. Borrell und P.M. Borrell, Hrsg., 'Exchange and Transport of Air Pollutants over Complex Terrain and the Sea', Vol. 1, Springer Verlag, Berlin, S. 223 – 268.
- Fischer, H. (1994), Ozonveränderungen in der Stratosphäre: Dynamische und chemische Prozesse, *KfK-Nachrichten*, 26. S. 61 – 66.

- Fischer, H.J. (1977), Das luftelektrische Feld in Abhängigkeit von Wetterlage und Luftverunreinigung, in 'Promet, Luftelektrizität I', Vol. 2, Deutscher Wetterdienst, S. 4–13.
- Friedlander, S.K. (1977), *Smoke, Dust and Haze*, John Wiley and Sons, New York.
- Fuchs, N.A. und A.G. Sutugin (1971), High-dispersed aerosols, in G. Hidy und J. Brock, Hrsg., 'International Reviews of Aerosol Physics and Chemistry', Vol. 2, Pergamon, New York.
- Fuller, K.A., W.C. Malm und S.M. Kreidenweis (1999), Effects of mixing on extinction by carbonaceous particles, *J. Geophys. Res.* **104**, 15941–15954.
- Gebhart, K.A., W.C. Malm und D. Day (1994), Examination of the effects of sulfate acidity and relative humidity on light scattering at Shenandoah National Park, *Atmos. Environ.* **28**, 841–849.
- Georgii, H.-W. (1971), Über die Eiskeimbildung in unterkühlten Wolken und ihre Abhängigkeit von atmosphärischem Aerosol, Berichte des Deutschen Wetterdiensts. 43 S.
- Geyer, A., B. Alicke, S. Konrad, T. Schmitz, J. Stutz und U. Platt (2001), Chemistry and oxidation capacity of the nitrate radical in the continental boundary layer near Berlin, *J. Geophys. Res.* **106**, 8013 – 8026.
- Giauque, W.F., E.W. Hornung, J.E. Kunzler und T.R. Rudin (1960), The thermodynamic of aqueous sulfuric acid solutions and hydrates from 15 to 300 K, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 62–67.
- Graßl, H. (1988), Radiative effects of atmospheric aerosolparticles, in P.V. Hobbs und M.P. McCormick, Hrsg., 'Aerosol and Climate', A. Deepack Publishing, S. 241 – 252.
- Graßl, H. (1999), Global climate change, *Interdisciplinary Sci. Rev.* **24**, 185 – 194.
- Griffin, R.J., D.R. Cocker III, R.C. Flagan und J.H. Seinfeld (1999), Organic aerosol formation from the oxidation of biogenic hydrocarbons, *J. Geophys. Res.* **104**, 3555–3567.
- Gringel, W. (1977), Luftionen, Luftleitfähigkeit und ihr Zusammenhang mit Aerosolteilchen, in 'Promet, Luftelektrizität I', Vol. 2, Deutscher Wetterdienst, S. 13–16.
- Groblicki, P.J., G.T. Wolff und R.J. Countess (1981), Visibility reducing species in the Denver „Brown Cloud“ – I. Relationships between extinction and chemical composition, *Atmos. Environ.* **15**, 2473–2484.

- Hamilton, R.S. und T.A. Mansfield (1991), Airborne particulate elemental carbon: its sources, transport and contribution to dark smoke and soiling, *Atmos. Environ.* **25**, 715–723.
- Hammer, M.-U. (2001), Photochemische Indikatoren zur Charakterisierung der Oxidantienbildung bei Hochdruckwetteralgen, Dissertation, Institut für Meteorologie und Klimaforschung der Universität Karlsruhe (TH).
- Hänel, G. (1976), The properties of atmospheric aerosol particles as functions of the relative humidity at thermodynamic equilibrium with the surrounding moist air, *Adv. Geophys.* **19**, 74–188.
- Hänel, G. und B. Zankl (1979), Aerosol size and relative humidity: water uptake by mixtures of salts, *Tellus* **31**, 478 – 486.
- Hansen, A.D.A, B.A. Bodhaine, E.G. Dutton und R.C. Schnell (1988), Aerosol black carbon measurement at the South Pole: initial results 1986–1987, *Geophys. Res. Lett.* **15**, 1193–1196.
- Hass, H. (1991), Description of the EURAD chemistry-transport-model version2 (CTM2), Mitteilungen aus dem Institut für Geophysik und Meteorologie der Universität Köln. Bd. 83.
- Heintzenberg, J. (1988), A processor-controlled multisample soot photometer, *Aerosol Sci. Technol.* **8**, 227–233.
- Heintzenberg, J. (1989), Fine particles in the global troposphere: A review, *Tellus* **41B**, 149–160.
- Hendricks, J. (1997), Modellstudien zur Bedeutung heterogener Reaktionen auf Sulfataerosolen für die Photochemie der Tropopausenregion mittlerer Breiten, Mitteilungen aus dem Institut für Geophysik und Meteorologie der Universität zu Köln. Bd. 122.
- Hess, M., P. Koepke und I. Schult (1998), Optical properties of aerosols and clouds: The software package OPAC, *Bull. Amer. Met. Soc.* **79**, 831 –844.
- Horvath, H. (1993), Atmospheric light absorption – A review, *Atmos. Environ.* **27**, 293–317.
- Horvath, H. (1995a), Estimation of the average visibility in central Europe, *Atmos. Environ.* **29**, 241–246.
- Horvath, H. (1995b), Size segregated light absorption coefficient of the atmospheric aerosols, *Atmos. Environ.* **29**, 875 – 883.

- Horvath, H. und A. Trier (1993), A study of the aerosol of Santiago de Chile – I. Light extinction coefficient, *Atmos. Environ.* **27A**(3), 371–384.
- Horvath, H., L. Catalan und A. Trier (1997), A study of the aerosol of Santiago de Chile – III. Light absorption measurements, *Atmos. Environ.* **31**, 3737–3744.
- Hu, J.H. und J.P.D. Abbatt (1997), Reaction probabilities for N₂O₅ hydrolysis on sulphuric acid and ammonium sulfate aerosols at room temperature, *J. Phys. Chem.* **101**, 871–878.
- Hugelmann, C.P. (1988), Differenzenverfahren zur Behandlung der Advektion, Wissenschaftliche Berichte des Instituts für Meteorologie und Klimaforschung der Universität Karlsruhe (TH), Nr. 8.
- Hughes, L.S., J.O. Allen, P. Bhave, M.J. Kleeman, G.R. Cass, D.-Y. Liu, D.P. Fergenson, B.D. Morrical und K.A. Prather (2000), Evolution of atmospheric particles along trajectories crossing the Los Angeles Basin, *Environ. Sci. Technol.* **34**, 3058–3068.
- IPCC (Intergovernmental Panel of Climate Change) (2001), *Climate Change 2001. The Scientific Basis*. J. T. Houghton, Y. Ding, M. Nogna, D. Gringgs, P. Van der Linden, K. Mashell, (Hrsg.), Cambridge Univ. Press, Cambridge, U.K., im Druck.
- Jacobson, M.Z. (1997a), Development and application of a new air pollution modeling system - II. Aerosol module structure and design, *Atmos. Environ.* **31**(2), 131–144.
- Jacobson, M.Z. (1997b), Development and application of a new air pollution modeling system - III. Aerosol-phase simulations, *Atmos. Environ.* **31**(4), 587–608.
- Jacobson, M.Z. (1999), *Fundamentals of Atmospheric Modeling*, Cambridge University Press, Cambridge.
- Jacobson, M.Z. (2000), A physically based treatment of elemental carbon optics: Implications for global direct forcing of aerosols, *Geophys. Res. Lett.* **27**, 217–220.
- Jacobson, M.Z. (2001a), GATOR-GCMM: A global through urban-scale air pollution and weather forecast model. 1: Model design and treatment of subgrid soil, vegetation, roads, rooftops, water, sea ice, and snow, *J. Geophys. Res.* **106**, 5385–5401.
- Jacobson, M.Z. (2001b), Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols, *Nature* **409**, 695–697.
- Jacobson, M.Z., R. Lu, T.P. Turco und O.B. Toon (1996), Development and application of a new air pollution modeling system - I. Gas-phase simulations, *Atmos. Environ.* **30**(12), 1939–1963.

