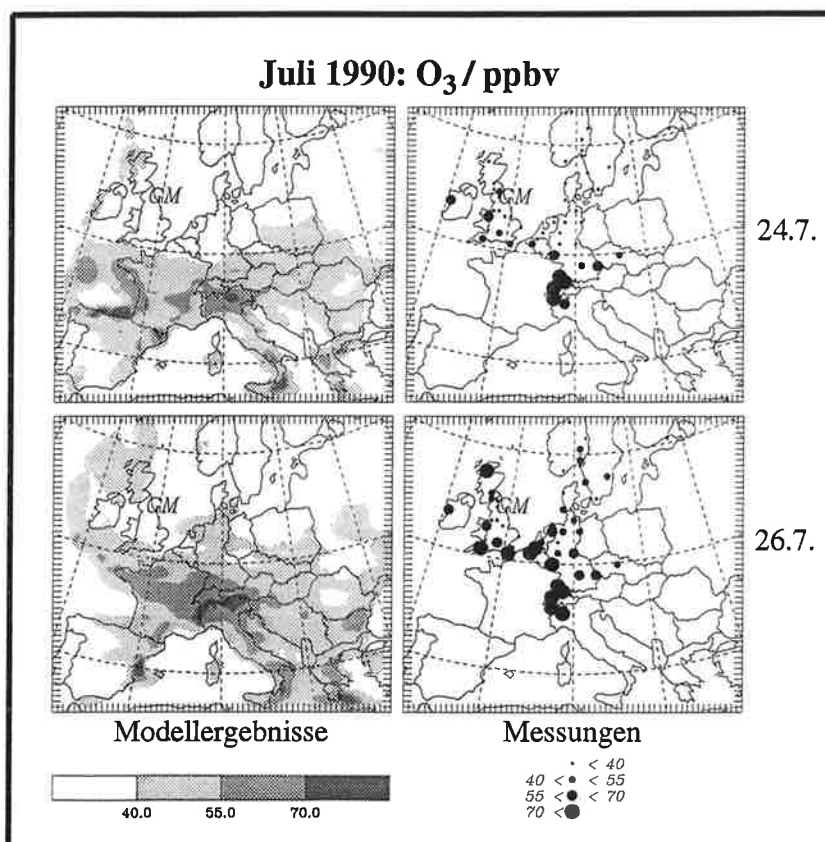




Max-Planck-Institut für Meteorologie

EXAMENSARBEIT Nr. 29



EINBINDUNG DER REGIONALEN TROPOSPHÄRISCHEN
CHEMIE IN DIE HAMBURGER KLIMAMODELLUMGEBUNG:
MODELLRECHNUNGEN UND VERGLEICH MIT
BEOBACHTUNGSDATEN

VON
BÄRBEL LANGMANN

HAMBURG, Juni 1995

Dissertation im Rahmen des Promotionsverfahrens

Autor:

Bärbel Langmann

Max-Planck-Institut
für Meteorologie

MAX-PLANCK-INSTITUT
FÜR METEOROLOGIE
BUNDESSTRASSE 55
D-20146 Hamburg
F.R. GERMANY

Tel.: +49-(0)40-4 11 73-0
Telefax: +49-(0)40-4 11 73-298
E-Mail: <name>@dkrz.d400.de

ISSN 0938-5177

**Einbindung der regionalen troposphärischen Chemie
in die Hamburger Klimamodellumgebung:
Modellrechnungen und Vergleich mit
Beobachtungsdaten**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften im Fachbereich
Geowissenschaften
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Bärbel Langmann

aus Bochum

Hamburg 1995

Als Dissertation angenommen vom Fachbereich Geowissenschaften der Universität
Hamburg

auf Grund der Gutachten von Prof. Dr. K. Hasselmann
und Dr. H.-F. Graf

Hamburg, den 10. Mai 1995

Prof. Dr. M. Dunst
Sprecher des Fachbereichs Geowissenschaften

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Modellumgebung geschaffen, die es ermöglicht den Einfluß einer zu erwartenden globalen Klimaänderung auf die Chemie der belasteten Atmosphäre über Europa zu untersuchen. Dazu wurde das an der Universität Köln betriebene Chemie-Transport-Modell des EURAD-Systems mit einem anderen meteorologischen Treibermodell, dem regionalen Klimamodell HIRHAM des Max-Planck-Instituts, ausgestattet. Durch die Einbettung des regionalen Klimamodells in das globale Klimamodell ECHAM können meteorologische Daten von Klimaänderungsexperimenten in ausreichender horizontaler Auflösung als Eingabedaten für das Chemie-Transport-Modell zu Verfügung gestellt werden.

Da die Berechnung der chemischen Umsetzungsraten in einer stark verschmutzten Atmosphäre in einem dreidimensionalen Modell den Hauptteil der Rechenzeit beansprucht und somit auch die Länge einer zu simulierenden Periode einschränkt, wurde das Gasphasenchemiemodul so optimiert, daß unter Stabilitätsgewinn etwa die Hälfte der Rechenzeit eingespart werden konnte.

Ein weiterer Schwerpunkt lag auf der Parametrisierung der subskaligen Wolkenprozesse. Der durch einen möglichen Treibhauseffekt veränderte Wasserdampf- und Flüssigwassergehalt der Atmosphäre kann durch eine unterschiedliche Wolkenbeschreibung im meteorologischen Treibermodell und im Chemie-Transport-Modell verfälscht werden und somit zu anderen Spurenstoffkonzentrationen führen. Zur Vermeidung von Inkonsistenzen wurde dem Chemie-Transport-Modell zusätzlich zu den anderen meteorologischen Größen die Information des von HIRHAM prognostizierten Flüssigwassergehalts und des berechneten Bedeckungsgrades übergeben.

Um eine aussagekräftige Beurteilung von Klimaänderungsexperimenten zu ermöglichen, helfen Modellläufe unter heutigen Bedingungen und Vergleiche mit gemessenen Daten. Deshalb wurden zur Bewertung des neuen Modellsystems simulierte Spurengaskonzentrationen einer Sommer- und einer Winterperiode mit Beobachtungsdaten verglichen.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Beschreibung des Chemie-Transport-Modells	3
2.1. Das Chemie-Transport-Modell des EURAD-Systems	3
2.2. Anpassung des Chemie-Transport-Modells an die Hamburger Klima- modellumgebung	7
3. Bedeutung der Wolkenparametrisierung für ein Chemie-Transport-Modell	14
3.1. Wolkenmodule im EURAD-System	14
3.2. Wolkenmodule im Hamburger Modellsystem	21
4. Der Gasphasen-Chemiemechanismus	31
4.1. Vereinfachung photochemischer Reaktionsmechanismen	31
4.2. Das Gasphasen-Chiemodul	33
4.3. Optimierung des Gasphasen-Chiemoduls	36
5. Modellrechnungen	47
5.1. Simulation einer Winterepisode	47
5.1.1. Die synoptische Situation vom 13.1.1991 bis zum 23.1.1991 .	49
5.1.2. Modellergebnisse und Vergleich mit Beobachtungen	51
5.2. Simulation einer Sommerepisode	65
5.2.1. Photochemische Ozonbildung	65
5.2.2. Die synoptische Situation vom 23.7.1990 bis zum 31.7.1990 .	67
5.2.3. Modellergebnisse und Vergleich mit Beobachtungen	68
5.2.4. Sensitivitätsstudien	78
6. Ausblick	91
Anhang 1: Koordinatensysteme und Koordinatentransformation	94
Anhang 2: Spurenstoffe des Gasphasenchemiemechanismus	101
Anhang 3: Nadel- und Laubwaldbedeckungsdichte in Europa	103
7. Literatur	105

1. Einleitung

Seit Beginn dieses Jahrhunderts beeinflußt die steigende industrielle und landwirtschaftliche Aktivität des Menschen in zunehmendem Maß die Umwelt. Die anthropogene Emission von Spurengasen führt direkt oder indirekt durch Wechselwirkung mit der Atmosphäre, der Biosphäre und dem Ozean zu teils schwer abschätzbaren lokalen, regionalen und globalen Veränderungen des Lebensraums von Tieren, Pflanzen und Menschen. Auf der globalen Skala sei die Konzentrationszunahme der sogenannten Treibhausgase in der Troposphäre, insbesondere des Kohlendioxids erwähnt, die mit hoher Wahrscheinlichkeit die Ursache einer zu erwartenden Klimaänderung darstellt. Die Emission der in der Troposphäre schwer abbaubaren Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe ist nach heutigem Verständnis Auslöser des sogenannten Ozonlochs, eine seit dem Ende der siebziger Jahre sich jährlich wiederholende Zerstörung der stratosphärischen Ozonschicht über der Antarktis im Polarfrühling. Eine fortschreitende Konzentrationsabnahme des Ozons in der unteren Stratosphäre wird auch in den mittleren Breiten beobachtet.

Die zunehmende Verschmutzung der Atmosphäre in Bodennähe zeigt sich in den hochindustrialisierten Gebieten wie Europa und Nordamerika besonders, wenn sich während austauscharmer Hochdruckwetterlagen Primärschadstoffe wie Stickoxide, flüchtige organische Kohlenstoffverbindungen, Schwefeldioxid, Kohlenmonoxid und Ammoniak in der planetarischen Grenzschicht anreichern. Im Sommer können dann durch solare Einstrahlung Photooxidantien wie Ozon, Peroxyacetylnitrat (PAN), Wasserstoffperoxid und Formaldehyd als Sekundärschadstoffe in erhöhter Konzentration entstehen. Man spricht vom Photosmog oder Sommersmog. Der Wintersmog ist charakterisiert durch erhöhte Schwefeldioxidkonzentrationen. Saurer Regen kann in quellfernen Gebieten wie den Ländern Skandinaviens niedergehen, wenn Schwefeldioxid und Stickoxide aus den Quellregionen in die Troposphäre eingebracht werden, am Ferntransport teilnehmen und durch chemische Reaktionen in der Gasphase, an Aerosolen, in Wolken- und Regentropfen zu Schwefelsäure und Salpetersäure reagieren.

Messungen von meteorologischen Größen und von Spurenstoffkonzentrationen in der Luft, am Boden und im Wasser geben Hinweise auf Veränderungen in der Atmosphäre. Bei der Untersuchung komplexer nichtlinearer Zusammenhänge zwischen Emission, Umwandlung, Transport, Anreicherung und Deposition helfen numerische

Modelle der atmosphärischen Physik und Chemie. Trotz vieler Vereinfachungen bieten diese Modelle durch Simulationen physikalischer und chemischer Prozesse als Funktion von Ort und Zeit die Möglichkeit, Zusammenhänge zu erkennen, den gegenwärtigen Wissenstand zu überprüfen und zu vervollständigen, Lücken aufzuzeigen, die Wirksamkeit von Maßnahmen zur Verminderung der Schadstoffkonzentrationen abzuschätzen und Prognosen für die Zukunft zu wagen. In den achtziger Jahren wurden regionale dreidimensionale Chemie-Transport-Modelle für die Troposphäre entwickelt, die neben der bisherigen Behandlung physikalischer und chemischer Prozesse in der atmosphärischen Grenzschicht auch die Prozesse der freien Troposphäre beinhalten. Hier sind insbesondere die Wolken zu nennen, die in vielerlei Hinsicht die Chemie der Troposphäre beeinflussen (naßchemische Reaktionen in Wolken- und Regentropfen, Auswaschen und Ausregnen von Partikeln und Gasen, Veränderung von Photolyseraten, vertikale Umverteilung von Spurenstoffen).

Obwohl diese Modelle heute noch viel Rechenzeit beanspruchen, sind sie durchaus geeignet, den Einfluß einer globalen Klimaänderung durch den Treibhauseffekt auf die Chemie der belasteten Atmosphäre über Europa bzw. Nordamerika abzuschätzen, wobei die Selbstreinigungskapazität der Atmosphäre eine sehr wichtige Größe darstellt. Sie beruht sowohl in der Hintergrundatmosphäre als auch in der verschmutzten Atmosphäre auf dem oxidativen Abbau von Spurengasen durch die Reaktion mit dem Hydroxylradikal und dem anschließenden Auswaschen und Ausregnen der wasserlöslichen Oxidationsprodukte. Zunehmende Emissionen von Methan, Stickoxiden und kurzlebigen flüchtigen organischen Kohlenstoffverbindungen deuten auf eine Verringerung der Hydroxylradikalkonzentration hin, während erhöhte Wasserdampfkonzentrationen durch den Treibhauseffekt und eine Abnahme der stratosphärischen Ozonsäule eher Anlaß zur Vermutung einer Erhöhung der Hydroxylradikalkonzentration geben (*Isaksen, 1988*).

Um die regionalen Auswirkungen einer möglichen Klimaänderung auf die Chemie der belasteten Atmosphäre über Europa untersuchen zu können, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Chemie-Transport-Modell mit einem regionalen Klimamodell, welches in ein globales Klimamodell eingebettet ist, verknüpft (Kap. 2.2). Nach der Anpassung des Wolkenmoduls (Kap. 3) und der Optimierung der Gasphasenchemie (Kap. 4) wurden zur Bewertung des Modells simulierte Spurengaskonzentrationen einer Winter- und einer Sommerepisode mit Beobachtungsdaten verglichen (Kap. 5).

2. Beschreibung des Chemie-Transport-Modells

Das im Mittelpunkt dieser Arbeit stehende Chemie-Transport-Modell (CTM) des EURAD-Systems (European Acid Deposition Model) wird in Kapitel 2.1 vorgestellt. Anschließend, in Kapitel 2.2, werden die durch die Anpassung des Chemie-Transport-Modells an die Hamburger Klimamodellumgebung notwendigen Änderungen der Modellgleichungen und Eingabedatensätze des CTM's geschildert.

2.1. Das Chemie-Transport-Modell des EURAD-Systems

Das EURAD-System wurde im Rahmen des europäischen Umweltprojektes EUROTRAC (European Experiment on the Transport and Transformation of Environmentally Relevant Trace Constituents in the Troposphere over Europe) am Institut für Geophysik und Meteorologie der Universität Köln, basierend auf dem nordamerikanischen Modellsystem RADM (Regional Acid Deposition Model), entwickelt und wird dort als Episodenmodell (*Hass et al., 1993*) betrieben.

Als dreidimensionales Euler'sches Gittermodell der Troposphäre dient es zur Beschreibung von Emission, Umwandlung, Transport und Deposition säurebildender und photochemischer Schadstoffe. Eine detaillierte Beschreibung des Modells geben *Chang et al. (1987)* und *Hass (1991)*. Als sogenanntes "off-line"-Modell erhält das CTM die Information über den physikalischen Zustand der Atmosphäre (horizontaler Wind, Temperatur, spezifische Feuchte, Bodendruck und Niederschlag) aus Berechnungen mit einem meteorologischen Treibermodell (Abb. 2.1). Sowohl im nordamerikanischen als auch im europäischen Modellsystem wird hierzu das hydrostatische Modell MM4 (Mesoscale Meteorological Model Version 4, *Anthes et al., 1987*) angewandt, dessen Modellkonfiguration das CTM in vielerlei Hinsicht geprägt hat. Um Interpolationsfehler zu vermeiden, übernimmt das CTM das Koordinatensystem des MM4, rechnet allerdings auf einem sogenannten Arakawa-C-Gitter (*Arakawa und Lamb, 1977*) im Gegensatz zu dem Arakawa-B-Gitter des MM4. Auch die Behandlung der Wolken im CTM richtet sich nach der Wolkenparametrisierung im MM4, was in Kapitel 3.1 näher beschrieben wird.

Wie in Abbildung 2.1 dargestellt, benötigt das CTM neben den meteorologischen

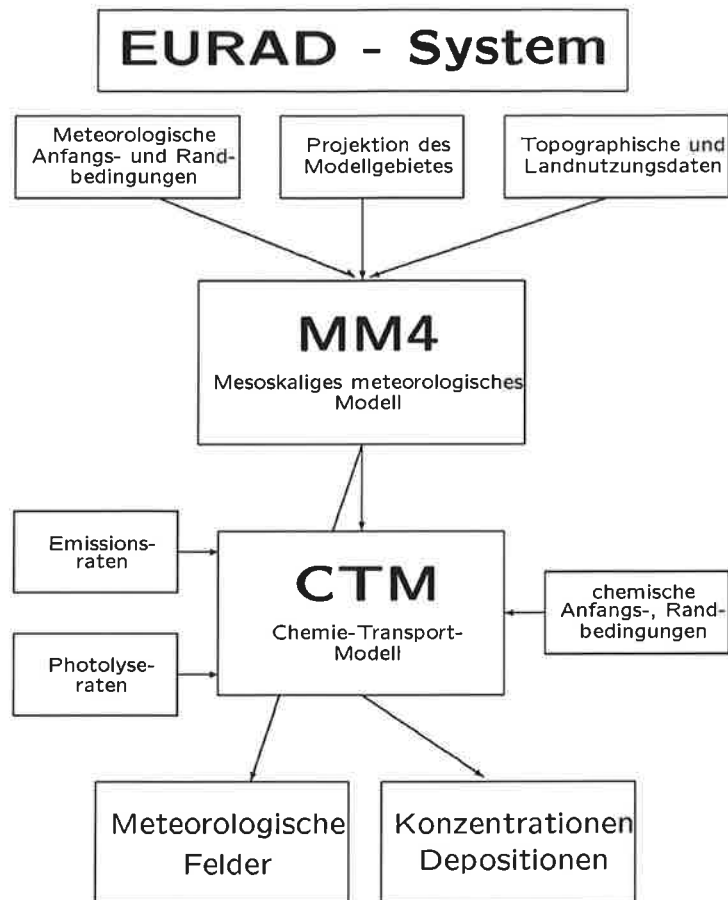


Abb. 2.1: Hauptkomponenten und Datenflüsse des EURAD-Modellsystems (Hass, 1991)

Daten auch Informationen über chemische Anfangs- und Randbedingungen, Photolyseraten und Emissionsraten. Die Initialisierung der chemischen Spurenstoffe des CTM mit Beobachtungsdaten ist nicht möglich, da zu wenig Messungen der im Modell behandelten Spurenstoffe durchgeführt werden. Aus diesem Grund werden vertikale Hintergrundkonzentrationsprofile aus vorhandenen Messungen und globalen Modellen abgeschätzt. Zur Initialisierung wird ein Zwei- bis Dreitagegelauf vor der zu simulierenden Episode mit diesen horizontal gleichverteilten Vertikalprofilen, realistischer Meteorologie und Emission gerechnet. Die vertikalen Hintergrundkonzentrationsprofile werden auch als konstante chemische Randbedingungen eingesetzt. Dabei ist darauf zu achten, daß die Modellränder in wenig verschmutzten Gebieten liegen, um die Annahme einer unbelasteten Atmosphäre zu rechtfertigen.

Die Photolyseraten der im Modell behandelten 21 photochemischen Reaktionen wer-

den für wolkenfreien Himmel breiten-, jahres- und tageszeitabhängig nach *Madronich (1987)* ermittelt. Sie werden jedoch nicht für jeden Gitterpunkt exakt berechnet, sondern aus einem größeren Datenblock interpoliert, da die zeitlichen, höhen- und breitenabhängigen Schwankungen gering sind (*Hass, 1991*). Bei Bewölkung werden die Photolyseraten in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad, Sonnenzenitwinkel, Wolken-
dicke, optischer Dicke und Transmissionskoeffizient modifiziert (*Chang et al., 1987*).

Orts-, zeit- und höhenabhängige Emissionsraten für Schwefeldioxid, Sulfat, Stickoxide, Ammoniak, Kohlenmonoxid und flüchtige organische Kohlenwasserstoffe werden nach *Memmesheimer et al. (1991)* auf der Grundlage des EMEP-Katasters (European Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of the long range Transmission of Air Pollutants) berechnet.

Mit diesen externen Informationen löst das Chemie-Transport-Modell folgende Erhaltungsgleichung für eine Reihe chemischer Spurenstoffe mit einer “operator-splitting”-Technik:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\nabla(VC) + \nabla(k_z \nabla C) + \left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_{Dep} + P_{chem} - L_{chem} + E + \left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_{Wolken} \quad (2.1)$$

Hier steht C für das Volumenmischungsverhältnis der Spurenstoffe. Der erste Term mit V als dreidimensionalen Geschwindigkeitsvektor beschreibt den Transport durch horizontale und vertikale Advektion, der zweite Term mit k_z als Eddy-Diffusivität die vertikale Diffusion. Subskalige Durchmischung der Spurenstoffe durch horizontale Diffusion wird nicht berücksichtigt. Die Konzentrationsänderung durch trockene Deposition wird durch $\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_{Dep}$ ausgedrückt. Es folgen mit P_{chem} und L_{chem} die Produktions- und Verlustraten durch chemische Reaktionen in der Gasphase. E steht für die Emissionsraten und $\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_{Wolken}$ für die Konzentrationsänderungen durch Wolkenprozesse, einschließlich chemischer Umwandlung in der Naßphase, vertikaler Umverteilung und nasser Deposition.

In der Vertikalen wird die Atmosphäre zwischen dem Boden und der Modellobergrenze bei 100 hPa in 15 unterschiedlich dicke Schichten unterteilt. Als Vertikalkoordinate wird die dem Boden folgende σ -Koordinate gewählt

$$\sigma = \frac{p - p_t}{p_s - p_t} \quad (2.2)$$

mit p : Druck im σ -Niveau,
 p_t : Druck am oberen Modellrand (100 hPa),
 p_s : Druck an der Erdoberfläche.

Die horizontale Auflösung beträgt unter Verwendung einer Lambert konformen Projektion (Anhang 1) 60 km oder alternativ 80 km in der x- und y-Richtung.

In diesem Koordinatensystem ergibt sich für die 39 prognostischen Spurenstoffe folgende Transportgleichung (Chang et al., 1987):

$$\frac{\partial C^*}{\partial t} = -m^2 \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{uC^*}{m} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{vC^*}{m} \right) \right\} - \frac{\partial}{\partial \sigma} (\dot{\sigma} C^*) + \left(\frac{g}{p^*} \right)^2 \frac{\partial}{\partial \sigma} \left(\rho^2 k_z \frac{\partial C^*}{\partial \sigma} \right) \quad (2.3)$$

mit $C^* = C \cdot p^*$
 und $p^* = p_s - p_t$.

Der Kartenfaktor m gibt das Verhältnis zwischen einem Streckenelement in der Lambert konformen Projektion und einem Streckenelement auf der Erde an. u und v sind die Komponenten der horizontalen Windgeschwindigkeit in x- und y-Richtung, $\dot{\sigma}$ ist die Vertikalgeschwindigkeit im σ -Koordinatensystem, g die Erdbeschleunigung, ρ die Luftdichte und k_z ist die vertikale Eddy-Diffusivität. Die Vertikalgeschwindigkeit $\dot{\sigma}$ berechnet sich durch die Integration der Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial p^*}{\partial t} = -m^2 \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{up^*}{m} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{vp^*}{m} \right) \right\} - \frac{\partial}{\partial \sigma} (\dot{\sigma} p^*) \quad (2.4)$$

zu

$$\dot{\sigma} = -\frac{m^2}{p^*} \int_0^\sigma \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{up^*}{m} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{vp^*}{m} \right) \right\} d\sigma - \frac{\sigma}{p^*} \frac{\partial p^*}{\partial t} . \quad (2.5)$$

$\frac{\partial p^*}{\partial t}$ erhält man durch Integration von Gleichung (2.4) zwischen $\sigma=0$ und $\sigma=1$.

Bei der Trockendeposition wird der Depositionsfluß der Spurengase und Partikel als Produkt aus einer räumlich und zeitlich variablen Depositionsgeschwindigkeit und der Konzentration in der untersten Modellschicht berechnet:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_{Dep} = v_d \cdot C , \quad (2.6)$$

wobei die Depositionsgeschwindigkeit v_d invers proportional der Summe des turbu-

lenten (r_a) und des laminaren (r_b) Transferwiderstandes und des Erdungswiderstandes (r_c) gesetzt wird:

$$v_d = \frac{1}{r_a + r_b + r_c} \quad (2.7)$$

Zur Modellierung der Gasphasenchemie wird im CTM der homogene Reaktionsmechanismus von *Stockwell et al. (1990)* eingesetzt, der in Kapitel 4 näher beschrieben wird. Die Wolkenparametrisierung im Standard-CTM beruht auf *Walcek und Taylor (1986)*, eine Neuentwicklung auf *Mölders (1993)*. Beide werden ausführlich in Kapitel 3.1 vorgestellt.

2.2. Anpassung des Chemie-Transport-Modells an die Hamburger Klimamodellumgebung

Um das soeben beschriebene Chemie-Transport-Modell mit Klimadaten antreiben zu können, wurde das meteorologische Modell MM4 durch das regionale Klimamodell HIRHAM ersetzt (Abb. 2.2, siehe auch Abb. 2.1). Die dazu notwendigen Änderungen im Modellsystem werden im folgenden, nach einer kurzen Vorstellung von HIRHAM, beschrieben.

Das regionale Klimamodell HIRHAM des Max-Planck-Instituts für Meteorologie wurde aus einem vollständigen System zur kurzfristigen numerischen Wettervorhersage HIRLAM (High Resolution Limited Area Model; in der Hamburger Version wurde das L durch ein H ersetzt, *Källberg, 1989*) entwickelt. HIRLAM wird seit Januar 1990 vom Finnischen Wetterdienst und seit Oktober 1990 vom Dänischen Wetterdienst operationell zur Wettervorhersage eingesetzt. In Hamburg wurde das System implementiert, um durch das Testen und die Weiterentwicklung der Technik des "Nestens" von regionalen Zirkulationsmodellen in globale Zirkulationsmodelle eine Regionalisierung globaler Klimasimulationen zu erreichen. Für diese Studien wurden die physikalischen Parametrisierungen des globalen Klimamodells ECHAM3 (*DKRZ, 1992*) bzw. ECHAM4 vom regionalen Klimamodell HIRHAM übernommen (Abb. 2.2). Zur Bewertung des ECHAM3/HIRHAM-Systems wurden unter anderem Simulationen für die Monate Juli 1990 und Januar 1991 mit ECMWF-Analysen als

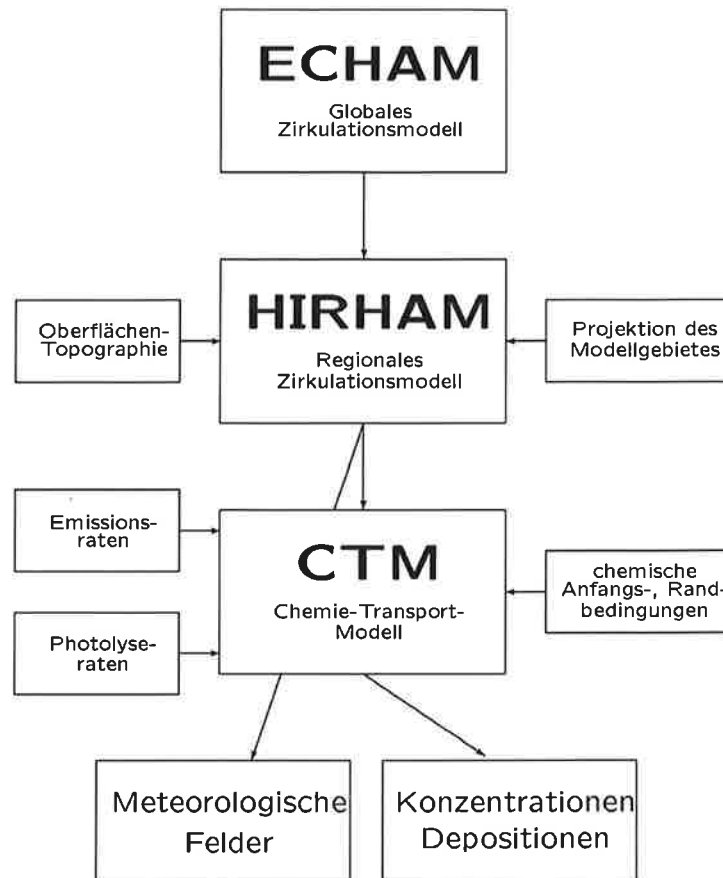


Abb. 2.2: Hauptkomponenten und Datenflüsse im HIRHAM-CTM-Modellsystem

seitliche Randbedingungen durchgeführt, die auch im Rahmen dieser Arbeit zur Bewertung des gekoppelten HIRHAM-CTM-Systems herangezogen wurden (Kap. 5).

Wie auch im EURAD-System werden im gekoppelten HIRHAM-CTM-System die vertikale Koordinate und die horizontalen Koordinaten durch den meteorologischen Treiber bestimmt. Einen Vergleich der beiden meteorologischen Treibermodelle MM4 und HIRHAM zeigt Tabelle 2.1. Es fällt auf, daß die beiden Modelle ein unterschiedliches Koordinatensystem benutzen und die Wolkenbeschreibung in unterschiedlicher Weise behandeln (Kap. 3).

HIRHAM unterteilt die Atmosphäre in der Vertikalen bis 10 hPa in $k=19$ Schichten unter Verwendung eines Hybridkoordinatensystems:

$$\eta(k) = \frac{A(k)}{p_0} + B(k) \quad (2.8)$$

mit $p_0=1013,25$ hPa. A und B als Funktion von k sind in *DKRZ (1992)* angegeben. Im Vergleich zum σ -System im EURAD-Modell besitzt das η -System den Vorteil, daß Gebirge nicht bis in hohe Atmosphärenschichten zu einer Deformation der Koordinatenflächen führen.

Die horizontale Auflösung des HIRHAM-Modells für die simulierten Monate Juli 1990 und Januar 1991 beträgt in x- und y-Richtung $0,5^\circ$ bei Verwendung eines rotierten sphärischen Koordinatensystems, das aus dem natürlichen durch Drehung um $\lambda=10^\circ$ ostwärts und $\varphi=57,5^\circ$ nordwärts hervorgegangen ist. Die Rechnungen werden auf einem Arakawa-C-Gitter durchgeführt.

	MM4	HIRHAM
horizontale Darstellung	x, y in Lambert konformer Projektion, $\Delta x=\Delta y=60$ oder 80 km	x, y in einem rotierten sphärischen Koordinatensystem, $\Delta x=\Delta y=0,5^\circ$
Vertikalkoordinate	σ	η
Anzahl der vertikalen Schichten	15	19
Modellobergrenze	100 hPa	10 hPa
Modellgebiet	Europa	Europa
prognostische Variablen	p^* (Bodendruck minus Druck an der Modellobergrenze) u, v (horizontale Komponenten der Windgeschwindigkeit), T (Temperatur), T_g (Bodentemperatur), q_v (Wasserdampf-mischungsverhältnis), q_r (Regenwasser) ¹⁾ , q_c (Wolkenwasser) ¹⁾ , q_i (Eisgehalt) ¹⁾	p_s (Bodendruck), u, v (horizontale Komponenten der Windgeschwindigkeit), T (Temperatur), T_g (Bodentemperatur), q_v (Wasserdampf-mischungsverhältnis), q_{con} (Flüssigwasser- und Eisgehalt)

Tab. 2.1: Vergleich der meteorologischen Modelle MM4 und HIRHAM, ¹⁾ im Standardwolkenmodul nicht enthalten, aber in der expliziten bzw. der Eisphasenparametrisierung (Kap. 3.1)

Die Transportgleichung für die 39 prognostischen Schadstoffe des CTM ergibt sich in diesem Koordinatensystem aus der Kontinuitätsgleichung (DKRZ, 1992)

$$\frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{\partial p}{\partial t} \right) + \nabla \left(v_h \frac{\partial p}{\partial \eta} \right) + \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\dot{\eta} \frac{\partial p}{\partial \eta} \right) = 0 \quad (2.9)$$

mit der Horizontaldivergenz

$$\nabla v_h = \frac{1}{a \cos \varphi} \left(\frac{\partial u}{\partial \lambda} + \frac{\partial}{\partial \varphi} (v \cos \varphi) \right) \quad (2.10)$$

zu

$$\begin{aligned} \frac{\partial C^\Delta}{\partial t} = & - \left\{ \frac{1}{a \cos \varphi} \frac{\partial}{\partial \lambda} (u C^\Delta) + \frac{1}{a \cos \varphi} \frac{\partial}{\partial \varphi} (v C^\Delta \cos \varphi) \right\} \\ & - \frac{\partial}{\partial \eta} (\dot{\eta} C^\Delta) + g^2 \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{\rho^2}{p^\Delta} k_z \frac{\partial C^\Delta}{\partial \eta} \right), \end{aligned} \quad (2.11)$$

$$\text{mit } p^\Delta = \frac{\partial p}{\partial \eta} = \frac{\partial}{\partial \eta} (A + B p_s) = p_0 + (p_s - p_0) \frac{\partial B}{\partial \eta} \quad (2.12)$$

$$\text{und } C^\Delta = p^\Delta \cdot C. \quad (2.13)$$

Hier steht a für den Erdradius, p_s für den Bodendruck und v_h für den horizontalen Geschwindigkeitsvektor. Die Vertikalgeschwindigkeit im η -System erhält man analog zum σ -System durch Integration der Kontinuitätsgleichung (2.9) als

$$\dot{\eta} p^\Delta = - \int_0^1 \nabla \left(v_h p^\Delta \right) d\eta - \frac{\partial p}{\partial t}. \quad (2.14)$$

Die Integration von Gleichung (2.9) zwischen $\eta=0$ und $\eta=1$ liefert für die Bodendrucktendenz folgenden Ausdruck:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} (A + B p_s) = B \frac{\partial p_s}{\partial t} = \int_0^1 \nabla \left(v_h p^\Delta \right) d\eta. \quad (2.15)$$

Dieses neue, an HIRHAM angepaßte Koordinatensystem des Chemie-Transport-Modells zieht neben den soeben beschriebenen Änderungen der Modellgleichungen auch eine Anpassung der Eingangsdatensätze nach sich (Abb. 2.2). Nur die Photolyseraten können unverändert übernommen werden, da sie, wie bereits beschrieben, nach Madronich (1987) in grober Auflösung ermittelt werden und erst dann zeitlich

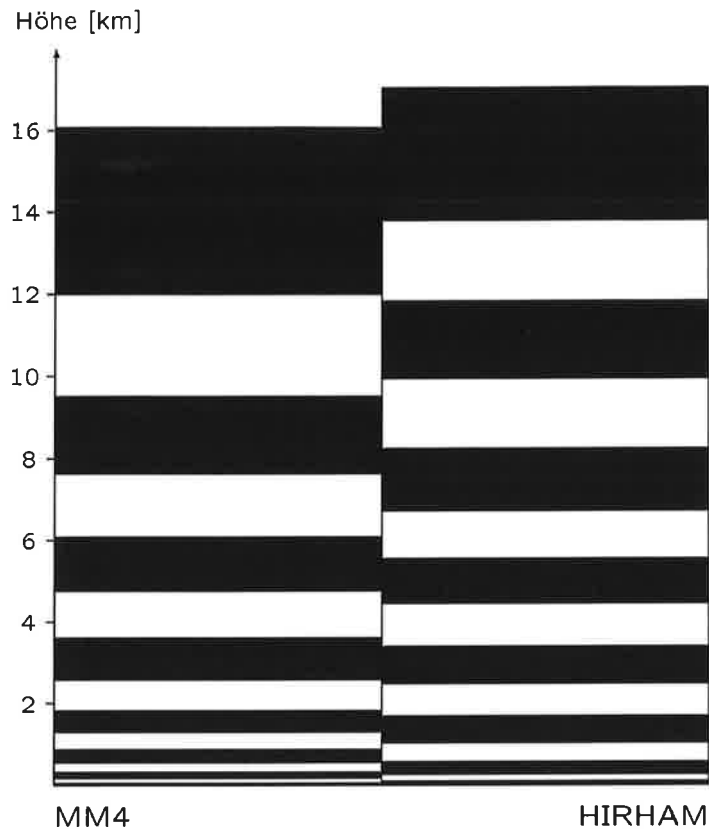


Abb. 2.3: Vergleich der Vertikalauflösung und mittleren Schichthöhe der Modelle MM4 und HIRHAM

und räumlich linear auf die Gitterpunkte interpoliert werden.

Die geschätzten Vertikalkonzentrationsprofile, die als chemische Anfangs- und Randbedingungen dienen, werden an die mittlere Höhe der HIRHAM-Schichten angepaßt. Abbildung 2.3 zeigt einen Vergleich der Vertikalauflösung und mittleren Schichthöhe der Modelle MM4 und HIRHAM.

Die EURAD-Gruppe in Köln stellte ihre Emissionsdatensätze zur Verfügung, die auf EMEP-Daten basieren (*Memmesheimer et al., 1991*) und das in Abb. 2.4 dargestellte EURAD-CTM-Gebiet erfassen. Für Simulationen mit HIRHAM-CTM wurde dadurch als größtmögliches Modellgebiet das in Abb. 2.4 zu sehende festgelegt. Zur massenerhaltenden horizontalen Interpolation der Emissionsraten vom Lambert konformen Gitter des EURAD-CTM in das rotierte sphärische Gitter des HIRHAM-CTM wurde

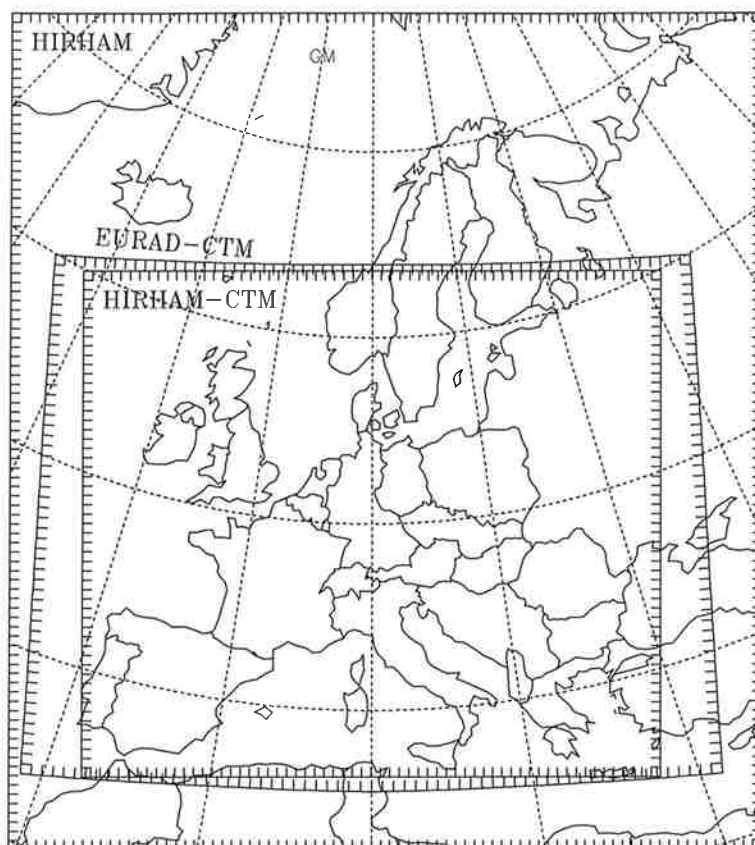


Abb. 2.4: Modellgebiete für die HIRHAM-, EURAD-CTM- und HIRHAM-CTM-Simulationen der Monate Juli 1990 und Januar 1991

die Routine BIVAR (Akima, 1984) aus der Programmbibliothek des NCAR (National Center for Atmospheric Research) eingesetzt. Die Koordinatentransformation von der Lambert konformen Projektion in natürliche Koordinaten und in rotierte sphärische Koordinaten ist in Anhang 1 beschrieben, denn bisher ist in keiner Arbeit, die sich mit dem EURAD-Modell befaßt, eine Herleitung der Abbildungsgleichungen der Lambert konformen Projektion enthalten. Durch die horizontale Interpolation der Emissionsdaten des EMEP-Katasters (stereographische Projektion mit einer horizontalen Auflösung von 150 km) ins EURAD-CTM-Gitter (60 km · 60 km) kommt es bereits zu einer Verschmierung und Verbreiterung der Emissionszentren. Dagegen sind die Ungenauigkeiten vernachlässigbar, die bei der Transformation der Emissionsdaten vom EURAD-CTM-Gitter ins HIRHAM-CTM-Gitter ($0,5^\circ \approx 55\text{km}$) auf-

treten. Für die Emissionen von Stickoxiden und Schwefeloxiden in höhere Atmosphärenschichten wird für EURAD-CTM eine vertikale Verteilungsfunktion in Abhängigkeit von der mittleren Schichthöhe und -dicke eingesetzt, die nach Abb. 2.5 für HIRHAM-CTM modifiziert wurde.

