

PHOTOCHEMISCHE INDIKATOREN ZUR
CHARAKTERISIERUNG DER OXIDANTIENBILDUNG
BEI HOCHDRUCKWETTERLAGEN

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

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Met. Max-Ulrich Hammer

aus

Kirchheim am Neckar

Tag der mündlichen Prüfung:	25. Mai 2001
Referent:	Prof. Dr. F. Fiedler
Korreferent:	Prof. Dr. H. Fischer

„Establishing quantitative relationships between emissions
and air quality is perhaps the most fundamental
(and frustrating) problem facing air pollution science“
(California Air Resources Board, 1981).

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird eine Methode zur Charakterisierung der Oxidantienbildung weiterentwickelt und überprüft. Bisher konnte die NO_x - bzw. VOC-Sensitivität der Ozonkonzentration in einem bestimmten Gebiet nur mittels numerischer Simulationen ermittelt werden. Ein Konzept, die Gebiete auch durch Messungen zu separieren, fehlte. Als Ausweg aus dieser Situation kann die sogenannte Indikatormethode dienen. Als Indikatoren dienen Konzentrationen oder Konzentrationsverhältnisse von Substanzen, die stellvertretend für die wichtigsten Spezies und Reaktionspfade der troposphärischen Photochemie bei der Oxidantienbildung stehen. Mit der Anwendung der Indikatormethode auf Meßdaten kann die Aussage getroffen werden, ob es zur Verminderung der Ozonkonzentration effektiver ist, die NO_x - oder die VOC-Emissionen zu reduzieren. Dazu ist die Festlegung von Übergangswerten notwendig, die die beiden Regime voneinander abgrenzen. Die Konstanz der Übergangswerte ist eine notwendige Voraussetzung für die Anwendung der Indikatormethode auf Meßdaten. Um die Abhängigkeiten der Übergangswerte von den Umgebungs- und Emissionsbedingungen zu bestimmen, werden Chemie-Boxmodellstudien und dreidimensionale Simulationen mit dem numerischen Modell KAMM/DRAIS durchgeführt und die Ergebnisse weiterer Simulationen analysiert. Die Übergangswerte der Indikatoren H_2O_2/HNO_3 und Peroxide/ HNO_3 weisen dabei die geringsten Sensitivitäten auf. Im weiteren wird untersucht, wie gut mit der Indikatormethode die räumliche Verteilung der Regime bestimmt werden kann. Das Ergebnis der dafür entwickelten quantitativen Methode ist eine relative Trefferquote. Keiner der Indikatoren hat einen vollkommen konstanten Übergangswert. Es werden daher zusätzlich die Trefferquoten bestimmt, die sich bei der Verwendung der ermittelten maximalen und minimalen Übergangswerte ergeben. Nur die Indikatoren H_2O_2/HNO_3 und Peroxide/ HNO_3 weisen so hohe Trefferquoten auf, daß die Anwendung dieser Indikatoren mit den Übergangswerten 0,2 bzw. 0,3 auf Meßdaten empfohlen werden kann. Abschließend wird eine qualitative Analyse des Einflusses der meteorologischen Bedingungen und der Emissionen auf die räumliche Verteilung der Regime durchgeführt. Als entscheidende Einflußgrößen stellen sich dabei die Höhe der konvektiven Grenzschicht, die Komplexität der Strömung und die Lage der Hauptquellgebiete zur mittleren Strömung heraus. Weitere Ergebnisse sind, daß sich die VOC-sensitiven Gebiete hauptsächlich stromab von den Hauptquellgebieten befinden und daß die maximalen Ozonkonzentrationen in VOC-sensitiven Gebieten zu finden sind.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	1
2	Grundlagen und Kenntnisstand	8
2.1	Grundlagen der Photooxidantienbildung	8
2.2	Kenntnisstand	14
3	Das Modellsystem	23
3.1	Das Strömungsmodell	23
3.2	Das Ausbreitungsmodell	28
3.3	Das Chemiemodell	30
3.4	Das Photolysemodell	32
4	Simulationen	35
4.1	Simulationen mit dem Chemie-Boxmodell	35
4.2	3-D-Simulationen für Berlin-Brandenburg	36
4.3	Simulationen zu FluMOB	38
4.3.1	Die Meßkampagne FluMOB	38
4.3.2	Beschreibung des Referenzfalls	39
4.3.3	Die Szenarien	45
4.4	Simulationen zu BERLIOZ	49
4.4.1	Die Meßkampagne BERLIOZ	49
4.4.2	Beschreibung des Referenzfalls	50
4.4.3	Die Szenarien	59

5 Die Indikatormethode	61
5.1 Die photochemischen Regime	61
5.2 Die Indikatoren	66
5.3 Methoden zur Bestimmung der Übergangswerte	68
5.3.1 Maximum des Referenzlaufs	70
5.3.2 Ozondifferenzen der Emissionsszenarien	71
6 Sensitivitäten der Übergangswerte	73
6.1 Einflüsse meteorologischer Parameter	73
6.2 Einflüsse chemischer Parameter	75
6.3 Ergebnisse verschiedener Simulationen	77
6.4 Bedeutung der Universalität der Übergangswerte	81
7 Separation der photochemischen Regime	82
7.1 Separation ohne Indikatoren	82
7.2 Separation mit Indikatoren	83
7.3 Einflüsse der Sensitivitäten der Übergangswerte auf die Separation . . .	86
7.4 Die räumliche Verteilung der photochemischen Regime	88
8 Schlußbetrachtungen	93
8.1 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse	93
8.2 Schlußfolgerungen und Ausblick	96
9 Symbolverzeichnis	98
10 Literatur	101

A Anhang	114
A.1 Tabellen zu RADM2	114
A.2 Tabellen zu STAR	121
A.3 Herleitung von Sillman (1995b)	122
A.4 Tabellen zu den Boxmodellsimulationen	128
A.5 Tabellen zur Landnutzung	129
A.6 Tabellen zu den Emissionen	131
A.7 Startprofile der Spurengase	132

1 Einleitung und Zielsetzung

Die Menschen in den Ballungszentren der Erde sind in den letzten Jahrzehnten zunehmend sensibler für Umweltprobleme geworden. Besonders die durch den Eintrag von Schadstoffen in die Atmosphäre entstandene Gefährdung der Umwelt wird zunehmend von der breiten Öffentlichkeit wahrgenommen. So standen vor 20 Jahren der „Winter-Smog“ und stehen heute die Begriffe „Treibhauseffekt“, „Ozonloch“ und „Sommersmog“ mit im Zentrum der öffentlichen Umweltdiskussion.

In dieser Arbeit steht die Problematik des Sommersmogs im Vordergrund. Als Sommersmog bezeichnet man Episoden mit hohen Konzentrationen von Photooxidantien in den unteren Luftschichten der Atmosphäre, der planetarischen Grenzschicht. Der Begriff „Smog“ ist aus den englischen Wörtern „Smoke“ und „Fog“ zusammengesetzt und bezog sich ursprünglich auf den Wintersmog, der sich durch hohe Konzentrationen von Partikeln und Schwefeldioxid bei winterlichen Inversionswetterlagen auszeichnet. Als Photooxidantien bezeichnet man die Substanzen Ozon, gasförmige Salpetersäure, Wasserstoffperoxid, Peroxiacetylnitrat und Aldehyde, die bei höheren Lufttemperaturen und intensiver solarer Einstrahlung über photochemische Reaktionen aus Stickoxiden und gasförmigen organischen Verbindungen gebildet werden. Auslöser der chemischen Reaktionen ist die elektromagnetische Strahlung der Sonne und hier besonders der ultraviolette Anteil der Strahlung. Die Leitsubstanz des Sommersmogs ist das Ozon. Diese stark oxidativ wirkende Substanz, die aus drei Sauerstoffatomen besteht, erreicht von allen Photooxidantien in der unteren Troposphäre die höchste Konzentration.

Das Auftreten von Sommersmog wurde in den 1940er Jahren im Großraum von Los Angeles daran bemerkt, daß verschiedene Pflanzenarten Schädigungen aufwiesen (Finlayson-Pitts und Pitts, 1986). Wenig später konnte Haagen-Smit (1952) zeigen, daß die Pflanzen die gleichen Arten von Schädigungen entwickeln, wenn sie einem Gasgemisch aus Olefinen und Stickstoffdioxid bei der Bestrahlung mit Sonnenlicht ausgesetzt werden. Er entdeckte auf diese Art und Weise, daß Ozon photochemisch gebildet wird und es zum größten Teil für die Schädigungen der Pflanzen verantwortlich ist.

Heute ist bekannt, daß neben den direkten, vom Ozon ausgelösten Schädigungen besonders die Schwächung der Pflanzen aufgrund des Kontakts mit Ozon deren Anfälligkeiten gegenüber Krankheiten und Schädlingen erhöht und so einen beträchtlichen volkswirtschaftlichen Schaden hervorruft (Lütz, 1996). Nicht nur die Vegetation, auch Menschen und Tiere reagieren sensibel auf erhöhte Konzentrationen von Photooxidantien. Bei Laboruntersuchungen hat man Einschränkungen der Lungenfunktion bei leicht erhöhten

Ozonkonzentrationen und gleichzeitiger körperlicher Belastung festgestellt (Magnussen und Jörres, 1996; Dierkesmann und Sandermann, 2000). Hohe Konzentrationen von Ozon treten bei Sommersmogepisoden in Verbindung mit erhöhten Lufttemperaturen und erhöhten Konzentrationen anderer Substanzen auf. Aus diesem Grund konnte bisher der alleinige Einfluß von Ozon auf das körperliche Wohlbefinden bei realistischen Bedingungen nicht bestimmt werden. Es ist bekannt, daß die Beeinträchtigungen des einzelnen Menschen von der Expositionsdauer, der körperlichen Aktivität und den individuellen Empfindlichkeiten abhängt (Kappus, 1995).

Damit sich eine Episode mit regional erhöhten Konzentrationen von Photooxidantien ausbildet, müssen die Vorläufersubstanzen Stickoxide und gasförmige organische Verbindungen in ausreichender Menge zur Verfügung stehen und die geeigneten meteorologischen Bedingungen herrschen. In Mitteleuropa tritt Sommersmog normalerweise bei austauscharmen Hochdruckwetterlagen mit niedrigen Windgeschwindigkeiten, hohen Lufttemperaturen (30 °C und mehr) und ungestörter solarer Einstrahlung auf (Fiedler, 1998). Hohe Lufttemperaturen bewirken zum einen die Intensivierung der biogenen Emissionen und beeinflussen zum anderen die chemischen Umwandlungen, da die meisten Geschwindigkeitskoeffizienten der relevanten chemischen Reaktionen temperaturabhängig sind. Die Sonnenstrahlung ist als Auslöser der photochemischen Umwandlungen wichtig, da die über Photolysereaktionen gebildeten Radikale in den zur Bildung der Photooxidantien führenden Reaktionsketten notwendig sind. Nachts wird Ozon durch chemische Reaktionen mit Stickoxiden und Alkenen abgebaut und an der Oberfläche des Bodens und der Vegetation deponiert.

Weltweit findet man ausgeprägte Sommersmogepisoden in Regionen, die dicht besiedelt und hoch industrialisiert sind, beispielsweise in Mitteleuropa, der Ostküste der USA und im Großraum von Los Angeles. Die höchsten Ozonkonzentrationen werden zur Zeit in den Gegenden um Mexiko City, Los Angeles, Athen und Mailand gemessen (Sillman, 1995a). In den USA und in Mitteleuropa haben sich die Ozonkonzentrationen von 1950 bis 1980 um 10 bis 30 % erhöht, während die Vorläufersubstanzen um einen Faktor von zwei bis drei zugenommen haben (Logan, 1985).

Für die photochemische Bildung von Ozon in der Troposphäre ist eine minimale Menge an Stickstoffmonoxid erforderlich. Wenn das Volumenmischungsverhältnis von Stickstoffmonoxid unter einem Grenzwert von wenigen ppt liegt, wird Ozon abgebaut (Crutzen, 1988). In der Troposphäre der Nordhemisphäre liegen die Konzentrationen von Stickstoffmonoxid zum größten Teil über diesem Grenzwert (Emmons et al., 1997). Zusätzlich müssen Substanzen vorhanden sein, bei deren photochemischem Abbau

Peroxyradikale entstehen. Diese Substanzen sind gasförmige organische Verbindungen und Kohlenmonoxid.

Die für die photochemische Bildung von Ozon notwendigen Stickoxide, organischen Verbindungen und Kohlenmonoxid werden aus anthropogenen und biogenen Quellen in die Atmosphäre eingebracht. So wird Stickstoffmonoxid von Bakterien im Boden gebildet und in die Atmosphäre ausgegast (Ludwig et al., 2000). Diese eigentlich biogenen Emissionen können durch anthropogene Einflüsse, beispielsweise Stickstoffdüngung, modifiziert werden. Die biogenen Kohlenwasserstoffe werden von Pflanzen, besonders Bäumen, emittiert. Nadelbäume emittieren in erster Linie Monoterpene und Laubbäume Isopren. Die Quellstärken sind von der Pflanzenart und den photosynthetischen Prozessen in der Pflanze abhängig. Diese werden besonders stark von der Temperatur und der solaren Einstrahlung beeinflusst (Simpson et al., 1999; Guenther et al., 2000). Die anthropogen emittierten Vorläuferstoffe der Photooxidantien entstehen zum größten Teil bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe. Die wichtigsten Quellen sind der Verkehr, Kraftwerke, die Industrie und der Hausbrand (Obermeier et al., 1995).

Der Mensch hat seit Beginn der Industrialisierung die anthropogenen und biogenen Emissionen beeinflusst. Die anthropogenen Emissionen wurden dabei in den sogenannten Industrieländern bis etwa 1970 erhöht. Seit diesem Zeitpunkt gehen die Quellstärken einiger Substanzen wegen des Einsatzes von Entschwefelungsanlagen, der Entstickung von Kraftwerksabgasen und des Einbaus von Katalysatoren in Fahrzeugen zurück, andere nehmen dagegen weiter zu. Die biogenen Emissionen wurden teilweise durch die verstärkte Stickstoffdüngung und den Anbau bestimmter Nutzpflanzen erhöht, zum anderen wegen der Versiegelung ehemals natürlicher Flächen verringert.

Seit ungefähr 30 Jahren gibt es besonders in Kalifornien verstärkte Anstrengungen, die Konzentrationen der Photooxidantien zu reduzieren und somit die Anzahl der Sommersmogepisoden zu verringern. Mit dem flächendeckenden Einsatz von Katalysatoren in Personenkraftwagen (Pkw) und strengeren Abgasvorschriften für Kraftwerke und die Industrie konnte dort die Belastung der Umwelt durch Photooxidantien gesenkt werden (Lin et al., 2001). In Europa gibt es seit ungefähr 20 Jahren ähnliche Ansätze, wobei besonders in Süd- und Osteuropa erst sehr wenige davon umgesetzt wurden. Von den Methoden, die für die Verringerung der Emissionen der Vorläufersubstanzen angewendet und diskutiert werden, sind der Einsatz von Dreiwegekatalysatoren in Pkw, ein Tempolimit für Kraftfahrzeuge, Fahrverbote für besonders stark emittierende Fahrzeuge, Anreize zur Verwendung öffentlicher Verkehrsmittel, Gasrückführanlagen an Tankstellen und der veränderte Einsatz von Lösemitteln zu nennen (Obermeier et

al., 1995; Motz et al., 1996). In den kommenden Jahren sind im Verkehrssektor weitere Minderungen der Emissionen, beispielsweise durch den Einsatz neuartiger Katalysatoren für Dieselfahrzeuge (Buchholz, 2000) oder die Entfernung der Aromaten aus dem Benzin, zu erwarten.

Seitdem das Phänomen Sommersmog erkannt und die wichtigsten chemischen und meteorologischen Ursachen bekannt sind, besteht die Frage, welche der primär emittierten Vorläufersubstanzen der Photooxidantien reduziert werden müssen, um die Konzentration der Oxidantien besonders effektiv zu verringern (U.S. EPA, 1977). Zur Vereinfachung werden die Vorläufersubstanzen in die zwei Gruppen Stickoxide und gasförmige organische Verbindungen eingeteilt. Ein weiterer Grund für diese Aufteilung besteht darin, daß die photochemische Bildung der Oxidantien zwei Regimen zugeordnet werden kann (Seinfeld, 1989). Im ersten Regime wird die Oxidantienbildung hauptsächlich von der Verfügbarkeit von Stickoxiden, im zweiten von der Verfügbarkeit von organischen Verbindungen kontrolliert.

Bisher wurde fast ausschließlich unter Verwendung numerischer Modelle der Frage nachgegangen, ob die Reduktion der Emissionen der organischen Verbindungen oder der Stickoxide effektiver die Oxidantienkonzentration vermindert. Dazu gehören Boxmodellstudien mit dem EKMA-Ansatz (Empirical Kinetic Modeling Approach) der Amerikanischen Umweltschutzbehörde (Dodge, 1977) und Studien mit dreidimensionalen Eulerschen Modellen (z.B. Milford et al., 1989; Obermeier et al., 1995). Von Milford et al. (1994) und Sillman (1995b) wird eine Methode vorgeschlagen, mit der die Frage unter Verwendung von Meßdaten beantwortet werden soll. Diese im weiteren als Indikatormethode bezeichnete Vorgehensweise verlangt die Messung der Konzentrationen verschiedener Substanzen an dem Ort, an dem auch die Konzentrationen der Oxidantien gemessen werden. Die aus den Konzentrationen dieser Substanzen gebildeten Indikatorwerte geben an, ob eine großräumige Reduktion der Emissionen der organischen Verbindungen oder der Stickoxide effektiver die Konzentration der Oxidantien vermindert.

Die Verwendung der Indikatoren stellt bislang die einzige Möglichkeit dar, die Zuordnung der chemischen Bedingungen an einem Ort zu einem der beiden Regime ausschließlich anhand von Meßdaten vorzunehmen. Alle anderen vorgeschlagenen Methoden benötigen die Ergebnisse numerischer Simulationen. Es gibt jedoch keine exakten numerischen Modelle. Diese unvollständigen Modelle sind zusätzlich auf Emissionsdaten angewiesen, die eine große Unsicherheit aufweisen. Es ist daher zur Bestimmung der photochemischen Regime eine Methode vorzuziehen, die nur auf Meßdaten beruht.

Das Hauptziel dieser Arbeit ist die Weiterentwicklung und Überprüfung der Indikator-methode. Die Zielsetzung soll im weiteren detailliert aufgeführt werden.

In dieser Arbeit werden einige in der Literatur angegebene Aufteilungen der photo-chemischen Regime angeführt und für die wichtigsten eindeutige Definitionen erstellt. Anschließend wird die Indikatormethode im einzelnen hergeleitet und beschrieben. Die Vor- und Nachteile der Methode werden herausgearbeitet und bewertet. Bei Sillman et al. (1998) werden viele Indikatoren vorgeschlagen, die teilweise sehr ähnlich sind. Es werden fünf Indikatoren ausgewählt, deren Besonderheiten beschrieben und die Auswahl begründet.

Die Weiterentwicklung und Überprüfung der Indikatormethode ist nur mit den Ergeb-nissen numerischer Simulationen möglich. Bei Modellsimulationen können einzelne Ein-flußgrößen variiert werden, ohne andere Modelleinstellungen zu verändern. So können beispielsweise bei identischen meteorologischen Bedingungen die Emissionen einzelner Substanzen reduziert werden. In der realen Atmosphäre sind Experimente dieser Art nicht möglich.

Die Beschreibung der Vorbereitung, Durchführung und Auswertung verschiedener Si-mulationen soll die Methodik erläutern, mit der die Indikatormethode überprüft wird. Verwendet wird dabei das Gasphasenchemiemodell des „Regional Acid Deposition Mo-del 2“ (RADM2, Stockwell et al., 1990). Mit diesem Boxmodell werden nur die Ein-flüsse chemischer Umwandlungen berücksichtigt. Die dreidimensionalen Simulationen werden mit dem „Karlsruher Atmosphärischen Mesoskaligen Modell“ (KAMM, Adri-an und Fiedler, 1991) für die Beschreibung der meteorologischen Bedingungen und dem „Dreidimensionalen Regionalen Ausbreitungs Immissions Simulations Modell“ (DRAIS, Vogel et al., 1995; Nester, 1995) für die Berechnung des Transports reak-tiver Luftbeimengungen durchgeführt. Mit dem nichthydrostatischen Modellsystem KAMM/DRAIS können Vorgänge beschrieben werden, die man der Mesoskala γ zu-ordnet.

KAMM/DRAIS wird im Rahmen dieser Arbeit auf das Gebiet von Berlin–Brandenburg angewendet, um die Bedingungen von zwei verschiedenen Feldmeßkampagnen zu simu-lieren. Die Kampagne „Flugzeugmessungen von Ozon im Raum Berlin“ (FluMOB, Stark und Lutz, 1995) fand im Juli 1994 und die deutlich umfangreichere Kampagne „Berliner Ozon Experiment“ (BERLIOZ, Becker et al., 2000) im Juli 1998 statt. Es werden jeweils die Bedingungen eines Intensivmeßtags modelliert. Für beide Simulati-onsstudien, insbesondere jedoch für BERLIOZ, werden Meßdaten für die Initialisierung und die Evaluierung der Simulationen aufbereitet.

Neben den für diese Arbeit durchgeführten Simulationen werden die Ergebnisse weiterer verfügbarer Modellstudien ausgewertet. Die eine Simulation ist bei Pregger et al. (1999) und Vogel et al. (2000) beschrieben. Simuliert wurden die Bedingungen eines Sommertags für das Gebiet von Baden–Württemberg. Das Gebiet um Mailand mit dem nördlichen Teil der Po–Ebene und die Bedingungen eines Intensivmeßtags der PiPaPO–Kampagne (Pianura Padana Produzione di Ozono, Neftel et al., 2000) liegen der zweiten zusätzlich ausgewerteten Simulation zugrunde (Vogel et al., 2000).

Um die Indikatormethode auf Meßdaten anwenden zu können, müssen sogenannte Übergangswerte der Indikatoren bekannt sein. Wenn der Wert eines Indikators dem Übergangswert entspricht, gehen die photochemischen Bedingungen vom einen in das andere Regime über. Anhand der Ergebnisse von Boxmodellsimulationen sollen verschiedene Methoden vorgestellt werden, mit denen Übergangswerte bestimmt werden können. Da die Ergebnisse von vollständigen dreidimensionalen Simulationen aufgrund der räumlichen und zeitlichen Variation meteorologischer und chemischer Bedingungen eine gewisse Streuung aufweisen, müssen hier andere oder modifizierte Methoden verwendet werden. Diese im Rahmen dieser Arbeit weiterentwickelten Methoden werden vorgestellt.

Ein Ziel bei der Überprüfung der Indikatormethode ist die Erarbeitung der Sensitivitäten der Übergangswerte einzelner Indikatoren von verschiedenen Einflußgrößen. Es ist wichtig zu wissen, ob der Übergangswert eines Indikators deutliche Abhängigkeiten von den Umgebungs– und Emissionsbedingungen aufweist oder in erster Näherung konstant ist. Wenn bestimmte Sensitivitäten vorhanden sind, beispielsweise variiert der Übergangswert mit der Temperatur, ist die Anwendbarkeit auf Meßdaten eingeschränkt. In dieser Arbeit werden die Sensitivitäten bestimmt und gezeigt, welche Indikatoren nahezu universelle Übergangswerte haben.

Die Kenntnis über die Sensitivitäten der Übergangswerte alleine reicht nicht aus, um einen Indikator zur Separation der Regime auf Meßdaten anzuwenden. Vor dieser Anwendung muß gezeigt werden, daß mit dem Indikator die Regime korrekt getrennt werden können. Eine solche Überprüfung kann mit den Modellergebnissen vorgenommen werden. Eine vollständige Überprüfung ist bisher in der Literatur noch nicht beschrieben worden. In dieser Arbeit wird daher ein Verfahren zur räumlichen Separation der Regime entwickelt, bei dem keine Indikatoren verwendet werden. Mit dieser Methode wird die korrekte Separation vorgenommen. Die Anwendung der Indikatormethode auf die Modelldaten muß die korrekte Separation möglichst gut wiedergeben. Es wird eine quantitative Methode vorgestellt, um die Güte der Separation mit den Indikato-

ren als Trefferquote zu berechnen. So wird bestimmt, welche Indikatoren die Regime gut separieren. Im nächsten Schritt wird untersucht, inwieweit die Sensitivitäten der Übergangswerte der verschiedenen Indikatoren die Güte der Separation beeinflussen. Dafür wird die Separation mit dem jeweils niedrigsten und höchsten ermittelten Übergangswert vorgenommen. Das Ziel dieser Analyse ist es, die Indikatoren zu bestimmen, deren Übergangswerte über einen Bereich variieren, der die Güte der Separation nicht wesentlich beeinflusst.

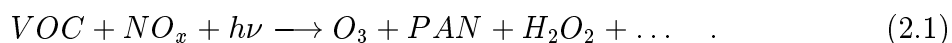
Nach der Beschreibung der photochemischen Grundlagen und des Kenntnisstands werden im dritten Kapitel die verwendeten numerischen Modelle vorgestellt. Daran schließt sich die Beschreibung der durchgeführten Modellstudien an. Im fünften Kapitel wird die Indikatormethode detailliert vorgestellt. Im folgenden Abschnitt werden die Sensitivitätsuntersuchungen der Übergangswerte dargelegt, die Ergebnisse aller analysierten Simulationen zusammengefaßt und den Literaturwerten gegenüber gestellt. Das Kapitel sieben behandelt die Separation der photochemischen Regime und zeigt, welche Indikatoren verwendet werden können. Abgeschlossen wird dieses Kapitel mit einem Vergleich der räumlichen Verteilung der Regime bei den einzelnen Simulationen. Eine ausführliche Zusammenfassung mit einem Ausblick auf mögliche Anwendungen der Indikatormethode auf Meßdaten schließt diese Arbeit ab.

2 Grundlagen und Kenntnisstand

Die grundlegenden Zusammenhänge der troposphärischen Photochemie werden in diesem Kapitel beschrieben. Dabei werden im Besonderen die Bedingungen in einer verschmutzten planetarischen Grenzschicht zugrunde gelegt. Anschließend werden einige der bisher durchgeführten Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der Photooxidantienbildung und des Sommersmogs aufgeführt und diskutiert. Um die Formeln chemischer Substanzen und deren Konzentrationen im Text zu trennen, werden, bei Angabe von Konzentrationen, die chemischen Formeln im Text in eckige Klammern geschrieben (z.B. $[O_3]$). Im weiteren werden Konzentrationen immer als Volumenmischungsverhältnisse angegeben. Die Einheiten der Konzentrationen werden als *ppm*, *ppb* oder *ppt* ohne den Zusatz „v“ geschrieben.

2.1 Grundlagen der Photooxidantienbildung

Photooxidantien werden in der Atmosphäre über photochemische Reaktionen gebildet. Auslöser dieser Reaktionen ist die Strahlung der Sonne, insbesondere deren UV-Anteil. Einige Substanzen zerfallen nach der Absorption von Sonnenstrahlung, im weiteren mit $h\nu$ abgekürzt, in Radikale und weitere Produkte. Edukte dieser Reaktionen sind gasförmige organische Verbindungen (VOC¹) und Stickoxide ($NO + NO_2 = NO_x$). Diese beiden Substanzgruppen werden aus anthropogenen und biogenen Quellen in die Atmosphäre eingebracht. Finlayson–Pitts und Pitts (1986) beschreiben die Photooxidantienbildung in der Troposphäre vereinfacht mit

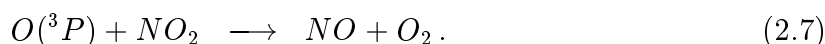
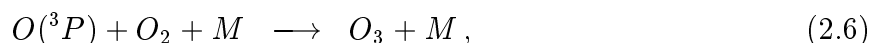
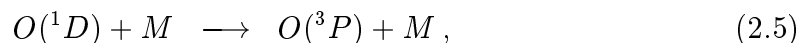
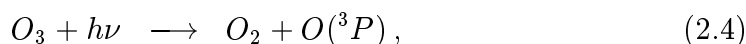
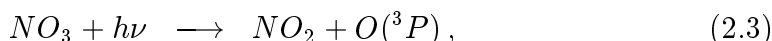
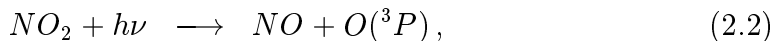


Ozon ist dabei die Leitsubstanz der Photooxidantien. Im weiteren werden die photochemischen Umwandlungen in einer verschmutzten planetarischen Grenzschicht beschrieben, die bei der Photooxidantienbildung während ungestörter Einstrahlung relevant sind. Ausführliche Beschreibungen dieser photochemischen Reaktionen finden sich beispielsweise bei Finlayson–Pitts und Pitts (1986), Seinfeld (1989) und National Research Council (1991).

Ozon wird in der Troposphäre praktisch ausschließlich über die Reaktion von O_2 mit $O(^3P)$ (Gl. 2.6) gebildet. $O(^3P)$ ist ein Sauerstoffatom im Grundzustand. Es entsteht

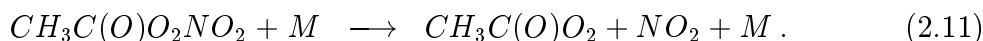
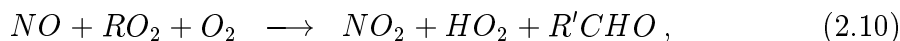
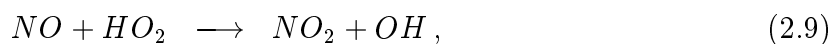
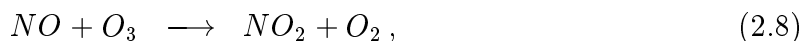
¹englisches Akronym für Volatile Organic Compounds

bei der Photolyse von NO_2 , NO_3 und O_3 . Ozon kann zwei verschiedene Photolysereaktionen eingehen, bei denen entweder $O(^3P)$ oder $O(^1D)$ (ein Sauerstoffatom im ersten angeregten Zustand) entsteht. Die Ozonphotolyse, bei der $O(^3P)$ gebildet wird (Gl. 2.4), stellt keine effektive Ozonsenke dar, da exakt die Edukte der Ozonbildung (Gl. 2.6) entstehen. Das intermediär gebildete $O(^1D)$ gibt nach einem Stoß mit einem anderen Molekül M , meistens N_2 oder O_2 , seine überschüssige Energie ab und gelangt dadurch wieder in den Grundzustand $O(^3P)$. Die Quellen- und Senkenreaktionen von $O(^3P)$ lauten:



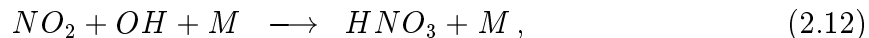
Wenn genügend Strahlung zur Verfügung steht, bewirken die Reaktionen 2.2 und 2.6 die betragsmäßig größten Änderungen der $O(^3P)$ -Konzentration.

Für die $O(^3P)$ - und damit die Ozonbildung ist die Photolyse von NO_2 die entscheidende Reaktion. Die Reaktionsrate hängt von der im Wellenlängenbereich von 320 bis 420 nm zur Verfügung stehenden Strahlung und von der NO_2 -Konzentration ab. Stickstoffdioxid (NO_2) entsteht bei Verbrennungsvorgängen und wird vom Straßenverkehr, von Kraftwerken und Industrieanlagen direkt emittiert. Die wichtigste Quelle ist die Oxidation des in viel stärkerem Maße emittierten Stickstoffmonoxid durch Peroxyradikale oder Ozon. Eine weitere Quelle ist der thermische Zerfall von Peroxiacetylnitrat ($CH_3C(O)O_2NO_2$, PAN):



RO_2 steht dabei für organische Peroxyradikale, das „R“ für eine Alkylgruppe und $R'CHO$ für Aldehyde. Die wichtigsten Senken von NO_2 sind die trockene Deposition, die Photolyse (Gl. 2.2) und die Reaktion mit dem OH Radikal. Eine weitere Senke ist

die Bildung von PAN, welches in Abhängigkeit von der Temperatur das NO_2 wieder frei gibt (Gl. 2.11) und daher auch als Reservoirsubstanz für NO_2 bezeichnet wird,



Die Umwandlung von NO_2 in Salpetersäure (HNO_3) (Gl. 2.12) stellt dabei eine nahezu endgültige Senke für NO_2 und OH dar. HNO_3 wird nur sehr langsam photolytisiert und deponiert sehr schnell. An den oben aufgeführten Reaktionen kann man erkennen, daß NO und NO_2 über Reaktionen mit Strahlung, Radikalen oder Ozon ineinander überführt werden. Aus diesem Grund wird häufig die Summe von NO und NO_2 als NO_x betrachtet. Die Gesamtsumme der reaktiven Stickstoffverbindungen wird als NO_y bezeichnet. In dieser werden sowohl die primär emittierten NO und NO_2 als auch die aus diesen gebildeten Substanzen HNO_3 , $HONO$, HNO_4 , NO_3 , N_2O_5 , PAN und weitere organische Nitrate zusammengefaßt. NO_z ist als Differenz von NO_y und NO_x definiert. Wenn man nur die Reaktionen zwischen NO , O_3 , $O(^3P)$ und NO_2 berücksichtigt (Gl. 2.2, 2.6 und 2.8) und zusätzlich das photostationäre Gleichgewicht für diese Substanzen annimmt, kann man die sich aufgrund chemischer Umwandlungen einstellende Ozonkonzentration berechnen:

$$[O_3] = \frac{j_1[NO_2]}{k_6[NO]}. \quad (2.14)$$

Diese Beziehung wurde von Leighton (1961) aufgestellt. j_1 stellt dabei die Photolysefrequenz der Reaktion 2.2 und k_6 den Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion 2.8 dar. Allein mit den Reaktionen des photostationären Gleichgewichts können die auftretenden hohen Ozonkonzentrationen nicht erklärt werden. Dafür muß NO zu NO_2 oxidiert werden, ohne daß dabei Ozon verbraucht wird. Dies findet über die Reaktionen von NO mit Peroxyradikalen (Gl. 2.9 und 2.10) statt. Die Ozonproduktion ist daher stark von der Konzentration der Peroxyradikale abhängig.

Die Peroxyradikale HO_2 und RO_2 werden aus der Reaktion von VOC mit OH , der Photolyse von VOC und der Reaktion von VOC mit O_3 gebildet. Hier wird deutlich, warum man die VOC neben den NO_x als Vorläufersubstanzen für Ozon bezeichnet. Das Schema des VOC-Abbaus ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Für dieses Schema umfaßt der Begriff VOC auch die Substanz Kohlenmonoxid (CO). CO ist zwar keine organische Verbindung, reagiert aber mit OH zu CO_2 und einem H -Atom, welches schnell mit O_2 zu HO_2 reagiert. Man sieht, daß bei den drei Abbaumechanismen Peroxyradikale und andere VOC, als VOC' bezeichnet, gebildet werden. Diese VOC' stehen dann am

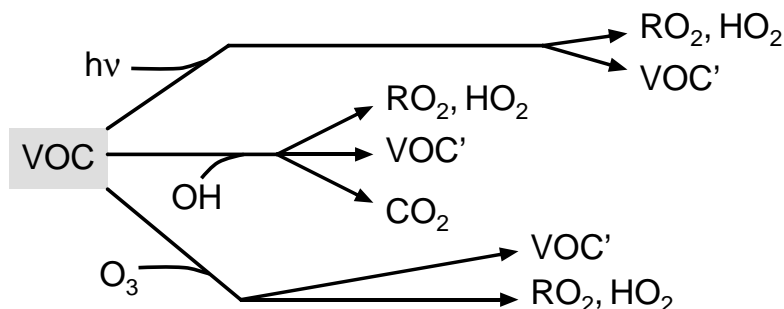
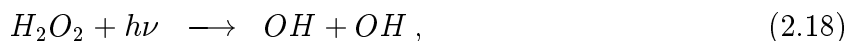
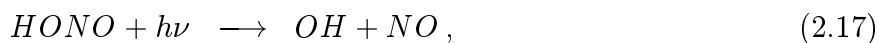
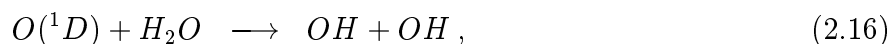
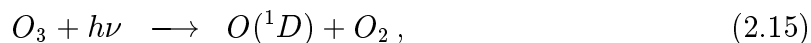


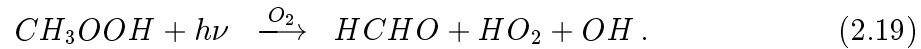
Abbildung 2.1: Schema des photochemischen Abbaus von *VOC* und *CO*

Anfang einer neuen *VOC*-Zerfallskette, die letztendlich in der Bildung von CO_2 endet. Nicht jede Substanz, die in dem Schema zu den *VOC* gezählt wird, reagiert in alle angegebenen Reaktionsprodukte, beispielsweise reagieren nur Alkene mit Ozon.

Die beim *VOC*-Abbau gebildeten Peroxyradikale reagieren entweder mit *NO* und sorgen so für die Ozonbildung oder sie reagieren untereinander und bilden Peroxide, beispielsweise H_2O_2 , CH_3OOH (Methylhydroperoxid) und höhere organische Peroxide. Wenn die Peroxyradikale mit *NO* reagieren, wird Ozon gebildet, und über die Oxidation der *VOC* werden Peroxyradikale zurückgebildet. Wenn dagegen die Peroxyradikale untereinander reagieren, entstehen Peroxide. Diese sind chemisch relativ träge, photolysieren nur in geringem Maße und reagieren langsam mit *OH*. Die Peroxide sind jedoch sehr gut wasserlöslich und können zusätzlich trocken deponieren. Sie stellen eine Senke für die Peroxyradikale dar.

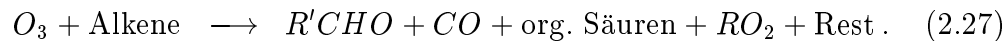
Die Peroxyradikale werden zu einem großen Teil über die Reaktionen der *VOC* mit dem Hydroxylradikal (*OH*) gebildet. Die wichtigste Quelle des *OH* ist die Photolyse von Ozon und die nachfolgende Reaktion des entstandenen $O(^1D)$ -Radikals mit Wasserdampf. Weitere Quellen sind die Photolyse von salpetriger Säure (*HONO*) und von Peroxiden, die Reaktion von *NO* mit HO_2 (Gl. 2.9) und die Reaktion von O_3 mit HO_2 (Gl. 2.25),





Die salpetrige Säure wird dabei so schnell photolysiert, daß sie bei Sonnenaufgang die wichtigste OH -Quelle ist, aber im weiteren Verlauf des Tages nur eine untergeordnete Rolle spielt (Alicke et al., 2000).

Bisher wurden die wichtigsten Reaktionen der Ozonbildung besprochen. Aus Gründen der Vollständigkeit sollen hier alle wichtigen Reaktionen des Ozons angegeben werden, auch wenn man aus diesen den Mechanismus der Ozonbildung nicht direkt ablesen kann. Die Bildung und der Abbau von Ozon wird durch die folgenden Reaktionen für die troposphärische Gasphasenchemie beschrieben:



Zu den Alkenen gehören neben den anthropogen emittierten Substanzen wie Ethen, Propen oder Buten auch die von Pflanzen emittierten Stoffe Isopren und Monoterpene. RO_2 steht als Abkürzung für alle Peroxyradikale. Mit dem Begriff „Rest“ sind die Substanzen OH und Methan zusammengefaßt, die bei einigen der Alken-Ozon Reaktionen gebildet werden. Bei sämtlichen Ozon abbauenden Reaktionen entstehen Substanzen, die wiederum bei der Ozonbildung eine wichtige Rolle spielen, so daß diese Reaktionen nur Teile von Reaktionsketten sind, bei denen Ozon gebildet und wieder vernichtet wird.

Die Bildung von Ozon in einer verschmutzten planetarischen Grenzschicht bei ungestörter solarer Einstrahlung kann man vereinfacht als ineinanderfassende, geschlossene Reaktionsketten zusammenfassen (Abb. 2.2). Die Hauptreaktionskette ist durch die dicken Pfeile dargestellt. Wenn nur die Reaktionen dieser Reaktionskette stattfinden, entsteht nach einem Durchlauf ein neues Ozonmolekül. Ausgangspunkt sei die Photolyse von Ozon. Hierbei entstehen zwei OH -Radikale. Diese reagieren mit zwei VOC und bilden so zwei Peroxyradikale, die ihrerseits zwei NO -Moleküle zu NO_2

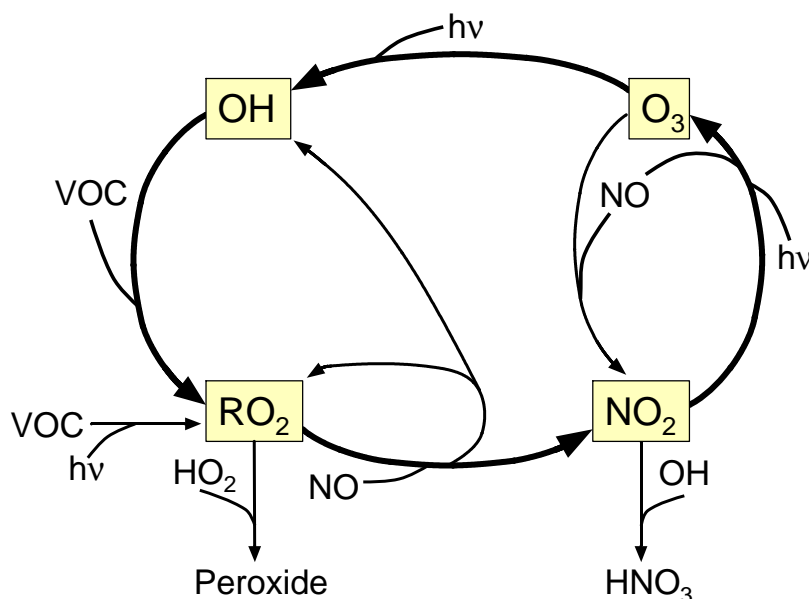


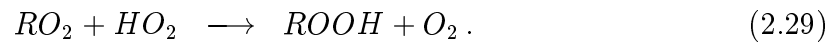
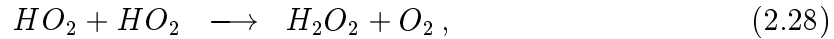
Abbildung 2.2: Schema der Ozonbildung in einer verschmutzten planetarischen Grenzschicht bei ungestörter solarer Einstrahlung. Die Abkürzung VOC beinhaltet CO. RO_2 steht abkürzend für HO_2 und organische Peroxyradikale.

umwandeln. Aus diesen entstehen nach der Photolyse zwei neue Ozonmoleküle. Die inneren Reaktionsketten wirken modifizierend. Bei der Reaktion von einem Peroxyradikal mit NO kann ein weiteres Peroxyradikal und ein OH -Radikal gebildet werden. Diese Reaktionskette verstärkt die Ozonbildung. Die geschlossenen Ketten bleiben bestehen, solange genügend Strahlung, NO_x und VOC zur Verfügung stehen und die Reaktionsabläufe nicht durch Abbruchreaktionen beendet werden.

In Gebieten mit sehr hohen NO -Konzentrationen, insbesondere in der Nähe von starken Stickoxidquellen, kann die innere Reaktionskette von O_3 , NO und NO_2 zu einem lokalen Ozonabbau führen. Dort reagieren NO und O_3 schneller zu NO_2 als dieses photolysiert wird und O_3 zurückbildet. Da bei geringeren Ozonkonzentrationen auch weniger Radikale gebildet werden, bremst dieser Mechanismus die Ozonbildung lokal stark ab. Stromab von der Quelle, wenn durch turbulente Diffusion und chemische Reaktionen die NO -Konzentration abgenommen hat, steht das in Quellnähe gebildete NO_2 für die Ozonbildung zur Verfügung, und es kann sich eine Abluftfahne mit erhöhten Ozonkonzentrationen bilden.

Es gibt einige wenige Abbruchreaktionen, durch die diese Reaktionsketten unterbro-

chen werden können. Diese Reaktionen sind in der Abbildung 2.2 mit den nach unten gerichteten Pfeilen gekennzeichnet. Bei niedrigen NO -Konzentrationen kann es ein Überangebot an Peroxyradikalen geben. In diesem Fall reagieren die Peroxyradikale miteinander und bilden Peroxide



Bei höheren Stickoxidkonzentrationen reagieren die Peroxyradikale verstärkt mit NO . Gleichzeitig nimmt die Rate der Reaktion von OH mit NO_2 (Gl. 2.12) zu, und es wird vermehrt HNO_3 gebildet. Im ersten Fall spricht man von low- NO_x oder NO_x -sensitiver Chemie und im zweiten Fall von high- NO_x oder VOC-sensitiver Chemie. Die genaue Definition dieser photochemischen Regime wird in Kapitel 5 gegeben.

Die Photooxidantienbildung in der planetarischen Grenzschicht wird durch komplexe, nichtlineare Reaktionsketten gesteuert, bei denen dem Hydroxyl- und den Peroxyradikalen besondere Bedeutung zukommen. Eine mögliche Methode, die komplexe Photochemie auf vereinfachte Weise zu beschreiben, ist die Betrachtung der Radikalsenken. Die später beschriebene Indikatormethode baut teilweise auf dieser Idee auf.

2.2 Kenntnisstand

Die Photooxidantien werden durch die oben beschriebenen photochemischen Umwandlungen gebildet. Um den zeitlichen Verlauf der Konzentration der Oxidantien an einem Ort erklären zu können, müssen die Prozesse Advektion und turbulente Diffusion berücksichtigt werden. Dabei hängt es von der Größe des untersuchten Gebiets und der zeitlichen und räumlichen Skala ab, welche Prozesse in welcher Form mit herangezogen werden müssen (Fiedler, 1982). Bevor in diesem Unterkapitel die Arbeiten zur Indikatormethode beschrieben werden, sollen verschiedene Feldmeßkampagnen, Modellstudien und Untersuchungen zum Einfluß meteorologischer Einflußgrößen und der Emissionen auf die Photooxidantienbildung aufgeführt werden.

Nachdem Schönbein im neunzehnten Jahrhundert die Substanz Ozon entdeckt (Schönbein, 1840) und eine Meßmethode entwickelt hatte (Herrmann, 1982), fanden in Europa an mehreren Orten kontinuierliche Messungen statt (Bojkov, 1986; Volz und Kley, 1988). Sommersmogepisoden mit deutlich erhöhten Konzentrationen von Photooxidantien konnten zum ersten Mal von Haagen-Smit (1952) gemessen werden. Seit Mitte der

1970er Jahre werden in Deutschland von den verschiedenen Umweltämtern und dem Deutschen Wetterdienst operationell arbeitende Meßstationen betrieben.

Neben den operationellen Messungen mit einem mittlerweile dichten Meßnetz fanden weltweit zahlreiche Feldmeßkampagnen zur Untersuchung der Bildung von Sommermog statt. Bei Solomon et al. (2000) werden einige der in den USA und in Europa durchgeführten Kampagnen beschrieben.

Die erste größere Untersuchung in Deutschland fand im Köln–Bonner Raum statt (Becker und Schurath, 1975; Becker et al., 1979). Eine der größten und umfassendsten Feldexperimente war die TRACT–Kampagne (Transport of Air Pollutants over Complex Terrain; Fiedler, 1992). Untersucht wurde im September 1992 der Einfluß der Orographie auf die Ausbreitung von Luftbeimengungen und die Bildung von Photooxidantien (Fiedler und Borrell, 2000). Während des POLLUMET–Projekts (Pollution and Meteorology) wurden im Schweizer Mittelland in den Sommermonaten 1990 bis 1993 die Konzentrationen von Photooxidantien gemessen (Staehelin und Dommen, 1994). Eine Schlußfolgerung des Projekts ist, daß mit einer Reduktion der NO_x –Emissionen die Ozonbelastung in den ländlichen Gebiete verringert werden kann. Das Verhalten von Ozon und den Ozonvorläufern in der Abluftfahne der Stadt Freiburg im Breisgau und die Beeinflussung der Ausbreitung durch thermische Sekundärzirkulationen wurden im Juni 1996 mit dem SLOPE–Experiment untersucht (Schauinsland Ozone Precursor Experiment; Volz–Thomas et al., 2000). Die Besonderheiten bei der Ausbreitung der Freiburger Abluftfahne wurden von Fiedler et al. (2000) mit Hilfe des Modells KAMM/DRAIS analysiert. Die photochemischen Umwandlungen in der Abluftfahne von Berlin wurden bei der FluMOB–Kampagne im Juli 1994 und der BERLIOZ–Kampagne im Juli 1998 untersucht. Beide Kampagnen werden in Kapitel 4 ausführlich beschrieben. Im Großraum von Mailand fanden im Mai 1998 intensive Messungen in einer der europäischen Regionen mit den höchsten Ozonkonzentrationen statt. Eine Übersicht über die PiPaPO genannte Meßkampagne findet sich bei Nefel et al. (2000). Als größtes nordamerikanisches Meßexperiment soll hier die SOS–Kampagne (Southern Oxidants Study) genannt werden (Chameides und Cowling, 1995). Bei mehreren kleineren Projekten wurden unter anderem die Abhängigkeiten der langfristigen Änderungen der Ozonkonzentration und deren regionale Unterschiede (Vukovich, 1998) untersucht und flugzeuggestützte Prozeßanalysen der Ozonbildung in der Abluftfahne einer Stadt durchgeführt (Trainer et al., 1995).

Bei allen neuen Meßkampagnen der letzten Jahre wurden begleitend Modellstudien durchgeführt. Dabei wurden verschiedene Chemie–Transport–Modelle verwendet. Ein

Chemie–Transport–Modell setzt sich im allgemeinen aus einem meteorologischen Modell für die Berechnung der atmosphärischen Variablen, einem Transportmodell für die Berechnung der Ausbreitung von Luftbeimengungen und einem Chemiemodell für die Berechnung der chemischen Umwandlungen der Luftbeimengungen zusammen.

Als erstes sollen einige Chemiemodelle vorgestellt werden. Einen ausführlichen Überblick findet man bei Dodge (2000). Ein Vergleich der zur Zeit am häufigsten verwendeten Chemiemodelle ist bei Kuhn et al. (1998) beschrieben. Alle Chemiemodelle, die bei der heutigen Rechnerleistung für die Simulation von Sommersmog in Transportmodellen eingesetzt werden können, beschreiben die anorganischen Substanzen und deren Umwandlungen explizit und die organischen Verbindungen in komprimierter Form. Die modellhafte Beschreibung der Umwandlungen der anorganischen Spezies ist bei allen hier beschriebenen Modellen sehr ähnlich.