- Jaecker-Voirol, A. und P. Mirabel (1989), Heteromolecular nucleation in the sulfuric acid-water system, *Atmos. Environ.* **23**, 2053–2057.
- Jaenicke, R. (1988), Aerosol physics and chemistry, in G. Fischer, Hrsg., 'Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Landolt-Börnstein New Series, V: Geophysics and Space Research', Vol. 4b, Springer, Berlin, S. 391 – 457.
- Jaenicke, R. (2001), persönliche Mitteilung.
- Jakob, H.J., S. Tilmes, A. Heidegger, K. Nester und G. Smiatek (2001), Short-term ozone forecasting with a network model system during summer 1999. Zur Veröffentlichung angenommen bei J. Atmos. Chem.
- Junge, C. (1952a), Die Konstitution des atmosphärischen Aerosols, *Ann. Meteorol.*
- Junge, C. (1952b), Gesetzmäßigkeiten in der Größenverteilung atmosphärischer Aerosole über dem Kontinent, *Berichte des Deutschen Wetterdiensts US-Zone*.
- Junge, C. (1963), *Air chemistry and radioactivity*, Academic Press, New York.
- Kamm, S., O. Möhler, K.-H. Naumann, H. Saathoff und U. Schurath (1999), Heterogenous interaction of ozone, NO₂ and N₂O₅ with soot aerosol, *Atmos. Environ.* **33**, 4651–4661.
- Kasten, F. (1968), Der Einfluss der Aerosol-Größenverteilung und ihrer Änderung mit der relativen Feuchte auf die Sichtweite, *Beitr. Phys. Atmos.* **41**, 33 – 51.
- Kazakov, A. und M. Frenklach (1998), Dynamic modeling of soot particle coagulation and aggregation: Implementation with the method of moments and application to high pressure laminar premixed flames, *Combust. Flame* **114**, 484–501.
- Kerker, M. (1969), *The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation*, Academic Press, New York.
- Kerminen, V.-M. und A.S. Wexler (1994), Post-fog nucleation of H₂SO₄ – H₂O particles in smog, *Atmos. Environ.* **28**, 2399–2406.
- Kiilsholm, S., A. Rasmussen und J.H. Sorensen (2001), A sensitivity study of the operational surface ozone forecast system DACFOS, *Phys. Chem. Earth* **26**, 123–127.
- Kim, Y.P., J.H. Seinfeld und P. Saxena (1993), Atmospheric gas-aerosol equilibrium I. Thermodynamic model, *Aerosol Sci. Technol.* **19**, 157–181.
- Kleffmann, J., K.H. Becker und P. Wiesen (1998), Heterogeneous NO₂ conversion processes on acid surfaces: Possible atmospheric implications, *Atmos. Environ.* **32**, 2721 – 2729.

- Köhler, H. (1936), The nucleus in and the growth of hygroscopic droplets, *Trans. Faraday Soc.* **32**, 1152.
- Koschmieder, H. (1924), Theorie der horizontalen Sichtweite, *Beitr. Phys. Frei. Atmos.* **12**, 33–53.
- Kötz, A. (1991), Bedeutung der Aerosole für den Ferntransport von Schadstoffen in der Troposphäre, Mitteilungen aus dem Institut für Geophysik und Meteorologie der Universität Köln. Bd. 81.
- Kotzick, R. und R. Nießner (1999), The effect of aging processes on critical supersaturation ratios of ultrafine carbon aerosols, *Atmos. Environ.* **33**, 2669–2677.
- Kramm, G., K.-D. Beheng und H. Müller (1992), Modeling of the vertical transport of polydispersed aerosol particles in the atmospheric surface layer, in 'Precipitation Scavenging and Atmospheric Surface Exchange', Vol. 1, Hemisphere, Bristol, PA, S. 1125 – 1141.
- Kuhn, M., P.J.H. Builtjes, D. Poppe, D. Simpson, W. R. Stockwell, Y. Andersson-Sköld, A. Baart, M. Das, F. Fiedler, Ø. Hov, F. Kirchner, P.A. Makar, J.B. Milford, M.G.M. Roemer, R. Ruhnke, A. Strand, B. Vogel und H. Vogel (1998), Intercomparison of the gas phase chemistry in several chemistry and transport models, *Atmos. Environ.* **32**, 693–709.
- Kulmala, M., L. Pirjola und J.M. Makela (2000), Stable sulphate clusters as a source of new atmospheric particles, *Nature* **404**, 66–69.
- Kuntze, K. (2000), Vertikaler Austausch und chemische Umwandlung von Spurenstoffen über topographisch gegliedertem Gelände, Dissertation, Institut für Meteorologie und Klimaforschung der Universität Karlsruhe (TH).
- Langner, J. und H. Rohde (1991), A global three-dimensional model of the tropospheric sulphur cycle, *J. Atmos. Chem.* **13**, 225–263.
- Lary, D.J., R. Toumi, A.M. Lee, M. Newchurch, M. Pirre und J.B. Renard (1997), Carbon aerosols and atmospheric photochemistry, *J. Geophys. Res.* **102**, 3671 – 3682.
- Lenz, C.-J. (1996), Energieumsetzung an der Erdoberfläche in gegliedertem Gelände, Dissertation, Institut für Meteorologie und Klimaforschung der Universität Karlsruhe (TH).
- Liepert, B., P. Fabian und H. Graßl (1994), Solar radiation in Germany — Observed trends and an assessment of their causes. Part I: Regional approach, *Beitr. Phys. Atmos.* **67**, 15 – 29.

- Linke, F. (1922), Transmissions-koeffizient und Trübungsfaktor, *Beitr. Phys. Atmos.* **10**, 91 – 103.
- Lioussé, C., J.E. Penner, C. Chuang, J.J. Walton, H. Eddleman und H. Cachier (1996), A global three-dimensional model study of carbonaceous aerosols, *J. Geophys. Res.* **101**, 19411–19432.
- Lippmann, M., K. Ito und A. Nadas ad R.T. Burnett (2000), Association of Particulate Matter Components with Daily Mortality and Morbidity in Urban Populations, Health Effects Institute, Research Report Nr. 95.
- Löhle, F. (1941), *Sichtbeobachtungen von meteorologischen Standpnkt*, J. Springer, Berlin.
- Longfellow, C.A., A.R. Ravishankara und D.R. Hanson (2000), Reactive and nonreactive uptake on hydrocarbon soot: HNO_3 , O_3 , and N_2O_5 , *J. Geophys. Res.* **105**, 24345 – 24350.
- Lovejoy, E.R. und D.R. Hansen (1995), Measurements of the kinetics of reactive uptake by submicron sulfuric acid particles, *J. Phys. Chem.* **99**, 2080–2087.
- Lowenthal, D.H., C.F. Rogers, P. Saxena, J.G. Watson und J.C. Chow (1995), Sensitivity of estimated light extinction coefficients to model assumption and measurement errors, *Atmos. Environ.* **29**(7), 751–766.
- Ludwig, J., F. X. Meixner, B. Vogel und J. Förstner (2001), Soil-air exchange of nitric oxide: An overview of processes, environmental factors, and modeling studies, *Biogeochemistry* **52**, 225 – 258.
- Lurmann, F.W., A.S. Wexler, S.N. Pandis, S. Musarra, N. Kumar und J.H. Seinfeld (1997), Modelling urban aerosols - II. Application to the Californian's south coast air basin, *Atmos. Environ.* **31**(17), 2695–2715.
- Malm, W.C., J.V. Molenar, R.A. Eldred und J.F. Sisler (1996), Examining the relationship among atmospheric aerosols and light scattering and extinction in the Grand Canyon area, *J. Geophys. Res.* **101**(D14), 19251–19265.
- Malm, W.C., K.A. Gebhardt, J. Molenar, T. Cahill, R. Eldred und D. Huffman (1994), Examining the relationship between atmospheric aerosols and light extinction at Mount Rainier and North Cascades National Parks, *Atmos. Environ.* **28**(2), 347–360.
- Maxwell, J.C. (1877), in Encyclopedia Britannica.
- Mehlmann, A. und P. Warneck (1995), Atmospheric gaseous HNO_3 , particulate nitrate, and aerosol size distributions of major ionic species at a rural site in Western Germany, *Atmos. Environ.* **29**, 2359 – 2373.

- Meng, Z., D. Dabdub und J.H. Seinfeld (1998), Size-resolved and chemically resolved model of atmospheric aerosol dynamics, *J. Geophys. Res.* **103**, 3419–3435.
- Mentel, T.F., M. Sohn und A. Wahner (1999), Nitrate effect in the heterogeneous hydrolysis of dinitrogen pentoxide on aqueous aerosols, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 5451–5457.
- Mie, G. (1908), Beiträge zur Optik trüber Medien, *Ann. Physik.* **25**, 377–445.
- Mozurkevich, M. (1993), The dissociation constant of ammonium nitrate and its dependence on temperature, relative humidity, and particle size, *Atmos. Environ.* **27**, 261–270.
- Mozurkevich, M. und J.G. Calvert (1988), Reaction probabilities of N_2O_5 on aqueous aerosols, *J. Geophys. Res.* **93**, 15889–15896.
- Nair, P.V.N. und K.G. Vohra (1975), Growth of aqueous sulphuric acid droplets as a function of relative humidity, *J. Aerosol Sci.* **6**, 265–271.
- Nakajima, T. und M. Tanaka (1986), Matrix formulations for the transfer of solar radiation in a plan-parallel scattering atmosphere, *J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer* **35**, 13–21.
- Naumann, K.-H. (2001), Cosima – a computer program simulation the dynamics of fractal aerosols. Eingereicht bei *J. Aerosol Sci.*
- Naumann, K.-H. und H. Bunz (1991), Aerodynamic properties of fractal aerosol particles, *J. Aerosol Sci.* **22**, S161.
- Nenes, A., S.N. Pandis und C. Pilinis (1998), ISORROPIA: A new thermodynamic equilibrium model for multiphase multicomponent inorganic aerosols, *Aquatic Geochem.* **4**, 123–152.
- Nester, K., H.-J. Panitz und 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., M. Bär und F. Fiedler (1987), Modellierung des Ferntransports von Luftschadstoffen für eine TULLA-Episode, 3. Statuskolloquium des PEF. KfK-PEF 12.
- Neusüss, C., H. Wex, W. Birmili, A. Wiedensohler, C. Koziar, B. Busch, E. Brüggemann, T. Gnauk, M. Ebert und D.S. Covert (2001), Characterization and parameterization of atmospheric aerosol number, mass, and chemical size distributions in central Europe. Eingereicht bei *J. Geophys. Res.*