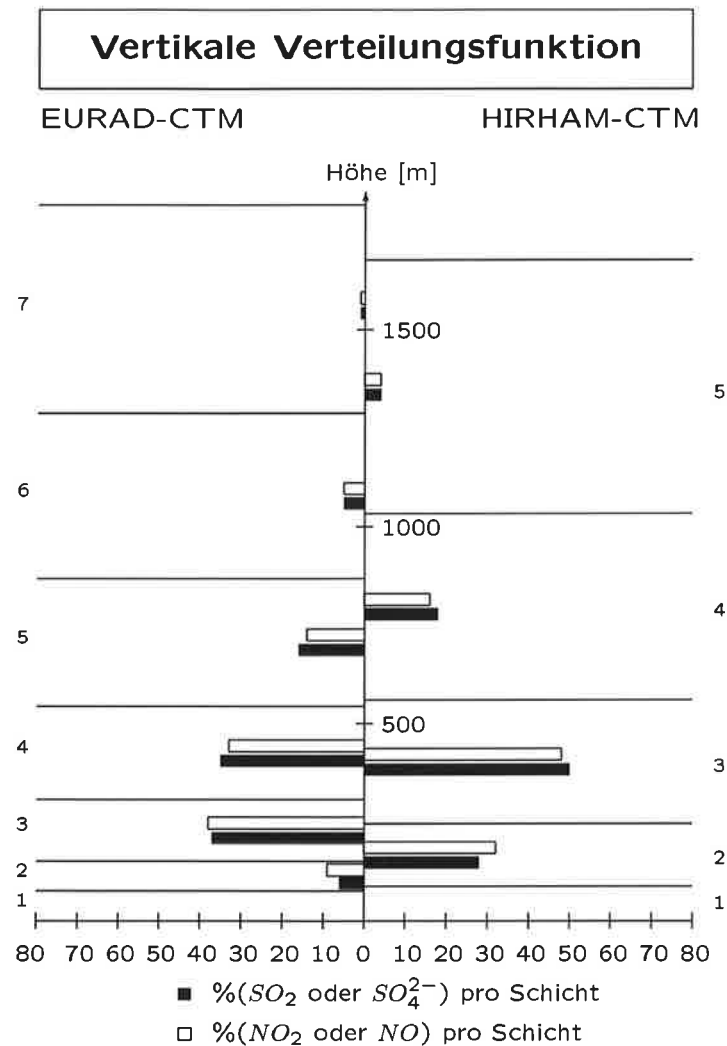


Abb. 2.5: Vergleich der vertikalen Verteilungsfunktionen der NO_x- und SO_x-Emissionen für die Modelle EURAD-CTM und HIRHAM-CTM

3. Bedeutung der Wolkenparametrisierung für ein Chemie-Transport-Modell

Bei der Konzeption von regionalen Chemie-Transport-Modellen wurde oft sehr viel Wert auf eine operationelle Einsatzmöglichkeit der Modelle gelegt, wobei sich die meteorologischen Eingangsdatensätze auf routinemäßig zu Verfügung gestellte Meßdaten wie Temperatur, horizontale Windkomponenten, spezifische Feuchte, Bodendruck und Niederschlag beschränkten. Wenn dann allerdings statt der assimilierten meteorologischen Daten ein meteorologisches Treibermodell eingesetzt wird, welches räumlich und zeitlich höher aufgelöste Eingabedaten produziert, können Inkonsistenzen zwischen dem Treibermodell und dem Chemie-Transport-Modell auftreten. Obwohl der meteorologische Treiber bereits viele für das CTM erforderliche Größen, wie zum Beispiel Bedeckungsgrad und Flüssigwassergehalt, berechnet, werden diese aufgrund der historischen Entwicklung nicht an das CTM übergeben, sondern teilweise mit anderen Parametrisierungsansätzen erneut bestimmt.

Wolken spielen eine wichtige Rolle bei der vertikalen Umverteilung, der chemischen Umwandlung, dem Auswaschen und Ausregnen chemischer Spurenstoffe in der Troposphäre. Außerdem beeinflussen sie die Strahlung und damit die photolytischen Reaktionen. Da die Wolken in einem regionalen Modell mit einer Auflösung von 50 bis 100 km einen subskaligen Prozeß darstellen, müssen sie parametrisiert werden. Unterschiedliche Annahmen und Vereinfachungen bei der Wolkenparametrisierung in einem Chemie-Transport-Modell und dessen meteorologischen Treibermodell beeinflussen die Spurenstoffkonzentrationen, wie Untersuchungen des EURAD-Systems von *Mölders et al. (1994)* zeigen. Deshalb ergab sich beim Austausch des meteorologischen Treibermodells MM4 gegen HIRHAM die Notwendigkeit der Überprüfung der Wolkenparametrisierungen. Zunächst sollen nun die Wolkenmodule des EURAD-Systems vorgestellt werden, dann folgt eine Beschreibung und Diskussion der Wolkenparametrisierungen im HIRHAM-CTM-System.

3.1. Wolkenmodule im EURAD-System

Im meteorologischen Treibermodell MM4 des EURAD-Systems können die Wolkeneffekte alternativ durch drei Module beschrieben werden:

- (a) Cumulusparametrisierung (*Anthes et al., 1987*),
- (b) modifiziertes Kessler-Schema (explizite Parametrisierung, *Anthes et al., 1987*),
- (c) Eisphasenparametrisierung (*Mölders, 1993*).

Das Chemie-Transport-Modell verfügt über zwei Wolkenmodule:

- (d) Standardroutine (*Walcek und Taylor, 1986*),
- (e) auf die Eisphasenparametrisierung (c) abgestimmte Routine (*Mölders, 1993*).

(a) Cumulusparametrisierung

In dieser Parametrisierung wird der konvektive Aspekt der Wolken beschrieben, indem die latente Wärme und die Phasenumwandlung von Wasserdampf in den prognostischen Gleichungen für Temperatur und Feuchte berücksichtigt werden. Dazu werden die Kondensations- und Niederschlagsrate, der bewölkte Anteil der Gitterfläche, Wolkenbasis und Wolkenobergrenze bestimmt. Es wird angenommen, daß Konvektion durch ein im Vergleich zur Umgebung um 1 K wärmeres und 1 g/kg feuchteres Luftpaket ausgelöst werden kann. Die Wolkenbasis ist durch das Hebungskondensationsniveau definiert, die Wolkenobergrenze als das Niveau, in dem die Umgebungstemperatur die feuchtpotentielle Temperatur in der Wolke um 3 K übersteigt. Wenn dann in einer Luftsäule mit instabiler Schichtung die vertikal integrierte horizontale Feuchtekonvergenz einen kritischen Wert überschreitet, wird ein von der relativen Feuchte in der Säule abhängiger Teil gespeichert und erhöht damit die Feuchte der Säule, während der übrige Teil kondensiert. Der Niederschlag wird proportional der Kondensation gesetzt, wobei Bildung und Sedimentation innerhalb eines Zeitschrittes ablaufen und Abkühlung durch Verdunstung nicht berücksichtigt wird.

(b) Explizite Parametrisierung

Dieser Parametrisierungsansatz eignet sich zur Beschreibung stratiformer Wolken. Die mikrophysikalischen Effekte des warmen Pfads der Niederschlagsbildung werden in den prognostischen Gleichungen für Temperatur, Wasserdampf, Wolkenwasser und

Regenwasser durch die Parametrisierung folgender Produktions- und Verlustaten berücksichtigt:

- Kondensation von Wasserdampf und Verdunstung von Wolkenwasser,
- Autokonversion von Wolkentropfen zu Regentropfen,
- Akkreszenz von Wolkentropfen (Regentropfen) durch Regentropfen,
- Verdunstung von Regenwasser,
- Sedimentation von Regenwasser.

(c) Eisphasenparametrisierung

Hierbei handelt es sich um eine Erweiterung des expliziten Schemas (b) um die thermodynamischen und mikrophysikalischen Prozesse der Eisphase. Dazu wird Eis als prognostische Variable eingeführt. Basierend auf dem Bergeron-Findeisen-Prozeß werden neben den Produktions- und Verlustaten des expliziten Schemas die folgenden Raten parametrisiert:

- Deposition von Wasserdampf auf Eiskristallen und Sublimation von Eis,
- Bereifung von Eiskeimen unterschiedlicher Größe durch Wolkentropfen,
- Schmelzen von Eis,
- Sedimentation von Schnee und Eis.

Zur Beurteilung der drei Wolkenmodule und auch der Kombinationen (a) + (b) und (a) + (c) wurden von *Mölders et al. (1994)* Sensitivitätsstudien durchgeführt und analysiert. Dabei ergab sich, daß die Kombination des Cumuluswolkenmoduls (a) mit einem der beiden anderen stratiformen Wolkenmodule (b) oder (c) nicht sinnvoll ist, da beide Parametrisierungen dann um die vorhandene Feuchte konkurrieren. Bezüglich des Niederschlags fiel die Cumulusparametrisierung (a) mit hohen Regenraten im Vergleich zu Beobachtungen auf, was auf die instantane Niederschlagsbildung und -sedimentation ohne Berücksichtigung der Verdunstung des Regenwassers zurückgeführt werden kann. Auch die zu starke Austrocknung der Atmosphäre unterhalb der Wolken wird durch diese Niederschlagsparametrisierung bedingt. Im oberen Modellgebiet hingegen wurden sowohl durch die Cumulusparametrisierung (a) als auch durch das explizite Schema (b) zu hohe Feuchten berechnet. Die Ursache hierfür liegt

in der fehlenden Berücksichtigung der Eisphase, da gerade in höheren Modellschichten die Eisbildung zur Reduktion der Feuchte beiträgt, wie auch Simulationen mit der Eisphasenparametrisierung (c) gezeigt haben. Außerdem machen die Sensitivitätsstudien mit der Eisphasenparametrisierung (c) eine abwärts gerichtete Bewegung in höheren Modellschichten durch fallende Eispartikel deutlich.

(d) Standard-Wolkenmodul im CTM

Diese von *Walcek und Taylor (1986)* entwickelte und von *Chang et al. (1987)* und *Hass et al. (1993)* modifizierte Routine ermöglicht den operationellen Einsatz des Chemie-Transport-Modells, da zur diagnostischen Berechnung der Wolkengrößen wie Flüssigwassergehalt, Eisanteil, Bedeckungsgrad, Wolkengrenzen, Wolkentemperatur und vertikale Umverteilung lediglich Wasserdampf-, Temperatur- und Niederschlagsdaten erforderlich sind. Ähnlich wie bei der Cumulusparametrisierung (a) kann Konvektion durch ein relativ zur Umgebung um 1,5 K wärmeres und 1,5 g/kg feuchteres Luftpaket ausgelöst werden, wobei die Größe der Störung willkürlich festgelegt wurde. Das Hebungskondensationsniveau legt die Wolkenbasis fest. Als Wolkenobergrenze gilt für Regenwolken (mehr als 0,1 mm/h Niederschlag) die Schicht, in der das feuchtadiabatisch gehobene Luftpaket 0,75 K kühler wird als die Umgebung. Bei stabiler Schichtung wird das erste Niveau mit weniger als 65% relativer Feuchte zwischen dem Boden und der 600 hPa-Fläche als Wolkenobergrenze angenommen. Auch für die Bestimmung der Obergrenze der Schönwetterwolken wird der Schwellenwert von 65% relativer Feuchte benutzt, allerdings wird eine maximale Schichthöhe von 3500 m über dem Erdboden vorgegeben. Wenn Wolkenbasis und -obergrenze ermittelt sind, kann ein Vertikalprofil des adiabatischen Flüssigwassermischungsverhältnisses q_{ad} aus der Differenz zwischen dem Mischungsverhältnis an der Wolkenbasis q_b und dem Sättigungsmischungsverhältnis in jeder Schicht $q_{sat}(T_{ad}, p)$ bestimmt werden

$$q_{ad} = q_b - q_{sat}(T_{ad}, p) \quad . \quad (3.1)$$

Durch das Einmischen trockener Luft aus Schichten oberhalb der Wolke und der damit verbundenen Verdampfung von Flüssigwasser wird das vom Modell berechnete Mischungsverhältnis q_{ad} einem mittleren Profil q_{con} angenähert (p in Pa):

$$q_{con} = \left(0,7 \exp\left(\frac{p-p_b}{8000}\right) + 0,2 \right) q_{ad} . \quad (3.2)$$

Die empirische Gleichung (3.2) wurde aus Messungen an Schönwetterwolken von *Warner (1970)* abgeleitet. Die Einmischungsrate und die Temperatur T_w der durchmischten Wolke werden iterativ aus den energie- und massenerhaltenden Gleichungen ermittelt. Auch die vertikale Umverteilung der Spurenstoffe wird als Funktion der Einmischungsrate bestimmt.

Für den Temperaturbereich zwischen 0°C und -18°C wird die Koexistenz von Eis q_{eis} und unterkühltem Wasser q_{fl} nach Gleichung (3.3) angenommen, unterhalb von -18°C ist nur noch Eis vorhanden:

$$q_{fl} = q_{con} (1 + (T - 273,15) / 18) \quad (3.3)$$

mit $q_{fl} + q_{eis} = q_{con}$ und T in Kelvin.

Die Parametrisierung des Bedeckungsgrades unterscheidet wieder zwischen Schönwetterwolken und Regenwolken. Der Anteil der Schönwetterwolken in einer Gitterbox $FRAC_{sw}$ hängt von der relativen Feuchte an der Wolkenbasis RH_b (in %) ab

$$FRAC_{sw} = 0,04 \cdot RH_b - 3 , \quad (3.4)$$

während für Regenwolken der Bedeckungsgrad $FRAC_{rw}$ nach *Chang et al. (1987)* in Abhängigkeit von der Niederschlagsrate ND und dem im CTM-Wolkenmodul während der Lebensdauer der Wolke τ_w generierten Überschußwasser Q_{xs} bestimmt wird:

$$FRAC_{rw} = \frac{\tau_w \cdot ND}{Q_{xs}} \quad (3.5)$$

$$Q_{xs} = 0,3 \int_{p_b}^{p_0} (q_{con} + q_{sat}(T_w, p) - q_v) \frac{dp}{g} \quad (3.6)$$

Schönwetterwolken und Regenwolken können gemeinsam mit einem maximalen Bedeckungsgrad von 100% auftreten.

Für die Berechnung der naßchemischen Reaktionen wird die Wolke als eindimensionale Box angenommen, in der die nach der Durchmischung erhaltenen meteorologi-

schen und chemischen Größen von der Wolkenobergrenze bis zur Wolkenbasis, bei Regenwolken bis zum Boden, gemittelt werden und als Startwerte dienen. Eis wird als chemisch inert betrachtet, so daß nur der Flüssigwassergehalt die Gleichgewichtseinstellung zwischen dem Partialdruck der Spurenstoffe in der Gasphase und der Lösungskonzentration nach dem Henry'schen Gesetz bestimmt. Anschließend erfolgt die Ermittlung der Dissoziationsgleichgewichte und der chemischen Umsetzung in der wässrigen Phase.

Inwieweit die diagnostizierten Wolkengrößen des CTM-Standardwolkenmoduls (d) wie z. B. Bedeckungsgrad und Flüssigwassergehalt von den unter (a), (b) und (c) beschriebenen Wolkenmodulen des Treibermodells MM4 beeinflusst werden können, zeigen die Sensitivitätsstudien von *Mölders et al. (1994)*. Die Simulationen mit den beiden Cumulusparametrisierungen (a) und (d) berechnen den höchsten Bedeckungsgrad, allerdings unterschätzt das CTM-Wolkenmodul (d) in allen drei Kombinationen (a) -> (d), (b) -> (d) und (c) -> (d) im Vergleich zu Satellitendaten die horizontale Ausdehnung der Wolkengebiete. Bei der Kombination (a) -> (d) kann die Unterschätzung der großskaligen Wolken als Begründung angeführt werden, da in beiden Wolkenmodulen nur der konvektive Aspekt berücksichtigt wird. Der durch die MM4-Wolkenmodule (b) und (c) prognostizierte Eis-, Wolken- und Regenwassergehalt bleibt im CTM-Wolkenmodul (d) unberücksichtigt, so daß die Atmosphäre in den Kombinationen (b) -> (d) und (c) -> (d) künstlich ausgetrocknet wird und noch geringere Bedeckungsgrade liefert. Der Vergleich des Wolkenwassergehalts (Flüssigwasser und Eis) zeigt, daß die vom CTM-Wolkenmodul (d) diagnostizierten Werte die prognostizierten der MM4-Wolkenmodule (b) und (c) bis zu einem Faktor 10 übersteigen, obwohl die geringere Bewölkung Wolkenwasser nur räumlich begrenzt zuläßt. Das bedeutet, daß das CTM-Wolkenmodul (d) in einer bewölkten Gittersäule deutlich mehr Wolkenwasser bestimmt und dadurch auch der über das gesamte Modellgebiet aufaddierte Wolkenwassergehalt wesentlich größer ist.

Um die Information des prognostischen Wolkenwassergehalts der MM4-Wolkenmodule im Chemie-Transport-Modell berücksichtigen zu können und gleichzeitig in beiden Modellen (MM4 und CTM) eine konsistentere Beschreibung der Wolken zu erreichen, wurde von *Mölders (1993)* eine auf die Eisphasenparametrisierung (c) abgestimmte Routine für das CTM erstellt.

(e) Auf die Eisphasenparametrisierung abgestimmtes Wolkenmodul fürs CTM

Dieses Wolkenmodul benötigt neben den standardmäßig vom meteorologischen Treiber übergebenen Daten der spezifischen Feuchte, der Temperatur und des Niederschlags auch die Information über Eis-, Flüssigwasser- und Regenwassergehalt. Auf der Basis dieser Daten werden Wolkenbasis, Wolkenobergrenze, Bedeckungsgrad, vertikale Umverteilung der chemischen Spurenstoffe und zusätzliche Schönwetterwolken diagnostiziert.

Als Wolkenbasis wird die erste Schicht über dem Boden angesehen, die mehr als 0,001 g/kg Wolkenwasser und Eis enthält. Die Wolkenobergrenze wird durch das höchste Niveau mit mehr als 0,001 g/kg Wolkenwasser und Eis bestimmt. Wie auch im Standardwolkenmodul (d) wird zwischen Regenwolken mit mehr als 0,1 mm/h Niederschlag und Schönwetterwolken unterschieden. Wird nach dem eben beschriebenen Verfahren keine Wolke diagnostiziert, folgt nach der bereits unter (d) vorgestellten Methode die Untersuchung, ob zusätzliche Schönwetterwolken auftreten können. Der Bedeckungsgrad wird mit Hilfe von Wolkenstatistiken parametrisiert. Zur Parametrisierung der vertikalen Umverteilung der Spurenstoffe durch die Wolken wird ein flußkompensierender Ansatz benutzt, der zwischen dem Transport im Aufwindbereich, im Regenschlauch und in einem kompensierenden Gebiet unterscheidet. Außerdem werden seitliche Einmischungen berücksichtigt. Die Ermittlung der naßchemischen Umwandlungsraten kann für jede Modellschicht mit einem Flüssigwassergehalt über 0,001 g/m³ separat erfolgen. Dabei wird dann die vertikale Struktur der Temperatur-, Flüssigwasser- und Spurenstoffprofile miteinbezogen, so daß temperatur- und pH-abhängige Abläufe besser beschrieben werden können. Eine einfachere Option mittelt Wolkentemperatur, Wolkendruck, Flüssigwassergehalt und die sich nach der vertikalen Durchmischung eingestellten Spurenstoffkonzentrationen über dem Wolkenbereich, der mehr als 0,001 g/m³ Flüssigwasser enthält und berechnet mit dieser eindimensionalen Box die Konzentrationsänderungen durch naßchemische Reaktionen. Durch das eingeschränkte Mittelungsverfahren im Vergleich zum Standardwolkenmodul (d) ist gewährleistet, daß keine Konzentrationsänderungen durch naßchemische Prozesse in den vollständig vereisten Bereichen der Wolke auftreten.

Im Vergleich zur Kombination der Wolkenmodule (c) -> (d) wird durch die Kombination (c) -> (e) eine größere horizontale Ausdehnung der Wolkengebiete simuliert

(Mölders, 1993). Dadurch bedingt können vermehrt naßchemische Reaktionen ablaufen, z.B. kann die Sulfatproduktion gesteigert werden. Außerdem werden die Photo-lyseraten oberhalb, in und unterhalb der Wolken modifiziert. Weiterhin kann die vermehrte vertikale Durchmischung zu einem zusätzlichen Spurenstofftransport aus der planetarischen Grenzschicht in die freie Atmosphäre führen. Dort treffen die Schadstoffe auf andere meteorologische und chemische Bedingungen. Die dann oftmals längeren Lebenszeiten und die dort herrschende höhere Windgeschwindigkeit tragen zum Ferntransport bei. In Mölders (1993) werden die während eines 3-Tageslaufes prognostizierten Spurenstoffkonzentrationen der Wolkenmodulkombinationen (c) -> (d) und (c) -> (e) miteinander verglichen. Obwohl deutliche Unterschiede in den Spurenstoffverteilungen auftreten, konnte keine signifikante Verbesserung durch die aufeinander abgestimmten Wolkenmodule hinsichtlich der Beobachtungen festgestellt werden. Dazu sind sicherlich umfangreichere Simulationsstudien (längere Episoden zu unterschiedlichen Jahreszeiten) und weitere Sensitivitätsstudien notwendig.

3.2. Wolkenmodule im Hamburger Modellsystem

Wie bereits in Kapitel 2.2 erwähnt, wird das regionale Klimamodell HIRHAM mit der Modellphysik des globalen Klimamodells ECHAM (DKRZ, 1992) betrieben. Da das globale Modell sowohl die Wolkenbildung durch extreme Konvektion in den Tropen als auch durch großräumiges Aufgleiten von Luftmassen in den mittleren Breiten erfassen muß, werden zwei Wolkenmodule kombiniert verwendet:

- (f1) Cumuluskonvektion (Massenflußschema nach Tiedtke, 1989) und
- (f2) stratiforme Wolken (Sundquist, 1978).

(f1) Cumuluskonvektion

Das Tiedtke-Schema bestimmt den Beitrag der Cumuluskonvektion zu den Budgetgleichungen von Wärme, Feuchte und Impuls durch die Parametrisierung der auf- und abwärtsgerichteten Massenflüsse, des Impulstransports und folgender Produktions- und Verlustraten:

- Kondensation / Sublimation von Wasserdampf und Verdunstung von Wolkenwas-

ser,

- Umwandlung von Wolkenwasser / Wolkeneis in Niederschlag,
- Schmelzen von Schnee,
- Verdampfen von Regenwasser,
- Sedimentation von Regenwasser / Schnee und Eis.

(f2) Stratiforme Wolken

Das stratiforme Wolkenmodul berücksichtigt Wolkenwasser q_{con} , die Summe aus Flüssigwasser- und Eisgehalt, als zusätzliche prognostische Variable. Das Verhältnis von Flüssigwasser q_{fl} zu Eis q_{eis} wird als Funktion der Temperatur (in Kelvin) diagnostiziert:

$$q_{fl} = q_{con} (0,0059 + 0,9941 \cdot \exp [-0,003102 (T - 273,15)]^2) \quad (3.7)$$

mit $q_{fl} + q_{eis} = q_{con}$.

Die Bestimmung des Bedeckungsgrades $frac(k)$ erfolgt in Abhängigkeit von der relativen Feuchte $RH(k)$

$$frac(k) = \begin{cases} \frac{RH(k) - RH_0}{100 - RH_0}, & RH(k) > RH_0 \\ 0, & RH(k) \leq RH_0 \end{cases}, \quad (3.8)$$

wobei RH_0 für die relative Feuchte im wolkenfreien Gebiet der Gitterbox steht und als Funktion der Höhe und Stabilität parametrisiert wird. Der Gesamtbedeckungsgrad $FRAC$ in der Gittersäule ergibt sich nach *Sundquist et al. (1989)* durch ein maximales zufälliges Überlappen der einzelnen Wolkenschichten von $k=1$ bis $kmax$ zu

$$FRAC = 1 - \prod_{k=1}^{kmax} \frac{1 - \max[frac(k-1), frac(k)]}{1 - frac(k-1)}. \quad (3.9)$$

In die Parametrisierung der folgenden Produktions- und Verlustraten für die prognostischen Gleichungen fließt der Bedeckungsgrad $frac$ mit ein:

- Kondensation / Sublimation von Wasserdampf und Verdunstung von Wolkenwasser,
- Autokonversion von Wolkentropfen zu Regentropfen,

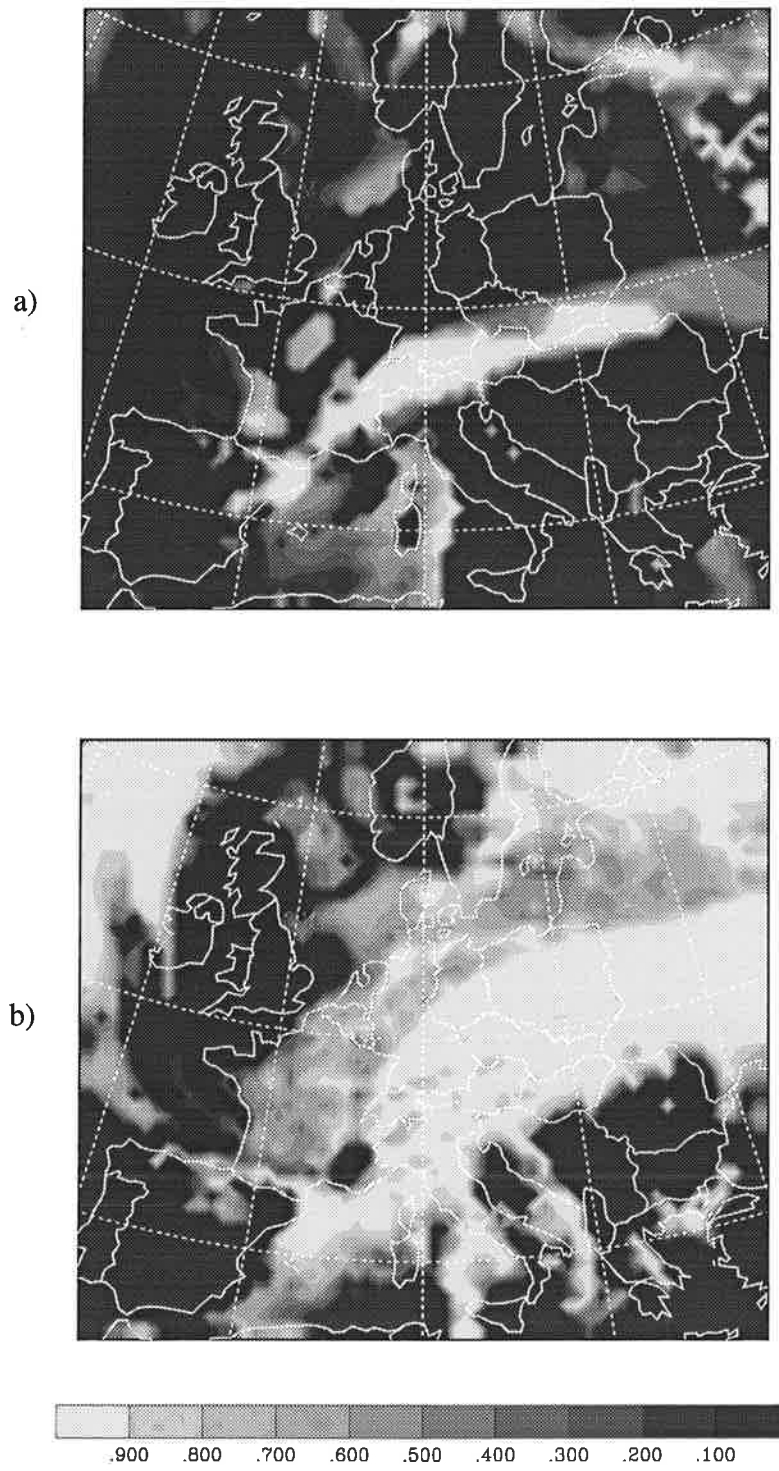


Abb. 3.1: a) Vom CTM-Standardwolkenmodell berechnete Bewölkung und b) von HIRHAM ermittelte Wolkenbedeckung für den 13.1.1991, 0GMT

- Akkreszenz von Wassertropfen zu Regentropfen,
- Schmelzen von Schnee,
- Verdampfen von Regenwasser,
- Sedimentation von Regenwasser / Schnee und Eis.

Im Vergleich zum MM4-Modell besitzt das HIRHAM-Modell den Vorteil der kombinierten Bestimmung stratiformer und konvektiver Wolken. Ein Nachteil gegenüber der Eisphasenparametrisierung (c) besteht in der Annahme, daß Niederschlagsbildung im Temperaturbereich zwischen 0°C und -40°C für die Eisphase und die flüssige Phase unabhängig voneinander behandelt werden kann. Eine Wechselwirkung zwischen beiden Phasen, z. B. Wachstum von Eiskristallen durch Kondensation auf Kosten von Wolkentropfen (Bergeron-Findeisen-Prozeß), ist im Modell nicht enthalten, weil nur eine prognostische Gleichung für beide Phasen vorhanden ist.

In Analogie zu den von *Mölders et al. (1994)* durchgeführten Sensitivitätsstudien, die in Kapitel 3.1 beschrieben sind, ergeben sich Inkonsistenzen bei der Kopplung des HIRHAM-Modells mit dem CTM-Standardwolkenmodul (d). Die Atmosphäre wird auch hier künstlich ausgetrocknet, weil der von HIRHAM prognostizierte Wolkenwassergehalt ignoriert wird.

Aus diesem Grund und weil das CTM-Standardwolkenmodul (d) nur den konvektiven Charakter der Wolken beschreibt, wird die horizontale Ausdehnung der Wolkengebiete unterschätzt. Der durch das CTM-Standardwolkenmodul (d) diagnostizierte Bedeckungsgrad nach Gleichung 3.4 und 3.5 wird in Abbildung 3.1 dem von HIRHAM bestimmten Bedeckungsgrad nach Gleichung 3.8 und 3.9 und dem Satellitenbild (Abb. 3.2, Meteosat, infraroter Spektralbereich für den 13.1.1991, 0 GMT) gegenübergestellt. Auf dem Satellitenbild ist längs des 20. westlichen Längengrades ein kompaktes Wolkenband zu erkennen, das durch kräftige Hebung auf der Vorderseite eines kompakten Tiefdrucksystems an der Südspitze Grönlands hervorgerufen wird. Die wolkenfreie Zone von Westspanien bis zu den Britischen Inseln hängt mit Absinkvorgängen und dem Aufbau einer Bodenhochdruckzone zusammen. Über der Nordsee lassen sich einige niedrige Schauerwolken erkennen. Eine Tiefdruckzone mit Zentrum über den Balearen läßt sich vor der Trogspitze ausmachen. Außerdem ist ein von Catalanien über die Alpen, den Süden und Osten Deutschlands hinweg ostwärts

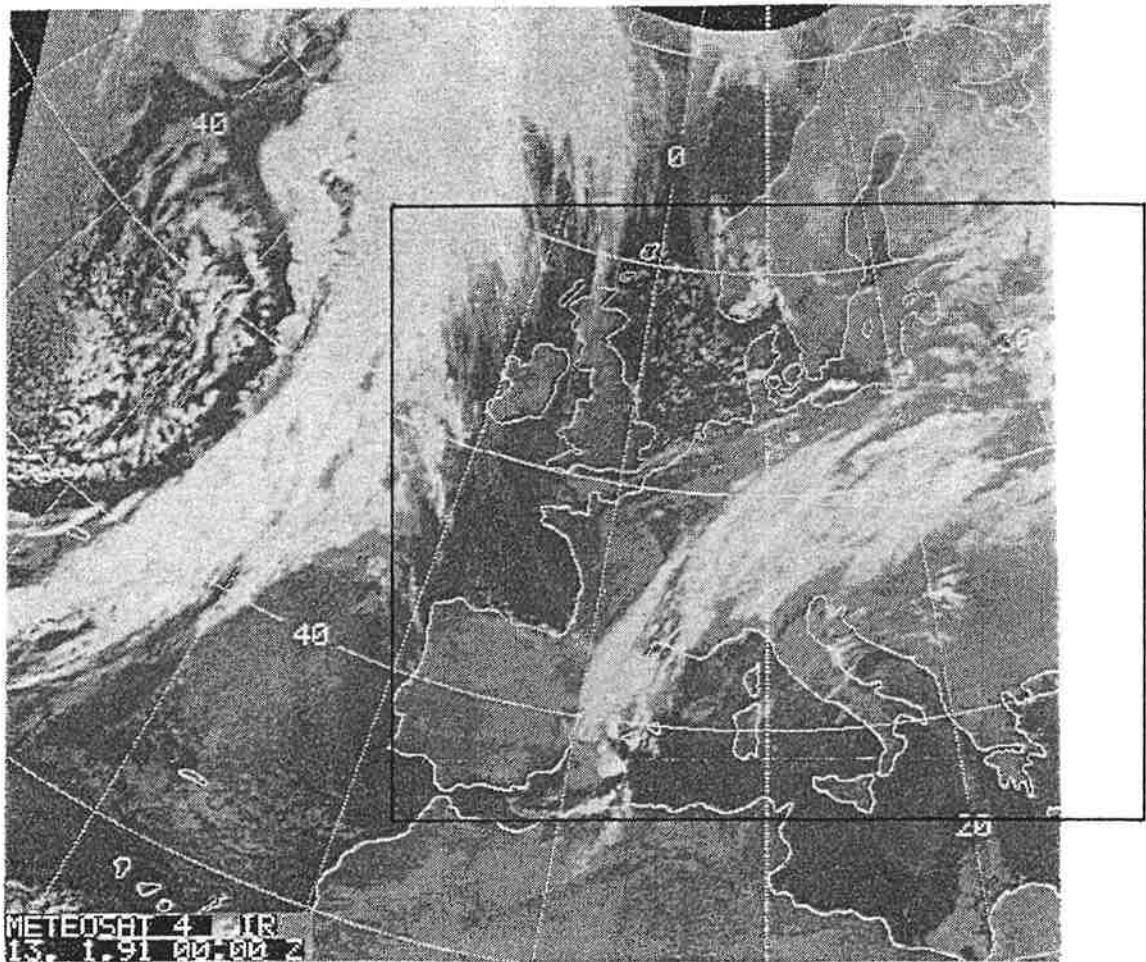


Abb. 3.2: Satellitenbild (METEOSAT4) im infraroten Spektralbereich für den 13.1.1991, 0 GMT

reichendes breites und diffuses Wolkenband zu sehen, das durch Hebungsvorgänge bedingt ist. Im rein qualitativen Vergleich zeigt der von HIRHAM bestimmte Gesamtbedeckungsgrad alle Wolkenstrukturen des Satellitenbildes, wobei eine gewisse Tendenz zur Überschätzung der Bewölkung vorhanden ist. Auch die Unterschätzung der horizontalen Ausdehnung der Wolkengebiete und die fehlende Erkennung der aufgleitenden und wolkenbildenden Luftmassen westlich des 10. Längengrades durch das CTM-Standardwolkenmodul (d) ist deutlich zu erkennen. Das Verhalten der Bedeckungsgradparametrisierungen, wie es in Abb. 3.1 exemplarisch für den ersten Simula-

tionstag der Januar-Episode dargestellt ist, wiederholt sich an den anderen Simulationstagen im Januar 1991. Auch während der berechneten Episode im Juli 1990 bestimmt HIRHAM an allen Simulationstagen einen größeren Bedeckungsgrad, der oftmals durch hohe Bewölkung hervorgerufen wird, die auch in den Satellitenbildern zu erkennen ist. Vom Standardwolkenmodul (d) jedoch wird diese hohe Bewölkung aufgrund der einschränkenden Bestimmungen (Kap. 3.1) nicht diagnostiziert, aber es werden täglich niedrige Quellwolken über dem Mittelmeer und den Alpen bestimmt.