Ein einfacheres Modell ist der „Carbon Bond Mechanism – Version IV“ (CB4) von Gery et al. (1989). Die organischen Verbindungen werden bezüglich der Anzahl der Doppelbindungen und der prinzipiellen Struktur gruppiert. Dieses Modell berücksichtigt 18 zusammengefaßte organische Verbindungen. Eine weitere Besonderheit ist, daß CB4 nur ein Peroxyradikal beinhaltet. Diese XO_2 genannte Substanz wandelt NO in NO_2 um.

Das SAPRC (Statewide Air Pollution Research Center) Modell wurde von Carter (1990) entwickelt. Bei diesem können die organischen Verbindungen bis zu einem gewissen Grad flexibel zusammengefaßt werden. Abhängig von den zu simulierenden Bedingungen kann der Anwender entscheiden, welche einzelnen organischen Verbindungen in welche zusammengefaßten Modellsubstanzen gruppiert werden. Auf diese Art und Weise kann der Anwender auch die Anzahl der zusammengefaßten Modellsubstanzen beeinflussen. Die Reaktionen der organischen Verbindungen werden durch generalisierte kinetische und mechanistische Parameter repräsentiert.

Ein weit verbreitetes Chemiemodell ist RADM2 von Stockwell et al. (1990). Wie bei SAPRC wird die Vielfalt der organischen Verbindungen durch einige generalisierte Substanzen beschrieben. Verglichen mit SAPRC ist bei RADM2 die Eingruppierung der einzelnen Spezies in die Modellsubstanzen fest vorgegeben. Ein weiterer Unterschied ist die ausführlichere Behandlung der Chemie der Peroxyradikale in RADM2.

Ein neuer Mechanismus ist der aus RADM2 entwickelte RACM (Regional Atmospheric Chemistry Mechanism; Stockwell et al., 1997). Die größten Unterschiede zu RADM2 liegen in der Beschreibung von biogen emittierten organischen Verbindungen. RACM hat 14 zusätzliche zusammengefaßte organische Verbindungen und weist 80 weitere

Reaktionen auf.

Die hier beschriebenen Chemiemodelle sind in verschiedene Transportmodelle eingebaut. Einen Überblick der vorhandenen Modelle geben Seinfeld (1988), Peters et al. (1995), Arya (1999) und Russel und Dennis (2000). Prinzipiell unterscheidet man zwischen dem Lagrangeschen Ansatz, bei dem ein einzelnes abgegrenztes Luftvolumen mit dem mittleren Wind transportiert wird, und Eulerschen Modellen, bei denen die Gleichungen für ein dreidimensionales festes Gitter gelöst werden.

Ein älterer Lagrangescher Ansatz ist das EKMA-Modell (Dodge, 1977; National Research Council, 1991). Die Vielzahl der Eulerschen Modelle, die für die Analyse von Sommersmog-Phänomenen eingesetzt werden, reicht von einfachen hydrostatischen Dreischicht-Modellen (Stern, 1994) bis hin zu komplexen, gekoppelten Modellen wie dem „Regional Acid Deposition Model“ (RADM; Chang et al., 1987), dem „European Acid Deposition Model“ (EURAD; Ebel, 1989; Hass, 1991), dem „Mesoscale Transport Chemistry and Stream model“ (METRAS, Schlünzen, 1997) und KAMM/DRAIS (Adrian und Fiedler, 1991; Vogel et al., 1995; Nester, 1995). In Abhängigkeit vom Modell und der untersuchten Skala werden die relevanten physikalischen und chemischen Prozesse direkt simuliert oder als subskalige Vorgänge parametrisiert.

Die Entstehung und die Besonderheiten der Ausprägung von regionalen Sommersmog-Episoden hängen in hohem Maße von den meteorologischen Bedingungen und den topographischen Besonderheiten des Gebiets ab (Fiedler, 1998; Fiedler und Borrell, 2000). Neben den Abhängigkeiten der biogenen Emissionen von der Temperatur (Cardelino und Chameides, 1990; Vogel et al., 1995) spielt die Temperaturabhängigkeit der verschiedenen chemischen Umwandlungen eine wichtige Rolle (Sillman und Samson, 1995; Hammer, 1997; Vogel et al. 1999). Daneben beeinflusst die Entwicklung der konvektiven Grenzschicht die turbulente Diffusion der Luftbeimengungen. Die Stärke der Windgeschwindigkeit verändert zum einen den turbulenten Austausch und zum anderen die trockene Deposition (Uhrner, 1996). Als Quelle für das OH -Radikal greift der atmosphärische Wasserdampf direkt in die chemischen Umwandlungen ein (Gl. 2.16).

Untersuchungen zum Einfluß von realitätsnahen Änderungen der anthropogenen Emissionen wurden bisher zum größten Teil mit Modellsimulationen durchgeführt. Obermeier et al. (1995) berechneten Szenarien für eine mögliche zukünftige Entwicklung der anthropogenen Emissionen für Baden-Württemberg. Die Simulationen mit diesen großräumigen und langfristigen Emissionsminderungsszenarien werden mit dem Referenzfall für August 1990 verglichen. Die Ozonmittelwerte im Modellgebiet gehen da-

nach um maximal 10 % zurück, während die Emissionen der Ozonvorläufersubstanzen um bis zu 76 % verringert werden. Für den Großraum Dresden haben Tippke et al. (1997) Simulationen mit verschiedenen Emissionsszenarien durchgeführt. Darunter befanden sich großräumige langfristige, großräumige temporäre und regionale temporäre Szenarien. Die wichtigsten Ergebnisse sind, daß großräumige Maßnahmen zur Emissionsminderung effektiver die Ozonspitzenwerte reduzieren als regionale Maßnahmen und daß die anthropogenen Emissionen sehr stark verringert werden müssen, damit die Ozonkonzentrationen deutlich reduziert werden. Dieses zweite Ergebnis bestätigt die Aussagen von Obermeier et al. (1995).

In der Arbeit von Grabe (1995) wird der Einfluß von kurzfristigen Minderungen der anthropogenen Emissionen auf die Ozonkonzentration anhand von Meßdaten untersucht. Er vergleicht dabei die Ozonwerte von Werktagen mit Tagen an Wochenenden. An letzteren werden großräumig temporär die Emissionen reduziert. Er findet einen deutlichen Rückgang der Stickoxidkonzentration an Wochenenden, aber keinen signifikanten Rückgang der Ozonkonzentration.

Bereits Haagen-Smit und Fox (1954) haben festgestellt, daß die Photochemie, die zur Bildung von Ozon führt, zwei Regimen zugeordnet werden kann. In dem ersten Regime wird die Ozonkonzentration zum größten Teil durch die Verfügbarkeit von NO_x bestimmt und im zweiten Fall durch die Verfügbarkeit von VOC. Die meisten Forschungsarbeiten bezüglich der beiden photochemischen Regime befaßten sich mit der Suche nach effektiven Emissionsminderungsmaßnahmen. Das Ziel war und ist die Minderung der Ozonkonzentration. Mit den Untersuchungen wollte man herausfinden, ob die Ozonkonzentration mit einer Reduktion der VOC-Emissionen effektiver vermindert werden kann als mit einer Reduktion der NO_x -Emissionen (National Research Council, 1991).

Die ersten experimentellen Smogkammerstudien zu diesem Thema fanden Mitte der 1970er Jahre statt (Dodge, 2000). Die Smogkammer, üblicherweise eine Teflonhülle mit einem Volumen von mehreren Kubikmetern, wurde mit einem Gasgemisch mit festem $[VOC]/[NO_x]$ -Verhältnis befüllt und anschließend mit künstlichem oder natürlichem Licht bestrahlt. Dabei wurden die Konzentrationen aller relevanten Spezies gemessen. Aus den Ergebnissen vieler Smogkammerstudien mit vielen verschiedenen $[VOC]/[NO_x]$ -Startverhältnissen und den sich einstellenden maximalen Ozonkonzentrationen wurden Isoplethendiagramme erzeugt. Bei diesen ist die NO_x - über der VOC-Konzentration mit den Kontourlinien der Ozonwerte aufgetragen (z.B.: Sillman, 1995a). Aus einer solchen Abbildung ist direkt ablesbar, welche Ozonvorläufer reduziert

werden müssen, um die Ozonkonzentration effektiver zu vermindern. Diese Smogkammerexperimente wurden mit Chemieboxmodellen nachgerechnet (Dodge, 1977; Dodge, 2000).

Später wurde mit dem EKMA-Modell versucht, etwas realistischere Simulationen durchzuführen (Finlayson-Pitts und Pitts, 1986). Dazu wurde das Chemiemodell in ein Trajektorienmodell eingebaut. Die Trajektorie startet morgens im Zentrum einer Stadt mit den dort gemessenen Konzentrationen der verschiedenen Substanzen. Das Modellvolumen wird anschließend mit dem mittleren Wind transportiert. Die Höhe des Volumens variiert dabei mit der Höhe der konvektiven Grenzschicht. Teilweise wurden auch Emissionen entlang der Trajektorie berücksichtigt. Bestimmt wurde die sich auf dem Weg der Trajektorie in der Abluftfahne der Stadt einstellende maximale Ozonkonzentration. Auch hier wurden die Simulationen mit vielen verschiedenen $[\text{VOC}]/[\text{NO}_x]$ -Verhältnissen wiederholt und nach der Erstellung des Isoplethendiagramms die Aussage getroffen, welches photochemische Regime vorherrscht. Die Nachteile dieser Methode sind, daß keine Beschränkung auf wenige Substanzen stattfindet, daß die räumliche Struktur nicht erfaßt werden kann und daß die Umgebungsbedingungen nur unzureichend berücksichtigt werden.

Milford et al. (1989) haben mit dreidimensionalen Simulationen die Grundidee der oben beschriebenen EKMA-Methode umgesetzt. Neben dem Basislauf für den Großraum von Los Angeles haben sie über 45 Emissionsreduktionsszenarien gerechnet, bei denen die Anfangskonzentrationen und die Emissionen der VOC und der NO_x um Werte von 0 bis 95 % gegenüber dem Basisfall reduziert wurden. Aus den Ergebnissen haben sie Isoplethendiagramme für Ozon für einige Gitterpunkte erstellt, indem sie die Änderung der NO_x - gegen die Änderung der VOC-Emissionen aufgetragen haben. Sie kamen mit dieser aufwendigen Modellstudie zu dem Ergebnis, daß die quellnahen Gebiete zum größten Teil VOC- und die quellfernen Gebiete zum größten Teil NO_x -sensitiv sind. Mit Meßdaten kann diese Methode, die räumliche Verteilung der photochemischen Regime zu bestimmen, nicht umgesetzt werden.

Eine weitere Methode, die Regime zu separieren, stammt von Kleinman et al. (1997). Sie trieben ein Chemieboxmodell mit Meßdaten an und berechneten die Produktions- und Verlustraten der Radikale. Wenn diese gleich groß sind, gehen die Regime ineinander über. In einem weiteren Schritt bestimmten sie die relativen Sensitivitäten der Ozonproduktion bezüglich einer hypothetischen instantanen Änderung der NO - beziehungsweise der VOC-Konzentration. Diese Sensitivität gilt nur für den Moment der Messung und nur für die Ozonproduktion. Die Sensitivität der Ozonproduktion an ei-

nem Ort muß nicht direkt mit der Sensitivität der Ozonkonzentration verknüpft sein. Das am Rezeptorort gemessene Ozon kann irgendwo stromauf gebildet und mit dem mittleren Wind und durch turbulente Diffusion zum Meßort transportiert worden sein. Die Nachteile diese Methode sind, daß man auf die Messung vieler Substanzen für den Antrieb des Chemiemodells und auf Modellrechnungen angewiesen ist.

Klemm et al. (2000) wendeten eine ähnliche Methode an, um die Sensitivität der Ozonkonzentration auf Änderungen der NO_x - bzw. VOC-Konzentration zu bestimmen. Sie verwendeten aufwendige Flugzeugmessungen der SANA-Meßkampagne (Sanierung der Atmosphäre in den fünf neuen Bundesländern, Seiler, 1996) in den Abluffahnen von Städten zum Antrieb des RACM-Modells (Stockwell et al., 1997). Dieses wurde als Boxmodell betrieben. Prozesse wie die Advektion, die turbulente Diffusion und die Deposition von Luftbeimengungen wurden nicht berücksichtigt. Um die Sensitivität der Ozonkonzentration zu bestimmen, simulierten sie Szenarien, bei denen die Startkonzentrationen von NO_y bzw. von VOC variiert wurden und zwischen 10 und 130 % der gemessenen Werte betragen. Sie bestimmten die Photochemie aller untersuchten Fahnen als VOC-sensitiv. Diese Methode kann nur angewendet werden, wenn umfangreiche Meßdaten von Stickoxiden und von VOC vorliegen, und es müssen Modellsimulationen durchgeführt werden.

Alle bisher beschriebenen Methoden, die Ozonsensitivität zu bestimmen, benötigen numerische Simulationen. Die Ergebnisse hängen daher von der Güte des verwendeten Modells und der Genauigkeit der Emissionsdaten ab.

Milford et al. (1994) und Sillman (1995b) schlagen eine Methode vor, mit der die Sensitivität der Ozonkonzentration bezüglich großräumiger Änderungen der Emissionen von NO_x bzw. VOC ausschließlich unter der Verwendung von Meßdaten bestimmt werden kann. Diese semi-empirische Methode wird Indikatormethode genannt. Bei dieser werden die am selben Rezeptorort gemessenen Konzentrationen von Ozon und weiterer Substanzen für die Separation der Regime benötigt. Da alle Substanzen am selben Ort gemessen werden, haben diese bezüglich der Emissionen, dem Transport und der chemischen Umwandlungen zum Teil die gleiche photochemische Geschichte. Die Indikatormethode wird in Kapitel 5 detailliert beschrieben.

Es wurden einige Untersuchungen zur Indikatormethode und den Sensitivitäten der Übergangswerte der Indikatoren durchgeführt. Milford et al. (1994) untersuchten die Ergebnisse von vier Simulationsstudien für verschiedene Gebiete in den USA, die sich bezüglich der verwendeten Modelle, den Umgebungs- und den Emissionsbedingungen

unterscheiden. Sie analysierten dabei nur den Indikator $[NO_y]$ und erhielten Übergangswerte von 10 bis 25 *ppb*. Sillman (1995b) bestimmte die Übergangswerte mehrere Indikatoren aus den Ergebnissen verschiedener Simulationen für zwei Gebiete in den USA. Die einzelnen Simulationen unterscheiden sich in den Quellstärken der VOC und der Grenzschichthöhe von den jeweiligen Referenzläufen. Sillman et al. (1997) untersuchten mehrere Simulationen für Gebiete in den USA und bestimmten für einige Indikatoren Übergangswerte, die sich nur geringfügig unterscheiden, obwohl verschiedene Regionen, Simulationsmethoden und Emissionen vorlagen. Für zwei Simulationsstudien für die Schweiz, die sich bezüglich der Windgeschwindigkeit unterscheiden, bestimmten Andreani-Aksoyoglu und Keller (1997) die Übergangswerte von vier Indikatoren. Außer für den Indikator $[H_2O_2]/[HNO_3]$ weisen die Übergangswerte deutliche Abhängigkeiten von der Windgeschwindigkeit auf. Sillman et al. (1998) führten in ihrer Arbeit zwölf Simulationsstudien durch. Bei diesen wurden die Depositionsgeschwindigkeiten von H_2O_2 und HNO_3 , die biogenen Emissionen, die anthropogenen VOC-Emissionen, die Höhe der konvektiven Grenzschicht, die relative Feuchte und die Temperatur variiert. Es werden nur die Ergebnisse für drei Indikatoren und einen Teil der Simulationsstudien dargestellt. Bei diesen zeigen die Übergangswerte nur geringfügige Sensitivitäten von den verschiedenen Einflußgrößen. Vogel et al. (1999) untersuchten den Indikator $[NO_y]$ mit verschiedenen Modellansätzen und Simulationsstudien. Dabei wurden die biogenen und die anthropogenen Emissionen, die Lufttemperatur und der Wasserdampfgehalt der Luft verändert. Ein wichtiges Ergebnis ihrer Untersuchungen ist, daß der Übergangswert von $[NO_y]$ eine deutliche Abhängigkeit von den Emissions- und Umgebungsbedingungen aufweist. Ein weiteres Ergebnis ist die unterschiedliche Abhängigkeit der photochemischen Umwandlungen von verschiedenen Einflußfaktoren in den beiden Regimen.

In einem Teil der Arbeiten werden die Abhängigkeiten der Übergangswerte von den Emissions- und Umgebungsbedingungen bestimmt, aber in keiner der Arbeiten wird quantifiziert, ob die Indikatoren ihre eigentliche Aufgabe, die Separation der photochemischen Regime, zufriedenstellend erfüllen.

Die Grundidee der Indikatormethode ist es, die photochemischen Regime anhand von Meßdaten zu separieren. Die wenigen Arbeiten, in denen die Indikatormethode auf Meßdaten angewendet wird, sollen hier aufgeführt werden. Bei Jacob et al. (1995) werden die Meßdaten einer Station im Osten der USA analysiert. Sie ermittelten einen Übergang von NO_x - zu VOC-sensitiver Chemie im Laufe des Monats September mittels der Indikatoren $[H_2O_2]/[NO_z]$ und $[HCHO]/[NO_y]$. Sie verwendeten dabei die

Übergangswerte von Sillman (1995b) und stützen ihre Aussagen mit Modellrechnungen. Staffelbach et al. (1997) wendeten vier Indikatoren mit den Übergangswerten von Sillman (1995b) auf Flugzeugmessungen von 1994 über dem Schweizer Tessin und dem nördlichen Teil der Po-Ebene an. Die Indikatoren geben an, daß die Photochemie in dem untersuchten Gebiet NO_x -sensitiv ist. Diese Aussage wird unterstützt durch eine modellbasierte Analyse nach Kleinman (1986, 1991), die die Photochemie dem low- NO_x Regime zuordnet. Von Vogel et al. (1999) wurde für den Indikator $[NO_y]$ ein Übergangswert aus Flugzeugdaten der TRACT-Kampagne bestimmt. Die Abluftfahne der Stadt Mannheim wird dabei dem high- NO_x Regime zugeordnet. Die Arbeit zeigt, daß es nur in Einzelfällen gelingt, den Übergangswert aus Meßdaten zu bestimmen. Daten von Flugzeugmessungen vom Juli 1993 über dem Schweizer Mittelland und in der Abluftfahne von Zürich wurden von Dommen et al. (1999) untersucht. Sie vergleichen dabei die Aussagen der Indikatoren $[O_3]/[NO_z]$, $[HCHO]/[NO_y]$ und $[H_2O_2]/[NO_z]$ bezüglich der photochemischen Regime, wenn die Übergangswerte von Sillman (1995b) angewendet werden. Während die Indikatoren $[O_3]/[NO_z]$ und $[H_2O_2]/[NO_z]$ die Photochemie für alle vier untersuchten Tage dem NO_x -sensitiven Regime zuordnen, gibt $[HCHO]/[NO_y]$ an zwei Tagen NO_x -Sensitivität, an einem VOC-Sensitivität und an einem den Übergangsbereich an. Dommen et al. vermuten, daß die Übergangswerte der ausgewählten Indikatoren keine universellen Konstanten sind und daß die Inkonsistenz der Regimezuordnung darin begründet liegt. Die $[H_2O_2]/[HNO_3]$ Meßwerte der Station Pabstthum von zwei Intensivmeßtagen der BERLIOZ-Kampagne wurden von Hammer et al. (2001a) analysiert. Am ersten der beiden aufeinanderfolgenden Tage weht der Wind nahezu konstant aus Südsüdost vom Berliner Ballungsraum in Richtung Pabstthum. Die Photochemie wird für vormittags dem VOC-sensitiven, für den frühen Nachmittag dem Übergangs- und für den späten Nachmittag dem NO_x -sensitiven Bereich zugeordnet. Zu Beginn des zweiten Tags (21. Juli 1998) weht der Wind auch aus Südsüdost. Gegen 11:00 Uhr (UTC) passiert eine Front die Station und der Wind dreht innerhalb einer Stunde auf westliche Richtungen. Bis zum Frontdurchgang werden ähnliche $[H_2O_2]/[HNO_3]$ Werte wie am Vortag gemessen und die Chemie somit als VOC-sensitiv bestimmt. Nach dem Wechsel der Windrichtung steigen die Werte des Indikators schnell und geben NO_x -Sensitivität an. Dieser Vergleich der meteorologischen Bedingungen und der Bestimmung des chemischen Regimes mit dem Indikator bestätigt den von Hammer et al. (2001a) verwendeten Übergangswert von $0,2 \text{ ppb ppb}^{-1}$.

3 Das Modellsystem

Die Weiterentwicklung und Überprüfung der Indikatormethode erfolgt im Rahmen dieser Arbeit mit Modellsimulationen. Dabei wurde das Modellsystem KAMM/DRAIS verwendet, das am Institut für Meteorologie und Klimaforschung der Universität Karlsruhe (TH) und des Forschungszentrums Karlsruhe entwickelt wurde. Die folgenden Beschreibungen sollen einen Überblick über das Modellsystem geben. Detailliertere Informationen zu einzelnen Komponenten des Systems finden sich in der angegebenen Literatur.

Mit KAMM/DRAIS kann die Ausbreitung und chemische Umwandlung von reaktiven Luftbeimengungen berechnet werden. Die räumliche Ausdehnung des Modellgebiets ist dabei horizontal auf die Mesoskala γ , mit einer Gebietsgröße von ca. $1000 \times 1000 \text{ km}^2$, und vertikal auf Vorgänge flacher Konvektion in der Troposphäre begrenzt. Mit dem nichthydrostatischen Atmosphärenmodell KAMM wird die zeitliche und räumliche Entwicklung der Strömung und der Temperatur- und Feuchtebedingungen simuliert. Mit dem zu KAMM gehörenden Boden- und Vegetationsmodell wird der Austausch von Impuls, Wärme und Feuchte zwischen Erdboden, Vegetation und Atmosphäre bestimmt. Das Modell DRAIS wird verwendet, um die Ausbreitung von Spurengasen zu modellieren. DRAIS wird dabei mit den meteorologischen Variablen von KAMM angetrieben. Zu DRAIS gehören Komponenten zur Berechnung der biogenen Emissionen, der trockenen Deposition und der chemischen Umwandlungen. In dieser Arbeit wird eine vollständig gekoppelte Version von KAMM/DRAIS verwendet.

3.1 Das Strömungsmodell

Das nichthydrostatische, mesoskalige Atmosphärenmodell KAMM wurde von Prenosil (1980), Dorwarth (1986), Adrian und Fiedler (1991), Fiedler (1993) und Adrian (1994) entwickelt und beschrieben. Das Boden- und Vegetationsmodell beruht zum größten Teil auf Arbeiten von Schädler (1989) und Lenz (1996).

Die Ausgangsgleichungen für das Strömungsmodell sind die Eulergleichungen in einer Formulierung für ein rotierendes, bezüglich der Erdoberfläche festes Koordinatensystem. Es werden die Eulergleichungen verwendet, weil in der Mesoskala γ die viskose Reibung gegenüber der turbulenten Reibung vernachlässigt werden kann (Adrian, 1994). Die weiteren Ausgangsgleichungen sind der erste Hauptsatz der Thermodyna-

mik unter Vernachlässigung der Divergenz des molekularen Wärmeflusses und der Dissipation, die Bilanzgleichung für die spezifische Feuchte ohne molekulare Flüsse, die anelastisch approximierte Kontinuitätsgleichung und die Zustandsgleichung für ideale Gase:

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = -\frac{1}{\rho}\nabla p - \vec{g} - 2\vec{\Omega} \times \vec{v}, \quad (3.1)$$

$$c_p \frac{dT}{dt} = \frac{1}{\rho} \frac{dp}{dt} + q_T, \quad (3.2)$$

$$\frac{ds}{dt} = q_s, \quad (3.3)$$

$$\nabla \cdot \vec{v} = 0, \quad (3.4)$$

$$p = \rho RT. \quad (3.5)$$

\vec{v} ist der Windvektor, t die Zeit, ρ die Dichte, p der Druck, \vec{g} die Schwerebeschleunigung und $\vec{\Omega}$ die Winkelgeschwindigkeit der Erde. Die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck wird durch c_p , die Temperatur durch T und die Divergenzen von Strahlungsflüssen und Phasenumwandlungen durch q_T dargestellt. s repräsentiert die spezifische Feuchte, q_s die Feuchteänderungen aufgrund von Phasenumwandlungen und R die individuelle Gaskonstante der Luft. Die auf die Divergenzfreiheit des Windfelds reduzierte Kontinuitätsgleichung (Gl. 3.4) wird als Filtergleichung bezeichnet. Schallprozesse werden bei der Verwendung dieser Gleichung nicht mehr beschrieben.

Im weiteren soll die Ableitung der Modellgleichungen aus den Ausgangsgleichungen (Gl. 3.1 bis 3.5) beschrieben werden. Als erstes werden die Temperatur und der Druck durch die potentielle Temperatur θ und die Exner Funktion Π ersetzt:

$$\Pi = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{R}{c_p}}, \quad \theta = T \left(\frac{p}{p_0}\right)^{-\frac{R}{c_p}} = \frac{T}{\Pi}. \quad (3.6)$$

p_0 stellt dabei einen Referenzdruck, normalerweise 1000 hPa , dar. Bei der Verwendung von θ und Π kann mit Hilfe der Gasgleichung die Dichte in den Ausgangsgleichungen eliminiert werden. Die Gasgleichung selber ist anschließend implizit in den Bewegungsgleichungen und der Temperaturgleichung enthalten. Zusätzlich wird im weiteren die virtuell potentielle Temperatur θ_v verwendet, um die individuelle Gaskonstante für trockene Luft verwenden zu können. Anschließend wird eine Reynoldszerlegung der Variablen in jeweils einen mittleren Wert und einen turbulenten Anteil vorgenommen:

$$\Phi = \bar{\Phi} + \Phi', \quad \text{mit } \Phi = \vec{v}, \theta, s, q_T, q_s, \Pi. \quad (3.7)$$

Die so aufgespaltenen Variablen werden in die Gleichungen eingesetzt und diese anschließend gemittelt.

Im folgenden wird der Grundzustand eingeführt. KAMM beschreibt nur einen Ausschnitt der Atmosphäre. Das Modell muß daher durch externe Prozesse angetrieben werden. Im Fall von KAMM wird ein Druckfeld vorgegeben, das die Bedingungen der übergeordneten Skala beschreibt. Dieses Druckfeld und das über die hydrostatische Grundgleichung und die geostrophische Windbeziehung damit verbundene Temperaturfeld wird als Grundzustand bezeichnet. Der Druck und die Temperatur werden in einen Grundzustand, Index G , und eine mesoskalige Abweichung, Index $*$, aufgespalten:

$$\Pi = \Pi_G + \Pi^*, \quad \theta = \theta_G + \theta^* . \quad (3.8)$$

Der Grundzustand muß dabei die folgenden Gleichungen erfüllen:

$$\frac{\partial \Pi_G}{\partial x} = \frac{f v_g}{c_p \theta_G}, \quad \frac{\partial \Pi_G}{\partial y} = -\frac{f u_g}{c_p \theta_G}, \quad \frac{\partial \Pi_G}{\partial z} = -\frac{g}{c_p \theta_G} . \quad (3.9)$$

u_g und v_g sind die Komponenten des geostrophischen Winds und f der Coriolisparameter mit

$$f = 2|\vec{\Omega}| \sin \varphi = \frac{4\pi}{86146 \text{ s}} \sin \varphi , \quad (3.10)$$

wobei φ die geographische Breite in Grad darstellt. Voraussetzung für die Lösbarkeit der Gleichungen 3.9 ist, daß das Druckfeld des Grundzustands eine Beziehung erfüllt, die der thermischen Windgleichung entspricht.

Für die weiteren Ableitungen wird der mesoskalige Stördruck Π^* in einen dynamischen Π_d^* und einen thermischen Anteil Π_t^* zerlegt (Dorwarth, 1986). Π_t^* entsteht durch Störungen im Feuchte- und Temperaturfeld. Die Ableitung in vertikale Richtung ist definiert als:

$$\frac{\partial \Pi_t^*}{\partial z} = \frac{g}{c_p} \left(\frac{1}{\theta_G} - \frac{1}{\theta_v} \right) . \quad (3.11)$$

Nach der Vernachlässigung der Coriolisbeschleunigung in vertikaler Richtung und der Korrelation von θ' und Π' (Adrian, 1994) ergeben sich die Gleichungen in Komponentenschreibweise für ein kartesisches Koordinatensystem:

$$\frac{\partial \bar{u}_1}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k} (\bar{u}_k \bar{u}_1) + \frac{\partial}{\partial x_k} (\bar{u}'_k \bar{u}'_1) = +f \left(\bar{u}_2 - \frac{\bar{\theta}_v}{\theta_G} v_g \right) - c_p \bar{\theta}_v \frac{\partial \bar{\Pi}^*}{\partial x_1} , \quad (3.12)$$

$$\frac{\partial \bar{u}_2}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k} (\bar{u}_k \bar{u}_2) + \frac{\partial}{\partial x_k} (\bar{u}'_k \bar{u}'_2) = -f \left(\bar{u}_1 - \frac{\bar{\theta}_v}{\theta_G} u_g \right) - c_p \bar{\theta}_v \frac{\partial \bar{\Pi}^*}{\partial x_2} , \quad (3.13)$$

$$\frac{\partial \bar{u}_3}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k} (\bar{u}_k \bar{u}_3) + \frac{\partial}{\partial x_k} (\bar{u}'_k \bar{u}'_3) = -c_p \bar{\theta}_v \frac{\partial \bar{\Pi}_d^*}{\partial x_3} , \quad (3.14)$$

$$\frac{\partial \bar{\theta}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k} (\bar{u}_k \bar{\theta}) + \frac{\partial}{\partial x_k} (\bar{u}'_k \bar{\theta}') = \frac{\bar{q}_T}{c_p \bar{\Pi}} , \quad (3.15)$$

$$\frac{\partial \bar{s}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k} (\overline{u_k \bar{s}}) + \frac{\partial}{\partial x_k} (\overline{u'_k s'}) = \bar{q}_s, \quad (3.16)$$

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \bar{u}_i = 0. \quad (3.17)$$

Die approximierte Kontinuitätsgleichung (Gl. 3.17) wird im weiteren dazu verwendet, um eine diagnostische Gleichung zur Bestimmung von Π_d^* abzuleiten. Der Divergenzoperator wird auf die Bewegungsgleichungen angewendet und die Filterbedingung (Gl. 3.17) eingesetzt. Es ergibt sich eine Poissongleichung für den dynamischen mesoskaligen Stördruck Π_d^* :

$$c_p \nabla \cdot (\bar{\theta} \nabla \Pi_d^*) = -\nabla \cdot (\bar{\vec{v}} \cdot \nabla \bar{\vec{v}} + \vec{R}). \quad (3.18)$$

Mit \vec{R} sind die Coriolisbeschleunigung, die durch den thermischen mesoskaligen Stördruck verursachte Druckgradientbeschleunigung und die durch Divergenzen der turbulenten Impulsflüsse hervorgerufenen Beschleunigungen zusammengefaßt. Mit der Gleichung 3.18 wird das Druckfeld berechnet und die Divergenzfreiheit des Windfelds sichergestellt.

Das Gleichungssystem 3.12 bis 3.16 und 3.18 ist noch nicht geschlossen, da für die turbulenten Flüsse von Impuls, Wärme und Feuchte noch keine Gleichungen angegeben wurden. In KAMM werden in Analogie zur molekularen Diffusion die turbulenten Flüsse durch das Produkt aus einem Diffusionskoeffizienten und dem Gradienten der betrachteten Größe parametrisiert. Für die skalaren Größen ergeben sich:

$$\overline{u'_i \theta'} = -K_h \frac{\partial \bar{\theta}}{\partial x_i}, \quad (3.19)$$

$$\overline{u'_i s'} = -K_h \frac{\partial \bar{s}}{\partial x_i}. \quad (3.20)$$

K_h ist der Diffusionskoeffizient für Wärme. Es wird vorausgesetzt, daß dieser auch für den Transport von Feuchte verwendet werden kann. Die turbulenten Impulsflüsse werden mit

$$\overline{u'_i u'_j} = \frac{1}{3} \overline{u'_k u'_k} \delta_{ij} - K_m \left(\frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{u}_j}{\partial x_i} \right) \quad (3.21)$$

parametrisiert. K_m stellt den Diffusionskoeffizienten für Impuls dar. Fiedler (1975) konnte anhand von Meßdaten zeigen, daß Gleichung 3.21 atmosphärische Turbulenz in erster Näherung beschreibt. Der Term $\frac{1}{3} \overline{u'_k u'_k} \delta_{ij}$ kann als zusätzlicher Druckterm interpretiert und nicht vom eigentlichen Druckterm unterschieden werden. Deshalb wird dieser Term nicht parametrisiert (Adrian, 1994).

Im weiteren werden K_h und K_m durch je einen Diffusionskoeffizienten in horizontale Richtung, K_h^x und K_m^x , und in vertikale Richtung, K_h^z und K_m^z , ersetzt. Berechnet werden die Diffusionskoeffizienten in vertikale Richtung. Für die Koeffizienten in horizontale Richtung wird angenommen, daß diese proportional zu K_h^z und K_m^z sind (Dorwarth, 1986):

$$K_m^x = 2,3K_m^z \quad \text{und} \quad K_h^x = 2,3K_h^z. \quad (3.22)$$

Bei der Bestimmung der Diffusionskoeffizienten werden für die Bereiche innerhalb und oberhalb der Prandtl-Schicht unterschiedliche Ansätze verwendet. Für die Prandtl-Schicht werden die Diffusionskoeffizienten aus der Monin-Obuchow-Ähnlichkeitstheorie bestimmt. Für den Bereich oberhalb der Prandtl-Schicht wird im Fall stabiler Schichtung ein Mischungswegansatz und im konvektiven Fall eine nichtlokale Schließung mit der Grenzschichthöhe und dem konvektiven Geschwindigkeitsmaßstab verwendet. Nähere Angaben über die verwendeten Methoden findet man bei Lenz (1996).

Nachdem die Parametrisierungen für die turbulenten Flüsse eingesetzt wurden, ist das Gleichungssystem von KAMM geschlossen. Im folgenden wird ein orographiefolgendes Koordinatensystem eingeführt. Dabei wird das kartesische x, y, z -System in ein nichtorthogonales x, y, η -System transformiert. Die neue Vertikalkoordinate η hat am Modelloberrand den Wert 0 und am Modellunterrand den Wert 1. Es gilt folgende Transformationsbeziehung:

$$a(1 - \eta)^2 + b(1 - \eta) = \frac{h(x, y) - z}{h(x, y) - H}, \quad (3.23)$$

mit der Höhe der Orographie h , der Höhe des Modellgebiets H und den Parametern:

$$a = \frac{c - 1}{c + 1} \quad \text{und} \quad b = \frac{2}{c + 1}. \quad (3.24)$$

Die Konstante c muß vor einer Simulation gewählt werden und entspricht ungefähr dem Verhältnis des kartesischen Abstands der beiden obersten und der beiden untersten Rechenflächen. Dieses Koordinatensystem hat den Vorteil, daß die Vertikalkoordinate am Unterrand des Modells einen festen Wert hat und die Rechenflächen deshalb eben sind. Im η -System sind alle Rechenflächen planparallel und haben alle den gleichen Abstand zueinander. Dies vereinfacht die numerische Behandlung der Gleichungen.

Mit KAMM werden die Bedingungen eines Ausschnitts der Atmosphäre beschrieben. Das Modell hat künstliche Ränder an den Seiten und am Oberrand sowie eine physikalische Begrenzung am Unterrand. Für die künstlichen Ränder müssen Randbedingungen vorgegeben werden. Diese sollten so formuliert sein, daß Störungen das

Modellgebiet verlassen können, aber keine Störungen von außen in das Gebiet hinein kommen können. Am Modelloberrand wird eine Dämpfungsschicht verwendet. In den üblicherweise fünf obersten Rechenschichten werden die prognostischen Variablen durch einen Relaxationsterm an ihre Randwerte herangeführt (Dorwarth, 1986). Auf den seitlichen Rändern wird für die Windkomponenten eine Austrahlungsbedingung nach Orlanski (1976) und für den Druck eine Neumann-Randbedingung verwendet (Adrian und Fiedler, 1991). Die Advektion senkrecht zu den Seitenrändern ist nur aus dem Modellgebiet hinaus möglich (Lenz, 1996). Am Unterrand gilt für den Wind die Haftbedingung. Die Werte von Feuchte, Temperatur und den turbulenten Flüssen werden mit dem Boden- und Vegetationsmodell berechnet.

Das Boden- und Vegetationsmodell besteht aus zwei Komponenten, die bei Schädler (1989), Schädler et al. (1990) und Lenz (1996) dokumentiert sind. Mit dem Bodenmodell werden prognostische Gleichungen für den Bodenwassergehalt und die Bodentemperatur für sieben Rechenflächen gelöst. So erhält man die Energie- und Wasserbilanz einer unbewachsenen Oberfläche. Der Einfluß einer Vegetationsschicht auf die Austauschvorgänge zwischen der Oberfläche und der Atmosphäre wird mit dem Vegetationsmodell bestimmt. Dieses Einschichtenmodell beschreibt die Vegetation dabei als homogene Schicht. Mit dem Modell werden die Bilanzen von kurz- und langwelliger Strahlung, der Austausch von Wasserdampf und Wärme zwischen Vegetation, Boden und Atmosphäre, das Auffangen von Regenwasser und die Bildung von Tau berechnet (Lenz, 1996).

Für die numerische Lösung des Modellgleichungssystems werden die Differentialgleichungen in Differenzgleichungen überführt. Die Raumableitungen werden mit zentrierten Differenzen und die Zeitableitungen mit einer dem Euler-Vorwärts-Verfahren verwandten Methode berechnet. Die numerische Lösung der Druckgleichung ist bei Adrian (1994) und die Behandlung der Gleichungen des Boden- und Vegetationsmodells bei Schädler (1989) beschrieben.

3.2 Das Ausbreitungsmodell

Mit dem Ausbreitungsmodell DRAIS wird der Transport und die chemischen Umwandlungen von reaktiven Spurengasen berechnet. DRAIS wird bei Tangermann-Dlugi und Fiedler (1983), Fiedler (1987), Vogel et al. (1988), Vogel (1991), Nester (1995), Vogel et al. (1995) und Schwartz (1996) beschrieben.

Mit DRAIS wird die Transportgleichung in der Formulierung für ein Volumenmischungsverhältnis numerisch gelöst. Die Ausgangsgleichung lautet:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + u_k \frac{\partial c_i}{\partial x_k} = P_i + Q_i. \quad (3.25)$$

c_i ist die Konzentration der i -ten Substanz, P_i die lokalzeitliche Änderung der Konzentration aufgrund chemischer Umwandlungen, und Q_i stellt die Konzentrationsänderung durch Emissionen dar. Im folgenden wird, wie bei den meteorologischen Variablen, eine Reynoldszerlegung mit anschließender Mittelung für die Konzentration durchgeführt. Die turbulenten Konzentrationsflüsse werden durch das Produkt aus Diffusionskoeffizient und Gradient der Konzentration parametrisiert. Der nach der Reynoldsmittelung auftretende Term $\overline{c'_i (\partial u'_k / \partial x_k)}$ wird vernachlässigt. Nach diesen Umformungen ergibt sich die mit DRAIS zu lösende Gleichung zu:

$$\frac{\partial \overline{c_i}}{\partial t} + \overline{u_k} \frac{\partial \overline{c_i}}{\partial x_k} - \frac{\partial}{\partial x_k} K_h \frac{\partial \overline{c_i}}{\partial x_k} = \overline{P_i} + \overline{Q_i}. \quad (3.26)$$

Es wird der Diffusionskoeffizient für Wärme K_h verwendet, der wie bei KAMM durch einen Diffusionskoeffizienten in horizontale und einen in vertikale Richtung ersetzt wird (Gl. 3.22). Anschließend erfolgt die Transformation der Gleichung 3.26 in das η -Koordinatensystem (Schwartz, 1996).

Die Advektion wird mit einem Flußkorrekturverfahren berechnet. Dabei wird berücksichtigt, daß das Windfeld unter Umständen nicht vollkommen divergenzfrei ist (Hugelmann, 1988). Die turbulente Diffusion wird durch zentrierte Differenzen bestimmt. Für die Diffusionsgleichung (Gl. 3.26) werden Randbedingungen benötigt. Die Randbedingung der Advektion an den Ausströmrändern lautet:

$$\frac{\partial}{\partial x_k} \left(\frac{\partial}{\partial x_k} \overline{u_k c_i} \right) = 0. \quad (3.27)$$

Das entspricht der Vorgabe einer konstanten Divergenz des Spurengasflusses senkrecht zu den Ausströmrändern. An den Einströmrändern wird die zeitliche Änderung der Konzentration durch Advektion auf Null gesetzt. Für die Berechnung der turbulenten Diffusion senkrecht zu den seitlichen Rändern und dem Oberrand wird Totalreflexion angenommen. Am Modellunterrand wird der turbulente Fluß dem Depositionsfluß gleichgesetzt. Die Parametrisierung des Depositionsflusses erfolgt mit dem Produkt aus Depositionsgeschwindigkeit v_d und der Konzentration. v_d wird nach Bär und Nester (1992) mit einem Widerstandsmodell bestimmt:

$$v_d = \frac{1}{r_a + r_b + r_c}. \quad (3.28)$$

Dabei ist r_a der aerodynamische-, r_b der Oberflächengrenzschicht- und r_c der Oberflächen-Widerstand.

Für die Berechnung der Konzentrationsänderungen aufgrund von Emissionen ($\overline{Q_i}$) werden drei verschiedene Modellkomponenten verwendet. Die Quellstärken der biogenen VOC werden mit einer Parametrisierung nach Guenther et al. (1993) berechnet. Dabei werden Monoterpene und Isopren berücksichtigt. Die Quellstärken sind abhängig von der Temperatur und der Landnutzungsart und für Isopren zusätzlich von der photosynthetisch aktiven Strahlung (Hammer, 1997). Die biogenen NO -Emissionen werden in DRAIS mit einer von Förstner (1996) modifizierten Parametrisierung nach Yienger und Levy II (1995) bestimmt. Dabei werden Abhängigkeiten von der Bodentemperatur, der Landnutzungsart und der Düngerate berücksichtigt. Die anthropogenen Emissionen werden in DRAIS nicht berechnet, sondern aus Tabellen eingelesen. Dabei wird zwischen Einzel- und Flächenquellen unterschieden. Die Konzentrationsänderungen durch die Emissionen von Flächenquellen wird für die zweitunterste Rechenfläche bestimmt. Für die Einzelquellen wird in Abhängigkeit vom Wärmestrom M der jeweiligen Quelle, dem Betrag der horizontalen Windgeschwindigkeit $|\vec{v}_h|$, dem Abgasvolumenstrom A_V und der Abgastemperatur A_T nach TA Luft (1986) eine Quellüberhöhung h_Q durch

$$h_Q = 102 \cdot M^{3/5} \cdot \frac{1}{|\vec{v}_h|} \quad \text{für } M > 6 \text{ MW} \quad (3.29)$$

$$h_Q = 78,4 \cdot M^{3/4} \cdot \frac{1}{|\vec{v}_h|} \quad \text{für } M \leq 6 \text{ MW} \quad (3.30)$$

mit

$$M = 1,36 \cdot 10^{-3} \cdot A_V (A_T - 283) \quad (3.31)$$

berechnet. h_Q ergibt sich in m , wenn $|\vec{v}_h|$ in $m \text{ s}^{-1}$ eingesetzt wird, M ergibt sich in MW , wenn A_V in $m^3 \text{ s}^{-1}$ und A_T in K eingesetzt werden (Gl. 3.31). Die Quellhöhe über Grund als Summe aus Quellüberhöhung h_Q und Schornsteinhöhe wird auf 800 m begrenzt.

3.3 Das Chemiemodell

Mit dem Gasphasenchemiemodell von RADM2 (Stockwell et al., 1990) wird in DRAIS der Term $\overline{P_i}$ aus Gleichung 3.26 bestimmt. Die für chemische Umwandlungen in der Troposphäre relevanten Substanzen und Reaktionen werden dabei berücksichtigt. Es können allerdings nicht alle Substanzen und auftretenden Reaktionen explizit beschrieben werden. Mit RADM2 werden die anorganischen Substanzen explizit und die or-

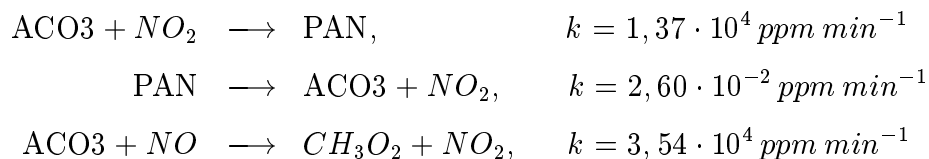
ganischen Substanzen in einer kondensierten Form behandelt. Die große Zahl organischer Verbindungen wird abhängig von der Molekülstruktur in eine überschaubare Anzahl von Modellsubstanzen zusammengefaßt. Riemer (1997) gibt eine anschauliche Beschreibung dieser Zusammenfassung. Eine Folge der kondensierten Behandlung der organischen Verbindungen ist, daß RADM2 bezüglich dieser Substanzen nicht massenerhaltend ist.

In RADM2 werden für 63 Substanzen 161 Reaktionen berücksichtigt. Darunter sind vier Substanzen, N_2 , O_2 , H_2O und CH_4 , die zwar chemische Reaktionen eingehen, dabei ihre Konzentrationen jedoch nicht ändern. Die Konzentrationen von N_2 , O_2 und CH_4 werden fest vorgegeben. Die H_2O -Konzentration wird aus KAMM übernommen. 39 Substanzen werden als so stabil angenommen, daß für diese die Gleichung 3.26 gelöst wird. 20 weitere Substanzen werden für die Berechnung von \overline{P}_i benötigt. Diese sehr kurzlebigen Radikale werden nicht transportiert. Alle transportierten Substanzen und alle berücksichtigten Reaktionen sind im Anhang aufgeführt. Bei Schwartz (1996) sind für alle Substanzen die jeweils auf- und abbauenden Reaktionen tabelliert.

Die Geschwindigkeitskoeffizienten k_j der bimolekularen thermischen Reaktionen werden mit der Arrhenius-Beziehung bestimmt:

$$k_j = A_j \cdot \exp\left(-\frac{E_j}{R^*T}\right). \quad (3.32)$$

Dabei ist A_j ein empirischer Koeffizient der j -ten Reaktion, E_j die molare Aktivierungsenergie, R^* die universelle Gaskonstante und T die Temperatur. Die tremolekularen thermischen Reaktionen werden mit einem Verfahren nach Troe berechnet (DeMore et al., 1988). Für die zusammengefaßten organischen Substanzen wird, abhängig von den Anteilen der einzelnen Spezies an den Emissionen der RADM2-Substanz, ein mittlerer Wert für A_j berechnet (Middleton et al., 1990; Vogel et al., 1994). Gegenüber Stockwell et al. (1990) wurden die Geschwindigkeitskoeffizienten von drei Reaktionen geändert:



ACO3 steht abkürzend für das Peroxiacetylradikal. Die Geschwindigkeitskoeffizienten gelten für eine Temperatur von 298,15 K (Stockwell und Kley, 1994). Die Berechnung der Geschwindigkeitskoeffizienten für die Photolysereaktionen wird mit einer ei-

genständigen Modellkomponente vorgenommen und im nächsten Unterkapitel beschrieben.

Die Gleichungen von RADM2 zur Berechnung chemischer Umwandlungen sind ein System gekoppelter nichtlinearer Differentialgleichungen. Das Verhältnis von größtem zu kleinstem Eigenwert des Systems beträgt ungefähr 10^{10} . Das System ist daher sehr steif. Für die Lösung wird in RADM2 ein spezielles, semi-implizites Verfahren verwendet (Chang et al., 1987). Dieses läßt gegenüber einfachen numerischen Methoden größere Zeitschritte zu und benötigt gegenüber aufwendigeren Verfahren (z.B. Gear, 1971) deutlich weniger Speicherplatz und Rechenzeit. Die Steifheit des Differentialgleichungssystems wird in RADM2 durch die Annahme der Pseudostationarität der kurzlebigen Substanzen verringert. Zusätzlich werden für einige Substanzen Linearkombinationen gebildet (Hass, 1991). Der Zeitschritt für die Berechnung der chemischen Umwandlungen wird so gewählt, daß die Konzentrationsänderungen einen bestimmten Betrag, üblicherweise 2 %, nicht überschreiten. Der Zeitschritt für RADM2 ist kleiner oder gleich dem Zeitschritt, der in KAMM verwendet wird.

3.4 Das Photolysemodell

Für die Berechnung der photochemischen Umwandlungen mit RADM2 werden Photolysefrequenzen benötigt. Als Photolyse bezeichnet man den chemischen Zerfall eines Moleküls A aufgrund der Absorption von Strahlung ($h\nu$) in zwei oder mehr Produkte B, C, \dots



Die Geschwindigkeitskoeffizienten dieser Reaktionen werden als Photolysefrequenzen bezeichnet. Diese werden mit dem „System for Transfer of Atmospheric Radiation“ (STAR, Ruggaber et al., 1994) berechnet. STAR liefert zusätzlich die photosynthetisch aktive Strahlung für die Berechnung der Depositionsgeschwindigkeiten und der biogenen Emissionen.