- Nießner, R. (1999), Gase und Aerosole, in Bayrischer Klimaforschungsverbund, Hrsg., 'BayFORKLIM, Klimaänderungen in Bayern und ihre Auswirkungen, Abschlussbericht des Bayerischen Klimaforschungsverbundes', München, S. 6 – 10.
- Nukiyama, S. und Y. Tanasawa (1939), Experiments on the atomization of liquids in an air stream, Report 3, On the Droplet-Size Distribution in an Atomized Jet. Ottawa, Canada, übersetzt aus Trans. Soc. Mech. Eng. Jpn., **5**, 62-67.
- Obermeier, A., R. Friedrich, C. John, J. Seier, H. Vogel, F. Fiedler und B. Vogel (1995), *Photosmog: Möglichkeiten und Strategien zur Verminderung des bodennahen Ozons, Umweltforschung in Baden-Württemberg*, ecomed Verlagsgesellschaft, Landsberg.
- Odum, J.R., T. Hoffman, F. Bowman, D. Collins, R.C. Flagan und J.H. Seinfeld (1996), Gas/particle partitioning and secondary aerosol yields, *Environ. Sci. Technol.* **30**, 2580–2585.
- Ogren, J.A., P.J. Groblicki und R.J. Charlson (1984), Measurement of the removal rate of elemental carbon from the atmosphere, *Sci. Total Environ.* **36**, 329–338.
- Okada, K. (1985), Number-size distribution and formation process of submicrometer sulfate-containing particles in the urban atmosphere of Nagoya, *Atmos. Environ.* **19**, 743–757.
- Omar, A.H., S. Biegalski, S.M. Larson und S. Landsberger (1999), Particulate contributions to light extinction and local forcing at a rural Illinois site, *Atmos. Environ.* **33**, 2637–2646.
- Ouimette, J.R. und R.C. Flagan (1982), The extinction coefficient of multicomponent aerosols, *Atmos. Environ.* **16**(10), 2405–2419.
- Parlow, E., U. Heinzmann und M. Wütherich (1995), Landnutzung abgeleitet aus Landsat-TM-Daten des Jahres 1984, in F. Fiedler, Hrsg., 'Klimaatlas Oberrhein Mitte-Süd', Institut für angewandte Geowissenschaften, Offenbach.
- Pilinis, C. und J.H. Seinfeld (1988), Development and evaluation of an Eulerian photochemical gas-aerosol model, *Atmos. Environ.* **22**, 1985–2001.
- Pilinis, C., S.N. Pandis und J.H. Seinfeld (1995), Sensitivity of direct climate forcing by atmospheric aerosols to aerosol size and composition, *J. Geophys. Res.* **100**, 18739–18754.
- Pitchford, M.L. und W.C. Malm (1994), Development and application of a standard visual index, *Atmos. Environ.* **28**, 1049–1054.

- Platt, U.F., A.M. Winer, H.W. Biermann, R. Atkinson und J.N. Pitts Jr. (1984), Measurement of nitrate radical concentrations in continental air, *Environ. Sci. Technol.* **18**, 365–369.
- Pope, A. und D. Dockery (1996), Epidemiology of chronic health effects: Cross-sectional studies, in R. Wilson und J. Sprengher, Hrsg., ‘Particles in Our Air: Concentrations and Health Effects’, Harvard University Press, Cambridge, MA, S. 149 – 168.
- Poppe, D. und J. Zimmermann (2000), Chemische Ozonbildung in der planetarischen Grenzschicht, in ‘Promet, Photosmog I’, Vol. 3/4, Deutscher Wetterdienst, S. 90 – 96.
- Possanzini, M., F. De Santis und V. Di Palo (1999), Measurements of nitric acid and ammonium salts in lower Bavaria, *Atmos. Environ.* **33**, 3597 – 3602.
- Pratsinis, S.E. (1988), Simultaneous aerosol nucleation, condensation, and coagulation in aerosol reactors, *J. Colloid Interface Sci.* **124**, 417 – 427.
- Pregger, T., R. Friedrich, A. Obermeier, B. Wickert, P. Blank, J. Theloke, H. Vogel, N. Riemer, B. Vogel und F. Fiedler (1999), Entwicklung von Instrumenten zur Analyse der Umweltbelastungen durch Feinstäube und andere ausgewählte Luftverunreinigungen in Baden-Württemberg, <http://bwplus.fzk.de>.
- Pruppacher, H.R. und J.D. Klett (1978), *Microphysics of Clouds and Precipitation*, Reidel, Dordrecht.
- Quenzel, H. und P. Koepcke (1984), Tropospheric aerosol optical depth inverted from upwelling radiances, in H.E. Gerber und A. Deepak, Hrsg., ‘Aerosols and their climate effects’, A. Deepak Publ., S. 227 – 240.
- Raes, F., R. Van Dingenen, E. Vignati, J. Wilson, J.-P. Putaud, J.H. Seinfeld und P. Adams (2000), Formation and cycling of aerosols in the global troposphere, *Atmos. Environ.* **34**, 4215–4240.
- Ramachandran, G. und P.C. Reist (1995), Characterization of morphological changes in agglomerates subject to condensation and evaporation using multiple fractal dimensions, *Aerosol Sci. Technol.* **23**, 431–442.
- Rasmussen, R.A. und F.W. Went (1965), Volatile organic material of plant origin in the atmosphere, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **53**, 215 – 220.
- Reiter, R. (1977), Ergebnisse luftelektrischer Forschungen im Hochgebirge, in ‘Promet, Luftelektrizität II’, Vol. 3, Deutscher Wetterdienst, S. 1–7.

- Reuder, J., T. Gori, L. Kins und R. Dlugi (1996), Determination of photolysis frequencies of ozone and nitrogen dioxide during SANA 2: The influence of tropospheric aerosol particles, *Meteorol. Zeitschrift* **N.F. 5**, 234 – 244.
- Robinson, G.N., D.R. Worsnop, J.T. Jayne und C.E. Kolb (1997), Heterogenous uptake of ClONO_2 and N_2O_5 by sulfuric acid solutions, *J. Geophys. Res.* **102**, 3583–3601.
- Roedel, W. (1979), Measurements of sulfuric acid saturation vapor pressure: implications for aerosol formation by heteromolecular nucleation, *J. Aerosol Sci.* **10**, 375–386.
- Roedel, W. (1994), *Physik der Umwelt*, Springer, Berlin.
- Römpp, H. (1999), *Römpp-Lexikon Chemie*, Thieme, Stuttgart.
- Rosenfeld, D. (1999), TRMM observed first direct evidence of smoke from forest fires inhibiting rainfall, *Geophys. Res. Lett.* **26**, 3105–3108.
- Rosenfeld, D. (2000), Suppression of rain and snow by urban and industrial air pollution, *Science* **287**, 1793 –1796.
- Rosin, P. und E. Rammler (1933), The laws governing the fineness of powdered coal, *J. Inst. Fuel* **7**, 29.
- Ruggaber, A., R. Dlugi und T. Nakajima (1994), Modelling radiation quantities and photolysis frequencies in the troposphere, *J. Atmos. Chem.* **18**, 171–210.
- Ruppersberg, G.H. (1964), Registrierung der Sichtweite mit dem Streulichtschreiber, *Beitr. Phys. Atmos.* **37**, 252 – 263.
- Russel, L.M. und J.H. Seinfeld (1998), Size- and composition-resolved externally mixed aerosol model, *Aerosol Sci. Technol.* **28**, 403 – 416.
- Saathoff, H., K.-H. Naumann, N. Riemer, S. Kamm, O. Möhler, U. Schurath, H. Vogel und B. Vogel (2001), The loss of NO_2 , HNO_3 , $\text{NO}_3/\text{N}_2\text{O}_5$, and $\text{HO}_2/\text{HOONO}_2$ on soot aerosol: A chamber and modeling study, *Geophys. Res. Lett.* **28**, 1957–1960.
- Saxena, P., A.B. Hudischewskyj, C. Seigneur und J. Seinfeld (1986), A comparative study of equilibrium approaches to the chemical characterization of secondary aerosols, *Atmos. Environ.* **20**, 1471–1483.
- Schädler, G. (1989), Triggering of atmospheric circulations by moisture inhomogeneities of the earth's surface, *Bound.-Layer Meteor.* **51**, 1–29.
- Schell, B. (2000), Die Behandlung sekundärer organischer Aerosole in einem komplexen Chemie-Transport-Modell, Mitteilungen aus dem Institut für Geophysik und Meteorologie der Universität Köln. Bd. 135.