Um den vom CTM-Standardwolkenmodul (d) vertikal gemittelten Flüssigwassergehalt (Abb. 3.3 a) mit dem vom HIRHAM-Modell prognostizierten vergleichen zu können, wurde in Anlehnung an das auf die Eisphasenparametrisierung abgestimmte Wolkenmodul (e) ein Flüssigwassermittelwert berechnet, indem über alle Schichten mit mehr als 0,001 g/kg Flüssigwasser unter Berücksichtigung der Schichtdicke gemittelt wurde (Abb. 3.3 b). Auch hier kann das durch *Mölders et al. (1994)* beschriebene Verhalten des CTM-Standardwolkenmoduls (d) bestätigt werden: in einer bewölkten Gittersäule wird deutlich mehr Flüssigwasser bestimmt, aber die räumliche Verteilung ist durch die geringere horizontale Ausdehnung der Wolkengebiete begrenzt. Im Gegensatz dazu ermittelt HIRHAM an allen Simulationstagen im Januar 1991 Flüssigwasser über größere Bereiche Europas. Während der Sommerperiode zeigt der Vergleich des Flüssigwassergehalts allerdings ein anderes Verhalten. An den meisten Simulationstagen im Juli 1990 ist der Flüssigwassergehalt der HIRHAM-Atmosphäre über Mitteleuropa geringer als der des Standardwolkenmoduls (d), dessen niedrigen Quellwolke sehr viel mehr Flüssigwasser enthalten als die von HIRHAM bestimmte hohe Bewölkung. Zur Bewertung des vom Standardwolkenmodul (d) bzw. von HIRHAM bestimmten Wasserdampfs kann ein Vergleich mit gemessenen Feuchtedaten aus Radiosondenaufstiegen vorgenommen werden. Im Gegensatz dazu lassen sich die berechneten Flüssigwasserverteilungen schwerer validieren, da z. B. Radarmessungen mit einer Wellenlänge von etwa 1 cm nicht routinemäßig erfolgen.

Obwohl hier nur eine qualitative Überprüfung mit Satellitenbildern im infraroten Spektralbereich durchgeführt wurde, kann festgehalten werden, daß die diagnostizierten Größen (Bedeckungsgrad und Flüssigwassergehalt) des Standardwolkenmoduls (d) ein weniger realistisches Verhalten zeigen als die von HIRHAM ermittelten Daten. Deshalb wurde eine speziell auf das HIRHAM-Modell ausgerichtete Wolken-

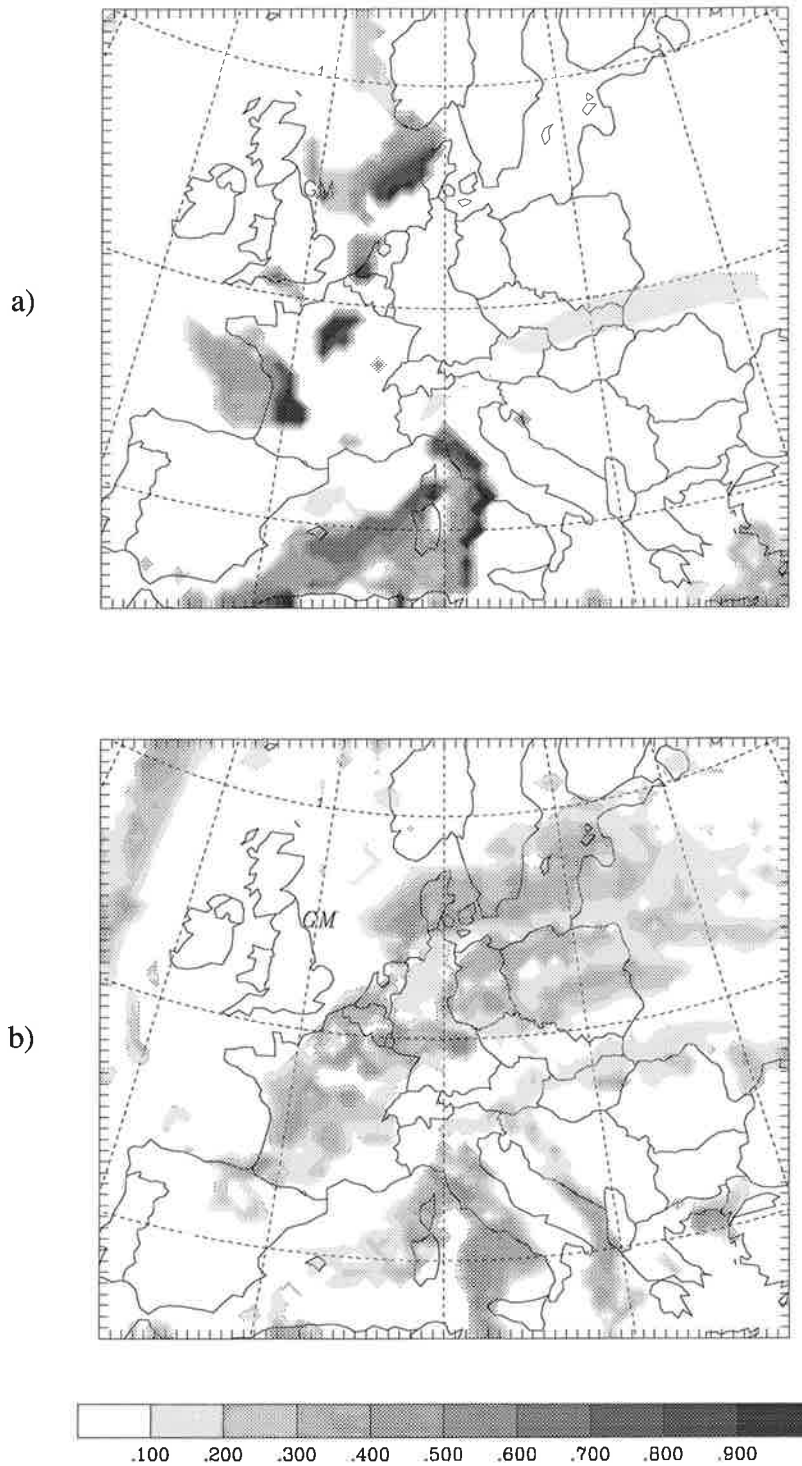


Abb. 3.3: Flüssigwassergehalt in g/m^3 für den 13.1.1991, 0 GMT a) berechnet vom CTM-Standardwolkenmodul und b) über alle Schichten mit mehr als 0,001 g/kg gemittelter, von HIRHAM prognostizierter Flüssigwassergehalt

parametrisierung für das Chemie-Transport-Modell entwickelt, die den von HIRHAM bestimmten Bedeckungsgrad und Flüssigwassergehalt übernimmt.

(g) An das HIRHAM-Modell angepaßte Wolkenparametrisierung fürs CTM

Das hier vorgestellte Wolkenmodul diagnostiziert auf der Basis der von HIRHAM übergebenen Daten der spezifischen Feuchte, der Temperatur, des Flüssigwassergehalts, des Niederschlags und des Bedeckungsgrades die für das CTM wichtigen Wolkenparameter wie Wolkenbasis, Wolkenobergrenze, Eisgehalt und die vertikale Umverteilung chemischer Spezies. Die erste Schicht über dem Boden mit mehr als 0,001 g/kg Wolkenwasser (Flüssigwasser und Eis) bildet die Wolkenbasis, die Wolkenobergrenze ist das höchste Niveau mit mehr als 0,001 g/kg Wolkenwasser. Wie im HIRHAM-Modell wird das temperaturabhängige Verhältnis von Flüssigwasser zu Eis nach Gleichung 3.7 ermittelt. Auf eine Diagnose von Schönwetterwolken, wie im Wolkenmodul (e), wird hier verzichtet, weil durch den zusätzlichen Phasenübergang von Wasserdampf in Flüssigwasser die Konsistenz mit dem meteorologischen Treibermodell verletzt würde. Für die Berechnungen der naßchemischen Reaktionen wird die Wolke als eindimensionale Box angenommen. Die Startwerte der meteorologischen Größen und chemischen Konzentrationen erhält man durch Mittelwertbildung der Variablen von der Wolkenobergrenze bis zur Wolkenbasis, bzw. bei Regenwolken mit mehr als 0,1 mm/h Niederschlag bis zum Boden.

Zuvor wird jedoch eine subskalige vertikale Umverteilung der chemischen Spurenstoffe durch konvektive Wolken unter Einbeziehung einer zusätzlichen Schicht unter- und oberhalb der Wolke bestimmt, die in Anlehnung an *Mölders (1993)* mit einem flußkompensierenden, massenerhaltenen Ansatz parametrisiert wird. Dieser Ansatz unterscheidet zwischen dem Transport im Aufwindbereich der Wolke (M_A)

$$M_A = B_A \cdot w_A \cdot C_A \quad , \quad (3.10)$$

im Regenschlauch (M_R)

$$M_R = B_R \cdot w_R \cdot C_R \quad , \quad (3.11)$$

und in einem kompensierenden Gebiet (M_K)

$$M_K = (1 - B_A - B_R) \cdot w_K \cdot C_K \quad (3.12)$$

B_A und B_R stehen für die relativen Anteile der Auf- und Abwindgebiete an der bewölkten Gitterfläche. Die Vertikalgeschwindigkeit im jeweiligen Wolkensektor wird durch w_A , w_R bzw. w_K ausgedrückt, während C für die Konzentration steht. In der Bilanz verschwindet die Summe der Massenflüsse:

$$M_A + M_R + M_K = 0 \quad (3.13)$$

Für Regenwolken wird 5 % der bewölkten Gitterfläche als Abwindbereich (Regenschlauch) angenommen. In Abhängigkeit von der maximalen Vertikalgeschwindigkeit innerhalb der Wolkensäule können 5 bis 50% der Wolkenfläche den Aufwindbereich repräsentieren.

Das Aufwindprofil wird wie folgt berechnet:

$$w_A = \begin{cases} w_{max} \cdot \frac{z}{z_{max}}, z \leq z_{max} \\ w_{max} \left(1 - \frac{z - H z_{mt}}{z_{mt} (1 - H)} \right), z > z_{max} \end{cases} \quad (3.14)$$

wobei w_{max} für die maximale Aufwindgeschwindigkeit in der Gittersäule zwischen dem Boden und dem maximalen Einflußbereich der Wolke z_{mt} steht. Wenn keine aufwärts gerichtete Geschwindigkeit ermittelt werden kann, wird w_{max} auf 5 cm/s gesetzt. H ist das Verhältnis zwischen der Höhe des Niveaus maximalen Aufstiegs z_{max} und dem der Höhe z_{mt} und wird auf den Wert 0,875 fixiert. Im Niederschlagsbereich wird ein parabolisches Profil der Vertikalgeschwindigkeit verwendet:

$$w_R = -6\bar{w} \cdot \frac{z - z^2 / z_{mt}}{z_{mt}} \quad (3.15)$$

mit \bar{w} als mittlerer Aufwindgeschwindigkeit bis zum Niveau maximalen Aufstiegs. Die Vertikalgeschwindigkeit w_K im kompensierenden Teil der Wolke erhält man unter der Annahme, daß zu Beginn des Mischungsvorgangs die Spurenstoffe homogen in dem Volumen der jeweiligen Schicht verteilt sind, d.h. $C_A = C_R = C_K$. Durch

Kombination der Gleichungen 3.10 bis 3.12 mit 3.13 läßt sich somit auch w_K bestimmen.

Die hier vorgestellte Durchmischungsparametrisierung zeigt bei hohen Vertikalgeschwindigkeiten eine deutliche Beeinflussung der Spurenstoffkonzentrationen. Ansonsten werden die chemischen Spezies hauptsächlich zwischen benachbarten Schichten verteilt. Zur Untersuchung des Einflusses der Wolkenparametrisierung im Chemie-Transport-Modell auf die Schadstoffkonzentration und -verteilung wurden Modellrechnungen für eine Sommer- und eine Winterepisode zum einen mit dem Standard-Wolkenmodul (d) und zum anderen mit dem an HIRHAM angepaßten Wolkenmodul durchgeführt. Die Ergebnisse werden ausführlich in Kapitel 5 beschrieben.

4. Der Gasphasen-Chemiemechanismus

Die Berechnung chemischer Umsetzungsraten in einer stark verschmutzten Atmosphäre beansprucht in einem dreidimensionalen Modell den Hauptteil der Rechenzeit, da an jedem Gitterpunkt eine erneute Bestimmung für jede chemische Spezies notwendig ist. In der Literatur werden verschiedene Ansätze zur Vereinfachung photochemischer Reaktionsmechanismen erwähnt, die im folgenden kurz beschrieben werden sollen. Anschließend folgt die Vorstellung des hier verwendeten Gasphasen-Chemiemoduls nach *Stockwell et al. (1990)* und dessen Optimierung.

4.1. Vereinfachung photochemischer Reaktionsmechanismen

Nach heutigem Verständnis müssen zur vollständigen Beschreibung der chemischen Umsetzung der zahlreichen organischen und anorganischen Spurenstoffe und ihrer Folgeprodukte in der realen verschmutzten Atmosphäre über 5000 chemische Reaktionen herangezogen werden (*Madronich und Calvert, 1989*). Gerade die Anzahl, die Zusammensetzung und die Reaktionspfade der organischen Kohlenstoffverbindungen sind so vielfältig, daß in dreidimensionalen Modellen der Troposphäre hier stark vereinfacht wird. In der Literatur unterscheidet man zwei Ansätze zur Komprimierung photochemischer Reaktionsmechanismen: die Struktur-Näherung ("lumped-structure-approach") und die Molekül-Näherung ("lumped-molecule-approach").

Die Struktur-Methode, auch Kohlenstoff-Bindungsmechanismus genannt, geht auf *Whitten et al. (1980)* zurück. Die Moleküle werden dabei in reaktive Molekülteile (Strukturen) aufgespalten und reagieren dann als solche. Beispielsweise steht "PAR" für ein einfach gebundenes Kohlenstoffatom und repräsentiert die Chemie der Alkane (Paraffine) und der Alkylgruppen. Um Massenerhaltung zu gewährleisten, wird z.B. n-Butan, welches vier "Alkylgruppen" enthält, durch vier PAR dargestellt.

Die Molekül-Näherung unterteilt die organischen Spurenstoffe nach ihrer Reaktivität mit dem OH-Radikal, wobei entweder in der Realität existierende Spurenstoffe als Stellvertreter für eine Klasse dienen (*Atkinson et al., 1982*), oder die Chemie einer Klasse durch eine künstliche Spezies repräsentiert wird, die in der Realität nicht existent ist. Der Gasphasenmechanismus von *Stockwell et al. (1990)* wurde so auf 158

Reaktionen zwischen 63 Spurenstoffen komprimiert.

Die Konzentrationsänderung der sich gegenseitig beeinflussenden chemischen Spurenstoffe wird durch ein System gewöhnlicher nichtlinearer Differentialgleichungen beschrieben:

$$\frac{dC_i}{dt} = P_{chem,i} - L_{chem,i} \quad ; i=1,2,\dots,n \quad (4.1)$$

mit $P_{chem,i}$ und $L_{chem,i}$ (siehe Gleichung 2.1) als Funktion der Geschwindigkeitskonstanten und Eduktkonzentration der an der Umsetzung der Spezies i beteiligten Reaktionen. Für die chemische Reaktionskinetik sind stark unterschiedliche Zeitordnungen der Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Reaktionen typisch. In der atmosphärischen Chemie unterscheiden sich die charakteristischen Reaktionszeiten bis zu einer Größenordnung von zwölf Zehnerpotenzen (*McRae et al., 1982*), so daß ein steifes Differentialgleichungssystem resultiert, dessen numerische Integration mit einem einfachen Euler-Verfahren sehr kleine Zeitschritte verlangt und damit viel Rechenzeit beansprucht, um numerische Stabilität zu gewährleisten. Auch die Algorithmen, die auf der Standardmethode von *Gear (1971)* zur numerischen Lösung steifer Differentialgleichungssysteme basieren, verbrauchen zuviel Rechenzeit und Speicherplatz in einem dreidimensionalen Modell mit tausenden von Gitterpunkten und zahlreichen Spurenstoffen, da an jedem Gitterpunkt die Konzentrationen der letzten sechs Zeitschritte jeder Spezies gespeichert werden müssen. Eine Möglichkeit, die Steifheit eines chemischen Differentialgleichungssystems zu reduzieren, ist die Annahme der Quasistationarität, die auf *Bodenstein (1913)* zurückgeht. Man setzt dabei voraus, daß die reaktiven Zwischenprodukte, die für die Steifheit des Differentialgleichungssystems verantwortlich sind, sehr schnell zu ihren Gleichgewichtskonzentrationen reagieren, so daß in guter Näherung fast für die gesamte Reaktionszeit

$$\frac{dC_i}{dt} = 0 \quad (4.2)$$

gilt. Nur der zeitliche Ablauf der Initialperiode der Reaktionen, in der die Konzentrationen der Zwischenprodukte auf ihre Gleichgewichtswerte ansteigen, wird dabei vernachlässigt. Durch die Diagnose der Konzentrationen reaktiver Zwischenprodukte, das heißt deren Berechnung unter Annahme der Quasistationarität, kann das chemische Differentialgleichungssystem auch bei größeren Zeitschritten numerisch stabil

integriert werden und dadurch mit weniger Rechenaufwand gelöst werden.

Nach *McRae et al. (1982)* ist aber gerade das Auffinden der Spurenstoffe eines komplexen photochemischen Reaktionsmechanismus, die quasistationär behandelt werden können, und die Bestimmung des Zeitschrittes bzw. des Zeitschrittintervalls ein schwieriges Unterfangen, da es keine allgemein entwickelte Theorie dazu gibt. Die charakteristische Reaktionszeit $t_{z,i}$, die ein Maß für die Zeit ist, die eine Spezies benötigt, um die Gleichgewichtskonzentration zu erreichen, ist ein Kriterium bei der Bestimmung quasistationär zu behandelnder Spezies. Sie hängt mit der Verlustrate in Gleichung (4.1) wie folgt zusammen

$$t_{z,i} = \frac{1}{L_{chem,i}} C_i \quad (4.3)$$

und ist eine Funktion der Geschwindigkeitskonstanten und Eduktkonzentrationen der an der Umsetzung der Spezies i beteiligten Reaktionen. Da die Geschwindigkeitskonstanten von der Temperatur, bei Dreierstoßreaktionen auch vom Druck und bei photolytischen Reaktionen von der Strahlung abhängen, ist auch $t_{z,i}$ abhängig von Temperatur, Druck und Strahlung, so daß $t_{z,i}$ durch ein Zeitintervall für verschiedene Reaktionsbedingungen beschrieben wird.

Zur endgültigen Benennung der diagnostischen Spurenstoffe und des Zeitschrittes muß allerdings überprüft werden, ob die potentiell diagnostischen Spurenstoffe voneinander ausreichend chemisch unabhängig sind. Eine zu enge Kopplung verletzt die Annahme, daß Produktions- und Verlustrate während eines Zeitschrittes konstant sind und kann zu numerischen Instabilitäten führen. Durch das Testen verschiedener Kombinationen diagnostischer Spurenstoffe mit unterschiedlichen Zeitschritten der numerischen Verfahren und dem Vergleich mit Standardalgorithmen (*Gear, 1971*), entwickelt sich dann ein auf Schnelligkeit und Stabilität optimierter Lösungsansatz.

4.2. Das Gasphasen-Chemiemodul

Das für diese Arbeit verwendete Chemie-Transportmodell enthält den Gasphasenmechanismus von *Stockwell et al. (1990)*. Wie bereits erwähnt, wird in diesem nach der Molekül-Näherung komprimierten Reaktionsmechanismus die Umsetzung von 63

Spurenstoffen durch 158 chemische Reaktionen beschrieben. Die Auflistung in Anhang 2 enthält die behandelten chemischen Spezies und deren Kürzel im Programmcode (im Gegensatz zum Programmcode werden in dieser Arbeit Indizes benutzt, um der chemischen Notation gerechter zu werden), unterteilt in die 21 anorganischen und 42 organischen Verbindungen.

Da Alkane im Verhältnis zu anderen Kohlenwasserstoffen relativ niedrige Reaktionsgeschwindigkeiten bezüglich des OH-Radikals besitzen (siehe Tabelle 4.1), können sie über weite Strecken transportiert werden. Im CTM sind fünf Alkanklassen vertreten: Methan und Ethan werden explizit behandelt, während die höheren Alkane entweder in eine wenig reaktive, eine mäßig reaktive oder eine höher reaktive Klasse eingruppiert werden.

Die sehr reaktiven Alkene tragen in hohem Maße zur NO-NO₂-Umwandlung bei, reagieren aber auch mit O₃ und NO₃, und sind in vier Gruppen untergliedert. Neben der expliziten Umsetzung von Ethen und Isopren ist eine Klasse für Alkene mit endständiger Doppelbindung und eine für Alkene mit interner Doppelbindung vertreten.

Die atmosphärische Chemie der Aromaten, die aufgrund ihrer Komplexität wenig geklärt ist, wird durch drei Klassen repräsentiert: eine Klasse für die weniger reaktiven Aromaten wie Benzol und Toluol, eine weitere Klasse für die reaktiveren Alkylbenzole wie Xylol und die letzte Klasse für die sehr reaktiven Hydroxyderivate des Toluols und Xylols.

Sechs Klassen repräsentieren die Carbonylchemie. Nur Formaldehyd wird explizit behandelt, höhere Aldehyde werden in einer Klasse zusammengefaßt. Eine weitere Klasse steht für die Ketone und die restlichen drei Klassen für Dicarbonylverbindungen.

Die Konzentrationen der in Anhang 2 als kurzlebig bezeichneten Komponenten werden vom Modell diagnostiziert, die anderen werden prognostiziert. Da sich der Gasphasenmechanismus von *Stockwell et al. (1990)* durch eine enge Kopplung der Chemie der organischen Peroxyradikale auszeichnet, ist die quasistationäre Berechnung des Methylperoxyradikals sicherlich kritisch, denn alle anderen Peroxyradikale reagieren mit Methylperoxyradikal. Die Diagnose der Konzentrationen von HO und

	$k \cdot 10^{-12} (\text{cm}^3 \text{Molekül}^{-1} \text{s}^{-1})$
Alkane: CH ₄	0,00836
C ₂ H ₆	0,268
C ₃ H ₈	1,15
n-C ₄ H ₁₀	2,54
n-C ₅ H ₁₂	3,94
n-C ₈ H ₁₈	7,15
Alkene: C ₂ H ₄	8,52
C ₃ H ₆	26,3
1-Buten	31,4
trans-2-Buten	64,0
1-Penten	31,4
Isopren	101,0
Aromaten: Benzol	1,23
Toluol	5,96
m-Cresol	64,0
m-Xylol	23,6

Tab. 4.1: Geschwindigkeitskonstanten k ($T=298 \text{ K}$) für die Reaktionen einiger Kohlenwasserstoffe mit dem OH-Radikal (*Atkinson, 1990*)

HO_x (Gl. 4.7) wird durch eine Newton-Raphson-Iteration ermöglicht, wobei die beteiligten Reaktionsraten nach jedem Iterationsschritt aktualisiert werden.

Eine weitere Herabsetzung der Steifheit des Gleichungssystems wird erreicht, indem jeweils zwei sich schnell ineinander umwandelnde Spurenstoffe zu einer künstlichen Spezies zusammengefaßt werden (*Hass, 1991*):

$$\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2 \quad (4.4)$$

$$\text{N}_2\text{N}_3 = \text{N}_2\text{O}_5 + \text{NO}_3 \quad (4.5)$$

$$\text{PAO}_3 = \text{PAN} + \text{ACO}_3 \quad (4.6)$$

$$\text{HO}_x = \text{HO} + \text{HO}_2 \quad (4.7)$$

So ergibt sich zum Beispiel die Konzentration von N_2O_5 aus der Differenz der prognostizierten Konzentration von N_2N_3 und NO_3 .

Das resultierende Differentialgleichungssystem wird semi-implizit mit einem varia-

belen Zeitschritt gelöst, der nach *McRae et al. (1982)* mit der Randbedingung $10^{-3} \text{ min} < \Delta t_{\text{chem}} < 5 \text{ min}$ bestimmt wird:

$$\Delta t_{\text{chem}} = \frac{\varepsilon_i \cdot C_i}{P_{\text{chem},i} - L_{\text{chem},i}}$$

bzw. mit Gleichung 4.1

$$\Delta t_{\text{chem}} = \varepsilon_i \cdot C_i \cdot \frac{dt}{dC_i} \quad (4.8)$$

Durch Gleichung 4.8 mit dem Skalierungsfaktor $\varepsilon_i = 0.02$ ist gewährleistet, daß die Spurenstoffkonzentrationen keiner größeren Änderung als dem vorgeschriebenen Betrag von 2 % innerhalb eines Zeitschrittes unterliegen. Zur Zeitschrittbestimmung werden allerdings nur gewisse Spezies (in Anhang 2 markiert) herangezogen und nur dann, wenn ihre Konzentration eine gewisse Mindestgrenze übersteigt, wird mit dem kleinsten Zeitschritt bzw. 10^{-3} Minuten gerechnet.

4.3. Optimierung des Gasphasen-Chemiemoduls

Trotz der in den beiden vorangegangenen Kapiteln aufgeführten Vereinfachungen und Näherungen bei der Parametrisierung der troposphärischen Gasphasenchemie bleibt die numerische Behandlung des photochemischen Reaktionsmechanismus von *Stockwell et al. (1990)* sehr rechenzeitaufwendig. Nach *Hass (1991)* benötigt das Chemie-Transport-Modell 64% der Gesamtrechenzeit für die Gasphasenchemie. Die restlichen 36% verteilen sich auf die Transport-, Depositions- und Wolkenprozesse. Neben der Frage nach effizienteren numerischen Lösungsverfahren und einfacheren photochemischen Reaktionsmechanismen steht auch die Frage, ob das hier gewählte Verfahren optimal arbeitet, oder ob es noch ungenutzte Möglichkeiten gibt, mit weniger Rechenzeit, aber numerisch stabil, das chemische Differentialgleichungssystem zu lösen.

Zur Überprüfung wurden zunächst die charakteristischen Reaktionszeiten der im Modell behandelten Spurenstoffe (Abb. 4.1) mit einer nulldimensionalen Version des Chemie-Transport-Modells berechnet, in der lediglich die Anfangskonzentrationen und die chemischen Reaktionen die Konzentrationen der einzelnen Spurenstoffe

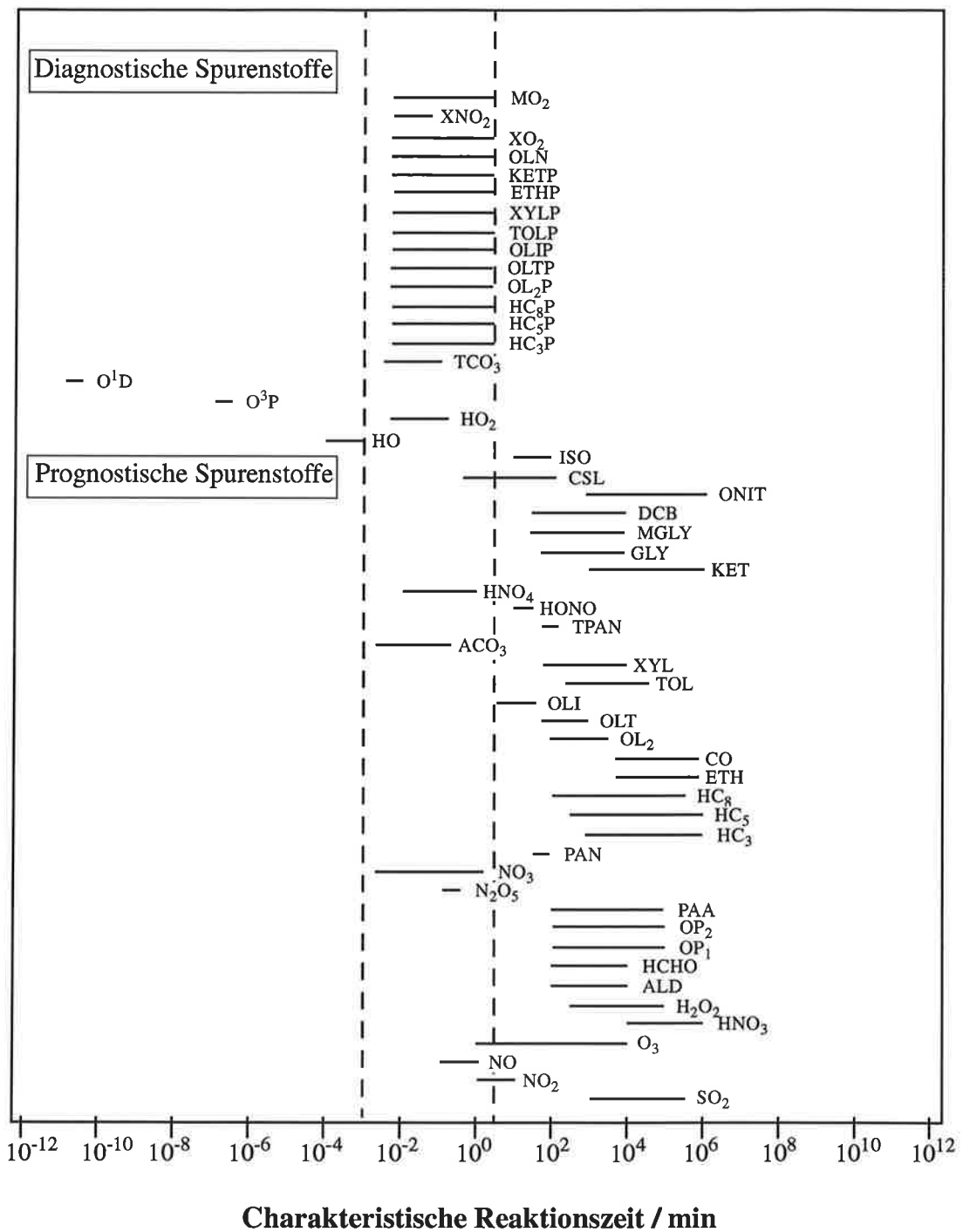


Abb. 4.1: Abschätzung der charakteristischen Reaktionszeiten der Spurenstoffe des Gasphasen-Chemiemechanismus nach *Stockwell et al. (1990)* mit einem nulldimensionalen Boxmodell, die gestrichelten Linien stellen den maximal bzw. den minimal möglichen Zeitschritt dar

bestimmen. Die Massenerhaltungsgleichung (2.1) wird also in der reduzierten Form gelöst (Gleichung 4.1). Um $t_{z,i}$ unter verschiedenen Reaktionsbedingungen zu erhalten, wurde mit den in Tabelle 4.2 aufgelisteten Anfangskonzentrationen für eine verschmutzte Atmosphäre und für saubere Luft jeweils ein Hochsommertag und ein Wintertag mit Photolyseraten und Temperaturen der mittleren Breiten in Bodennähe durchgerechnet. Fast alle Spurenstoffe benötigen während des Wintertages mit den Anfangsbedingungen "saubere Luft" die längste Zeit zur Gleichgewichtseinstellung. Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, daß Schwefelsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Kohlendioxid und Ammoniak in Abb. 4.1 nicht aufgeführt sind, da kein Abbau in der Gasphase erfolgt. Eine weitere Umwandlung dieser Spurenstoffe findet nur durch den Übergang in die wäßrige Phase statt. Auch die Komponenten mit konstanter Konzentration und Methan sind in Abb. 4.1 nicht enthalten.

Zusätzlich zu den bereits im Gasphasen-Chemiemodul diagnostizierten Spurenstoffen, die im oberen Teil von Abb. 4.1 mit charakteristischen Reaktionszeiten unterhalb des maximalen Zeitschrittes von fünf Minuten dargestellt sind, erscheinen auch die folgenden sechs Spezies zur Berechnung unter Annahme der Quasistationarität geeig-

	Anfangskonzentrationen in ppbv	
	verschmutzte Luft	saubere Luft
O₃	2	2
NO₂	23	0,3
NO	11	0,03
SO₂	30	5
CO	400	120
ETH	9	0
HC₃	10	0
HCHO	25	0,4
ALD	12,5	0
KET	2	0
XYL	1	0
TOL	1	0
OLI	2	0
OL₂	35	0
HONO	0	0,001
HNO₃	0	0,02
CH₄	1700	1700

Tab. 4.2: Anfangskonzentrationen in ppbv für eine verschmutzte und eine reine Atmosphäre

Zeitschrittbestimmung		
	verschmutzte Luft	saubere Luft
O ₃	45	9
HCHO	0	79
N ₂ O ₅	2178	2087
NO ₃	1989	1255
PAN	115	0
ACO ₃	2606	0
TPAN	0	0
HONO	790	468
HNO ₄	1731	0
Δt _{chem,max} (5 min)	31	298
Δt _{chem,min} (10 ⁻³ min)	22	0
Gesamtanzahl der Zeitschritte	9507	4196

Tab. 4.3: Aufteilung der Verantwortlichkeit der Zeitschrittgebung unter den zeitschrittbestimmenden Spezies während eines Dreitages-Laufs (Reaktionsbedingungen: T=298K, p=1atm, Photolyseraten für den 21. Juni, 40°N)

net: Stickstoffdioxid, Stickstoffmonoxid, Distickstoffpentoxid, Stickstofftrioxid, Peroxosalpetersäure und das Acetylperoxyradikal.

Mit der Information, wie oft eine zeitschrittbestimmende Spezies (Anhang 2) für die Zeitschrittgebung und damit für den kleinsten Zeitschritt verantwortlich ist (Tab.4.3), wird deutlich, daß Stickstoffdioxid, Distickstoffpentoxid und das Acetylperoxyradikal für die diagnostische Berechnung besonders interessant sind. Allerdings kann, wie bereits in Kapitel 4.1 erwähnt, die Diagnose von Spurenstoffen, die Reaktionen mit vielen anderen, besonders den kurzlebigen Spurenstoffen des Reaktionsmechanismus eingehen, zu numerischen Instabilitäten führen. Ein solches Verhalten tritt bei Stickstofftrioxid (15 Reaktionen) und Acetylperoxyradikal (17 Reaktionen) auf. Damit sind diese beiden Spezies ungeeignet zur quasistationären Behandlung.

Aussichtsreicher scheint dagegen die diagnostische Berechnung von Distickstoffpentoxid zu sein, da nur drei Reaktionen, zwei homogene Gasphasenreaktionen





und eine heterogene Reaktion



die Umsetzung von Distickstoffpentoxid beschreiben. "k" steht hier für die Geschwindigkeitskonstanten.

Zunächst einige Anmerkungen zur Chemie des Distickstoffpentoxids: Da NO_3 tagsüber schnell photodissoziiert und dem Gleichgewicht in Reaktion 4.9 entzogen wird, tritt N_2O_5 nur während der Nacht in erhöhten Konzentrationen auf. Die weitere Umsetzung von N_2O_5 mit H_2O in der Gasphase ist mit $k_{(4.10)} = 2 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ($= 2,95 \cdot 10^{-6} \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$) für $T = 298 \text{ K}$ (DeMore *et al.*, 1992) sehr langsam, während die heterogene Reaktion 4.11, besonders für die Stratosphäre, in den letzten Jahren an Bedeutung gewonnen hat. Die mikrophysikalische Berech-

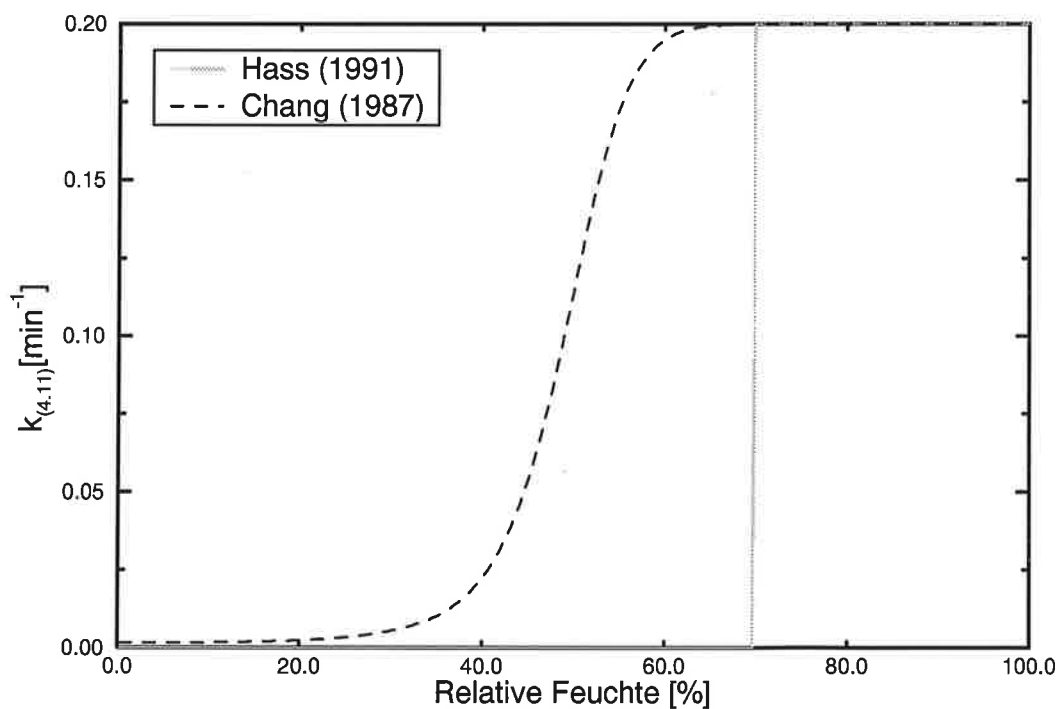


Abb. 4.2: Abschätzungen für die Reaktionskonstante der heterogenen Reaktion $N_2O_5(g) + H_2O(l) \rightarrow 2HNO_3(g)$ als Funktion der relativen Feuchte

nung der heterogenen Umwandlung, die sowohl die Diffusion des Gases zur Aerosol- oder Tropfenoberfläche, den Transfer durch die Phasengrenzfläche als auch die Gleichgewichtseinstellung zwischen Gas- und flüssiger Phase berücksichtigt, verlangt nach *Schwartz (1986)* neben der Kenntnis der gasspezifischen Größen (Stickingkoeffizient, Diffusionskoeffizient, Henrykonstante) auch die Kenntnis der atmosphärischen Größen (Flüssigwassergehalt, Tropfenradius). Da in vielen photochemischen Modellen der Troposphäre und auch der Stratosphäre die Berücksichtigung der Aerosole und die Wechselwirkungen Aerosol-Gasphase / Aerosol-Naßphase erst in der Entwicklung ist, wird auch hier die Reaktionskonstante für Gleichung 4.11 als Reaktionskonstante pseudo 1. Ordnung parametrisiert. In der Version von *Hass (1991)* hat sie eine Schalterfunktion: bei relativen Feuchten kleiner als 70% findet keine Umsetzung statt, $k_{(4.11)} = 0 \text{ min}^{-1}$, bei höheren Feuchten wird die Reaktionskonstante auf $k_{(4.11)} = 0,2 \text{ min}^{-1}$ gesetzt (Abb. 4.2). Im Labor durchgeführte Messungen des Stickingkoeffizienten (*Mozurkewich und Calvert, 1988, Hanson und Ravishankara, 1991*) sind jedoch unvereinbar mit einer Vernachlässigung von Reaktion 4.11 bei relativen Feuchten kleiner als 70%. Deshalb wurde hier die bereits von *Chang et al. (1987)* vorgeschlagene empirische Berechnung der Reaktionskonstante

$$k_{(4.11)} = \left(\frac{600}{\exp\left(\frac{RH}{28}\right)^{2,8} + 5} \right)^{-1} \text{ min}^{-1} \quad (4.12)$$

auf der Grundlage der Beobachtungen von *Platt et al. (1984)* verwendet (Abb. 4.2). So wird auch bei niedrigeren relativen Feuchten als 70% Salpetersäure als Reservoirverbindung gebildet, reaktive Stickoxide werden in ihrer Konzentration reduziert und die photochemische Bildung von Ozon kann herabgesetzt werden.