Die Photolysefrequenz J der j -ten Photolysereaktion ist definiert als:

$$J_j(\tau) = \int_{\lambda_a}^{\lambda_b} I_A(\tau, \lambda) \cdot \Phi_j(\lambda, p, T) \cdot \sigma_j(\lambda, T) \cdot d\lambda. \quad (3.34)$$

Dabei ist τ die optische Dicke, λ die Wellenlänge der Strahlung, I_A der aktinische Fluß, Φ_j die Quantenausbeute der j -ten Reaktion und σ_j der Absorptionsquerschnitt der j -ten Reaktion. Die Integrationsgrenzen λ_a und λ_b geben das Wellenlängenintervall an,

indem die j -te Photolysereaktion stattfindet. Der aktinische Fluß I_A gibt die Anzahl der Photonen der Wellenlänge λ an, die pro Zeit durch die Oberfläche eines Volumens treten, also die Photonenstrahldichte mit der Einheit $m^{-2} m^{-1} s^{-1}$. Die Quantenausbeute ist als Zerfallswahrscheinlichkeit dimensionslos und kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen. Der Absorptionsquerschnitt hat die Dimension einer Fläche. Die Quantenausbeute und der Absorptionsquerschnitt der verschiedenen Photolysereaktionen sind in Laborversuchen bestimmt worden und werden in STAR aus Tabellen eingelesen. Aufwendig ist in STAR die Berechnung des aktinischen Flusses. Dafür muß die Strahlungsübertragungsgleichung für die Atmosphäre gelöst werden. Der Wellenlängenbereich der für die troposphärische Photochemie relevanten Photolysereaktionen geht von 290 bis 700 nm. Die Strahlungsübertragungsgleichung wird daher für den UV- und den sichtbaren Spektralbereich der solaren Strahlung gelöst.

Die Modellatmosphäre von STAR ist 100 km hoch. Folgende Wechselwirkungen der Strahlung werden berücksichtigt:

- Streuung durch Moleküle (Rayleigh Streuung).
- Temperaturabhängige Absorption durch Ozon.
- Absorption durch Stickstoffdioxid und Schwefeldioxid.
- Extinktion durch Aerosolpartikel (Mie Streuung).
Dabei können verschiedene Partikelgrößenverteilungen vorgegeben werden. Das Aufquellen und Schrumpfen der Partikel in Abhängigkeit von der relativen Feuchtigkeit und die Abhängigkeiten der optischen Eigenschaften von der chemischen Zusammensetzung des Aerosols werden berücksichtigt.
- Extinktion durch Wolkentröpfchen.
- Isotrope Reflexion der Strahlung an der Erdoberfläche, wobei die Albedo wellenlängenabhängig ist.

Die Atmosphäre wird bei STAR in mehrere Schichten eingeteilt. Dabei wird angenommen, daß die Unterschichten homogen sind. Der Abstand der einzelnen Schichten ist nicht äquidistant und wird zum Erdboden hin kleiner.

Das dem Modell STAR zugrunde liegende Strahlungsübertragungsmodell ist das Matrix-Operator-Modell von Nakajima und Tanaka (1986). Bei diesem wird die Strah-

lungsübertragungsgleichung als System gekoppelter Differentialgleichungen in Matrixform formuliert. Dieses wird für jede homogene Unterschicht mit Hilfe der „discrete ordinate“ Methode gelöst. Die Unterschichten werden mit der „adding“ Methode verknüpft. So wird für jede der üblicherweise 24 Wellenlängenstützstellen ein Vertikalprofil für den aktinischen Fluß berechnet. Im weiteren findet eine Interpolation des aktinischen Flusses auf ein spektral hochaufgelöstes Wellenlängengitter des solaren Einstrahlspektrums statt (Ruggaber, 1994). Anschließend wird die Gleichung 3.34 für jede Photolysereaktion von RADM2 gelöst (Tab. A.4).

Bei den Simulationen für diese Arbeit wird STAR getrennt von KAMM/DRAIS betrieben. Bei Hammer (1997) ist eine an KAMM/DRAIS gekoppelte Version von STAR beschrieben.

4 Simulationen

In diesem Kapitel werden die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Simulationen beschrieben. Als erstes wird der prinzipielle Ablauf der Boxmodell Simulationen mit dem RADM2 Modell (Stockwell et al., 1990) vorgestellt. Daran schließen sich die Beschreibungen der dreidimensionalen Simulationen mit KAMM/DRAIS für das Gebiet von Berlin–Brandenburg an. Die erste Simulationsstudie umfaßt den Zeitraum von zwei Tagen der FluMOB–Kampagne im Juli 1994. Die zweite soll die Bedingungen der ersten Intensivmeßphase des BERLIOZ–Experiments am 20. Juli 1998, wiedergeben. Beschrieben werden die Start– und Eingabedaten der Modellläufe, die Besonderheiten der Emissionsdatensätze und die Emissionsszenarien. Für die dreidimensionalen Simulationsstudien werden Vergleiche von simulierten und gemessenen Daten dargestellt.

Die in diesem Kapitel beschriebenen Simulationen wurden zur Weiterentwicklung und Überprüfung der Indikatormethode durchgeführt. Dabei wurden jeweils Referenzläufe und zusätzlich Emissionsszenarien mit variierten NO_x – bzw. VOC–Emissionen gerechnet. Die Ergebnisse aller Simulationen werden im weiteren verwendet, um die VOC– und NO_x –sensitiven Gebiete zu trennen und um die Abhängigkeiten von den atmosphärischen Bedingungen und den Emissionsverhältnissen zu bestimmen.

4.1 Simulationen mit dem Chemie–Boxmodell

Für die prinzipiellen Untersuchungen der photochemischen Umwandlungen und der Indikatormethode wurden im Rahmen dieser Arbeit Simulationen mit dem Chemie–Boxmodell RADM2 durchgeführt. Die dabei zugrunde liegende Vorgehensweise stammt von Riemer (1997) und Vogel et al. (1999). Bei den Boxmodellsimulationen werden nur chemische Umwandlungen berechnet. Effekte, die durch Transportprozesse, die Deposition, zeitliche und räumliche Variationen der Emissionen und meteorologischen Variablen hervorgerufen werden, finden dabei keine Berücksichtigung. Die Temperatur, der Luftdruck und die Emissionen sind zeitlich konstant. Die vorgegebenen Photolysefrequenzen weisen einen Tagesgang auf und entsprechen typischen Werten eines Sommertags in Mitteleuropa. Die Startwerte des Referenzfalls wurden mit Ausnahme der Temperatur dem PLUME1 Fall des EUROTRAC Modellvergleichs (Kuhn et al., 1998) entnommen und sind im Anhang in Tabelle A.5 angegeben. Der Referenzfall besteht aus einem Basislauf und 19 weiteren Simulationen, bei denen die NO –Emissionen (E_{NO_x}) variiert werden. E_{NO_x} wird mit den Faktor f multipliziert, um verschiedene

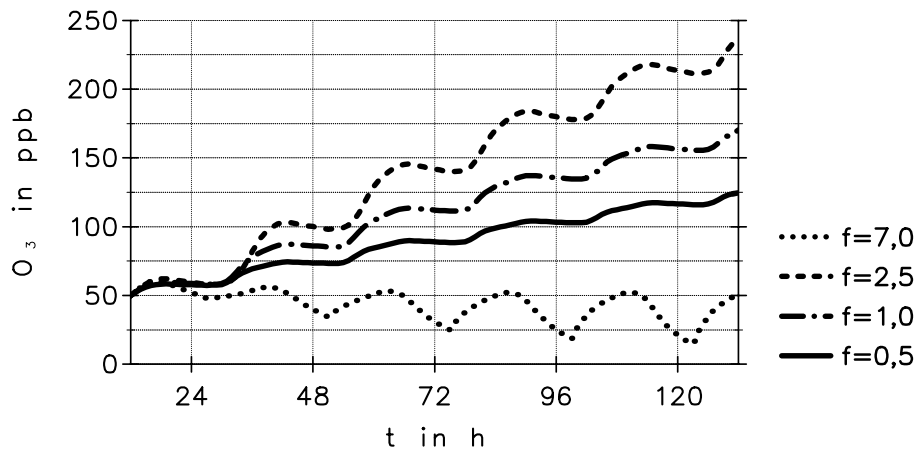


Abbildung 4.1: Zeitlicher Verlauf der Ozonkonzentration des Basislaufs ($f=1$) und für drei weitere Werte von f .

[VOC]/[NO_x]-Verhältnisse zu simulieren und so VOC- und NO_x -sensitive Bereiche zu erhalten. Der Faktor f hat die Werte: 0,01; 0,1; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,25; 2,5; 2,75; 3,0; 3,25; 3,5; 3,75; 4,0; 4,5; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 10,0. Die Emissionen der anderen Substanzen haben die Werte des Basislaufs (Tab. A.6). Der Simulationszeitraum beträgt immer 144 Stunden. Eine Simulation startet jeweils am ersten Tag um 12:00 Uhr mittags. Ein Beispiel für die zeitliche Entwicklung der Ozonkonzentration ist in der Abbildung 4.1 für vier verschiedene Werte von f dargestellt. Die Ozonkonzentration des Basislaufs ($f = 1$) steigt von Tag zu Tag an. Für geringere NO -Emissionen ($f = 0,5$) ergeben sich niedrigere, für leicht erhöhte NO -Emissionen ($f = 2,5$) höhere Ozonkonzentrationen. Wenn die NO -Emissionen stärker erhöht werden ($f = 7,0$), fallen die Tagesmaxima der Ozonkonzentration von Tag zu Tag ab.

Zur Untersuchung der Indikatormethode wurden Szenarien mit geänderten Temperaturen ($\pm 10 K$), verdoppelten und halbierten Werten für die Luftfeuchte und die VOC-Emissionen sowie geänderten Startwerten von H_2O_2 und HNO_3 gerechnet. Zusätzlich zum Referenzlauf und allen Szenarien wurden Emissionsszenarien simuliert, bei denen die Emissionen und Startwerte von NO_x bzw. VOC um jeweils 35 % erhöht bzw. reduziert wurden.

4.2 3-D-Simulationen für Berlin-Brandenburg

Die dreidimensionalen Simulationen wurden mit dem Modellsystem KAMM/DRAIS (Adrian und Fiedler, 1991; Vogel et al., 1995) durchgeführt. Das Modellgebiet

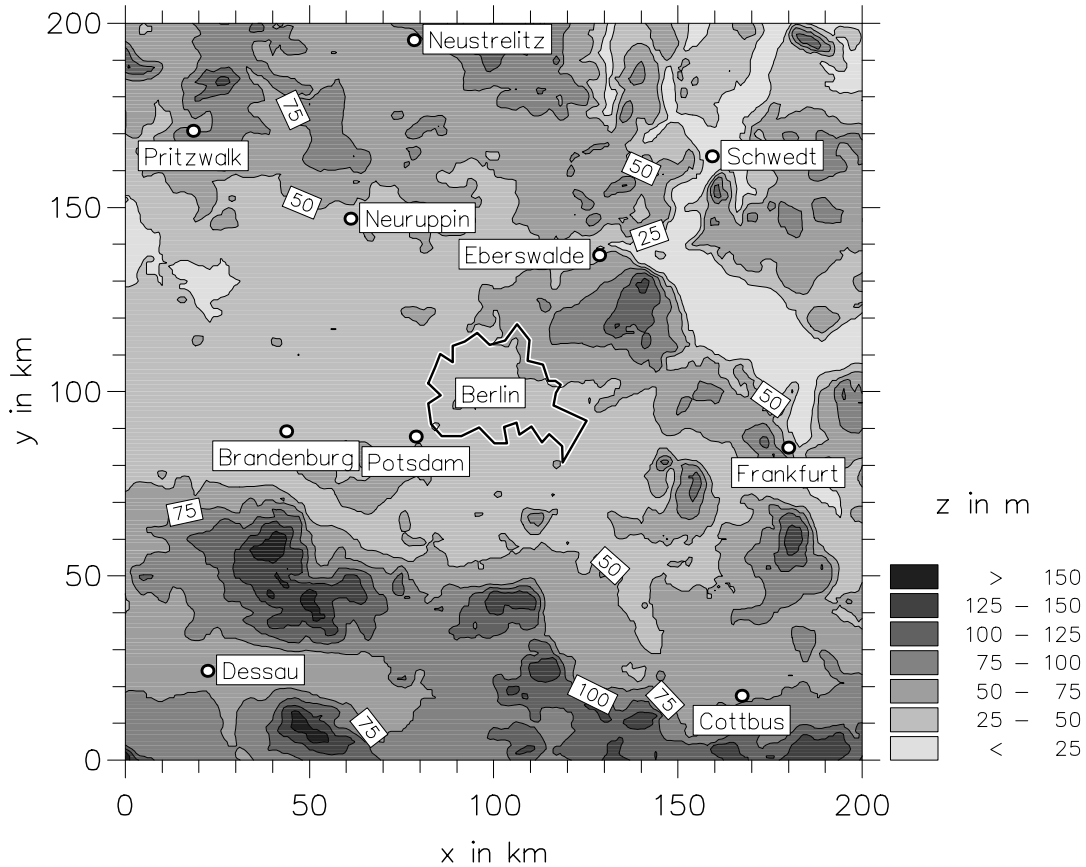


Abbildung 4.2: Topographie des Untersuchungsgebiets.

(Abb. 4.2) ist mit einer Ausdehnung von $200 \times 200 \text{ km}^2$ etwas größer als die Ausdehnung des Untersuchungsgebiets von BERLIOZ. Die Stadt Berlin liegt im Zentrum des relativ ebenen Gebiets mit größtenteils ländlichem Charakter. Der maximale Höhenunterschied in dieser Region beträgt knapp 200 m . Der nördliche Bereich des Oderbruchs nordöstlich von Berlin liegt weniger als 10 m über Meeresebene und der höchste Punkt des Hohen Fläming, südlich der Stadt Brandenburg, weist eine Höhe von 200 m auf. Die Landnutzung in diesem Gebiet setzt sich außerhalb von Berlin zu fast gleichen Teilen aus Wald, Wiesen und Ackerflächen zusammen. Die anthropogenen Emissionen konzentrieren sich auf die Stadt Berlin, die Autobahnen von und nach Berlin und einige Einzelquellen. Die restlichen Flächen weisen nur geringe anthropogene Emissionen auf.

Die grundlegenden Modelleinstellungen und Eingabedaten sollen im folgenden angegeben werden. Die horizontale Auflösung des Rechengitters beträgt 2 km . Es gibt 101×101 Gitterpunkte in jeder der insgesamt 25 Rechenschichten. Die oberste Modellhöhe beträgt bei den FluMOB-Simulationen 8 km und bei den BERLIOZ-

Simulationen 6 km. Die vertikale Auflösung ist nicht konstant. In der Nähe des Bodens liegen die Rechenschichten enger beisammen als am Modelloberrand. Für FluMOB ergeben sich Schichtdicken von 20–650 m, für BERLIOZ von 16–480 m. Die originalen Topographiedaten haben eine Auflösung von 30'' geographischer Breite und 60'' geographischer Länge (ca. 1 x 1 km²) und wurden in das Gauß-Krüger-Koordinatensystem umgerechnet.

Die Landnutzungsdaten liegen mit einer Auflösung von 30 × 30 m² für 13 Landnutzungsklassen vor. Für das Bodenvegetationsmodell von KAMM wurden diese auf 10 Klassen reduziert und auf die 2 km Auflösung umgerechnet (Tab. A.7). Für KAMM wurden die Landnutzungs- und Topographiedaten an den Rändern geglättet. Bei den jeweils 2 Gitterpunkten senkrecht zu den Rändern wurde die Topographie auf die mittlere Topographiehöhe und die Landnutzung auf Grünland gesetzt. Für das Depositionsmodul (Bär und Nester, 1992) wurden die original 13 Klassen auf sieben reduziert und für jeden Gitterpunkt der Anteil jeder Klasse berechnet (Tab. A.8). Entsprechend wurde für die Berechnung der biogenen Emissionen für jeden Gitterpunkt der Anteil jeder der 13 Klassen berechnet (Tab. A.9).

Die Einteilung in die Bodenklassen des Boden-Vegetationsmodells erfolgte in Abhängigkeit von den Landnutzungsklassen (Tab. A.10). Das Bodenmodell hat sieben Rechenschichten für die Tiefen 1, 3, 7, 15, 31, 63 und 127 cm.

4.3 Simulationen zu FluMOB

Simuliert wurde der Zeitraum des 23. und 24. Juli 1994 mit zwei verschiedenen Emissionsdatensätzen. Als erstes wurde ein Referenzlauf mit den Emissionen für Samstag, den 23.07.1994, durchgeführt (FluMOB-Samstag). Mit den identischen meteorologischen Bedingungen und den Emissionen für Donnerstag, den 21.07.1994, wurde ein zweiter Simulationslauf gerechnet (FluMOB-Donnerstag). Die Ergebnisse der Simulation für Samstag können mit Meßdaten verglichen werden, während die Simulation für Donnerstag einen hypothetischen Fall darstellt und bezüglich der Indikatoren untersucht wird.

4.3.1 Die Meßkampagne FluMOB

Die FluMOB-Kampagne hat den vollständigen Titel: „Flugzeug- und Bodenmessungen von Ozon und Vorläuferstoffen zur Abschätzung der Wirksamkeit von emissions-

mindernden Maßnahmen im Großraum Berlin–Brandenburg“. Eine zusammenfassende Darstellung der Kampagne findet man bei Stark und Lutz (1995). Die Ziele des Projekts waren die Messung der dreidimensionalen, zeitlich hochaufgelösten Verteilungen von Ozon, NO_x und VOC während einer Sommersmogepisode, die Verwendung dieser Meßdaten zur erweiterten Analyse der Prozesse, die zum Sommersmog beitragen und die Verifizierung photochemischer Modelle.

Die Messungen wurden an mehreren Bodenstationen, mit zwei Flugzeugen, mit Radiosonden und SODAR–Geräten durchgeführt. Am 23. und 24. Juli 1994 wehte der Wind aus östlichen bis südöstlichen Richtungen mit mittleren Geschwindigkeiten von 2 bis 7 m s^{-1} , die Tageshöchsttemperaturen erreichten jeweils Werte von $32\text{ }^\circ\text{C}$ und die maximalen Höhen der planetarischen Grenzschicht wurden mit 2800 bis 3200 m angegeben. Die maximalen Ozonkonzentrationen betragen am 23. ca. 80 ppb , am 24. ca. 85 ppb . Diese wurden in 40 bis 80 km Entfernung stromab des Berliner Stadtzentrums gemessen. Die aus Flugzeugdaten bestimmte Zunahme der Ozonkonzentrationen von der Luv– zur Leeseite von Berlin betrug 20 bis 30 % (Stark und Lutz, 1995).

4.3.2 Beschreibung des Referenzfalls

Die Bedingungen des 23. Juli 1994 sollen mit dem Lauf FluMOB–Samstag simuliert werden. Die Einstellungen des Grundzustands wurden aus Radiosondenprofilen der Station des Deutschen Wetterdienstes (DWD) in Lindenberg abgeleitet (Deutscher Wetterdienst, 1994) und zeitlich konstant gehalten. Der geostrophische Wind beträgt höhenkonstant 5 m s^{-1} aus Richtung Südost. Die potentielle Temperatur des Grundzustands θ_G nimmt konstant mit der Höhe um $3,88 \cdot 10^{-3}\text{ K m}^{-1}$ zu und der Wert von θ_G auf 0 m Meereshöhe beträgt 300,7 K .

Die Startkonzentrationen der transportierten Substanzen wurden soweit wie möglich aus Meßdaten abgeleitet. Die anthropogenen Emissionen wurden vom Institut für Energiewirtschaft und rationelle Energieanwendung (IER) der Universität Stuttgart berechnet (Wickert et al., 1999). Die Emissionen auf den Gitterpunkten entlang der seitlichen Ränder wurden nach dem Vorschlag von Vogel et al. (1995) besonders behandelt. Die Quellstärken der Flächenquellen wurden über einen Streifen von zehn Gitterpunkten (20 km) entlang der Ränder gemittelt. Für jeden der vier Ränder erhält man so einen Mittelwert. Dieser wurde den Gitterpunkten des jeweiligen Rands zugewiesen. Diese Behandlung der Emissionen auf den Rändern entspricht der Beschreibung eines homogenen Aufwindgebiets mit mittleren Quellstärken der anthropogenen Emissionen.

Die horizontale Verteilung der anthropogenen NO_x -Emissionen ist als Tagessumme in Abbildung 4.3 dargestellt. Die Unterschiede in den Quellstärken von Berlin gegenüber dem Umland fallen deutlich auf. Mit diesen Start- und Eingabedaten wurde die Simulation durchgeführt. Während der Simulation wurden die biogenen Emissionen abhängig von der Lufttemperatur und der photosynthetisch aktiven Strahlung berechnet. Die Tagesgänge der Flächensummen der biogenen und anthropogenen Emissionen von NO_x und VOC sind in Abbildung 4.4 dargestellt. Die biogenen VOC-Emissionen sind höher als die anthropogenen und haben am Nachmittag ihr Maximum. Die biogenen NO -Emissionen betragen 25 % der anthropogenen (Tab. A.11 und A.12).

Das meteorologische Modell wurde für den 22. Juli 1994, 23:00 UTC Simulationszeit gestartet. Nach zwei Simulationsstunden wurde das Ausbreitungsmodell angekoppelt. In der sehr flachen Region um Berlin zeigt die Verteilung des horizontalen Winds zur Mittagszeit nur geringe Variationen in Richtung und Geschwindigkeit aufgrund von topographischen Hindernissen (Abb. 4.5). Im Südwesten des Gebiets erkennt man eine leichte Kanalisierung der Strömung ins Elbetal. Es bilden sich Grenzschichtrollen, die durch konvergente Strukturen der Windpfeile, besonders stromab von Berlin, auffallen. Hammer et al. (1999) haben den Einfluß der Grenzschichtrollen auf die Bildung und die Ausbreitung der Photooxidantien untersucht und finden einen kleinen Einfluß der Grenzschichtrollen auf die Verteilung von Ozon und seinen Vorläufern sowie einen sehr kleinen Einfluß auf das gesamte, im Modellgebiet produzierte Ozon. Der Vergleich von gemessenem und simuliertem Wind zeigt für die Berliner Stationen eine gute, für die Meßstation Cottbus eine weniger gute Übereinstimmung (Abb. 4.5).

Die horizontale Verteilung der Lufttemperatur für den gleichen Zeitpunkt und ebenfalls 20 m über Grund zeigt nur geringe Variationen (Abb. 4.6). Zum einen kann man die Abhängigkeit der Temperatur von der Topographiehöhe, zum anderen einen schwach ausgeprägten Wärmeinseleffekt der Stadt Berlin erkennen. Dieser Effekt ist in den Abendstunden stärker ausgeprägt. Die maximale simulierte Lufttemperatur beträgt 29 °C. Gemessen wurden Tagesmaxima von 29 bis 32 °C.

Aufgrund der geringen Variation des horizontalen Winds werden die emittierten Substanzen relativ geradlinig ausgebreitet. In Abbildung 4.7 zeigt die horizontale Verteilung der NO_x -Konzentration fünf längere Abluftfahnen sowie kleinere Gebiete mit erhöhten Konzentrationen im Südwesten, in der Nähe von Autobahnen und bei Potsdam. Die längste Fahne hat ihren Ursprung in Berlin. Diese verläuft außerdem teilweise über der Autobahn Berlin-Hamburg. Die anderen vier Fahnen werden von Einzelquel-

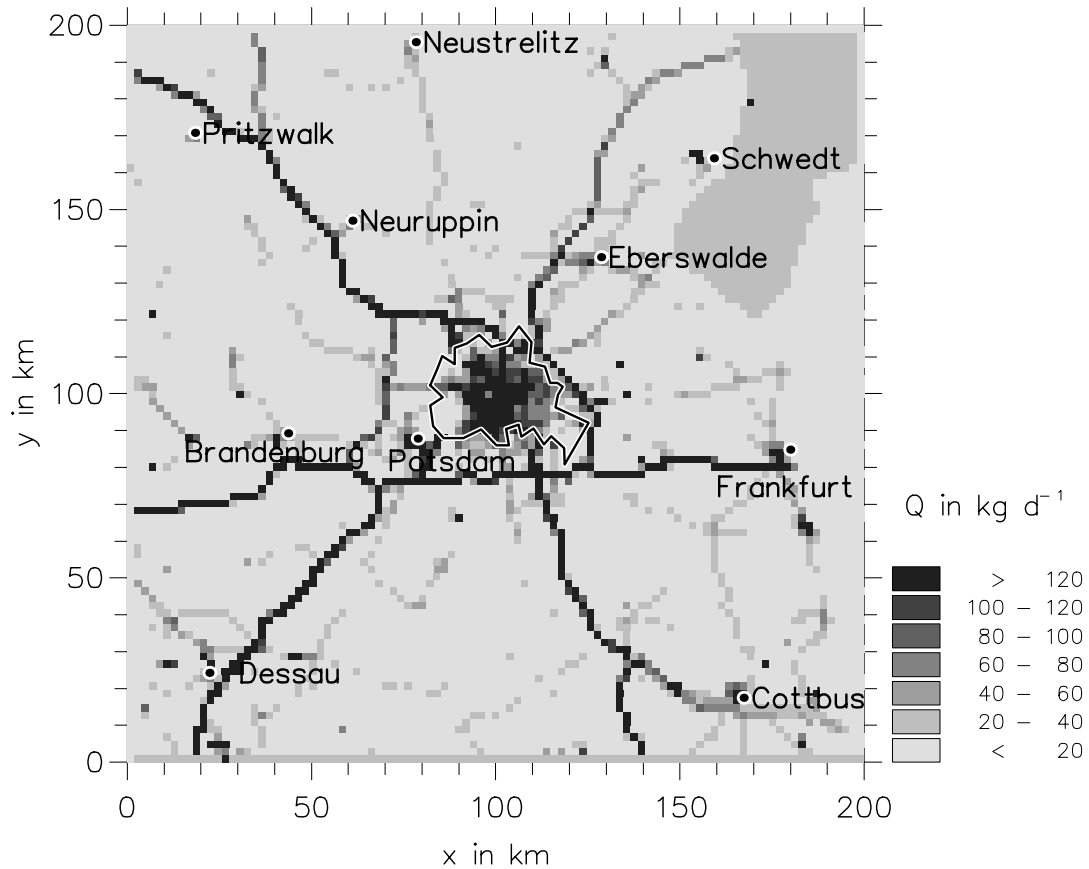


Abbildung 4.3: Horizontalverteilung der Tagessumme der Quellstärke der Stickoxide (NO_x) für den 23.07.1994.

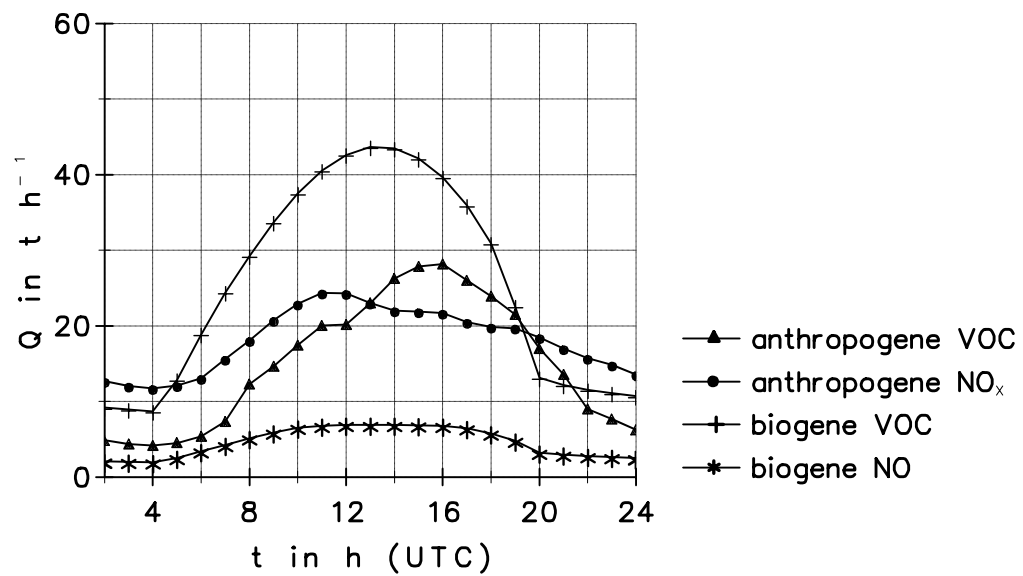


Abbildung 4.4: Tagesgänge der Flächensummen der Quellstärken der anthropogenen und biogenen Emissionen für den 23.07.1994.

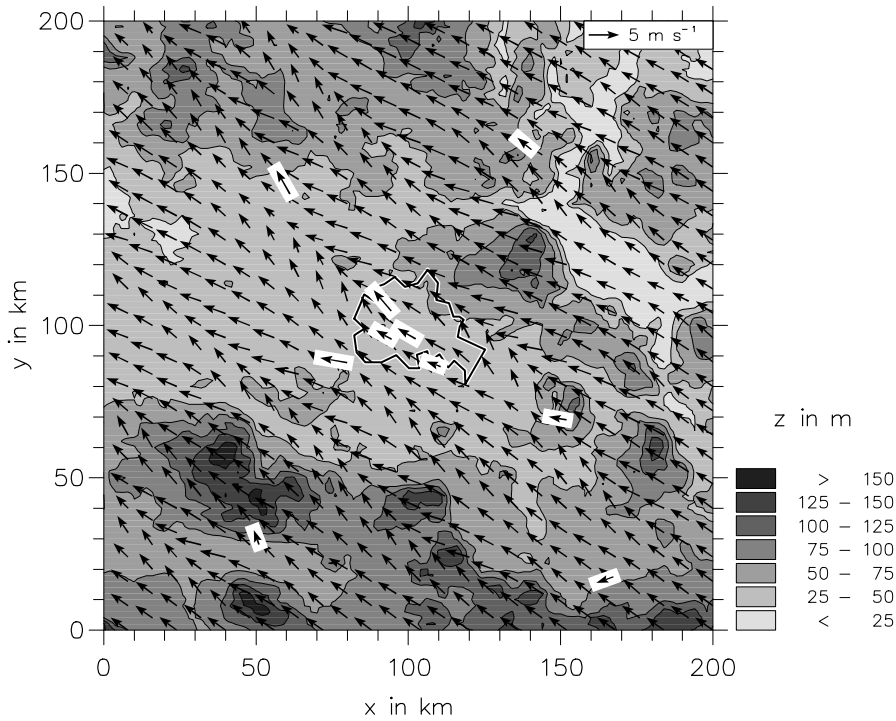


Abbildung 4.5: Horizontale Verteilung der Windgeschwindigkeit für den 23.07.1994, 12:00 UTC in einer Höhe von 20 m über Grund. Die Pfeile in den weißen Kästchen stellen den an Meßstationen des DWD gemessenen Wind dar (Deutscher Wetterdienst, 1994).

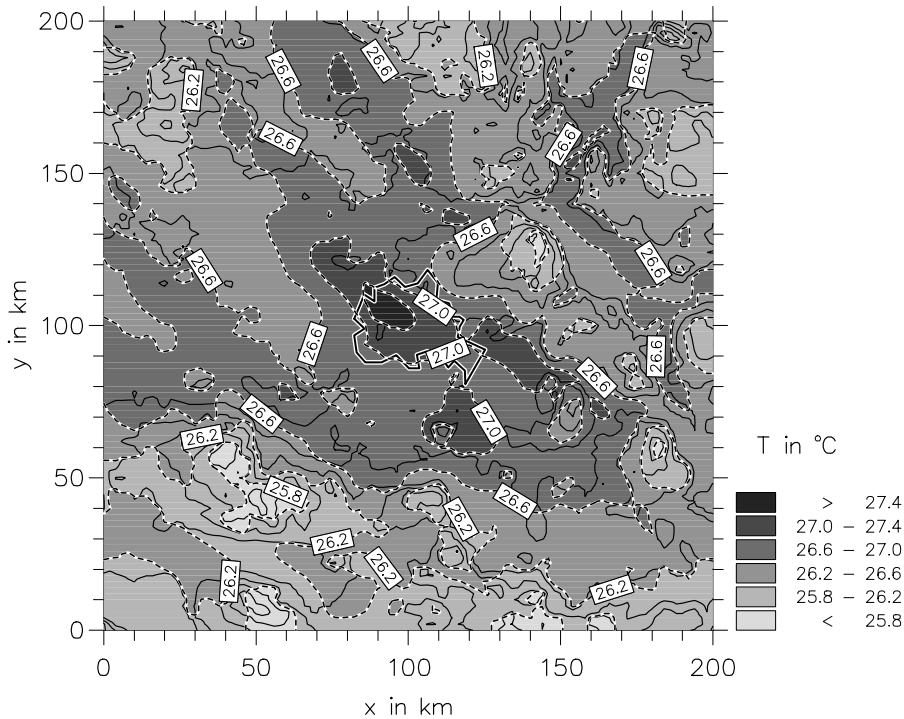


Abbildung 4.6: Horizontale Verteilung der Lufttemperatur für den 23.07.1994, 12:00 UTC in einer Höhe von 20 m über Grund.

len verursacht, deren Stärke in Abbildung 4.3 nur schwer zu erkennen ist. Die erste Einzelquelle, das Industriegebiet Schwarze Pumpe, liegt ca. 15 km westlich von Cottbus. Die zweite, das größte Braunkohlekraftwerk der ehemaligen Deutschen Demokratischen Republik bei Jänschwalde, liegt ca. 10 km nordöstlich von Cottbus, die dritte liegt im Industriegebiet westlich von Schwedt und die vierte Einzelquelle liegt ca. 20 km nordöstlich von Schwedt in Polen. In der Abluftfahne der Polnischen Quelle werden mit 17 ppb zum dargestellten Zeitpunkt die höchsten Konzentrationen von NO_x erreicht.

Die horizontale Verteilung der Ozonkonzentration zeigt in den Abluftfahnen der meisten starken Quellen und Quellgebiete erhöhte Werte (Abb. 4.8). Nur in der Abluftfahne der Polnischen Einzelquelle sind die Konzentrationen gegenüber dem Hintergrundwert von ca. 65 ppb reduziert. Stromab von Berlin ergibt sich ein größeres Gebiet mit erhöhten Ozonwerten. Die höchsten Ozonkonzentrationen werden für 12:00 UTC für die Abluftfahnen von Schwarze Pumpe und Jänschwalde mit 75 ppb simuliert. Das Tagesmaximum der Ozonkonzentration von 84 ppb findet sich um 15:00 UTC nordwestlich von Potsdam. Der Anstieg der Ozonwerte vom Hintergrundwert zum Maximum in den Ozonfahnen beträgt um 12:00 UTC 10 ppb (ca. 15 %), um 15:00 UTC 14 ppb (ca. 20 %). Mit Radiosonden wurden Anstiege der Ozonkonzentrationen von der Luv- zur Leeseite von Berlin von 10 bis 20 ppb gemessen (Stark und Lutz, 1995).

Im weiteren soll ein detaillierter Vergleich der Simulationsergebnisse mit Meßdaten erfolgen. Dazu wurden die von Neininger und Bäumle (1994) mit einem Flugzeug gemessenen Daten aufbereitet. Die Positions- und Zeitangaben wurden verwendet, um mit dem „Pointer Program“ (Nester, 1998) die Werte entlang des Fluglegs aus den Modelldaten auszulesen. Auf diese Art und Weise erhält man die auf die jeweilige Position des Flugzeugs interpolierten Modelldaten. Diese können anschließend mit den Meßdaten verglichen werden.

In Abbildung 4.9 (oben) ist die simulierte Ozonkonzentration für 15:00 UTC der mittleren Flughöhe (550 m über Grund) zusammen mit der Horizontalprojektion des Fluglegs dargestellt. Das Flugleg startet nordöstlich und endet südöstlich von Berlin. Die mit den Zahlen 1 bis 7 versehenen Orte markieren besondere Punkte im Flugleg, wie Vertikalprofile und Fahnendurchflüge. Diese sind auch in Abbildung 4.9 (unten) hervorgehoben. In dieser Abbildung sind zusätzlich die Zeitreihen der Flughöhe und der gemessenen und simulierten Konzentrationen von O_3 und NO_2 entlang des Fluglegs dargestellt. Zu Beginn der Zeitreihe werden etwas zu hohe, gegen Ende etwas zu niedrige Ozonkonzentrationen simuliert. Zwischen den Punkten 3 und 5 betragen die Differenzen zwischen gemessener und simulierter Ozonkonzentration weniger als 5 ppb.

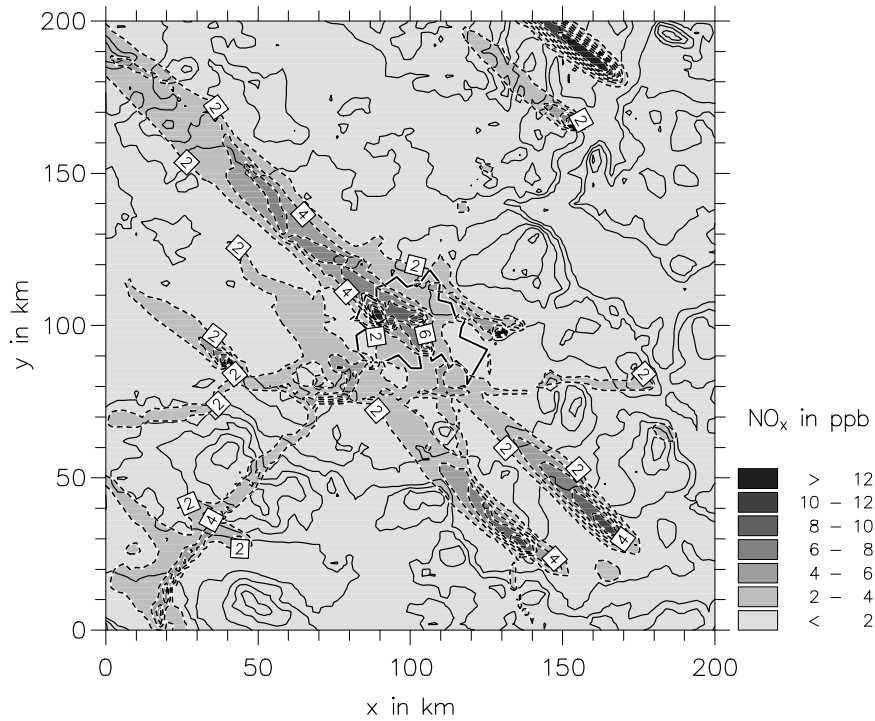


Abbildung 4.7: Horizontale Verteilung der NO_x -Konzentration für den 23.07.1994, 12:00 UTC in einer Höhe von 20 m über Grund.

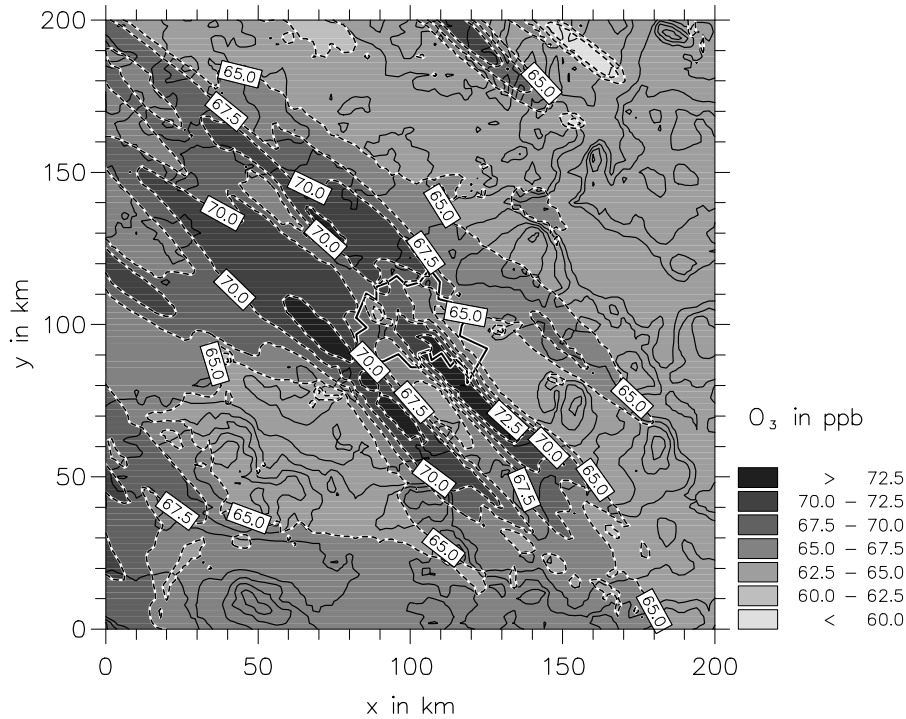


Abbildung 4.8: Horizontale Verteilung der Ozonkonzentration für den 23.07.1994, 12:00 UTC in einer Höhe von 20 m über Grund.

Die für den höchsten Punkt des ersten Vertikalprofils (Punkt 1) simulierte Ozonkonzentration stimmt sehr gut mit dem gemessenen Wert überein. Vor und nach diesem Profil werden um 5 bis 10 *ppb* zu hohe Konzentrationen simuliert. Bei dem Vergleich der NO_2 -Zeitreihen findet man den umgekehrten Zusammenhang (Abb. 4.9 unten). Dabei muß berücksichtigt werden, daß die Genauigkeit der NO_2 -Messung mit 1 *ppb* und die der O_3 -Messung mit 5 *ppb* angegeben wird (Stark und Lutz, 1995). Die Bedingungen über und stromab von Berlin werden für Ozon vom Modell gut wiedergegeben (Punkt 3–5). Sowohl das Konzentrationsniveau als auch die räumliche Struktur der Ozonkonzentration mit den beiden parallelen Ozonfahnen werden von der Simulation reproduziert. Die NO_2 -Konzentration wird um 1 bis 2 *ppb* zu hoch simuliert. Eine mögliche Ursache hierfür ist die zu niedrig simulierte Höhe der konvektiven Grenzschicht. Die maximale simulierte Grenzschichthöhe beträgt 2200 *m*, während die gemessene bis zu 3000 *m* hoch liegt. Dieser Unterschied ist vermutlich auch die Ursache für die Ozondifferenz an Punkt 6. Das Meßflugzeug befand sich bis zur Gipfelhöhe von 2500 *m* innerhalb der Grenzschicht. Simuliert werden Konzentrationen von 60 *ppb*. Dies entspricht wie an Punkt 1 den Bedingungen oberhalb der Grenzschicht. Eine zweite mögliche Ursache für die Unterschiede zwischen Modell und Messung sind Fehler in den Emissionsdaten. Die Vergleiche der Daten am Punkt 2 und am Ende des Fluglegs legen nahe, daß die NO_x -Emissionen für das Kraftwerk Jänschwalde zu hoch sind. Für den Punkt 2 wird ein kleines Maximum mit 2 *ppb* und für das Ende des Legs werden bis zu 5 *ppb* [NO_2] simuliert. Am Punkt 2 findet sich auch ein Ozonmaximum, daß für die Abluftfahne von Jänschwalde simuliert wird. Keine dieser Besonderheiten wurde gemessen. Da zwischen Jänschwalde und Berlin keine signifikanten NO_x -Emissionen erfolgen, werden die simulierten Konzentrationen von NO_2 und O_3 dort zu einem großen Teil durch die Quellstärke von Jänschwalde bestimmt. Die verwendeten Quellstärken für Jänschwalde scheinen zu hoch zu sein.

4.3.3 Die Szenarien

Die Simulation für Samstag, den 23. Juli 1994, wurde mit den Emissionen für Donnerstag, den 21. Juli 1994, wiederholt, um die Emissionsbedingungen eines Werktags zu berücksichtigen. Bei dieser Simulation repräsentieren die meteorologischen Bedingungen den 23. und die anthropogenen Emissionen den 21. Juli 1994. Die Ergebnisse dieser Simulation sind nicht direkt mit Meßdaten vergleichbar.

Die anthropogenen Emissionen von NO_x , VOC und CO sind bei der Simulation

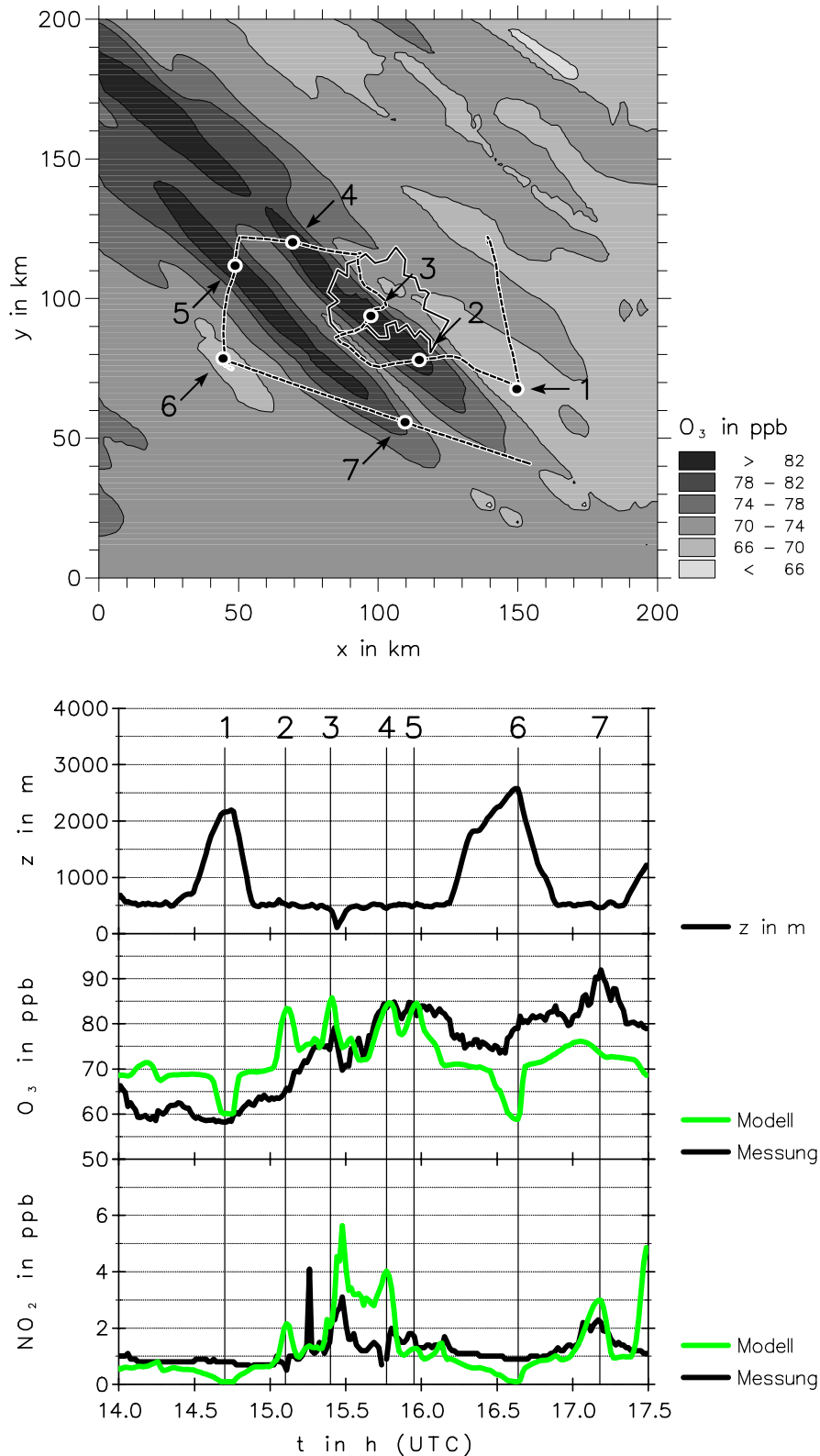


Abbildung 4.9: Oben: Simulierte Verteilung der Ozonkonzentration für den 23.07.1994, 15:00 UTC in einer Höhe von 550 m über Grund mit der Horizontalprojektion des Fluglegs. Unten: Zeitreihen der Flughöhe über Meeressniveau und der gemessenen und simulierten Ozon- und NO_2 -Konzentrationen vom 23.07.1994 entlang des Fluglegs.

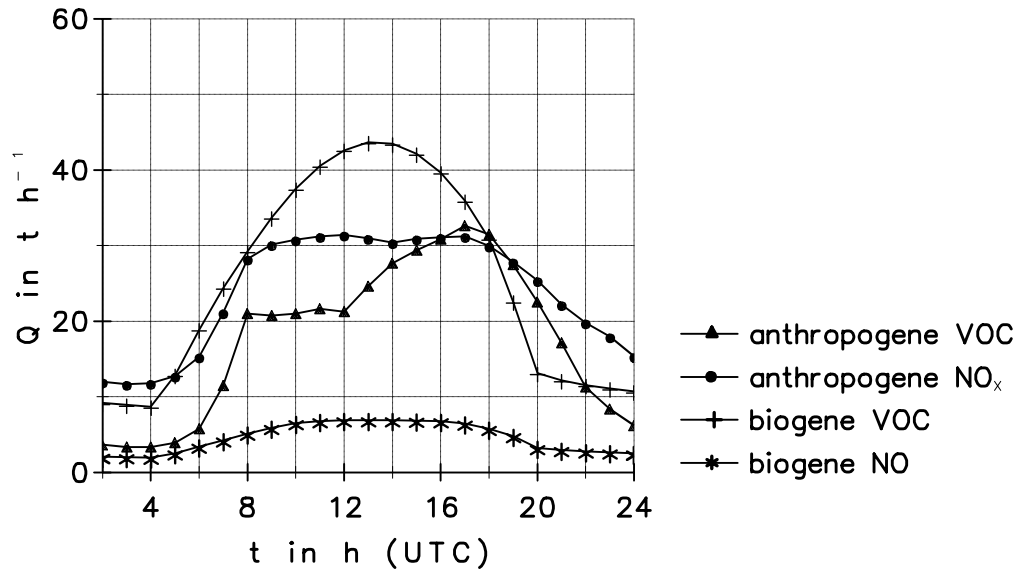


Abbildung 4.10: Tagesgänge der Flächensummen der Quellstärken der anthropogenen und biogenen Emissionen für den 21.07.1994.

FluMOB–Donnerstag um 17 bis 40 % höher als bei FluMOB–Samstag (Tab. A.11). Die horizontale Verteilung der anthropogenen Emissionen ist in beiden Fällen ähnlich. Da die gleichen meteorologischen Bedingungen herrschen, sind die biogenen Emissionen bei beiden Simulationen identisch (Abb. 4.10).