- Schell, B. (2001), Modeling the formation of secondary organic aerosol within a comprehensive air quality model system. Zur Veröffentlichung angenommen bei J. Geophys. Res.
- Schnaiter, M., H. Horvath, O. Möhler, K.-H. Naumann, H. Saathoff und O.W. Schöck (2002), UV-VIS-NIR spectral optical properties of soot and soot-containing aerosols. Eingereicht bei J. Aerosol Sci.
- Schurath, U. (1999), Heterogeneous processes to be included in chemical mechanisms: Knowns and unknowns, in P.M. Borrell und P. Borrell, Hrsg., 'Proceedings of EURO-TRAC Symposium '98, Transport and Chemical Transformation in the Troposphere', Vol. 1, WIT Press, Southampton, S. 27 – 31.
- Schurath, U. und K.-H. Naumann (1998), Heterogenous processes involving atmospheric particulate matter, *Pure and Appl. Chem.* **70**(7), 1353–1361.
- Schwartz, A. (1996), Numerische Simulationen zur Massenbilanz chemisch reaktiver Substanzen im mesoskaligen Bereich, Dissertation, Institut für Meteorologie und Klimaforschung der Universität Karlsruhe (TH).
- Schwartz, S.E. (1986), Mass-transport considerations pertinent to aqueous phase reactions of gases in liquid water clouds, in 'Chemistry of Multiphase Atmospheric Systems', NATO ASI Series, Springer-Verlag, S. 415–471.
- Seinfeld, J.H. (1986), *Atmospheric Air Pollution*, Wiley, New York.
- Seinfeld, J.H. und S. Pandis (1997), *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, John Wiley and Sons, New York.
- Seland, O. und R. Iversen (1999), A scheme for black carbon and sulphate aerosols tested in a hemispheric scale, Eulerian dispersion model, *Atmos. Environ.* **33**, 2853–2879.
- Slemr, F., G. Baumbach, P. Blank, U. Corsmeier, F. Fiedler, R. Friedrich, M. Habram, N. Kalthoff, D. Klemp, J. Kühlwein, K. Mannschreck, M. Möllmann-Coers, K. Nester, H.-J. Panitz, P. Rabl, J. Slemr, U. Vogt und B. Wickert (2001), Evaluation of modelled spatially and temporally highly resolved emissions inventories of photosmog precursors for the city of Augsburg: the experiment EVA and its major results. Zur Veröffentlichung angenommen bei J. Atmos. Chem.
- Slinn, S.A. und W.G.N Slinn (1980), Prediction for particle deposition on natural waters, *Atmos. Environ.* **16**, 1785 – 1794.
- Sloane, C.S. (1984), Optical properties of aerosols of mixed composition, *Atmos. Environ.* **18**, 871–878.

- Sloane, C.S. (1986), Effect of composition on aerosol light scattering efficiencies, *Atmos. Environ.* **20**, 1025–1037.
- Sloane, C.S. und G.T. Wolff (1985), Prediction of ambient light scattering using a physical model responsive to relative humidity: Validation with measurements from Detroit, *Atmos. Environ.* **19**, 669–680.
- Sloane, C.S., J.G. Watson, J.C. Chow, L.C. Pritchett und L.W. Richards (1991), Size-segregated fine particle measurements by chemical species and their impact on visibility impairment in Denver, *Atmos. Environ.* **25A**, 1013–1024.
- Stanhill, G. und S Cohen (2001), Global dimming: A review of the evidence for a widespread and significant reduction in global radiation with discussion of its probable causes and possible agricultural consequences, *Agric. For. Meteorol.* **107**, 255–278.
- Stockwell, W.R., P. Middleton und J. S. Chang (1990), The second generation regional acid deposition model chemical mechanism for regional air quality modeling, *J. Geophys. Res.* **95**, 16343–16367.
- Stokes, R.H. und R.A. Robinson (1966), Interactions in aqueous nonelectrolyte solutions. I. Solute-solvent equilibria, *J. Phys. Chem.* **70**, 2126 – 2130.
- Stroem, J., K. Okada und J. Heintzenberg (1992), On the state of mixing of particles due to brownian coagulation, *J. Aerosol Sci.* **23**, 467–480.
- Svenningsson, B., H.-C. Hansson, A. Wiedensohler, K.J. Noone, J. Ogren, A. Hallberg und R. Colville (1994), Hygroscopic growth of aerosol particles and its influence on nucleation scavenging in cloud: experimental results from Kleiner Feldberg, *J. Atmos. Chem.* **19**, 129–152.
- Sweby, P.K. (1984), High resolution TVD schemes using flux limiters for hyperbolic conservation laws, *SIAM J. Numer. Anal.* **21**, 995 –1011.
- Swietlicki, E., J. Zhou, D.S. Covert, K. Hameri, B. Busch, M. Vakeva, U. Dusek, O.H. Berg, A. Wiedensohler, P. Aalto, J. Makela, B.G. Martinsson, G. Papaspiropoulos, B. Mentes, G. Frank und F. Stratmann (2000), Hygroscopic properties of aerosol particles in the north-eastern Atlantic during ACE-2, *Tellus* **52B**, 201–227.
- Tang, I.N. und H.R. Munkelwitz (1994), Water activities, densities, and refractive indices of aqueous sulfates and sodium nitrate droplets of atmospheric importance, *J. Geophys. Res.* **99**, 18801–18808.
- Tangermann-Dlugi, G. und F. Fiedler (1983), Numerische Simulationen turbulenter Ausbreitungsvorgänge in der atmosphärischen grenzschicht, *Wasserwirtschaft* **73**, 411 – 415.

- Taylor, K.E. und J.E. Penner (1994), Response of the climate system to atmospheric aerosols and greenhouse gases, *Nature* **369**, 734–737.
- Tegen, I. und I. Fung (1994), Modeling of mineral dust in the atmosphere: Sources, transport and optical thickness, *J. Geophys. Res.* **99**, 22897–22914.
- Tegen, I., P. Hollrig, M. Chin, I. Fung, D. Jacob und J. Penner (1997), Contribution of different aerosol species to the global aerosol extinction optical thickness: estimates from model results, *J. Geophys. Res.* **102**, 23895–23915.
- v. Friedeburg, C., T. Wagner, A. Geyer, N. Kaiser, B. Vogel, H. Vogel und U. Platt (2001), Derivation of tropospheric NO_3 profiles using off-axis-DOAS measurements during sunrise and comparison with simulations. *J. Geophys. Res.*, im Druck.
- Van de Hulst, H.C. (1957), *Light Scattering by Small Particles*, Wiley and Sons, New York.
- Van Doren, J.M., L.R. Watson, P. Davidovits, D.R. Worsnop, M.S. Zahniser und C.E. Kolb (1990), Temperature dependence of the uptake coefficients of HNO_3 , HCl , and N_2O_5 by water droplets, *J. Phys. Chem.* **94**, 3265–3269.
- Vogel, B., F. Fiedler und H. Vogel (1995), Influence of topography and biogenic volatile organic compounds emission in the state of Baden-Württemberg on ozone concentrations during episodes of high air temperatures, *J. Geophys. Res.* **100**, 22907–22928.
- Vogel, B., G. Adrian und F. Fiedler (1987), MESOKLIP-analysen der meteorologischen Beobachtungen von mesoskaligen phänomenen im Oberrheingraben, *Wiss. Ber. Inst. Met. u. Klimaf., Univ. Karlsruhe*, 7.
- Vogel, B., N. Riemer, H. Vogel und F. Fiedler (1999), Findings on NO_y as an indicator for ozone sensitivity based on different numerical simulations, *J. Geophys. Res.* **104**, 3605–3620.
- Vogel, H. (1991), Verteilungen reaktiver Luftbeimengungen im Lee einer Stadt – Numerische Untersuchung der relevanten Prozesse, Dissertation, Institut für Meteorologie und Klimaforschung der Universität Karlsruhe (TH).
- Vogel, H., M. Memmesheimer, E. Reimer, P. Winkler und F. Fiedler (2000), Typischer zeitlicher Verlauf von Photosmog-Episoden, in 'Promet, Photosmog I', Vol. 3/4, Deutscher Wetterdienst, S. 112 – 119.
- Vogt, R., V. Scheer und C. Rehbein (2000), Measurement of exhaust particles: A comparison of the emission lab and atmosphere, Beitrag beim IAA Technical Congress. Frankfurt.