Nun zur quasistationären Berechnung der Distickstoffpentoxid-Konzentration. Aus den Reaktionsgleichungen 4.9 bis 4.11 ergibt sich

$$[N_2O_5] = \frac{k_{+4.9} [NO_3] [NO_2]}{k_{-4.9} + k_{4.10} [H_2O] + k_{4.11}} \quad (4.13)$$

Die Konzentration von NO_3 wird weiterhin prognostiziert, während die künstliche Spezies N_2N_3 nicht mehr berechnet wird (siehe Kapitel 4.2). Als zeitschrittbestimmende Spezies wurden HCHO und N_2O_5 ausgeschlossen und NO_2 neu zugelassen.

Zur Beurteilung des neuen Lösungsansatzes in Bezug auf Schnelligkeit und numeri-

sche Stabilität wurden die drei folgenden Punkte überprüft:

- Anzahl der Zeitschritte,
- Anzahl der negativen Konzentrationen,
- Erhaltung des Gesamtstickstoffgehalts.

Für eine vorgegebene Integrationszeit ist der Lösungsansatz umso schneller, je größer der Zeitschritt bzw. je kleiner die Gesamtanzahl der Zeitschritte ist. Durch numerische Instabilitäten bedingt, können negative Konzentrationen auftreten. Dabei ergibt sich die maximal mögliche Anzahl der negativen Konzentrationen als Produkt aus der Anzahl der prognostischen Spezies und der Gesamtanzahl der Zeitschritte. Alle durchgeführten Untersuchungen mit verschiedenen Kombinationen der zeitschrittbestimmenden Komponenten ($\Delta t_{\text{chem,max}}$, $\Delta t_{\text{chem,min}}$, ϵ_i , die Auswahl der zeitschrittbestimmenden Spezies und deren Mindestkonzentrationen) ergaben, daß der hier vorgestellte Lösungsansatz in Bezug auf Schnelligkeit und Stabilität optimal ist. Die Tabellen 4.4 und 4.5 zeigen einen Vergleich des Lösungsansatzes von *Hass (1991)*

	$\Delta t_{\text{chem,max}}=5\text{min}$ Lösungsansatz Hass (1991)	$\Delta t_{\text{chem,max}}=5\text{min}$ neuer Lösungsansatz	$\Delta t_{\text{chem,max}}=10\text{min}$ neuer Lösungsansatz
saubere Luft	4196	1961	1742
verschmutzt Luft	9507	6418	6247

Tab. 4.4: Vergleich des neuen Lösungsansatzes des Gasphasenchemiemoduls mit dem von *Hass (1991)* bezüglich der Gesamtanzahl der Zeitschritte während einer Dreitages-Simulation (Reaktionsbedingungen: $T=298\text{K}$, $p=1\text{atm}$, Photolysedaten für den 21. Juni, 40°N)

	$\Delta t_{\text{chem,max}}=5\text{min}$ Lösungsansatz Hass (1991)	$\Delta t_{\text{chem,max}}=5\text{min}$ neuer Lösungsansatz	$\Delta t_{\text{chem,max}}=10\text{min}$ neuer Lösungsansatz
saubere Luft	1844	821	748
verschmutzt Luft	1259	126	94

Tab. 4.5: wie Tabelle 4.4, nur Vergleich der Gesamtanzahl der negativen Konzentrationen

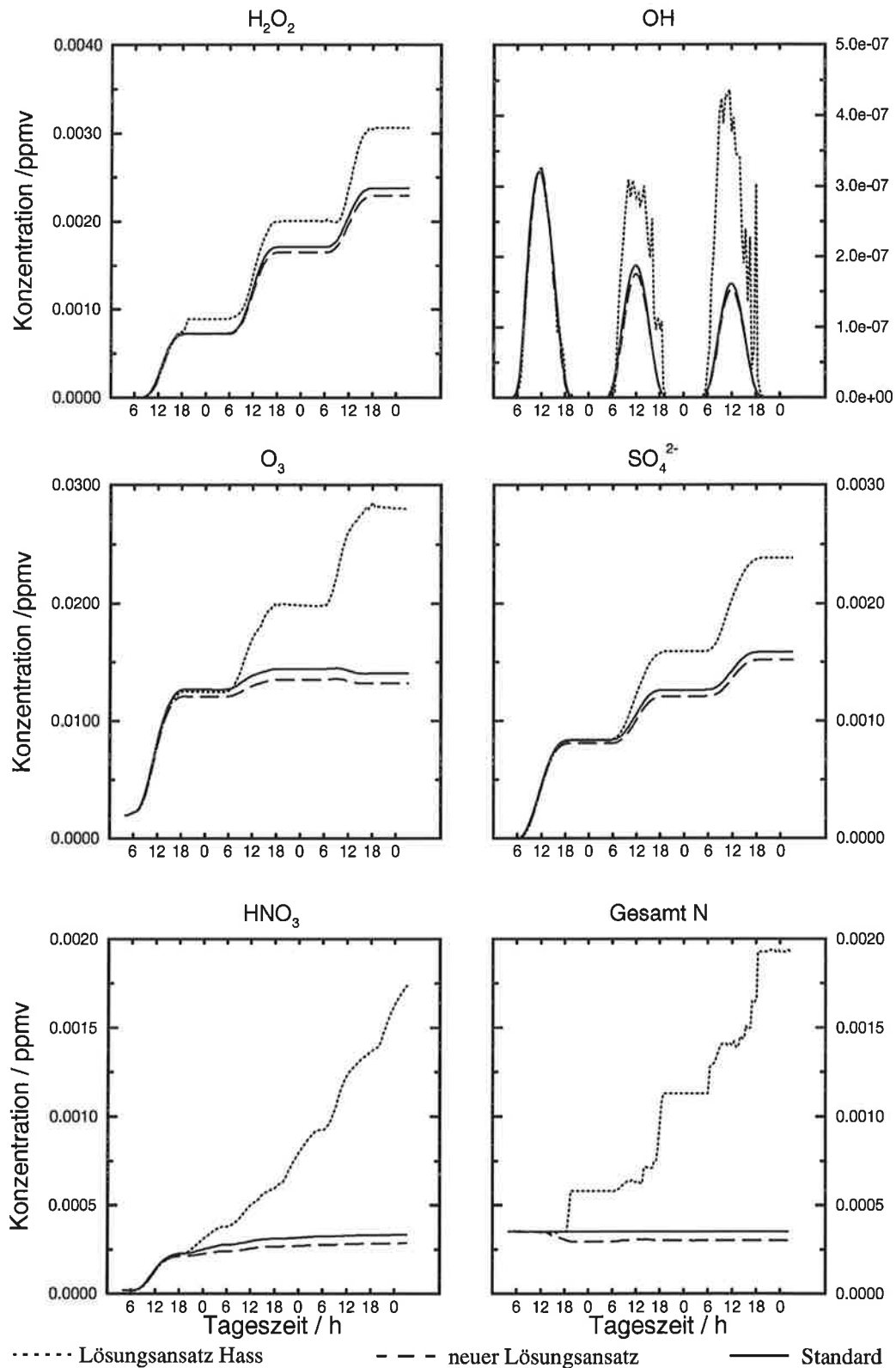


Abb. 4.3: Vergleich der Konzentrations-Zeit-Diagramme für einen 3-Tageslauf, gerechnet mit der nulldimensionalen Version des Chemie-Transport-Modells (Reaktionsbedingungen: T=298 K, p=1 atm, Photolyseraten für den 21. Juni, 45°N, Anfangskonzentrationen: saubere Luft)

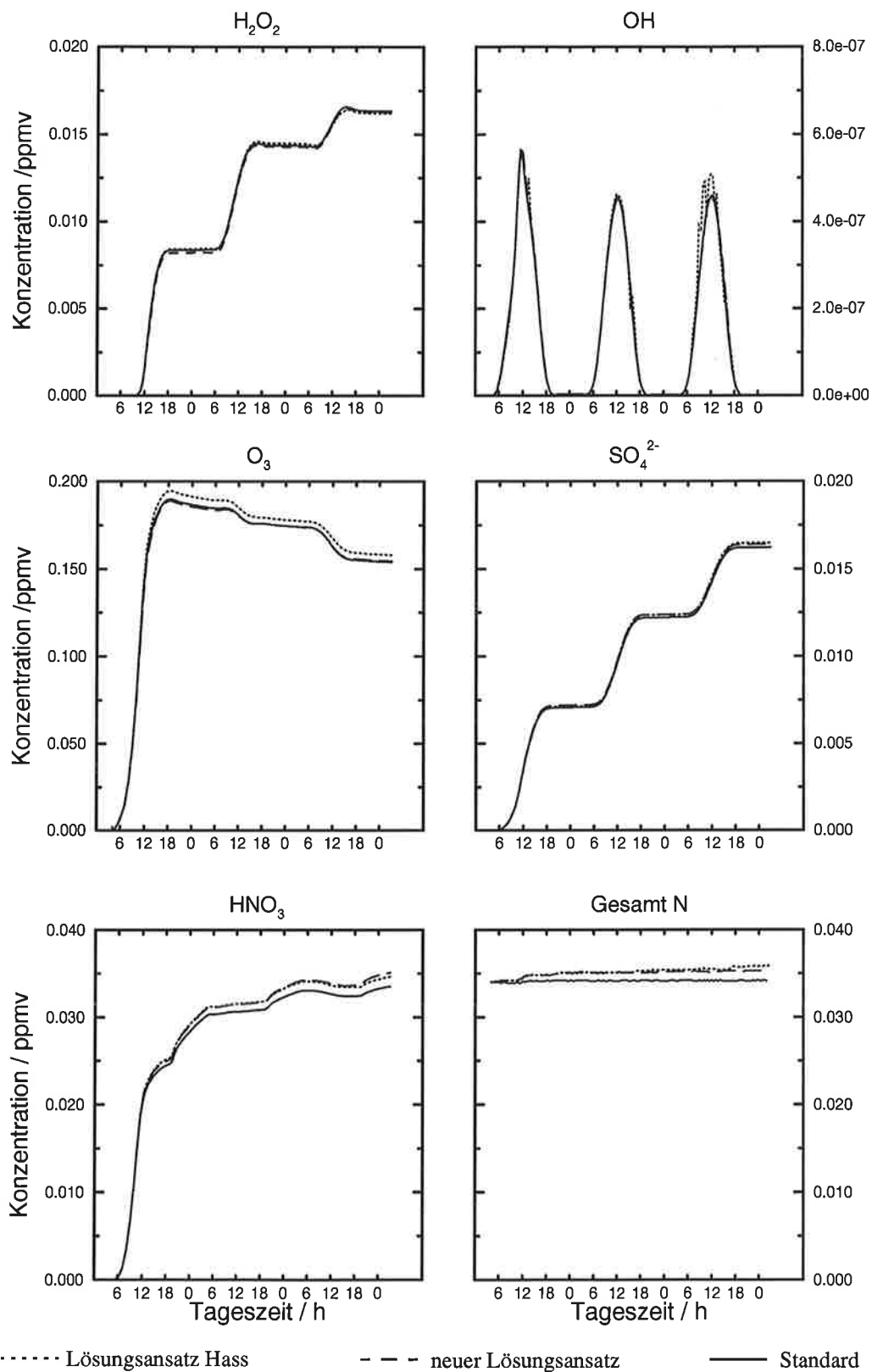


Abb. 4.4: Anfangskonzentrationen: verschmutzte Luft, sonst wie Abb. 4.3

mit dem neuen Lösungsansatz für das Gasphasen-Chemiemodul bezüglich der Gesamtanzahl der Zeitschritte und der negativen Konzentrationen auf der Grundlage eines 3-Tageslaufs mit der nulldimensionalen Version des Chemie-Transport-Modells, der mit den in Tabelle 4.2 aufgeführten Anfangskonzentrationen unter Hochsommerbedingungen durchgeführt wurde.

Der neue Lösungsansatz kann schon bei einem maximalen Zeitschritt von fünf Minuten unter Stabilitätsgewinn zwischen 30% und 50% der Zeitschritte einsparen und wird mit einem maximalen Zeitschritt von zehn Minuten in Bezug auf Schnelligkeit und Stabilität sogar noch effektiver. Neben der Reduktion der Gesamtanzahl negativer Konzentrationen kann auch ein Stabilitätsgewinn bezüglich der Erhaltung des Gesamtstickstoffgehalts festgestellt werden (Abb. 4.3 und 4.4). Auch die zeitliche Entwicklung der Konzentrationen der in Abb. 4.3 und 4.4 dargestellten Spurenstoffe wird im Vergleich zum Standardalgorithmus durch den neuen Lösungsansatz besser beschrieben als nach *Hass (1991)*.

Im Anschluß an die Testsimulation mit der nulldimensionalen Version des Chemie-Transport-Modells wurde eine Dreitagessimulation (23.4.1986, 12 GMT bis 27.4.1986, 12 GMT) mit dem dreidimensionalen Chemie-Transport-Modell unter Berücksichtigung aller in Gleichung 2.1 aufgeführten Prozesse durchgeführt, um den neuen Lösungsansatz für das Gasphasen-Chemiemodul unter realistischen Reaktionsbedingungen zu testen. Dazu wurde das EURAD-Modell (siehe Abb. 2.1) in der Standard-Version eingesetzt. Als Maß für die Schnelligkeit des Lösungsansatzes des Gasphasen-Chemiemoduls dient auch hier die Gesamtanzahl der Zeitschritte. Für die ersten 24 Stunden der Simulation benötigt der Lösungsansatz von *Hass (1991)* für das gesamte Modellgebiet 3.755.071 Zeitschritte, das entspricht einem durchschnittlichen Zeitschritt von 21,4 Sekunden. Der neue Ansatz bewältigt die selbe Integrationszeit mit 1.557.586 Zeitschritten und einem durchschnittlichen Zeitschritt von 51,6 Sekunden. Damit ist er um mehr als einen Faktor zwei schneller. Um den Zeitschrittbedarf des Gasphasen-Chemiemoduls in Abhängigkeit von der simulierten Tageszeit zu untersuchen, wurde in Abb. 4.5 die Anzahl der Zeitschritte für jeweils zehn Minuten aufaddiert. Die Zeitschrittersparnis des neuen Lösungsansatzes ist deutlich zu erkennen und besonders auffällig zwischen 0 GMT und 6 GMT. Neben der auf den Initialisierungsprozeß zurückgehenden hohen Anzahl an Zeitschritten in den ersten zehn Minuten fällt auch eine hohe Anzahl an Zeitschritten mit einer Periodizität von einer

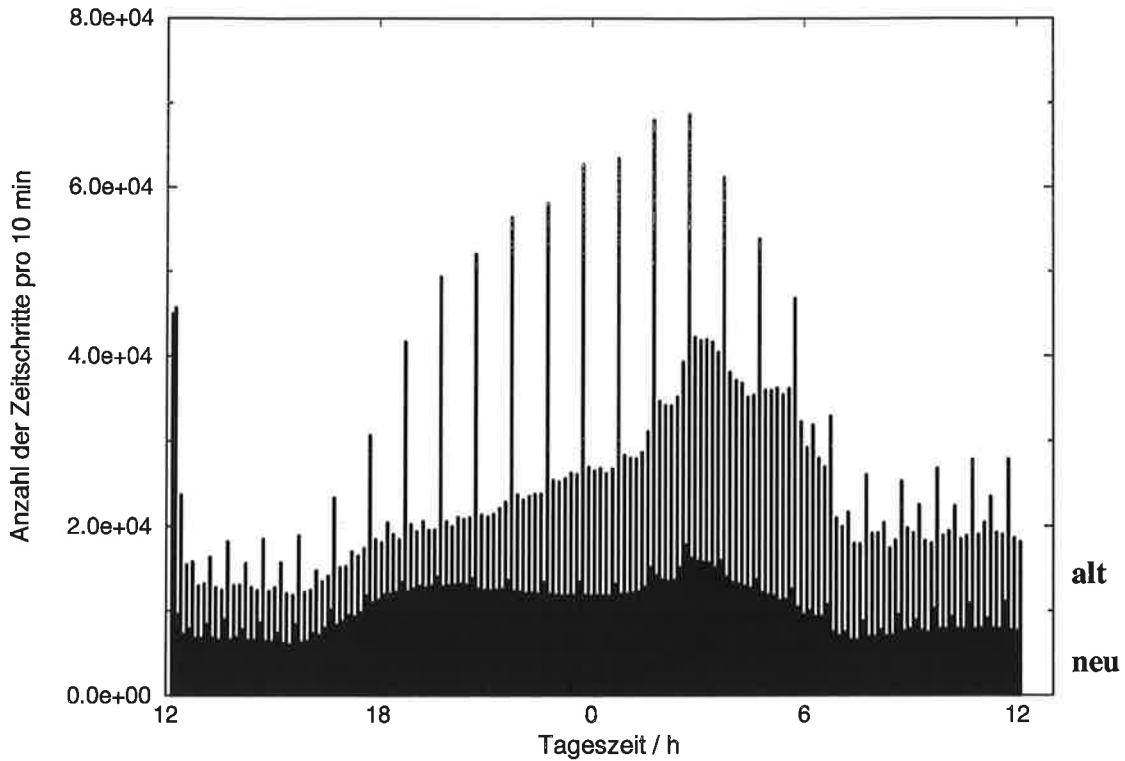


Abb. 4.5: Abhängigkeit des Zeitschrittbedarfs des Gasphasen-Chemiemoduls von der simulierten Tageszeit, die Anzahl der Zeitschritte wurde für jeweils zehn Minuten aufaddiert

Stunde auf, die mit dem neuen Lösungsansatz stark gedämpft werden konnte. Dieser erhöhte Zeitschrittbedarf ist auf die nur einmal innerhalb einer Stunde berechneten Wolkenprozesse und die damit verbundenen spontanen Konzentrationsänderungen zurückzuführen. Bis auf den Initialisierungsprozeß stellt Abb. 4.5 eine auch für die beiden anschließenden Simulationstage typische Zeitschrittverteilung dar.

Die Modellrechnungen in Kapitel 5 wurden mit dem hier beschriebenen optimierten Gasphasen-Chemiemodul durchgeführt.

5. Modellrechnungen

Zur Bewertung des gekoppelten HIRHAM-CTM-Systems (siehe Kapitel 2.1) wurden jeweils ein- bis zweiwöchige Episoden der Monate Juli 1990 und Januar 1991 simuliert. Sowohl für die Sommerstudie (23.7. - 31.7.1990) als auch für die Winterstudie (13.1. - 23.1.1991) war die synoptische Situation über Mitteleuropa durch ein Hochdruckgebiet bestimmt, so daß die Anreicherung und der großräumige Transport von Schadstoffen (Photooxidantien im Sommer, Schwefeldioxid im Winter) aus den Quellgebieten im Mittelpunkt standen und die Konzentrationen an den Modellrändern von eher untergeordneter Bedeutung waren. Es wurde jeweils ein Kontrolllauf mit dem Standardwolkenmodul des CTM und eine Simulation mit dem auf HIRHAM abgestimmten Wolkenmodul (siehe Kapitel 3.2) durchgeführt und mit Beobachtungen verglichen. Dazu standen Daten des europaweiten EMEP-Meßnetzes (Schaug et al., 1993) und des deutschen Umweltbundesamtes (UBA) an den in Abb. 5.1 dargestellten Stationen zur Verfügung. Dabei handelt es sich entweder um Tagesmittelwerte der bodennahen Konzentrationen von Stickstoffdioxid, Schwefeldioxid und Sulfat in Luft oder um stündliche Mittelwerte für bodennahes Ozon. Für einige der deutschen Stationen waren auch halbstündige Mittelwerte für Ozon, Stickstoffdioxid und Schwefeldioxid vorhanden. Leider wurden nicht an jeder Station alle Spurenstoffe registriert, weil zum einen routinemäßig die entsprechenden Messungen nicht vorgesehen sind und zum anderen aus technischen Gründen an einigen Tagen keine Messungen möglich waren. Meßfehler und -ungenauigkeiten wurden nicht berücksichtigt.

5.1. Simulation einer Winterepisode

Zunächst sollen die Modellergebnisse der Winterepisode (13.1. - 23.1.1991) vorgestellt werden, da im Winter nach *Altshuller (1983)* von vernachlässigbaren biogenen Kohlenwasserstoffemissionen ausgegangen werden kann, so daß die vom EMEP-Kataster abgeleiteten, hauptsächlich anthropogenen Emissionen die Hauptquellen der Schadstoffe für Europa beinhalten.

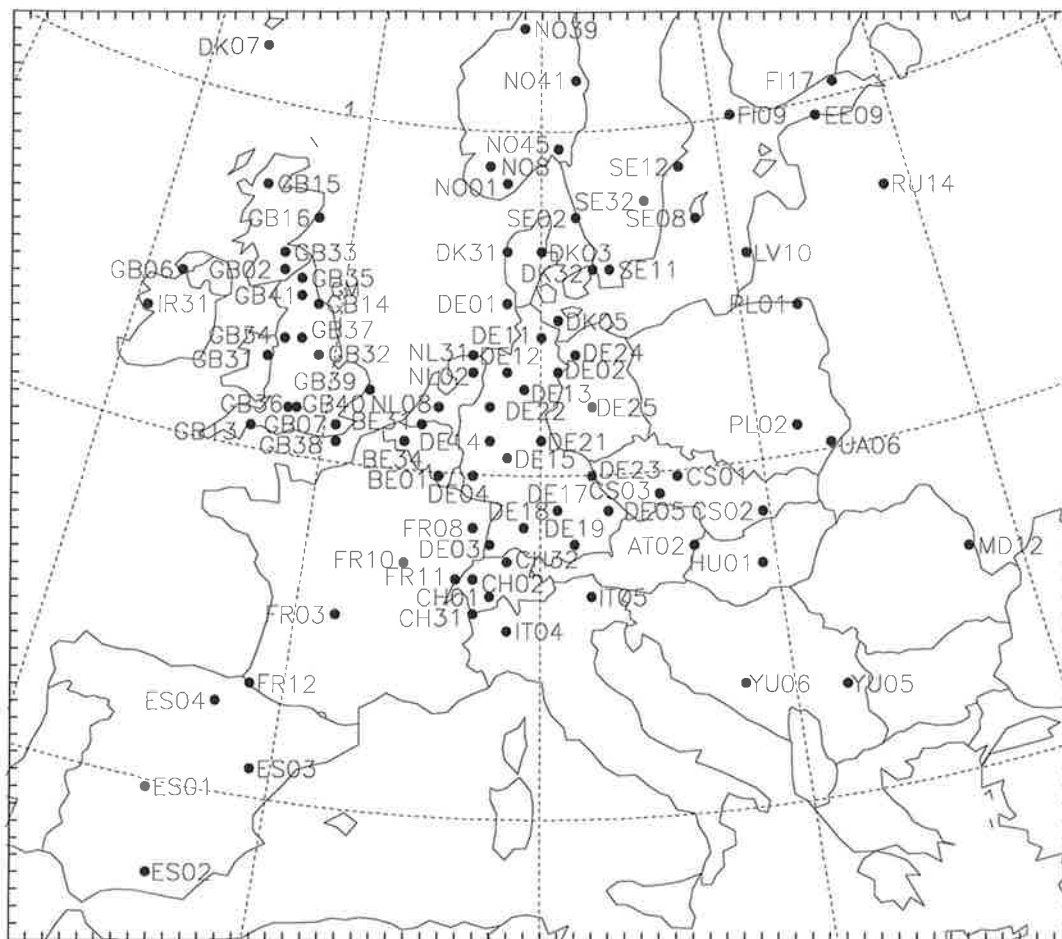
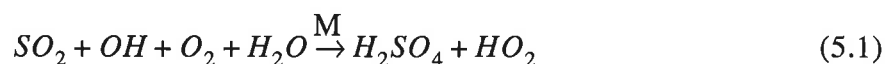


Abb. 5.1: EMEP- und UBA-Meßstationen, die mindestens für einen Spurenstoff (SO_2 , NO_2 , SO_4^{2-} oder O_3) die bodennahen Konzentrationen für den Zeitraum der hier simulierten Winter- bzw. Sommerperiode bestimmt haben

Bei der Bewertung der Ergebnisse der Winterstudie stellt die Umsetzung von Schwefeldioxid zu Sulfat ein wichtiges Beurteilungskriterium dar, denn bei der geringen photochemischen Aktivität im Winter steht die Umweltbelastung durch Schwefeldioxid im Vordergrund. Deshalb soll zunächst eine kurze Vorstellung der im Modell enthaltenen sulfatbildenden Reaktionen erfolgen, bevor die synoptische Situation der Episode und die Modellergebnisse beschrieben werden.

In der Gasphase kann Schwefeldioxid durch die Reaktion mit dem Hydroxylradikal nach



zu Schwefelsäure oxidiert werden. Im Winter ist diese Reaktion jedoch aufgrund der niedrigen OH-Konzentration von untergeordneter Bedeutung. In der wässrigen Phase berücksichtigt das Modell fünf Oxidationsreaktionen (*Hass, 1991*):

- die unwesentlich vom pH-Wert abhängige Umsetzung von SO_2 mit H_2O_2 , dem Hauptoxidationsmittel von SO_2 ,
- die Oxidation von SO_2 durch O_3 , die bei höheren pH-Werten an Bedeutung gewinnt,
- die Reaktion zwischen Methylhydrogenperoxid und Schwefeldioxid,
- die Reaktion zwischen Peroxyessigsäure und Schwefeldioxid und
- die durch Fe^{3+} und Mn^{2+} katalysierte Oxidation von SO_2 durch O_2 .

5.1.1. Die synoptische Situation vom 13.1.1991 bis zum 23.1.1991

Nach einigen schweren Stürmen zu Beginn des Jahres 1991, die Europa in einer kräftigen westlichen Strömung rasch überquerten, setzte sich am 12.1. eine meridionale Zirkulation über Europa durch. Ein Hochdruckgebiet mit Kern über der westlichen Ostsee verlagerte sich nach Osteuropa und blieb dort bis zum 21.1. nahezu ortsfest. Aufgrund des großräumigen Absinkens im Bereich des Hochdruckgebietes war es überwiegend wolkenlos und sonnig. Durch die Zufuhr kontinentaler Kaltluft nach Mitteleuropa und durch ungehinderte Ausstrahlung konnte sich die trockenkaltluft in Bodennähe immer mehr abkühlen. Gleichzeitig bildete sich in den Luftmassen oberhalb der bodennahen Luftschichten eine sehr stabile Schichtung mit einer Inversionsgrenze in einer Höhe von 1000-1300 m aus. Ein Mittelmeertief sorgte bis zum 15.1. für Schauer und Regenfälle im Mittelmeerraum und Schnee in den Alpen. Durch die blockierende Wirkung des Hochs wurden atlantische Tiefausläufer in der Frontalzone westlich Großbritanniens und Skandinaviens nach Norden geführt. Am 18.1. konnte ein Tiefausläufer bis nach Frankreich vordringen. Die mit der Front von Westen herangeführte Meeresluft konnte sich aber wegen der durch Strahlungsabkühlung entstandenen flachen Kaltluftschicht nicht überall bis zum Boden durchsetzen. Erst das folgende Tiefdruckgebiet brachte am 20.1. milde Meeresluft und Wolken nach Mitteleuropa und beendete das sonnige, trockene Wetter. Es entstand dann eine Hochdruckzone, die von den Britischen Inseln bis zum Balkan reichte. In der einge-





Skizierung der synoptischen Situation der Winterepisode (13.1. - 23.1. 1991)		13.1. 14.1. 15.1. 16.1. 17.1. 18.1. 19.1. 20.1. 21.1. 22.1. 23.1.
Hochdruck- gebiet	Andauer: Region: Auswirkungen:	 Ostsee -> Osteuropa kalt und wolkenfrei
Tiefdruck- gebiet	Andauer: Region: Auswirkungen:	 Mittelmeer Regen und Schnee
Warm- front	Andauer: Region: Auswirkungen:	 Mitteleuropa milde Meeresluft
Hochdruck- gebiet	Andauer: Region: Auswirkungen:	 Mitteleuropa nebelig und trüb

Abb. 5.2: Schematische Übersicht der für Europa wetterbestimmenden Ereignisse der Winterepisode (13.1. - 23.1.1991)

flossenen feuchten Luft war es überwiegend nebelig und trüb. Der Austausch zwischen höheren und bodennahen Luftschichten wurde durch Absinkinversion verhindert. Bei geringen Luftdruckgegensätzen traten nur schwache Winde auf. Ein schematischer Überblick in Abb. 5.2 zeigt die für Europa wetterbestimmenden Ereignisse der Episode.

5.1.2. Modellergebnisse und Vergleich mit Beobachtungen

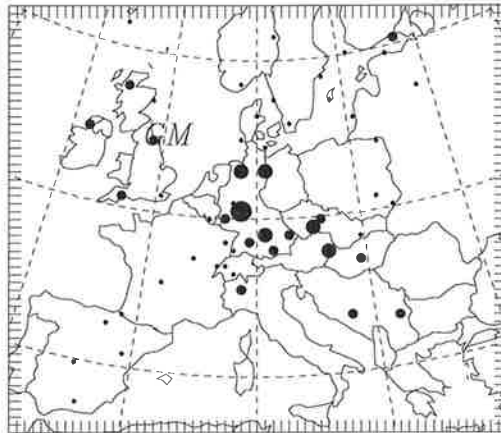
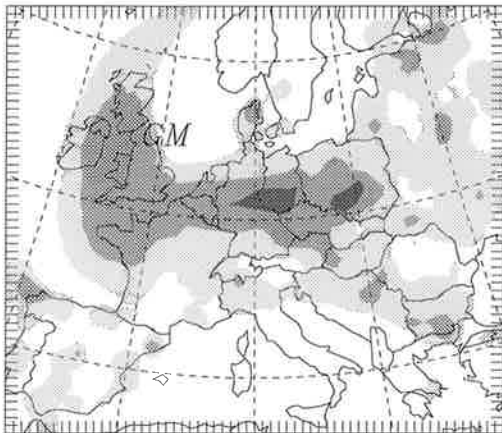
Die Wetterentwicklung während der Episode spiegelt sich im großräumigen Transport von Primär- und Sekundärschadstoffen wieder, der hier exemplarisch für Schwefeldioxid beschrieben werden soll, denn Schwefeldioxid ist neben Schwebstaub der Hauptbestandteil des Wintersmogs. Neben den in Abb. 5.3 dargestellten berechneten bodennahen Tagesmittelwerten der Schwefeldioxidkonzentrationen sind in der rechten Spalte die an den einzelnen Stationen gemessenen Werte abgebildet, um einen räumlichen Vergleich zu ermöglichen. Allerdings beinhaltet dieser Vergleich einige Unsicherheiten. Zum einen ist der Beginn der Messungen an den einzelnen Stationen nicht auf eine einheitliche Tageszeit festgelegt, so daß eine zeitliche Verschiebung möglich ist. Zum anderen wurden alle Meßstationen, die Daten registriert haben, zum Vergleich benutzt, auch die durch lokale Gegebenheiten wie z.B. Berg-Tal-Winde oder direkte Emissionen stark beeinflussten Meßstationen, mit den für ein $0,5^\circ \cdot 0,5^\circ$ Gitterelement nicht repräsentativen Konzentrationen. Außerdem muß betont werden, daß hier Punktmessungen mit gittergemittelten Berechnungen verglichen werden.

Zunächst erfolgt im Modell an der Südflanke des Hochdruckgebiets bei starken östlichen Winden am 15.1. und 16.1 ein SO_2 -Transport aus den Hauptquellgebieten der ehemaligen DDR (Halle, Leipzig, Bitterfeld) und Polen über das alte Bundesgebiet hinaus in die Beneluxländer. Die antizyklonale Zirkulation begünstigt auch den Transport der belgischen und britischen Emissionen entlang der Frontalzone nach Norden. Eine zunehmende südliche Windkomponente trägt die SO_2 -Emissionen aus der ehemaligen DDR nach Norddeutschland und Dänemark. Unter dem Einfluß der über Europa hinwegziehenden Tiefausläufer wird ein Teil des Schwefeldioxides ausgewaschen und deponiert, während der andere Teil vor der Front hergeschoben wird. So gelangen SO_2 -belastete Luftmassen nach Skandinavien und dann mit südwestlichen Winden am 21.1. auch in die baltischen Staaten. In den folgenden Tagen führt die ruhige Hochdruckwetterlage mit der zum Teil bis zum Boden reichenden Inversion zu eher lokal angereicherten Schadstoffkonzentrationen sowohl über Großbritannien und Belgien als auch über der ehemaligen DDR und Tschechoslowakei. Nach Informationen des *Umweltbundesamtes (1992)* war das Belastungsniveau im Bundesgebiet im Januar 1991 wesentlich geringer als zum Beispiel in den Winterhalbjahren 1984/85 und 1987/88. Zum einen konnte durch die milden Witterungsbedingungen mehr SO_2 deponiert werden, denn die Depositionsgeschwindigkeit von SO_2 ist nur über trockenem Schnee stark herabgesetzt (*Valdez et al., 1987*). Zum anderen führte

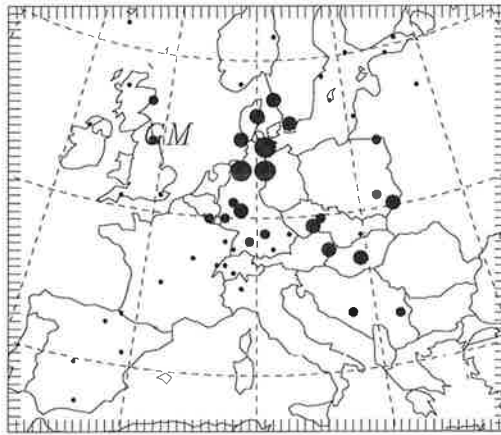
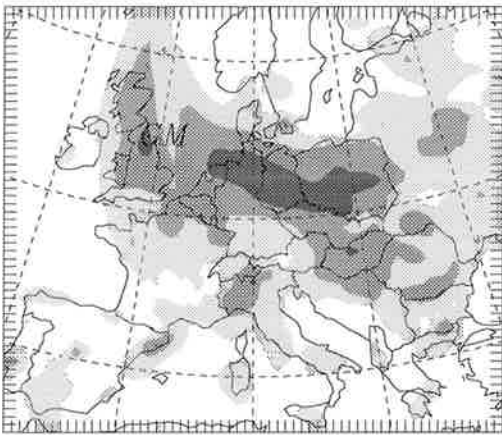
SO₂/ppbv

Modellergebnisse

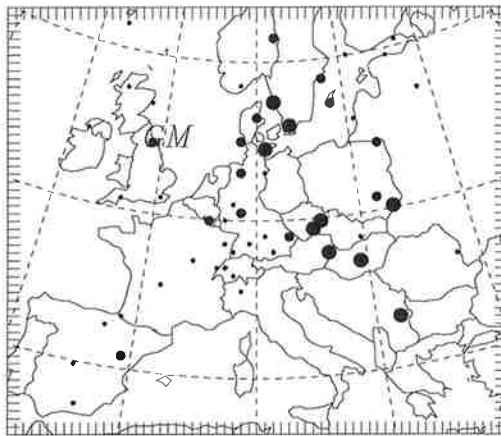
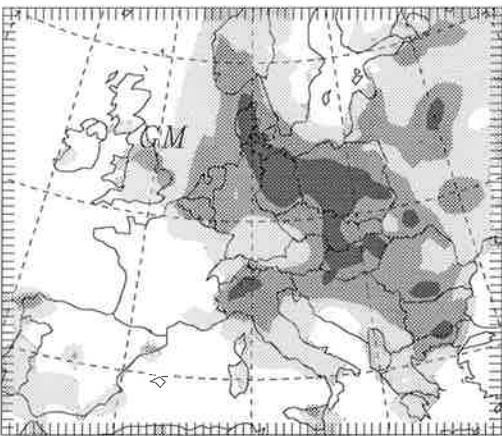
Messungen



15.1.



17.1.



19.1.