Einige Unterschiede in den Ergebnissen der Simulationen FluMOB–Samstag und FluMOB–Donnerstag sollen im weiteren diskutiert werden. Die Konzentrationen der anthropogen emittierten VOC sind bei FluMOB–Donnerstag fast im gesamten Modellgebiet höher als bei FluMOB–Samstag. Die NO_x -Konzentrationen sind bei FluMOB–Donnerstag besonders in der Nähe der stärksten Quellen und in der Berliner Abluftfahne höher. Es werden kleine Gebiete in der Nähe von Autobahnen bestimmt, in denen die NO_x -Konzentration bei FluMOB–Donnerstag gegenüber FluMOB–Samstag abgenommen hat. Größere Unterschiede in der Ozonkonzentration ergeben sich nur für die verschiedenen Abluftfahnen (Abb. 4.11). Die dargestellte Differenz der Ozonkonzentration wurde folgendermaßen berechnet:

$$\Delta[O_3] = [O_3](\text{FluMOB–Samstag}) - [O_3](\text{FluMOB–Donnerstag}). \quad (4.1)$$

Hellere Graustufen, also negative Werte von $\Delta[O_3]$, in Abbildung 4.11 bedeuten, daß die Ozonkonzentration bei FluMOB–Samstag niedriger als bei FluMOB–Donnerstag ist. Der Nulldurchgang von $\Delta[O_3]$ ist mit der dickeren schwarzen Linie markiert. Besonders

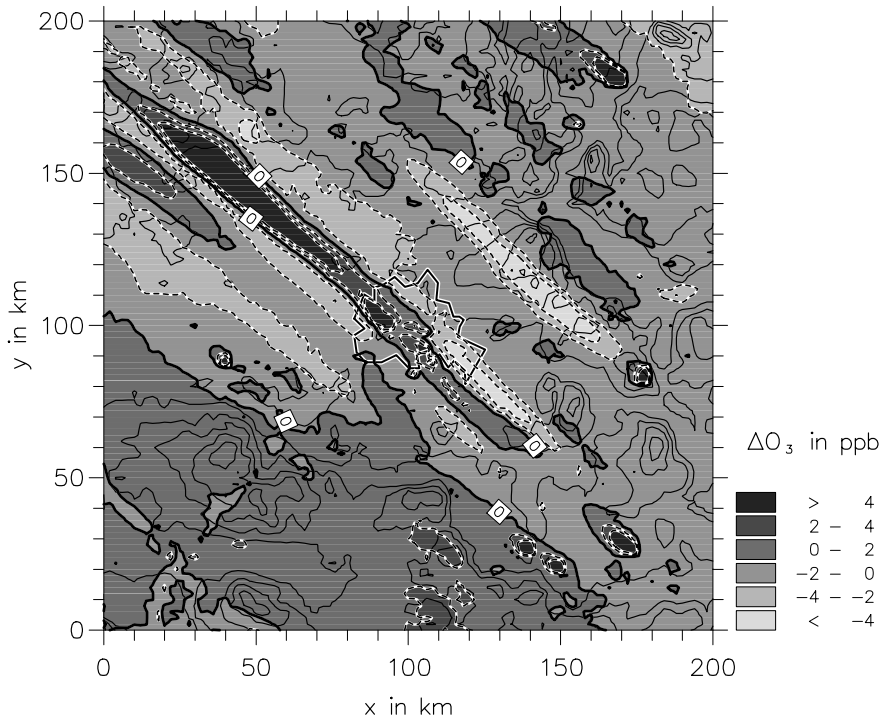


Abbildung 4.11: Horizontale Verteilung der Differenz der Ozonkonzentration gemäß Gleichung 4.1 für 12:00 UTC in einer Höhe von 20 m über Grund.

in der Berliner Abluftfahne wird für FluMOB–Samstag mehr Ozon simuliert, weil in Berlin weniger Stickoxide emittiert werden. Direkt an der Quelle in Berlin beträgt die maximale Differenz für 12:00 UTC 24 *ppb*. Bei FluMOB–Donnerstag ergeben sich am Rand der Berliner Fahne und in der Abluftfahne von Frankfurt/Oder um bis zu 7 *ppb* höhere Ozonkonzentrationen. Für 15:00 UTC beträgt das Flächenmittel von $\Delta[O_3]$ -1 *ppb*. Bei FluMOB–Samstag wird also im Mittel eine geringfügig niedrigere Ozonkonzentration simuliert.

Die Simulation FluMOB–Donnerstag dient im weiteren als Referenzfall der FluMOB–Simulationen für die Analyse der Indikatormethode. Dafür wurden zusätzlich Emissionsszenarien simuliert. Bei diesen wurden entweder die anthropogenen NO_x - oder VOC-Emissionen um 35 % erhöht bzw. reduziert. In der Tabelle 4.1 sind die Bezeichnungen der einzelnen Szenariensimulationen und die gegenüber dem Referenzfall geänderten Einstellungen aufgeführt.

Tabelle 4.1: Bezeichnungen der Simulationen mit den Emissionen für Donnerstag, den 21. Juli 1994, unter Angabe der Änderungen der Emissionen und Startwerte bei den einzelnen Szenarien.

Bezeichnung	Änderungen der Emissionen und Startwerte
FluMOB– Donnerstag	Referenzlauf mit den meteorologischen Bedingungen von Samstag, den 23.07.1994, und den Emissionen für Donnerstag, den 21.07.1994
Donnerstag Fall 1	Die Emissionen und die Startwerte von NO_x sind gegenüber dem Referenzlauf um 35 % reduziert
Donnerstag Fall 2	Die Emissionen und die Startwerte von NO_x sind gegenüber dem Referenzlauf um 35 % erhöht
Donnerstag Fall 3	Die Emissionen und die Startwerte der VOC sind gegenüber dem Referenzlauf um 35 % reduziert
Donnerstag Fall 4	Die Emissionen und die Startwerte der VOC sind gegenüber dem Referenzlauf um 35 % erhöht

4.4 Simulationen zu BERLIOZ

Für die BERLIOZ–Kampagne wurden die Bedingungen der ersten Intensivmeßphase, 20. Juli 1998, simuliert. An diesem Montag entsprachen die meteorologischen Bedingungen den Vorgaben des BERLIOZ–Meßkonzepts, und es wurde ein bisher einzigartiger Satz an meteorologischen und chemischen Daten mit den unterschiedlichsten Meßsystemen erfaßt. In den folgenden Unterkapiteln werden die BERLIOZ–Kampagne und die Referenzsimulation für den ersten Intensivmeßtag beschrieben. Die weiteren, für die Analyse der Indikatormethode durchgeführten Simulationen werden vorgestellt.

4.4.1 Die Meßkampagne BERLIOZ

Die Meßkampagne BERLIOZ (BERLIn OZonexperiment; Becker, 2000) fand von Ende Juni bis Anfang August 1998 im Raum Berlin–Brandenburg statt. Dabei sollten alle wichtigen Prozesse untersucht werden, die an der Bildung von Photooxidantien beteiligt sind. Ein weiteres Ziel war die Bereitstellung eines Datensatzes für die Evaluierung und Verbesserung von numerischen Modellen. Die Messungen fanden im Südosten, im Stadtbereich und im Nordwesten von Berlin an mehreren Stationen statt. Zusätzlich

standen sieben Flugzeuge zur Verfügung. Die vertikale Struktur der meteorologischen und chemischen Bedingungen wurde mit den Flugzeugen, mit Fessel- und Radiosonden und verschiedenen Fernerkundungsmethoden erfaßt. Neben den speziell für die Kampagne aufgebauten Meßstationen wurden auch die Daten der von den verschiedenen Landesumweltämtern betriebenen operationellen Stationen in die gemeinsame Datenbank eingebracht.

Eine zusammenfassende Beschreibung von BERLIOZ findet man bei Becker (2000). Bei dem BERLIOZ-Experiment wurde sehr viel Wert auf die Qualitätskontrolle der chemischen Messungen gelegt (Kanter et al., 1999). Eines der Ergebnisse ist, daß die LIDAR²-Messungen von Ozon während BERLIOZ nicht die Ziele der Qualitätssicherung erfüllen. Corsmeier et al. (2000) analysierten die Flugzeugmessungen des 20. Juli 1998 und erläutern die Ergebnisse durchgeführter Prozeßstudien. Einen Überblick der vielfältigen VOC-Messungen und ausgewählte Ergebnisse geben Winkler et al. (2000). Bei Moortgat et al. (2000) werden die Messungen von Peroxiden und Carbonylen beschrieben.

4.4.2 Beschreibung des Referenzfalls

Mit der Simulation BERLIOZ-Referenz sollen die Bedingungen des 20. Juli 1998 simuliert werden. Für die Initialisierung und die Evaluierung der Simulation stehen eine Vielzahl von Meßdaten zur Verfügung. Im weiteren werden die Daten für die anthropogenen Emissionen und die Initialisierung sowie die Simulationsergebnisse und Vergleiche von Modell- und Meßdaten beschrieben.

Die Quellstärken der anthropogenen Emissionen wurden vom IER der Universität Stuttgart berechnet (Wickert et al., 2001). Die horizontale Verteilung der Tagessummen der Stickoxidemissionen ist in Abbildung 4.12 dargestellt. Verglichen mit den Stickoxidemissionen von FluMOB-Samstag (Abb. 4.3) sind die Quellstärken der Einzelquellen niedriger, die Quellstärken in der Fläche dagegen höher. Die Zeitreihen der Flächensummen der anthropogenen und biogenen Emissionen zeigt die Abbildung 4.13. Die biogenen Emissionen sind für diesen BERLIOZ-Fall etwas höher als für den FluMOB-Fall. Die anthropogenen VOC-Emissionen sind deutlich niedriger als bei FluMOB-Donnerstag. Die anthropogenen NO_x -Emissionen sind nur geringfügig niedriger (Tab. A.11). Der Anteil der biogenen Emissionen an den gesamten Emissionen ist

²Light Detecting and Ranging

sehr hoch (Tab. A.12). Die Emissionen auf dem Rand wurden auf die gleiche Weise wie für die FluMOB-Fälle bestimmt. Gegenüber den originalen Emissionsdaten vom IER wurden die Quellstärken der Berliner Flughäfen Tegel, Tempelhof und Schönefeld bei den Simulationen nicht berücksichtigt. Die Emissionen der Flugzeuge auf den Rollfeldern und bei den Starts und Landungen bis zu einer Flughöhe von 1000 *m* über Grundlagen in den Emissionsdaten als Quellstärken jeweils einer Einzelquelle pro Flughafen vor. Diesen Einzelquellen wurde vom IER als Parameter eine Austrittsfläche von 1 *km*² und eine Austrittshöhe von 0 *m* zugewiesen. Dies hatte zur Folge, daß die in der Realität über einen größeren horizontalen und vertikalen Bereich emittierten Substanzen bei einer Simulation in jeweils ein Gittervolumen in der untersten Rechenfläche eingebracht wurden. Daraus resultieren unrealistische hohe Konzentrationen von Stickoxiden und VOC in den simulierten Abluftfahnen dieser Einzelquellen.

Die Besonderheit der Strömungsverhältnisse am 20. Juli 1998 war die starke vertikale Scherung des Winds. In Bodennähe wehte der Wind mit Geschwindigkeiten von 4 bis 7 *m s*⁻¹ aus südöstlichen Richtungen, oberhalb von 3000 *m* mit ca. 15 *m s*⁻¹ aus West. Diese Bedingungen blieben über den Tag in erster Näherung konstant, wie die Meßdaten der Radiosonde von Dessow zeigen (Abb. 4.14). Aus diesem Grund wurde für den Grundzustand ein zeitlich konstanter geostrophischer Wind vorgegeben, der den mittleren gemessenen Werten entspricht. Dieser mit der Höhe drehende und in der Stärke zunehmende Wind bewirkt eine höhenabhängige Warmluftadvektion. Da die erste Messung am 20.07.1998 um 4:00 UTC durchgeführt wurde, die Simulation jedoch um 23:00 UTC am Vortag startet, wird mit Hilfe einer einfachen Datenassimilation das Startprofil für die potentielle Temperatur bereitgestellt. Mit Hilfe eines Vorlaufs wurde die Temperaturzunahme während der ersten fünf Simulationsstunden für jede Rechenhöhe am Gitterpunkt von Dessow bestimmt. Diese Temperaturzunahme wurde im nächsten Schritt vom Startprofil des Vorlaufs abgezogen, das so erzeugte Profil geglättet und als Startprofil des Hauptlaufs verwendet. Das Startprofil der potentiellen Temperatur und den Vergleich von gemessenem und simuliertem Profil von 4:00 UTC für Dessow zeigt die Abbildung 4.15. Nach fünf Stunden Simulationszeit ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen gemessenen und simulierten Profilen.

Um die Startprofile der RADM2 Substanzen zu erhalten, wurden die umfangreichen chemischen Messungen ausgewertet. Eine besondere Bedeutung hatten dabei die Messungen der Flugzeuge. Mit einem Flugzeug wurde eine große Anzahl von VOC kontinuierlich mittels eines Gaschromatographen gemessen (Winkler et al., 2000). Mit zwei weiteren Flugzeugen wurden Luftproben genommen und diese anschließend im Labor

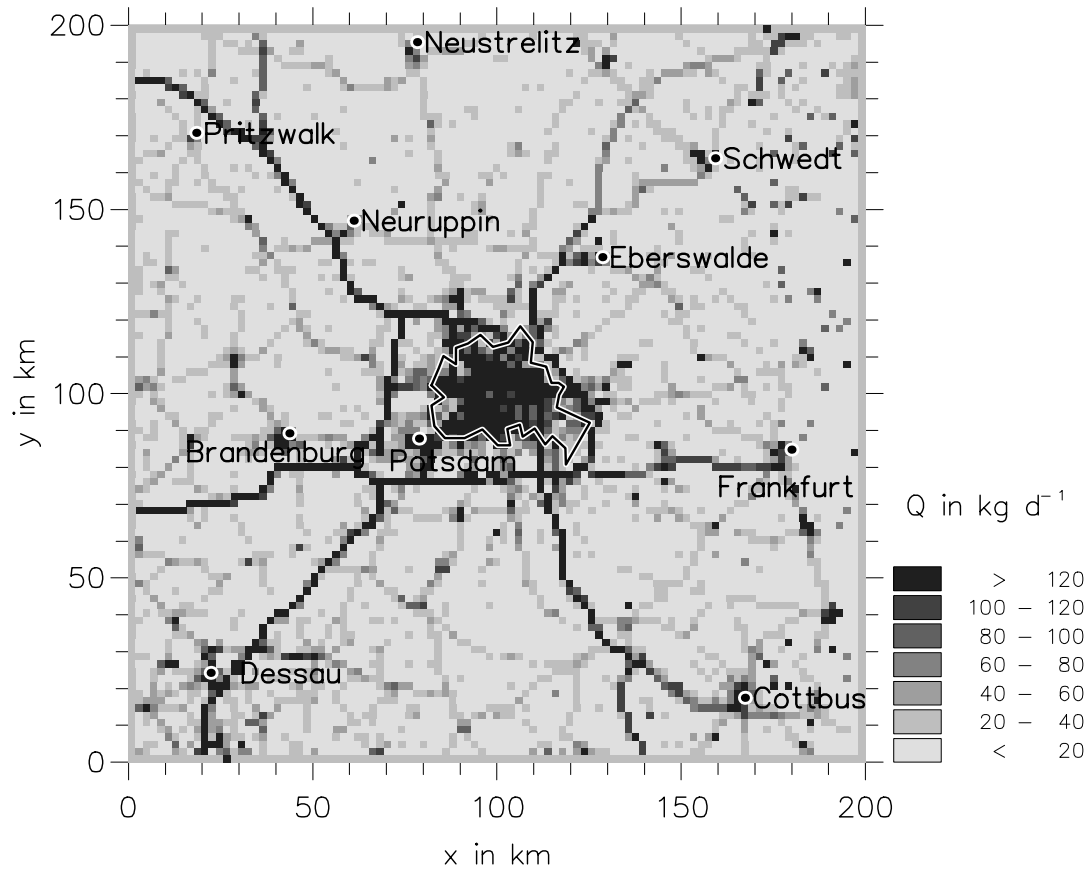


Abbildung 4.12: Horizontalverteilung der Tagessumme der Quellstärke der Stickoxide (NO_x) für den 20.07.1998.

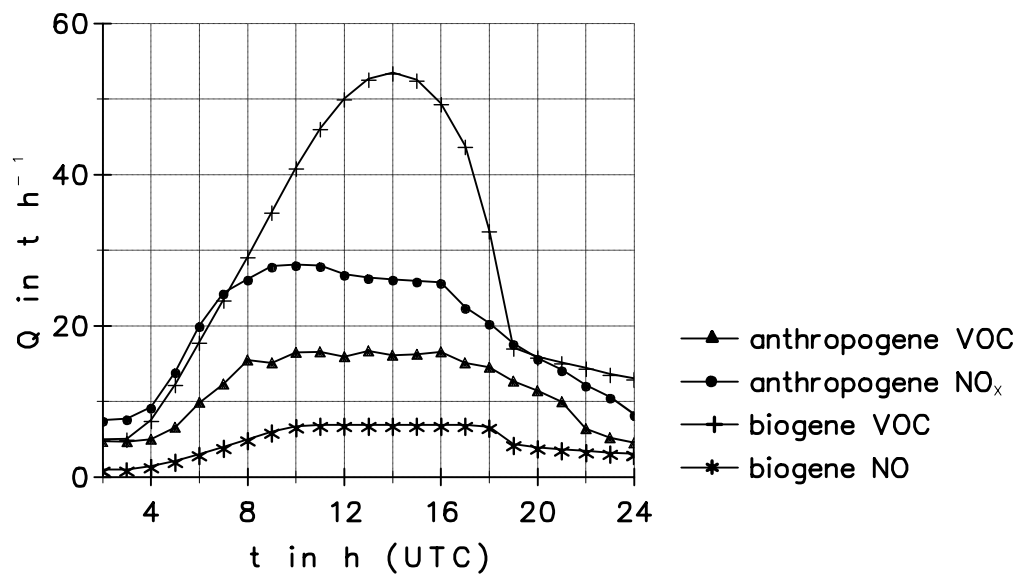


Abbildung 4.13: Tagesgänge der Flächensummen der Quellstärken der anthropogenen und biogenen Emissionen für den 20.07.1998.

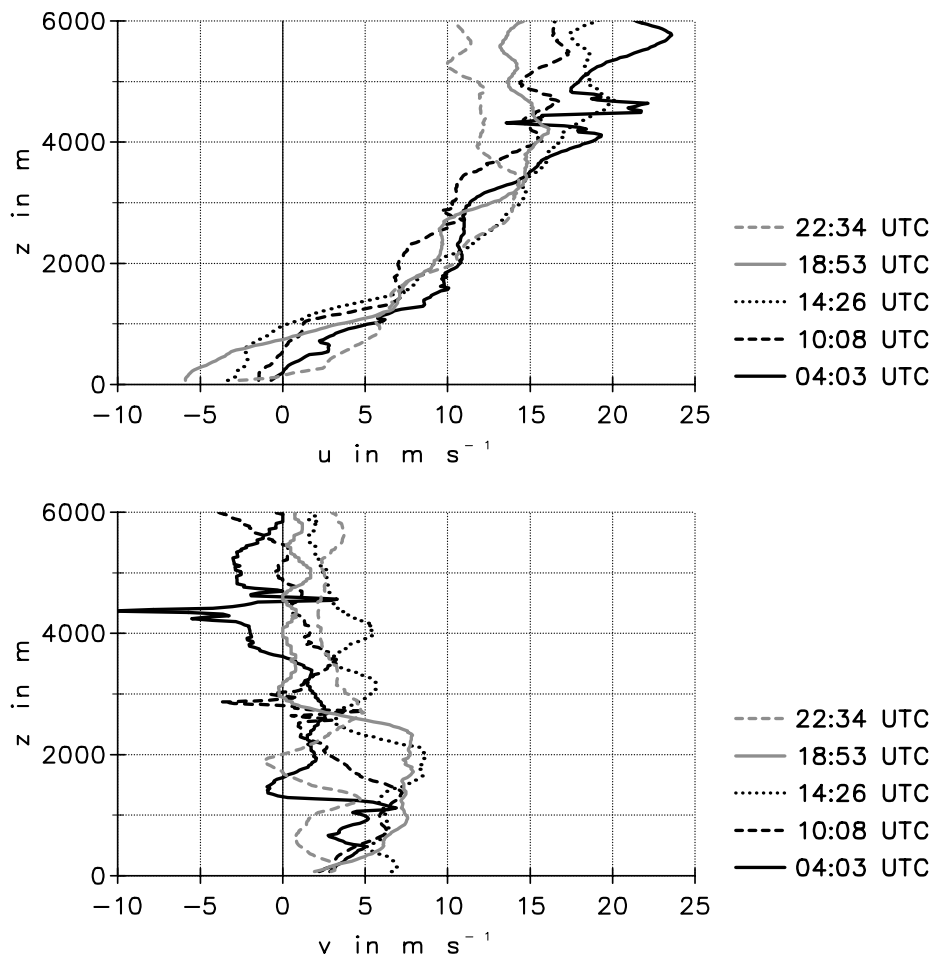


Abbildung 4.14: u- und v-Windkomponente der Radiosondenaufstiege in Dessow für den 20.07.1998.

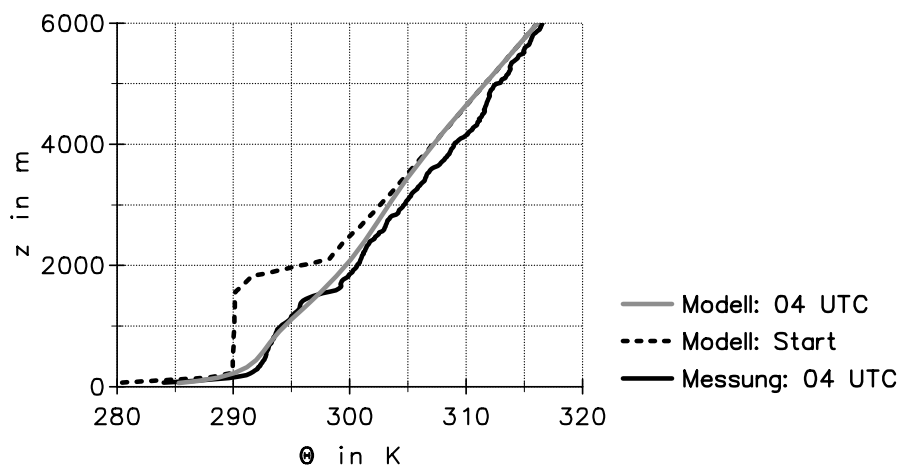


Abbildung 4.15: Vertikalprofil der potentiellen Temperatur des Radiosondenaufstiegs in Dessow für den 20.07.1998 mit dem Startprofil und dem Profil von 4:00 UTC der Simulation.

ausgewertet (Corsmeier et al., 2000). Die Konzentrationen der einzelnen VOC wurden entsprechend den Einteilungen von Middleton et al. (1990) in die einzelnen RADM2 Klassen aufaddiert. Zusammen mit den Ozondaten aus Radiosondenmessungen und Stickoxidaten aus Flugzeug- und Fesselballonmessungen konnten für die meisten der 39 transportierten Substanzen in RADM2 Startprofile aus den Meßdaten abgeleitet werden (s. Anhang).

Die oben beschriebenen Start- und Emissionsdaten wurden bei der Simulation BERLIOZ-Referenz verwendet. Wie bei den FluMOB-Simulationen wurde die Simulation für die Modellzeit 23:00 UTC des Vortags gestartet und das Modell DRAIS nach zwei Stunden Simulationszeit (20. Juli 1998, 1:00 UTC) angekoppelt. Das horizontale Windfeld zeigt für 12:00 UTC in einer Höhe von 16 m über Grund nur geringe Variationen (Abb. 4.16). Der Wind dreht allerdings in dieser Höhe von morgens bis nachmittags von südöstlichen auf südliche Richtungen. Die vertikale Scherung der Windrichtung und Geschwindigkeit schwächen sich über die Mittagszeit etwas ab. Verglichen mit den Ergebnissen für FluMOB treten keine Grenzschichtrollen auf. Der Vergleich von gemessenem und simuliertem Wind zeigt für den nördlichen Teil des Gebiets eine sehr gute Übereinstimmung. Für den südlichen Teil werden höhere Windgeschwindigkeiten simuliert als gemessen wurden.

Die horizontale Verteilung der Lufttemperatur für die gleiche Höhe und Uhrzeit wird von einer Temperaturzunahme von Norden nach Süden dominiert. Diese beträgt ca. 2 °C. Die simulierten Tageshöchsttemperaturen liegen im Norden des Gebiets bei 29 bis 30 °C, im Süden bei 30 bis 32 °C. Gemessen wurden Tageshöchstwerte von 28 bis 30 °C im Norden und 31 bis 34 °C im Süden. Am Nachmittag lief eine kaum wetterwirksame Warmfront von Süden her in das Untersuchungsgebiet hinein, erreichte am Abend Berlin und kann anschließend nicht mehr eindeutig lokalisiert werden. Mit dieser Front wurde in den Süden des Gebiets Luft mit erhöhten Werten von Temperatur, Feuchte und Ozon advehiert. Dieser Vorgang wird von der Simulation nicht wiedergeben.

Für eine detailliertere Überprüfung der Simulationsergebnisse des meteorologischen Modells soll im weiteren ein Vergleich von gemessenen und simulierten Größen des zweiten Fluglegs des Flugzeugs D-IBUF dargestellt werden. Die D-IBUF flog am Nachmittag des 20. Juli 1998 parallel zum mittleren Wind in verschiedenen Höhen zweimal von einem Punkt 20 km südlich zu einem Punkt 90 km nördlich von Berlin und zurück (Corsmeier et al., 2000). Beim letzten Flug in Richtung Süden (Luv) wurden zwei Vertikalprofile geflogen. Die Vergleiche von gemessener und simulierter

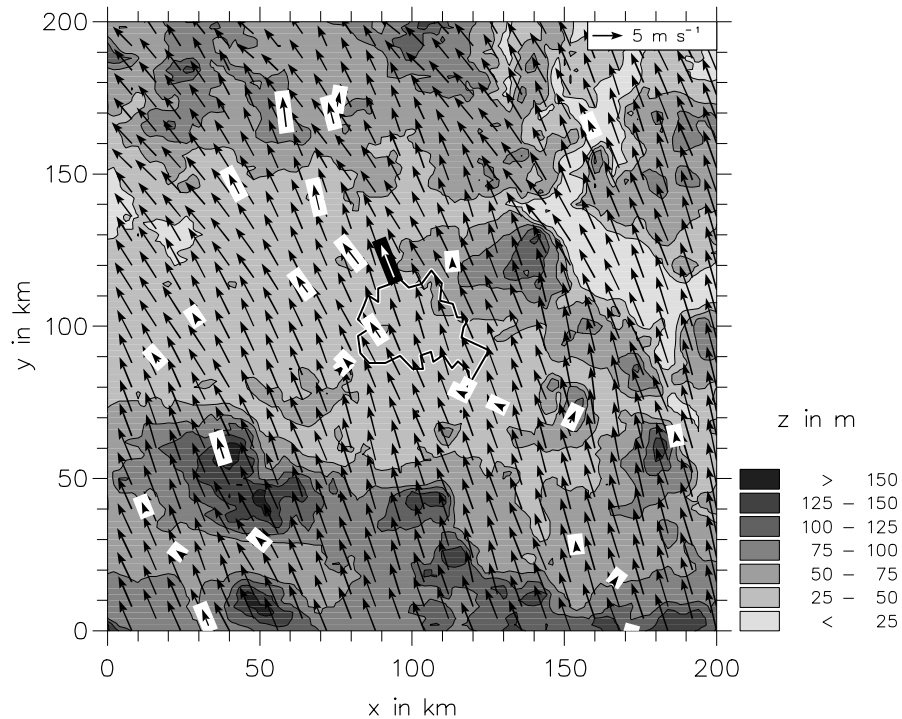


Abbildung 4.16: Horizontale Verteilung der Windgeschwindigkeit für den 20.07.1998, 12:00 UTC in einer Höhe von 16 m über Grund. Die Pfeile in den weißen Kästchen stellen den gemessenen Wind dar. Der weiße Pfeil im schwarzen Kästchen gibt die auf dem Frohnauer Turm (320 m über Grund) gemessenen Winddaten wieder.

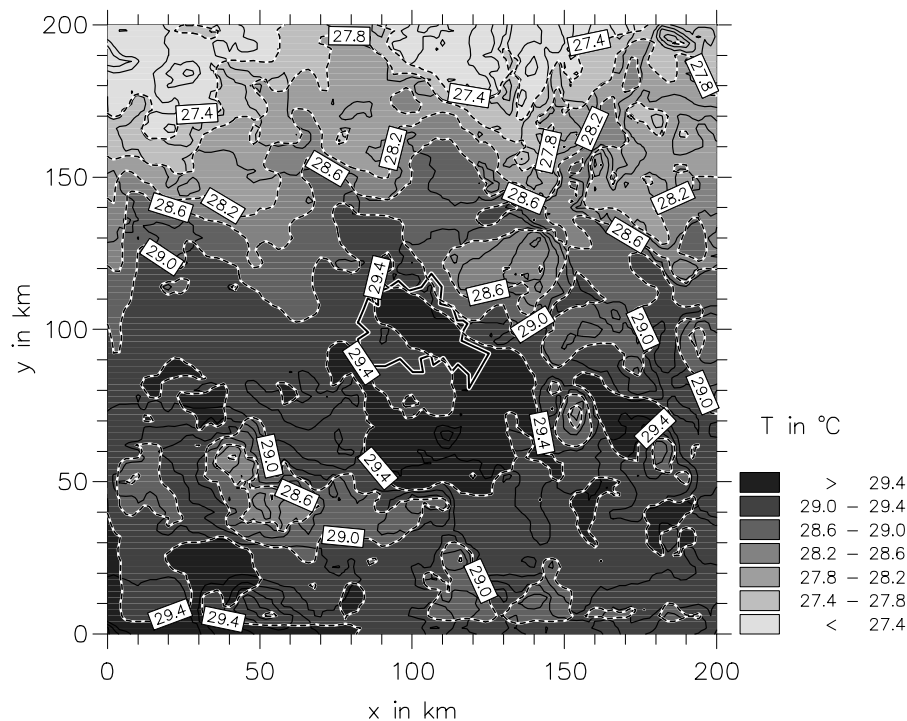


Abbildung 4.17: Horizontale Verteilung der Lufttemperatur für den 20.07.1998, 12:00 UTC in einer Höhe von 16 m über Grund.

Windgeschwindigkeit, Windrichtung, potentieller Temperatur und spezifischer Feuchte sind in Abbildung 4.18 dargestellt. Im Rahmen der TFS³-Modellevaluierung wurden Maßzahlen für die Differenz zwischen Meßwert und Modellergebnis festgelegt (Schaller und Wenzel, 1999). Wenn die Differenz die Maßzahl unterschreitet, wird das Modellergebnis als „Treffer“ gewertet. Die Maßzahlen betragen für die Windgeschwindigkeit $|v| = \pm 0,75 \text{ m s}^{-1}$, die Windrichtung $dd = \pm 15^\circ$, die potentielle Temperatur

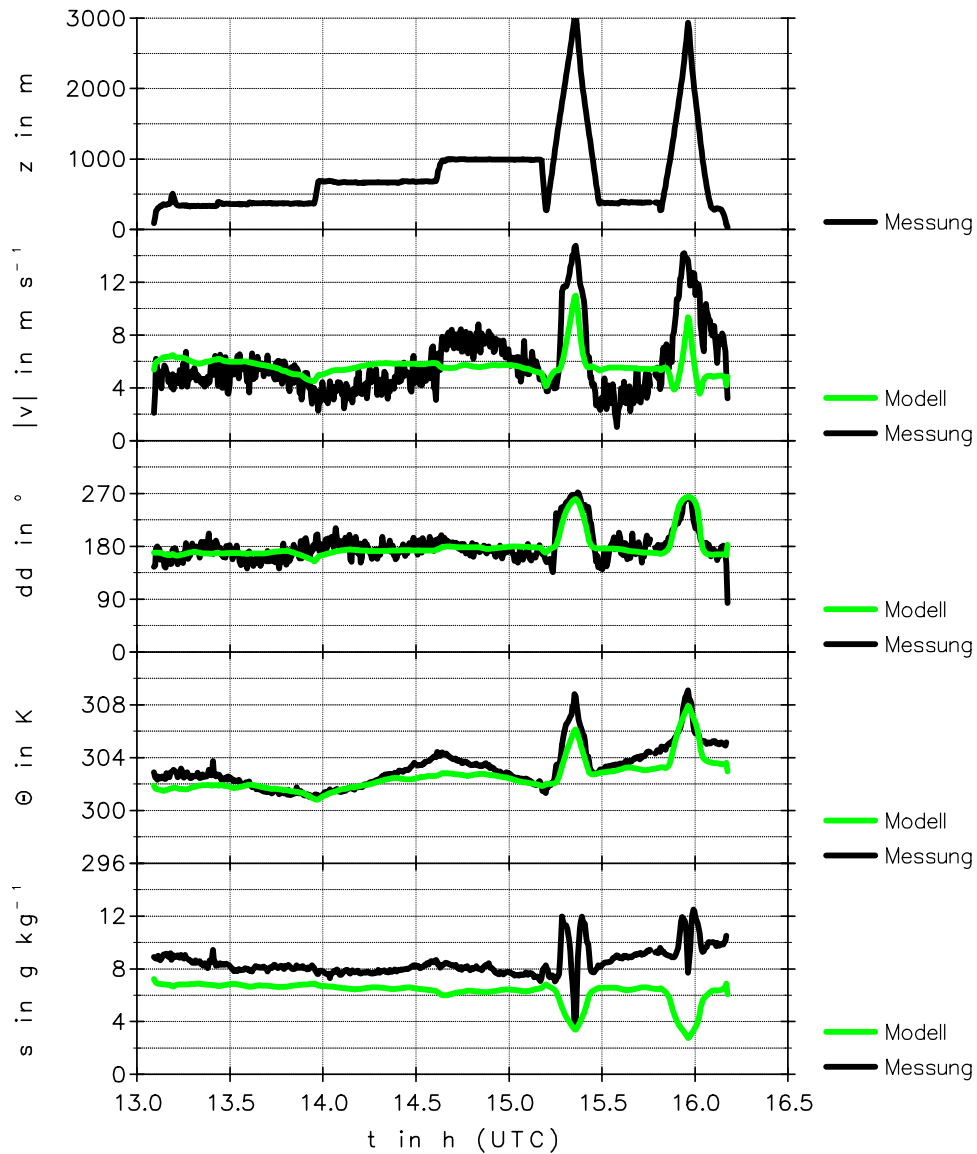


Abbildung 4.18: Zeitreihen der Flughöhe und der gemessenen und simulierten Windgeschwindigkeit, Windrichtung, potentiellen Temperatur und spezifischen Feuchte des 2. Fluglegs des Flugzeugs D-IBUF vom 20.07.1998.

³Troposphären Forschungsschwerpunkt

$\theta = \pm 1,5 K$ und die spezifische Feuchte $s = \pm 10 \%$. Der Betrag der Differenz zwischen gemessener und simulierter potentieller Temperatur ist fast über die gesamte Zeitreihe kleiner als $1,5 K$. Auch die Windrichtung, insbesondere deren vertikale Scherung, wird vom Modell sehr gut wiedergeben. Bei der Windgeschwindigkeit fällt der Vergleich nicht ganz so gut aus. Die Abweichung zwischen Modellergebnis und Messung ist mehrmals größer als $0,75 m s^{-1}$. Die spezifische Feuchte wird für das gesamte Flugleg zu niedrig simuliert. Am Ende des Legs wird die Differenz größer, weil das Flugzeug in die von der Warmfront herantransportierte feuchtere Luft flog.

Die besonderen Strömungsbedingungen mit der starken vertikalen Scherung des Winds wirken sich deutlich auf die räumliche Verteilung der Stickoxide aus (Abb. 4.19). Die Berliner Abluftfahne ist bei BERLIOZ-Referenz breiter als bei FluMOB-Samstag (Abb. 4.7). Die Drehung der Windrichtung im Tagesverlauf in der Grenzschicht bewirkt die leichte Krümmung der Fahne. Stromab von Jänschwalde findet sich ein Gebiet mit nur leicht erhöhten NO_x -Konzentrationen, da die Quellstärken des Kraftwerks für 1998 gegenüber 1994 deutlich zurückgegangen sind. Verglichen mit FluMOB-Samstag werden für den Abwindbereich von Dessau höhere Konzentrationen simuliert.

Die simulierte Ozonkonzentration ist relativ niedrig (Abb. 4.20). Der Mittelwert beträgt für 12:00 UTC $60 ppb$. In den Abluftfahnen von Berlin, Schwedt und der Polnischen Einzelquelle sind die Ozonwerte gegenüber den umgebenden Bereichen um ca. $5 ppb$ verringert. Die Berliner Abluftfahne mit verringerter Ozonkonzentration beginnt im Nordwesten Berlins beim Industriegebiet von Berlin-Charlottenburg. Für 15:00 UTC werden für ein größeres Gebiet nördlich von Berlin erhöhte Ozonwerte simuliert. Dort liegt für diese Uhrzeit und in einer Höhe von $16 m$ über Grund auch das Ozontagesmaximum von $71 ppb$.

Wie bei dem Vergleich der meteorologischen Variablen (Abb. 4.18) wird in Abbildung 4.21 die simulierte Ozonkonzentration mit den Meßdaten der D-IBUF verglichen. Die Maßzahl für einen Treffer der TFS-Modellevaluierung beträgt $\pm 10 \%$ und damit ca. $\pm 6 ppb$. Bis auf die letzte halbe Stunde der Flugstrecke beträgt die Differenz zwischen gemessener und simulierter Ozonkonzentration weniger als $6 ppb$. Zum Ende des Fluglegs treten Differenzen von bis zu $15 ppb$ auf. Die Ursache für diese Diskrepanz ist das Fehlen des Herantransports von ozonreicherer Luft mit der Warmfront in der Simulation.

Es wurden für diese Simulation noch weitere Evaluierungen durchgeführt. Der bei Corsmeier et al. (2000) beschriebene Vergleich zwischen simulierter und aus Meßdaten be-

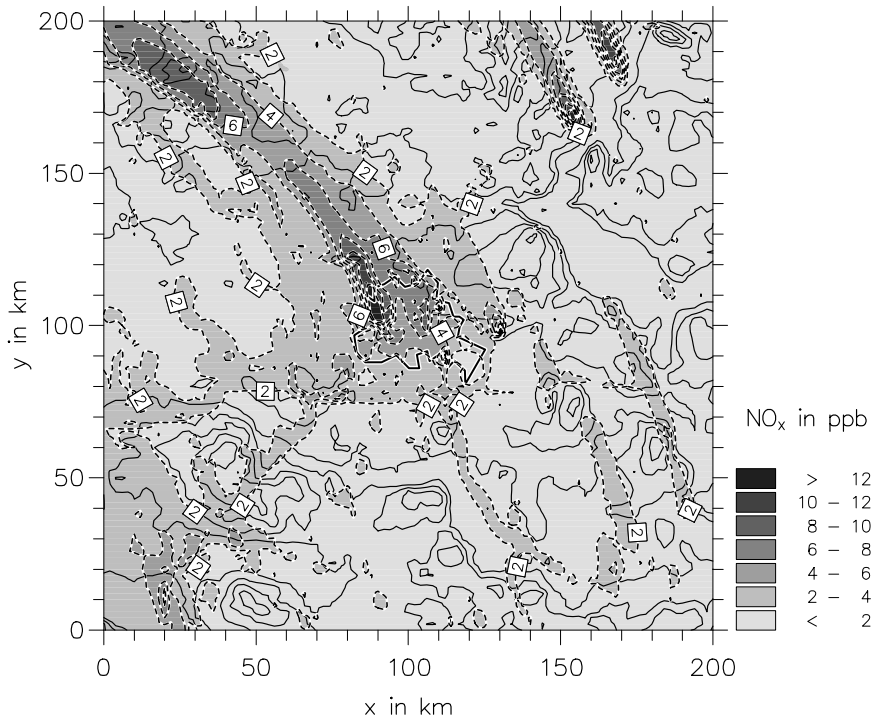


Abbildung 4.19: Horizontale Verteilung der NO_x -Konzentration für den 20.07.1998, 12:00 UTC in einer Höhe von 16 m über Grund.

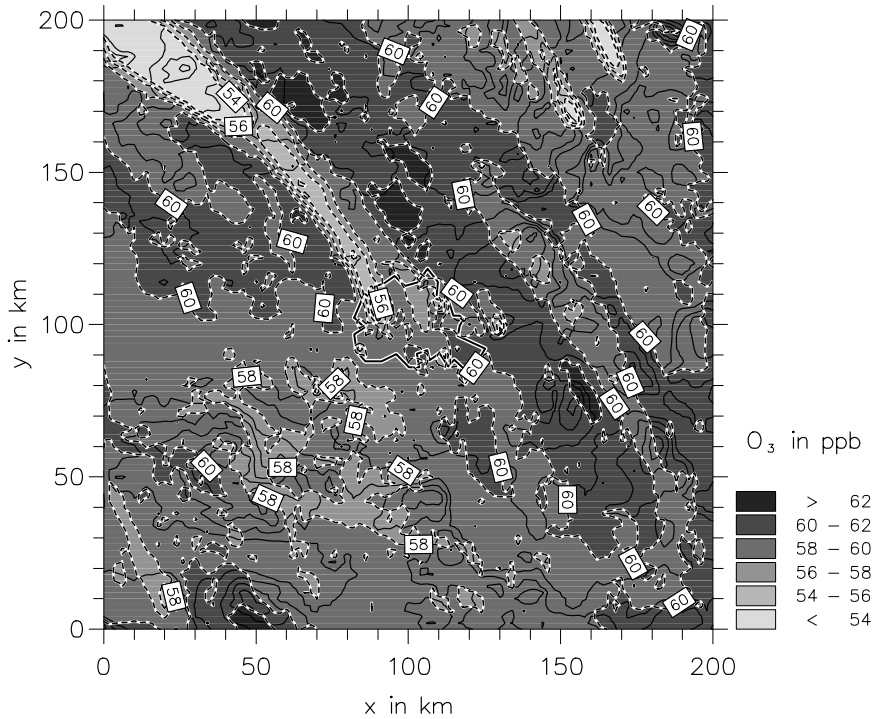


Abbildung 4.20: Horizontale Verteilung der Ozonkonzentration für den 20.07.1998, 12:00 UTC in einer Höhe von 16 m über Grund.

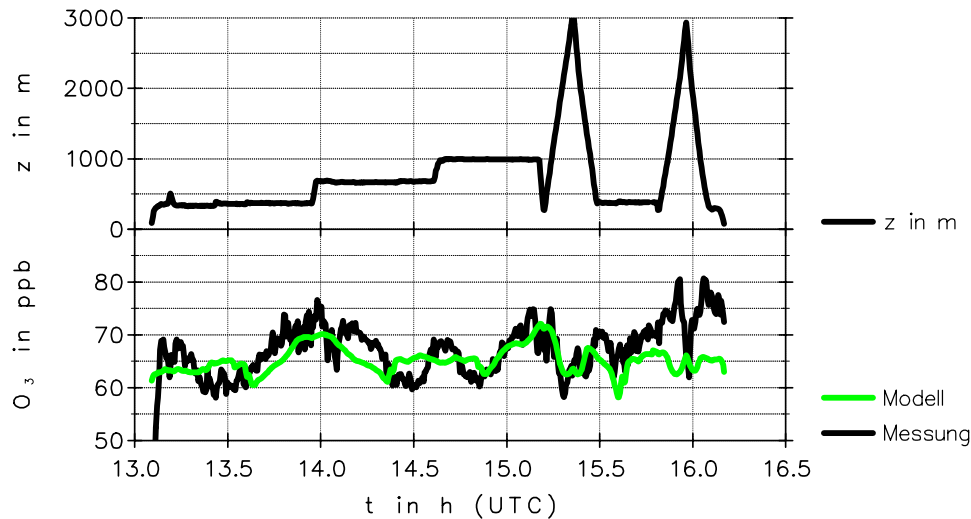


Abbildung 4.21: Zeitreihen der Flughöhe und der gemessenen und simulierten Ozonkonzentration des 2. Fluglegs des Flugzeugs D-IBUF vom 20.07.1998.

rechner lokaler chemischer Ozonproduktion (P_{O_3}) soll hier erwähnt werden. Es ergeben sich bei der Simulation Werte für P_{O_3} , die in der gleichen Größenordnung liegen, wie sie aus Meßdaten bestimmt wurden. Der Unterschied von P_{O_3} zwischen Luv und Lee von Berlin fällt bei der Simulation jedoch nicht so groß aus.

4.4.3 Die Szenarien

Die Simulation BERLIOZ–Referenz ist die Referenzsimulation des BERLIOZ–Falls für die weiteren Untersuchungen zur Indikatormethode. Bei der Durchführung der in Tabelle 4.2 aufgeführten Emissionsszenarien wurden nur die angegebenen Parameter variiert. Alle anderen Modelleinstellungen entsprechen denen von BERLIOZ–Referenz. Wie bei den Boxmodellsimulationen und den Simulationen für FluMOB werden die anthropogenen Emissionen von NO_x bzw. VOC um 35 % erhöht bzw. reduziert. Die Auswertungen der Simulationen bezüglich der Indikatormethode werden in den Kapiteln 6 und 7 beschrieben.

Tabelle 4.2: Bezeichnungen der Simulationen für den 20.07.1998 unter Angabe der Änderungen der Emissionen und Startwerte der einzelnen Szenarien.

Bezeichnung	Änderungen der Emissionen und Startwerte
BERLIOZ–Referenz	Referenzlauf für den 20.07.1998
BERLIOZ Fall 1	Die Emissionen und die Startwerte von NO_x sind gegenüber dem Referenzlauf um 35 % reduziert
BERLIOZ Fall 2	Die Emissionen und die Startwerte von NO_x sind gegenüber dem Referenzlauf um 35 % erhöht
BERLIOZ Fall 3	Die Emissionen und die Startwerte der VOC sind gegenüber dem Referenzlauf um 35 % reduziert
BERLIOZ Fall 4	Die Emissionen und die Startwerte der VOC sind gegenüber dem Referenzlauf um 35 % erhöht
BERLIOZ Fall 5	Die Emissionen und die Startwerte der Aromaten sind gegenüber dem Referenzlauf auf Null gesetzt

5 Die Indikatormethode

Die photochemische Bildung von Ozon zeigt eine komplexe Abhängigkeit von den NO_x - und VOC-Konzentrationen. In einer ersten Näherung kann man die Ozonbildung in zwei Regime einteilen. In den beiden Regimen hängt die Ozonkonzentration auf unterschiedliche Art und Weise von der NO_x - und der VOC-Konzentration ab. Für beide Regime existieren verschiedene Begriffe und Definitionen, die im weiteren dargelegt werden sollen. Im zweiten Unterkapitel wird die Indikatormethode vorgestellt und die Auswahl der im weiteren untersuchten Indikatoren begründet. Die Voraussetzung zur Anwendung der Indikatormethode ist die Kenntnis von Übergangswerten der Indikatoren. Zwei Methoden zur Bestimmung der Übergangswerte aus den Ergebnissen dreidimensionaler Simulationen werden im dritten Unterkapitel vorgestellt.

5.1 Die photochemischen Regime

Die Begriffe, die in diesem Unterkapitel verwendet werden, gelten für eine verschmutzte planetarische Grenzschicht. Alle folgenden Definitionen zur Sensitivität der Photochemie werden für die Leitsubstanz des Sommersmogs, das Ozon, gemacht. Für die anderen Photooxidantien gelten diese Definitionen nicht ohne Einschränkungen.

Das unterschiedliche Verhalten der Ozonkonzentration in den beiden photochemischen Regimen soll anhand der Abbildung 5.1 verdeutlicht werden. Hier sind die Ergebnisse von Boxmodellstudien mit dem RADM2 Modell (Stockwell et al., 1990) dargestellt. Die Vorgehensweise bei den Boxmodellsimulationen wird in Kapitel 4.1 beschrieben. Verwendet werden die Ergebnisse für 14:00 Uhr des dritten Modelltags. Die schwarze Kurve ($E_{VOC} \cdot 1.00$) zeigt die Ozonkonzentration als Funktion der NO_y -Konzentration des Referenzfalls (Abb. 5.1). Die Ozonkonzentration bei einer Simulation mit um 35 % erhöhten VOC-Emissionen ($E_{VOC} \cdot 1.35$) wird mit der grauen Kurve als Funktion der NO_y -Konzentration dargestellt. Bei diesen Boxmodellsimulationen gibt es keine Senken für NO_y . Daher entspricht die NO_y -Konzentration bis auf einen Faktor dem Zeitintegral der NO_x -Quellstärke E_{NO_x} (Vogel et al., 1999).

Wenn die Abhängigkeit der Ozonkonzentration von $[NO_y]$ beziehungsweise von E_{NO_x} untersucht werden soll, muß das Verhalten von $[O_3]$ entlang der Kurven betrachtet werden. Im Fall relativ niedriger $[NO_y]$ -Werte (Punkt 1) ergibt sich eine relativ große $[O_3]$ -Zunahme wenn die NO_x -Emissionen erhöht werden. Hier ist $\partial[O_3]/\partial[NO_y]$

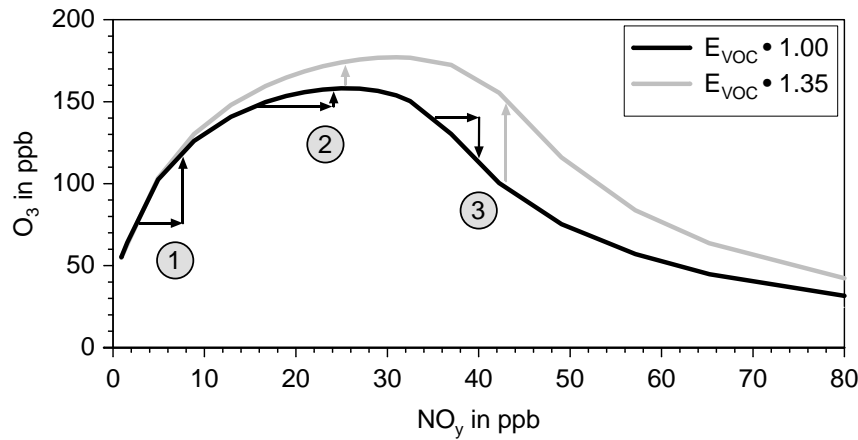


Abbildung 5.1: Ozonekonzentration als Funktion der NO_y -Konzentration des Referenzfalls der Boxmodellsimulationen.

bzw. $\partial[O_3]/\partial E_{NO_x}$ positiv. Beim Punkt 2 fällt der $[O_3]$ -Anstieg mit zunehmenden NO_x -Emissionen geringer aus. Bei NO_y -Konzentrationen, die höher als die NO_y -Konzentration beim Ozonmaximum sind (Punkt 3), nimmt die Ozonekonzentration mit weiter zunehmenden NO_x -Emissionen ab. Hier ist $\partial[O_3]/\partial E_{NO_x}$ negativ.