- Waggoner, A.P., R.E. Weiss, N.C. Ahlquist, D.S. Covert, S. Will und R.J. Charlson (1981), Optical characteristics of atmospheric aerosols, *Atmos. Environ.* **15**, 1891–1909.
- Wahner, A., T.F. Mentel, M. Sohn und J. Stier (1998), Heterogeneous reaction of N_2O_5 on sodium nitrate aerosol, *J. Geophys. Res.* **103**, 31103–31112.
- Watson, J.G., J.C. Chow, D.H. Lowenthal, L.C. Pritchett, C.A. Frazier, G.R. Neuroth und R. Robbins (1994), Differences in the carbon composition of source profiles for diesel- and gasoline-powered vehicles, *Atmos. Environ.* **28**, 2493–2505.
- Weingartner, E., H. Burtscher und H. Baltensperger (1997), Hygroscopic properties of carbon and diesel soot particles, *Atmos. Environ.* **31**, 2311–2327.
- Wendisch, M., J. Heitzenberg und M. Bussmer (2001), Measurement-based aerosol forcing calculations: The influence of model complexity, *Meteor. Zeitschrift* **10**, 45–60.
- Wendisch, M., S. Mertens, A. Ruggaber und T. Nakajima (1996), Vertical profiles of aerosol and radiation and the influence of a temperature inversion: Measurements and radiative transfer calculations, *J. Appl. Meteor.* **35**, 1703 – 1715.
- Went, F.W. (1960), Blue hazes in the atmosphere, *Nature* **187**, 641–643.
- Wex, H., C. Neusüß, M. Wendisch, F. Stratmann, C. Koziar, A. Keil, A. Wiedensohler und M. Ebert (2001), Particle scattering, backscattering, and absorption coefficients: An in-situ closure and sensitivity study. Zur Veröffentlichung angenommen bei J. Geophys. Res.
- Wexler, A.S., F.W. Lurmann und J.H. Seinfeld (1994), Modelling urban aerosols - I. model development, *Atmos. Environ.* **28**(3), 531–546.
- Whitby, E.R., P.H. McMurray, U. Shankar und F.S. Binkowski (1991), Modal Aerosol Dynamics Modeling, Technical Report 600/3-91/020, (NTIS PB91-161729/AS Natl. Tech. Inf. Serv. Springfield, Va.), Atmos. Res. and Exposure Assess. Lab. U.S. Environ. Prot. Agency, Research Triangle Park, N.C.
- Whitby, K.T. (1978), The physical characteristics of sulfur aerosols, *Atmos. Environ.* **12**, 135–159.
- Whitby, K.T. und G.M. Sverdrup (1973), California aerosols: Their physical and chemical characteristics, *Adv. Environ. Sci. Technol.* **10**, 477.
- Wichmann, H.-E., C. Spix, T. Tuch, G. Wölke, A. Peters, J. Heinrich, W.G. Kreyling und J. Heyder (2000), Daily mortality and fine and ultrafine particles in Erfurt, Germany. Part I: Role of particle number and particle mass, Health Effects Institute, Research Report Nr. 98.

- Wilms-Grabe, W. (2000), Vierdimensionale Datenassimilation als Methode zur Kopplung zweier verschiedenskalierten meteorologischer Modellsysteme, Dissertation, Institut für Meteorologie und Klimaforschung der Universität Karlsruhe (TH).
- Winkler, P. (2000), Verteilung und Chemie des atmosphärischen Aerosols, in R. Guderian und Günter Gunkel, Hrsg., 'Handbuch der Umweltveränderungen und Ökotoxikologie – Atmosphäre', Vol. 1B, Springer, Berlin, S. 1 – 145.
- Wolff, G.T., R.J. Countess, P.J. Groblicki, M.A. Ferman, S.H. Cadle und J.L. Muhlbaier (1981), Visibility-reducing species in the Denver „brown cloud“ — II. sources and temporal patterns, *Atmos. Environ.* **15**, 2485–2502.
- World Meteorological Organization (1971), *Guide to Meteorological Instrument and Observing Practices*.
- Yanenko, N.N. (1971), *The Method of Fractional Steps*, Springer-Verlag, New York.
- Yienger, J.J. und H. Levy (1995), Empirical model of global soil-biogenic NO_x emissions, *J. Geophys. Res.* **100**, 11447–11464.
- Zdanovskii, A.B. (1948), New methods for calculation solubilities of electrolytes in multi-component systems, *Zhur. Fiz. Kim.* **22**, 1475 – 1485.
- Zdunkowski, W.G. und K.-N. Liou (1976), Humidity effects on the radiative properties of a hazy atmosphere in the visible spectrum, *Tellus* **28**, 31 – 36.
- Zhang, Y., C. Seigneur, J.H. Seinfeld, M. Jacobson und F.S. Binkowski (1999), Simulation of aerosol dynamics: a comparative review of algorithms used in air quality models, *Aerosol Sci. Technol.* **31**, 487–514.
- Zhang, Y., C. Seigneur, J.H. Seinfeld, M. Jacobson, S.L. Clegg und F.S. Binkowski (2000), A comparative review of inorganic aerosol thermodynamic equilibrium modules: similarities, differences, and their likely causes, *Atmos. Environ.* **34**, 117–137.

A Anhang

A.1 Liste der Substanzen in RADM2

Tabelle A.1: Substanzen, für die in RADM2 eine prognostische Gleichung gelöst wird. Substanzklassen sind mit einem „★“ gekennzeichnet.

Substanz	Symbol	Summenformel	emittiert
Schwefeldioxid	SO2	SO_2	X
Schwefelsäure	SULF	H_2SO_4	
Stickstoffmonoxid	NO	NO	X
Stickstoffdioxid	NO2	NO_2	
Nitratradikal	NO3	NO_3	
Stickstoffpentoxid	N2O5	N_2O_5	
Salpetersäure	HNO3	HNO_3	
salpetrige Säure	HONO	HNO_2	
Peroxisalpetersäure	HNO4	HNO_4	
Peroxiacetylnitrat	PAN	$CH_3C(O)O_2NO_2$	
TPAN	TPAN	$CH_3C(O)O_2NO_2$	
Peroxiacetylradikal	ACO3	$CH_3C(O)O_2$	
andere organische Nitrate	ONIT ★	$R - ONO_2$	
Ozon	O3	O_3	
Wasserstoffperoxid	H2O2	H_2O_2	
Kohlenmonoxid	CO	CO	X
Formaldehyd	HCHO	$HCHO$	X
Aldehyde ($n \geq 1$)	ALD ★	$C_nH_{2n+1}CHO$	X
Ketone	KET ★	CH_3COCH_3 , u.a.	X
Glyoxal	GLY	$OHC - CHO$	

Substanz	Symbol	Summenformel	emittiert
Methylglyoxal	MGLY	CH_3COCHO	
andere Dicarbonyl	DCB *	$R - (CHO)_2$	
Ameisensäure	ORA1	$HCOOH$	
Essigsäure	ORA2	CH_3COOH	
Methylhydrogenper.	OP1	CH_3OOH	
organische Peroxide	OP2 *	RO_2H	
Peroxiacetylsäure	PAA	$CH_3(CO)OOH$	
Ethan	ETH	C_2H_6	X
C3-C5 Alkane	HC3 *	C_3H_8 , u.a.	X
C6-C8 Alkane	HC5 *	C_7H_{16} , u.a.	X
andere Alkane ($n \geq 10$)	HC8	C_nH_{2n+2} , u.a.	X
Ethen	OL2	C_2H_4	X
Propene	OLT *	C_3H_6 , u.a.	X
Butene	OLI *	C_4H_8 , u.a.	X
Isopren	ISO	C_5H_8	
Toluene	TOL *	$C_6H_5CH_3$, u.a.	X
Kresole	CSL *	$HOC_6H_4CH_3$, u.a.	
Xylene	XYL *	$C_6H_4(CH_3)_2$, u.a.	X