Abb. 5.3: Fortsetzung nächste Seite

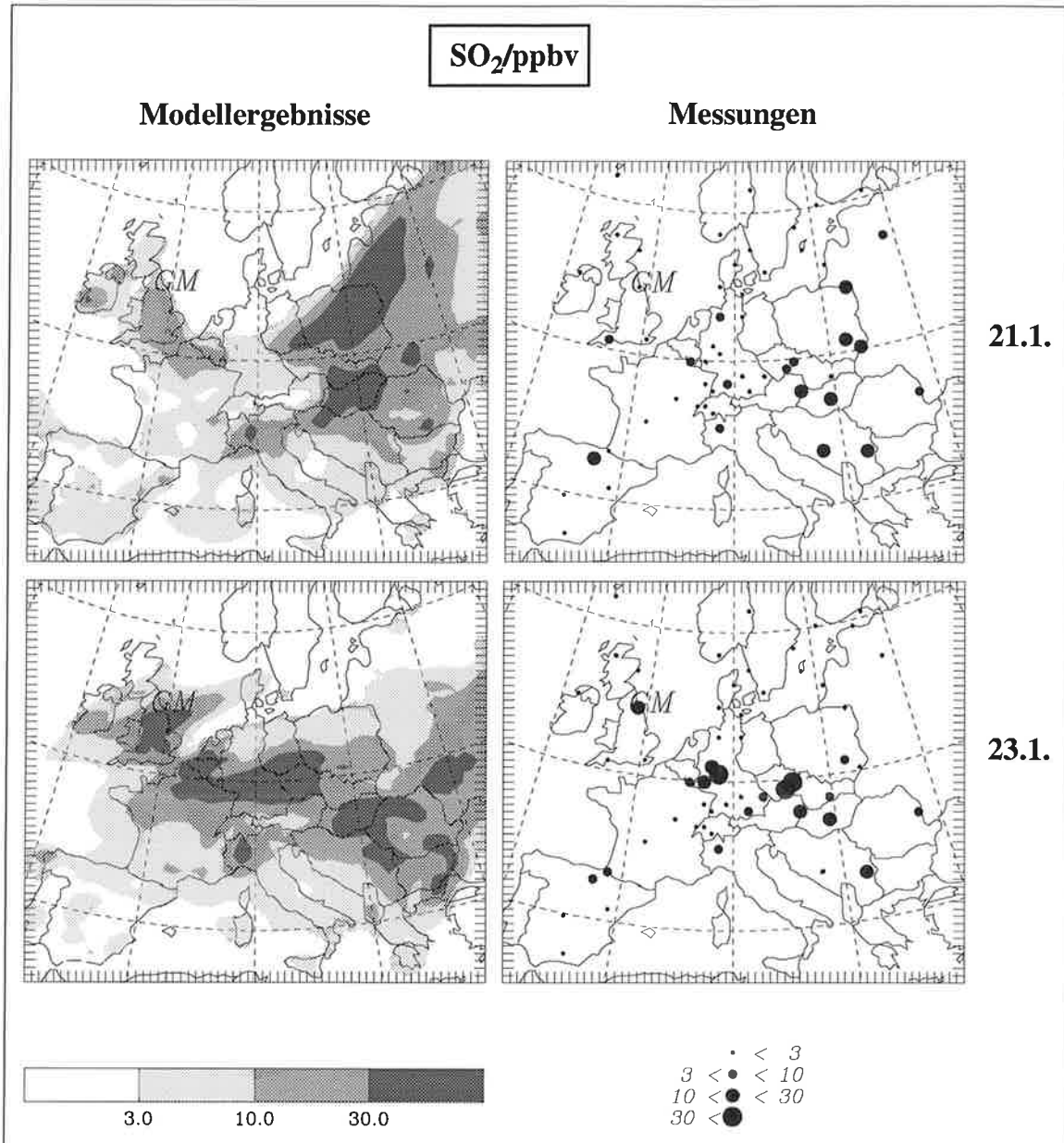


Abb. 5.3: linke Spalte: Tagesmittelwerte der mit dem CTM-Standardwolkenmodul simulierten Schwefeldioxidkonzentrationen am Boden in ppbv für die Episode vom 13.1. - 23.1.1991, in der rechten Spalte sind die gemessenen Konzentrationen dargestellt

die Emissionsverminderung durch Abgasentschwefelung in Kraftwerken im alten Bundesgebiet dazu, daß die hausgemachten Smogsituationen praktisch ausblieben und der Schwellenwert von $600 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($\approx 230 \text{ ppbv}$) SO₂ nur geringfügig und kurzzeitig überschritten wurde. Als dritter Grund sei auch die durch Betriebsstillegungen verursachte Verminderung der Emissionen in der ehemaligen DDR genannt.

Die an den einzelnen Stationen gemessenen Tagesmittelwerte zeigen eine gute qualitative Übereinstimmung bezüglich der räumlichen Verteilung mit den simulierten Daten und bestätigen somit die prinzipielle Fähigkeit von HIRHAM-CTM, den großräumigen Transport von Primär- und Sekundärschadstoffen (siehe auch Abb. 5.6) zu bestimmen. An dieser Stelle muß allerdings auf die Unzulänglichkeiten der Emissionsdaten verwiesen werden. Da sie auf der Basis des EMEP-Katasters, das eine horizontale Auflösung von $150\text{ km} \cdot 150\text{ km}$ besitzt, bestimmt werden (siehe Kapitel 2), kommt es in HIRHAM-CTM zu einer Glättung der Peak-Konzentrationen und einer räumlichen Ausbreitung von Schadstoffwolken, die eigentlich aufgrund der Gitterweite (etwa $55\text{ km} \cdot 55\text{ km}$) besser erfaßt werden könnte.

Nun soll der direkte Vergleich der vom Chemie-Transport-Modell simulierten Daten mit den Beobachtungsdaten der einzelnen Stationen durchgeführt werden. Dazu werden die Modelldaten der untersten Schicht bilinear in Nord-Süd- und Ost-West-Richtung aus den direkt benachbarten Gitterelementen des $0,5^\circ \cdot 0,5^\circ$ Gitters auf die Position der Meßstationen interpoliert.

Als Beispiel für die stündliche Schadstoffentwicklung sind in Abb. 5.4 die gemessenen Mittelwerte der O_3 -, NO_2 - und SO_2 -Konzentrationen den simulierten Momentanwerten an der Station Gittrup (Station DE22) im Münsterland gegenübergestellt. Für Stickstoffdioxid wird ein Konzentrationsanstieg bis zum 19.1., eine Abnahme am 21.1. und anschließend wieder eine Zunahme beobachtet. Diese Tendenzen, die auch vom Modell wiedergegeben werden, sind zurückzuführen auf den Transport und die Anreicherung aus den Hauptemissionsgebieten (alte Bundesrepublik, Belgien, Niederlande) und den Durchgang der Front am 21. Januar. Die Entwicklung der Schwefeldioxidkonzentration in Gittrup zeigt einen anderen Verlauf als die des Stickstoffdioxides, da sich die Hauptemissionsgebiete der beiden Spurengase unterscheiden. Die beobachtete SO_2 -Zunahme am 14.1. und 15.1. durch den SO_2 -Transport aus den Emissionsgebieten der ehemaligen DDR mit östlichen Winden, wird vom Modell sehr gut wiedergegeben, allerdings wird im Gegensatz zu den Messungen ein weiterer Anstieg bis zum 17.1. simuliert. Durch die Drehung der Windrichtung gelangt Gittrup dann außerhalb der SO_2 -Wolke, bis am 20.1. erneut eine Konzentrationszunahme festgestellt werden kann, diesmal allerdings zurückzuführen auf belgische Emissionen. Für Gittrup besteht nur eine vernachlässigbare Sensitivität der Ozon-, Stickstoffdioxid- und Schwefeldioxidkonzentrationen bezüglich der beiden Wolkenmodule, wie

Spurenstoffkonzentrationen an der Station DE22: Gittrup (52,0°N, 7,4°O)

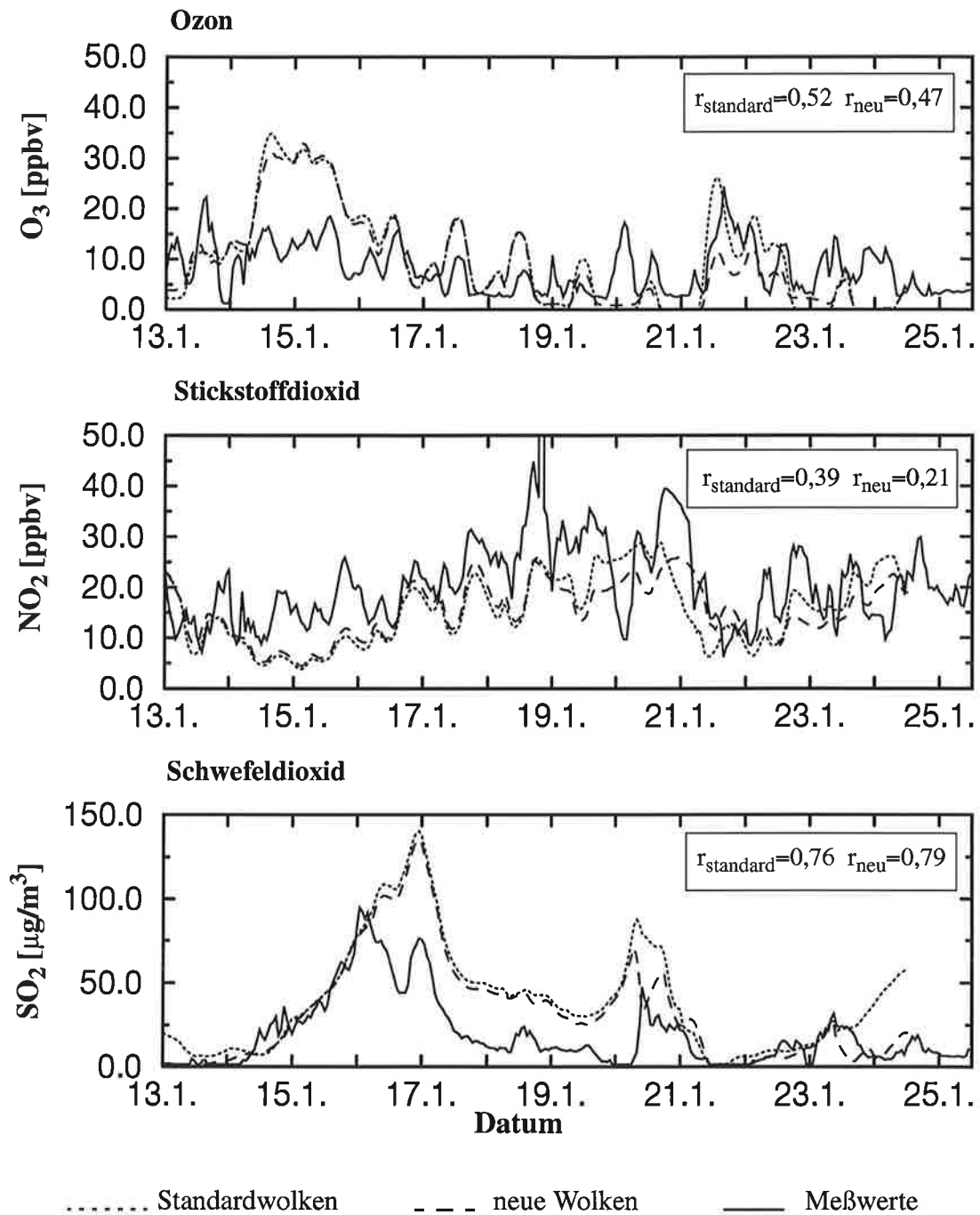


Abb. 5.4: Vergleich der Zeitserien der simulierten und gemessenen bodennahen Spurengaskonzentrationen von O_3 , NO_2 und SO_2 an der Station DE22: Gittrup (52,0°N, 7,4°O), r steht für die Korrelationskoeffizienten

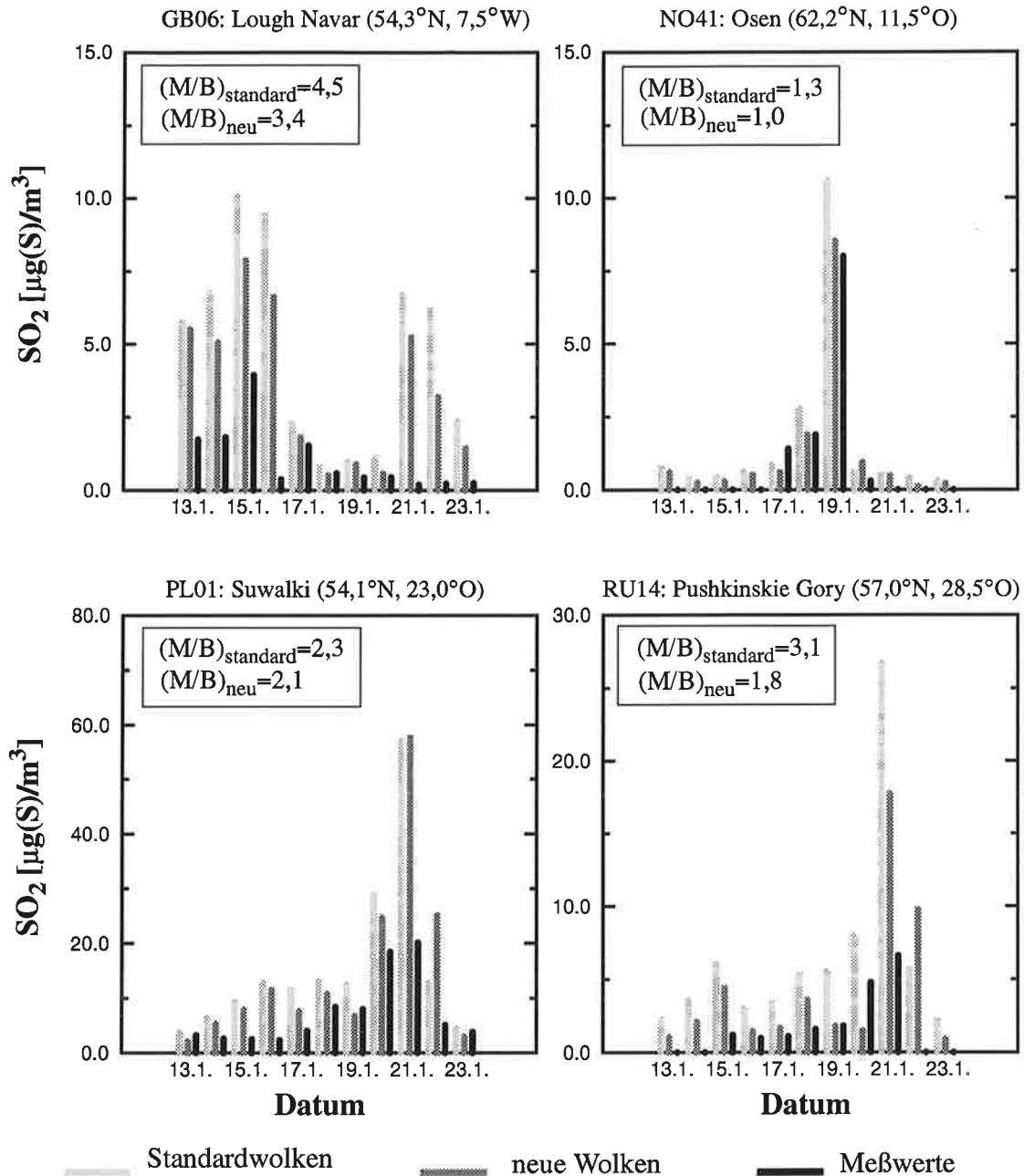


Abb. 5.5: Vergleich der berechneten und gemessenen Tagesmittelwerte der bodennahen Schwefeldioxidkonzentrationen an vier nordeuropäischen Stationen, M/B gibt das Verhältnis der Modelldaten zu den Beobachtungsdaten für die gesamte Periode an (Die Skalierung der y-Achsen ist nicht einheitlich)

auch die berechneten Korrelationskoeffizienten r_{standard} und r_{neu} in Abbildung 5.4 zeigen.

Die beobachteten und berechneten Tagesmittelwerte für Schwefeldioxid und Sulfat an

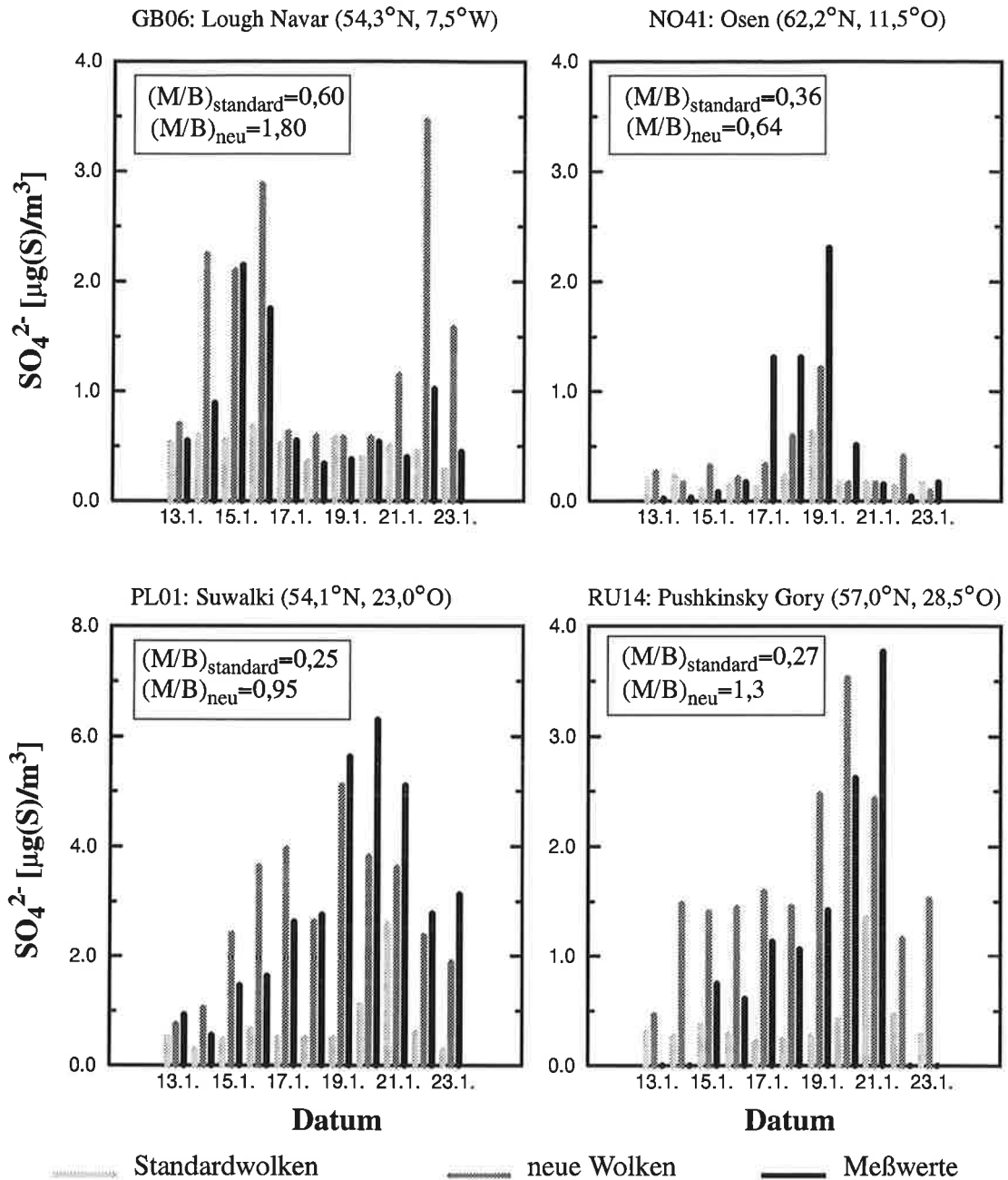


Abb. 5.6: Vergleich der berechneten und gemessenen Tagesmittelwerte der bodennahen Sulfatkonzentrationen an vier nordeuropäischen Stationen, M/B gibt das Verhältnis der Modelldaten zu den Beobachtungsdaten für die gesamte Periode an (Die Skalierung der y-Achsen ist nicht einheitlich)

den vier in Abb. 5.5 und 5.6 dargestellten nordeuropäischen Stationen (Lough Navar im Westen, Pushkinskie Gory im Osten) spiegeln die bereits beschriebene zeitliche und räumliche Entwicklung der Schwefelkomponenten im Modellgebiet wieder. Sie zeigen aber auch, daß die mit dem auf HIRHAM abgestimmten Wolkenmodul berech-

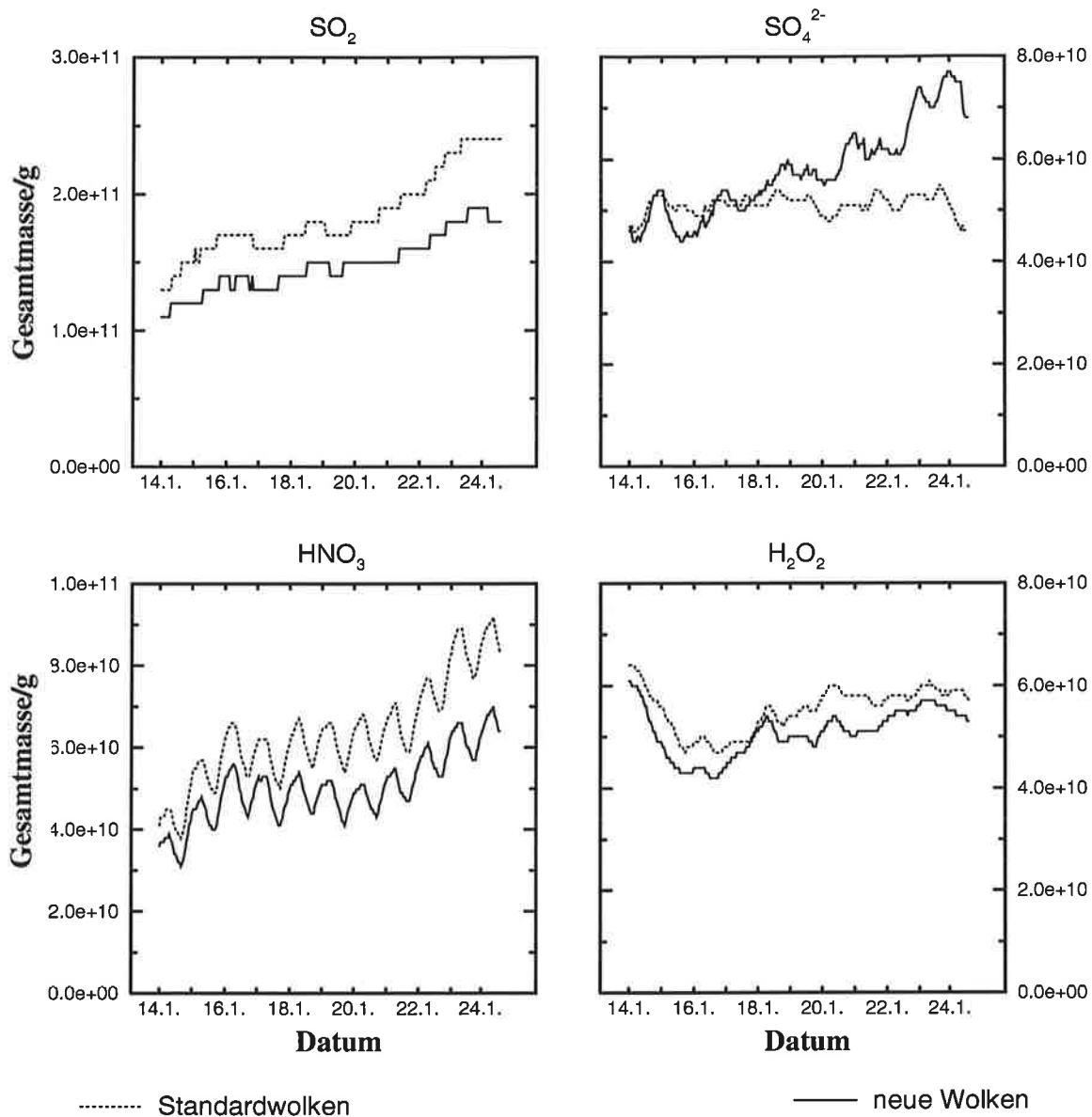


Abb. 5.7: Stündliche Entwicklung der über das gesamte Modellgebiet aufaddierten Massen (Die Skalierung der y-Achsen ist nicht einheitlich)

neten Konzentrationen näher an den Beobachtungen liegen als die mit dem Standard-Wolkenmodul ermittelten Werte.

Der in den Abb. 5.5 und 5.6 gezeigte Trend zur Abnahme der Schwefeldioxidkonzentration und zur Zunahme der Sulfatkonzentration durch das neue Wolkenmodul im Vergleich zum Standard-Wolkenmodul tritt auch beim Vergleich der über das gesamte Modellgebiet aufaddierten Massen deutlich hervor (Abb. 5.7) und steht im Einklang

mit den von *Karamchandani* und *Venkatram* (1992) durchgeführten Sensitivitätsstudien. Danach ist lediglich die Anwesenheit von Wolken die die Oxidation von SO_2 in der wässrigen Phase bestimmende Größe, nicht jedoch der Wolkenwassergehalt. Aufgrund des größeren Bedeckungsgrades (Abb. 3.1) wird durch das neue Wolkenmodul mehr Schwefeldioxid und Wasserstoffperoxid, dem Hauptoxidationsmittel von SO_2 in der wässrigen Phase, zusammengebracht, um zu Sulfat zu reagieren. Bezüglich der Salpetersäure ist in Abb. 5.7 ein deutlicher Tagesgang mit einer Massenzunahme in der Nacht zu erkennen, die auf die heterogene Umsetzung von N_2O_5 und Wasser (Gl. 3.11) zurückzuführen ist. Am Tag dominiert der HNO_3 -Abbau durch trockene Deposition. Die mit dem Standard-Wolkenmodul bestimmte Salpetersäure-Gesamtmasse liegt höher als die des HIRHAM-CTM-Wolkenmoduls, da durch die geringere Bewölkung (Abb. 2.6) am Tag mehr Ozon produziert werden kann, welches dann in der Nacht zu höheren N_2O_5 -Konzentrationen und damit zu mehr Salpetersäure führt.

Durch die Streudiagramme (Abb. 5.8 und 5.9), in denen die über die gesamte Episode gemittelten beobachteten und simulierten Konzentrationen aller Stationen miteinander verglichen sind, wird die bereits vermutete Verbesserung des Chemie-Transport-Modells durch das an HIRHAM angepaßte Wolkenmodul bestätigt, die besonders für Sulfat signifikant ist (siehe auch Tab. 5.1). Der an den Stationen gemessene Konzentrationsbereich von $0,1 - 4,0 \mu\text{g}(\text{S})/\text{m}^3 \text{SO}_4^{2-}$ wird vom neuen Wolkenmodul gut wiedergegeben ($0,3 - 3,0 \mu\text{g}(\text{S})/\text{m}^3 \text{SO}_4^{2-}$), während das Standard-Wolkenmodul gerade die quellnahen höheren Konzentrationen unterschätzt ($0,2 - 1,5 \mu\text{g}(\text{S})/\text{m}^3 \text{SO}_4^{2-}$). Bezüglich des Schwefeldioxids wird für fast alle Stationen ein kleinerer Episodenmittelwert durch das an HIRHAM angepaßte Wolkenmodul bestimmt, was aber nur einer geringfügigen Verbesserung entspricht. Die prinzipielle Überschätzung bleibt sowohl an den quellnahen als auch an den quellfernen Stationen bestehen. Eine mögliche Ursache stellt die angenommene, sofortige homogene Durchmischung des emittierten Schwefeldioxids innerhalb des Gittervolumens dar. Durch die damit verbundene unrealistische Verdünnung kann die trockene Deposition unterschätzt werden. Andere Modelle, z.B. das EMEP-Modell (*Tuovinen et al., 1994*), ein Lagrange'sches Trajektorienmodell mit einer Schicht bis zur variablen Mischungschichthöhe, korrigieren diesen nichtlinearen Effekt mit einem Lokaldepositionsfaktor, der einen Emissionsanteil (für SO_x : 15%) lokal im Emissionsgitterelement deponiert und somit dem atmosphärischen Transport und der chemischen Umwandlung entzieht. Eine realistische Abschätzung, die den lokal deponierten Anteil der Emissionen als Funktion der

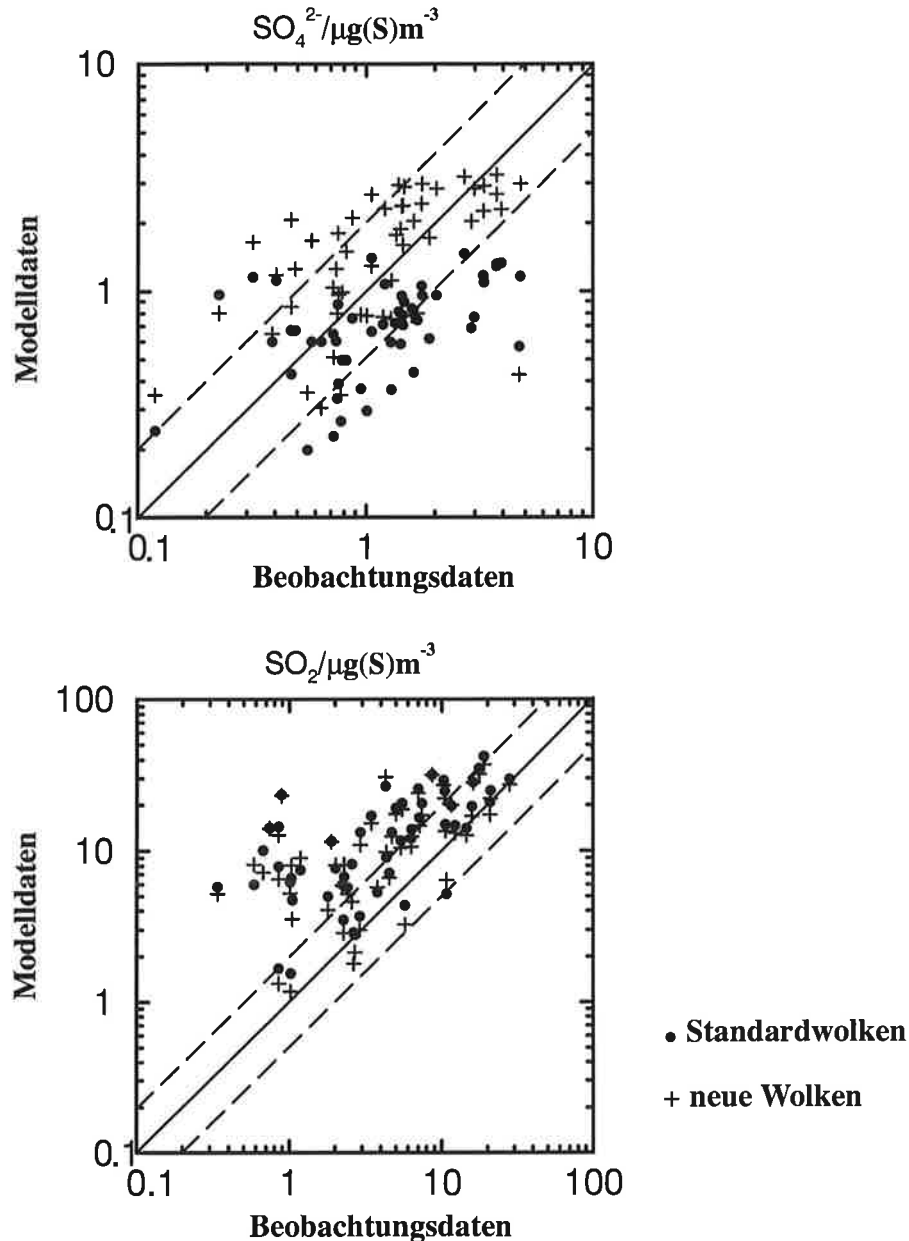


Abb. 5.8: Vergleich der an den einzelnen Stationen beobachteten und berechneten bodennahen Episodenmittelwerte (13.1.-23.1.1991) der Schwefeldioxid- und Sulfatkonzentrationen

meteorologischen Umgebungsbedingungen und der Emissionshöhe bestimmt, könnte beispielsweise mit einem Plume-Modell durchgeführt werden. Zusätzliche Lokaldeposition und die damit verbundene Verminderung der Schwefeldioxidkonzentration der Modellatmosphäre in den hochbelasteten Quellregionen und in den Reinluftgebieten, könnte auch die Überschätzung der quellfernen Sulfatkonzentrationen korrigieren (siehe Abb. 5.8, man beachte, daß die Skalierung der Achsen logarithmisch ist).

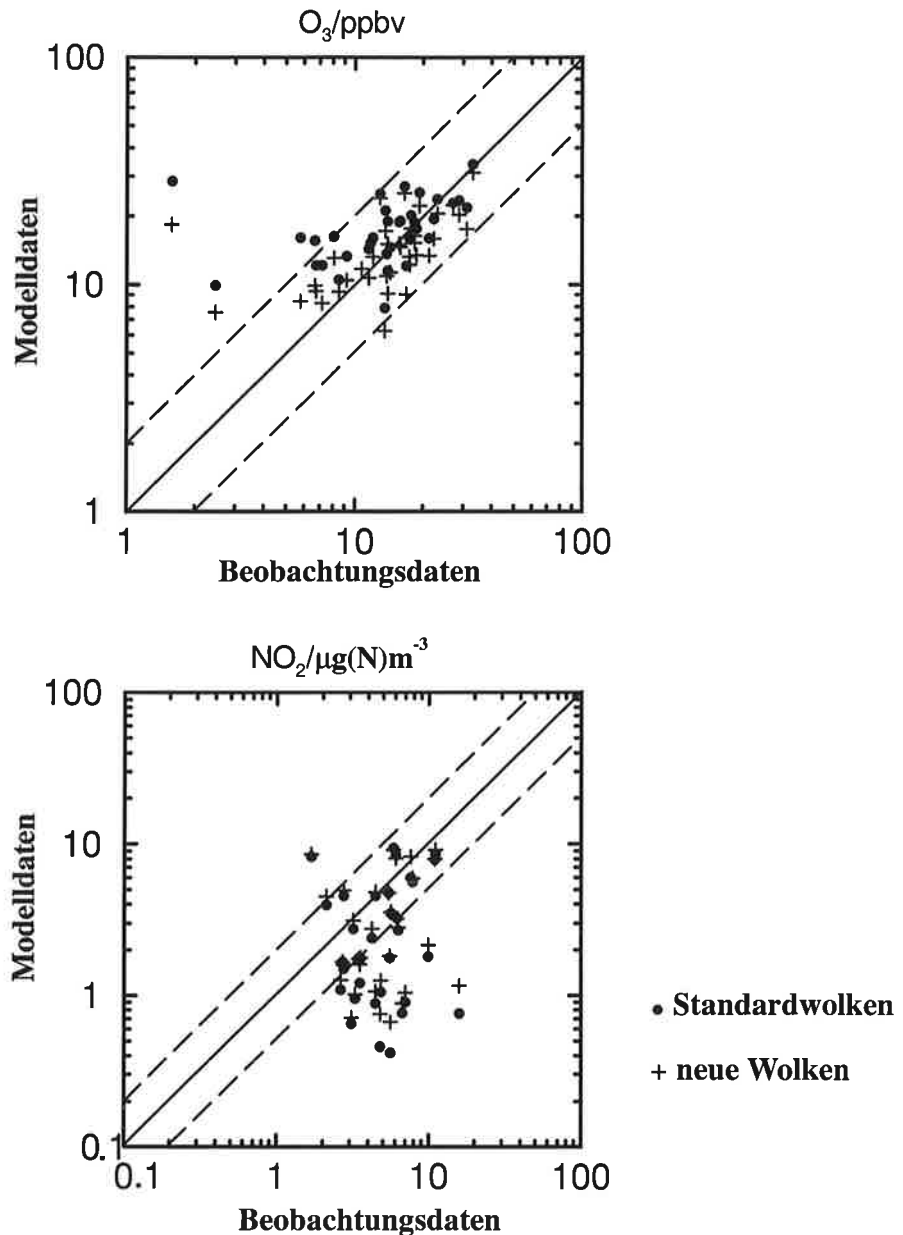


Abb. 5.9: Vergleich der an den einzelnen Stationen beobachteten und berechneten bodennahen Episodenmittelwerte (13.1.-23.1.1991) der Ozon- und Stickstoffdioxidkonzentrationen

Auch eine mit dem EURAD-Modell (Abb. 2.1) von *Hass et al. (1993)* durchgeführte Winterstudie (Februar/März 1982) zeigt eine Überschätzung der episodengemittelten Schwefeldioxidkonzentrationen, sowie eine Unterschätzung der Sulfatkonzentrationen und der nassen Deposition von Sulfat und Nitrat. Die Unterschätzung der quellnahen Sulfatkonzentrationen wurde mit einer nichtlinearen Herabsetzung der Oxidationsrate von Schwefeldioxid durch instantane Durchmischung und Verdünnung der Emissionen innerhalb des Emissionsgitterelementes erklärt und durch eine

Erhöhung des emittierten Sulfatanteils an der Gesamtschwefelemission korrigiert. So konnte eine klare Verbesserung der episodengemittelten quellfernen Sulfatkonzentrationen und auch eine Erhöhung der nassen Deposition von Sulfat erreicht werden. Allerdings wurden dabei die quellnahen hohen SO_4^{2-} -Konzentrationen stark überschätzt.

Dennis et al. (1993) untersuchten die Unterschätzung der bodennahen Sulfatkonzentrationen mit dem nordamerikanischen Modellsystem RADM (*Chang et al., 1987*), indem sie die beiden folgenden Hypothesen überprüften: Wird die unzureichende Sulfatproduktion durch die Parametrisierung der nichtregnenden konvektiven Wolken im Modell hervorgerufen oder durch unzureichende primäre Sulfatmission? Das RADM-Wolkenmodul enthielt im Vergleich zu dem in Kapitel 3.1 vorgestellten Standard-Wolkenmodul des EURAD-Systems noch restriktivere Bedingungen zur Wolkendiagnose. Beispielsweise durfte die durch nichtregnende Wolken hervorgerufene Bewölkung nur 20 % der Gitterfläche ausfüllen und nur unterhalb von 1500 m auftreten. Eine Angleichung der RADM-Wolkenparametrisierung an das EURAD-Standard-Wolkenmodul führte zu einer deutlichen Erhöhung der Sulfatproduktion und Verbesserung der prognostizierten SO_4^{2-} -Werte im Vergleich zu Beobachtungsdaten. Eine zehnfache Erhöhung der primären SO_4^{2-} -Emission, wie von *Hass et al. (1993)* vorgeschlagen, konnte zwar in den hochbelasteten quellnahen Regionen die Modellergebnisse verbessern, zeigte aber in den übrigen Gebieten keinen oder nur einen geringfügigen Effekt. In ihrer Schlußfolgerung führen die Autoren die Sulfatunterschätzung auf eine ungenügende Beschreibung nichtregnender Wolken zurück und schließen eine Korrektur der Sulfatkonzentrationen in quellfernen und quellnahen Regionen durch eine Erhöhung der primären Sulfatmission aus.