Um die Abhängigkeit der Ozonekonzentration von Änderungen der VOC-Emissionen zu bestimmen, muß bei einem festen $[NO_y]$ -Wert der Unterschied zwischen der schwarzen und der grauen Kurve betrachtet werden (Abb. 5.1). Am Punkt 1 liegen die beiden Kurven übereinander. Eine Änderung der VOC-Emissionen hat hier fast keinen Einfluß auf die Ozonekonzentration. Bei etwas höheren NO_y -Konzentrationen (Punkt 2) nimmt $[O_3]$ mit den VOC-Emissionen zu. Diese Zunahme von $[O_3]$ ist am Punkt 3 etwas größer. Bei noch höheren $[NO_y]$ -Werten wird der $[O_3]$ -Anstieg mit erhöhten VOC-Emissionen wieder kleiner.

An den Punkten 1 und 3 reagiert die Ozonekonzentration vollkommen unterschiedlich auf Änderungen der VOC- oder NO_x -Emissionen. Während am Punkt 1 die Ozonekonzentration bei zunehmender NO_x -Emission ansteigt und die Ozonekonzentration auf Änderungen der VOC-Emission kaum reagiert, ist das Verhalten der Ozonekonzentration bezüglich einer Änderung der VOC- bzw. NO_x -Emissionen am Punkt 3 gegenläufig. Für diese beiden grundsätzlich verschiedenen Regime der Photochemie existieren verschiedene Definitionen. Diese werden im weiteren aufgeführt.

Vogel et al. (1999) definieren die beiden Regime über die Abhängigkeit der Ozonekonzentration von Änderungen der NO_x -Emission. Sie bezeichnen das Regime, bei dem die

Ozonkonzentration mit zunehmender NO_x -Emission ansteigt, als low- NO_x und das Regime, bei dem die Ozonkonzentration mit zunehmender NO_x -Emission abnimmt, als high- NO_x :

$$\frac{\partial[O_3]}{\partial E_{NO_x}} > 0 \quad : \quad \text{low-}NO_x, \quad (5.1)$$

$$\frac{\partial[O_3]}{\partial E_{NO_x}} < 0 \quad : \quad \text{high-}NO_x. \quad (5.2)$$

Kleinman (1986, 1991) bezeichnet die beiden Regime auch mit low- NO_x und high- NO_x , definiert die Regime jedoch anders. Er verwendet die NO_x -Emissionsrate E_{NO_x} und die Produktionsrate S der Radikale OH , HO_2 , RO_2 und RCO_3 . S wird mit einem Boxmodell über eine Radikalbilanz berechnet. Im low- NO_x Regime nach Kleinman überwiegt die Radikalproduktion die Emissionen der Stickoxide. Die Radikale können untereinander reagieren und so beispielsweise Peroxide bilden. Das high- NO_x Regime ist durch ein Überangebot von Stickoxiden gekennzeichnet. Die Radikale werden fast vollständig entfernt, ohne miteinander reagieren zu können. Die Definition lautet:

$$S > E_{NO_x} \quad : \quad \text{low-}NO_x, \quad (5.3)$$

$$S < E_{NO_x} \quad : \quad \text{high-}NO_x. \quad (5.4)$$

Ausführliche Studien von Vogel et al. (1999) zeigen, daß es einen Bereich gibt, der nach der Definition von Vogel et al. dem high- NO_x Regime und nach der Definition von Kleinman (1991) dem low- NO_x Regime zugeordnet wird.

Bei Sillman (1995b) werden die beiden Regime als NO_x -sensitiv und VOC-sensitiv bezeichnet. Er führt zusätzlich noch einen Übergangsbereich ein, in dem die Photochemie sowohl NO_x - als auch VOC-sensitiv ist. Im Gegensatz zu den beiden vorangegangenen Definitionen werden bei Sillman neben den Quellstärken der Stickoxide zusätzlich die Quellstärken der VOC berücksichtigt. Sillman (1995b) bezeichnet die Photochemie als NO_x -sensitiv, wenn die lokale Änderung der Ozonkonzentration aufgrund einer großräumigen Änderung der NO_x -Emissionen größer als die lokale Änderung der Ozonkonzentration aufgrund einer großräumigen Änderung der VOC-Emissionen ist. Die Definition für den VOC-sensitiven Bereich ist entsprechend:

$$\frac{\partial[O_3]}{\partial E_{NO_x}} > \frac{\partial[O_3]}{\partial E_{VOC}} \quad : \quad NO_x\text{-sensitiv}, \quad (5.5)$$

$$\frac{\partial[O_3]}{\partial E_{NO_x}} = \frac{\partial[O_3]}{\partial E_{VOC}} \quad : \quad \text{Übergangsbereich}, \quad (5.6)$$

$$\frac{\partial[O_3]}{\partial E_{NO_x}} < \frac{\partial[O_3]}{\partial E_{VOC}} \quad : \quad VOC\text{-sensitiv}. \quad (5.7)$$

E_{NO_x} und E_{VOC} sind die Emissionsraten der Stickoxide beziehungsweise der VOC.

In dieser Arbeit werden im weiteren die Definitionen von Sillman (1995b) und von Vogel et al. (1999) verwendet. Die Definitionen und deren Unterschiede sollen mit Hilfe der Abbildung 5.2 verdeutlicht werden. Wie in der Abbildung 5.1 sind die Ergebnisse der Boxmodellstudien dargestellt. Zusätzlich zum Referenzfall wurden vier Emissions-szenarien simuliert. Bei diesen wurden entweder die Quellstärken der Stickoxide oder die Quellstärken der VOC um 35 % erhöht oder reduziert. Unter Verwendung von zentrierten Differenzen ergibt sich $\Delta[O_3]$, welches zur Approximation der Beziehungen 5.5 bis 5.7 beziehungsweise 5.1 und 5.2 benötigt wird, aus folgender Gleichung:

$$\begin{aligned}\Delta[O_3] &= \frac{1}{2} \left(([O_{3,Ref}] - [O_{3,-35\%}]) + ([O_{3,+35\%}] - [O_{3,Ref}]) \right) \\ &= \frac{1}{2} ([O_{3,+35\%}] - [O_{3,-35\%}]).\end{aligned}\quad (5.8)$$

Die Indizes haben dabei folgende Bedeutung:

- Ref : Ergebnisse des Referenzfalls,
- +35% : Ergebnisse der Simulationen, bei denen die Quellstärken E_{NO_x} bzw. E_{VOC} um 35 % erhöht wurden,
- 35% : Ergebnisse der Simulationen, bei denen die Quellstärken E_{NO_x} bzw. E_{VOC} um 35 % reduziert wurden.

Die Emissionen werden um 35 % variiert, damit eine ausreichend hohe Differenz der Ozonkonzentration zwischen Referenzfall und Szenario entsteht. Wenn die auftretende Differenz zu niedrig ist, können unter Umständen die Übergangswerte nicht bestimmt werden. Eine Variation der Emissionen um 35 % ist außerdem eine durch realistische Maßnahmen erzielbare Größenordnung. In sämtlichen bisher durchgeführten Studien zur Indikatormethode wurden neben einem Referenzfall ausschließlich Simulationen mit reduzierten anthropogenen Emissionen durchgeführt. In dieser Arbeit werden zusätzlich Szenarien mit erhöhten Emissionen berechnet. Da der Faktor der Emissionsänderung mit 35 % nicht infinitesimal klein ist, sollten zur Bestimmung des Übergangs nach Sillman (Gl. 5.6) zentrierte Differenzen der Ozonkonzentration verwendet werden. Es besteht sonst die Möglichkeit, daß die Übergangswerte von der Größe des Faktors der Emissionsvariation abhängen.

Man erhält nach der Anwendung von Gleichung 5.8 für die NO_x - und die VOC-Emissionsszenarien je eine Kurve für ΔO_3 . Diese sind im oberen Teil von Abbildung 5.2

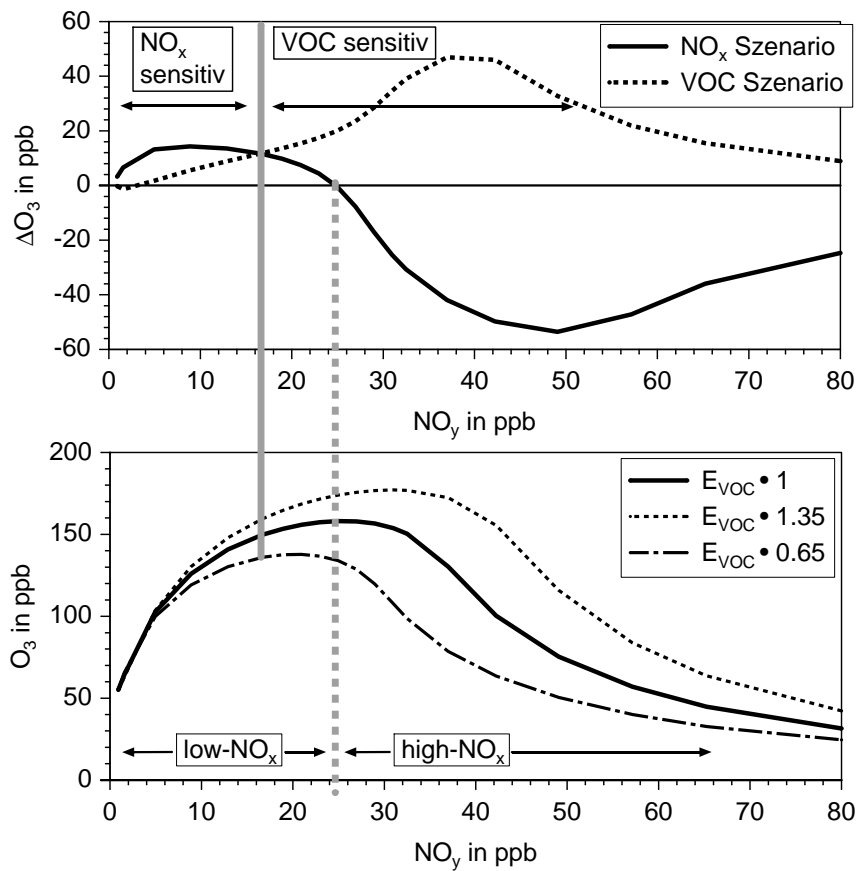


Abbildung 5.2: ΔO_3 gemäß Gleichung 5.8 für die Emissionsszenarien als Funktion der NO_y -Konzentration des Referenzfalls (oben). Ozonkonzentration der VOC-Emissionsszenarien als Funktion der NO_y -Konzentration des Referenzfalls (unten).

über der NO_y -Konzentration des Referenzfalls aufgetragen. Die Anwendung der Definition nach Sillman (1995b) (Gl. 5.5 bis 5.7) ergibt den NO_x -sensitiven Bereich dort, wo die ΔO_3 -Kurve des NO_x -Szenarios oberhalb der ΔO_3 -Kurve des VOC-Szenarios liegt. Der Übergangsbereich ist am Schnittpunkt der beiden Kurven und mit der grauen durchgezogenen Linie markiert. Der VOC-sensitive Bereich liegt bei höheren $[NO_y]$ -Werten, wo die ΔO_3 -Kurve des VOC-Szenarios oberhalb der Kurve des NO_x -Szenarios liegt. Da bei diesen Boxmodellstudien $[NO_y]$ direkt proportional zu E_{NO_x} ist, kann aus Abbildung 5.2 auch der Übergangswert nach Vogel et al. (1999) (Gl. 5.1 und 5.2) abgelesen werden. $\Delta[O_3]/\Delta E_{NO_x} = 0$ ist beim Nulldurchgang der ΔO_3 -Kurve des NO_x -Szenarios erfüllt und mit der grauen gepunkteten Linie hervorgehoben.

Der untere Teil von Abbildung 5.2 zeigt die Ozonkonzentration der VOC-Emissionsszenarien als Funktion der NO_y -Konzentration. An der Stelle, an

der beim Referenzfall ($E_{VOC} \cdot 1$) die maximale Ozonkonzentration auftritt, gilt $\Delta[O_3]/\Delta[NO_y] = 0$. Da $\Delta[O_3]/\Delta[NO_y]$ bis auf einen Faktor mit $\Delta[O_3]/\Delta E_{NO_x}$ identisch ist, findet man daher an dieser Stelle den Übergang von low- NO_x zu high- NO_x Bedingungen nach Vogel et al. (1999). An den Kurven der VOC-Emissionsszenarien kann man erkennen, daß dieser Übergang von der Quellstärke der VOC abhängt. Der Übergang von VOC- zu NO_x -Sensitivität nach Sillman (1995b) ist aus dieser Abbildung nicht direkt ablesbar. Die beiden grauen Kurven zeigen, daß der Übergang nach Sillman bei kleineren $[NO_y]$ -Werten liegt als der Übergang nach Vogel et al. (1999). Der Übergangswert von VOC- zu NO_x -Sensitivität beträgt bei diesen Boxmodellsimulationen für NO_y 16,6 ppb und der Übergangswert von high- NO_x zu low- NO_x beträgt 24,3 ppb.

Die Definition nach Vogel et al. (1999) hat den Vorteil, daß der Wert bei dem der Übergang von low- zu high- NO_x erfolgt, prinzipiell aus den Daten des Referenzfalls bestimmbar ist. Bezüglich effektiver Emissionsminderungsmaßnahmen ist man jedoch im allgemeinen mehr daran interessiert, ob eine Reduktion der NO_x - oder der VOC-Emissionen effektiver die Ozonkonzentrationen vermindert. Für die Beantwortung dieser Fragestellung ist die Definition von Sillman (1995b) besser geeignet.

5.2 Die Indikatoren

Mit den Indikatoren soll der photochemische Zustand in einer verschmutzten planetarischen Grenzschicht mit wenigen Größen charakterisiert werden. Grundsätzlich will man mit der Indikatormethode die photochemischen Regime ausschließlich unter Verwendung von Meßdaten separieren. Die vorgeschlagenen Substanzen, deren Konzentrationen direkt oder nach der Bildung von Verhältnissen als Indikatoren dienen, stehen dabei stellvertretend für die wichtigsten Spezies und Reaktionspfade der Photochemie. Die Indikatormethode zur Separation der Regime ist eine semi-empirische Methode. Die vorgeschlagenen Substanzen und Konzentrationsverhältnisse wurden aus vereinfachten Darstellungen der relevanten chemischen Abläufe und aus Plausibilitätsüberlegungen abgeleitet.

Milford et al. (1994) haben als erste eine Arbeit zur Indikatormethode veröffentlicht. Sie schlagen $[NO_y]$ als Indikator vor. Die Abkürzung NO_y umfaßt die primär emittierten Stickoxide NO und NO_2 und alle daraus gebildeten stickstoffhaltigen Verbindungen wie beispielsweise HNO_3 und PAN. Die NO_y -Konzentration stellt damit ein integra-

les Maß für die NO_x -Emissionen während photochemischer Aktivität dar. Bei hohen NO_y -Konzentrationen erwartet man VOC- und bei niedrigen NO_x -Sensitivität.

Sillman (1995b) schlägt weitere Substanzen vor, die nach der Bildung von Konzentrationsverhältnissen die photochemischen Regime charakterisieren sollen. Es handelt sich dabei um O_3 , NO_z , $HCHO$, H_2O_2 und HNO_3 . Sillman et al. (1997) schlagen zusätzlich die Summe der Peroxide vor. Die Verhältnisse werden so gebildet, daß man bei hohen Werten NO_x - und bei niedrigen VOC-Sensitivität erwartet. Die als Verhältnisse von Konzentrationen definierten Indikatoren sind dimensionslose Größen. Man könnte den Indikatoren die Einheit $ppb\ ppb^{-1}$ zuweisen. Die Angabe dieser Einheit wird in dieser Arbeit weggelassen und darauf hingewiesen, daß Zahlenwerte für die Indikatoren nur aus Quotienten von Volumenmischungsverhältnissen berechnet werden.

Sillman (1995b) begründet seine Auswahl mit einer vereinfachten Beschreibung der zur Ozonbildung führenden Photochemie. Der Grundgedanke ist, daß die Ozonbildung beim Ablauf von Radikalkettenreaktionen erfolgt. Die entscheidend die Ozonbildung kontrollierenden Reaktionen sind daher die Radikalsenkenreaktionen. Im NO_x -sensitiven Bereich sind die Bildung der Peroxide und im VOC-sensitiven die Bildung von Salpetersäure die wichtigsten Radikalsenken. Sillman stellt eine Beziehung zwischen der Ozonbildung, der Bildung von Peroxiden und Salpetersäure und der Änderung der VOC- und NO_x -Konzentration her. Seine Herleitung wird im Anhang in ausführlicher Form wiedergegeben.

Für die weiteren Untersuchungen werden fünf Indikatoren ausgewählt:

$$[NO_y], \quad \frac{[O_3]}{[NO_z]}, \quad \frac{[\text{Peroxide}]}{[HNO_3]}, \quad \frac{[H_2O_2]}{[HNO_3]}, \quad \frac{[H_2O_2]}{[NO_z]}.$$

Die räumliche Verteilung von $[NO_y]$ repräsentiert die NO_x -Emissionsstruktur und die Transportprozesse. Vogel et al. (1999) zeigen eine starke Abhängigkeit des Übergangswerts von $[NO_y]$ von den Emissions- und Umgebungsbedingungen auf und weisen darauf hin, daß dieser Sachverhalt die Verwendbarkeit von $[NO_y]$ als Indikator einschränkt. $[NO_y]$ wird hier ausgesucht, um die Sensitivitäten der anderen Indikatoren mit denen von $[NO_y]$ vergleichen zu können und um zu überprüfen, inwieweit $[NO_y]$ trotz seiner Sensitivitäten als Indikator verwendet werden kann.

$[O_3]/[NO_z]$ stellt das Verhältnis einer OH -Quelle mit einer Senke des OH -Radikals dar. Die OH -Quellstärke ist in erster Näherung proportional zu $[O_3]$. Sillman (1995b) zeigt, daß bei der Annahme dieser Näherung folgt, daß die Ozonbildung proportional zu $[O_3]/[NO_z]$ ist.

$[\text{Peroxide}]/[\text{HNO}_3]$ stellt von der Theorie her den besten Indikator dar, da die wichtigsten Senken der Radikale im NO_x - bzw. im VOC-sensitiven Bereich ins Verhältnis gesetzt werden. Peroxide werden fast ausschließlich im NO_x -sensitiven Bereich gebildet und HNO_3 im VOC-sensitiven. Die organischen Peroxide sind allerdings relativ reaktiv und unter Umständen keine endgültigen Radikalsenken. Dies kann die Qualität des Indikators $[\text{Peroxide}]/[\text{HNO}_3]$ verschlechtern.

Bei $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{HNO}_3]$ wird die wichtigste Radikalsenke im NO_x -sensitiven und die wichtigste Radikalsenke im VOC-sensitiven Bereich verwendet. $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{HNO}_3]$ unterscheidet sich von $[\text{Peroxide}]/[\text{HNO}_3]$ nur durch die organischen Peroxide, die bei $[\text{Peroxide}]/[\text{HNO}_3]$ mit in die Indikatorbildung eingehen. Ein Grund für die Auswahl von $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{HNO}_3]$ neben $[\text{Peroxide}]/[\text{HNO}_3]$ ist, daß möglichst wenige Substanzen zur Bildung der Indikatoren verwendet werden sollen. Außerdem ist es relativ aufwendig, die organischen Peroxide zu messen.

Dieser letzte Punkt ist auch der Hauptgrund für die Auswahl des Indikators $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{NO}_z]$. Es liegen häufiger Messungen vor, aus denen die NO_z -Konzentration bestimmt werden kann als Meßdaten von $[\text{HNO}_3]$. Da $[\text{HNO}_3]$ in der Regel den größten Teil von $[\text{NO}_z]$ ausmacht, kann $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{NO}_z]$ ein ähnlich guter Indikator wie $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{HNO}_3]$ sein.

Die Abbildung 5.3 stellt das Verhalten von $\Delta[\text{O}_3]$ nach Gleichung 5.8 als Funktion der Indikatorwerte dar. Verwendet werden dabei die Ergebnisse der Boxmodellssimulationen. Verglichen mit $[\text{NO}_y]$ (Abb. 5.2) befindet sich der VOC-sensitive Bereich bei den als Verhältnis definierten Indikatoren bei niedrigen Werten und der NO_x -sensitive bei hohen.

5.3 Methoden zur Bestimmung der Übergangswerte

Damit man die Indikatoren zur Separation der photochemischen Regime verwenden kann, müssen die Übergangswerte der Indikatoren bekannt sein. Der Übergangswert gibt den Wert eines Indikators an, bei dem der Übergang von low- NO_x zu high- NO_x bzw. von NO_x -sensitiv zu VOC-sensitiv erfolgt. In diesem Unterkapitel werden zwei Methoden vorgestellt, mit denen die Übergangswerte aus den Ergebnissen dreidimensionaler Simulationen bestimmt werden können, und die Vor- und Nachteile der einzelnen Methoden diskutiert.

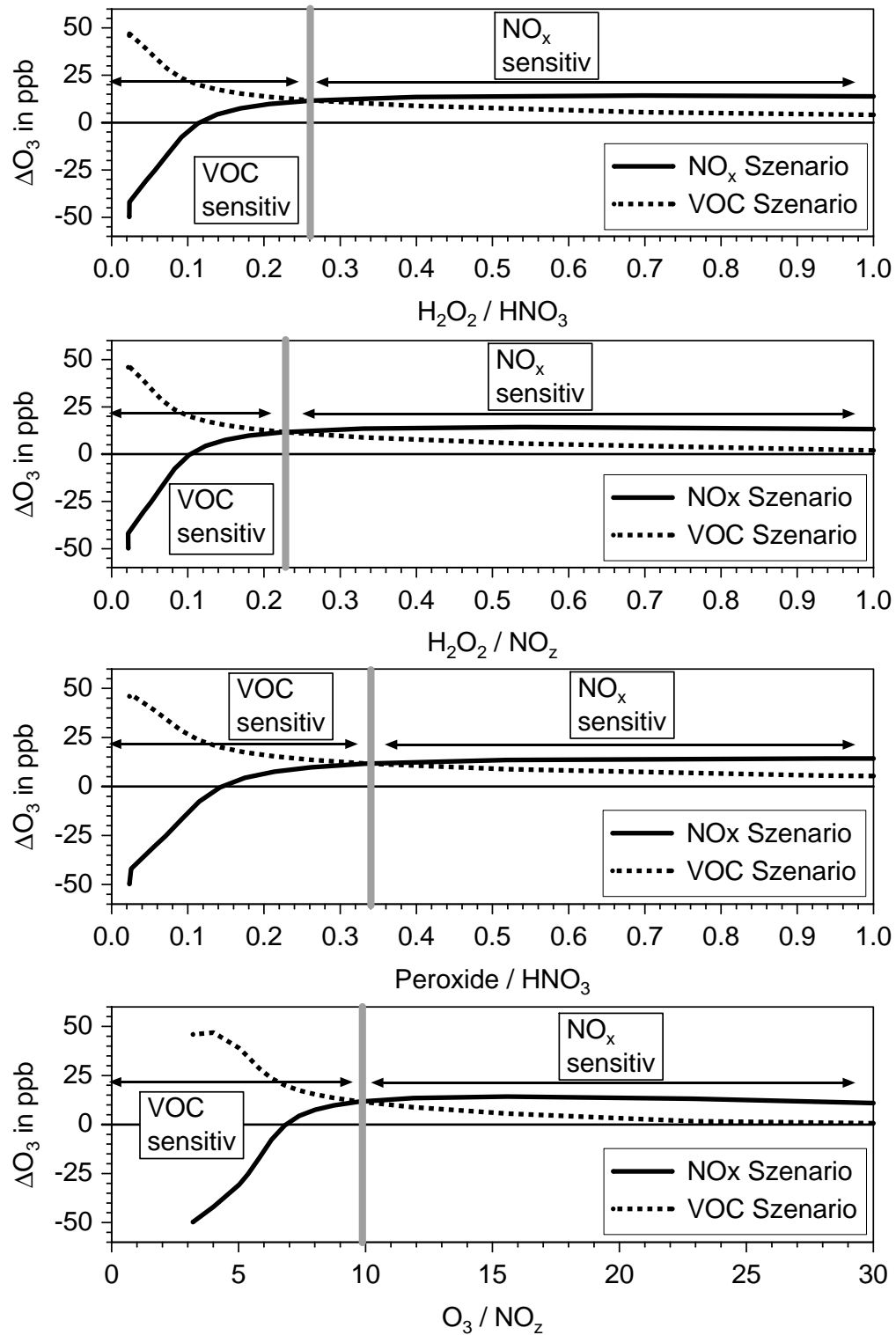


Abbildung 5.3: ΔO_3 gemäß Gleichung 5.8 für die Emissionsszenarien als Funktion der Indikatorwerte des Referenzfalls der Boxmodellsimulationen. Dargestellt für die Indikatoren H_2O_2/HNO_3 , H_2O_2/NO_z , Peroxide/ HNO_3 und O_3/NO_z .

5.3.1 Maximum des Referenzlaufs

Bei dieser Methode wird der Wert des Indikators beim Ozonmaximum bestimmt. Dies ist der Übergangswert vom low- NO_x zum high- NO_x Regime. Der Übergangswert von NO_x - zu VOC-sensitiv kann mit dieser Methode nicht bestimmt werden. Ein Beispiel für diese Bestimmungsmethode ist im unteren Teil der Abbildung 5.2 für den Indikator $[NO_y]$ dargestellt. Der zum Maximum der Kurve gehörende $[NO_y]$ -Wert entspricht dem Übergangswert.

Um den Übergangswert aus den Ergebnissen von dreidimensionalen Simulationen zu bestimmen, ist es nicht sinnvoll, nur den Gitterpunkt zu bestimmen, an dem das Ozonmaximum auftritt und den zugehörigen Wert des Indikators als Übergangswert zu verwenden. Dieser Wert kann durch lokale Besonderheiten so beeinflusst sein, daß er nicht die Bedingungen des gesamten Modellgebiets repräsentiert. Wenn man einen Übergangswert bestimmen will, der die mittleren Bedingungen der Simulation wiedergeben soll, muß die normalerweise auftretende Punktwolke geglättet werden. In dieser Arbeit wird dazu eine gleitende Mittelung nach Vogel et al. (1999) angewendet. Die gemittelte Kurve berechnet sich folgendermaßen:

- Es gibt K -Wertepaare (x_k, y_k)
- Die Wertepaare werden bezüglich der x -Werte der Größe nach sortiert, so daß gilt:

$$x_{k-1} \leq x_k, \quad \text{für } k = 2, \dots, K \quad (5.9)$$

- Anwendung des Glättungsoperators auf die x - und die y -Werte:

$$\left. \begin{aligned} \overline{y_k} &= \frac{1}{3}(y_{k-1} + y_k + y_{k+1}) \\ \overline{x_k} &= \frac{1}{3}(x_{k-1} + x_k + x_{k+1}) \end{aligned} \right\} \quad \text{für } k = 2, \dots, K - 1 \quad (5.10)$$

- Für die Randwerte gilt:

$$\begin{aligned} \overline{y_1} &= \frac{1}{2}(y_1 + y_2) & \overline{x_1} &= \frac{1}{2}(x_1 + x_2) \\ \overline{y_K} &= \frac{1}{2}(y_{K-1} + y_K) & \overline{x_K} &= \frac{1}{2}(x_{K-1} + x_K) \end{aligned} \quad (5.11)$$

- Diese gleitende Mittelung wird N -mal wiederholt. Dieser Faktor hat im Rahmen dieser Arbeit den Wert $N = 0,3 \cdot K$.

Die Abbildung 5.4 zeigt beispielhaft das Verhalten der Ozonkonzentration gegenüber den Werten von $[NO_y]$. Man kann die Streuung der Punkte deutlich erkennen. Verursacht wird diese durch die inhomogene räumliche Verteilung der Quellen der Ozonvorläufersubstanzen, der Deposition und der meteorologischen Variablen. Der größte

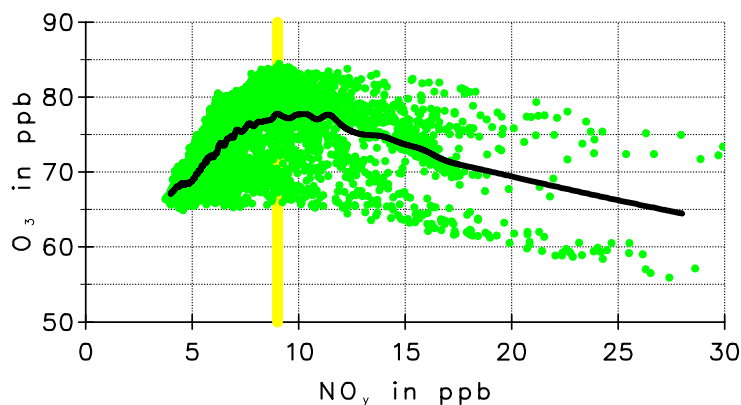


Abbildung 5.4: Ozonkonzentration über den $[NO_y]$ -Werten an jedem Gitterpunkt 20 m über Grund für die Simulation FluMOB–Donnerstag, 13:00 UTC.

Teil der Punkte befindet sich im Bereich der schwarzen Mittelungskurve. Der Wert von $[NO_y]$ beim Maximum der Kurve ist der Übergangswert vom low- NO_x zum high- NO_x Regime. In diesem Fall ergibt sich der Wert 9,0 ppb.

Der Vorteil dieser Methode liegt darin, daß nur die Ergebnisse einer Simulation, des Referenzlaufs, verwendet werden. Diese Methode ist daher auf Meßdaten anwendbar. Dabei müssen allerdings beide Regime in den Meßdaten bzw. den Simulationsergebnissen mit einer ausreichenden Anzahl von Wertepaaren vertreten sein, sonst kann der Übergangswert nicht eindeutig bestimmt werden. Ein weiterer Nachteil ist, daß mit dieser Methode nur der Übergangswert von low- zu high- NO_x bestimmt werden kann.

5.3.2 Ozondifferenzen der Emissionsszenarien

Die direkte Anwendung der Definition von Sillman (Gl. 5.5 bis 5.7) findet bei dieser Methode statt. Aufgetragen wird die Ozondifferenz von Referenzlauf und den Emissionsszenarien, bei denen entweder die anthropogenen Emissionen der VOC oder die anthropogenen Emissionen der NO_x um einen bestimmten Faktor variiert werden, gegen die Werte des Indikators des Referenzlaufs. Ein Beispiel für diese Methode wird in der Abbildung 5.2 gegeben. Zur Bestimmung des Übergangswerts von dreidimensionalen Simulationen müssen die Ergebnisse eines Referenzlaufs und der Emissionsszenarien vorliegen und die Ozondifferenzen und die beiden Mittelungskurven berechnet werden. Für die Simulationsergebnisse der Simulationen für FluMOB–Donnerstag ist für den Indikator $[H_2O_2]/[HNO_3]$ die Anwendung der Methode in der Abbildung 5.5 dargestellt.

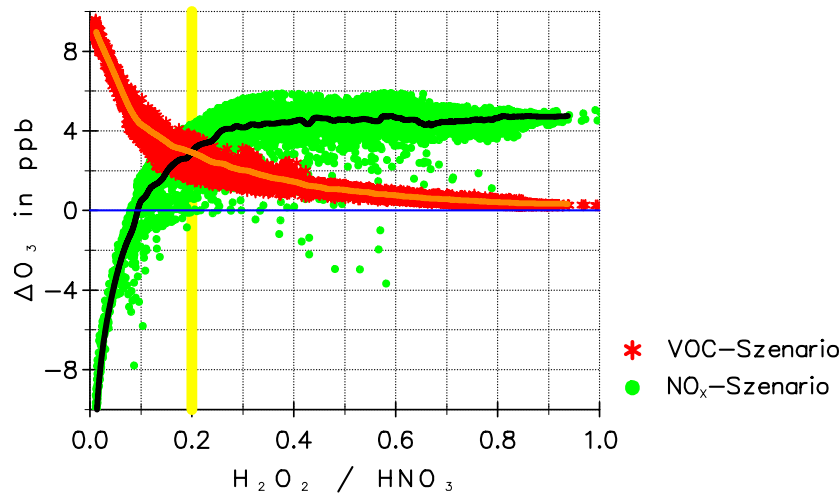


Abbildung 5.5: Differenzen der Ozonkonzentration über den $[H_2O_2]/[HNO_3]$ Werten an jedem Gitterpunkt 20 m über Grund für die Simulation FluMOB–Donnerstag, 13:00 UTC.

Die Mittelungskurven schneiden sich bei $[H_2O_2]/[HNO_3]=0,2$. Dies ist der Übergangswert vom VOC– zum NO_x –sensitiven Regime.

Der Übergangswert nach Vogel et al. (1999) vom high– zum low– NO_x Bereich beträgt 0,1. Dort schneidet die Mittelungskurve des NO_x –Szenarios die Nulllinie.

Die Vorteile dieser Methode sind die sichere Bestimmung der Übergangswerte, solange beide Regime mit einer ausreichenden Anzahl von Wertepaaren vertreten sind und daß sowohl der Übergangswert von VOC– zu NO_x –sensitiv als auch der Übergangswert von high– zu low– NO_x bestimmt werden kann. Als Nachteil ist zu nennen, daß diese Methode nur auf Modellergebnisse nicht jedoch auf Meßdaten anwendbar ist.

Bei einer weiteren von Sillman et al. (1997 und 1998) verwendeten Methode die Übergangswerte zu bestimmen, werden die Modelldaten statistisch ausgewertet. Sillman et al. verwenden in ihren Arbeiten absolute Differenzen der Ozonkonzentrationen. In der beschriebenen Form ist ihre Methode nicht universell einsetzbar.

6 Sensitivitäten der Übergangswerte

Die Kenntnis der Übergangswerte ist eine notwendige Voraussetzung für die Anwendung der Indikatormethode. Die Übergangswerte können von meteorologischen Größen wie der Lufttemperatur und Luftfeuchte oder chemischen Parametern wie dem Konzentrationsniveau verschiedener Substanzen und den Emissionen abhängen. Für den praktischen Einsatz der Indikatoren ist es wichtig zu wissen, welche Abhängigkeiten die Übergangswerte der einzelnen Indikatoren von den verschiedenen Einflußfaktoren haben. In diesem Kapitel werden die Sensitivitäten der Übergangswerte von den wichtigsten Einflußfaktoren dargestellt. Dabei werden die Übergangswerte nach der Definition von Sillman (1995b) (Gl. 5.6) verwendet.

Als erstes werden mittels Boxmodellstudien die Sensitivitäten von der Temperatur, der Luftfeuchte, den VOC-Emissionen und den Startkonzentrationen von H_2O_2 und HNO_3 untersucht. Anschließend werden die Ergebnisse verschiedener dreidimensionaler Simulationen analysiert und Werten aus der Literatur gegenübergestellt. Zum Abschluß werden verschiedene Typen von Indikatoren definiert. Im weiteren werden die eckigen Klammern bei der Darstellung der Indikatoren weggelassen.

6.1 Einflüsse meteorologischer Parameter

Als erstes sollen die Sensitivitäten der Übergangswerte von den meteorologischen Parametern Temperatur und Luftfeuchte ermittelt werden. Die Temperatur der Luft beeinflusst die photochemischen Umwandlungen, da die meisten Geschwindigkeitskoeffizienten von der Temperatur abhängen. Ein Beispiel dafür ist der thermische Zerfall von PAN, bei dem NO_2 , das zuvor im PAN gespeichert war, zurück gebildet wird (Gl. 2.11). Der Wasserdampf ist eine wichtige Quelle für das OH -Radikal, und die Konzentration des Wasserdampfs greift über diese Reaktion (Gl. 2.16) in die Photochemie ein. Der prinzipielle Ablauf der durchgeführten Boxmodellstudien ist in Kapitel 4.1 beschrieben. Ausgewertet werden die Daten des dritten Modelltags, 14:00 Uhr Ortszeit (Modellstunde 62, Abb. 4.1).

Der Einfluß der Temperatur auf die Übergangswerte wird aus den Ergebnissen von drei Simulationsstudien bestimmt: dem Referenzfall (Ref, 300 K), einem Fall mit reduzierter Temperatur (T-10, 290 K) und einem Fall mit erhöhter Temperatur (T+10, 310 K). Die Temperaturen variieren damit über einen Temperaturbereich, bei dem in Mitteleuropa Sommersmogepisoden auftreten. Alle anderen Eingabedaten und die

Tabelle 6.1: Übergangswerte der Indikatoren bei veränderten Temperaturen und deren relative Abweichungen vom Referenzfall der Boxmodellsimulationen für Tag 3, 14:00 Uhr.

Indikator	Ref	T-10		T+10	
H_2O_2/HNO_3	0,26	0,22	-15 %	0,26	0 %
H_2O_2/NO_z	0,23	0,16	-30 %	0,24	4 %
Peroxide/ HNO_3	0,34	0,28	-18 %	0,33	-3 %
O_3/NO_z	9,8	7,8	-20 %	10,0	2 %
NO_y	16,6	18,3	10 %	17,1	3 %

Emissionen entsprechen denen des Referenzfalls. Für die drei Simulationsstudien mit veränderter Temperatur wurden die Emissionsszenarien berechnet, bei denen die anthropogenen NO_x - bzw. VOC-Emissionen und Startwerte um je 35 % reduziert bzw. erhöht werden. Aus diesen werden die zentrierten Differenzen der Ozonkonzentration berechnet (Gl. 5.8). Für jede der drei Temperaturszenarien erhält man so zwei Kurven der Ozondifferenz (siehe zum Beispiel Abb. 5.2). Die ermittelten Übergangswerte der drei Temperaturszenarien sind in der Tabelle 6.1 zusammen mit den relativen Abweichungen der Szenarien T-10 und T+10 vom Referenzfall angegeben. Die betragsmäßig größten relativen Abweichungen zwischen den Temperaturszenarien und dem Referenzfall treten mit -30 % für H_2O_2/NO_z und +10 % für NO_y auf. Die Beträge der relativen Abweichungen sind nur bei den Indikatoren H_2O_2/HNO_3 und NO_y kleiner oder gleich 15 %.

Als nächstes soll untersucht werden, inwieweit die Luftfeuchte die Übergangswerte beeinflusst. Bei dem Referenzfall beträgt die Wasserdampfkonzentration 1 Volumenprozent ($1 \cdot 10^7 \text{ ppb}$). Das entspricht einem Wasserdampf Mischungsverhältnis von $6,2 \text{ g kg}^{-1}$. Es wurden zwei Feuchteszenarien durchgeführt, bei denen die Wasserdampfkonzentration halbiert (F/2) beziehungsweise verdoppelt (F·2) wurden. Bei F/2 beträgt die Wasserdampfkonzentration $5 \cdot 10^6 \text{ ppb}$ und das Mischungsverhältnis $3,1 \text{ g kg}^{-1}$. Die Wasserdampfkonzentration des Szenarios F·2 beträgt $2 \cdot 10^7 \text{ ppb}$ und das Mischungsverhältnis $12,4 \text{ g kg}^{-1}$. Die relativen Abweichungen der Übergangswerte zwischen den Feuchteszenarien und dem Referenzfall variieren von -18 % bis +22 % (Tab. 6.2). Die größten Wertebereiche der relativen Abweichungen weisen dabei die Indikatoren O_3/NO_z und NO_y auf. Beträge der Abweichungen von kleiner oder gleich 15 % ergeben sich für die Indikatoren H_2O_2/HNO_3 und Peroxide/ HNO_3 .

Tabelle 6.2: Übergangswerte der Indikatoren bei veränderter Luftfeuchte und deren relative Abweichungen vom Referenzfall der Boxmodellsimulationen für Tag 3, 14:00 Uhr.

Indikator	Ref	F/2		F·2	
H_2O_2/HNO_3	0,26	0,25	-4 %	0,30	15 %
H_2O_2/NO_z	0,23	0,21	-9 %	0,27	17 %
Peroxide/ HNO_3	0,34	0,34	0 %	0,37	9 %
O_3/NO_z	9,8	11,6	18 %	8,0	-18 %
NO_y	16,6	13,8	-17 %	20,2	22 %

6.2 Einflüsse chemischer Parameter

Die Konzentrationsniveaus der an der Photochemie beteiligten Substanzen beeinflussen die photochemischen Umwandlungen mehr oder weniger stark. Die Quellstärken der Emissionen bestimmen neben meteorologischen und chemischen Vorgängen die Konzentrationsniveaus der Spurengase. Von Vogel et al. (1999) ist bekannt, daß die Quellstärke der VOC einen starken Einfluß auf den Übergangswert von NO_y hat. Hier werden die Sensitivitäten der Übergangswerte bezüglich der VOC-Emissionen untersucht, indem ein Szenario mit halbierten (VOC/2) und eines mit verdoppelten (VOC·2) Startwerten und Emissionen der VOC durchgeführt wurde. Vogel et al. (1999) ermitteln aus ihren Simulationen und ihrer Definition des Übergangswerts (Gl. 5.1) einen Anstieg des Übergangswerts von NO_y von 26 auf 39 *ppb*, wenn sie die VOC-Emissionen verdoppeln. Mit der in dieser Arbeit angewendeten Methode und Definition ergibt sich ein Anstieg von 16,6 auf 26,0 *ppb* (Tab. 6.3), das entspricht einer relativen Änderung von 57 %. Die relativen Abweichungen der Indikatoren H_2O_2/HNO_3 , H_2O_2/NO_z und O_3/NO_z liegen zwischen ± 15 %.

Der Indikator, der bei den bisherigen Sensitivitätsanalysen die besten Ergebnisse erzielt hat, ist H_2O_2/HNO_3 . Beide Substanzen, deren Konzentrationsverhältnis diesem Indikator entspricht, werden nicht emittiert, sondern ausschließlich photochemisch produziert. Wie oben gezeigt, reagiert der Übergangswert von H_2O_2/HNO_3 nur geringfügig auf Variationen der Emissions- und Umgebungsbedingungen. Da beide Substanzen nicht beliebig schnell gebildet werden, muß eine gewisse Abhängigkeit des Übergangswerts von den Startkonzentrationen von H_2O_2 und HNO_3 erwartet werden. Im folgenden werden die Ergebnisse von drei Szenarien vorgestellt, mit denen diese Abhängig-

Tabelle 6.3: Übergangswerte der Indikatoren bei veränderten Startwerten und Emissionen der VOC und deren relative Abweichungen vom Referenzfall der Boxmodellsimulationen für Tag 3, 14:00 Uhr.

Indikator	Ref	VOC/2		VOC·2	
H_2O_2/HNO_3	0,26	0,24	-8 %	0,25	-4 %
H_2O_2/NO_z	0,23	0,22	-4 %	0,20	-13 %
Peroxide/ HNO_3	0,34	0,28	-18 %	0,35	3 %
O_3/NO_z	9,8	10,4	6 %	8,1	-13 %
NO_y	16,6	13,0	-22 %	26,0	57 %

keit untersucht werden soll. Neben dem Referenzfall (Ref) wurden folgende Szenarien durchgeführt:

$$\text{Ref: } H_2O_2(t=0) = 2,0 \text{ ppb}; HNO_3(t=0) = 0,1 \text{ ppb},$$

$$A: H_2O_2(t=0) = 0,0 \text{ ppb}; HNO_3(t=0) = 5,0 \text{ ppb},$$

$$B: H_2O_2(t=0) = 0,0 \text{ ppb}; HNO_3(t=0) = 0,0 \text{ ppb},$$

$$C: H_2O_2(t=0) = 5,0 \text{ ppb}; HNO_3(t=0) = 0,0 \text{ ppb}.$$

Bei dem Szenario *A* erwartet man die niedrigsten und bei dem Szenario *C* erwartet man die höchsten Übergangswerte für die Indikatoren H_2O_2/HNO_3 , H_2O_2/NO_z und Peroxide/ HNO_3 . Außerdem sollten sich bei dem Indikator H_2O_2/HNO_3 die größten Unterschiede ergeben, da die Konzentrationen der beiden Substanzen die verändert werden, direkt in die Bildung dieses Indikators eingehen. Die Tabelle 6.4 bestätigt diese Erwartungen und zeigt, daß die relativen Abweichungen vom Referenzfall beim Szenario *A* betragsmäßig am größten sind. Für die Szenarien *B* und *C* sind die Beträge der relativen Abweichungen alle kleiner als 15 %. H_2O_2/HNO_3 zeigt mit -27 und 12 % die stärksten Abweichungen. Unterschiedliche Startwerte von HNO_3 beeinflussen die ablaufende Photochemie nur unwesentlich, da HNO_3 in der Gasphase sehr stabil ist. Die Sensitivität der Übergangswerte bezüglich dem HNO_3 Startwert liegt in der Verschiebung des Konzentrationsniveaus von HNO_3 und damit auch von NO_z und NO_y begründet. H_2O_2 dagegen kann als Radikalquelle dienen und das Konzentrationsniveau von H_2O_2 beeinflußt die photochemischen Umwandlungen direkt. Die Übergangswerte können daher aufgrund der veränderten Photochemie und des veränderten Konzentrationsniveaus von dem H_2O_2 Startwert abhängen.

Tabelle 6.4: Übergangswerte der Indikatoren bei veränderten Startwerten von H_2O_2 und HNO_3 und deren relative Abweichungen vom Referenzfall der Boxmodellsimulationen für Tag 3, 14:00 Uhr.

Indikator	Ref	Szenario A		Szenario B		Szenario C	
H_2O_2/HNO_3	0,26	0,19	-27 %	0,25	-4 %	0,29	12 %
H_2O_2/NO_z	0,23	0,17	-26 %	0,22	-4 %	0,25	9 %
Peroxide/ HNO_3	0,34	0,25	-26 %	0,33	-3 %	0,36	6 %
O_3/NO_z	9,8	7,9	-19 %	10,1	3 %	9,6	-2 %
NO_y	16,6	20,2	22 %	16,0	-4 %	17,1	3 %

Die Boxmodellstudien zusammenfassend läßt sich sagen, daß der Indikator H_2O_2/HNO_3 die geringsten Sensitivitäten bezüglich der untersuchten Einflußfaktoren aufweist. Der Indikator H_2O_2/NO_z zeigt größere Abhängigkeiten von der Temperatur. Peroxide/ HNO_3 hat etwas stärkere Sensitivitäten als H_2O_2/HNO_3 . Der Übergangswert von O_3/NO_z hängt nicht unerheblich von der Temperatur und der Luftfeuchte ab. Die Ergebnisse von Vogel et al. (1999) bezüglich der Sensitivität von NO_y werden durch diese Untersuchungen bestätigt. Besonders die Abhängigkeit des Übergangswerts von NO_y von den VOC-Emissionen schränkt die Einsetzbarkeit als Indikator stark ein.

6.3 Ergebnisse verschiedener Simulationen

Bei den Sensitivitätsstudien der vorangegangenen Unterkapitel wurden nur chemische Umwandlungen berücksichtigt. In diesem Abschnitt werden die Übergangswerte aus den Ergebnissen verschiedener dreidimensionaler Simulationen bestimmt. Bei diesen werden neben den chemischen Umwandlungen auch Prozesse wie Advektion und turbulente Diffusion, sowie Unterschiede in der räumlichen und zeitlichen Verteilung der Emissionen und der Deposition berücksichtigt. Es wird der Frage nachgegangen, welche Indikatoren bei realistischen Variationen der Einflußfaktoren Übergangswerte haben, die nahezu konstant sind und welche Indikatoren deutlich unterschiedliche Übergangswerte aufweisen.

Die vier untersuchten Simulationen mit KAMM/DRAIS unterscheiden sich bezüglich der horizontalen Quellverteilung, der Quellstärken der einzelnen Substanzen, dem VOC/ NO_x -Verhältnis der Emissionen, dem Anteil der biogenen Emissionen, dem Ni-

veau der Ozonkonzentration, den Temperatur- und Feuchtebedingungen, der Komplexität der Topographie und damit auch der Strömungsverhältnisse. Die Simulationen FluMOB–Donnerstag und BERLIOZ–Referenz sind in Kapitel 4 ausführlich beschrieben. Eine weitere Simulation wurde für Baden–Württemberg und die angrenzenden Gebiete durchgeführt (Pregger et al., 1999). Dabei wurden die Bedingungen eines typischen Sommertags modelliert. Der geostrophische Wind weht mit $4,5 \text{ m s}^{-1}$ aus Südwest. Das Windfeld in der Grenzschicht wird durch Kanalisierungseffekte und thermische Sekundärzirkulationen deutlich modifiziert. Die Tageshöchsttemperaturen betragen $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Die anthropogenen Emissionen sind mit Ausnahme der höhergelegenen Bereiche von Vogesen und Schwarzwald relativ homogen verteilt. Die höchsten anthropogenen Emissionen finden sich im Bereich der größeren Städte und der Autobahnen. Die maximale simulierte Ozonkonzentration liegt stromab von Stuttgart und beträgt 111 ppb .

Die vierte Simulation ist bei Vogel et al. (2000) und bei Hammer et al. (2001b) beschrieben. Die Stadt Mailand liegt im Zentrum des Modellgebiets, das im Süden Teile der Po–Ebene und im Norden einen Teil der Alpen umfaßt. Das Gebiet weist Höhenunterschiede von 110 bis 3600 m auf. Simuliert werden die Bedingungen des 13. Mai 1998, ein Intensivmeßtag des PiPaPO Experiments (Nefel et al., 2001). Der vorgegebene geostrophische Wind beträgt $3,9 \text{ m s}^{-1}$ bei einer Windrichtung von 240° . Es entwickelt sich ein thermisches Windsystem mit einer Strömung in Richtung Alpen tagsüber und einer entgegengesetzten Strömung nach Süden in den Nachtstunden. Es werden Tageshöchsttemperaturen von $30 \text{ }^\circ\text{C}$ simuliert. Die anthropogenen Emissionen konzentrieren sich auf den Großraum von Mailand und die biogenen Emissionen sind verglichen mit den drei anderen Simulationen deutlich niedriger (Nefel et al., 2001). Die höchste Ozonkonzentration ergibt sich bei dieser Simulation mit 156 ppb .