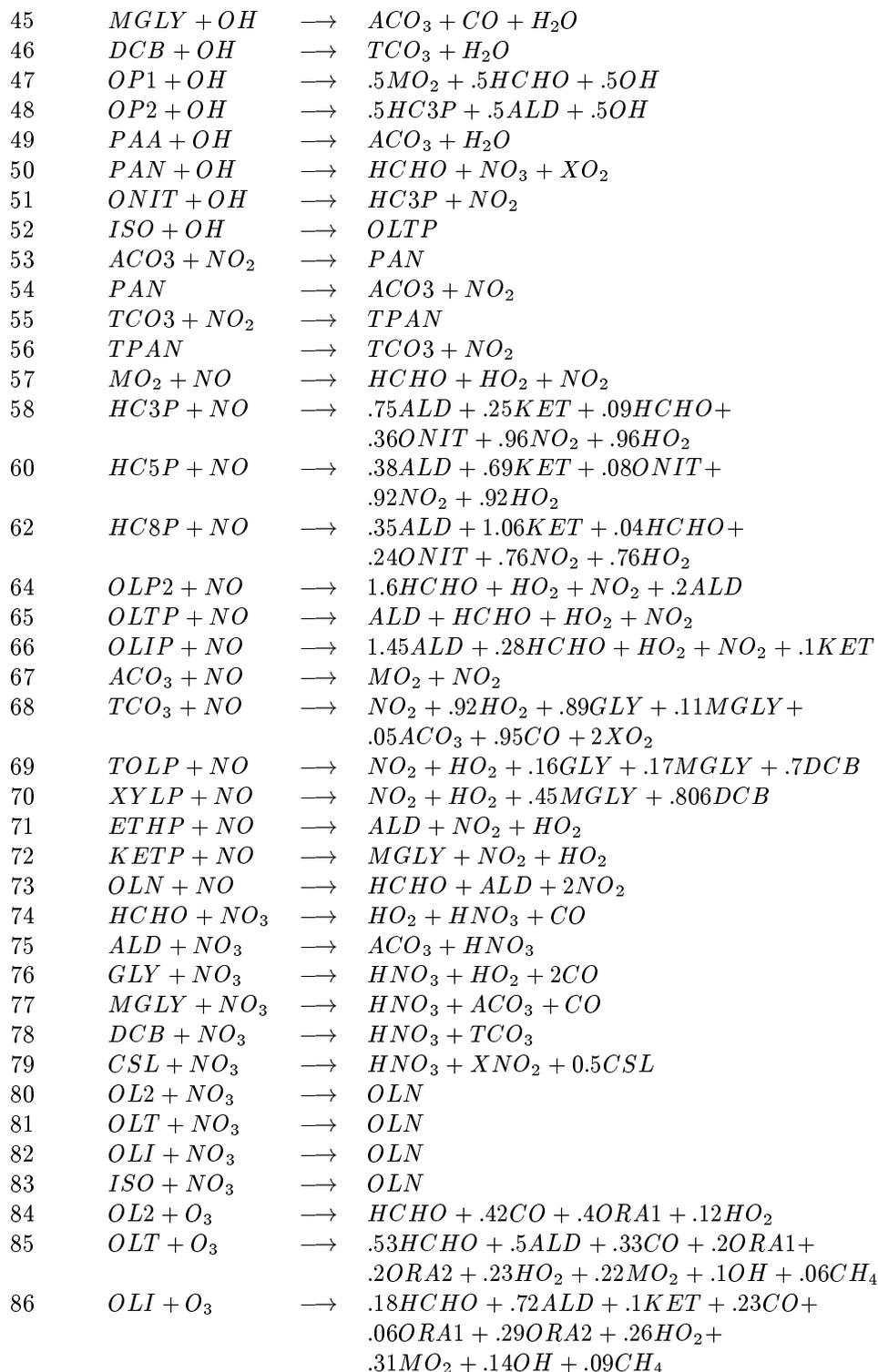
A.2 Liste der Reaktionen

A.2.1 Photolysereaktionen

1	$NO_2 + h\nu$	\longrightarrow	$O(^3P) + NO$
2	$O_3 + h\nu$	\longrightarrow	$O(^1D) + O_2$
3	$O_3 + h\nu$	\longrightarrow	$O(^3P) + O_2$
4	$HONO + h\nu$	\longrightarrow	$OH + NO$
5	$HNO_3 + h\nu$	\longrightarrow	$OH + NO_2$
6	$HNO_4 + h\nu$	\longrightarrow	$HO_2 + NO_2$
7	$NO_3 + h\nu$	\longrightarrow	$NO + O_2$
8	$NO_3 + h\nu$	\longrightarrow	$NO_2 + O(^3P)$
9	$H_2O_2 + h\nu$	\longrightarrow	$OH + OH$
10	$HCHO + h\nu$	\longrightarrow	$H_2 + CO$
11	$HCHO + h\nu$	\longrightarrow	$HO_2 + HO_2 + CO$
12	$ALD + h\nu$	\longrightarrow	$MO_2 + HO_2 + CO$
13	$OP1 + h\nu$	\longrightarrow	$HCHO + HO_2 + OH$
14	$OP2 + h\nu$	\longrightarrow	$ALD + HO_2 + OH$
15	$PAA + h\nu$	\longrightarrow	$MO_2 + CO_2 + OH$
16	$KET + h\nu$	\longrightarrow	$ACO_3 + ETHP$
17	$GLY + h\nu$	\longrightarrow	$0.13HCHO + 1.87CO$
18	$GLY + h\nu$	\longrightarrow	$0.45HCHO + 1.55CO + 0.8HO_2$
19	$MGLY + h\nu$	\longrightarrow	$ACO_3 + HO_2 + CO$
20	$DCB + h\nu$	\longrightarrow	$0.98HO_2 + 0.02ACO_3 + TCO_3$
21	$ONIT + h\nu$	\longrightarrow	$0.2ALD + 0.80KET + HO_2 + NO_2$

A.2.2 Thermische Reaktionen

1	$O(^3P) + O_2$	$\rightarrow O_3$
2	$O(^3P) + NO_2$	$\rightarrow NO + O_2$
3	$O(^1D) + N_2$	$\rightarrow O(^3P) + N_2$
4	$O(^1D) + O_2$	$\rightarrow O(^3P) + O_2$
5	$O(^1D) + H_2O$	$\rightarrow OH + OH$
6	$O_3 + NO$	$\rightarrow NO_2 + O_2$
7	$O_3 + OH$	$\rightarrow HO_2 + O_2$
8	$O_3 + HO_2$	$\rightarrow OH + 2O_2$
9	$HO_2 + NO$	$\rightarrow NO_2 + OH$
10	$HO_2 + NO_2$	$\rightarrow HNO_4$
11	HNO_4	$\rightarrow HO_2 + NO_2$
12	$HO_2 + HO_2$	$\rightarrow H_2O_2$
13	$HO_2 + HO_2 + H_2O$	$\rightarrow H_2O_2$
14	$H_2O_2 + OH$	$\rightarrow HO_2 + H_2O$
15	$NO + OH$	$\rightarrow HONO$
16	$NO + NO + O_2$	$\rightarrow NO_2 + NO_2$
17	$O_3 + NO_2$	$\rightarrow NO_3$
18	$NO_3 + NO$	$\rightarrow NO_2 + NO_2$
19	$NO_3 + NO_2$	$\rightarrow NO + NO_2 + O_2$
20	$NO_3 + HO_2$	$\rightarrow HNO_3 + O_2$
21	$NO_3 + NO_2$	$\rightarrow N_2O_5$
22	N_2O_5	$\rightarrow NO_3 + NO_2$
23	$N_2O_5 + H_2O$	$\rightarrow 2HNO_3$
24	$OH + NO_2$	$\rightarrow HNO_3$
25	$OH + HNO_3$	$\rightarrow NO_3 + H_2O$
26	$OH + HNO_4$	$\rightarrow NO_2 + H_2O + O_2$
27	$OH + HO_2$	$\rightarrow H_2O + O_2$
28	$OH + SO_2$	$\rightarrow SULF + HO_2$
29	$CO + OH$	$\rightarrow HO_2 + CO_2$
30	$CH_4 + OH$	$\rightarrow MO_2 + H_2O$
31	$ETH + OH$	$\rightarrow ETHP + H_2O$
32	$HC3 + OH$	$\rightarrow .83HC3P + .17HO_2 + .09HCHO$ $+ .075ALD + .025KET + H_2O$
33	$HC5 + OH$	$\rightarrow HC5P + 0.25XO_2 + H_2O$
34	$HC8 + OH$	$\rightarrow HC8P + 0.75XO_2 + H_2O$
35	$OL2 + OH$	$\rightarrow OL2P$
36	$OLT + OH$	$\rightarrow OLT P$
37	$OLI + OH$	$\rightarrow OLIP$
38	$TOL + OH$	$\rightarrow .75TOLP + .25CSL + .25HO_2$
39	$XYL + OH$	$\rightarrow .83XYLP + .17CSL + .17HO_2$
40	$CSL + OH$	$\rightarrow .1HO_2 + .9XO_2 + .9TCO_3 - .9OH$
41	$HCHO + OH$	$\rightarrow HO_2 + CO + H_2O$
42	$ALD + OH$	$\rightarrow ACO_3 + H_2O$
43	$KET + OH$	$\rightarrow KETP + H_2O$
44	$GLY + OH$	$\rightarrow HO_2 + 2CO + H_2O$



87	$ISO + O_3$	\longrightarrow	$.53HCHO + .5ALD + .33CO +$ $.2ORA1 + .2ORA + .23HO_2 + .22MO_2 + .10H$
88	$HO_2 + MO_2$	\longrightarrow	$OP1$
89	$HO_2 + ETHP$	\longrightarrow	$OP2$
90	$HO_2 + HC3P$	\longrightarrow	$OP2$
91	$HO_2 + HC5P$	\longrightarrow	$OP2$
92	$HO_2 + HC8P$	\longrightarrow	$OP2$
93	$HO_2 + OL2P$	\longrightarrow	$OP2$
94	$HO_2 + OLTP$	\longrightarrow	$OP2$
95	$HO_2 + OLIP$	\longrightarrow	$OP2$
96	$HO_2 + KETP$	\longrightarrow	$OP2$
97	$HO_2 + ACO_3$	\longrightarrow	PAA
98	$HO_2 + TOLP$	\longrightarrow	$OP2$
99	$HO_2 + XYLP$	\longrightarrow	$OP2$
100	$HO_2 + TCO_3$	\longrightarrow	$OP2$
101	$HO_2 + OLN$	\longrightarrow	$ONIT$
102	$MO_2 + MO_2$	\longrightarrow	$1.5HCHO + HO_2$
103	$MO_2 + ETHP$	\longrightarrow	$.75HCHO + HO_2 + .75ALD$
104	$MO_2 + HC3P$	\longrightarrow	$.84HCHO + HO_2 + .77ALD + .26KET$
105	$MO_2 + HC5P$	\longrightarrow	$.77HCHO + HO_2 + .41ALD + .75KET$
106	$MO_2 + HC8P$	\longrightarrow	$.8HCHO + HO_2 + .46ALD + 1.39KET$
107	$MO_2 + OL2P$	\longrightarrow	$1.55HCHO + HO_2 + .35ALD$
108	$MO_2 + OLTP$	\longrightarrow	$1.25HCHO + HO_2 + .75ALD$
109	$MO_2 + OLIP$	\longrightarrow	$.89HCHO + HO_2 + .73ALD + .55KET$
110	$MO_2 + KETP$	\longrightarrow	$.75HCHO + HO_2 + .75MGLY$
111	$MO_2 + ACO_3$	\longrightarrow	$HCHO + .5HO_2 + .5MO_2 + .5ORA2$
112	$MO_2 + TOLP$	\longrightarrow	$HCHO + 2HO_2 + .17MGLY + .16GLY + .7DCB$
113	$MO_2 + XYLP$	\longrightarrow	$HCHO + 2HO_2 + .45MGLY + .806DCB$
114	$MO_2 + TCO_3$	\longrightarrow	$.5HCHO + .5ORA2 + .445GLY + .055MGLY +$ $.025ACO_3 + .475CO + .46HO_2 + XO_2$
115	$ETHP + ACO_3$	\longrightarrow	$ALD + .5HO_2 + .5MO_2 + .5ORA2$
116	$HC3P + ACO_3$	\longrightarrow	$.77ALD + .26KET + .5HO_2 + .5ORA2 + .5MO_2$
117	$HC5P + ACO_3$	\longrightarrow	$.41ALD + .75KET + .5HO_2 + .5ORA2 + .5MO_2$
118	$HC8P + ACO_3$	\longrightarrow	$.46ALD + 1.39KET + .5HO_2 + .5ORA2 + .5MO_2$
119	$OL2P + ACO_3$	\longrightarrow	$.8HCHO + .6ALD + .5HO_2 + .5ORA2 + .5MO_2$
120	$OLTP + ACO_3$	\longrightarrow	$.5HCHO + ALD + 0.5HO_2 + .5ORA2 + .5MO_2$
121	$OLIP + ACO_3$	\longrightarrow	$.14HCHO + .55KET + .725ALD + .5HO_2 +$ $.5ORA2 + .5MO_2$
122	$KETP + ACO_3$	\longrightarrow	$MGLY + .5HO_2 + .5ORA2 + .5MO_2$
123	$ACO_3 + ACO_3$	\longrightarrow	$2.MO_2$
124	$ACO_3 + TOLP$	\longrightarrow	$.17MGLY + .16GLY + .7DCB + HO_2 + MO_2$
125	$ACO_3 + XYLP$	\longrightarrow	$MO_2 + .45MGLY + .806DCB + HO_2$
126	$ACO_3 + TCO_3$	\longrightarrow	$MO_2 + .11MGLY + .92HO_2 + .89GLY +$ $.05ACO_3 + .95CO + 2.XO_2$
127	$XO_2 + HO_2$	\longrightarrow	$OP2$
128	$XO_2 + MO_2$	\longrightarrow	$HCHO + HO_2$