Auch die Ergebnisse der hier durchgeführten Winterstudie zeigen, daß die realistische Bestimmung nichtregnender Wolken für die Sulfatbildung entscheidend ist. Diese Aussage wird durch eine Sensitivitätsstudie unterstützt, die lediglich die vom Standard-Wolkenmodul diagnostizierten Regenwolken berücksichtigt, somit das Flüssigwasserangebot reduziert und erwartungsgemäß noch niedrigere Sulfatkonzentrationen prognostiziert (siehe Tab. 5.1). Zur weiteren Interpretation der Modellergebnisse standen leider keine Beobachtungsdaten der trockenen und nassen Sulfatdeposition zu Verfügung.

statistische Vergleichsmaße	HIRHAM-CTM-Wolkenmodul	Standardwolkenmodul	Standardwolkenmodul (nur Regenwolken)
SO₄²⁻: Mittelwert (beob.: 1,5 µg(S)/m ³) Faktor 2 überschätzt unterschätzt FB NMSE	1,6 µg(S)/m ³ 71 % 60 % 40 % 0,09 0,008	0,75 µg(S)/m ³ 51 % 19 % 81 % -0,67 0,51	0,54 µg(S)/m ³ 28 % 10 % 90 % -0,93 1,10
SO₂: Mittelwert (beob.: 6,3 µg(S)/m ³) Faktor 2 überschätzt unterschätzt FB NMSE	13,0 µg(S)/m ³ 62 % 87 % 13 % 0,69 0,53	14,0 µg(S)/m ³ 58 % 95 % 5 % 0,75 0,66	14,6 µg(S)/m ³ 36 % 95 % 5 % 0,80 0,74
O₃: Mittelwert (beob.: 15,3 ppbv) Faktor 2 überschätzt unterschätzt FB NMSE	14,6 ppbv 92 % 45 % 55 % 0,05 0,002	17,9 ppbv 89 % 65 % 35 % 0,15 0,02	17,3 ppbv 89 % 61 % 39 % 0,12 0,015
NO₂: Mittelwert (beob.: 5,5 µg(N)/m ³) Faktor 2 überschätzt unterschätzt FB NMSE	3,4 µg(N)/m ³ 64 % 21 % 79 % -0,45 0,22	3,2 µg(N)/m ³ 61 % 18 % 82 % -0,52 0,29	3,3 µg(N)/m ³ 61 % 18 % 82 % -0,50 0,27

Tab. 5.1: Statistische Vergleichsmaße für die Episodenmittelwerte (13.1. - 23.1.1991). Faktor 2 besagt, daß x% der vom Modell berechneten Stationsmittelwerte nicht mehr als um einen Faktor 2 von den gemessenen Daten abweichen. 'Fractional Bias': $FB = (\bar{C}_M - \bar{C}_B) / (\bar{C}_M + \bar{C}_B)$ und $NMSE = (\bar{C}_M - \bar{C}_B)^2 / (\bar{C}_M \cdot \bar{C}_B)$ als 'Normalized Mean Square Error', mit \bar{C}_M und \bar{C}_B als gemittelte modellierte und beobachtete Konzentrationen

Der Vergleich der Ozonkonzentrationen in Abb. 5.9 zeigt eine gute Übereinstimmung der simulierten und gemessenen Konzentrationsintervalle und eine leichte Verbesserung durch das modifizierte Wolkenmodul, die besonders stark an den Stationen mit

geringen Episodenmittelwerten auftritt, obwohl diese vier Stationen (London, Innenstadt und die Schweizer Talstationen Sion, Payerne, Taenikon) nicht unbedingt als repräsentativ für ein Gitterelement angesehen werden können.

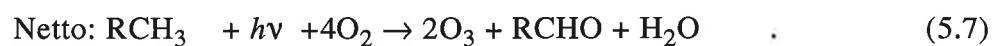
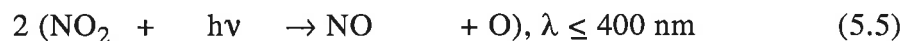
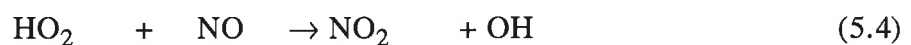
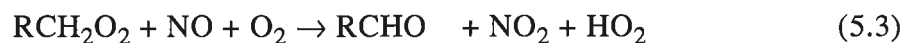
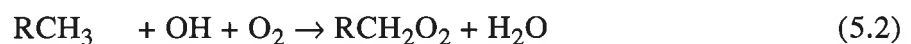
Bezüglich des Stickstoffdioxids überwiegen die Stationen mit unterschätzten Episodenmittelwerten. Möglicherweise wird der Atmosphäre zuviel aktiver Stickstoff durch Salpetersäure-Bildung und -Deposition entzogen. Dennoch zeigen die Ergebnisse der berechneten und gemessenen Spurenstoffkonzentrationen die Fähigkeit des Chemie-Transportmodells, die Oxidationskapazität der Atmosphäre bei geringer photochemischer Aktivität im Winter richtig zu erfassen.

5.2. Simulation einer Sommerepisode

Da im Sommer die Bildung von Photooxidantien (O_3 , PAN, HCHO) in Bodennähe eine starke Umweltbelastung darstellt, erfolgt zunächst eine kurze Schilderung der photochemischen Ozonbildung. Im Anschluß wird die synoptische Situation der Episode vom 23.7.1990 bis zum 31.7.1990 dargestellt und dann werden die berechneten und gemessenen Spurengasverteilungen beschrieben und analysiert.

5.2.1. Photochemische Ozonbildung

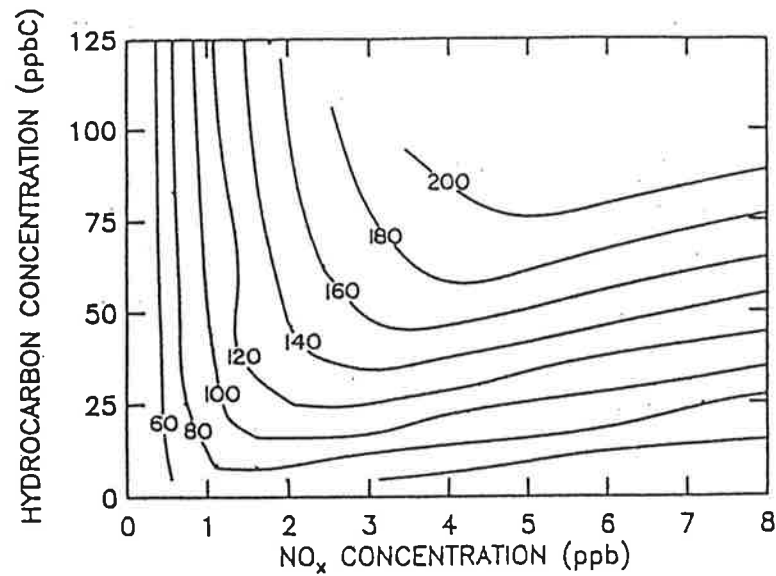
Durch das Zusammenwirken von Stickoxiden und Kohlenwasserstoffen, die zum großen Teil aus Kraftfahrzeugabgasen stammen, und intensiver Sonneneinstrahlung kann nach folgendem vereinfachten Reaktionszyklus der Sekundärschadstoff Ozon entstehen (R steht für den Kohlenwasserstoffrest):



Während Stickoxide als Katalysator den Reaktionszyklus wiederholt durchlaufen können, werden Kohlenwasserstoffe oxidiert und abgebaut. Die Anzahl der Ozonmoleküle, die während der Oxidation eines Kohlenwasserstoffes produziert werden kann, hängt von der Struktur des Kohlenwasserstoffmoleküls ab.

Erhöhte Ozonkonzentrationen als Folge photochemischer Smogreaktionen sind nicht auf die eigentlichen Ballungsgebiete beschränkt. Man beobachtet die höchste Ozonbelastung in Lee der Schadstoffquellen, da die Ozonbildung in den mit Kohlenwasserstoffen und Stickoxiden beladenen Luftmassen mit einer zeitlichen Verzögerung von zwei bis drei Stunden erfolgt. In den Reinluftgebieten bleiben dann auch während der Nacht die hohen Tageswerte nur wenig geschwächt erhalten, denn hier werden keine Stickoxide emittiert, welche bei abnehmender photochemischer Aktivität am

a) O₃



b) OH

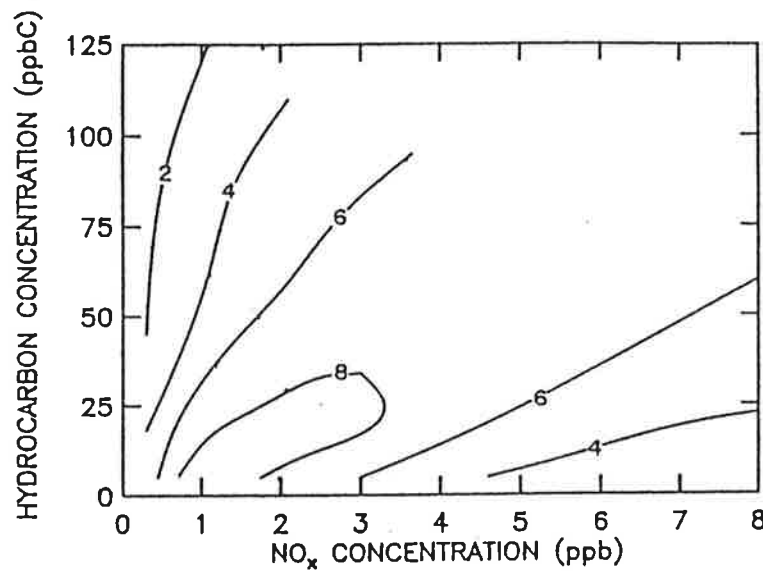


Abb. 5.10: a) Ozon in ppb als Funktion der Konzentrationen von NO_x und VOC und b) OH in 10⁶ Moleküle/cm³ als Funktion der Konzentrationen von NO_x und VOC (nach *Sillman et al., 1990*)

Abend Ozon nach Reaktion 5.8 und 5.9 in wenigen Minuten abbauen.



In der Nähe der Ballungsgebiete hingegen verzeichnet man einen deutlichen Tagesgang der Ozonkonzentrationen mit einem Maximum am Nachmittag und einem Mini-

mum in der Nacht.

Erhöhte bodennahe Ozonkonzentrationen im Sommer können durch stark verminderte Emissionen von Stickoxiden ($\text{NO}_x = \text{NO}_2 + \text{NO}$) und Kohlenwasserstoffen (VOC: Volatile Organic Carbon) eingeschränkt werden. Allerdings besteht nach Rechnungen von *Sillman et al. (1990)* weder für die Ozonkonzentration noch für die des Hydroxylradikals ein linearer Zusammenhang zu den emittierten Primärschadstoffen. Für relativ niedrige NO_x -Konzentrationen in ländlichen Gebieten, $\text{NO}_x < 1$ ppb, zeigen die Ozonisoplethen in Abb. 5.10 a einen vertikalen Verlauf, d. h. die Ozonproduktion ist NO_x limitiert. Eine Reduktion von Kohlenwasserstoffemissionen hat hier nur einen kleinen oder gar keinen Effekt. Im Gegensatz dazu ist die Ozonbildung in den städtischen Gebieten mit höheren NO_x -Konzentrationen, $\text{NO}_x > 4$ ppb, VOC limitiert. Da die Ozonisoplethen nicht ganz horizontal verlaufen, führt die Verminderung der NO_x -Emission hier eher zu einem leichten Anstieg der Ozonproduktion, während zunehmende NO_x -Emissionen niedrigere Ozonkonzentrationen hervorrufen. Die Abhängigkeit der Hydroxylradikalkonzentration von den NO_x - und VOC-Emissionen läßt sich mit Abb. 5.10 b wie folgt beschreiben: Im Bereich niedriger NO_x -Konzentrationen wächst OH, wenn NO_x zunimmt und nimmt ab, wenn VOC ansteigt. In Gebieten mit hoher NO_x -Belastung verhält sich die OH-Bildung umgekehrt: zunehmender VOC-Gehalt führt zu wachsenden OH-Konzentrationen, während mehr NO_x die OH-Bildung einschränkt.

5.2.2. Die synoptische Situation vom 23.7.1990 bis zum 31.7.1990

Zu Beginn der Episode bestimmen ein Bodenhoch über den britischen Inseln und ein Höhentief in 500 hPa über Südsandinavien und der Ostsee das Wetter in Mitteleuropa. Eine geschlossene Stratocumulusdecke über Norddeutschland, Belgien und den Niederlanden bricht erst am 26.7. auf, während es im Süden bei überwiegend wolkenlosem Himmel sonnig ist, aber einige Wärmegewitter auftreten. Am 26.7. ist der Einfluß des nach Osten gewanderten ausgedehnten Hochdruckgebiets durch Wolkenarmut über Mitteleuropa und der Nordsee dominant, während über der Irischen See und der Biskaya ein kompaktes frontales Wolkenband auftritt, welches durch ein Tiefdruckgebiet nordwestlich von Irland hervorgerufen wird. In den folgen-




Skizierung der synoptischen Situation der Sommererepisode (23.7.-31.7. 1990)	
	23.7. 24.7. 25.7. 26.7. 27.7. 28.7. 29.7. 30.7. 31.7.
<div style="border: 1px solid black; display: inline-block; padding: 2px;">Bodenhoch</div> Andauer: Region: Auswirkungen:	 Britische Inseln -> Nordsee -> Polen Sonnenschein
<div style="border: 1px solid black; display: inline-block; padding: 2px;">Höhentief</div> Andauer: Region: Auswirkungen:	 Ostsee geschlossene Stratocumulusschicht
<div style="border: 1px solid black; display: inline-block; padding: 2px;">Kaltfront</div> Andauer: Region: Auswirkungen:	 Irische See, Biskaya -> Nordsee, Frankreich Bewölkung und Niederschlag

Abb. 5.11: Schematische Übersicht der für Europa wetterbestimmenden Ereignisse der Sommererepisode (23.7. - 31.7.1990)

den Tagen dringt die dazugehörige Kaltfront zunächst über Irland, England und Frankreich unter Abschwächung weiter ostwärts vor. Auf ihrer Rückseite führt Druckanstieg am 30.7. zur Ausweitung eines Hochdruckkeils über Frankreich nach Mitteleuropa. Der schematische Überblick in Abb. 5.11 zeigt die für Europa wetterbestimmenden Ereignisse der Episode.

5.2.3. Modellergebnisse und Vergleich mit Beobachtungen

Bei der Winterstudie wurde der räumliche und zeitliche Konzentrationsverlauf des Hauptverursachers des Wintersmogs, SO₂, ausführlich diskutiert. In Analogie dazu soll nun an Hand des bodennahen Ozons, der Hauptkomponente des Sommersmogs, der Einfluß der antizyklonalen Zirkulation, der Stratocumulusschicht und der Mittel-

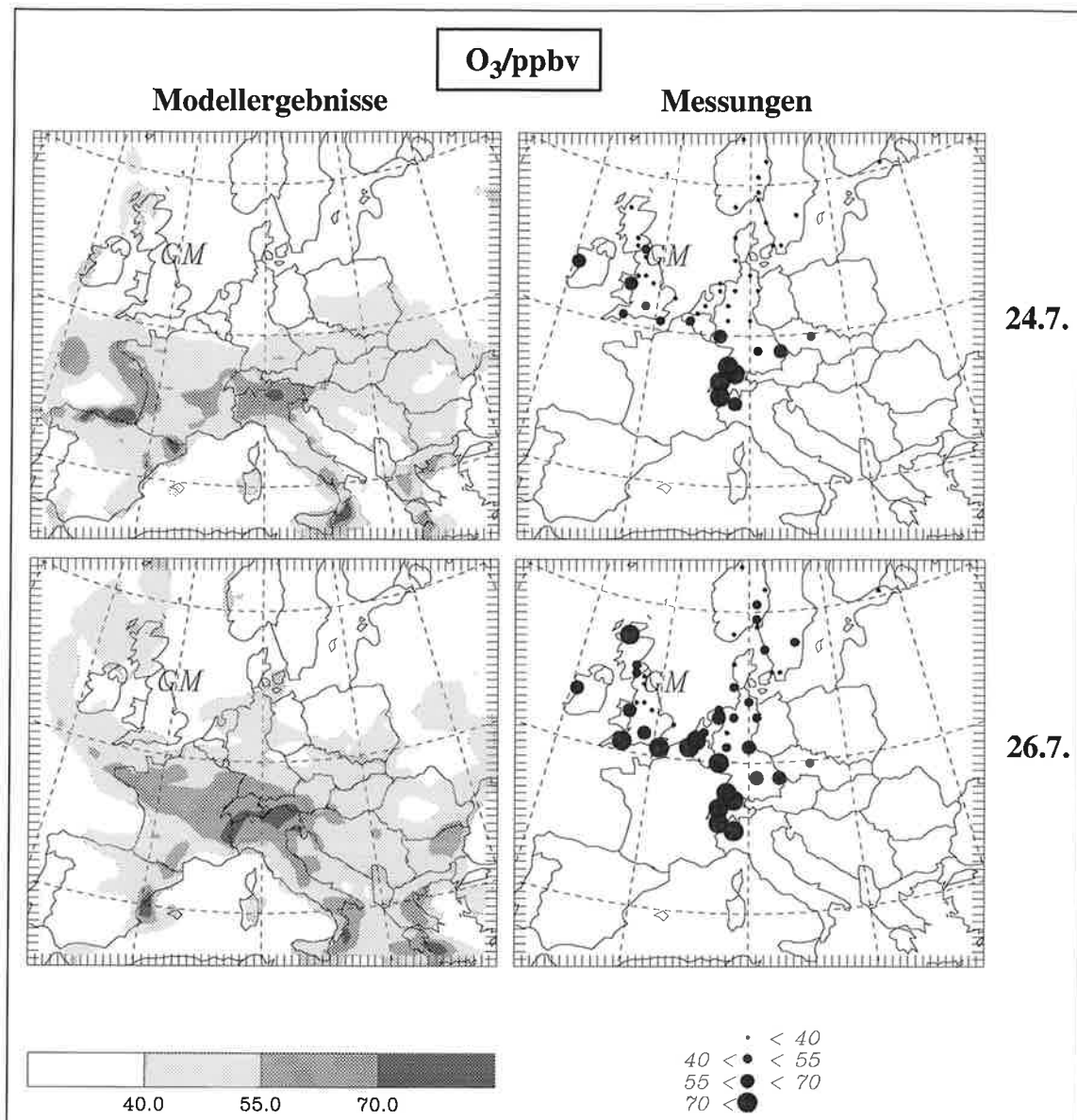


Abb. 5.12: Fortsetzung nächste Seite

europa überquerenden Front auf die Photooxidantienbildung und -verteilung geschildert werden. Um das nachmittägliche Ozonmaximum zu erfassen, stellen die in Abb. 5.12 gezeigten Ozonkonzentrationen Mittelwerte der zwischen 12 und 16 GMT vom Modell berechneten bzw. an den einzelnen Stationen gemessenen Daten dar. Bereits am 24.7. ist die Advektion ozonbelasteter und Vorläufersubstanzen enthaltender Luftmassen aus Mitteleuropa um das Hochdruckgebiet über Großbritannien zu erkennen. Deutlich tritt auch das niedrigere Konzentrationsniveau über Nord- und Mitteldeutschland, Belgien und den Niederlanden hervor. Durch die dort befindliche

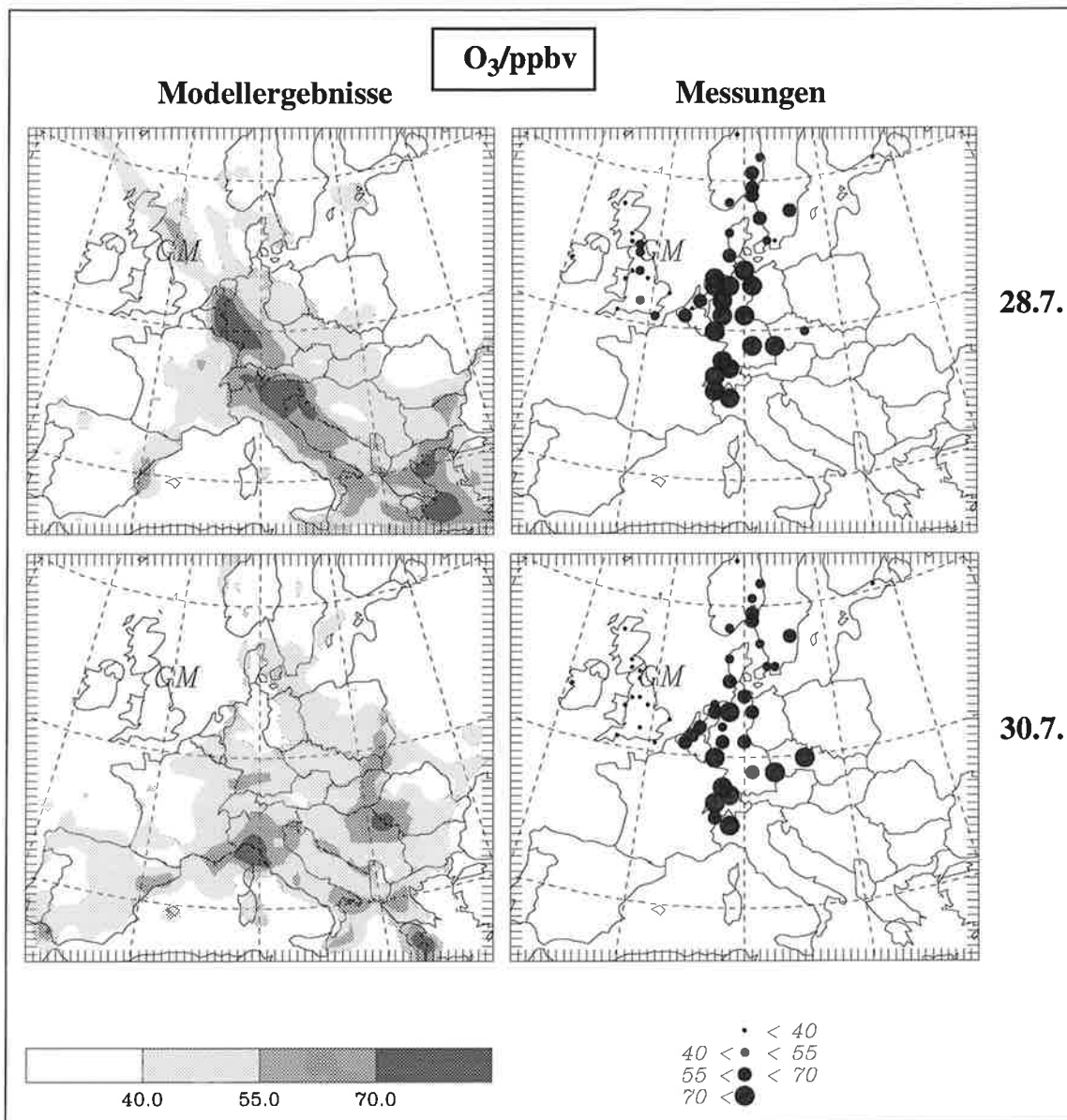


Abb. 5.12: linke Spalte: Maximalwerte der mit dem CTM-Standardwolkenmodul simulierten Ozonkonzentrationen am Boden in ppbv für die Episode vom 23.7. - 31.7.1990, in der rechten Spalte sind die gemessenen Konzentrationen dargestellt

geschlossene Stratocumulusschicht ist die photochemische Aktivität bis zum 25.7. einschließlich eingeschränkt, so daß der Reaktionszyklus 5.2 bis 5.6 nicht voll zum Tragen kommt (Station BE34 und DE14 in Abb. 5.13).

Über den Alpen werden während der gesamten Episode Ozonmaximalkonzentrationen von 60 ppbv und mehr verzeichnet. Auch das *Umweltbundesamt, 1992* ermittelt

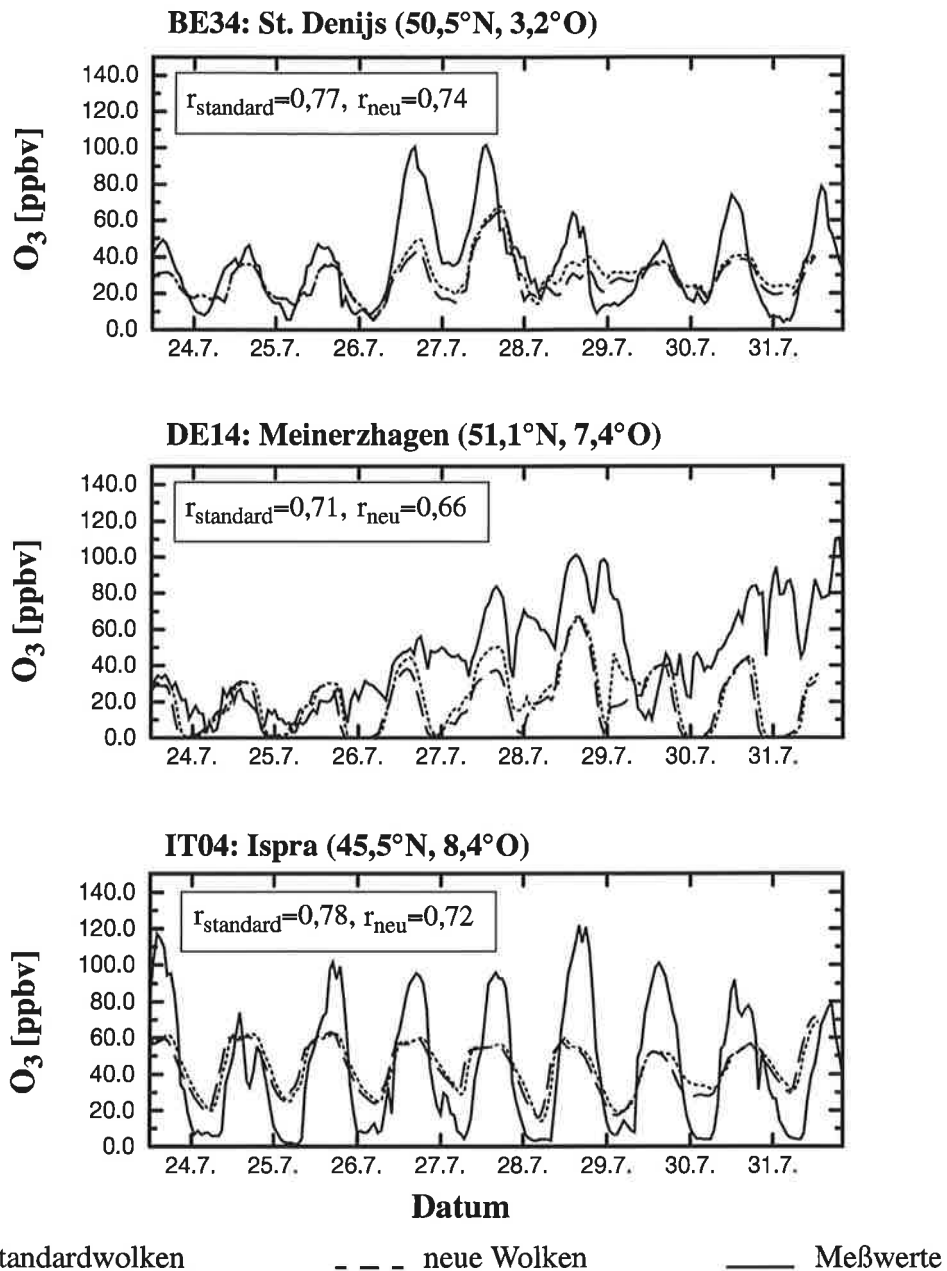
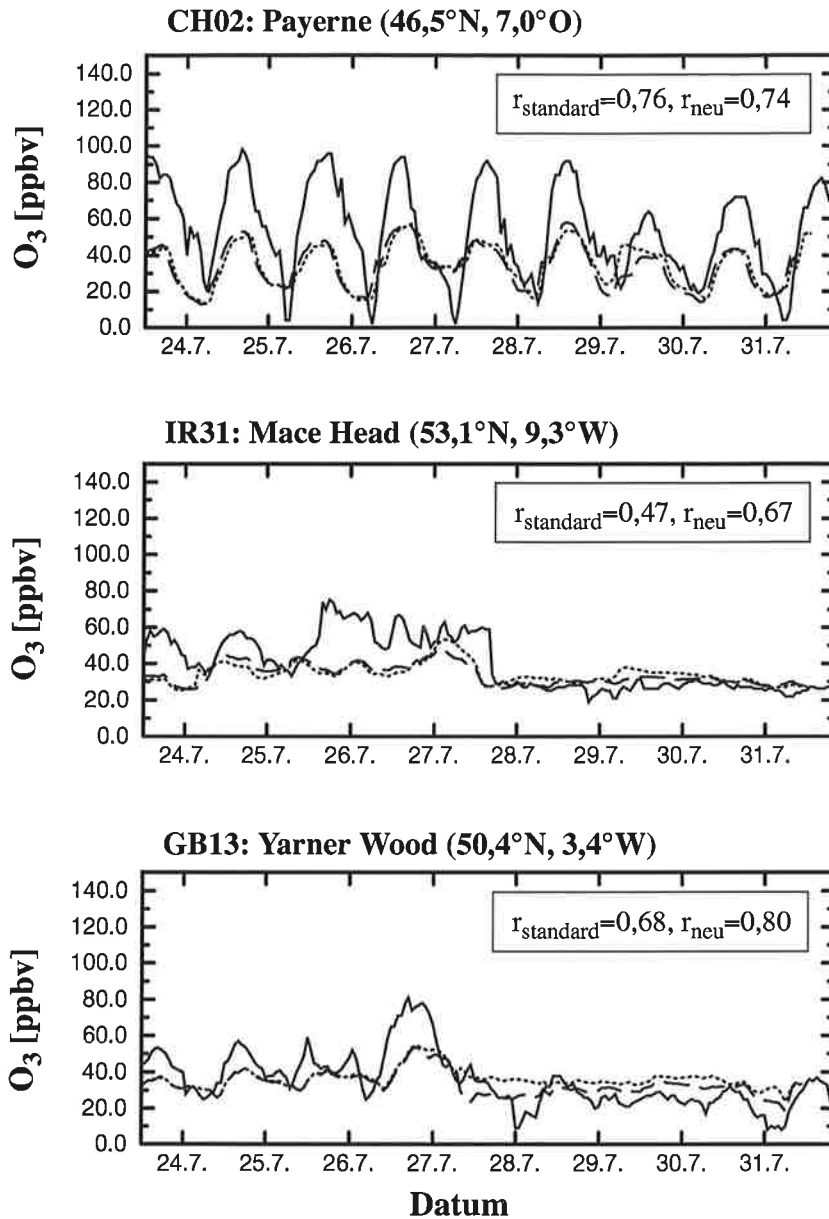


Abb. 5.13: Fortsetzung nächste Seite

in Deutschland die höchsten Jahresmittelwerte für bodennahe Ozon in den Alpen bei einem deutlichen Jahrgang mit niedrigen Werten in den Wintermonaten und höheren Werten in den Sommermonaten. Eine mögliche Erklärung ist der europäische Transitverkehr durch die großen Alpentäler. In diesen behindern häufige Inversionswetterlagen und Schwachwindzeiten die Verdünnung der primären Stickoxid- und Kohlenwasserstoffemissionen, so daß bei starker Sonneneinstrahlung ein sehr ausgeprägter Tagesgang der Ozonkonzentration mit hohen Maximal- und kleinen Minimal-



..... Standardwolken - - - neue Wolken — Meßwerte

Abb. 5.13: Vergleich von Zeitserien der simulierten und gemessenen bodennahen Ozonkonzentrationen, r steht für die Korrelationskoeffizienten

werten auftritt (Station IT04 und CH02 in Abb. 5.13). Aber auch Berg-Tal-Winde können zu einem ausgeprägten Ozontagesgang an den Talstationen der Alpen beitragen. Tagsüber transportiert der Wind belastete Luftmassen vom Gebirgsvorland talaufwärts, während in der Nacht eine Reinigung erfolgt, indem die Luft das Tal hinunter und hinaus ins Vorland strömt. Die an den Talstationen Ispra (am Lago Maggiore) und Payerne (am Neuenburger See in der Schweiz) simulierten Zeitreihen der

bodennahen Ozonkonzentration in Abb. 5.13 zeigen auch einen durch die Modellauf-
lösung hervorgerufenen Effekt. Das Modell bestimmt mit der gemittelten Bodentopo-
graphie, die die Tallage der Stationen nicht auflöst und somit auch keine
Inversionswetterlagen, Schwachwindzeiten und Berg-Tal-Winde erfaßt, einen weni-
ger ausgeprägten Tagesgang der Ozonkonzentrationen im Vergleich zu den Meßwer-
ten. Die nächtlichen Ozonkonzentrationen bleiben so, wie für Reinluftgebiete typisch,
auf einem höheren Niveau.

Das über Mitteleuropa ausgedehnte Hochdruckgebiet führt bis zum 27./28.7. zu
einem Anstieg der Ozonmaximalwerte und zu einer Intensivierung des antizyklonalen
Ozontransports. Der Durchzug des Tiefausläufers senkt die Maximalkonzentrationen,
da zum einen unbelastete Luftmassen herangeführt werden und zum anderen die
starke Bewölkung eine Herabsetzung der photochemischen Aktivität, Auswaschen,
Ausregnen und Einmischung von Spurenstoffen in höhere Atmosphärenschichten
bewirkt (Station IR31 und GB13 in Abb. 5.13).

Bezüglich der bodennahen Ozonkonzentrationen kann festgehalten werden, daß die
Modellwerte während der Tage mit verminderter photochemischer Aktivität eine sehr
gute Übereinstimmung mit den gemessenen Stundenmittelwerten zeigen. An den
Tagen mit starker Sonneneinstrahlung und erhöhter Temperatur unterschätzt das
Modell jedoch die gemessenen Ozonmaximalwerte sowohl mit dem Standard-Wol-
kenmodul als auch mit dem neuen HIRHAM-CTM-Wolkenmodul. Aber die relativen
Änderungen in der Ozonkonzentration, d. h. der Tagesgang und der Unterschied in
den Ozonmaxima an photochemisch aktiven und inaktiven Tagen, werden vom
Modell erfaßt, wie an Hand der Korrelationskoeffizienten in Abb. 5.13 zu erkennen
ist.

Die zeitliche und räumliche vom Modell berechnete Konzentrationsentwicklung, die
hier exemplarisch für bodennahes Ozon diskutiert wurde, findet man auch für die
bodennahen Konzentrationen der Aldehyde, des Peroxyacetylnitrats (PAN) und der
weniger reaktiven Kohlenwasserstoffe, wie zum Beispiel Ethan. Je höher die Reakti-
onsgeschwindigkeit der Kohlenwasserstoffe mit dem OH-Radikal ist (siehe Tab. 4.1),
desto kürzer ist die Transportstrecke, die sie bis zum Abbau zurücklegen. Die in-situ
Bildung von Ozon in den belasteten, von den Schadstoffquellen wegtransportierten
Luftmassen macht somit die Bedeutung der im Gasphasen-Chemiemodul berücksich-

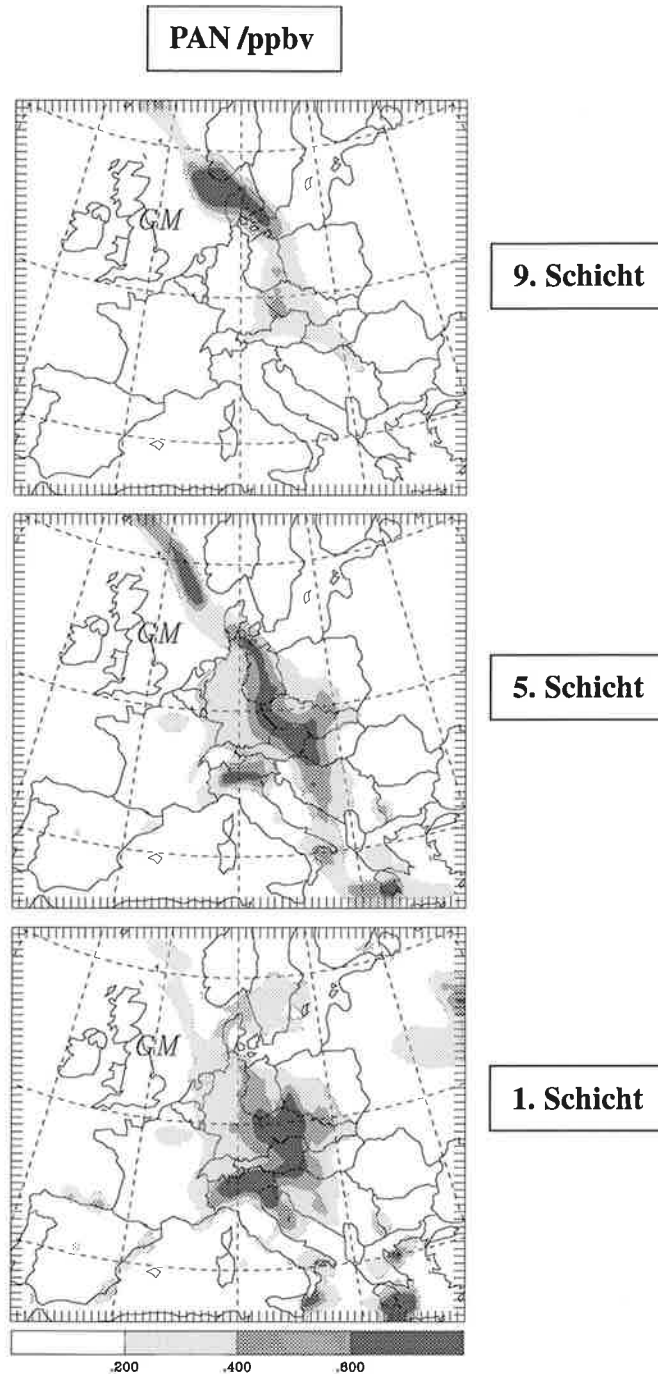
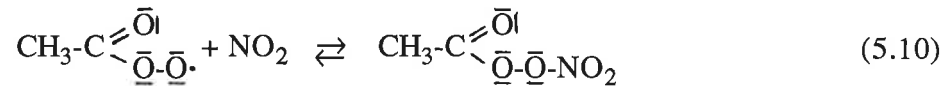


Abb. 5.14: Mit dem CTM-Standardwolkenmodul simulierte PAN-Konzentrationen für den 29.7.1990, 12 GMT

tigten Klasseneinteilung der Kohlenwasserstoffe deutlich (siehe Kap. 4.2). Die für die Ozonbildung benötigten Stickoxide können fernab der Quellgebiete prinzipiell durch den Zerfall von PAN bereitgestellt werden. PAN besitzt als Reservoirverbindung für Stickoxide große Bedeutung, denn in den kälteren Regionen der Troposphäre

($T < 283 \text{ K}$) begünstigt das temperaturabhängige Gleichgewicht



die PAN-Bildung. Aber auch bei sommerlicher Bodentemperatur führen erhöhte Acetylperoxyradikal- und Stickstoffdioxidkonzentrationen zur PAN-Bildung, welches dann über weite Entfernungen transportiert werden kann, bevor es wieder zerfällt. Abbildung 5.14 stellt die vom Modell simulierte PAN-Konzentrationen für den 29.7.1990, 12 GMT am Boden, in der 5. und in der 9. Modellschicht dar (vergleiche auch Abb. 5.12) und zeigt sowohl den Ferntransport als auch die Stabilität von PAN in kälteren Atmosphärenschichten. Auch der Einfluß der Kaltfront, die aufgrund der Bodenreibung in höheren Atmosphärenschichten schneller vorankommt, ist deutlich zu erkennen.