Die Tabelle 6.5 verdeutlicht einige der Unterschiede zwischen den vier Simulationen. Die maximalen Ozonkonzentrationen variieren zwischen 71 und 156 ppb . Die Anteile der biogenen an den gesamten VOC–Emissionen variieren zwischen 20 und 70% . Die VOC/ NO_x –Verhältnisse der anthropogenen Emissionen unterscheiden sich um bis zu einem Faktor 4 voneinander. Bei den Simulationen für den Berliner Großraum betragen die VOC/ NO_x –Verhältnisse der gesamten Emissionen ca. $1,5$, während diese bei den beiden anderen Simulationen Werte um $2,7$ haben.

Neben den Referenzsimulationen wurden für alle vier Fälle Szenarienrechnungen durchgeführt, bei denen die Startwerte und die Emissionen der anthropogenen VOC bzw. NO_x um 35% reduziert wurden. Für die Fälle FluMOB–Donnerstag und BERLIOZ

Tabelle 6.5: Maximale Ozonkonzentrationen ($O_{3,max}$) und verschiedene Verhältnisse der Emissionen der Simulationen FluMOB-Donnerstag, BERLIOZ-Referenz, Baden-Württemberg (B.-W.) und Po-Ebene. „*ant*“ steht für anthropogene, „*bio*“ für biogene und „*ges*“ für die gesamten Emissionen.

Simulation	$O_{3,max}$	$VOC_{ant}/NO_{x,ant}$	$VOC_{ges}/NO_{x,ges}$	VOC_{bio}/VOC_{ges}
FluMOB	86 <i>ppb</i>	0,7	1,5	0,6
BERLIOZ	71 <i>ppb</i>	0,6	1,6	0,7
B.-W.	111 <i>ppb</i>	1,5	2,6	0,4
Po-Ebene	156 <i>ppb</i>	2,5	2,8	0,2

wurden zusätzlich Szenarien mit um 35 % erhöhten VOC- bzw. NO_x -Startwerten und Emissionen durchgeführt. Bei diesen Rechnungen wird zwischen den Übergangswerten aus den Ozondifferenzen, die aus den Referenzläufen und den Reduktionsszenarien bestimmt werden und den Übergangswerten aus den zentrierten Ozondifferenzen (Gl. 5.8) unterschieden.

Die aus diesen Simulationen mit der in Kapitel 5.3.2 beschriebenen Methode ermittelten Übergangswerte von H_2O_2/HNO_3 variieren zwischen 0,18 und 0,22 (Tab. 6.6). Die Übergangswerte des Indikators H_2O_2/NO_z haben einen größeren Wertebereich von 0,07 bis 0,17. Für Peroxide/ HNO_3 ergeben sich Übergangswerte von 0,23 bis 0,36 und für O_3/NO_z eine große Variation zwischen 10,0 und 21,5. Der Wertebereich der Übergangswerte von NO_y ist am größten (5,5 bis 16,7 *ppb*).

Zusätzlich zu den Übergangswerten der KAMM/DRAIS Simulationen werden in der Tabelle 6.6 Werte anderer Autoren aufgeführt. Feldmann et al. (2001) haben mit dem EURAD Modell (Hass et al., 1995; Memmesheimer et al., 1997) die Bedingungen des 13. Mai 1998 für den nördlichen Teil der Po-Ebene, die Schweiz und die angrenzenden Gebiete durchgeführt. Die Bestimmung der Übergangswerte erfolgte auf die gleiche Art und Weise wie bei den KAMM/DRAIS Simulationen. Der Übergangswert von H_2O_2/HNO_3 beträgt 0,2. Die im weiteren aufgeführten Autoren haben andere Methoden zur Bestimmung der Übergangswerte verwendet. Joss et al. (2001) haben mit dem MetPhoMod-Modell Simulationen durchgeführt, die bezüglich Modellgebietsgröße, Simulationstag und Emissionen der KAMM/DRAIS-Simulation für die Po-Ebene entsprechen. Die Übergangswerte von H_2O_2/HNO_3 und O_3/NO_z sind etwas

Tabelle 6.6: Übergangswerte der Indikatoren von verschiedenen Simulationen und Werte aus der Literatur.

Simulation, Quelle	$H_2O_2/$ HNO_3	$H_2O_2/$ NO_z	Peroxide/ HNO_3	$O_3/$ NO_z	NO_y
FluMOB–Donnerstag	0,20	0,12	0,36	14,0	9,0
FluMOB, Reduktion	0,18	0,11	0,33	13,6	9,3
BERLIOZ–Referenz	0,22	0,17	0,32	21,5	5,5
BERLIOZ, Reduktion	0,18	0,14	0,23	19,3	6,3
Baden–Württemberg	0,22	0,14	0,35	12,9	10,8
Po–Ebene	0,18	0,07	0,27	10,0	16,7
Feldmann et al., 2001	0,20	–	–	–	–
Joss et al., 2001	0,20	–	–	15,0	12,0
Sillman et al., 1998	0,20-0,30	0,15-0,20	0,30-0,45	8,0-10,0	–
Andreani–Aksoyoglu und Keller, 1997	0,20-0,50	–	–	7,0-10,0	–

höher und die von NO_y etwas niedriger als die Übergangswerte der KAMM/DRAIS–Simulation. Sillman et al. (1998) erhalten aus ihren, im Kenntnisstand bereits beschriebenen Simulationsstudien Übergangswerte, die in der gleichen Größenordnung wie die der KAMM/DRAIS Simulationen liegen. Das „Urban Airshed Model“ (Morris und Myers, 1990) wurde von Andreani–Aksoyoglu und Keller (1997) verwendet, um die Bedingungen des 28. und 29. Juli 1993 für die Schweiz zu simulieren. Sie bestimmen die Übergangswerte nach Gleichung 5.1 und 5.2, bezeichnen die Regime jedoch als NO_x – und VOC–sensitiv. Der Wertebereich für H_2O_2/HNO_3 ist relativ groß (0,2 bis 0,5) und die Übergangswerte von O_3/NO_z liegen im Bereich von Sillman et al. (1998). Der große Wertebereich der Übergangswerte kommt hauptsächlich durch die Methode zur Bestimmung der Übergangswerte zustande.

Wie bei den Sensitivitätsstudien mit dem Boxmodell weisen die Übergangswerte des Indikators H_2O_2/HNO_3 die geringsten Sensitivitäten bezüglich Änderungen der Emissions– und Umgebungsbedingungen auf. H_2O_2/HNO_3 hat in erster Näherung einen konstanten Übergangswert von ungefähr 0,2. Der Übergangswert von Peroxide/ HNO_3 beträgt ca. 0,3 und reagiert etwas sensitiver. Die Übergangswerte der drei anderen Indikatoren schwanken über relativ große Wertebereiche.

6.4 Bedeutung der Universalität der Übergangswerte

Wie oben gezeigt wurde, reagieren die Übergangswerte der verschiedenen Indikatoren unterschiedlich sensitiv auf die Variationen verschiedener Parameter. Anhand der Sensitivitäten können die Indikatoren drei verschiedenen Typen zugeordnet werden. Die Zugehörigkeit eines Indikators zu einem Typ bestimmt die Verwendbarkeit des Indikators für praktische Anwendungen.

Bei dem ersten Indikatortyp (1a) hängt der Übergangswert deutlich von den Emissions- und Umgebungsbedingungen (Temperatur, Luftfeuchte, Konzentrationsniveau) ab, und der Übergangswert kann nicht aus Meßdaten ermittelt werden. In diesem Fall ist der Indikator nutzlos und kann nicht für die Separation der photochemischen Regime verwendet werden. Der zweite Typ (1b) zeigt auch deutliche Abhängigkeiten von den Emissions- und Umgebungsbedingungen. Verglichen mit Typ 1a kann der Übergangswert aus Meßdaten bestimmt werden. Dieser Indikatortyp ist eingeschränkt einsetzbar, da der Übergangswert nur für ein räumlich begrenztes Gebiet und einen von der Messung vorgegebenen Zeitraum gültig ist. Beim bevorzugtem Typ 2 reagiert der Übergangswert nur geringfügig sensitiv auf Änderungen der Emissions- und Umgebungsbedingungen. Ob die Sensitivität ausreichend klein ist, kann mit der Separation der Regime überprüft werden (Kap. 7).

Wenn der Übergangswert eines Indikators von den Emissions- und Umgebungsbedingungen abhängt, kann die Situation der Messung entscheidend sein, ob der Indikator dem Typ 1a oder 1b zugeordnet wird. Damit der Übergangswert bestimmt werden kann, müssen beide Regime durch die Meßdaten repräsentiert werden. Die von Luria et al. (1999) veröffentlichten Daten zeigen diesen Zusammenhang. Aus den Hub-schraubermessungen von O_3 und NO_y in der Abluftfahne eines Kraftwerks (bis 84 km stromab) kann ein Übergangswert nach Vogel et al. (1999) von 9–10 ppb für NO_y ermittelt werden. Die weiter stromab (105 und 116 km) gemessenen Daten ermöglichen keine Bestimmung eines Übergangswerts.

Die in den vorangegangenen Unterkapiteln beschriebenen Ergebnisse zusammenfassend, kann man die Indikatoren H_2O_2/HNO_3 und Peroxide/ $[HNO_3]$ als Typ 2 Indikatoren bezeichnen. Die drei anderen Indikatoren weisen so große Sensitivitäten auf, daß diese dem Typ 1 zugeordnet werden müssen.

7 Separation der photochemischen Regime

In diesem Kapitel werden die räumlichen Verteilungen der photochemischen Regime bestimmt. Da die Übergangswerte der dreidimensionalen Simulationen aus teilweise stark streuenden Punktwolken durch Mittelung ermittelt wurden, sollen im folgenden anhand einer vom Indikatoransatz unabhängigen Methode die Regime separiert werden. In einem zweiten Schritt wird untersucht, wie gut die Separation mittels der Indikatormethode funktioniert. Anschließend werden die Einflüsse der Sensitivitäten der Übergangswerte auf die Separation untersucht und so ermittelt, welche Indikatoren Übergangswerte haben, die in erster Näherung als universell bezeichnet werden können. Zum Abschluß werden die Verteilungen der VOC- und NO_x -sensitiven Gebiete der verschiedenen Simulationen miteinander verglichen und qualitative Aussagen bezüglich der Ursachen für die Unterschiede getroffen.

7.1 Separation ohne Indikatoren

Die VOC- und NO_x -sensitiven Gebiete können aus den Ergebnissen von Modellsimulationen abgeleitet werden, ohne dafür die Indikatoren zu verwenden. Man benötigt dazu die Ozonkonzentrationen eines Referenzlaufs und von Emissionsszenarien. Aus diesen kann man zentrierte Differenzen der Ozonkonzentration berechnen (Gl. 5.8). Die Differenzen der NO_x -Szenarien ($\Delta O_{3,NO_x}$) und der VOC-Szenarien ($\Delta O_{3,VOC}$) werden im Sinne der Definition von Sillman (1995b) (Gl. 5.5 bis 5.7) für die Separation verwendet:

$$\begin{aligned}
 Y &= \Delta O_{3,NO_x} - \Delta O_{3,VOC}, & (7.1) \\
 \text{für } Y > 0 & : NO_x\text{-sensitiv}, \\
 \text{für } Y = 0 & : \text{Übergangsbereich}, \\
 \text{für } Y < 0 & : VOC\text{-sensitiv}.
 \end{aligned}$$

Für jeden Gitterpunkt wird Y berechnet und die Einteilung in VOC- oder NO_x -sensitive Regime vorgenommen. Die so separierten Gebiete stellen die korrekte Einteilung dar. Diese muß möglichst gut von einer Separation mit den Indikatoren wiedergegeben werden, damit diese brauchbar sind. Ein Beispiel der Einteilung mittels Modelldaten ohne Indikatoren ist in Abbildung 7.1 für die BERLIOZ Simulationen dargestellt. Der größte Teil des Modellgebiets (80 %) wird dem NO_x -sensitiven Regime zugeordnet. Die Abluftfahnen von Dessau, Berlin und von zwei Einzelquellen

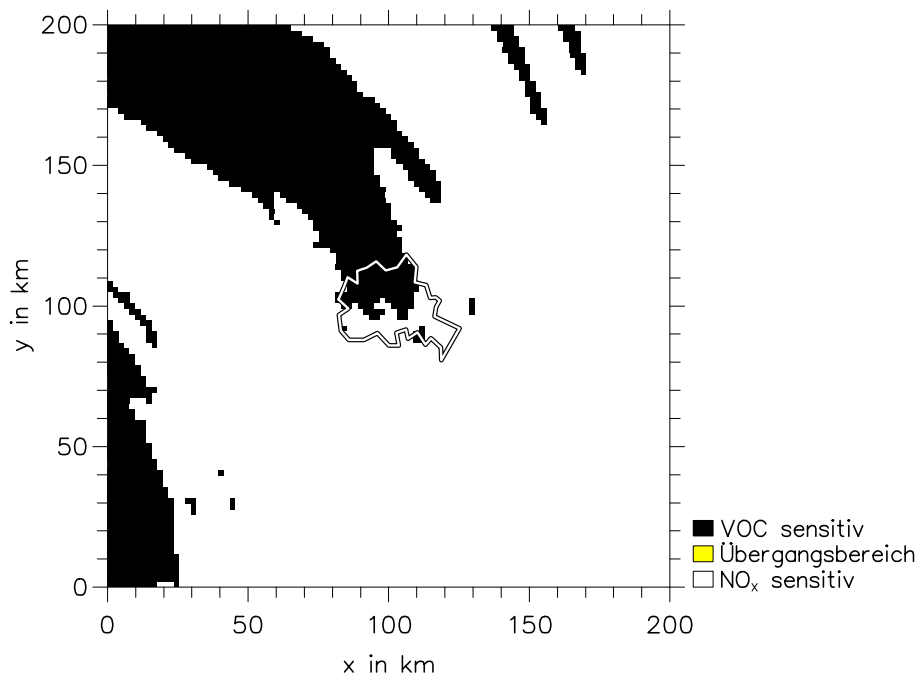


Abbildung 7.1: Horizontale Verteilung der Gebiete im NO_x - bzw. VOC-sensitivem Regime, ermittelt aus den zentrierten Ozondifferenzen der Simulationen für BERLIOZ, 13:00 UTC in einer Höhe von 16 m über Grund.

im Nordosten des Gebiets werden als VOC-sensitiv bestimmt. Der Übergangsbereich ($Y = 0$) tritt nicht auf.

7.2 Separation mit Indikatoren

Die Separation der photochemischen Regime ist das der Indikatormethode zugrunde liegende Ziel. Im vorangegangenen Unterkapitel sind die Regime ohne die Indikatoren separiert worden. Hier sollen die Regime unter Verwendung der Indikatoren separiert werden. Die Separation mit den Indikatoren muß dabei die Separation aus den Emissionsszenarien möglichst gut wiedergeben. Dabei ist es zunächst unerheblich, ob die Übergangswerte der Indikatoren besonders sensitiv auf Änderungen der Emissions- und Umgebungsbedingungen reagieren oder in erster Näherung als konstant zu bezeichnen sind. Es geht hier darum aufzuzeigen, mit welchen Indikatoren die Regime richtig separiert werden können.

Ein qualitativer Vergleich zwischen der Separation mit dem Indikator H_2O_2/HNO_3

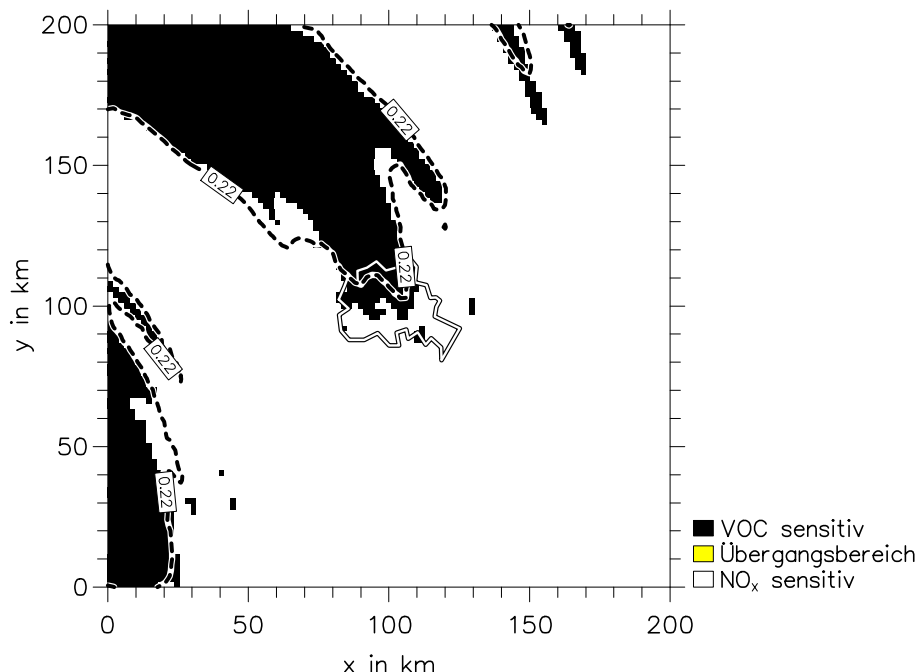


Abbildung 7.2: Horizontale Verteilung der Gebiete im NO_x - bzw. VOC-sensitivem Regime (Abb. 7.1) mit der Isolinie für $H_2O_2/HNO_3=0,22$ der Simulation BERLIOZ-Referenz für 13:00 UTC in einer Höhe von 16 m über Grund.

und der Separation mit den Ozondifferenzen der BERLIOZ Simulationen ist in Abbildung 7.2 dargestellt. Die Isolinie des Übergangswerts der H_2O_2/HNO_3 -Werte der Simulation BERLIOZ-Referenz umrandet die als VOC-sensitiv bestimmten Bereiche gut. Es treten nur kleine Bereiche auf, in denen zwischen der Isolinie und dem schwarzen Bereich noch weiße Gitterpunkte sind. Genauso gibt es nur wenige schwarze Gitterpunkte außerhalb der Isolinie des Übergangswerts. An diesen Stellen stimmen die Separationen der beiden Methoden nicht überein. Das bedeutet, daß mit der Indikatormethode an diesen Stellen das falsche photochemische Regime angegeben wird.

Die Aussage, wie gut ein Indikator die Regime separiert, soll mit einer quantitativen Methode getroffen werden. Bei dieser wird für die Werte jedes Gitterpunkts überprüft, ob die Einteilung in NO_x - bzw. VOC-sensitiven Bereich mittels Indikator dasselbe Ergebnis liefert, wie die Einteilung über die Ozonänderungen Y . Die letztere Einteilungsmethode wird als die richtige angenommen. Das Ergebnis ist eine Trefferquote.

Als Treffer wird gewertet, wenn eine der folgende Beziehungen erfüllt ist:

$$\left. \begin{array}{l} Y > 0 \quad \text{und} \quad c_i > Tp_i \\ Y = 0 \quad \text{und} \quad c_i = Tp_i \\ Y < 0 \quad \text{und} \quad c_i < Tp_i \end{array} \right\} \text{Treffer.} \quad (7.2)$$

Dabei entspricht c_i dem Wert des Indikators i und Tp_i ist der Übergangswert dieses Indikators. Alle anderen möglichen Kombinationen werden als Nicht-Treffer gewertet. Für den Indikator NO_y müssen die Ungleichheitszeichen zwischen c_i und Tp_i umgedreht werden:

$$\left. \begin{array}{l} Y > 0 \quad \text{und} \quad c_{NO_y} < Tp_{NO_y} \\ Y = 0 \quad \text{und} \quad c_{NO_y} = Tp_{NO_y} \\ Y < 0 \quad \text{und} \quad c_{NO_y} > Tp_{NO_y} \end{array} \right\} \text{Treffer.} \quad (7.3)$$

Die Beziehungen 7.2 bzw. 7.3 werden auf die Werte aller Gitterpunkte angewendet und so die Anzahl der Treffer bestimmt. Die Trefferquote Q_T berechnet sich als Quotient aus der Anzahl der Treffer N_T und der Anzahl der Gitterpunkte N_{Gp} :

$$Q_T = \frac{N_T}{N_{Gp}}. \quad (7.4)$$

Die Trefferquoten wurden für die Simulationen für FluMOB, BERLIOZ, Baden-Württemberg und die Po-Ebene für jeden Indikator berechnet. Die eingesetzten Übergangswerte entsprechen denen der jeweiligen Simulation (Tab. 6.6). Im weiteren wird eine Separation mit der Indikatormethode als erfolgreich bezeichnet, wenn die Trefferquote über 90 % beträgt. Die Indikatoren H_2O_2/HNO_3 , H_2O_2/NO_z , Peroxide/ HNO_3 und O_3/NO_z haben alle Trefferquoten über 90 % (Tab. 7.1). Die beste Übereinstimmung bei der Separation weisen die Indikatoren H_2O_2/HNO_3 und Peroxide/ HNO_3 auf. Die niedrigsten Trefferquoten betragen bei diesen 94,3 bzw. 94,2 %. H_2O_2/NO_z und O_3/NO_z erreichen die gewünschte minimale Trefferquote von 90 % nur knapp. Als einziger Indikator weist NO_y Trefferquoten unter 90 % auf. Zusammen mit der starken Sensitivität der Übergangswerte von NO_y von den Emissions- und Umgebungsbedingungen legt dieses Ergebnis nahe, daß NO_y nicht als Indikator verwendet werden sollte. Mit den Verhältnissen H_2O_2/HNO_3 und Peroxide/ HNO_3 kann man dagegen die Regime sehr gut separieren, wenn die für die Simulation gültigen Übergangswerte eingesetzt werden (Tab. 7.1).

Die Güte der Separation mit den Indikatoren variiert zwischen den einzelnen Simulationen. Die Trefferquoten aller Indikatoren der Simulation FluMOB-Donnerstag sind höher als 95 % und bei der Simulation für Baden-Württemberg niedriger als 95 %

Tabelle 7.1: Die Trefferquoten (Q_T) der Indikatoren für die Simulationen FluMOB–Donnerstag, BERLIOZ–Referenz, Baden–Württemberg (B.–W.) und Po–Ebene und die dazugehörigen Übergangswerte (T_p), 13:00 UTC in einer Höhe von 16 bzw. 20 m über Grund.

Indikator	FluMOB		BERLIOZ		B.–W.		Po–Ebene	
	T_p	Q_T	T_p	Q_T	T_p	Q_T	T_p	Q_T
H_2O_2/HNO_3	0,20	97,6 %	0,22	96,0 %	0,22	94,3 %	0,18	95,4 %
H_2O_2/NO_z	0,12	96,2 %	0,17	94,7 %	0,14	91,2 %	0,07	93,8 %
Peroxide/ HNO_3	0,36	97,7 %	0,32	96,4 %	0,35	94,2 %	0,27	96,6 %
O_3/NO_z	14,0	97,9 %	21,5	95,4 %	12,9	90,5 %	10,0	94,0 %
NO_y	9,0	95,5 %	5,5	87,9 %	10,8	87,8 %	16,7	93,7 %

(Tab. 7.1). Einige Ursachen für die unterschiedlichen Niveaus der Trefferquoten bei den einzelnen Simulationen werden in Kapitel 7.4 beschrieben.

7.3 Einflüsse der Sensitivitäten der Übergangswerte auf die Separation

Im vorangegangenen Unterkapitel wurde gezeigt, daß die Indikatoren mit Ausnahme von NO_y erfolgreich für die Separation der photochemischen Regime verwendet werden können. Dort wurden dabei die exakten Übergangswerte der jeweiligen Simulationen für die Separation verwendet. In Kapitel 6 wurde gezeigt, daß die Übergangswerte der Indikatoren keine Konstanten sind, sondern abhängig vom Indikator mehr oder weniger sensitiv auf Änderungen der Emissions– und Umgebungsbedingungen reagieren. Hier wird untersucht, wie stark die Variation der Übergangswerte die Güte der Separation beeinflußt. Es wird gezeigt, welche Indikatoren Übergangswerte haben, die trotz einer gewissen Abhängigkeit von den verschiedenen Einflußgrößen als universell bezeichnet werden können.

Als erstes werden für die einzelnen Indikatoren die höchsten und niedrigsten Übergangswerte aus den Simulationen mit KAMM/DRAIS bestimmt (Tab. 6.6). Diese Übergangswerte wurden alle mit der gleichen Methode bestimmt und werden von den Werten aus der Literatur bestätigt. Mit den maximalen und minimalen Übergangswerten werden für die Simulationen FluMOB–Donnerstag, BERLIOZ–Referenz, Baden–Württemberg und Po–Ebene die Trefferquoten (Gl. 7.2) berechnet. Die Tabelle 7.2 zeigt für jeden

Tabelle 7.2: Trefferquoten der Indikatoren für die höchsten (Max.) und niedrigsten (Min.) ermittelten Übergangswerte (T_p) der Simulationen FluMOB–Donnerstag, BERLIOZ–Referenz, Baden–Württemberg (B.–W.) und Po–Ebene, 13:00 UTC in einer Höhe von 16 bzw. 20 m über Grund.

Indikator	T_p	FluMOB	BERLIOZ	B.–W.	Po–Ebene
H_2O_2/HNO_3	Min.: 0,18	98,2 %	95,8 %	89,0 %	95,4 %
	Max.: 0,22	96,6 %	96,0 %	94,3 %	88,8 %
H_2O_2/NO_z	Min.: 0,07	95,3 %	84,1 %	76,1 %	93,8 %
	Max.: 0,17	86,6 %	94,7 %	76,4 %	21,7 %
Peroxide/ HNO_3	Min.: 0,23	95,6 %	91,6 %	84,9 %	95,4 %
	Max.: 0,36	97,7 %	94,1 %	94,0 %	89,3 %
O_3/NO_z	Min.: 10,0	90,1 %	79,7 %	79,9 %	94,0 %
	Max.: 21,5	12,6 %	95,4 %	29,0 %	15,3 %
NO_y	Min.: 5,5	69,6 %	87,9 %	32,2 %	19,0 %
	Max.: 16,7	90,1 %	79,8 %	79,6 %	93,7 %

Indikator in der oberen Zeile die Trefferquoten für die minimalen und in der unteren Zeile die Trefferquoten für die maximalen Übergangswerte. Die Übergangswerte von H_2O_2/HNO_3 schwanken beispielsweise zwischen 0,18 und 0,22. Die dazugehörigen Trefferquoten haben Werte von 88,8 bis 98,2 %. Obwohl der Übergangswert von H_2O_2/HNO_3 um ± 10 % um 0,2 herum schwankt, liegen die Trefferquoten bei 90 % oder deutlich darüber. Die Sensitivität des Übergangswerts beeinflusst die Qualität der Separation bei diesem Indikator nur geringfügig. Die Ergebnisse von Peroxide/ HNO_3 sind ähnlich gut. Die niedrigste Trefferquote liegt bei 84,9 %, obwohl die Übergangswerte um ± 22 % variieren. Bei den drei anderen Indikatoren liegen einige Trefferquoten deutlich unter 90 % mit Minimas von 21,7 % bei H_2O_2/NO_z , 12,6 % bei O_3/NO_z und 19 % bei NO_y .

Die Abbildung 7.3 stellt die Werte von Tabelle 7.2 graphisch dar. Es wird deutlich, daß nur die Indikatoren H_2O_2/HNO_3 und Peroxide/ HNO_3 keine Trefferquoten unter 85 % haben. Die Übergangswerte dieser Indikatoren können in erster Näherung als universell bezeichnet werden. Bei den anderen Indikatoren ist offensichtlich, daß der Wertebereich, über den die Übergangswerte variieren, zu groß ist, da die Separation der Regime in mehreren Fällen nicht erfolgreich ist. Für H_2O_2/HNO_3 wird ein Übergangswert von

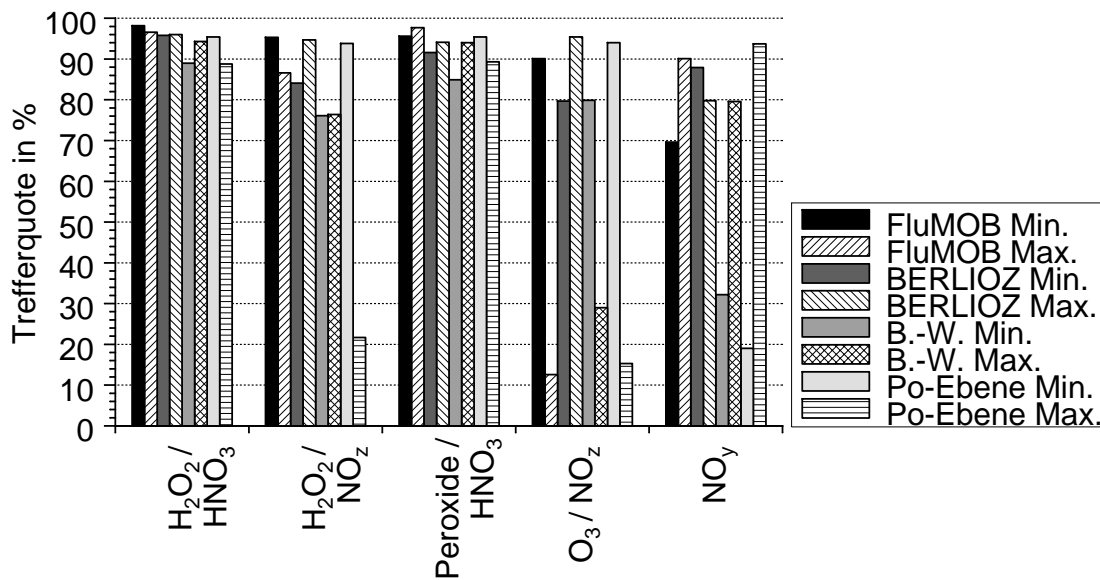


Abbildung 7.3: Trefferquoten der Indikatoren für die höchsten (Max.) und niedrigsten (Min.) ermittelten Übergangswerte der Simulationen FluMOB–Donnerstag, BERLIOZ–Referenz, Baden–Württemberg (B.–W.) und Po–Ebene, 13:00 UTC in einer Höhe von 16 bzw. 20 *m* über Grund.

0,2 und für Peroxide/*HNO*₃ ein Übergangswert von 0,3 vorgeschlagen.

7.4 Die räumliche Verteilung der photochemischen Regime

Neben den Unterschieden in den Trefferquoten der einzelnen Indikatoren fällt auf, daß bei den Simulationen die Niveaus der Trefferquoten variieren. Die FluMOB Simulation weist die höchsten und die Simulation für Baden–Württemberg die niedrigsten Trefferquoten auf (Tab. 7.1). Die Qualität der Separation der Regime mit der Indikatormethode scheint nicht nur von dem gewählten Indikator, sondern auch von der Verteilung der Emissionsquellen und der Komplexität der meteorologischen Bedingungen abzuhängen. Die südöstliche Strömung beim FluMOB–Fall zeigt aufgrund der relativ homogenen Topographie nur geringe Änderungen in der Horizontalen (Abb. 4.5). Außerdem liegen die stärksten Emissionsquellen bei FluMOB hintereinander, parallel zur Strömung (Abb. 4.3). Die Abluftfahne des Braunkohlekraftwerks Jänschwalde nordöstlich von Cottbus vermischt sich stromab mit der Abluftfahne von Berlin (Abb. 4.7). Eine zweite Fahne beginnt bei Cottbus, wird durch die Emissionen eines Industriegebiets nordwestlich von Cottbus verstärkt und erhält weiter stromab zusätzlich die Emissionen von Potsdam und dem großen Autobahnkreuz, das sich dort befindet. Im Fall der

Baden–Württemberg Simulation sind die Emissionen homogener verteilt (Pregger et al., 1999). Zusätzlich beeinflusst die komplexe Topographie die Windverhältnisse in der planetarischen Grenzschicht stark. Es findet eine Kanalisierung der Strömung in den größeren Tälern wie dem Rheintal statt, und es entwickeln sich Hangwindzirkulationen an den Hängen der Vogesen und des Schwarzwalds. Die Strömungs– und Emissionsbedingungen bewirken bei FluMOB große Gradienten der Indikatoren an den Rändern der Abluftfahnen (Abb. 7.4). Für Baden–Württemberg sind diese Gradienten kleiner und die Güte der Separation mit den Indikatoren hängt daher etwas stärker von der Variabilität der Übergangswerte ab.

Die in der Abbildung 7.4 dargestellten Ergebnisse der horizontalen Verteilungen von H_2O_2/HNO_3 und den NO_x – und VOC–sensitiven Gebieten zeigen deutlich, daß bei allen vier Simulationen der Übergangswert von 0,2 für H_2O_2/HNO_3 die Separation gut wiedergibt.

Die Ergebnisse der Simulationen FluMOB–Donnerstag und BERLIOZ–Referenz werden im weiteren miteinander verglichen. Das Modellgebiet ist bei beiden Simulationen identisch, und die horizontale Verteilung der Quellen ist ähnlich. Bei BERLIOZ sind einige Einzelquellen, die bei FluMOB sehr hohe Emissionen haben, nicht mehr vorhanden oder die Quellstärken sind deutlich niedriger. Beispielsweise sind die Emissionen des größten Braunkohlekraftwerks der ehemaligen DDR bei Jänschwalde, nordöstlich von Cottbus deutlich verringert. Es ergeben sich stromauf von Berlin bei BERLIOZ keine VOC–sensitiven Bereiche mehr (Abb. 7.4). Insgesamt sind die Emissionen bei BERLIOZ niedriger. Die Verhältnisse der über das Modellgebiet und den Simulationstag aufsummierten Emissionen von BERLIOZ zu FluMOB betragen für die anthropogenen NO_x –Emissionen 0,8 und für die anthropogenen VOC–Emissionen 0,7. Da die biogenen VOC–Emissionen bei BERLIOZ etwas höher sind (Tab. A.11) ergeben sich die Verhältnisse der gesamten Emissionen zu 0,8 für die Stickoxide und zu 0,9 für die VOC. Größer sind die Unterschiede bei den meteorologischen, insbesondere den Strömungsbedingungen. Bei FluMOB weist der Wind in der Grenzschicht nur eine geringe vertikale Scherung auf, während bei BERLIOZ der Wind in bodennähe aus südsüdöstlichen und oberhalb der Grenzschicht aus westlichen Richtungen weht. Auch die Windgeschwindigkeit nimmt bei BERLIOZ mit der Höhe von ca. 4 auf 15 m s^{-1} zu. Die stärksten Quellen stehen bei FluMOB hintereinander und bei BERLIOZ nebeneinander zur Strömung. Aus diesem Grund entwickeln sich bei FluMOB schmalere Abluftfahnen mit höheren Konzentrationen der Ozonvorläufer und bei BERLIOZ breitere Fahnen mit geringeren Konzentrationen. Die Entwicklung der konvektiven Grenzschicht, die entscheidend die

Verdünnung der Ozonvorläufer beeinflusst, läuft bei BERLIOZ langsamer ab als bei FluMOB. Die Grenzschicht ist beim BERLIOZ Fall um 13:00 UTC 1000 bis 1500 *m* und bei FluMOB 1300 bis 1900 *m* hoch. Aufgrund der geringeren Emissionen erwartet man bei BERLIOZ kleinere VOC-sensitive Bereiche als bei FluMOB. Die Simulationen ergeben jedoch für FluMOB einen VOC-sensitiven Anteil von 12 % und für BERLIOZ 20 %. Der Hauptgrund für den höheren VOC-sensitiven Anteil bei BERLIOZ ist die Lage der stärksten Emittenten zur Strömung und die langsamere und weniger hohe

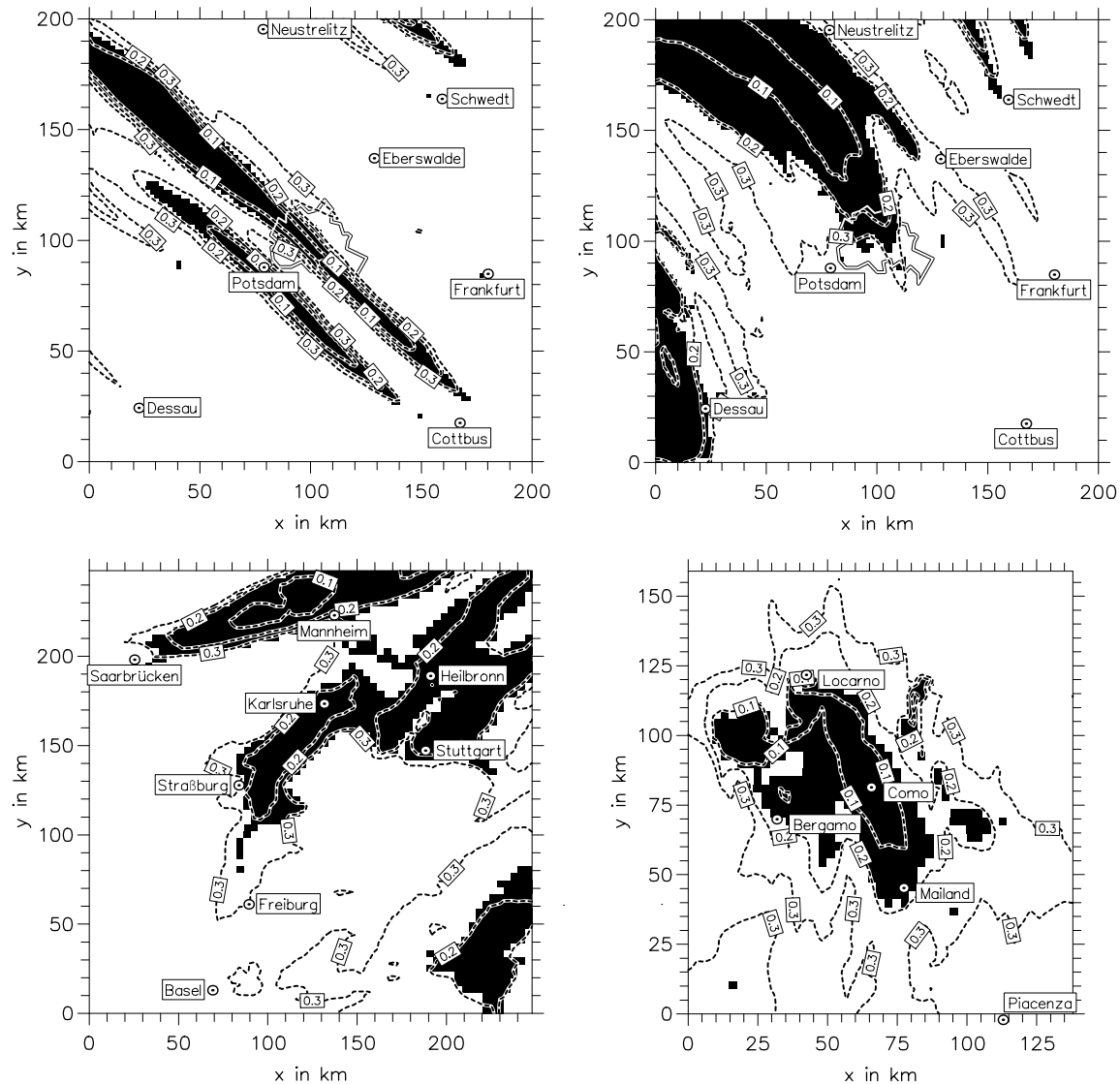


Abbildung 7.4: Horizontale Verteilung der NO_x - (weiß) bzw. VOC-sensitiven (schwarz) Gebiete mit den Isolinien für $H_2O_2/HNO_3=0,1; 0,2; 0,3$ für 13:00 UTC in einer Höhe von 16 bzw. 20 *m* über Grund der Simulationen FluMOB-Donnerstag (oben links), BERLIOZ-Referenz (oben rechts), Baden-Württemberg (unten links) und Po-Ebene (unten rechts).

Entwicklung der konvektiven Grenzschicht. Dieses Ergebnis macht deutlich, daß die Lage und die Größe der VOC-sensitiven Gebiete nicht nur von den Emissionen, sondern auch in hohem Maße von den meteorologischen Bedingungen abhängen.

Wenn man die räumlichen Verteilungen der NO_x und VOC-sensitiven Gebiete mit den Verteilungen der Emissionen vergleicht (Abb. 7.4, 4.3 und 4.12) erkennt man, daß die VOC-sensitiven Gebiete sich nur zu einem Teil dort befinden, wo die höchsten Emissionen auftreten. Der größere Teil der VOC-sensitiven Gebiete befindet sich entgegen der oft geäußerten Vorstellung stromab von den Hauptquellgebieten und nicht an den Hauptquellgebieten selbst.

Die maximalen Ozonkonzentrationen werden zum größten Teil im VOC-sensitiven Bereich erreicht (Abb. 7.5). Bei FluMOB liegt das Ozonmaximum (81 *ppb*) nordwestlich vom Potsdam mitten in der VOC-sensitiven Abluftfahne dieser Stadt. Gleichzeitig findet man im Zentrum der VOC-sensitiven Fahne auf der Leeseite von Berlin ein lokales Minimum mit Werten der Ozonkonzentration von unter 65 *ppb*. Bereiche mit hohen Ozonkonzentrationen (75 bis 80 *ppb*) liegen stromab von Berlin und Potsdam in VOC- und in NO_x -sensitiven Gebieten. Die Ergebnisse der BERLIOZ Simulation sind ähnlich uneinheitlich. Das Ozonmaximum liegt mit 68 *ppb* nordnordwestlich von Berlin in der großflächig VOC-sensitiven Abluftfahne des Berliner Ballungsraums. In diesem Gebiet kann man jedoch auch einen Schlauch mit verringerten Ozonwerten erkennen. Bei der Simulation für Baden-Württemberg liegt das Ozonmaximum auf der Leeseite (Nordosten) von Stuttgart und beträgt 110 *ppb*. Gebiete mit erhöhten Ozonkonzentrationen über 90 *ppb* treten sowohl in VOC- wie in NO_x -sensitiven Gegenden auf. Die Ergebnisse für die Po-Ebene zeigen diesen Sachverhalt nicht. Die Ozonkonzentration steigt zum VOC-sensitiven Bereich hin an und erreicht in dessen Zentrum das Maximum von 156 *ppb* (Abb. 7.5).

Da bei allen Simulationen die maximalen Ozonkonzentrationen zum größten Teil im VOC-sensitiven Bereich liegen, müßten bei diesen untersuchten Fällen die VOC-Emissionen reduziert werden, um die maximal auftretenden Ozonkonzentrationen zu reduzieren. Die Situation ist bezüglich der großräumig erhöhten Ozonwerte eine andere. In allen vier Fällen werden 75 % bis 88 % der Fläche als NO_x sensitiv bestimmt. Daher müßten die NO_x Emissionen reduziert werden, wenn in den größeren Teilen der Gebiete die erhöhten Ozonkonzentrationen abgesenkt werden sollen.

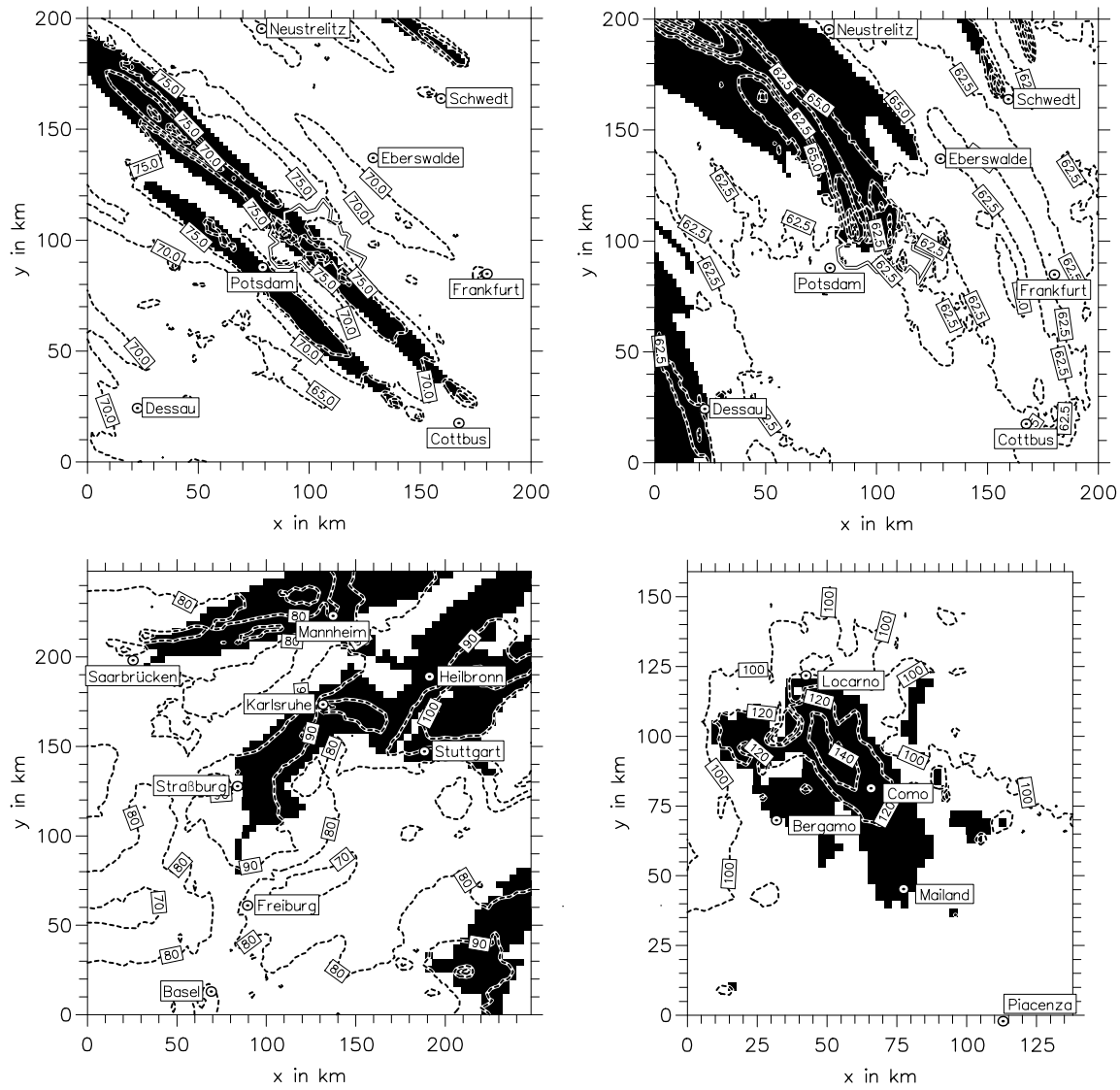


Abbildung 7.5: Horizontale Verteilung der NO_x - (weiß) bzw. VOC-sensitiven (schwarz) Gebiete und der Ozonkonzentration für 13:00 UTC in einer Höhe von 16 bzw. 20 m über Grund der Simulationen FluMOB-Donnerstag (oben links), BERLIOZ-Referenz (oben rechts), Baden-Württemberg (unten links) und Po-Ebene (unten rechts).

8 Schlußbetrachtungen

In diesem Kapitel werden die auf den vorangegangenen Seiten beschriebenen Ergebnisse zusammengefaßt und diskutiert. Daran schließen sich einige Schlußfolgerungen aus den Ergebnissen und ein Ausblick an.

8.1 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Indikatormethode weiterentwickelt und überprüft. Dazu wurden mit dem Gasphasenchemiemodell RADM2 Boxmodellsimulationen und für den Raum Berlin–Brandenburg dreidimensionale Simulationen mit KAMM/DRAIS durchgeführt. Die dreidimensionalen Simulationen geben dabei die Bedingungen jeweils eines Intensivmeßtags der Meßkampagnen FluMOB und BERLIOZ wieder. Mit den Daten dieser Feldexperimente erfolgte die Evaluierung der Simulationsergebnisse. Es wurden eindeutige Definitionen für die photochemischen Regime erstellt und verschiedene Methoden zur Bestimmung der Übergangswerte weiterentwickelt. Die Abhängigkeiten der Übergangswerte der einzelnen Indikatoren von verschiedenen Einflußgrößen konnten mit Sensitivitätsstudien ermittelt werden. Dazu wurden zum einen die Ergebnisse von Boxmodellsimulationen mit der systematischen Variation einzelner Parameter und die Ergebnisse von KAMM/DRAIS–Simulationen für drei verschiedene Regionen und vier verschiedene Situationen analysiert. Für die Überprüfung der Indikatormethode wurde eine quantitative Methode zur Bestimmung der Güte der Separation mit den Indikatoren entwickelt. Die Ergebnisse der Anwendung dieser Methode auf die Modelldaten zeigen, daß man mit einigen Indikatoren die Regime erfolgreich separieren kann und daß diese nahezu universelle Übergangswerte haben.

Die Ergebnisse der Simulation für den ersten FluMOB–Intensivmeßtag zeigen deutlich ausgeprägte, schmale Fahnen mit erhöhten Ozonkonzentrationen. Vergleiche von Meß– und Modelldaten ergeben insgesamt eine zufriedenstellende Übereinstimmung. Die Lufttemperaturen und die Grenzschichthöhe werden etwas zu niedrig simuliert, wohingegen die maximale Ozonkonzentration und die Zunahme der Ozonwerte von der Luv– zur Leeseite von Berlin vom Modell recht gut reproduziert werden.

Die meteorologischen Bedingungen des ersten BERLIOZ–Intensivmeßtags stellen durch die starke vertikale Scherung des Winds und der damit einhergehenden höhenabhängigen Warmluftadvektion hohe Anforderungen an die Modellierung. Der Vergleich von

Modellergebnissen mit Flugzeugdaten zeigt für die Temperatur und die Windrichtung sehr gute und für die Windgeschwindigkeit und die Ozonkonzentration gute Übereinstimmung. Die sehr breite Berliner Abluftfahne macht den Einfluß der vertikalen Windscherung auf die Ausbreitung von Luftbeimengungen deutlich.