129	$XO_2 + ACO_3$	\rightarrow	MO_2
130	$XO_2 + XO_2$	\rightarrow	
131	$XO_2 + NO$	\rightarrow	NO_2
132	$XNO_2 + NO_2$	\rightarrow	$ONIT$
133	$XNO_2 + HO_2$	\rightarrow	$OP2$
134	$XNO_2 + MO_2$	\rightarrow	$HCHO + HO_2$
135	$XNO_2 + ACO_3$	\rightarrow	MO_2
136	$XNO_2 + XNO_2$	\rightarrow	
138	$MO_2 + OLN$	\rightarrow	$1.75HCHO + .5HO_2 + ALD + NO_2$
139	$ACO_3 + OLN$	\rightarrow	$HCHO + ALD + 0.5ORA2 + NO_2 + 0.5MO_2$
140	$OLN + OLN$	\rightarrow	$2HCHO + 2ALD + 2NO_2$

A.3 Eingabedaten für die Boxmodellrechnungen im Standardfall

Die Eingabedaten des Standardfalls entsprechen dem Fall „plume1“ des Modellvergleichs, der im Rahmen des Projektes EUROTRAC durchgeführt wurde (Kuhn et al. 1998).

Tabelle A.2: Anfangswerte und Quellstärken der Emissionen.

Anfangswerte			Emissionen		
Größe	Einheit	Wert	Größe	Einheit	Wert
T	K	288,15	SO ₂	ppb/min	$5,2 \cdot 10^{-4}$
p	hPa	1013,25	NO	ppb/min	$2,6 \cdot 10^{-3}$
N	cm ⁻³	$2,55 \cdot 10^{19}$	CO	ppb/min	$5,7 \cdot 10^{-3}$
H ₂ O	% v/v	1,0	ALD	ppb/min	$3,6 \cdot 10^{-5}$
O ₃	ppb	50	HCHO	ppb/min	$1,4 \cdot 10^{-4}$
NO	ppb	0,2	HC3	ppb/min	$2,8 \cdot 10^{-3}$
NO ₂	ppb	0,5	HC5	ppb/min	$7,9 \cdot 10^{-4}$
HNO ₃	ppb	0,1	HC8	ppb/min	$4,7 \cdot 10^{-4}$
CO	ppb	200	ETH	ppb/min	$2,4 \cdot 10^{-4}$
CH ₄	ppb	1700	OL2	ppb/min	$4,6 \cdot 10^{-4}$
Isopren	ppb	0	OLT	ppb/min	$2,3 \cdot 10^{-4}$
H ₂	ppb	500	OLI	ppb/min	$1,8 \cdot 10^{-4}$
H ₂ O ₂	ppb	2	TOL	ppb/min	$6,6 \cdot 10^{-4}$
HCHO	ppb	1	XYL	ppb/min	$5,2 \cdot 10^{-4}$
			KET	ppb/min	$4,4 \cdot 10^{-4}$

A.4 Berechnung der Koagulationskoeffizienten unter Berücksichtigung der fraktalen Struktur der Partikel

A.4.1 Kontinuumsregime

Soll die fraktale Struktur der Rußpartikel berücksichtigt werden, muss bei der Berechnung der Koagulationskoeffizienten an den Stellen, wo der Durchmesser eingeht, zwischen dem Mobilitätsdurchmesser und dem geometrischen Durchmesser unterschieden werden. Zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten muss der Mobilitätsdurchmesser verwendet werden, wohingegen bei Termen, die Stoßquerschnitte repräsentieren, der geometrische Durchmesser eingesetzt werden muss.

Sei d_i der Mobilitätsdurchmesser und \tilde{d}_i der geometrische Durchmesser, mit

$$d_i = h(D_f)\tilde{d}_i \quad (\text{A.1})$$

$$h(D_f) = -0.06483 \cdot D_f^2 + 0.6353 \cdot D_f - 0.4898 \quad (\text{A.2})$$

D_f ist dabei die fraktale Dimension der Partikel.

Der modifizierte Koagulationskoeffizient ergibt sich zu:

$$\tilde{\beta}_{nc}(d_1, h_1, d_2, h_2) = 2\pi(D_1 + D_2)(\tilde{d}_1 + \tilde{d}_2) \quad (\text{A.3})$$

$$= 2\pi(D_1 + D_2) \left(\frac{1}{h_1}d_1 + \frac{1}{h_2}d_2 \right) \quad (\text{A.4})$$

wobei $D_i = \frac{k_b T C_i}{3\pi\mu d_i}$, wie in (3.33a) definiert ist. Dies ergibt nach Einsetzen in die Definitionen von oben:

$$\begin{aligned} \tilde{\beta}_{nc}(d_1, h_1, d_2, h_2) = \frac{2k_b T}{3\mu} & \left[\frac{1}{h_1} + \frac{1}{h_2} + 2\lambda A_1 \left(\frac{1}{h_1} \frac{1}{d_1} + \frac{1}{h_2} \frac{d_2}{(d_1)^2} \right) \right. \\ & \left. + 2\lambda A_2 \left(\frac{1}{h_2} \frac{1}{d_2} + \frac{1}{h_1} \frac{d_1}{(d_2)^2} \right) + \frac{1}{h_1} \frac{d_1}{d_2} + \frac{1}{h_2} \frac{d_2}{d_1} \right] \quad (\text{A.5}) \end{aligned}$$

Die Integration dieses Ausdrucks ergibt die modifizierte Koagulationsrate auf der Basis des Mobilitätsdurchmessers für das nullte Moment als:

$$\begin{aligned}
\int_0^\infty \int_0^\infty (d_1)^0 \tilde{\beta}_{nc}(d_1, h_1, d_2, h_2) n_1(d_1) n_2(d_2) dd_1 dd_2 &= M_{0,1} M_{0,2} K_{nc} \quad (\text{A.6}) \\
&\left[2 + A_1 K n_{g_1} \left(\frac{1}{h_1} e^{\frac{4}{8} \ln^2(\sigma_{g_1})} + \frac{1}{h_2} \frac{d_{g_2}}{d_{g_1}} e^{\frac{16}{8} \ln^2(\sigma_{g_1})} e^{\frac{4}{8} \ln^2(\sigma_{g_2})} \right) \right. \\
&\quad + A_2 K n_{g_2} \left(\frac{1}{h_2} e^{\frac{4}{8} \ln^2(\sigma_{g_2})} + \frac{1}{h_1} \frac{d_{g_1}}{d_{g_2}} e^{\frac{16}{8} \ln^2(\sigma_{g_2})} e^{\frac{4}{8} \ln^2(\sigma_{g_1})} \right) \\
&\quad \left. + \left(\frac{1}{h_1} \frac{d_{g_1}}{d_{g_2}} + \frac{1}{h_2} \frac{d_{g_2}}{d_{g_1}} \right) \left(e^{\frac{4}{8} \ln^2(\sigma_{g_2})} \right) \left(e^{\frac{4}{8} \ln^2(\sigma_{g_1})} \right) \right]
\end{aligned}$$