Ein Vergleich der über die gesamte Episode gemittelten beobachteten und simulierten bodennahen Schwefeldioxid-, Sulfat- und Ozonkonzentrationen aller Stationen ist in den Streudiagrammen in Abbildung 5.15 dargestellt. Die statistischen Vergleichsmaße faßt Tabelle 5.2 zusammen. Dabei fällt im Gegensatz zur Winterperiode auf, daß durch das neue Wolkenmodul für alle drei Spurenstoffe eine Verschlechterung gegenüber dem Standard-Wolkenmodul zu verzeichnen ist. Wie jedoch im folgenden gezeigt werden soll, ist zur Beurteilung des neuen Wolkenmoduls eine detailliertere Analyse notwendig.

Für Schwefeldioxid berechnet das Modell wie auch während der Wintersimulation zu hohe Episodenmittelwerte, die erklärbar sind mit der instantanen Durchmischung des emittierten Schwefeldioxids innerhalb des Emissionsgitterelements und dem aufgrund der damit verbundenen unrealistischen Verdünnung unterschätzten trockenen Depositionsfluß (siehe auch Kapitel 5.1.2). Die mit dem Standard-Wolkenmodul berechneten Sulfatkonzentrationen liegen im Vergleich zu den Beobachtungen nur geringfügig zu niedrig im Gegensatz zu den vom neuen Wolkenmodul prognostizierten Sulfatkonzentrationen. Dieser Unterschied ist auf die Oxidation von SO_2 in der flüssigen Phase zurückzuführen, denn das Standard-Wolkenmodul diagnostiziert während der Sommerperiode mehr niedrige Wolken über Mitteleuropa und stellt damit auch mehr Flüssigwasser zu Verfügung (Kap. 3.2). Während jedoch für die Schwefel-

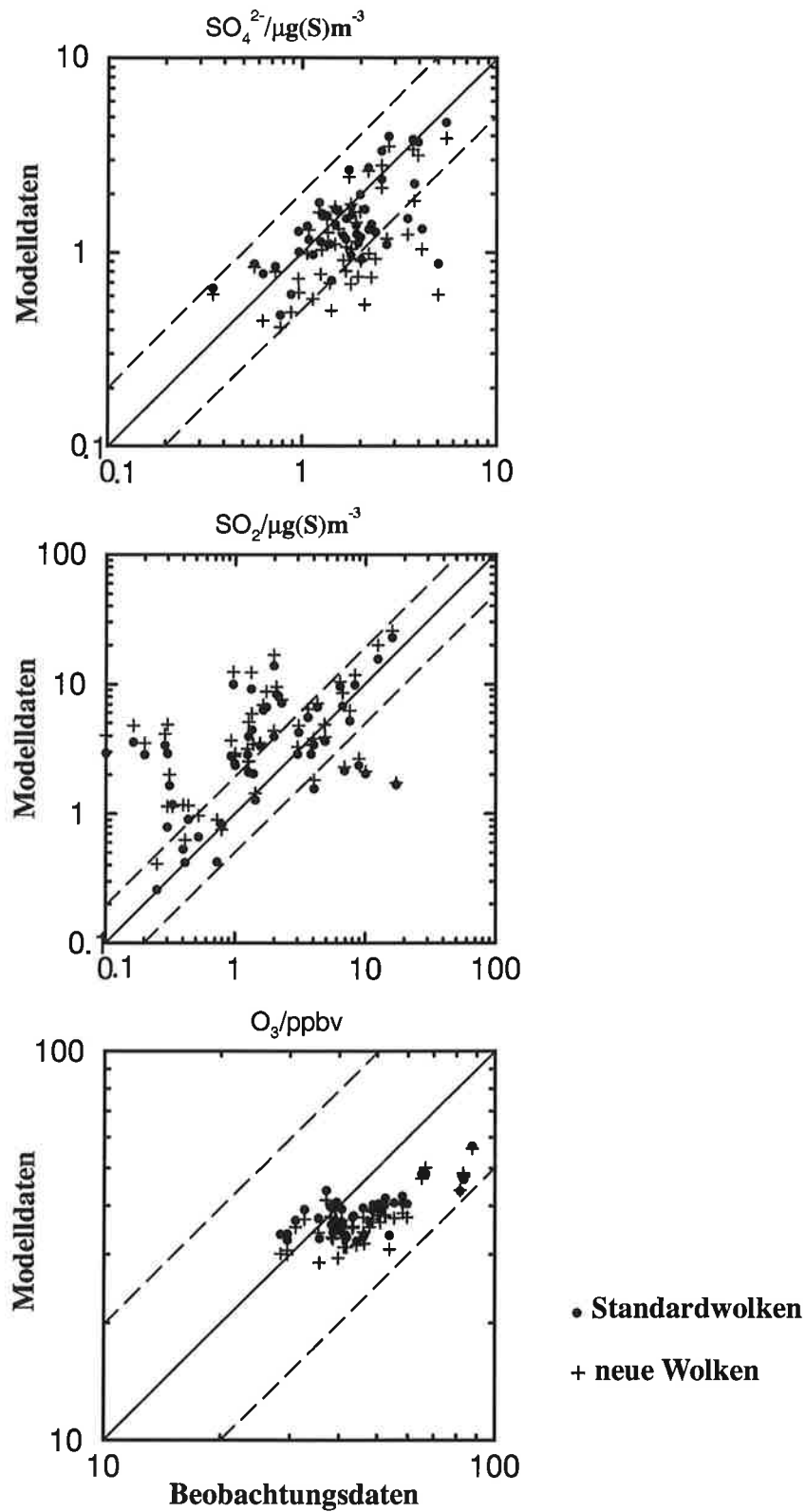


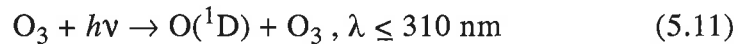
Abb. 5.15: Vergleich der an den einzelnen Stationen beobachteten und berechneten bodennahen Episodenmittelwerte (23.7.-30.7.1990) der Schwefeldioxid-, Sulfat- und Ozonkonzentrationen

komponenten das simulierte und beobachtete Konzentrationsintervall (SO_2 : 0,2 bis 11 $\mu\text{g}(\text{S})/\text{m}^3$, SO_4^{2-} : 0,3 bis 5 $\mu\text{g}(\text{S})/\text{m}^3$) gut übereinstimmt, berechnet das Modell für die Ozonmaxima (Mittelwert von 12 bis 16 GMT) eine sehr viel geringere Variabilität als die Beobachtungen zeigen. Das gemessene Konzentrationsintervall von 25 bis 90 ppbv wird weder in den Modellrechnungen mit dem Standard-Wolkenmodul noch mit dem neuen Wolkenmodul (beide 30 bis 60 ppbv) erreicht. Auch unter Berücksichtigung der Ozonkonzentrationen zu den anderen Tageszeiten bleiben die vom Modell prognostizierten Episodenmittelwerte im Vergleich zu den Beobachtungen zu niedrig.

statistische Vergleichsmaße	HIRHAM-CTM-Wolkenmodul	Standardwolkenmodul
SO₄²⁻: Mittelwert (beob.: 2,0 $\mu\text{g}(\text{S})/\text{m}^3$) Faktor 2 überschätzt unterschätzt FB NMSE	1,3 $\mu\text{g}(\text{S})/\text{m}^3$ 70 % 22 % 78 % -0,41 0,17	1,6 $\mu\text{g}(\text{S})/\text{m}^3$ 90 % 39 % 61 % -0,20 0,04
SO₂: Mittelwert (beob.: 3,2 $\mu\text{g}(\text{S})/\text{m}^3$) Faktor 2 überschätzt unterschätzt FB NMSE	5,3 $\mu\text{g}(\text{S})/\text{m}^3$ 58 % 81 % 19 % 0,50 0,27	4,4 $\mu\text{g}(\text{S})/\text{m}^3$ 60 % 75 % 25 % 0,32 0,10
O₃: Mittelwert (beob.: 49,3 ppbv) Faktor 2 überschätzt unterschätzt FB NMSE	37,1 ppbv 100 % 14 % 86 % -0,28 0,082	39,1 ppbv 100 % 23 % 77 % -0,23 0,054

Tab. 5.2: Statistische Vergleichsmaße für die Episodenmittelwerte (23.7. - 30.7.1990). Faktor 2 besagt, daß x% der vom Modell berechneten Stationsmittelwerte nicht mehr als um einen Faktor 2 von den gemessenen Daten abweichen. 'Fractional Bias': $FB = (\bar{C}_M - \bar{C}_B) / (\bar{C}_M + \bar{C}_B)$ und $NMSE = (\bar{C}_M - \bar{C}_B)^2 / (\bar{C}_M \cdot \bar{C}_B)$ als 'Normalized Mean Square Error', mit \bar{C}_M und \bar{C}_B als gemittelte modellierte und beobachtete Konzentrationen

Das neue Wolkenmodul ermittelt im Vergleich zum Standard-Wolkenmodul etwas geringere Ozonkonzentrationen, da im Gegensatz zum Standard-Wolkenmodul der Wasserdampfgehalt der Modellatmosphäre nicht reduziert wird (siehe Kapitel 3.1 und 3.2), so daß in höheren Atmosphärenschichten nach



mehr Ozon abgebaut werden kann. Der Eintrag von Ozon aus der freien Troposphäre in die planetarische Grenzschicht wird somit herabgesetzt.

Wie bereits anhand der Ozonzeitreihen in Abbildung 5.13 gezeigt wurde, liegen die berechneten Ozonmaximalwerte besonders während der Tage mit starker Sonneneinstrahlung und hoher photochemischer Aktivität weit unterhalb der Beobachtungsdaten. Das legt die Annahme nahe, daß die Oxidationskapazität, d. h. die Hydroxylradikalkonzentration, im Modell limitiert ist und somit auch die Oxidation von Schwefeldioxid zu Sulfat.

Ohne eine Korrektur der eingeschränkten Oxidationsfähigkeit kann die hier beschriebene Sommerstudie nicht zur Bewertung des neuen Wolkenmoduls im Vergleich zum Standardwolkenmodul herangezogen werden. Bei gesteigerter Oxidationskapazität der Modellatmosphäre könnte die hier gezeigte verminderte Sulfatbildung durch das neue Wolkenmodul, die zurückzuführen ist auf eine Herabsetzung der Oxidation von SO_2 in der wässrigen Phase, durch zusätzliche Oxidation von SO_2 in der Gasphase nach Reaktion 5.1 kompensiert werden. Zur Untersuchung dieser Annahme wurden Sensitivitätsstudien durchgeführt, die im folgenden Kapitel geschildert werden.

5.2.4. Sensitivitätsstudien

Zunächst wurden die vom EMEP-Kataster abgeleiteten Emissionsdatensätze untersucht. Da die EMEP-Daten auf den von den einzelnen europäischen Staaten veröffentlichten Emissionen beruhen, stellen sie in gewisser Weise politische Daten dar. Gerade in den Jahren vor 1990 sind für die früheren Ostblockländer große Unsicherheiten vorhanden, besonders bezüglich der Kohlenwasserstoffemissionen. Die

Schwefeldioxid- und Stickoxidemissionen waren nach *Simpson (1993)* auch schon vor 1990 relativ gut und vollständig bekannt. Bei einer Simulation mit vorwiegend Westwindwetterlagen machen sich die Unsicherheiten der osteuropäischen Kohlenwasserstoffemissionen wenig bemerkbar, da die meisten zum Vergleich herangezogenen Beobachtungsdaten in Westeuropa liegen (Abb. 5.1). Allerdings können diese Unsicherheiten bei den hier durchgeführten Studien mit einer ausgeprägten antizyklonalen Zirkulation über Europa einen großen Einfluß auf die vom Modell berechneten Konzentrationen ausüben.

Die hier für die Sommerstudie eingesetzten Emissionsdaten beruhen auf vorläufigen EMEP-Daten. Eine Aktualisierung dieser Daten, die aufgrund des größeren Informationsflusses durch die politischen Umstrukturierungen der osteuropäischen Staaten vorgenommen werden konnte, stand für die hier durchgeführte Simulation nicht zur Verfügung (im Gegensatz zur Winterstudie, die mit aktualisierten Emissionsdaten gerechnet werden konnte). Nach *Memmesheimer (pers. Mitteilung)* enthalten die aktualisierten Daten der ehemaligen DDR beispielsweise bis zu fünfmal höhere Kohlenwasserstoffemissionsraten. Diese könnten entsprechend dem Reaktionszyklus 5.2 bis 5.6 zu höheren Ozonkonzentrationen und damit auch zu einer Erhöhung der OH-Produktion nach 5.11 bis 5.14 führen.



Bisher war nur die Rede von anthropogen emittierten Kohlenwasserstoffen. Nach Schätzungen von *Lübker und de Tilly (1989)* stammen jedoch 30 % der Gesamtjahresemission der Kohlenwasserstoffe in Westeuropa aus natürlichen Quellen. In umfangreichen Untersuchungen wurden Laub- und Nadelwälder als Hauptemittenten für Isopren und Monoterpene (Dimere des Isoprens) mit einer temperatur- und im Falle des Isoprens auch strahlungsabhängigen Emissionsrate identifiziert (*Altshuller, 1983*), die zu einem deutlichen Jahresgang mit hohen Emissionen in den Sommermonaten und vernachlässigbaren Emissionen in den Wintermonaten führt. Wie auch die anthropogen emittierten Olefine gehen die biogenen Kohlenwasserstoffe in der Troposphäre hauptsächlich chemische Reaktionen mit OH, NO₃ und O₃ ein. Nach *Altshuller (1983)* wächst das Ozonbildungspotential mit steigendem VOC/NO_x-Verhältnis bis zu einem Maximalwert und nimmt dann wieder ab, weil die Ozonolyse

die dominierende Reaktion wird. Möglicherweise machen sich fehlende biogene Kohlenwasserstoffemissionen im EMEP-Kataster während der hier durchgeführten Sommerstudie gerade an den photochemisch sehr aktiven Tagen bemerkbar.

Zur Überprüfung der Abhängigkeit der prognostizierten Konzentrationen von den Emissionsdaten wurden diese wie folgt verändert:

- (a) Verdopplung der anthropogenen Kohlenwasserstoffemissionen,
- (b) Verdopplung der NO_x -Emissionen,
- (c) Halbierung der NO_x -Emissionen,
- (d) Einbau biogener Kohlenwasserstoffemissionen.

Es wurde ein 24-Stundenlauf mit dem neuen Wolkenmodul durchgeführt, um dann die Spurenstoffkonzentrationen für den 23.7.1990, 12 GMT zu analysieren.

(a) Verdopplung der anthropogenen Kohlenwasserstoffemissionen

Die Gesamtkonzentration der Aldehyde und des Peroxyacetylnitrats nehmen deutlich zu, was auf einen erhöhten Abbau von Kohlenwasserstoffen und vorhandenen Oxidationsreserven der Atmosphäre schließen läßt. Auch die bodennahen Ozonkonzentrationen werden durch die Verdopplung der anthropogenen Kohlenwasserstoffemissionen insbesondere über Süddeutschland, dem nördlichen Frankreich und den britischen Inseln erhöht (Abb. 5.16a). In diesen Regionen sind hohe NO_x -Konzentrationen vorhanden, so daß die Ozonproduktion VOC limitiert ist, d. h. erhöhte VOC-Konzentrationen führen auch zu erhöhten Ozonkonzentrationen. In den anderen, NO_x limitierten Gebieten hat die Verdopplung der anthropogenen Kohlenwasserstoffemissionen in Übereinstimmung mit den Rechnungen von *Sillman et al. (1990)* (siehe Kapitel 5.2.1) keinen nennenswerten Einfluß. Analog zum Ozonanstieg nimmt die OH-Produktion in den mit hohen NO_x -Konzentrationen belasteten Regionen zu (Abb. 5.16b), während ansonsten eine Abnahme zu verzeichnen ist. Das veränderte Angebot an OH-Radikalen wirkt sich auch auf die Sulfatbildung aus (Abb. 5.16c): bei erhöhter OH-Konzentration wächst die Sulfatproduktion auch im Bereich der Sulfatwolke über der Tschechoslowakei, bei verminderten OH-Werten nimmt sie ab.

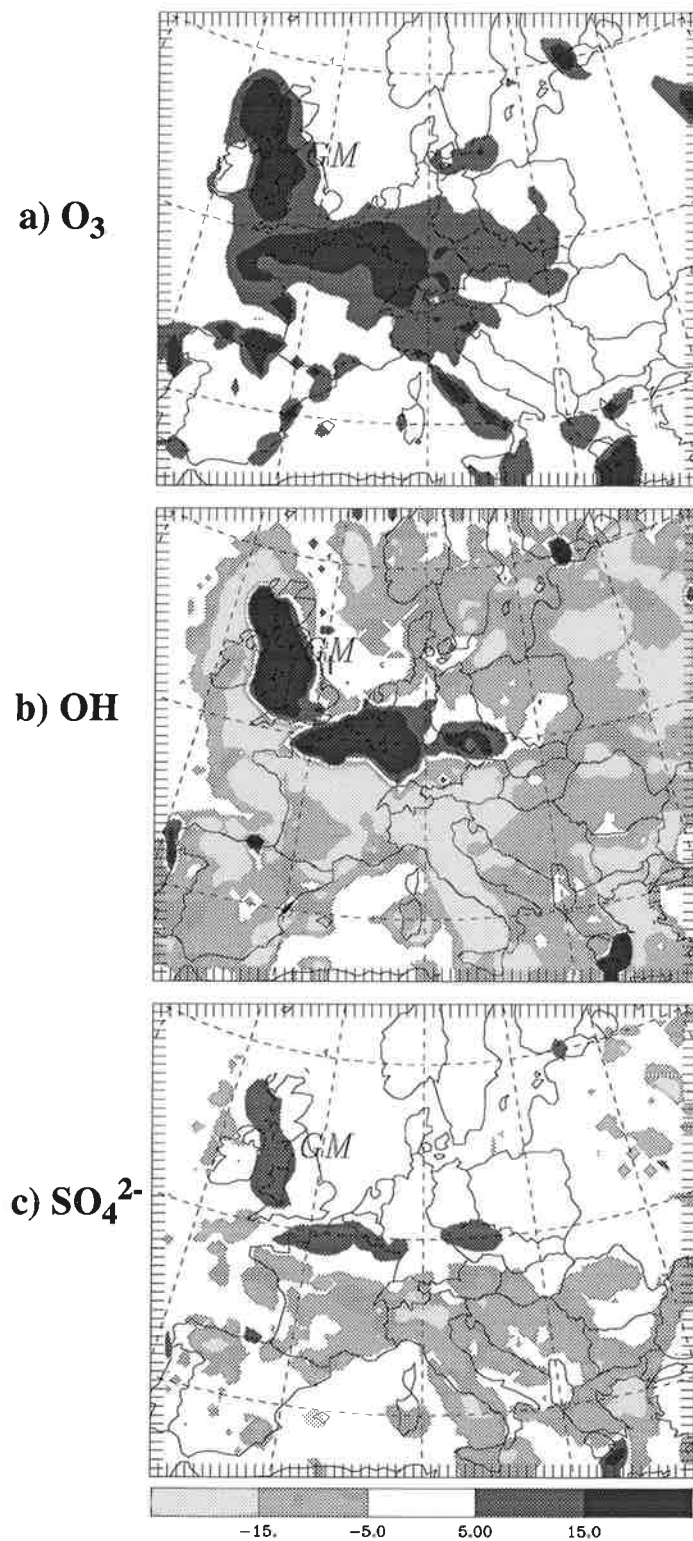


Abb. 5.16: Relative Änderungen in % der bodennahen Konzentrationen von a) O_3 , b) OH und c) SO_4^{2-} nach Verdopplung der anthropogenen Kohlenwasserstoffemissionen am 23.7.1990, 12 GMT, zum Vergleich wurden die Ergebnisse der Simulation mit dem neuen Wolkenmodul herangezogen

(b) Verdopplung der NO_x-Emissionen

Bei dieser Sensitivitätsstudie ist die vermehrte Salpetersäurebildung nach



besonders auffällig. Dadurch stehen weniger OH-Radikale zur Oxidation der Kohlenwasserstoffe zu Verfügung, so daß auch die Aldehyd-, PAN- und HO₂-Bildung eingeschränkt ist. Das wiederum bedingt nach



geringere H₂O₂-Konzentrationen. Damit wird sowohl die Sulfatbildung in der wässrigen Phase durch das Hauptoxidationsmittel H₂O₂ (siehe Kapitel 5.1) als auch in der Gasphase nach Reaktion 5.1 vermindert. Die Ozonkonzentrationen zeigen im Bereich der Hauptemissionsgebiete der Stickoxide (Beneluxstaaten, alte Bundesrepublik, Alpenregion und Großbritannien) eine deutliche Abnahme, weil zum einen der Reaktionszyklus 5.2 bis 5.6 nur mit verminderter OH-Konzentration gestartet werden kann und zum anderen nach Reaktion 5.8 ein vermehrter Ozonabbau stattfindet. In den quellfernen Gebieten Europas hingegen, kann eine leichte Ozonzunahme verzeichnet werden. Auch die Ergebnisse dieser Sensitivitätsstudie stehen in Einklang mit den von *Sillman et al. (1990)* durchgeführten Rechnungen.

(c) Halbierung der NO_x-Emissionen

In den Ländern Europas, die nur eine geringe NO_x-Belastung aufweisen, geht die Ozonkonzentration bei einer Halbierung der NO_x-Emissionen zurück, weil die katalytische Wirkung der Stickoxide im Reaktionszyklus 5.2 bis 5.6 vermindert wird. Hier bleiben höhere VOC-Konzentrationen in der Atmosphäre erhalten. Ansonsten zeigt das Modell ein ähnliches Verhalten wie bei der unter (a) beschriebenen Verdopplung der anthropogenen VOC-Emissionen: in den Regionen mit höheren NO_x-Konzentrationen steigt die O₃-, OH- und SO₄²⁻-Produktion, ansonsten zeigt das Modell verminderte OH- und SO₄²⁻-Konzentrationen. Die relativen Änderungen der OH-Radikal- und Sulfatkonzentrationen sind im Vergleich zur Sensitivitätsstudie (a) stärker ausgeprägt, während die O₃-Zunahme geringer ausfällt.

(d) Einbau biogener Kohlenwasserstoffemissionen

Zunächst soll ein einfaches Modell vorgestellt werden, das eine grobe Abschätzung der Isopren- und Monoterpenemissionsrate als Funktion der Temperatur, der Strahlung und des Waldbestandes erlaubt. Dann folgt die Diskussion der Ergebnisse der Sensitivitätsstudie.

Im Gegensatz zu dem in vielen Modellen (*Simpson, 1993, Lippert, 1992, Zlatev et al. 1993*) üblichen Emissionsfaktoralgorithmus von *Lübkert und Schöpp (1989)*, werden in dieser Arbeit die Ergebnisse einer späteren Studie von *Guenther et al. (1991 und 1993)* zu Grunde gelegt. Der Einfluß der relativen Feuchte, der Lichtintensität und des Kohlendioxidmischungsverhältnisses auf die Monoterpenemissionsrate wird im allgemeinen als vernachlässigbar betrachtet, so daß nach *Guenther et al. (1993)* eine temperaturabhängige Emissionsrate wie folgt definiert werden kann:

$$E_M = S_M \cdot \exp(\beta(T - T_s)) \quad (5.17)$$

mit E_M : Monoterpenemissionsrate in $\text{nmol (C) m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ für die Temperatur T in K,
 S_M : Monoterpenemissionsrate für die Standardtemperatur $T_s = 301 \text{ K}$, hier
 $S_M = 40 \text{ nmol (C) m}^{-2} \text{ s}^{-1}$,
 $\beta = 0,09 \text{ K}^{-1}$, empirischer Koeffizient.

Für die Isoprenemission wird neben der Temperaturabhängigkeit auch der Einfluß der photosynthetisch aktiven Strahlung (PAR) berücksichtigt:

$$E_I = S_I \cdot C_L \cdot C_T \quad (5.18)$$

mit E_I : Isoprenemissionsrate in $\text{nmol (C) m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ für die Temperatur T in K und den PAR-Fluß L in $\mu\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$,
 S_I : Isoprenemissionsrate für die Standardtemperatur $T_s = 301 \text{ K}$ und einen Standard-PAR-Fluß vom $1000 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, hier $S_I = 40 \text{ nmol (C) m}^{-2} \text{ s}^{-1}$,
 C_L : Strahlungskorrekturfaktor,
 C_T : Temperaturkorrekturfaktor.

Der empirisch bestimmte Strahlungskorrekturfaktor C_L lautet nach *Guenther et al. (1991)*:

$$C_L = \frac{x - \sqrt{x^2 - 4fIL_1}}{2L_2} \quad (5.19)$$

mit $x = fI + L_1 + L_2$,

$f = 0,385$, Anteil des vom Chloroplast absorbierten Lichtes,

I : Strahlung in $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$,

$L_1 = 105,6$, empirischer Koeffizient,

$L_2 = 6,12$, empirischer Koeffizient.

Die Temperaturabhängigkeit wird wie folgt berechnet:

$$C_T = \frac{\exp [T_1 (T_B - T_s) / RT_B T_s]}{1 + \exp [T_2 (T_B - T_3) / RT_B T_s]} \quad (5.20)$$

mit T_B : Blattemperatur in K,

$R = 8,31433 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$,

$T_1 = 95100 \text{ J mol}^{-1}$, empirischer Koeffizient,

$T_2 = 231000 \text{ J mol}^{-1}$, empirischer Koeffizient,

$T_3 = 311,83 \text{ K}$, empirischer Koeffizient.

Für die hier durchgeführten Rechnungen wurde zusätzlich angenommen, daß die Bodentemperatur der Blattemperatur entspricht. Die photosynthetisch aktive Strahlung wurde als Funktion des Zenitwinkels Θ berechnet:

$$PAR = PAR_0 \cdot \cos \Theta \quad (5.21)$$

$PAR_0 = 410 \text{ W m}^{-2}$ stellt die integrale Strahlungsintensität der Sonne zwischen 400 und 700 nm nach Abzug der Ozonabsorption, der Rayleigh- und Dunststreuung dar. Angesichts der weiteren Vereinfachungen und Annahmen zur Lösung von Gleichung (5.18) erwies sich die astronomische Bestimmung von PAR ohne Berücksichtigung von Wolkeneffekten als hinreichend genau. Die Information über den Laub- und Nadelwaldanteil innerhalb eines Gitterelementes basiert auf den Waldflächenzahlen von *Lübkert und Schöpp (1989)*, die in das rotierte Gitter von HIRHAM-CTM transformiert wurden. Insgesamt wird für das in Abb. 2.4 gezeigte HIRHAM-CTM-Gebiet 744242 km^2 Nadelwald und 566005 km^2 Laubwald bestimmt (siehe Anhang 3). Eine weitere allgemein übliche Vereinfachung steckt in der Annahme, daß Isopren nur von Laubwäldern und Monoterpene nur von Nadelwäldern emittiert werden. Im Gasphasen-Chemiemechanismus von *Stockwell et al. (1990)* ist die chemische Umsetzung

des Isoprens explizit enthalten. Allerdings fehlt die Chemie der Monoterpene. So wurden hier in erster Näherung die Emissionen der Monoterpene zu je 50 % den Emissionen der Olefine mit endständiger Doppelbindung (OLT) und denen mit interner Doppelbindung (OLI) zugewiesen.

Als Beispiel für den Tagesgang der biogenen Emissionen und zum Vergleich der Algorithmen von *Lübker und Schöpp (1989)* und *Guenther et al. (1991 und 1993)* sind in Abb. 5.17 die Isopren- und Monoterpenemissionsraten am 30.7.1990 für ein Gitterelement in Spanien mit 1592 km² Nadelwald und 172 km² Laubwald dargestellt. Nach *Lübker und Schöpp (1989)* liegen die Emissionsraten etwa doppelt so hoch wie die nach *Guenther et al. (1991 und 1993)* berechneten. Dieser Vergleich veranschaulicht die großen Unsicherheiten bei der Abschätzung der VOC-Emissionen der Wälder. Gegenüber den Emissionsfaktorabschätzungen von *Lübker und Schöpp*

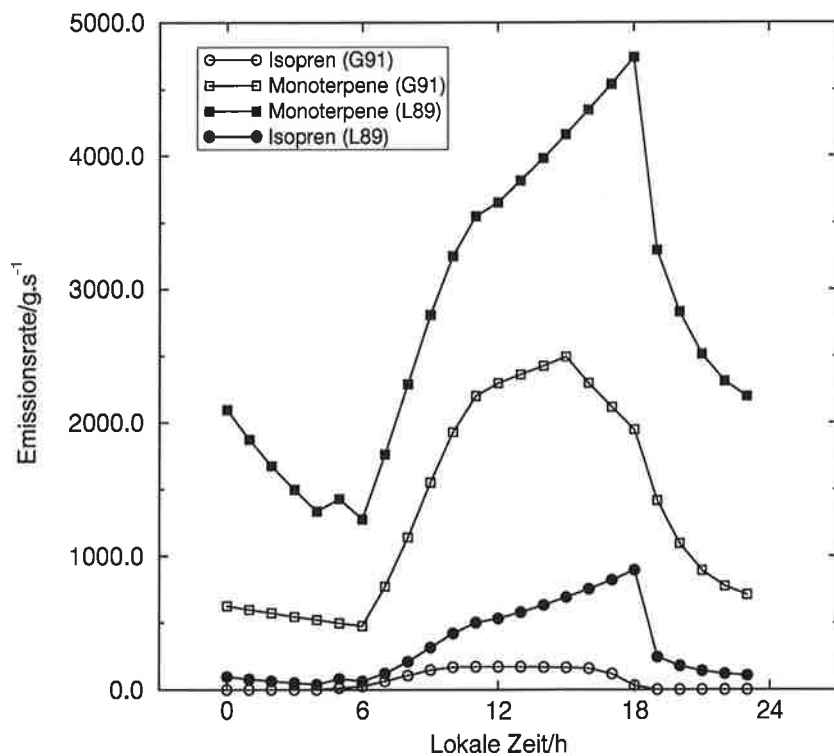
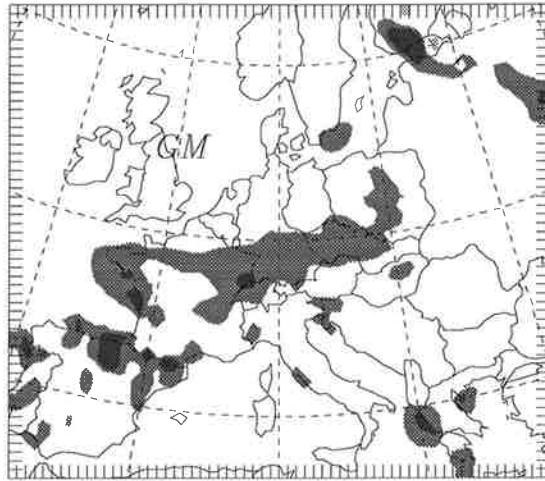
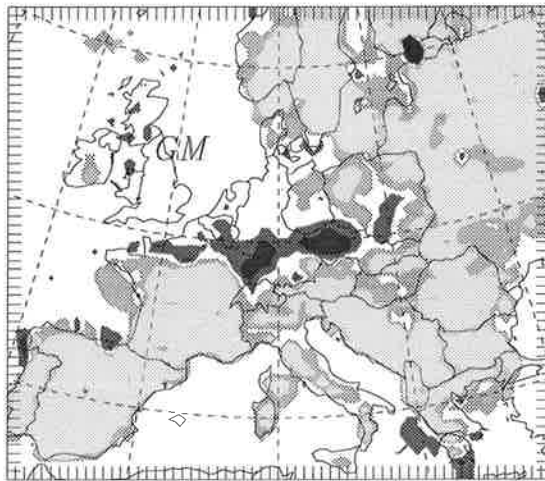


Abb. 5.17: Zeitlicher Verlauf der Isopren- und Monoterpenemissionen (g/s) und der Temperatur (°C) am 30.7.1990 für ein Gitterelement in Spanien mit 1572 km² Nadelwald und 172 km² Laubwald berechnet nach *Guenther et al. (1991 und 1993)* (G91) und nach *Lübker und Schöpp (1989)* (L89)

a) O₃



b) OH



c) SO₄²⁻

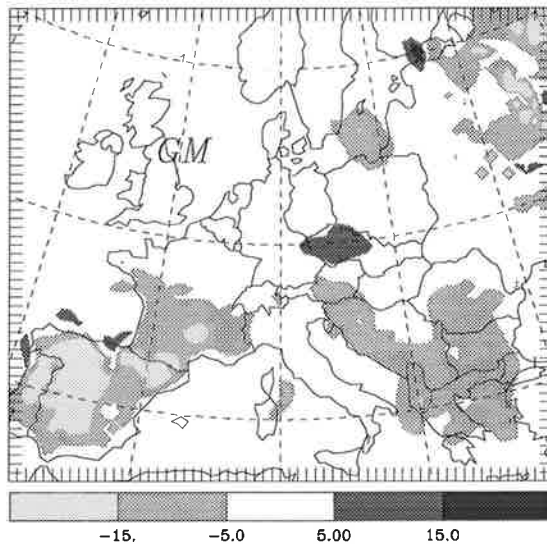


Abb. 5.18: Relative Änderungen in % der bodennahen Konzentrationen von a) O₃, b) OH und c) SO₄²⁻ nach Einbau biogener Kohlenwasserstoffemissionen am 23.7.1990, 12 GMT, zum Vergleich wurden die Ergebnisse der Simulation mit dem neuen Wolkenmodul herangezogen

(1989) zeigt die Parametrisierung nach *Guenther et al. (1991 und 1993)* die folgenden Vorteile: Zum einen wird entsprechend den Beobachtungen in der Nacht kein Isopren emittiert ($C_L \rightarrow 0$ in Gleichung 5.18). Zum anderen beschreibt der Temperaturkorrekturfaktor C_T nicht nur den exponentiellen Anstieg der Isoprenemissionsrate bis zu einem Maximum zwischen 35 °C und 40 °C, sondern auch die rasche Abnahme, die bei höheren Temperaturen beobachtet wird (in Abb. 5.17 nicht enthalten, da die Maximaltemperatur 35 °C nicht überschritten wird).

Die Ergebnisse der Sensitivitätsstudie nach Einbindung der biogenen VOC-Emissionen sind in Abb. 5.18 dargestellt. Der Unterschied zu den Ergebnissen der Sensitivitätsstudie (a) (vergleiche auch Abb. 5.16) beruht hauptsächlich auf der andersartigen räumlichen Quellverteilung der anthropogenen und biogenen Kohlenwasserstoffemissionen und der hohen Reaktivität biogener VOC. Eine Interpretation entsprechend den Rechnungen von *Sillman et al. (1990)* ist auch hier möglich: in den Regionen mit erhöhter NO_x -Belastung führen zunehmende VOC-Konzentrationen zu einer Steigerung der O_3 -, OH- und SO_4^{2-} -Produktion. Während für Ozon in den Gebieten mit geringen NO_x -Konzentrationen keine Änderung auftritt, nimmt die OH- und Sulfatkonzentration dort bei zunehmenden VOC-Gehalt ab.