In dieser Arbeit wurden verschiedene Einteilungen der photochemischen Regime und eindeutige Definitionen vorgestellt. Die im weiteren verwendete Definition nach Sillman (1995b) sagt aus, ob die Ozonkonzentration bei einer Reduktion der NO_x -Emissionen stärker vermindert wird als bei einer Reduktion der VOC-Emissionen oder ob der umgekehrte Fall eintritt. Eine direkte Messung der in dieser Definition auftretenden Terme (Gl. 5.5 bis 5.7) ist nicht möglich. Die von Milford et al. (1994) und von Sillman (1995b) vorgeschlagene Indikatormethode bietet die Möglichkeit, die Regime mittels gemessener Konzentrationen weniger Substanzen zu bestimmen. Dabei ist die Kenntnis der Übergangswerte der Indikatoren eine notwendige Voraussetzung. Die Übergangswerte der Indikatoren für die Trennung der NO_x - bzw. VOC-sensitiven Regime können nicht aus Meßdaten bestimmt werden. Es müssen Simulationsergebnisse verwendet werden. Bei der verwendeten Methode entspricht der Übergangswert dem Schnittpunkt der beiden gemittelten $\Delta[O_3]$ -Kurven. Um mit dieser Methode die Übergangswerte bestimmen zu können, muß der Faktor der Emissionsänderung bei den Szenariensimulationen relativ groß sein. Daher dürfen die Differentialquotienten $\partial[O_3]/\partial E_{NO_x}$ bzw. $\partial[O_3]/\partial E_{VOC}$ nicht wie bisher üblich mit nur einseitig bestimmten Differenzenquotienten approximiert werden. Als Neuerung gegenüber den in der Literatur beschriebenen Studien wurden in dieser Arbeit zentrierte Differenzen verwendet.

Die Bestimmung der Sensitivitäten der Übergangswerte wurde zur Überprüfung der Anwendbarkeit der Indikatormethode durchgeführt. Die Übergangswerte der einzelnen Indikatoren können unterschiedlich stark von verschiedenen Einflußgrößen, wie den meteorologischen Bedingungen oder dem Konzentrationsniveau verschiedener Substanzen, abhängen. Es ist auch nicht auszuschließen, daß unterschiedliche Beschreibungen der chemischen Umwandlungen in verschiedenen Chemiemodellen die Übergangswerte beeinflussen. Da die Übergangswerte nur mit Modellsimulationen bestimmt werden können, dürfen diese nur geringfügige Abhängigkeiten aufweisen. Die durchgeführten Sensitivitätsstudien mit dem Boxmodell und die Auswertungen von vier dreidimensionalen Simulationen zeigen, daß die Indikatoren H_2O_2/HNO_3 und Peroxide/ HNO_3 nahezu konstante Übergangswerte haben. Die Übergangswerte der Indikatoren H_2O_2/NO_z , O_3/NO_z und NO_y schwanken in einer Größenordnung von $\pm 50\%$. Der Übergangswert von H_2O_2/HNO_3 von ca. 0,2 wird von vier Literaturstel-

len und der von Peroxide/ HNO_3 von einer Literaturstelle bestätigt.

Die Kenntnis darüber, wie sensitiv die Übergangswerte auf Variationen der verschiedenen Einflußgrößen reagieren, reicht alleine nicht aus, um die Anwendbarkeit der Indikatormethode ausreichend zu begründen. Es muß zuvor gezeigt werden, daß mit den Indikatoren die Regime erfolgreich separiert werden können. Diese Überprüfung der Indikatormethode fand in dieser Arbeit mit Hilfe der räumlichen Separation der photochemischen Regime statt. Dazu wurde die korrekte Separation aus den Ozondifferenzen der dreidimensionalen Simulationen bestimmt und diese mit der Separation der Regime mittels der Indikatoren verglichen. Für diesen Vergleich wurde eine neue objektive und quantitative Methode entwickelt, bei der die Übereinstimmung der beiden Separationen in Form einer Trefferquote angegeben wird. Die Anwendung dieser Methode auf die Ergebnisse der vier KAMM/DRAIS-Simulationen, unter Verwendung der jeweils aus diesen Simulationen bestimmten Übergangswerte, ergeben für die Indikatoren H_2O_2/HNO_3 und Peroxide/ HNO_3 Trefferquoten von 94 bis 98 %, für H_2O_2/NO_z , O_3/NO_z und NO_y minimale Trefferquoten von 91,2 bzw. 90,5 bzw. 87,8 %.

Keiner der Indikatoren hat einen vollständig konstanten Übergangswert. In einem weiteren Schritt wurde deshalb untersucht, ob die Übergangswerte über einen Bereich schwanken, der so klein ist, daß die Separation der Regime mit den Indikatoren in jedem Fall erfolgreich ist. Nur in diesem Fall kann man den entsprechenden Indikatoren universelle Übergangswerte zuweisen, und nur diese Indikatoren können zur Bestimmung des herrschenden Regimes auf Meßdaten angewendet werden. Der erste Schritt dieser Untersuchung war die Bestimmung der maximalen und minimalen Übergangswerte. Beim zweiten Schritt wurden die Trefferquoten der Separationen unter Verwendung dieser Übergangswerte bestimmt. Für H_2O_2/HNO_3 ergibt sich als schlechtester Wert 88,8 % und für Peroxide/ HNO_3 84,9 %. Die anderen Indikatoren weisen einige Trefferquoten von deutlich unter 50 % auf. H_2O_2/NO_z , O_3/NO_z und NO_y haben daher keine universellen Übergangswerte und von der Anwendung dieser Indikatoren auf Meßdaten wird abgeraten. Für H_2O_2/HNO_3 wird 0,2 und für Peroxide/ HNO_3 0,3 als Übergangswert vorgeschlagen. Die Ergebnisse zeigen, daß die Übergangswerte dieser beiden Indikatoren nahezu konstant sind und daß die vorhandene geringe Variation der Übergangswerte die Qualität der Separation nur geringfügig beeinflusst.

Sowohl die quantitative Überprüfung der Separation mit den Indikatoren als auch die Untersuchungen zum Einfluß der Variabilität der Übergangswerte wurden erstmals in dieser Arbeit durchgeführt.

Abschließend wurde gezeigt, inwieweit Besonderheiten der meteorologischen Bedingungen und der Lage der Hauptquellgebiete der anthropogenen Emissionen die Verteilung der VOC- und NO_x -sensitiven Gebiete und die Güte der Separation beeinflussen. Die VOC- und NO_x -sensitiven Gebiete treten im regionalen Bereich nebeneinander auf. Wenn die Hauptquellgebiete parallel zum mittleren Wind liegen, bilden sich relativ schmale VOC-sensitive Gebiete stromab zu den Quellen aus. An den Rändern dieser VOC-sensitiven Abluftfahnen ergeben sich große horizontale Gradienten der Indikatorwerte. Dieser Effekt erhöht die Güte der Separation. Bei einer relativ homogenen horizontalen Verteilung der anthropogenen Emissionen und gleichzeitig komplexen Strömungsbedingungen, wie bei der Simulation für Baden-Württemberg, bilden sich weniger stark ausgeprägte VOC-sensitive Abluftfahnen und nur schwache horizontale Gradienten der Indikatorwerte. Dadurch verringert sich die Güte der Separation. Ein weiteres Ergebnis ist, daß sich VOC-sensitive Gebiete nicht unbedingt direkt an den Hauptquellgebieten sondern hauptsächlich stromab von diesen entwickeln. Der Vergleich der Simulationsergebnisse für FluMOB und BERLIOZ macht den Einfluß der meteorologischen Bedingungen auf die Verteilung der Regime deutlich. Obwohl beim FluMOB-Fall die anthropogenen Emissionen deutlich höher als bei BERLIOZ sind, bilden sich wegen des gescherten Winds und der niedrigeren Grenzschicht beim BERLIOZ-Fall größere VOC-sensitive Gebiete. Bei allen vier untersuchten Fällen liegt das Ozonmaximum im VOC-sensitiven Bereich. Bei den beiden Berlin-Brandenburg Simulationen liegt allerdings auch das Ozonminimum im VOC-sensitiven Bereich.

8.2 Schlußfolgerungen und Ausblick

Die Untersuchungen der Indikatormethode haben ergeben, daß die Indikatoren H_2O_2/HNO_3 und Peroxide/ HNO_3 mit den Übergangswerten 0,2 bzw. 0,3 erfolgreich zur Separation der photochemischen Regime verwendet werden können. Damit steht ein Konzept zur Verfügung, das die Separation der photochemischen Regime anhand von Meßdaten ermöglicht. Die Einteilung in das VOC- bzw. NO_x -sensitive Regime mit den Indikatoren sagt aus, ob die Ozonkonzentration am Meßort der Indikatoren stärker durch eine großräumige Reduktion der VOC- oder der NO_x -Emissionen verringert wird. Aus der lokalen Messung der Indikatoren kann nicht abgeleitet werden, wo exakt die Emissionen reduziert werden müssen. Es kann nur die pauschale Angabe stromauf oder großräumig getroffen werden. Die Indikatormethode ist eine integrale Methode. Alle die lokale Ozonkonzentration beeinflussenden Prozesse werden von den

Indikatorwerten implizit wiedergeben. Die Indikatormethode ist die einzige bekannte Methode, mit der die photochemischen Regime ausschließlich anhand von Meßdaten separiert werden können. Die Kenntnis der räumlichen und zeitlichen Verteilung der Regime ermöglicht die Ableitung von effektiven Emissionsminderungsmaßnahmen. Des weiteren hilft diese Kenntnis bei der Interpretation von Meßdaten. Die Sensitivitäten der photochemischen Umwandlungen sind in den beiden Regimen verschieden (Vogel et al., 1999) und die Annahme des falschen Regimes kann zu einer fehlerbehafteten Interpretation der Daten führen.

Als Ausblick soll eine Einsatzmöglichkeit der Indikatoren aufgeführt werden. Im Falle eines ausreichend dichten Meßnetzes von bevorzugt H_2O_2 und HNO_3 im Rahmen der operationellen Messungen der verschiedenen Umweltämter zusammen mit Ozon und weiteren Spurengasen, könnten die Meßdaten für die Ableitung von effektiven Emissionsminderungsmaßnahmen ausgewertet werden. Wenn beispielsweise das Ozonmaximum immer im VOC-sensitiven Regime auftritt und das Ziel die Verringerung der Ozonspitzenwerte ist, zeigt die Anwendung der Indikatormethode auf, daß die VOC-Emissionen reduziert werden sollten. Für den Fall, daß das Ziel die Reduktion des allgemein erhöhten Ozonniveaus ist, kann eine statistische Auswertung der O_3 - und H_2O_2/HNO_3 -Daten ergeben, ob die Photochemie für den längeren Zeitraum bzw. das größere Gebiet VOC- oder NO_x -sensitiv ist. Daraus ergibt sich die Aussage, welche der beiden wichtigsten Ozonvorläufersubstanzen bevorzugt reduziert werden sollten.

9 Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Bedeutung
a		Konstante der Koordinatentransformation
A_j	$\text{ppb}^{-1} \text{ s}^{-1}$	empirischer Koeffizient der bimolekularen Reaktion j
A_T	K	Abgastemperatur einer Einzelquelle
A_V	$\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$	Abgasvolumenstrom einer Einzelquelle
b		Konstante der Koordinatentransformation
c		Konstante der Koordinatentransformation
c_i	ppb	Konzentration als Volumenmischungsverhältnis einer Substanz i
c_p	$\text{J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck
dd	$^\circ$	Windrichtung
E_j	J mol^{-1}	molare Aktivierungsenergie der bimolekularen Reaktion j
f	s^{-1}	Coriolisparameter
\vec{g}	m s^{-2}	Vektor der Schwerkbeschleunigung
h	m	Höhe der Orographie
h	J s	Plancksche Konstante ($h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$)
h_Q	m	Quellüberhöhung
H	m	Höhe des Modellgebiets
I_A	$\text{m}^{-3} \text{ s}^{-1}$	aktinischer Fluß
j_i	s^{-1}	Photolysefrequenz einer Substanz i
J_j	s^{-1}	Photolysefrequenz der j -ten Photolysereaktion
k_i	verschiedene	Geschwindigkeitskoeffizient der chemischen Reaktionen i
K_h	$\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$	turbulenter Diffusionskoeffizient für Wärme
K_h^x	$\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$	turbulenter Diffusionskoeffizient für Wärme in horizontaler Richtung
K_h^z	$\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$	turbulenter Diffusionskoeffizient für Wärme in vertikaler Richtung
K_m	$\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$	turbulenter Diffusionskoeffizient für Impuls
K_m^x	$\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$	turbulenter Diffusionskoeffizient für Impuls in horizontaler Richtung
K_m^z	$\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$	turbulenter Diffusionskoeffizient für Impuls in vertikaler Richtung
M	MW	Wärmestrom einer Einzelquelle

Symbol	Einheit	Bedeutung
p	Pa	Luftdruck
p_0	Pa	Referenzdruck ($p_0 = 1000$ hPa)
P_i	ppb s ⁻¹	lokalzeitliche Änderung der Konzentration einer Substanz i aufgrund chemischer Umwandlungen
q_s	g kg ⁻¹ s ⁻¹	Divergenz von Phasenumwandlungen
q_T	J kg ⁻¹ s ⁻¹	Divergenz von Strahlungsflüssen und Phasenumwandlungen
Q_i	ppb s ⁻¹	lokalzeitliche Änderung der Konzentration einer Substanz i aufgrund von Emissionen
Q_T	%	Trefferquote
r_a	s m ⁻¹	aerodynamischer-Widerstand
r_b	s m ⁻¹	Oberflächengrenzschicht-Widerstand
r_c	s m ⁻¹	Oberflächen-Widerstand
R	J kg ⁻¹ K ⁻¹	individuelle Gaskonstante
R^*	J mol ⁻¹ K ⁻¹	universelle Gaskonstante ($R^* = 8,314$ J mol ⁻¹ K ⁻¹)
s	g kg ⁻¹	spezifische Feuchte
\vec{v}	m s ⁻¹	Windvektor
t	s	Zeit
T	K	Lufttemperatur
T_p		Übergangswert eines Indikators
u_g	m s ⁻¹	x-Komponente des geostrophischen Winds
u_i, u_j, u_k	m s ⁻¹	u_1, u_2, u_3 : Windkomponenten in kartesischen Koordinaten
\vec{v}	m s ⁻¹	Windvektor
v_d	m s ⁻¹	Depositionsgeschwindigkeit
v_g	m s ⁻¹	y-Komponente des geostrophischen Winds
\vec{v}_h	m s ⁻¹	Vektor des horizontalen Winds
x	m	kartesische Koordinate
x_i, x_j, x_k	m	x_1, x_2, x_3 : kartesische Raumkoordinaten
y	m	kartesische Koordinate
Y	ppb	absolute Differenz der Ozonkonzentration
z	m	kartesische Koordinate
δ_{ij}		Kronegger Symbol
η		Vertikalkoordinate im transformierten Koordinatensystem

Symbol	Einheit	Bedeutung
θ	K	potentielle Temperatur
θ_G	K	potentielle Temperatur des Grundzustands
θ_v	K	virtuell potentielle Temperatur
θ^*	K	mesoskalige Abweichung der potentiellen Temperatur vom Grundzustand
λ	m	Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung
ν	s ⁻¹	Frequenz der elektromagnetischen Strahlung
Π		Exnerfunktion
Π_G		Exnerfunktion des Grundzustands
Π^*		mesoskalige Abweichung der Exnerfunktion vom Grundzustand
Π_d^*		dynamischer Anteil der mesoskaligen Abweichung der Exnerfunktion vom Grundzustand
Π_t^*		thermischer Anteil der mesoskaligen Abweichung der Exnerfunktion vom Grundzustand
ρ	kg m ⁻³	Dichte der Luft
σ	m ²	Absorptionsquerschnitt
τ		optische Dicke
φ	°	geographische Breite
Φ		Quantenausbeute
$\vec{\Omega}$	s ⁻¹	Vektor der Winkelgeschwindigkeit der Erde
∇	m ⁻¹	Nablaoperator

10 Literatur

- Adrian, G.: Zur Dynamik des Windfelds über orographisch gegliedertem Gelände, Berichte des Deutschen Wetterdienstes, 188, pp 142, Offenbach am Main, 1994.
- Adrian, G., Fiedler, F.: Simulation of unstationary wind and temperature fields over complex terrain and comparison with observations, Beitr. Phys. Atmosph., 64, 27-48, 1991.
- Alicke B., Geyer A., Hofzumahaus A., Holland F., Konrad S., Pätz H. W., Schäfer J., Stutz J., Volz-Thomas A., Platt U.: OH formation by HONO photolysis during the BERLIOZ experiment., eingereicht bei J. Geophys. Res., 2000.
- Andreani-Aksoyoglu, S., Keller, J.: Indicator species for O_3 sensitivity relative to NO_x and VOC in Switzerland and their dependence on meteorology, Air Pollution Modelling, Monitoring and Management, edited by H. Power, T. Tirabassi and C. A. Brebbia, Computational Mechanics Publications, Southampton, 883-891, 1997.
- Arya, S. P.: Air pollution meteorology and dispersion, Oxford University Press, New York, 1999.
- Bär, M., Nester, K.: Parameterization of trace gas dry deposition velocities for a regional mesoscale model, Ann. Geophys., 10, 912-923, 1992.
- Becker, K. H.: The BERLIOZ Experiment, Goals and Achievements, eingereicht bei J. Atm. Chem., 2000.
- Becker, K. H., Schurath, U.: Der Einfluß von Stickstoffoxiden auf atmosphärische Oxidationsprozesse, Staub-Reinhaltung Luft 35, 156-161, 1975.
- Becker, K. H., Schurath, U., Georgii, H. W., Deimel, M.: Untersuchungen über Smogbildung, insbesondere über die Ausbildung von Oxidantien als Folge der Luftverunreinigung in der Bundesrepublik Deutschland, Forschungsbericht 79-10402502/03/04 für das Umweltbundesamt, 1979.
- Bojkov, R. D.: Surface ozone during the second half of the nineteenth century, J. Clim. Appl. Met., 25, 343-352, 1986.
- Buchholz, F.: Einsatz von festem Harnstoff als Reduktionsmittel für die NO_x -Minderung nach dem SCR-Verfahren, Dissertation an der Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe (TH), pp 124, 2000.

- California Air Resources Board, Research Division: „Status Report: Ozone modeling for the south coast air basin,“ Draft report presented October 22, to the Air Resources Board, p. 4, 1981.
- Cardelino, C. A., Chameides, W. L.: Natural hydrocarbons, urbanisation, and urban ozone. *J. Geophys. Res.*, 95, 13971-13979, 1990.
- Carter, W. P. L.: A detailed mechanism for the gas-phase atmospheric reactions of organic compounds, *Atm. Env.*, 24A, 481-518, 1990.
- Chameides, W. L., Cowling, E. B.: The state of the Southern Oxidants Study: Policy relevant findings in ozone pollution research 1988-1994, North Carolina State University, Raleigh, NC, SOS, 1995.
- Chang, J. S., Brost, R. A., Isaksen, I. S. A., Madronich, S., Middleton, P., Stockwell, W. R., Walcek, C. J.: A three-dimensional eulerian acid deposition model: Physical concepts and formulation, *J. Geophys. Res.*, 92, 14681-14700, 1987.
- Corsmeier, U., Kalthoff, N., Vogel, B., Hammer, M.-U., Fiedler, F., Kottmeier, Ch., Volz-Thomas, A., Konrad, S., Glaser, K., Neininger, B., Lehning, M., Jaeschke, W., Memmesheimer, M., Rappenglück, B., Jakobi, G.: Ozone and PAN formation inside and outside of the Berlin plume — Process analysis and numerical process simulation, in Druck, *J. Atm. Chem.*, 2000.
- Crutzen, P. J.: Tropospheric ozone: An overview. In: Tropospheric ozone regional and global scale interactions, edited by I. S. A. Isaksen, D. Reidel Publ. Comp., Dordrecht/Holland, 3-32, 1988.
- DeMore, W. B., Sander, S. P., Molina, M. J., Golden, D. M., Hampson, R. F., Kurlyo, M. J., Howard, C. J., Ravishankar, A. R.: Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling, Evaluation Number 8, National Aeronautics and Space Administration, Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, Pasadena, CA, 1988.
- Deutscher Wetterdienst: Europäischer Wetterbericht, Aerologische Wettermeldungen vom 22. Juli und 23. Juli 1994, Amtsblatt des Deutschen Wetterdienstes, Offenbach am Main, 1994.
- Dierkesmann, R., Sandermann, H.: Wirkung von Ozon auf Menschen und Pflanzen, *Promet* 26, Heft 3/4, Photosmog I, Deutscher Wetterdienst, Offenbach am Main, 2000.

- Dodge, M. C.: Combined use of modeling techniques and smog chamber data to derive ozone-precursor relationships, In: Proceedings of the international conference on photochemical oxidant pollution and its control, Vol. II, edited by B. Dimitriades, EPA-600/3-77-001b, 881-889, 1977.
- Dodge, M. C.: Chemical oxidant mechanisms for air quality modeling: critical review, *Atm. Env.*, 34, 2103-2130, 2000.
- Dommen, J., Prévôt, A. S. H., Hering, A. M., Staffelbach, T., Kok, G. L., Schillawski, R. D.: Photochemical production and aging of an urban air mass, *J. Geophys. Res.*, 104, 5493-5506, 1999.
- Dorwarth, G.: Numerische Berechnung des Druckwiderstands typischer Geländeformen, *Wissenschaftliche Berichte des Instituts für Meteorologie und Klimaforschung der Universität Karlsruhe (TH)*, Nr. 6, pp 152, 1986.
- Ebel, A.: Entwicklung und Stand des EURAD-Vorhabens, *Mitteilungen aus dem Institut für Geophysik und Meteorologie der Universität zu Köln*, Heft 61, 1989.
- Emmons et al.: Climatologies of NO_x and NO_y : A comparison of data and models, *Atm. Env.*, 31, 1851-1904, 1997.
- Feldmann, H., Memmesheimer, M., Wotawa, G., Kromp-Kolb, H., Ebel, A., Kerschgens, M.: Ozone budgets for the Alps and the Alpine foreland, simulation of transport, transformation and sensitivity, In: Proceedings of EUROTRAC Symposium 2000, edited by P. M. Midgley et al., Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, in Druck, 2001.
- Fiedler, F.: Turbulenter Spannungs- und Deformationstensor in der Prandtl-Schicht, *Beitr. Phys. Atmosph.*, 48, 290-300, 1975.
- Fiedler, F.: Atmospheric circulation, In: Chemistry of the Unpolluted and Polluted Troposphere, pp 119-154, Reidel Publ. Comp., Dordrecht/Holland, 119-154, 1982.
- Fiedler, F.: Atmospheric Transport of air pollutants in the mesoscale over hilly terrain: A review of the TULLA-Experiment, In: Regional and long-range transport of air pollution: Lectures of a course, edited by S. Sandroni, pp 337-353, Elsevier Science Publ. B. V., Amsterdam, 1987.
- Fiedler, F.: TRACT Operational Plan, Institut für Meteorologie und Klimaforschung, Universität Karlsruhe (TH) / Forschungszentrum Karlsruhe, pp 66, 1992.
- Fiedler, F.: Development of meteorological computer models, *Interdisciplinary Science Reviews*, 18, No. 3, 192-198, 1993.

- Fiedler, F.: Entstehung von bodennahem Ozon und Auftreten von Sommersmog, In: Warnsignal Klima, Herausgeber J. L. Lozán, H. Graßl, P. Hupfer, Wissenschaftliche Auswertungen, 138-143, Hamburg, 1998.
- Fiedler, F., Borrell, P.: Overview of TRACT, In: Transport and Chemical Transformation of Pollutants in the Troposphere, Vol. 9, Exchange and Transport of Air Pollutants over Complex Terrain and the Sea, edited by S. Larsen, F. Fiedler and P. Borrell, Springer Verlag, 223-268, Berlin, 2000.
- Fiedler, F., Bischoff-Gauß, I., Kalthoff, N., Adrian, G.: Modeling of the transport and diffusion of a tracer in the Freiburg-Schauinsland area, *J. Geophys. Res.*, 105, 1599-1610, 2000.
- Finlayson-Pitts, B. J., Pitts, J. N.: Atmospheric chemistry: Fundamentals and experimental techniques, Wiley, New-York, pp 1098, 1986.
- Förstner, J.: Berechnung der biogenen NO-Emissionen für das Gebiet von Baden-Württemberg. Seminararbeit am Institut für Meteorologie und Klimaforschung der Universität Karlsruhe (TH) / Forschungszentrum Karlsruhe, 1996.
- Gear, C. W.: Numerical value problems in ordinary differential equations, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1971.
- Gery, M. W., Whitten, G. Z., Killus, J. P., Dodge, M. C.: A photochemical kinetics mechanism for urban and regional scale computer modeling, *J. Geophys. Res.*, 94, 12925-12956, 1989.
- Grabe, F.: Die Auswirkungen geänderter Emissionsverhältnisse an Wochenenden auf die Ozonverteilung: Beobachtungen und numerische Simulationen. Diplomarbeit am Institut für Meteorologie und Klimaforschung der Universität Karlsruhe (TH) / Forschungszentrum Karlsruhe, 1995.
- Guenther, A. B., Zimmerman, P. R., Harley, P. C., Monson, R. K., Fall, R.: Isoprene and monoterpene emission rate variability: Model evaluations and sensitivity analyses, *J. Geophys. Res.*, 98, 12609-12617, 1993.
- Guenther, A., Geron, C., Pierce, T., Lamb, B., Harley, P., Fall, R.: Natural emissions of non-methane volatile organic compounds, carbon monoxide, and oxides from nitrogen from North America, *Atm. Env.*, 34, 2205-2230, 2000.
- Haagen-Smit, A. J.: Chemistry and physiology of Los Angeles smog, *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 44, No. 6, 1342-1346, 1952.

- Haagen-Smit, A. J., Fox, M. M.: Photochemical ozone formation with hydrocarbons and automobile exhaust, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, 4, 105-109, 1954.
- Hammer, M.-U.: Numerische Simulationen zum Einfluß lang- und kurzfristiger Änderungen der Witterungs- und Emissionsverhältnisse auf das troposphärische Ozon, Diplomarbeit am Institut für Meteorologie und Klimaforschung der Universität Karlsruhe (TH) / Forschungszentrum Karlsruhe, pp 87, 1997.
- Hammer, M.-U., Vogel, B., Fiedler, F.: The influence of boundary layer rolls induced by the city of Berlin on the distribution of photo-oxidants, In: *Proceedings of EUROTRAC Symposium'98*, Vol. 2, edited by P. M. Borrell and P. Borrell, WITPress, Boston, Southampton, 782-786, 1999.
- Hammer, M.-U., Vogel, B., Fiedler, F., Pätz, H.-W., Volz-Thomas, A., Großmann, D., Moortgat, G. K.: Measured indicators during the BERLIOZ-campaign — NO_x versus VOC sensitive photochemistry, In: *Proceedings of EUROTRAC Symposium 2000*, edited by P. M. Midgley et al., Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, in Druck, 2001a.
- Hammer, M.-U., Vogel, B., Vogel, H.: Findings on H_2O_2/HNO_3 as an indicator for ozone sensitivity in Baden-Württemberg, Berlin-Brandenburg and the Po-valley based on numerical simulations, eingereicht bei *J. Geophys. Res.*, 2001b.
- Hass, H.: Description of the EURAD chemistry-transport-model version2 (CTM2), Mitteilungen aus dem Institut für Geophysik und Meteorologie der Universität zu Köln, 1991.
- Hass, H., Jakobs, H. J., Memmesheimer, M.: Analysis of a regional model (EURAD) near surface gas concentration predictions using observations from networks, *Meteorol. Atmos. Phys.*, 57, 173-201, 1995.
- Herrmann, G.: Christian Friedrich Schönbein, der Entdecker des Ozons, *Zeitschrift für Meteorologie*, Band 32, Heft 4, 199-204, 1982.
- Hugelmann, C. P.: Differenzenverfahren zur Behandlung der Advektion, *Wissenschaftliche Berichte des Instituts für Meteorologie und Klimaforschung der Universität Karlsruhe (TH)*, Nr. 8, pp 74, 1988.
- Jacob, D. J., Horowitz, L. W., Munger, J. W., Heikes, B. G., Dickerson, R. R., Artz, R. S., Keene, W. C.: Seasonal transition from NO_x - to hydrocarbon-limited conditions for ozone production over the eastern United States in September, *J. Geophys. Res.*, 100, 9315-9324, 1995.

- Joss, U., Sander, J., Perego, S.: Patterns of the indicator species simulated with MetPhoMod, In: Proceedings of EUROTRAC Symposium 2000, edited by P. M. Midgley et al., Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, in Druck, 2001.
- Kanter, H. J., Mohnen, V. A., Volz-Thomas, A.: Harmonisierung der Boden- und Flugzeugdaten, Abschlußbericht der QS-Abteilung, Garmisch-Partenkirchen, 1999.
- Kappus, H.: Wirkung von Ozon auf den Menschen. BIA-Report 8/95, Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften (HVBG), Sankt Augustin, 45-72, 1995.
- Kleinman, L. I.: Photochemical formation of peroxides in the boundary layer, J. Geophys. Res., 91, 10889-10904, 1986.
- Kleinman, L. I.: Seasonal dependence of boundary layer peroxide concentration: The low and high NO_x regimes, J. Geophys. Res., 96, 20721-20733, 1991.
- Kleinman, L. I.: Low and high NO_x tropospheric photochemistry, J. Geophys. Res., 99, 16831-16838, 1994.
- Kleinman, L. I., Daum, P. H., Lee, J. H., Lee, Y.-N., Nunnermacker, L. J., Springston, S. R., Newman, L., Weinstein-Lloyd, J., Sillman, S.: Dependence of ozone production on NO and hydrocarbons in the troposphere, Geophys. Res. Lett., 24, 2299-2302, 1997.
- Klemm, O., Stockwell, W. R., Schlager, H., Krautstrunk, M.: NO_x or VOC limitation in East German ozone plumes?, J. Atm. Chem., 35, 1-18, 2000.
- Kuhn, M., Builtjes, P. J. H., Poppe, D., Simpson, D., Stockwell, W. R., Andersson-Sköld, Y., Baart, A., Das, M., Fiedler, F., Hov, Ø., Kirchner, F., Makar, P. A., Milford, J. B., Roemer, M. G. M., Ruhnke, R., Strand, A., Vogel, B., Vogel, H.: Intercomparison of the gas-phase chemistry in several chemistry and transport models, Atm. Env., 32, 693-709, 1998.
- Leighton, P. A.: Photochemistry of Air Pollution, Academic Press, New York, London, pp 300, 1961.
- Lenz, C.-J.: Energieumsetzungen an der Erdoberfläche in gegliedertem Gelände, Dissertation an der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe (TH), pp 246, 1996.
- Lin, C.-Y. C., Jacob, D. J., Fiore, A. M.: Trends in exceedances of the ozone air quality standard in the continental United States, 1980-1998, Atm. Env., 35, 3217-3228, 2001.
- Logan, J. A.: Tropospheric ozone: Seasonal behavior, trends, and anthropogenic influence, J. Geophys. Res., 90, 10463-10482, 1985.

- Ludwig, J., Meixner, F. X., Vogel, B., Förstner, J.: Soil–Air exchange of nitric oxide: An overview of processes, environmental factors, and modeling studies, in Druck, Biogeochemistry, 2000.
- Luria, M., Valente, R. J., Tanner, R. L., Gillani, N. V., Imhoff, R. E., Mueller, S. F., Olszyna, K. J., Meagher, J. F.: The evolution of photochemical smog in a power plant plume, *Atm. Env.*, 33, 3023-3036, 1999.
- Lütz, C.: Wie und wann schädigt Ozon Pflanzen?, 12. Statuskolloquium des PEF, FZKA–PEF 143, 25-32, 1996.
- Magnussen, H., Jörres, R. A.: Wie und wann kann atmosphärisches Ozon die Gesundheit belasten?, 12. Statuskolloquium des PEF, FZKA–PEF 143, 5-23, 1996.
- Memmesheimer, M., Roemer, M., Ebel, A.: Budget calculations for ozone and its precursors: seasonal and episodic features based on model simulations, *J. Atm. Chem.*, 28, 283-317, 1997.
- Middleton, P., Stockwell, W. R., Carter, W. P. L.: Aggregation and analysis of volatile organic compound emissions for regional modeling, *Atm. Env.*, 1107-1133, 1990.
- Milford, J. B., Russel, A. G., McRae, G. J.: A new approach to photochemical pollution control: Implications of spatial patterns in pollutant responses to reductions in nitrogen oxides and reactive organic gas emissions, *Environ. Sci. Technol.*, 23, 1290-1301, 1989.
- Milford, J. B., Gao, D., Sillman, S., Blossey, P., Russel, A. G.: Total reactive nitrogen (NO_y) as an indicator of the sensitivity of ozone to reductions in hydrocarbon and NO_x emissions, *J. Geophys. Res.*, 99, 3533-3542, 1994.
- Moortgat, G. K., Grossmann, D., Boddenberg, A., Dallmann, G., Ligon, A. P., Turner, W. V., Gäb, S., Slemr, F., Wieprecht, W., Acker, K., Kibler, M., Schlomski, S., Bächmann, K.: Hydrogene peroxide, organic peroxide and carbonyl compounds determined during the BERLIOZ campaign, eingereicht bei *J. Atm. Chem.*, 2000.
- Morris, R. E., Myers, T. C.: Users guide for the urban airshed model, Rep. EPA-450/4-90-007A, U. S. Environ. Prot. Agency, Washington D. C., 1990.
- Motz, G. B., Hartmann, A., Plinke, E.: Aktionsprogramm und Maßnahmenplan Ozon (Sommersmog), F&E–Vorhaben 10402812 des Umweltbundesamtes, Berlin, Basel, 1996.
- Nakajima, T., Tanaka, M.: Matrix formulations for the transfer of solar radiation in a

- plane-parallel scattering atmosphere, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 35, 13-21, 1986.
- National Research Council: Rethinking the ozone problem in urban and regional air pollution, National Academic Press, Washington D. C., pp 489, 1991.
- Neftel, A., Martilli, A., Clappier, A., Spirig, C., Dommen, J., Maffeis, G.: Simulation of the ozone formation in the northern part of the Po-valley with TVM-CTM, eingereicht bei *J. Geophys. Res.*, 2000.
- Neininger, B., Bäuml, M.: Flugmeßdaten Berlin 1994, Ein Auftrag der Länder Berlin und Brandenburg, vertreten durch die Fachhochschule Wildau, MetAir, Länggstraße 19, Postfach, CH-8308 Illnau, 1994.
- Nester, K.: Influence of sea breeze flows on air pollution over the Attica peninsula, *Atm. Env.*, 29, 3655-3670, 1995.
- Nester, K.: Das Pointer Programm zur Bestimmung der Modelldaten entlang eines Fluglegs, Persönliche Mitteilungen, 1998.
- Obermeier, A., Friedrich, R., John, C., Seier, J., Vogel, H., Fiedler, F., Vogel, B.: Photo-smog: Möglichkeiten und Strategien zur Verminderung des bodennahen Ozons, ecomed, Landsberg, pp 184, 1995.
- Orlanski, I.: A simple boundary condition for unbounded hyperbolic flows, *J. Comput. Phys.*, 21, 251-269, 1976.
- Peters, L. K., Berkowitz, C. M., Carmichael, G. R., Easter, R. C., Fairweather, G., Ghan, S. J., Hales, J. M., Leung, L. R., Pennell, W. R., Potra, F. A., Saylor, R. D., Tsang, T. T.: The current state and future direction of eulerian models in simulating the tropospheric chemistry and transport of trace species: A review. *Atm. Env.*, 29, 189-222, 1995.
- Pregger, T., Friedrich, R., Obermeier, A., Wickert, B., Blank, P., Theloke, J., Vogel, H., Riemer, N. S., Vogel, B., Fiedler, F.: Entwicklung von Instrumenten zur Analyse der Umweltbelastungen durch Feinstäube und andere ausgewählte Luftverunreinigungen in Baden-Württemberg, *Berichtsreihe FZKA-BWPLUS*, www.bwplus.de, 1999.
- Prenosil, T.: Anwendungen eines numerischen Modells für die Überströmung mesoskaliger Geländeformen, *Ann. Meteor.*, (N. F.), 16, 106-108, 1980.
- Riemer, N. S.: NO_y als Indikator für den photochemischen Zustand der Atmosphäre — Sensitivitätsuntersuchungen mittels numerischer Simulationen, Diplomarbeit am Insti-

- tut für Meteorologie und Klimaforschung der Universität Karlsruhe (TH) / Forschungszentrum Karlsruhe, pp 114, 1997.
- Ruggaber, A.: Modellierung photolytischer Prozesse in der Troposphäre. Wissenschaftliche Mitteilungen aus dem Meteorologischen Institut der Universität München, Nr. 68, 1994.
- Ruggaber, A., Dlugi, R., Nakajima, T.: Modelling radiation quantities and photolysis frequencies in the troposphere. *J. Atm. Chem.*, 18, 171-210, 1994.
- Russell, A., Dennis, R.: NARSTO critical review of photochemical models and modeling, *Atm. Env.*, 34, 2283-2324, 2000.
- Schädler, G.: Numerische Simulationen zur Wechselwirkung zwischen Landoberflächen und atmosphärischer Grenzschicht, Dissertation an der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe (TH), 1989.
- Schädler, G., Kalthoff, N., Fiedler, F.: Validation of a model for heat, mass and momentum exchange over vegetated surfaces using LOTREX-10E/HIBE88 data, *Beitr. Phys. Atmosph.*, 63, 85-100, 1990.
- Schaller, E., Wenzel, A.: TFS-Modellevaluierung, Fall 1: TRACT, 16.09.1992, 13-17 Uhr MESZ, Abschlußbericht, Lehrstuhl für Umweltmeteorologie an der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus, 1999.
- Schlünzen, K. H.: On the validation of high-resolution atmospheric mesoscale models, *J. Wind Engineering and Industrial Aerodynamics*, 67 & 68, 479-492, 1997.
- Schönbein, C. F.: Beobachtungen über den bei der Elektrolyse des Wassers und dem Ausströmen der gewöhnlichen Electricität aus Spitzen sich entwickelnden Geruchs, *Poggendorfs Annalen* 50, 616ff, 1840.
- Schwartz, A.: Numerische Simulationen zur Massenbilanz chemisch reaktiver Substanzen im mesoskaligen Bereich, Dissertation an der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe (TH), pp 200, 1996.
- Seiler, W. (Ed.): BMBF-Verbundforschungsvorhaben SANA – Wissenschaftliches Begleitprogramm zur Sanierung der Atmosphäre über den neuen Bundesländern, BMBF Abschlußbericht 07 VLP 02, p. 1720, 1996.
- Seinfeld, J. H.: Ozone air quality models. A critical review, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, 38, No. 5, 616-645, 1988.

- Seinfeld, J. H.: Urban air pollution: State of the science, *Science*, 243, 745-752, 1989.
- Sillman, S.: New developments in understanding the relation between ozone, NO_x and hydrocarbons in urban atmospheres, In: Progress and problems in atmospheric chemistry, Adv. Ser. Phys. Chem., Vol. 3, edited by J. R. Barker, pp 145-171, World Scientific, River Edge, N. J., 1995a.
- Sillman, S.: The use of NO_y , H_2O_2 , and HNO_3 as indicators for ozone- NO_x -hydrocarbon sensitivity in urban locations, *J. Geophys. Res.*, 100, 14175-14188, 1995b.
- Sillman, S., Samson, P. J.: Impact of temperature on oxidant photochemistry in urban, polluted rural and remote environments, *J. Geophys. Res.*, 100, 11497-11508, 1995.
- Sillman, S., Logan, J. A., Wofsy, S. C.: The sensitivity of ozone to nitrogen oxides and hydrocarbons in regional ozone episodes, *J. Geophys. Res.*, 95, 1837-1851, 1990.
- Sillman, S., He, D., Cardelino, C., Imhoff, R. E.: The use of photochemical indicators to evaluate ozone- NO_x -hydrocarbon sensitivity: Case studies from Atlanta, New York, and Los Angeles, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 47, 1030-1040, 1997.
- Sillman, S., He, D., Pippin, M. R., Daum, P. H., Imre, D. G., Kleinman, L. I., Hoon Lee, J., Weinstein-Lloyd, J.: Model correlations for ozone, reactive nitrogen, and peroxides for Nashville in comparison with measurements: Implications for $O_3 - NO_x$ -hydrocarbon chemistry, *J. Geophys. Res.*, 103, 22629-22644, 1998.
- Simpson D., Winiwarter W., Borjesson G., Cinderby S., Ferreiro A., Guenther A., Hewitt C.N., Janson R., Khalil M.A.K., Owen S., Pierce T.E., Puxbaum H., Shearer M., Skiba U., Steinbrecher R., Tarrason L., Oquist M.G.: Inventorying emissions from nature in Europe, *J. Geophys. Res.*, 104, 8113-8152, 1999.
- Solomon, P., Cowling, E., Hidy, G., Furiness, C.: Comparison of scientific findings from major ozone field studies in North America and Europe, *Atm. Env.*, 34, 1885-1920, 2000.
- Staehelin, J., Dommen, J.: Sommersmog aus Sicht der Atmosphärenchemie, *GAIA* 3, 157-169, 1994.
- Staffelbach, T., Neftel, A., Blatter, A., Gut, A., Fahrni, M., Staehelin, J., Prévôt, A. S. H, Hering, A., Lehning, M., Neining, B., Bäumle, M., Kok, G. L., Dommen, J., Hutterli, M., Anklin, M.: Photochemical oxidant formation over southern Switzerland 1. Results from summer 1994, *J. Geophys. Res.*, 102, 23345-23362, 1997.

- Stark, B., Lutz, M.: Flugzeug- und Bodenmessungen von Ozon und Vorläuferstoffen zur Abschätzung der Wirksamkeit von emissionsmindernden Maßnahmen im Großraum Berlin-Brandenburg, Abschlußbericht, Senatsverwaltung für Stadtentwicklung und Umweltschutz Berlin, pp 109, Berlin, 1995.
- Stern, R.: Entwicklung und Anwendung eines dreidimensionalen photochemischen Ausbreitungsmodells mit verschiedenen chemischen Mechanismen. Meteorologische Abhandlungen, Serie A, Band 8, Heft 1, Institut für Meteorologie, Freie Universität Berlin, 1994.
- Stockwell, W. R., Kley, D.: The Euro-RADM mechanism, A gas-phase chemical mechanism for european air quality studies, Forschungszentrum Jülich GmbH (KFA), Jülich, 1994.
- Stockwell, W. R., Middleton, P., Chang, J. S., Tang, X.: The second generation regional acid deposition model chemical mechanism for regional air quality modeling, J. Geophys. Res., 95, 16343-16367, 1990.
- Stockwell, W. R., Kirchner, F., Kuhn, M., Seefeld, S.: A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling, J. Geophys. Res., 102, 25847-25880, 1997.
- TA Luft: Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft, Heider-Verlag, Bergisch Gladbach, 1986.
- Tangermann-Dlugi, G., Fiedler, F.: Numerische Simulationen turbulenter Ausbreitungsvorgänge in der atmosphärischen Grenzschicht, Wasserwirtschaft, 73, 411-415, 1983.
- Tippke, J., Memmesheimer, M., Jakobs, H., Piekorz, G., Ihrig, M., Kessler, C., Roeben, B., Ebel, A.: Ermittlung und Bewertung der Wirkungen von Ozonminderungsmaßnahmen im Großraum Dresden mittels Simulationsrechnungen mit dem EURAD-Modellsystem für die Episode Juli/August 1994, Abschlußbericht zum Leistungspaket B-3 (Modellregion Dresden) im Rahmen des F&E-Vorhabens 10402812/01 'Aktionsprogramm und Maßnahmenplan Ozon' des Umweltbundesamtes, F.V. Rheinisches Institut für Umweltforschung an der Universität zu Köln, pp 178, 1997.
- Trainer, M., Ridley, B. A., Buhr, M. P., Kok, G., Walega, J., Hübler, G., Parrish, D. D., Fehsenfeld, F. C.: Regional ozone and urban plumes in the southeastern United States: Birmingham, a case study, J. Geophys. Res., 100, 18823-18834, 1995.
- Uhrner, U.: Physikalische Ursachen für regionale Unterschiede in der nächtlichen Ozonverteilung, Diplomarbeit am Institut für Meteorologie und Klimaforschung der Universität Karlsruhe (TH) / Forschungszentrum Karlsruhe, pp 104, 1996.

- U.S. EPA: Environmental Protection Agency, „Uses, limitations, and technical basis of procedures for quantifying relationships between photochemical oxidants and precursors“, U.S. EPA Report No. 450/2-77-021a, November 1977.
- Vogel, H.: Verteilungen reaktiver Luftbeimengungen im Lee einer Stadt — Numerische Untersuchungen der relevanten Prozesse. Wissenschaftliche Berichte des Instituts für Meteorologie und Klimaforschung der Universität Karlsruhe (TH), Nr. 15, Karlsruhe, 1991.
- Vogel, B., Nester, K., Bär, M.: Comparison between simulated and measured concentration and dry deposition fields of SO_2 , In: Air pollution modeling and its Application VI, edited by H. van Dop, pp 37-48, Plenum, New York, 1988.
- Vogel, H., Fiedler, F., Vogel, B., Chang, J. S., Obermeier, A., John, C., Friedrich, R.: Aggregation factors and rate constants derived for the emission conditions in the TRACT area, In: The proceedings of EUROTRAC Symposium '94, edited by P.M. Borrell et al., pp 757-760, SPB Academic Publishing bv, The Hague, 1994.
- Vogel, B., Fiedler, F., Vogel, H.: 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, 1995.
- Vogel, B., Riemer, N. S., Vogel, H., Fiedler, F.: Findings on NO_y as an indicator for ozone sensitivity based on numerical simulations, *J. Geophys. Res.*, 104, 3605-3620, 1999.
- Vogel, B., Vogel, H., Hammer, M.-U.: The relative importance of aromatic hydrocarbon emissions to photochemistry for different areas in Europe — numerical simulations, In: Proceedings of Chemical Behavior of Aromatic Hydrocarbons in the Troposphere, edited by K.-H. Becker, pp 89-96, Berichte des Instituts für Physikalische Chemie, Nr. 35, Bergische Universität Gesamthochschule Wuppertal, 2000.
- Volz, A., Kley, D.: Evaluation of the Montsouris series of ozone measurements made in the nineteenth century, *Nature*, 332, 240-242, 1988.
- Volz-Thomas, A., Geiss, H., Kalthoff, N.: The Schauinsland ozone precursor experiment (SLOPE96): Scientific background and main results, *J. Geophys. Res.*, 105, 1553-1562, 2000.
- Vukovich, F. M.: Aspects of subregional ozone variations in the SOS region, *Atm. Env.*, 32, 3881-3889, 1998.

Wickert, B., Schwarz, U., Blank, P., John, C., Kühlwein, J., Obermeier, A., Friedrich, R.: Generation of an emission data base for Europe 1994, In: Proceedings of EUROTRAC Symposium'98, Vol. 2, edited by P. M. Borrell and P. Borrell, WITPress, Boston, Southampton, 255-260, 1999.

Wickert, B., Heidegger, A., Friedrich, R.: Calculation of emissions in Europe with CAREAIR, In: Proceedings of EUROTRAC Symposium 2000, edited by P. M. Midgley et al., Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, in Druck, 2001.

Winkler, et al.: Ground-based and airborne measurements of nonmethane hydrocarbons in BERLIOZ: Analysis and selected results, eingereicht bei J. Atm. Chem., 2000.

Yienger, J. J., Levy II, H.: Empirical model of global soil-biogenic NO_x emissions, J. Geophys. Res., 100, 11447-11464, 1995.

A Anhang

A.1 Tabellen zu RADM2

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

Substanz	Symbol	Summenformel	emittiert	deponiert
Schwefeldioxid	SO2	SO_2	X	X
Schwefelsäure	SULF	H_2SO_4		X
Stickstoffmonoxid	NO	NO	X	X
Stickstoffdioxid	NO2	NO_2	X	X
Nitratradikal	NO3	NO_3		
Stickstoffpentoxid	N2O5	N_2O_5		
Salpetersäure	HNO3	HNO_3		X
salpetrige Säure	HONO	HNO_2		
Peroxisalpetersäure	HNO4	HNO_4		
Peroxiacetylnitrat und höhere PAN's	PAN ★	$CH_3C(O)O_2NO_2$, u.a.		X
TPAN	TPAN	$CHOCH =$ $CHC(O)O_2NO_2$		
Peroxiacetylradikal	ACO3	$CH_3C(O)O_2$		
andere organische Nitrate	ONIT ★	$R - ONO_2$		
Ammoniak	NH3	NH_3		
Ozon	O3	O_3		X
Wasserstoffperoxid	H2O2	H_2O_2		X
Kohlenmonoxid	CO	CO	X	
Formaldehyd	HCHO	$HCHO$	X	X
Aldehyde ($n \geq 1$)	ALD ★	$C_nH_{2n+1}CHO$	X	X
Ketone	KET ★	CH_3COCH_3 , u.a.	X	
Glyoxal	GLY	$OHC - CHO$		
Methylglyoxal	MGLY	CH_3COCHO		
andere Dicarbonyle	DCB ★	$R - (CHO)_2$		
Ameisensäure	ORA1	$HCOOH$		X

Substanz	Symbol	Summenformel	emittiert	deponiert
Essigsäure und höhere org. Säuren	ORA2 *	CH_3COOH , u.a.		X
Methylhydrogenper. organische Peroxide	OP1 OP2 *	CH_3OOH RO_2H		X X
Peroxiacetylsäure	PAA	$CH_3(CO)OOH$		X
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	
Propen u.a.	OLT *	C_nH_{2n} , u.a.	X	
Alkene, int.	OLI *	C_nH_{2n} , u.a.	X	
Isopren	ISO	C_5H_8	X	
Toluol, Benzol u.a.	TOL *	$C_6H_5CH_3$, u.a.	X	
Kresole u.a.	CSL *	$HOC_6H_4CH_3$, u.a.	X	
Xylole u.a.	XYL *	$C_6H_4(CH_3)_2$, u.a.	X	

Tabelle A.2: Photolysereaktionen in RADM2.

Nr.	Photolysereaktion
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	$ONIT + h\nu \longrightarrow 0.2ALD + 0.80KET + HO_2 + NO_2$

Tabelle A.3: Thermische Reaktionen in RADM2.