Drittes Moment:

$$\begin{aligned}
\int_0^\infty \int_0^\infty (d_1)^3 \tilde{\beta}_{nc}(d_1, h_1, d_2, h_2) n_1(d_1) n_2(d_2) dd_1 dd_2 & \\
&= M_{0,1} M_{0,2} K_{nc} (d_{g_1})^3 \quad (\text{A.7}) \\
&\left[2 \left(\frac{1}{h_1} + \frac{1}{h_2} \right) e^{\frac{36}{8} \ln^2(\sigma_{g_1})} + A_1 K n_{g_1} \left(\frac{1}{h_1} e^{\frac{16}{8} \ln^2(\sigma_{g_1})} + \frac{1}{h_2} \frac{d_{g_2}}{d_{g_1}} e^{\frac{4}{8} \ln^2(\sigma_{g_1})} e^{\frac{4}{8} \ln^2(\sigma_{g_2})} \right) \right. \\
&\quad + A_2 K n_{g_2} \left(\frac{1}{h_2} e^{\frac{36}{8} \ln^2(\sigma_{g_2})} + \frac{1}{h_1} \frac{d_{g_1}}{d_{g_2}} e^{\frac{64}{8} \ln^2(\sigma_{g_1})} e^{\frac{16}{8} \ln^2(\sigma_{g_2})} \right) \\
&\quad \left. + \frac{1}{h_2} \frac{d_{g_1}}{d_{g_2}} e^{\frac{16}{8} \ln^2(\sigma_{g_1})} e^{\frac{4}{8} \ln^2(\sigma_{g_2})} + \frac{1}{h_1} \frac{d_{g_1}}{d_{g_2}} e^{\frac{64}{8} \ln^2(\sigma_{g_1})} e^{\frac{4}{8} \ln^2(\sigma_{g_2})} \right]
\end{aligned}$$

A.4.2 Freimolekulares Regime

Für den Koagulationskoeffizienten des freimolekularen Regimes muss stets der geometrische Durchmesser verwendet werden. In Abhängigkeit des Mobilitätsdurchmessers lauten die Gleichungen für das nullte und das dritte Moment:

Nulltes Moment:

$$\begin{aligned}
& \int_0^\infty \int_0^\infty \tilde{\beta}_{\text{fm}}(d_1, h_1, d_2, h_2) n_1(d_1) n_j(d_2) dd_1 dd_2 \quad (\text{A.8}) \\
& = M_{0,1} M_{0,2} K_{\text{fm}} b_0^{(1)} \\
& \sqrt{\frac{d_{g1}}{h_1}} \left[e^{\frac{1}{8} \ln^2(\sigma_{g1})} + \sqrt{\frac{h_1 d_{g2}}{h_2 d_{g1}}} e^{\frac{1}{8} \ln^2(\sigma_{g2})} + 2 \frac{h_1 d_{g2}}{h_2 d_{g1}} e^{\frac{1}{8} \ln^2(\sigma_{g1})} e^{\frac{4}{8} \ln^2(\sigma_{g2})} \right. \\
& \quad \left. + \frac{h_1^2 d_{g2}^2}{h_2^2 d_{g1}^2} e^{\frac{9}{8} \ln^2(\sigma_{g1})} e^{\frac{16}{8} \ln^2(\sigma_{g2})} + \left(\sqrt{\frac{h_2 d_{g1}}{h_1 d_{g2}}} \right)^3 e^{\frac{16}{8} \ln^2(\sigma_{g1})} e^{\frac{9}{8} \ln^2(\sigma_{g2})} \right. \\
& \quad \left. + 2 \sqrt{\frac{h_2 d_{g1}}{h_1 d_{g2}}} e^{\frac{4}{8} \ln^2(\sigma_{g1})} e^{\frac{1}{8} \ln^2(\sigma_{g2})} \right]
\end{aligned}$$

Drittes Moment:

$$\begin{aligned}
& \int_0^\infty \int_0^\infty (d_1)^3 \tilde{\beta}_{\text{fm}}(d_1, d_2) n_1(d_1) n_j(d_2) dd_1 dd_2 \quad (\text{A.9}) \\
& = M_{0,1} M_{0,2} K_{\text{fm}} b_3^{(1)} \left(\frac{d_{g1}}{h_1} \right)^{\frac{7}{2}} \left[e^{\frac{49}{8} \ln^2(\sigma_{g1})} + \sqrt{\frac{h_1 d_{g2}}{h_2 d_{g1}}} e^{\frac{36}{8} \ln^2(\sigma_{g1})} e^{\frac{1}{8} \ln^2(\sigma_{g2})} \right. \\
& \quad \left. + 2 \frac{h_1 d_{g2}}{h_2 d_{g1}} e^{\frac{25}{8} \ln^2(\sigma_{g1})} e^{\frac{4}{8} \ln^2(\sigma_{g2})} + \frac{h_1^2 d_{g2}^2}{h_2^2 d_{g1}^2} e^{\frac{9}{8} \ln^2(\sigma_{g1})} e^{\frac{16}{8} \ln^2(\sigma_{g2})} \right. \\
& \quad \left. + \left(\sqrt{\frac{h_2 d_{g1}}{h_1 d_{g2}}} \right)^3 e^{\frac{100}{8} \ln^2(\sigma_{g1})} e^{\frac{9}{8} \ln^2(\sigma_{g2})} + 2 \sqrt{\frac{h_2 d_{g1}}{h_1 d_{g2}}} e^{\frac{64}{8} \ln^2(\sigma_{g1})} e^{\frac{1}{8} \ln^2(\sigma_{g2})} \right]
\end{aligned}$$

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Nicole Riemer
Geboren am: 19. August 1971 in Karlsruhe

Schulbildung

1978 – 1982 Grundschole Waldbronn
1982 – 1991 St. Dominikus Gymnasium Karlsruhe

Studium

10/1991 – 9/1997 Studium der Meteorologie an der Universität Karlsruhe (TH)
1/1995 Aufnahme in die Studienstiftung des deutschen Volkes
17.9.1997 Diplom im Fach Meteorologie
10/1997 – 4/1998 Auslandsaufenthalt am California Institute of Technology, Pasadena

Berufserfahrung

1992 – 1994 Wissenschaftliche Hilfskraft am Mathematischen Institut I der Universität Karlsruhe
1994 – 1997 Studentische Aushilfskraft in der Firma UMEG im Fachbereich Mobile Messungen
6/1998 – 12/1998 Wissenschaftliche Angestellte am Institut für Meteorologie und Klimaforschung der Universität Karlsruhe/Forschungszentrum Karlsruhe
1/1999 – 12/2001 Doktorandin am Institut für Meteorologie und Klimaforschung der Universität Karlsruhe/Forschungszentrum Karlsruhe
seit 1/2002 Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Meteorologie und Klimaforschung der Universität Karlsruhe/Forschungszentrum Karlsruhe

Danke!

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Meteorologie und Klimaforschung des Forschungszentrums Karlsruhe und der Universität Karlsruhe im Rahmen eines Doktorandenstipendiums des Forschungszentrums erstellt.

An dieser Stelle bedanke ich mich herzlich bei allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. Franz Fiedler danke ich für die interessante Themenstellung, für die wertvollen Hinweise bei vielen anregenden Diskussionen und die kritische Korrektur dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. Herbert Fischer danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Ganz besonders möchte ich mich bei Herrn Dr. Bernhard Vogel und Frau Dr. Heike Vogel für ihre hervorragende Unterstützung bedanken. Ihre Anregungen und ihre konstruktive Kritik waren in jeder Phase meiner Promotion von großem Wert. Meinen Zimmergenossen Herrn Dr. Max Hammer und Herrn Winfried Straub danke ich für die nette Atmosphäre im gemeinsamen Arbeitszimmer. Frau Gabi Klinck sei für die Bereitstellung der Graphikprogramme und für ihre kompetente Unterstützung bei vielen PC- und Unixproblemen gedankt. Der Teilnehmerin und den Teilnehmern des Donnerstagsgesprächs danke ich für ihre unerschöpfliche Diskussionsbereitschaft. Frau Carolin Schmitt danke ich für ihre Unterstützung, vor allem in der Endphase meiner Promotion. Herrn Jochen Förstner danke ich für das kritische Korrekturlesen des Manuskripts dieser Arbeit.

Ebenso danke ich Herrn Dr. Frank Binkowski, Herrn Dr. Ingmar Ackermann und Herrn Dr. Benedikt Schell für ihre Hilfsbereitschaft. Auf ihre Erfahrung zurückgreifen zu können, hat vieles erleichtert. Herrn Dr. Thomas Mentel danke ich für seine Unterstützung in Fragen zur Chemie. Den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des IMK III danke ich für die gute Zusammenarbeit und für ihre Hilfe bei vielen Fragen zur Messung und Modellierung von Aerosolen.

Herrn Matthew West sei für die geduldige Korrektur ungezählter englischer Texte gedankt. Sein Interesse an meiner Arbeit hat mich während meiner gesamten Promotionszeit motiviert. Meinen Eltern danke ich für ihre bedingungslose Unterstützung in allen Lebensbereichen, durch die mein beruflicher Werdegang erst ermöglicht wurde.