Nr.	Thermische Reaktion
1	$O(^3P) + O_2 \longrightarrow O_3$
2	$O(^3P) + NO_2 \longrightarrow NO + O_2$
3	$O(^1D) + N_2 \longrightarrow O(^3P) + N_2$
4	$O(^1D) + O_2 \longrightarrow O(^3P) + O_2$
5	$O(^1D) + H_2O \longrightarrow OH + OH$
6	$O_3 + NO \longrightarrow NO_2 + O_2$
7	$O_3 + OH \longrightarrow HO_2 + O_2$
8	$O_3 + HO_2 \longrightarrow OH + 2O_2$
9	$HO_2 + NO \longrightarrow NO_2 + OH$
10	$HO_2 + NO_2 \longrightarrow HNO_4$
11	$HNO_4 \longrightarrow HO_2 + NO_2$
12	$HO_2 + HO_2 \longrightarrow H_2O_2$
13	$HO_2 + HO_2 + H_2O \longrightarrow H_2O_2$
14	$H_2O_2 + OH \longrightarrow HO_2 + H_2O$
15	$NO + OH \longrightarrow HONO$
16	$NO + NO + O_2 \longrightarrow NO_2 + NO_2$
17	$O_3 + NO_2 \longrightarrow NO_3$
18	$NO_3 + NO \longrightarrow NO_2 + NO_2$
19	$NO_3 + NO_2 \longrightarrow NO + NO_2 + O_2$
20	$NO_3 + HO_2 \longrightarrow HNO_3 + O_2$
21	$NO_3 + NO_2 \longrightarrow N_2O_5$
22	$N_2O_5 \longrightarrow NO_3 + NO_2$
23	$N_2O_5 + H_2O \longrightarrow 2HNO_3$
24	$OH + NO_2 \longrightarrow HNO_3$
25	$OH + HNO_3 \longrightarrow NO_3 + H_2O$
26	$OH + HNO_4 \longrightarrow NO_2 + H_2O + O_2$
27	$OH + HO_2 \longrightarrow H_2O + O_2$
28	$OH + SO_2 \longrightarrow SULF + HO_2$
29	$CO + OH \longrightarrow HO_2 + CO_2$
30	$CH_4 + OH \longrightarrow MO_2 + H_2O$
31	$ETH + OH \longrightarrow ETHP + H_2O$
32	$HC3 + OH \longrightarrow .83HC3P + .17HO_2 + .009HCHO + .075ALD + .025KET + H_2O$
33	$HC5 + OH \longrightarrow HC5P + 0.25XO_2 + H_2O$
34	$HC8 + OH \longrightarrow HC8P + 0.75XO_2 + H_2O$
35	$OL2 + OH \longrightarrow OL2P$
36	$OLT + OH \longrightarrow OLTP$
37	$OLI + OH \longrightarrow OLIP$
38	$TOL + OH \longrightarrow .75TOLP + .25CSL + .25HO_2$
39	$XYL + OH \longrightarrow .83XYLP + .17CSL + .17HO_2$
40	$CSL + OH \longrightarrow .1HO_2 + .9XO_2 + .9TCO_3 - .9OH$
41	$HCHO + OH \longrightarrow HO_2 + CO + H_2O$
42	$ALD + OH \longrightarrow ACO_3 + H_2O$
43	$KET + OH \longrightarrow KETP + H_2O$
44	$GLY + OH \longrightarrow HO_2 + 2CO + H_2O$

Nr.	Thermische Reaktion
45	$MGLY + OH \rightarrow ACO_3 + CO + H_2O$
46	$DCB + OH \rightarrow TCO_3 + H_2O$
47	$OP1 + OH \rightarrow .5MO_2 + .5HCHO + .5OH$
48	$OP2 + OH \rightarrow .5HC3P + .5ALD + .5OH$
49	$PAA + OH \rightarrow ACO_3 + H_2O$
50	$PAN + OH \rightarrow HCHO + NO_3 + XO_2$
51	$ONIT + OH \rightarrow HC3P + NO_2$
52	$ISO + OH \rightarrow OLTP$
53	$ACO3 + NO_2 \rightarrow PAN$
54	$PAN \rightarrow ACO3 + NO_2$
55	$TCO3 + NO_2 \rightarrow TPAN$
56	$TPAN \rightarrow TCO3 + NO_2$
57	$MO_2 + NO \rightarrow HCHO + HO_2 + NO_2$
58	$HC3P + NO \rightarrow .75ALD + .25KET + .09HCHO +$ $.036ONIT + .964NO_2 + .964HO_2$
60	$HC5P + NO \rightarrow .38ALD + .69KET + .08ONIT +$ $.92NO_2 + .92HO_2$
62	$HC8P + NO \rightarrow .35ALD + 1.06KET + .04HCHO +$ $.24ONIT + .76NO_2 + .76HO_2$
64	$OLP2 + NO \rightarrow 1.6HCHO + HO_2 + NO_2 + .2ALD$
65	$OLTP + NO \rightarrow ALD + HCHO + HO_2 + NO_2$
66	$OLIP + NO \rightarrow 1.45ALD + .28HCHO + HO_2 + NO_2 + .1KET$
67	$ACO_3 + NO \rightarrow MO_2 + NO_2$
68	$TCO_3 + NO \rightarrow NO_2 + .92HO_2 + .89GLY + .11MGLY +$ $.05ACO_3 + .95CO + 2XO_2$
69	$TOLP + NO \rightarrow NO_2 + HO_2 + .16GLY + .17MGLY + .7DCB$
70	$XYLP + NO \rightarrow NO_2 + HO_2 + .45MGLY + .806DCB$
71	$ETHP + NO \rightarrow ALD + NO_2 + HO_2$
72	$KETP + NO \rightarrow MGLY + NO_2 + HO_2$
73	$OLN + NO \rightarrow HCHO + ALD + 2NO_2$
74	$HCHO + NO_3 \rightarrow HO_2 + HNO_3 + CO$
75	$ALD + NO_3 \rightarrow ACO_3 + HNO_3$
76	$GLY + NO_3 \rightarrow HNO_3 + HO_2 + 2CO$
77	$MGLY + NO_3 \rightarrow HNO_3 + ACO_3 + CO$
78	$DCB + NO_3 \rightarrow HNO_3 + TCO_3$
79	$CSL + NO_3 \rightarrow HNO_3 + XNO_2 + 0.5CSL$
80	$OL2 + NO_3 \rightarrow OLN$
81	$OLT + NO_3 \rightarrow OLN$
82	$OLI + NO_3 \rightarrow OLN$
83	$ISO + NO_3 \rightarrow OLN$
84	$OL2 + O_3 \rightarrow HCHO + .42CO + .4ORA1 + .12HO_2$
85	$OLT + O_3 \rightarrow .53HCHO + .5ALD + .33CO + .2ORA1 +$ $.2ORA2 + .23HO_2 + .22MO_2 + .1OH + .06CH_4$
86	$OLI + O_3 \rightarrow .18HCHO + .72ALD + .1KET + .23CO +$ $.06ORA1 + .29ORA2 + .26HO_2 +$ $.31MO_2 + .14OH + .09CH_4$
87	$ISO + O_3 \rightarrow .53HCHO + .5ALD + .33CO +$

Nr.	Thermische Reaktion
	$.2ORA1 + .2ORA2 + .23HO_2 + .22MO_2 + .1OH$
88	$HO_2 + MO_2 \rightarrow OP1$
89	$HO_2 + ETHP \rightarrow OP2$
90	$HO_2 + HC3P \rightarrow OP2$
91	$HO_2 + HC5P \rightarrow OP2$
92	$HO_2 + HC8P \rightarrow OP2$
93	$HO_2 + OL2P \rightarrow OP2$
94	$HO_2 + OLTP \rightarrow OP2$
95	$HO_2 + OLIP \rightarrow OP2$
96	$HO_2 + KETP \rightarrow OP2$
97	$HO_2 + ACO_3 \rightarrow PAA$
98	$HO_2 + TOLP \rightarrow OP2$
99	$HO_2 + XYLP \rightarrow OP2$
100	$HO_2 + TCO_3 \rightarrow OP2$
101	$HO_2 + OLN \rightarrow ONIT$
102	$MO_2 + MO_2 \rightarrow 1.5HCHO + HO_2$
103	$MO_2 + ETHP \rightarrow .75HCHO + HO_2 + .75ALD$
104	$MO_2 + HC3P \rightarrow .84HCHO + HO_2 + .77ALD + .26KET$
105	$MO_2 + HC5P \rightarrow .77HCHO + HO_2 + .41ALD + .75KET$
106	$MO_2 + HC8P \rightarrow .8HCHO + HO_2 + .46ALD + 1.39KET$
107	$MO_2 + OL2P \rightarrow 1.55HCHO + HO_2 + .35ALD$
108	$MO_2 + OLTP \rightarrow 1.25HCHO + HO_2 + .75ALD$
109	$MO_2 + OLIP \rightarrow .89HCHO + HO_2 + .725ALD + .55KET$
110	$MO_2 + KETP \rightarrow .75HCHO + HO_2 + .75MGLY$
111	$MO_2 + ACO_3 \rightarrow HCHO + .5HO_2 + .5MO_2 + .5ORA2$
112	$MO_2 + TOLP \rightarrow HCHO + 2HO_2 + .17MGLY + .16GLY + .7DCB$
113	$MO_2 + XYLP \rightarrow HCHO + 2HO_2 + .45MGLY + .806DCB$
114	$MO_2 + TCO_3 \rightarrow .5HCHO + .5ORA2 + .445GLY + .055MGLY + .025ACO_3 + .475CO + .46HO_2 + XO_2$
115	$ETHP + ACO_3 \rightarrow ALD + .5HO_2 + .5MO_2 + .5ORA2$
116	$HC3P + ACO_3 \rightarrow .77ALD + .26KET + .5HO_2 + .5ORA2 + .5MO_2$
117	$HC5P + ACO_3 \rightarrow .41ALD + .75KET + .5HO_2 + .5ORA2 + .5MO_2$
118	$HC8P + ACO_3 \rightarrow .46ALD + 1.39KET + .5HO_2 + .5ORA2 + .5MO_2$
119	$OL2P + ACO_3 \rightarrow .8HCHO + .6ALD + .5HO_2 + .5ORA2 + .5MO_2$
120	$OLTP + ACO_3 \rightarrow .5HCHO + ALD + .5HO_2 + .5ORA2 + .5MO_2$
121	$OLIP + ACO_3 \rightarrow .14HCHO + .55KET + .725ALD + .5HO_2 + .5ORA2 + .5MO_2$
122	$KETP + ACO_3 \rightarrow MGLY + .5HO_2 + .5ORA2 + .5MO_2$
123	$ACO_3 + ACO_3 \rightarrow 2MO_2$
124	$ACO_3 + TOLP \rightarrow .17MGLY + .16GLY + .7DCB + HO_2 + MO_2$
125	$ACO_3 + XYLP \rightarrow MO_2 + .45MGLY + .806DCB + HO_2$
126	$ACO_3 + TCO_3 \rightarrow MO_2 + .11MGLY + .92HO_2 + .89GLY + .05ACO_3 + .95CO + 2XO_2$
127	$XO_2 + HO_2 \rightarrow OP2$
128	$XO_2 + MO_2 \rightarrow HCHO + HO_2$
129	$XO_2 + ACO_3 \rightarrow MO_2$
130	$XO_2 + XO_2 \rightarrow$

Nr.	Thermische Reaktion
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	$XNO_2 + XNO_2 \rightarrow$
137	$N_2O_5 \rightarrow 2HNO_3$
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.2 Tabellen zu STAR

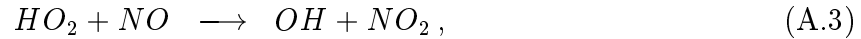
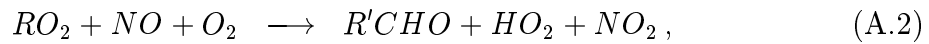
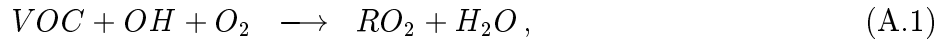
Tabelle A.4: Photolysereaktionen für die mit STAR Photolysefrequenzen berechnet werden.

Abk. STAR	Photolysereaktion	Nr. STAR	Nr. RADM2
O1D	$O_3 + h\nu \rightarrow O(^1D) + O_2$	1	2
O3P	$O_3 + h\nu \rightarrow O(^3P) + O_2$	2	3
NO2	$NO_2 + h\nu \rightarrow O(^3P) + NO$	3	1
NO3a	$NO_3 + h\nu \rightarrow NO + O_2$	4	7
NO3b	$NO_3 + h\nu \rightarrow NO_2 + O(^3P)$	5	8
HNO2	$HONO + h\nu \rightarrow OH + NO$	6	4
HNO3	$HNO_3 + h\nu \rightarrow OH + NO_2$	7	5
HNO4	$HNO_4 + h\nu \rightarrow HO_2 + NO_2$	8	6
H2O2	$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2OH$	9	9
CH2Or	$HCHO + h\nu \rightarrow 2HO_2 + CO$	10	11
CH2Om	$HCHO + h\nu \rightarrow H_2 + CO$	11	10
ald	$CH_3CHO + h\nu \rightarrow CH_3O_2 + HO_2 + CO$	12	12
ket	$CH_3COCH_3 + h\nu \rightarrow CH_3CO_3 + C_2H_5O_2$	13	16
ket	$CH_3COC_2H_5 + h\nu \rightarrow CH_3CO_3 + C_2H_5O_2$	14	
gly1	$CHOCHO + h\nu \rightarrow 0.13HCHO + 1.87CO$	15	17
mgly	$CH_3COCHO + h\nu \rightarrow CH_3CO_3 + HO_2 + CO$	16	19
dcb	$HCOCH = CHCHO + h\nu \rightarrow 0.98HO_2 +$ $H(CO)CH = CHCO_3 + 0.02CH_3CO_3$	17	20
op1	$CH_3O_2H + h\nu \rightarrow HCHO + HO_2 + OH$	18	13, 14
paa	$CH_3COO_2H + h\nu \rightarrow CH_3O_2 + CO_2 + OH$	19	15
onit	$CH_3ONO_2 + h\nu \rightarrow 0.2CH_3CHO +$ $0.8CH_3COCH_3 + HO_2 + NO_2$	20	21
gly2	$HCOCHO + h\nu \rightarrow 0.45HCHO +$ $1.55CO + 0.8HO_2$	21	18

A.3 Herleitung von Sillman (1995b)

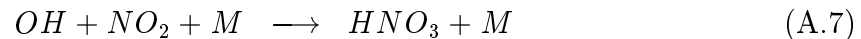
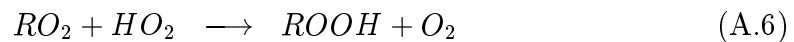
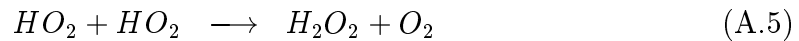
In diesem Anhang soll die Herleitung wiedergegeben werden, mit der Sillman (1995b) die Verwendung des Indikators $[H_2O_2]/[HNO_3]$ und anderer begründet. Bei dieser Wiedergabe werden einige in der Originalarbeit fehlende Zwischenschritte angegeben, die das Verständnis erleichtern sollen.

Nach Sillman (1995b) beginnt die Ozonproduktion in der verschmutzten planetarischen Grenzschicht mit der Oxidation von organischen Gasen oder Kohlenmonoxid durch das OH -Radikal



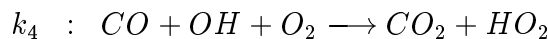
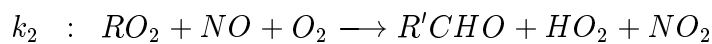
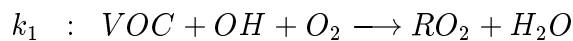
Der Umwandlung von NO in NO_2 (A.2, A.3) folgt die Photolyse des NO_2 und die Bildung von Ozon. Solange die Radikalreaktionen schnell erfolgen, stellen die Raten der $VOC-OH$ Reaktionen (A.1) den limitierenden Faktor der Ozonproduktion dar. Laut Sillman (1995b) ist bei moderaten NO_x -Konzentrationen ($[NO_x] > 0.3$ ppb) die Summe der Raten aller $VOC + OH$ und $CO + OH$ Reaktionen (A.1, A.4) in erster Näherung proportional zur Ozonproduktionsrate.

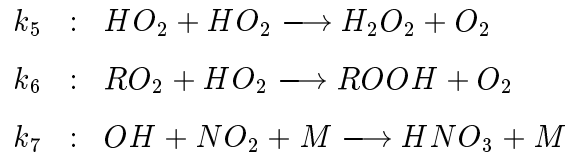
Die wichtigsten Quellen der Radikale sind die Photolyse von Ozon und Aldehyden. Die wichtigsten Senken sind:



Die Bildung von PAN kann auch eine effektive Senke für Radikale darstellen.

Die Geschwindigkeitskoeffizienten dieser Reaktionen erhalten für die weiteren Betrachtungen folgende Numerierung:





Die Einteilung in NO_x - und VOC-sensitive Regime wird durch die relative Größe der Reaktionen der Radikalsenken bestimmt (A.5–A.7). Wenn die Bildung von HNO_3 die bestimmende Radikalsenke ist, ergibt sich, daß die OH -Konzentration bei einem Anstieg der NO_x -Konzentration zurückgeht (A.7) und die OH -Konzentration bei einem Anstieg der VOC-Konzentration leicht ansteigt. Die Ozonproduktion wächst mit steigendem [VOC] an und geht mit steigendem [NO_x] zurück. Dieser Zustand wird als VOC-sensitiv bezeichnet

Wenn dagegen die Bildung der Peroxide die dominierende Radikalsenke ist, dann ist die Konzentration der Peroxyradikale in erster Linie von den Radialquellen bestimmt und nahezu unabhängig von der NO_x -Konzentration. Die Konzentration der Peroxyradikale hängt auch nur geringfügig von den VOC ab. Die OH -Konzentration steigt mit zunehmendem [NO_x] an (A.3) und geht mit zunehmendem [VOC] zurück (A.1). Die Ozonbildung wächst mit zunehmendem [NO_x] und ist fast unabhängig von [VOC], da eine Zunahme von [VOC] mit einer Abnahme von [OH] einhergeht. In diesem Fall spricht man von NO_x -Sensitivität.

Die Verbindung der Ozon- NO_x -VOC Sensitivität und dem [H_2O_2]/[HNO_3]-Verhältnis kann aus dieser vereinfachten Chemie abgeleitet werden, da beide direkt von der relative Größe der Reaktionen A.5 und A.7 abhängen.

Die Einteilung in NO_x - und VOC-sensitive Chemie wird aus einer Gleichgewichtsbeziehung für die Radikale OH , HO_2 und RO_2 abgeleitet. Die Produktionsrate von Ozon (P_{O_3}) wird als Summe der Reaktionen A.1 und A.4 angenommen:

$$P_{O_3} = k_4[CO][OH] + k_1[VOC][OH] \quad (A.8)$$

Die Bildung von PAN wird als weitere Radikalsenke berücksichtigt und Sillman (1995b) nimmt an, daß die PAN Produktionsrate (P_{PAN}) direkt proportional zu P_{O_3} ist:

$$P_{PAN} = f_{PAN}P_{O_3} \quad (A.9)$$

Sillman et al. (1990) leiten eine Gleichung aus den Reaktionen A.1 bis A.7 unter der Annahme ab, daß die Radikale untereinander in photostationärem Gleichgewicht sind und daß die Quellen und Senken der Radikale im Gleichgewicht sind:

$$S_H = 2k_5[HO_2]^2 + 2k_6[HO_2][RO_2] + k_7[OH][NO_2] \quad (A.10)$$

S_H stellt dabei die Produktionsrate der Radikale aus der Photolyse von Ozon und Aldehyden dar. Die beiden Faktoren 2 kommen zustande, da bei diesen Reaktionen zwei Radikale abgebaut werden. Die Konzentrationen der Peroxyradikale ermittelt man aus den Reaktionen A.1 bis A.4. Dabei ist anzumerken, daß bei der Reaktion A.1 die Abkürzung RO_2 alle Peroxyradikale also auch HO_2 umfaßt:

$$2[HO_2]^2 = \frac{(k_4[CO] + k_1[VOC])^2[OH]^2}{k_3^2[NO]^2} \quad (A.11)$$

$$2[HO_2][RO_2] = \frac{(k_4[CO] + k_1[VOC])[OH]}{k_3[NO]} \cdot \frac{k_1[VOC][OH]}{k_2[NO]} \quad (A.12)$$

Einsetzen in Gleichung A.10 ergibt:

$$S_H = k_7[NO_2][OH] + \left\{ k_5 \left(\frac{k_4[CO] + k_1[VOC]}{k_3[NO]} \right)^2 + k_6 \frac{(k_4[CO] + k_1[VOC])}{k_3[NO]} \cdot \frac{k_1[VOC]}{k_2[NO]} \right\} [OH]^2 \quad (A.13)$$

Zu dieser Gleichung wird die Produktionsrate von PAN addiert. So wird die PAN-Bildung als Radikalsenke mitberücksichtigt:

$$S_H = \dots + P_{PAN} \quad (A.14)$$

Bei den weiteren Umformungen werden die folgenden Abkürzungen verwendet:

$$\chi = \frac{k_1[VOC]}{k_4[CO] + k_1[VOC]} \quad (A.15)$$

$$\Psi_1 = \frac{[NO]}{[NO_x]} \quad (A.16)$$

$$\Psi_2 = \frac{[NO_2]}{[NO_x]} \quad (A.17)$$

$$k_{56} = \frac{k_5}{\Psi_1^2 k_3^2} + \frac{k_6 \chi}{\Psi_1^2 k_2 k_3} \quad (A.18)$$

Einsetzen der Abkürzungen in Gleichung A.14:

Term 1:

$$\begin{aligned} k_7[NO_2][OH] &= k_7\Psi_2[NO_x][OH] = k_7[NO_x]\Psi_2 \frac{P_{O_3}}{k_4[CO] + k_1[VOC]} \\ &= \frac{k_7[NO_x]\Psi_2\chi}{k_1[VOC]} P_{O_3} \end{aligned} \quad (A.19)$$

Term 2a:

$$k_5 \left(\frac{k_4[CO] + k_1[VOC]}{k_3[NO]} \right)^2 [OH]^2 = \frac{k_5}{k_3^2[NO]^2} (P_{O_3})^2 = \frac{k_5}{k_3^2\Psi_1^2[NO_x]^2} (P_{O_3})^2 \quad (A.20)$$

Term 2b:

$$\begin{aligned}
 k_6 \frac{(k_4[CO] + k_1[VOC])}{k_3[NO]} \frac{k_1[VOC]}{k_2[NO]} [OH]^2 &= \frac{k_6 P_{O_3}}{k_3[NO]} \cdot \frac{\chi(k_4[CO] + k_1[VOC])[OH]}{k_2[NO]} \\
 &= \frac{k_6 P_{O_3}}{k_3[NO]} \cdot \frac{\chi P_{O_3}}{k_2[NO]} = \frac{k_6 \chi}{k_2 k_3 [NO]^2} P_{O_3}^2 \\
 &= \frac{k_6 \chi}{k_2 k_3 \Psi_1^2 [NO_x]^2} P_{O_3}^2 \tag{A.21}
 \end{aligned}$$

Term 2 komplett:

$$\begin{aligned}
 \left\{ k_5 \left(\frac{k_4[CO] + k_1[VOC]}{k_3[NO]} \right)^2 + k_6 \frac{(k_4[CO] + k_1[VOC])}{k_3[NO]} \cdot \frac{k_1[VOC]}{k_2[NO]} \right\} [OH]^2 &= \\
 = \left(\frac{k_5}{k_3^2 \Psi_1^2 [NO_x]^2} + \frac{k_6 \chi}{k_2 k_3 \Psi_1^2 [NO_x]^2} \right) P_{O_3}^2 &= \\
 = \frac{k_{56}}{[NO_x]^2} P_{O_3}^2 \tag{A.22}
 \end{aligned}$$

Nach dem Einsetzen der Abkürzungen und verschiedenen Umformungen ergibt sich Gleichung A.14 zu

$$S_H = \frac{k_7 [NO_x] \Psi_2 \chi}{k_1 [VOC]} P_{O_3} + \frac{k_{56}}{[NO_x]^2} P_{O_3}^2 + P_{PAN}. \tag{A.23}$$

Zusammengesetzt stehen in der Gleichung A.23 nur noch die Konzentrationen von NO_x und VOC. Über Ψ_2 und χ sind allerdings noch die Konzentrationen von CO , NO und NO_2 einzeln in der Gleichung enthalten.

Die Gleichung A.23 wird partiell nach $[VOC]$ bzw. $[NO_x]$ abgeleitet. Es werden dabei relative Änderungen berechnet:

$$\frac{\partial [NO_x]}{[NO_x]} \text{ und } \frac{\partial [VOC]}{[VOC]} \tag{A.24}$$

also

$$[NO_x] \frac{\partial}{\partial [NO_x]} \text{ und } [VOC] \frac{\partial}{\partial [VOC]} \tag{A.25}$$

Bei den Ableitungen macht Sillman (1995b) die Näherung, daß S_H , P_{PAN} , χ , Ψ_1 und Ψ_2 nicht von Änderungen von $[VOC]$ oder $[NO_x]$ abhängen. Die Anwendung der Gleichungen A.25 auf Gleichung A.23 ergibt:

$$\begin{aligned}
 [VOC] \frac{\partial}{\partial [VOC]} : \quad 0 &= -\frac{\chi k_7 [NO_x] \Psi_2}{k_1 [VOC]} P_{O_3} + \frac{\chi k_7 [NO_x] \Psi_2}{k_1} \cdot \frac{\partial P_{O_3}}{\partial [VOC]} + \\
 &\quad \frac{2k_{56} P_{O_3} [VOC]}{[NO_x]^2} \cdot \frac{\partial P_{O_3}}{\partial [VOC]} + 0 \tag{A.26}
 \end{aligned}$$

$$[NO_x] \frac{\partial}{\partial [NO_x]} : \quad 0 = \frac{\chi k_7 [NO_x] \Psi_2}{k_1 [VOC]} P_{O_3} + \frac{\chi k_7 [NO_x]^2 \Psi_2}{k_1 [VOC]} \cdot \frac{\partial P_{O_3}}{\partial [NO_x]} - \frac{2k_{56}}{[NO_x]^2} P_{O_3}^2 + \frac{2k_{56} P_{O_3}}{[NO_x]} \cdot \frac{\partial P_{O_3}}{\partial [NO_x]} + 0 \quad (A.27)$$

Nach den relativen Änderungen von P_{O_3} auflösen:

$$[VOC] \frac{\partial P_{O_3}}{\partial [VOC]} = \frac{\chi k_7 [NO_x] \Psi_2}{k_1 [VOC]} P_{O_3} \cdot \frac{1}{\frac{\chi k_7 [NO_x] \Psi_2}{k_1 [VOC]} + \frac{2k_{56} P_{O_3}}{[NO_x]^2}} \quad (A.28)$$

$$[NO_x] \frac{\partial P_{O_3}}{\partial [NO_x]} = \left\{ \frac{2k_{56}}{[NO_x]^2} P_{O_3}^2 - \frac{\chi k_7 [NO_x] \Psi_2}{k_1 [VOC]} P_{O_3} \right\} \cdot \frac{1}{\frac{\chi k_7 [NO_x] \Psi_2}{k_1 [VOC]} + \frac{2k_{56} P_{O_3}}{[NO_x]^2}} \quad (A.29)$$

Den Übergang von VOC- zu NO_x -sensitiver Chemie definiert Sillman (1995b) wenn

$$[VOC] \frac{\partial P_{O_3}}{\partial [VOC]} = [NO_x] \frac{\partial P_{O_3}}{\partial [NO_x]} \quad (A.30)$$

erfüllt ist. Das Gleichsetzen der Gleichungen A.28 und A.29 ergibt:

$$\frac{\chi k_7 [NO_x] \Psi_2}{k_1 [VOC]} P_{O_3} = \frac{2k_{56}}{[NO_x]^2} P_{O_3}^2 - \frac{\chi k_7 [NO_x] \Psi_2}{k_1 [VOC]} P_{O_3} \quad (A.31)$$

Auflösen nach P_{O_3} :

$$P_{O_3} = \frac{\chi k_7 \Psi_2 [NO_x]^3}{k_1 k_{56} [VOC]} \quad (A.32)$$

Das ist die Ozonproduktionsrate beim Übergang von VOC- zu NO_x -sensitiver Chemie. Diese Gleichung wird im folgenden so umgeformt, daß man eine Beziehung der Produktionsraten der Radikalsenken (HNO_3 , H_2O_2 , $ROOH$) beim Übergang erhält. Die Produktionsraten von HNO_3 , H_2O_2 und $ROOH$ erhält man aus den Reaktionen A.7, A.5 und A.6:

$$P_{HNO_3} = k_7 [OH] [NO_2] \quad (A.33)$$

$$P_{H_2O_2} = k_5 [HO_2] [HO_2] \quad (A.34)$$

$$P_{ROOH} = k_6 [HO_2] [RO_2] \quad (A.35)$$

Das Einsetzen der Abkürzungen (Gl. A.15–A.18) in Gleichung A.32 ergibt:

$$P_{O_3} = \frac{k_1 [VOC] k_7 [NO_2] [NO_x]^3}{(k_4 [CO] + k_1 [VOC]) [NO_x] k_1 [VOC] \left(\frac{k_5}{\Psi_1^2 k_3^2} + \frac{k_6 \chi}{\Psi_1^2 k_2 k_3} \right)} \quad (A.36)$$

Nach weiteren Umformungen und dem Einsetzen der Gleichungen A.33–A.35 folgt:

$$\begin{aligned} P_{O_3} \left(\frac{k_5 [NO_x]^2}{[NO]^2 k_3^2} + \frac{k_6 k_1 [VOC] [NO_x]^2}{(k_4 [CO] + k_1 [VOC]) [NO]^2 k_2 k_3} \right) &= \frac{k_7 [NO_2] [NO_x]^2}{k_4 [CO] + k_1 [VOC]} \\ \frac{P_{O_3} k_5}{[NO]^2 k_3^2} + \frac{P_{O_3} k_6 k_1 [VOC]}{(k_4 [CO] + k_1 [VOC]) [NO]^2 k_2 k_3} &= \frac{k_7 [NO_2]}{\underbrace{k_4 [CO] + k_1 [VOC]}_{=}} \\ \frac{P_{O_3} P_{H_2O_2}}{k_3^2 [NO]^2 [HO_2]^2} + \frac{P_{O_3} k_1 [VOC] P_{ROOH}}{(k_4 [CO] + k_1 [VOC]) [NO]^2 k_2 k_3 [HO_2] [RO_2]} &= \frac{P_{HNO_3}}{P_{O_3}} \end{aligned} \quad (A.37)$$

In die beiden Terme links vom Gleichheitszeichen werden die Ausdrücke A.11 und A.12 eingesetzt:

Term 1:

$$\frac{P_{O_3}P_{H_2O_2}}{k_3^2[NO]^2[HO_2]^2} = \frac{2P_{O_3}P_{H_2O_2}}{(k_4[CO] + k_1[VOC])^2[OH]^2} = \frac{2P_{O_3}P_{H_2O_2}}{P_{O_3}^2} \quad (A.38)$$

Term 2:

$$\begin{aligned} & \frac{P_{O_3}k_1[VOC]P_{ROOH}}{(k_4[CO] + k_1[VOC])[NO]^2k_2k_3[HO_2][RO_2]} = \\ = & \frac{2P_{O_3}k_1[VOC]P_{ROOH}k_3[NO]k_2[NO]}{(k_4[CO] + k_1[VOC])[NO]^2k_2k_3(k_4[CO] + k_1[VOC])[OH]k_1[VOC][OH]} \\ = & \frac{2P_{O_3}P_{ROOH}}{P_{O_3}^2} \end{aligned} \quad (A.39)$$

Zusammengesetzt ergibt sich:

$$2P_{H_2O_2} + 2P_{ROOH} = P_{HNO_3} \quad (A.40)$$

Im weiteren setzt Sillman (1995b) die Produktionsraten mit den Konzentrationen bzw. die Verhältnisse der Produktionsraten mit den Verhältnissen der Konzentrationen gleich und erhält so einen theoretisch abgeleiteten Übergangswert für den Indikator

$$\frac{[H_2O_2] + [ROOH]}{[HNO_3]} = 0,5. \quad (A.41)$$

Ausgehend von den relativen Raten der Reaktionen A.5 und A.6, die aus Simulationsergebnissen bestimmt wurden, ermittelt Sillman (1995b) den Übergangswert von $[H_2O_2]/[HNO_3] = 0,35$.

Im weiteren leitet Sillman noch die Verwendbarkeit von $[O_3]/[NO_x]$ und $[O_3]/[HNO_3]$ als Indikatoren ab, bestimmt eine Beziehung für $[VOC]/[NO_x]$ am Übergang und vergleicht seine Definition mit der von Kleinman (1991, 1994).

A.4 Tabellen zu den Boxmodellsimulationen

Tabelle A.5: Werte für Temperatur, Luftdruck und die Startwerte der Konzentrationen des Boxmodell Referenzlaufs. Nicht angegebene Substanzen starten mit 0 *ppb*.

T	300,0 <i>K</i>	O_3	50,0 <i>ppb</i>	CO	200,0 <i>ppb</i>
p	1013,25 <i>hPa</i>	NO	0,2 <i>ppb</i>	CH_4	1700,0 <i>ppb</i>
N	$2,55 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	NO_2	0,5 <i>ppb</i>	H_2O_2	2,0 <i>ppb</i>
H_2O	$1 \cdot 10^7 \text{ ppb}$	HNO_3	0,1 <i>ppb</i>	$HCHO$	1,0 <i>ppb</i>

Tabelle A.6: Emissionen für den Basisfall des Boxmodell Referenzlaufs.

Substanzen	Abkürzung (RADM2)	Emissionen in <i>ppb min</i> ⁻¹
Schwefeldioxid	SO2	$5,2 \cdot 10^{-4}$
Stickstoffmonoxid	NO	$2,6 \cdot 10^{-3}$
Kohlenmonoxid	CO	$5,7 \cdot 10^{-3}$
Aldehyde	ALD	$3,6 \cdot 10^{-5}$
Formaldehyd	HCHO	$1,4 \cdot 10^{-4}$
Alkane	HC3	$2,8 \cdot 10^{-3}$
Alkane	HC5	$7,9 \cdot 10^{-4}$
Alkane	HC8	$4,7 \cdot 10^{-4}$
Ethan	ETH	$2,4 \cdot 10^{-4}$
Ethen	OL2	$4,6 \cdot 10^{-4}$
Alkene	OLT	$2,3 \cdot 10^{-4}$
Alkene	OLI	$1,8 \cdot 10^{-4}$
Toluol, Benzol	TOL	$6,6 \cdot 10^{-4}$
Xylol	XYL	$5,2 \cdot 10^{-4}$
Ketone	KET	$4,4 \cdot 10^{-4}$

A.5 Tabellen zur Landnutzung

Tabelle A.7: Landnutzungsklassen von KAMM mit den Anteilen der einzelnen Klassen an der Gesamtfläche für die Simulationen für FluMOB und BERLIOZ.

Klasse	Oberflächentyp	Anteil in %
1	Dünn besiedelt	1,4
2	Dicht besiedelt	0,1
3	Wald	26,5
4	Ackerflächen	36,2
5	Grünland	34,8
6	Wasserflächen	1,0
7	Obst	0,0
8	Rüben	0,0
9	Marschland	0,0
10	Prairie	0,0

Tabelle A.8: Landnutzungsklassen für das Depositionsmodell mit den Anteilen der einzelnen Klassen an der Gesamtfläche für die Simulationen für FluMOB und BERLIOZ.

Klasse	Oberflächentyp	Anteil in %
1	Dünn besiedelt	2,4
2	Dicht besiedelt	0,5
3	Wald	31,5
4	Acker naß	15,8
5	Acker trocken	15,9
6	Wasserflächen	2,3
7	Grasland	31,6

Tabelle A.9: Landnutzungsklassen für die Berechnung der biogenen Emissionen mit den Anteilen der einzelnen Klassen an der Gesamtfläche für die Simulationen für FluMOB und BERLIOZ.

Klasse	Oberflächentyp	Anteil in %
1	Dünn besiedelt	2,4
2	Dicht besiedelt	0,5
3	Wasser	2,2
4	Grünland	29,1
5	Acker	31,7
6	Laubwald	3,7
7	Nadelwald	24,3
8	Mischwald	3,6
9	Obst, Wein	0,3
10	Sand, Dünen	0,0
11	Heiden, Moore	0,0
12	Tagebau	0,7
13	Nicht definiert	1,5

Tabelle A.10: Zuordnung der Bodenklassen von KAMM zu den Landnutzungsklassen für die Simulationen für FluMOB und BERLIOZ.

Klasse	Oberflächentyp	Bodentyp
1	Dünn besiedelt	Besiedeltes Gebiet
2	Dicht besiedelt	Besiedeltes Gebiet
3	Wald	Sandiger Lehm
4	Ackerflächen	Sandiger Lehm
5	Grünland	Sandiger Lehm
6	Wasserflächen	Wasser
7	Obst	Sandiger Lehm
8	Rüben	Sandiger Lehm
9	Marschland	Torf
10	Prairie	Sand

A.6 Tabellen zu den Emissionen

Tabelle A.11: Tages- und Flächensummen der Quellstärken der anthropogenen und biogenen Emissionen der in Kapitel 4 beschriebenen Simulationen in Tonnen pro Tag.

Substanz	FluMOB- Samstag	FluMOB- Donnerstag	BERLIOZ- Referenz
biogene NO	105.6	105.6	106.7
biogene VOC	583.1	583.1	646.3
anthropogene NO_x	427.8	563.0	452.9
anthropogene VOC	349.9	411.4	271.9
anthropogene CO	971.9	1372.8	643.2

Tabelle A.12: Verhältnisse der Emissionen für die in Tabelle A.11 angegebenen Quellstärken.

Substanz	FluMOB- Samstag	FluMOB- Donnerstag	BERLIOZ- Referenz
$\frac{\text{biogene } NO}{\text{anthropogene } NO_x}$	0.25	0.19	0.24
$\frac{\text{biogene VOC}}{\text{anthropogene VOC}}$	1.67	1.42	2.38
$\frac{\text{anthropogene VOC}}{\text{anthropogene } NO_x}$	0.82	0.73	0.60
$\frac{\text{biogene VOC}}{\text{biogene } NO}$	5.52	5.52	6.06
$\frac{\text{gesamte VOC}}{\text{gesamte } NO_x}$	1.75	1.49	1.64

A.7 Startprofile der Spurengase

In diesem Anhang werden die Startprofile der Spurengase der Simulation BERLIOZ-Referenz dargestellt. Das Startprofil von Ozon wurde direkt aus dem Radiosondaufstieg der DWD-Station Lindenberg abgeleitet. Das Profil von NO_2 wurde aus den Fesselballonaufstiegen an der Station Pabstthum und für Höhen oberhalb von 1 *km* aus den Ergebnissen der Flugzeugmessungen abgeleitet. Die Vertikalprofile der anderen Substanzen wurden aus den am Boden gemessenen Werten, den Meßdaten der Flugzeuge und der Annahme, daß die Konzentrationen dieser Substanzen einen ähnlichen vertikalen Verlauf wie NO_2 haben ermittelt. Einige der in der Tabelle A.1 aufgeführten Substanzen starten mit dem vertikal konstanten Wert von 10^{-13} *ppb*. Für diese werden die Vertikalprofile nicht dargestellt.

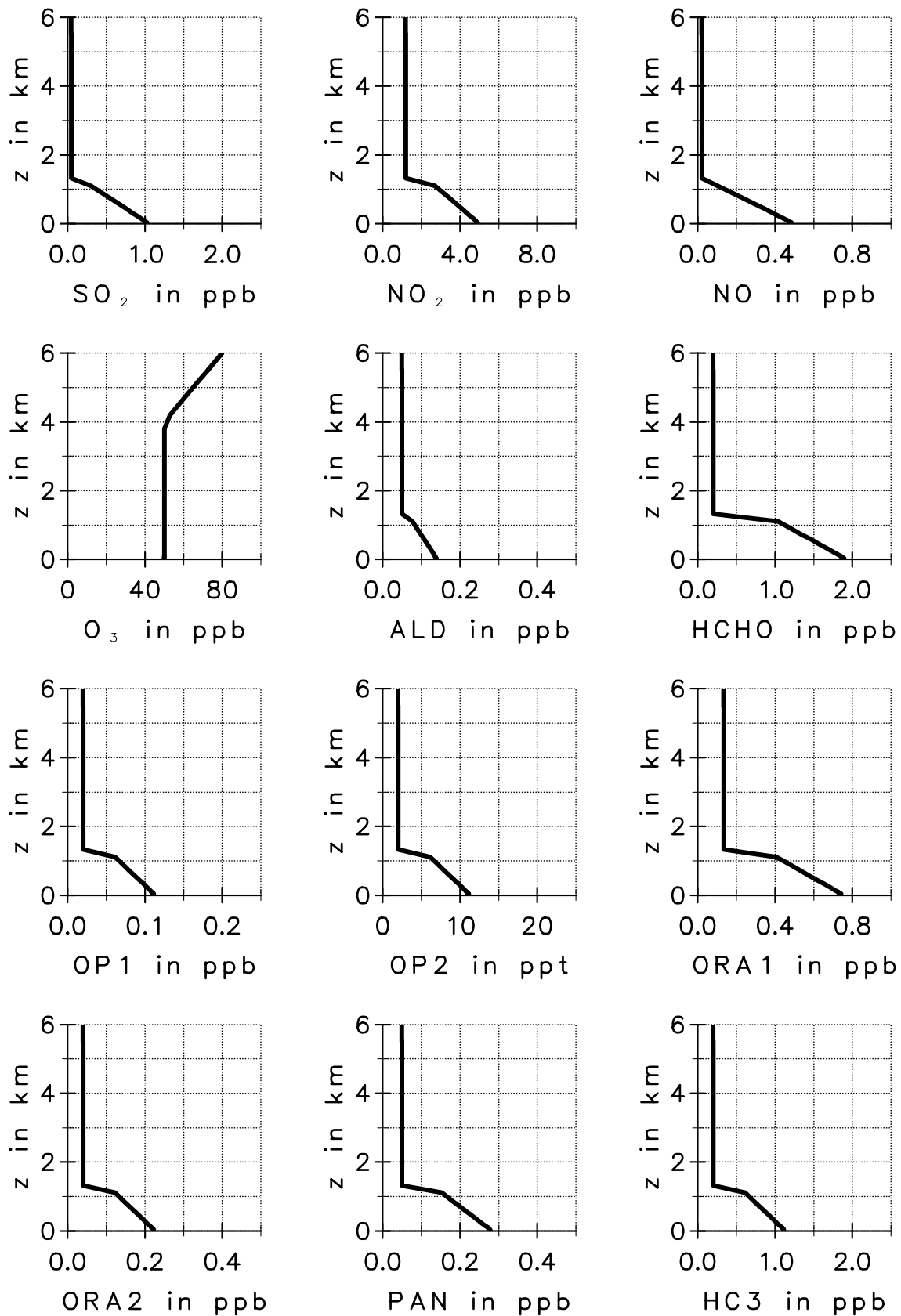


Abbildung A.1: Vertikalprofile der Startwerte der Simulation BERLIOZ-Referenz.

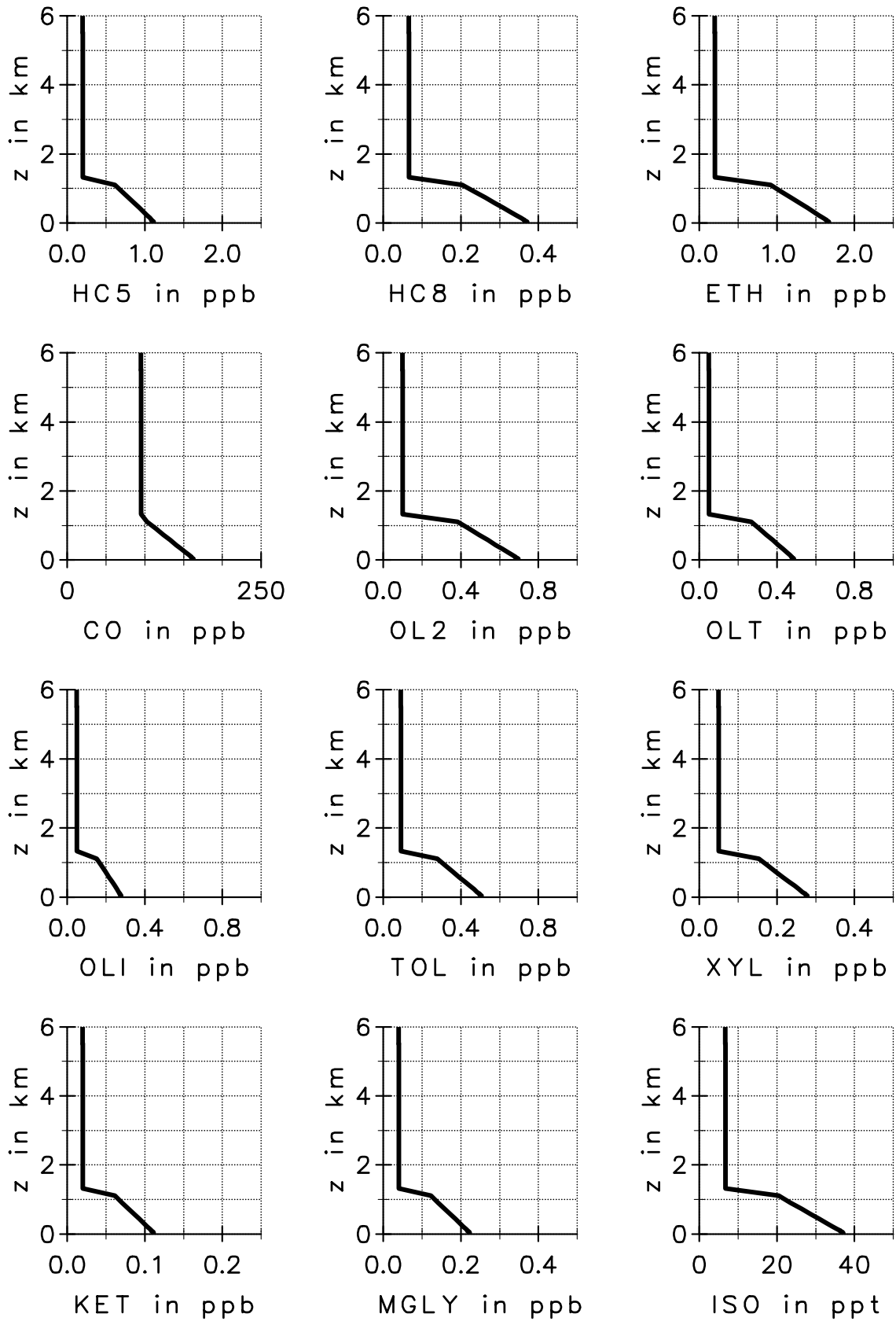


Abbildung A.2: Vertikalprofile der Startwerte der Simulation BERLIOZ-Referenz.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Max-Ulrich Hammer
Geboren am: 15. März 1969 in Kirchheim am Neckar
Familienstand: ledig

Schulbildung

08/1975 – 11/1978 Evangelische Grundschule am Nützenberg in Wuppertal
12/1978 – 07/1979 Grundschule in Laubach, Oberhessen
08/1979 – 07/1984 Gesamtschule in Laubach, Oberhessen
08/1984 – 07/1988 Leibniz-Gymnasium in Neustadt an der Weinstraße

Zivildienst

04/1989 – 09/1990 Zivildienst im Pflegebereich des Altenpflegeheims des Deutschen Roten Kreuzes in Karlsruhe

Studium

10/1988 – 05/1997 Studium der Meteorologie an der Universität Karlsruhe (TH)
04/1989 – 03/1991 4 Urlaubssemester wegen Zivildienst
05/1997 Abschluß: Diplom Meteorologe

Berufserfahrung

10/1990 – 02/1991 Altenpflegehelfer / Wochenendaushilfe im Altenpflegeheim des Deutschen Roten Kreuzes in Karlsruhe
01/1992 – 12/1997 Nachtbereitschaft im Therapeutischen Wohnheim für psychisch Kranke des Evang. Vereins für Stadtmission in Karlsruhe e.V.
03/1994 – 12/1996 Hilfwissenschaftler am Institut für Meteorologie und Klimaforschung Universität Karlsruhe (TH) / Forschungszentrum Karlsruhe
seit 06/1997 Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Meteorologie und Klimaforschung der Universität Karlsruhe (TH)

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Meteorologie und Klimaforschung der Universität Karlsruhe (TH) / Forschungszentrum Karlsruhe durchgeführt. Die Doktorandenstelle wurde im Rahmen des Troposphären Forschungsschwerpunkts vom Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie finanziert.

Herrn Prof. Dr. F. Fiedler danke ich für die interessante Themenstellung, die wertvollen Hinweise bei vielen anregenden Diskussionen und die kritische Korrektur dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. H. Fischer danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Besonderer Dank gilt Herrn Dr. B. Vogel und Frau Dr. H. Vogel für die stete Diskussionsbereitschaft und ihre bereitwillige Hilfe bei auftretenden Problemen. Ihr Interesse an meiner Arbeit war für meine Motivation sehr förderlich.

Meiner Zimmerkameradin Frau N. Riemer sei für die freundliche Arbeitsatmosphäre und einige wertvolle Hinweise gedankt.

Einen großen Dank für verschiedenste Formen der Unterstützung verdienen die Herren M. Kunz, Dr. F. Buchholz, A. Wieser, Dr. M. Baldauf und D. Bäumer.

Frau G. Klinck und Frau S. Honcu danke ich für die Bereitstellung bestens betreuter EDV-Anlagen, freundliche Hilfe bei Problemen mit diesen Anlagen und die Aufbereitung von Emissions- und Landnutzungsdaten.

Weiterhin danken möchte ich allen meinen Kolleginnen und Kollegen des Instituts für viele anregende Diskussionen und das gezeigte Interesse.

Abschließend danke ich Cornelia Fischinger und meinen Eltern für Ihre intensive Unterstützung und unendliche Geduld besonders herzlich.