Abschließend zur Zusammenfassung der Ergebnisse der Sensitivitätsstudien (a)-(d): Abb. 5.19 zeigt einen Vergleich der am 23.7.1990, 12 GMT gemessenen Ozonkonzentrationen aller Stationen mit den Modellergebnissen, die mit dem neuen Wolkenmodul berechnet wurden (Kontrolllauf) und zusätzlich dazu, den Ergebnissen der Sensitivitätsstudien (a)-(d). Die statistischen Vergleichsmaße faßt Tabelle 5.3 zusammen. An den meisten Beobachtungsstationen bestimmt Sensitivitätsstudie (b) geringere Ozonkonzentrationen als der Kontrolllauf. Die eingeschränkte Oxidationsfähigkeit des Modells im Bereich der Meßstationen wird also durch die Annahme einer europaweiten Verdopplung der NO_x -Emissionen noch weiter herabgesetzt. Im Vergleich zum Kontrolllauf und zu den Beobachtungsdaten führt sowohl Sensitivitätsstudie (a) mit dem veränderten Emissionsverhältnis $(2 \cdot \text{VOC})/\text{NO}_x$ als auch Sensitivitätsstudie (c) mit dem gleichen relativen Verhältnis $\text{VOC}/(0,5 \cdot \text{NO}_x)$ zu einer Verbesserung der prognostizierten Ozonkonzentrationen. Im Gegensatz zur Studie (c) kann durch Studie (a) auch für die gemessenen Ozonkonzentrationen im Bereich von 70 - 100 ppbv eine bessere Prognose erzielt werden. Beide Sensitivitätsstudien machen somit die lokale Abhängigkeit der Oxidationskapazität der Modellat-

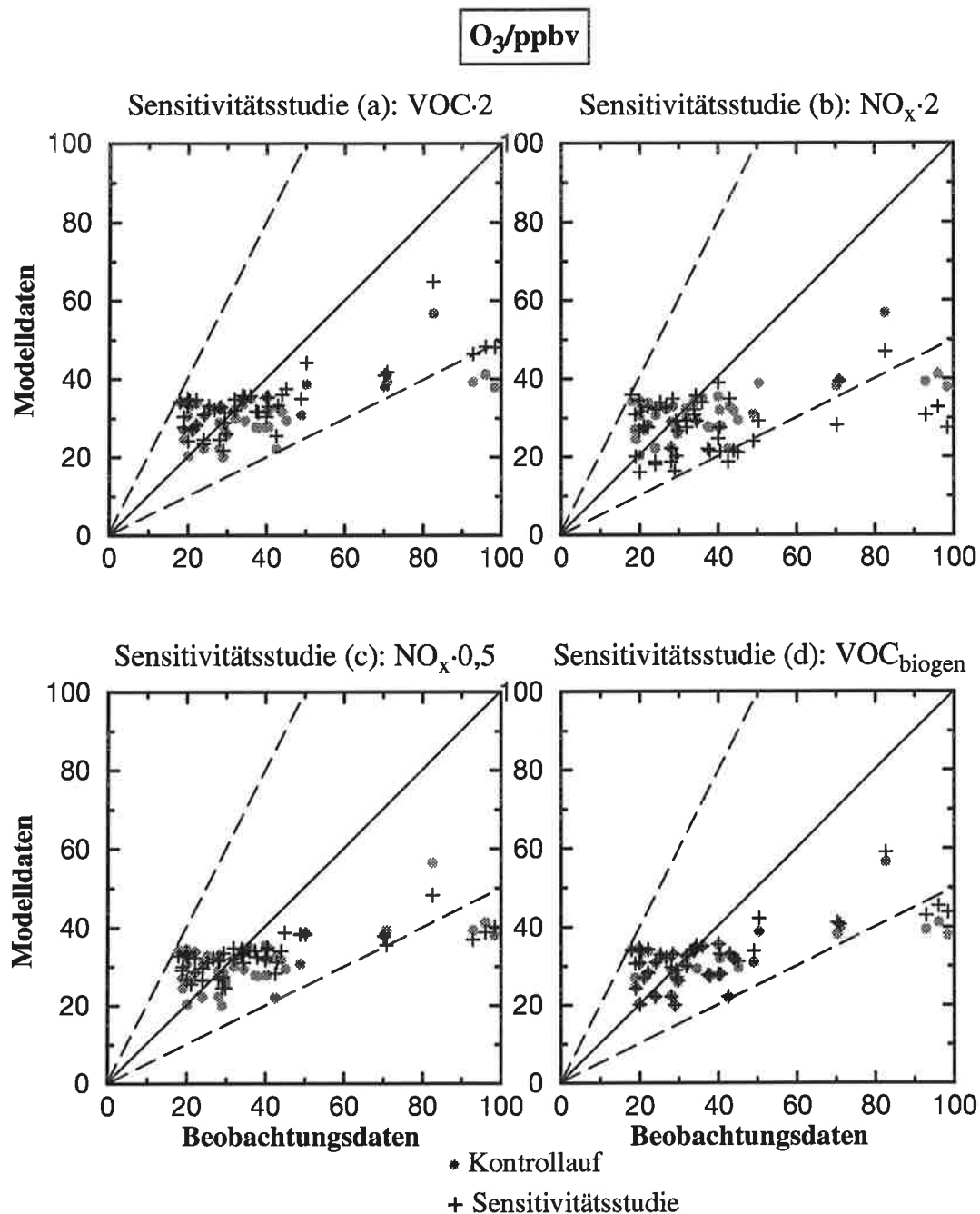


Abb. 5.19: Vergleich der an den einzelnen Stationen beobachteten und berechneten bodennahen Ozonkonzentrationen in ppbv am 23.7.1990, 12 GMT

mosphäre vom absoluten und relativen VOC/NO_x-Verhältnis deutlich. Während in den Studien (a)-(c) das Modellverhalten unter hypothetisch veränderten Emissionsbedingungen untersucht wurde, wird durch die Berücksichtigung der biogenen Kohlenwasserstoffemissionen (Sensitivitätsstudien (d)) eine realistische, im Modell fehlende Emissionsquellenverteilung eingeführt. Wie auch bei Studie (a) berechnet das Modell

so für die beobachteten Ozonkonzentrationen von 50 - 100 ppbv höhere Werte. Bei den gemessenen Ozonwerten, die kleiner als 50 ppbv sind, tritt keine bzw. nur eine geringfügige Konzentrationszunahme auf.

Sowohl die Annahme einer Verdopplung der anthropogenen VOC-Emissionen (Sensitivitätsstudien (a)) als auch die Berücksichtigung biogener VOC-Emissionen (Sensitivitätsstudien (d)) führt also zu einer Steigerung der eingeschränkten Oxidationskapazität der Modellatmosphäre des Kontrolllaufs, die besonders eine Unterschätzung der hohen Ozonkonzentrationen in Gebieten mit starker photochemischer Aktivität zeigte.

Um eine weitere Erhöhung der Oxidationsfähigkeit der Modellatmosphäre und damit eine bessere Übereinstimmung zwischen den Absolutwerten der Modellergebnisse und der Beobachtungen während photochemisch aktiver Perioden im Sommer zu erhalten, sind insbesondere mehr Informationen über anthropogen und natürlich emittierte Kohlenwasserstoffe notwendig. Dazu kann eine detaillierte Untersuchung der für die Parametrisierung der biogenen Kohlenwasserstoffemissionen getroffenen Annahmen bezüglich Blattemperatur, photosynthetisch aktiver Strahlung und Standardemissionsraten beitragen. Neben Rechnungen mit aktualisierten anthropogenen VOC-Emissionsdaten sollte auch die prozentuale Verteilung der Gesamt-VOC-Emis-

statistische Vergleichsmaße für O ₃ :	Kontrolllauf:	Studie (a): VOC · 2	Studie (b): NO _x · 2	Studie (c): NO _x · 0,5	Studie (d): VOC _{biogen}
Mittelwert(beob.): 38,0 ppbv	31,2 ppbv	34,0 ppbv	28,0 ppbv	32,5 ppbv	32,1 ppbv
Faktor 2 überschätzt	94 %	100 %	81 %	94 %	94 %
unterschätzt	40 %	46 %	29 %	46 %	40 %
FB	60 %	54 %	71 %	54 %	60 %
NMSE	-0,20	-0,11	-0,30	-0,15	-0,17
	0,039	0,013	0,093	0,024	0,028

Tab. 5.3: Statistische Vergleichsmaße für die Ozonkonzentration am 23.7.1990, 12 GMT. Faktor 2 besagt, daß x% der vom Modell berechneten Stationsmittelwerte nicht mehr als um einen Faktor 2 von den gemessenen Daten abweichen. 'Fractional Bias': $FB = (\bar{C}_M - \bar{C}_B) / (\bar{C}_M + \bar{C}_B)$ und $NMSE = (\bar{C}_M - \bar{C}_B)^2 / (\bar{C}_M \cdot \bar{C}_B)$ als 'Normalized Mean Square Error', mit \bar{C}_M und \bar{C}_B als gemittelte modellierte und beobachtete Konzentrationen

sionen auf die einzelnen Komponenten nach *Memmesheimer et al. (1991)* untersucht werden. Bei der angenommenen sofortigen homogenen Durchmischung der Emissionen innerhalb des Quellgitterelements müssen die stark unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten der verschiedenen Kohlenwasserstoffe bezüglich des OH-Radikals (Kap. 4.2) teilweise als subskalige Effekte Berücksichtigung finden.

Die Sensitivitätssudien (a)-(d) zeigten auch die lokale Abhängigkeit der Sulfatkonzentration von der Oxidationskapazität der Modellatmosphäre (Abb. 5.16 und 5.18). Im Bereich der Sulfatwolke über der Tschechoslowakei konnten sowohl durch Studie (a) als auch durch Studie (d) höhere Sulfatkonzentrationen prognostiziert werden. Durch eine weitere Erhöhung der Oxidationsfähigkeit der Modellatmosphäre, was einer besseren Wiedergabe der realen Atmosphäre gleichkommt, können so im Bereich der Beobachtungsstationen auch höhere, d.h. realistischere Sulfatkonzentrationen erwartet werden.

6. Ausblick

Die in Kapitel 5 vorgestellten und diskutierten Ergebnisse der Modellrechnungen einer Winter- und einer Sommerperiode zeigten die prinzipielle Fähigkeit des gekoppelten HIRHAM-CTM-Modellsystems, den großräumigen Transport und die Umwandlung von Primär- und Sekundärschadstoffen zu bestimmen. Obwohl nur Beobachtungsdaten von bodennahem Ozon, Schwefeldioxid, Sulfat und teilweise auch Stickstoffdioxid zur Verfügung standen, wurden durch den Vergleich der Modellergebnisse mit diesen Daten auch Unzulänglichkeiten der Emissionsdaten und interner Modellparametrisierungen deutlich. Allerdings wären zur Überprüfung des heutigen Verständnisses der atmosphärischen Chemie und deren Beschreibung durch komplexe Modelle weitere Meßdaten von Spurenstoffkonzentrationen am Boden, in höheren Atmosphärenschichten und auch der trockenen und nassen Deposition wünschenswert.

Sowohl während der Winterstudie als auch während der Sommerstudie deuten überschätzte Schwefeldioxidkonzentrationen auf einen vernachlässigten lokalen Depositionsfluß innerhalb des Emissionsgitterelements hin. Zur Abschätzung des lokal deponierten Anteils der Emissionen als Funktion der meteorologischen Umgebungsbedingungen, der Emissionshöhe, der Gitterweite und -höhe könnten beispielsweise Rechnungen mit einem Plume-Modell durchgeführt und zur Parametrisierung dieses subskaligen Effekts herangezogen werden.

In komplexen dreidimensionalen Chemie-Transport-Modellen wurde in der Vergangenheit der Beitrag der Oxidation von Schwefeldioxid zu Sulfat in der wässrigen Phase unterschätzt. Durch eine unzureichende Wolkenparametrisierung wurden zu wenig nichtregnende Wolken und damit auch zu wenig Flüssigwasser für die Flüssigphasenumwandlung von Schwefeldioxid zu Sulfat in der Modellatmosphäre diagnostiziert (*Karamchandani und Venkatram, 1992, Dennis et al., 1993*). Die Bedeutung der Wolkenparametrisierung für die Sulfatproduktion konnte auch in der hier durchgeführten Arbeit herausgestellt werden. Im Vergleich zum Standardwolkenmodul des Chemie-Transport-Modells zeigte die von HIRHAM diagnostizierte Bewölkung eine größere horizontale Ausdehnung der Wolkengebiete und eine qualitativ bessere Übereinstimmung mit Satellitendaten. Die Information des Bedeckungsgrades und des prognostizierten Flüssigwassergehalts von HIRHAM wurde an ein verändertes Wolkenmodul des CTM übergeben. Während der Wintersimulation, in der die Oxidations-

kapazität der Atmosphäre vom Modellsystem richtig erfaßt wurde, führten die Modellrechnungen mit dem neuen Wolkenmodul im Vergleich zu Rechnungen mit dem Standard-Wolkenmodul und vorliegenden Beobachtungsdaten zu einer eindeutigen Erhöhung und Verbesserung der prognostizierten Sulfatkonzentrationen. Die Ergebnisse der Sommersimulation hingegen konnten nicht zur Bewertung des neuen Wolkenmoduls herangezogen werden. Der Vergleich der beobachteten und berechneten Spurengaskonzentrationen deutete auf eine eingeschränkte Oxidationskapazität der Modellatmosphäre während der Sommerstudie hin, die zurückgeführt werden kann auf fehlerhafte Abschätzungen der anthropogenen VOC-Emissionen der osteuropäischen Staaten und fehlende natürliche VOC-Emissionen. Die lokale Abhängigkeit der Oxidationsfähigkeit der Modellatmosphäre und der Schwefelchemie vom absoluten und relativen VOC/NO_x-Verhältnis der Emissionen konnte durch Sensitivitätsstudien demonstriert werden. Inwieweit aber die vom Modell unterschätzte Sulfatkonzentration auf eine unzureichende Wolkenparametrisierung oder auf eine limitierte Oxidationskapazität aufgrund unzulänglicher Emissionsdaten zurückzuführen ist, muß in weiteren Untersuchungen geklärt werden. Beispielsweise könnten bereits durch Modellrechnungen einer Sommerperiode mit vorwiegend Westwindwetterlagen zusätzliche Erkenntnisse gewonnen werden.

Wie in den durchgeführten Modellrechnungen und Sensitivitätsstudien gezeigt werden konnte, besitzt das HIRHAM-CTM-Modellsystem, trotz aller Unzulänglichkeiten, die notwendige Sensitivität und Stabilität, um den Einfluß einer globalen Klimaänderung durch einen möglichen verstärkten Treibhauseffekt auf die Chemie der belasteten Atmosphäre über Europa zu untersuchen und so auch die Wirksamkeit von Maßnahmen zur Verminderung von Schadstoffbelastungen unter klimatologisch veränderten Bedingungen abzuschätzen. Das Modellsystem enthält allerdings keinerlei Rückkopplungseffekte der chemischen Spurenstoffe auf meteorologische Variablen.

Zur Untersuchung von Sommersmogepisoden beispielsweise müßte zunächst ein Kontrollexperiment wie die geschilderte Sommerstudie, allerdings mindestens für den Zeitraum eines Monats, erstellt und mit Beobachtungsdaten verglichen werden, um die Schwächen und Stärken des Modells zu erkennen. Desweiteren wären umfangreiche Sensitivitätsstudien zur Ermittlung der Abhängigkeit der prognostizierten Spurenstoffkonzentrationen von den Emissionsdaten, den chemischen Anfangs-

und Randbedingungen und den Photolysedaten notwendig. Dann könnten verschiedene Juli- und/oder August-Läufe mit meteorologischen Eingabedaten aus Klimaänderungsexperimenten durchgeführt werden, und zwar entweder mit unveränderten oder mit den für das entsprechende Jahrzehnt zu erwartenden Emissionen und Hintergrundkonzentrationen. Bei der Bestimmung der Photolyseraten kann auch die Konzentrationsabnahme des stratosphärischen Ozons berücksichtigt werden. Wegen des dominierenden Einflusses der meteorologischen Verhältnisse, insbesondere ob es sich um einen verregneten oder sonnenreichen Sommer handelt, treten von Jahr zu Jahr erhebliche Schwankungen der Ozonbelastung auf, so daß bei der Analyse und statistischen Auswertung der Klimaexperimente eine differenzierte Untersuchung für verschiedene Großwetterlagen über Europa (Westwindwetterlage oder blockierendes Hochdruckgebiet) sehr hilfreich sein kann.

Anhang 1: Koordinatensysteme und Koordinatentransformation

(1) Lambert konforme Projektion

Wird die Erdoberfläche auf einem Kegel abgebildet, der entweder tangential zu einem Breitenkreis verläuft oder die Erde an zwei Breitenkreisen schneidet, erhält man durch Öffnen des Kegels längs eines Längenskreises eine planare Darstellung der Erdoberfläche, die man als Lambert konforme Projektion bezeichnet, sofern sie winkeltreu ist. Sie dient zur Darstellung begrenzter Gebiete der mittleren geographischen Breitengrade.

(a) Winkeltreue Kegelabbildung mit einem längentreuen Grundkreis

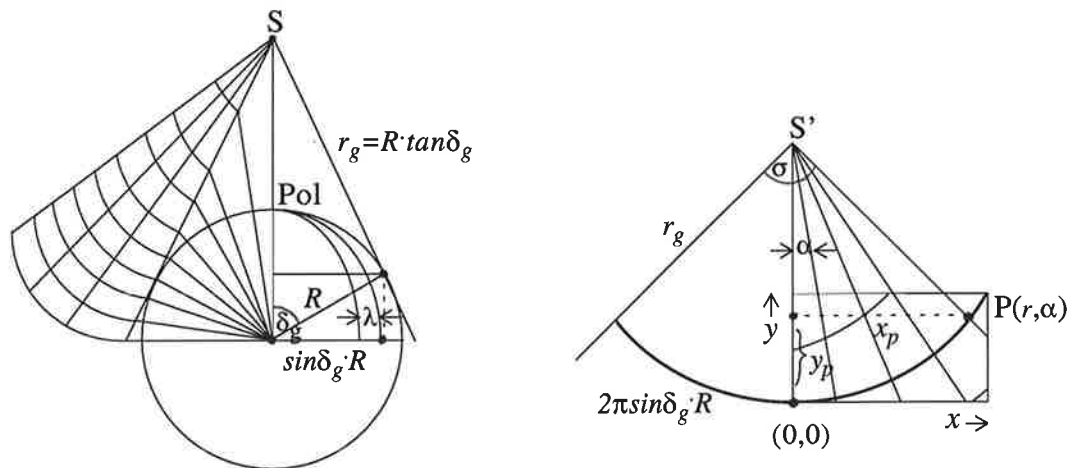


Abb. A1: Prinzip der konischen Darstellung mit Berührkegel

Dem Längenskreisunterschied λ auf der Erde entspricht der Winkel α in der Darstellung, und dem Vollkreis $2\pi = 360^\circ$ im Pol entspricht der Winkel $\sigma = \frac{2\pi \sin \delta_g \cdot R}{\tan \delta_g \cdot R}$ als Öffnungswinkel des gesamten eingeebneten Kegelmantels. Aus dem Winkelverhältnis

$$\frac{\alpha}{\lambda} = \frac{\sigma}{2\pi} = \cos\delta_g \quad (\text{A1})$$

ergibt sich die erste Abbildungsgleichung zu

$$\alpha = n \cdot \lambda \quad (\text{A2})$$

mit der Abbildungskonstante $n = \cos\delta_g$. Um eine winkeltreue Abbildung zu erhalten, muß die Konformitätsbedingung erfüllt sein (*Hake, 1982*), die besagt, daß die Längenverzerrung in Meridianrichtung

$$h = \frac{1}{R} \frac{dr}{d\delta} \quad (\text{A3})$$

gleich der Längenverzerrung in Breitenkreisrichtung

$$k = \frac{r \cdot n}{R \sin\delta} \quad (\text{A4})$$

ist:

$$\frac{dr}{d\delta} = \frac{r \cdot n}{\sin\delta} \quad (\text{A5})$$

Nach Trennung der Variablen liefert die anschließende Integration

$$\ln r = n \cdot \ln\left(\tan\frac{\delta}{2}\right) + \ln C \quad (\text{A6})$$

mit $\ln C$ als Integrationskonstante. Durch Entlogarithmieren erhält man

$$r = C \cdot \left(\tan\frac{\delta}{2}\right)^n \quad (\text{A7})$$

C muß nun so gewählt werden, daß der Grundkreis r_g längentreu abgebildet wird. Mit $r_g = R \cdot \tan\delta_g$ (siehe Abb. A1) folgt für die Integrationskonstante C :

$$C \cdot \tan^n\left(\frac{\delta_g}{2}\right) = R \cdot \tan\delta_g \quad (\text{A8})$$

und als zweite Abbildungsgleichung für den Radius r :

$$r = \frac{\tan \delta_g}{\tan^n \left(\frac{\delta_g}{2} \right)} \cdot \tan^n \left(\frac{\delta}{2} \right) \cdot R \quad (\text{A9})$$

Für die Längenverzerrung auf einem beliebigen Horizontalkreis (A4) ergibt sich mit (A9) und der Abbildungskonstante $n = \cos \delta_g$

$$K = \frac{\sin \delta_g}{\tan^n \left(\frac{\delta_g}{2} \right)} \cdot \frac{\tan^n \left(\frac{\delta}{2} \right)}{\sin \delta} \quad (\text{A10})$$

(b) Winkeltreue Kegelabbildung mit zwei längentreuen Horizontalkreisen

Bei der Darstellung von Horizontalkreiszonon soll die Längenverzerrung k auf den beiden Horizontalkreisen übereinstimmen:

$$k(\delta_1) = k(\delta_2) \quad (\text{A11})$$

Mit (A10) folgt für die neue Projektion

$$\frac{\tan^n \left(\frac{\delta_1}{2} \right)}{\sin \delta_1} = \frac{\tan^n \left(\frac{\delta_2}{2} \right)}{\sin \delta_2} \quad (\text{A12})$$

Nach Logarithmieren dieser Gleichung ergibt sich für die Abbildungskonstante n die Beziehung

$$n = \frac{\ln(\sin \delta_2) - \ln(\sin \delta_1)}{\ln \left(\tan \frac{\delta_2}{2} \right) - \ln \left(\tan \frac{\delta_1}{2} \right)} \quad (\text{A13})$$

Den Radius r erhält man mit (A4) zu

$$r = \frac{R \cdot \sin \delta_1}{n} \cdot \left(\frac{\tan \frac{\delta}{2}}{\tan \frac{\delta_1}{2}} \right)^n = \frac{R \cdot \sin \delta_2}{n} \cdot \left(\frac{\tan \frac{\delta}{2}}{\tan \frac{\delta_2}{2}} \right)^n \quad (\text{A14})$$

Nach Abbildung A1 lassen sich die rechtwinkligen Abbildungskoodinaten x und y ,

deren Ursprung bei (φ_g, λ_g) liegt, wie folgt berechnen:

$$x = r \cdot \sin(n(\lambda - \lambda_g)) \quad (\text{A15})$$

$$y = r_g - r \cdot \cos(n(\lambda - \lambda_g)) \quad (\text{A16})$$

Für die Umrechnung in Polarkoordinaten folgt aus (A14) mit $r = \sqrt{x^2 + (r_g - y)^2}$

$$\varphi = 90^\circ - \delta = 2x \cdot \arctan \left(\tan \left(\frac{\delta_1}{2} \cdot \left(\frac{\sqrt{x^2 + (r_g - y)^2} \cdot n}{R \cdot \sin \delta_1} \right)^{\frac{1}{n}} \right) \right) \quad (\text{A17})$$

und aus (A15) und A(16)

$$\lambda = \frac{\arctan \frac{x}{r_g - y}}{n} + \lambda_1 \quad (\text{A18})$$

Im EURAD-CTM wird standardmäßig die Lambert konforme Projektion mit zwei längentreuen Breitenkreisen bei $\varphi_1 = 60^\circ$ und $\varphi_2 = 30^\circ$ und dem Ursprung des rechtwinkligen Koordinatensystems bei $\varphi_g = 50^\circ$ Nord und $\lambda_g = 10^\circ$ Ost benutzt.

(2) Drehung eines Koordinatensystems

Allgemein gilt nach *Bronstein und Semendjajew (1987)*, daß ein karthesisches Koordinatensystem (x, y, z) durch Drehung im mathematisch positiven Sinn um eine durch den Ursprung gehende Achse g mit dem Richtungskosinus

$$\cos(\angle(x, g)) = \alpha \quad (\text{A19})$$

$$\cos(\angle(y, g)) = \beta \quad (\text{A20})$$

$$\cos(\angle(z, g)) = \gamma \quad (\text{A21})$$

um den Winkel θ in das karthesische Koordinatensystem (x', y', z') durch folgende

Umrechnungsformeln übergeht:

$$x' = x \cdot (\cos\theta + \alpha^2(1 - \cos\theta)) + y \cdot (\gamma\sin\theta + \alpha\beta(1 - \cos\theta)) + z \cdot (-\beta\sin\theta + \alpha\gamma(1 - \cos\theta)) \quad (\text{A22})$$

$$y' = x \cdot (-\gamma\sin\theta + \alpha\beta(1 - \cos\theta)) + y \cdot (\cos\theta + \beta^2(1 - \cos\theta)) + z \cdot (\alpha\sin\theta + \beta\gamma(1 - \cos\theta)) \quad (\text{A23})$$

$$z' = x \cdot (\beta\sin\theta + \alpha\gamma(1 - \cos\theta)) + y \cdot (-\alpha\sin\theta + \beta\gamma(1 - \cos\theta)) + z \cdot (\cos\theta + \gamma(1 - \cos\theta)) \quad (\text{A24})$$

Für die Umrechnung der karthesischen Koordinaten in Polarkoordinaten und umgekehrt gelten nach *Bronstein und Semendjajew (1987)* folgende Beziehungen:

$$\lambda = \arctan \frac{y}{x} \quad (\text{A25})$$

$$\varphi = \arctan \frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{z} \quad (\text{A26})$$

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \quad (\text{A27})$$

$$x = r \cdot \cos\lambda \cdot \sin\varphi \quad (\text{A28})$$

$$y = r \cdot \sin\lambda \cdot \sin\varphi \quad (\text{A29})$$

$$z = r \cdot \cos\varphi \quad (\text{A30})$$

Als Beispiel soll hier die Transformation der Koordinaten eines Punktes aus dem x,y,z -System in das durch Drehung um die y -Achse mit dem Winkel θ entstandene x', y', z' -System beschrieben werden.

Für x'_1 gilt

$$x'_1 = (x_1 - z_1 \cdot \tan\theta) \cdot \cos\theta = x_1 \cdot \cos\theta - z_1 \cdot \sin\theta \quad , \quad (\text{A31})$$

bzw. mit (A28) in Polarkoordinaten ausgedrückt:

$$x'_1 = r_1 \cdot \cos\lambda_1 \cdot \sin\varphi_1 \cdot \cos\theta - r_1 \cdot \cos\varphi_1 \cdot \sin\theta \quad (\text{A32})$$

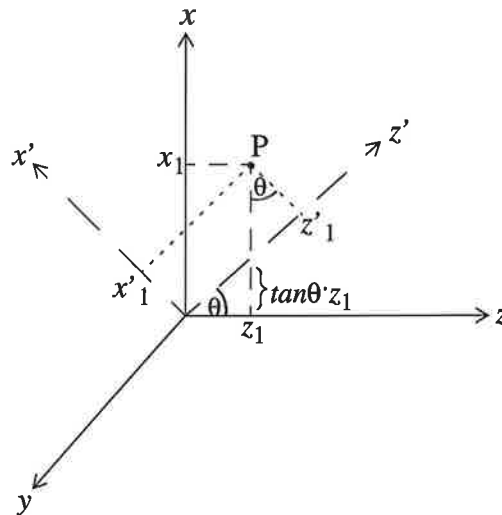


Abb. A2: Drehung des Koordinatensystems (x,y,z) um die y -Achse um den Winkel θ

Analog ergibt sich für z'_1

$$\begin{aligned} z'_1 - \frac{z_1}{\cos\theta} &= (x_1 - z_1 \cdot \tan\theta) \cdot \sin\theta \\ &= z_1 \cdot \cos\theta + x_1 \cdot \sin\theta \\ &= r_1 \cdot \cos\lambda_1 \cdot \sin\varphi_1 \cdot \sin\theta + r_1 \cdot \cos\varphi_1 \cdot \cos\theta \end{aligned} \quad (\text{A33})$$

und für y'_1

$$y'_1 = y_1 = r_1 \cdot \sin\varphi_1 \cdot \sin\lambda_1 \quad . \quad (\text{A34})$$

Damit folgt für die Polarkoordinaten λ' und φ' des rotierten Systems mit (A25) und (A26)

$$\lambda'_1 = \arctan \frac{\sin \varphi_1 \cdot \sin \lambda_1}{\cos \lambda_1 \cdot \sin \varphi_1 \cdot \cos \theta - \cos \varphi_1 \cdot \sin \theta} \quad , \quad (\text{A35})$$

$$\varphi'_1 = \arctan \frac{\sqrt{(\cos \lambda_1 \cdot \sin \varphi_1 \cdot \cos \theta - \cos \varphi_1 \cdot \sin \theta)^2 + (\sin \varphi_1 \cdot \sin \lambda_1)^2}}{\cos \lambda_1 \cdot \sin \varphi_1 \cdot \sin \theta - \cos \varphi_1 \cdot \cos \theta} \quad . \quad (\text{A36})$$

Anhang 2: Spurenstoffe des Gasphasenchemiemechanismus

Anorganische Verbindungen:

O ₃	Ozon *
SO ₂	Schwefeldioxid
NO ₂	Stickstoffdioxid
NO	Stickstoffmonoxid
CO	Kohlenmonoxid
CO ₂	Kohlendioxid
HONO	Salpetrige Säure *
NO ₃	Stickstofftrioxid *
N ₂ O ₅	Distickstoffpentoxid *
HNO ₄	Peroxysalpetersäure *
HNO ₃	Salpetersäure
NH ₃	Ammoniak
H ₂ O ₂	Wasserstoffperoxid
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure

kurzlebige anorganische Komponenten:

O(³ P)	atomarer Sauerstoff im Grundzustand
O(¹ D)	atomarer Sauerstoff im angeregten Zustand
OH	Hydroxylradikal
HO ₂	Hydroperoxyradikal

Komponenten mit konstanten Konzentrationen:

O ₂	Sauerstoff
N ₂	Stickstoff
H ₂ O	Wasser (wird vom meteorologische Treibermodell bestimmt)

Organische Verbindungen:

Alkane:

CH ₄	Methan
ETH	Ethan
HC ₃	Alkane mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen
HC ₅	Alkane mit 6 bis 8 Kohlenstoffatomen
HC ₈	höhere Alkane

Alkene:

OL ₂	Ethen
OLT	Alkene mit endständiger Doppelbindung
OLI	Alkene mit interner Doppelbindung
ISO	Isopren

Aromaten:

TOL	Toluol
XYL	Xylol
CSL	Cresol

Carbonylverbindungen:

HCHO	Formaldehyd *
ALD	Acetaldehyd
KET	Ketone
GLY	Glyoxal
MGLY	Methylglyoxal
DCB	ungesättigte Dicarbonyl

organische Stickstoffverbindungen:

PAN	Peroxyacetylnitrat *
TPAN	$H(CO)CH = CHCO_3NO_2$
ONIT	organische Nitratverbindungen

organische Säuren:

ORA ₁	Ameisensäure
ORA ₂	Essigsäure

kurzlebige organische Verbindungen:

MO ₂	Methylperoxyradikal
ETHP	Ethylperoxyradikal
HC ₃ P	Peroxyradikale gebildet aus HC ₃
HC ₅ P	Peroxyradikale gebildet aus HC ₅
HC ₈ P	Peroxyradikale gebildet aus HC ₈
OL ₂ P	Peroxyradikale gebildet aus OL ₂
OLTP	Peroxyradikale gebildet aus OLT
OLIP	Peroxyradikale gebildet aus OLI
TOLP	Peroxyradikale gebildet aus TOL
XYLP	Peroxyradikale gebildet aus XYL
ACO ₃	Acetylperoxyradikal *
TCO ₃	$H(CO)CH = CHCO_3$
KETP	Peroxyradikale gebildet aus KET
OLN	Reaktionsprodukte aus NO ₃ und Alkenen
XNO ₂	weitere organische Nitrate
XO ₂	weitere NO - NO ₂ Umwandlungsprodukte

* : Diese Spurenstoffe werden zur Bestimmung des variablen Zeitschrittes herangezogen

Anhang 3: Nadel- und Laubwaldbedeckungsdichte in Europa

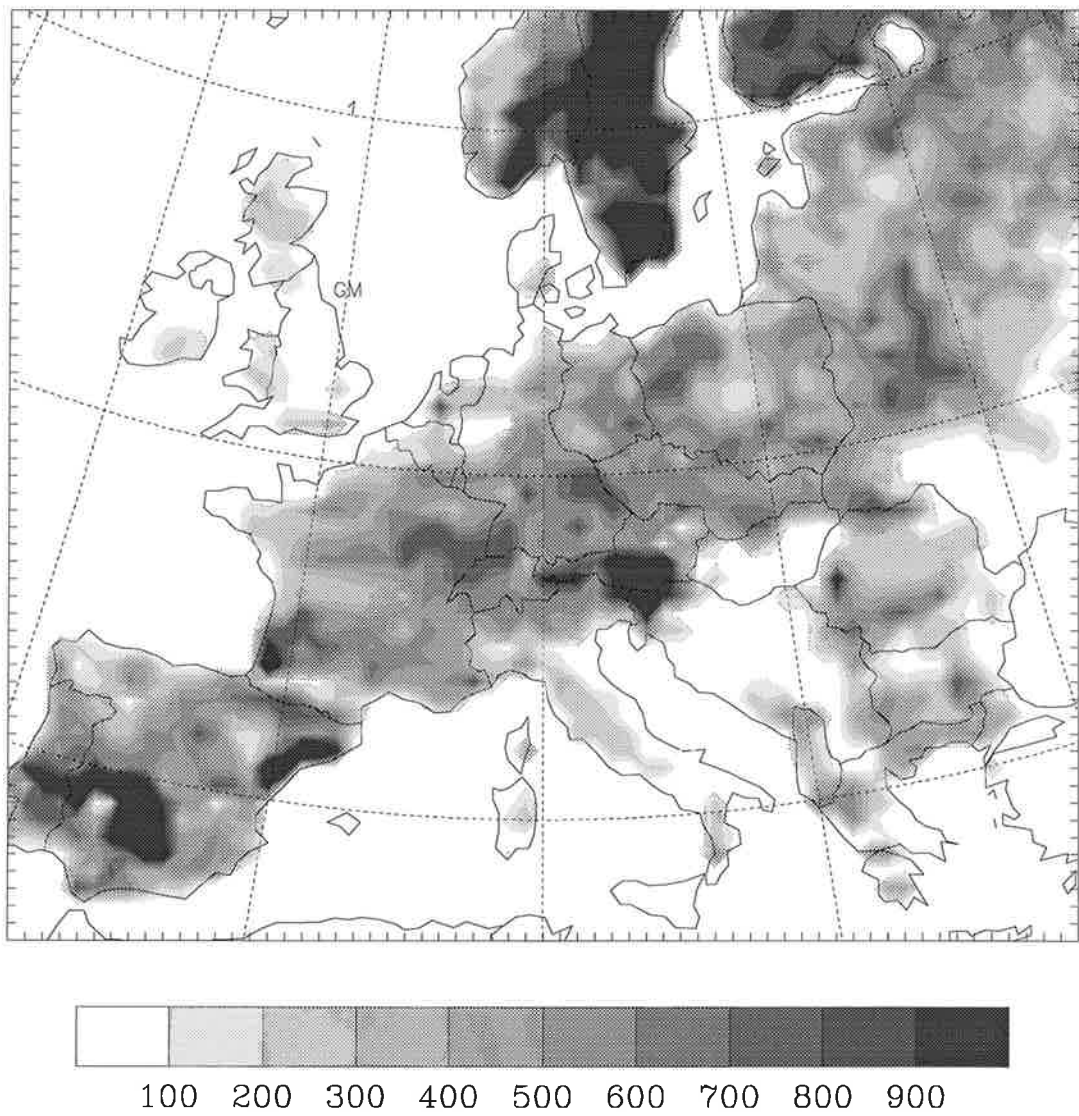


Abb. A3: Auf das HIRHAM-CTM-Gitter transformierte Nadelwaldfläche in km²

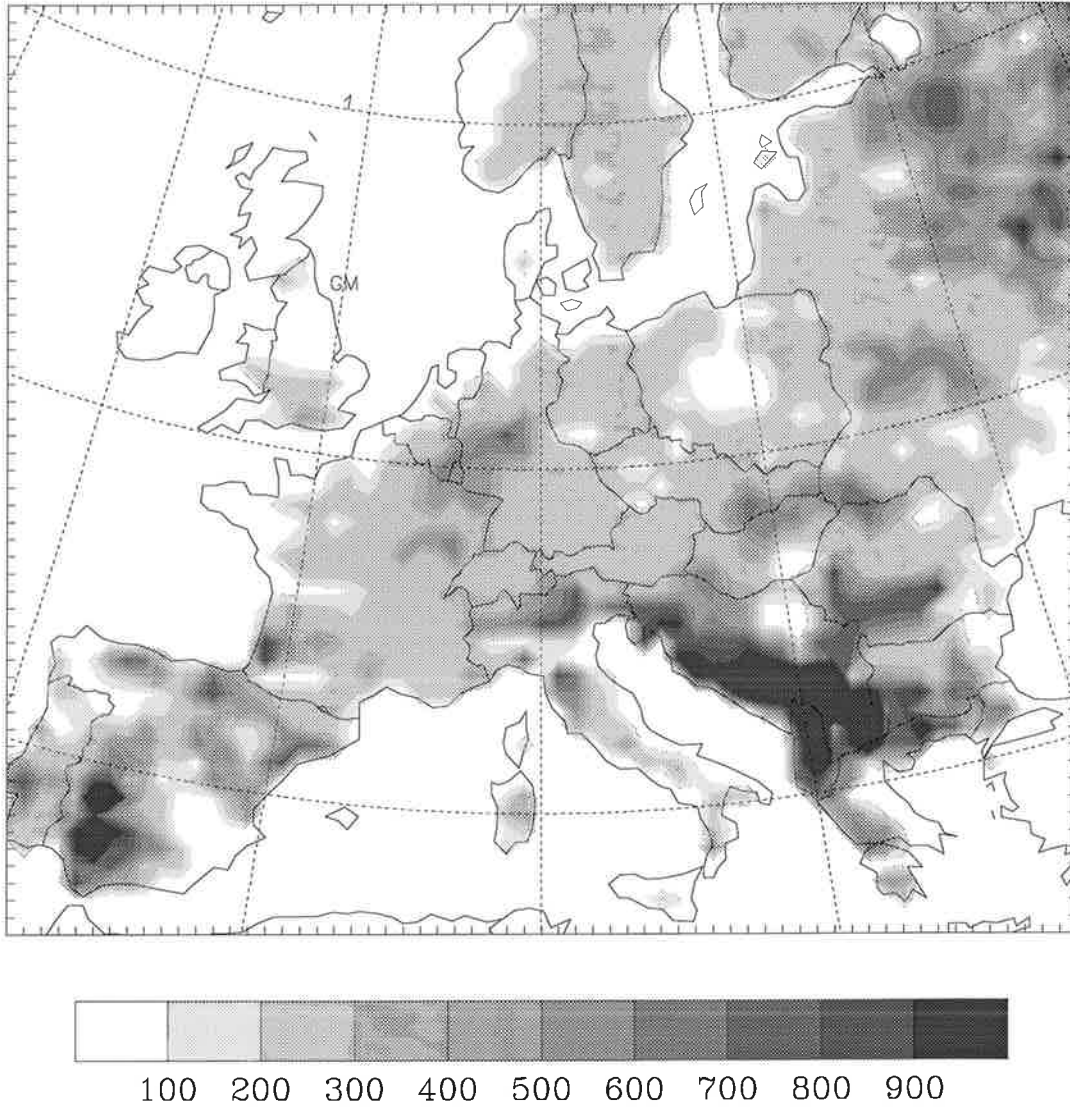


Abb. A4: Auf das HIRHAM-CTM-Gitter transformierte Laubwaldfläche in km²

7. Literatur

- Akima, H. (1984):** On Estimating partial Derivatives for bivariate Interpolation on scattered Data, Rocky Mountain J. of Math. 14, 41.
- Altshuller, A.P. (1983):** Review: Natural Volatile Organic Substances and their Effect on Air Quality in the United States, Atmos. Environ. 17, 2131.
- Anthes, R.A., E.-Y. Hsie, Y.H. Kuo (1987):** Description of the Penn State / NCAR mesoscale Model Version4 (MM4), NCAR/TN-282+STR, Boulder, Colorado.
- Arakawa, A., V.R. Lamb (1977):** Computational design of the basic dynamical processes of the UCLA general circulation model, Meth. Comput. Phys. 17, Academic Press, S. 174.
- Atkinson, R., A.C. Lloyd, L.Winges (1982):** An updated chemical mechanism for hydrocarbon/NO_x/SO₂ photooxidations suitable for inclusion in atmospheric simulation models, Atmos. Environ. 16, 1341.
- Atkinson, R., D.L. Blauch, R.A. Cox, R.F. Hampson Jr., J.A. Kerr, J. Troe (1989):** Evaluated Kinetic Photochemical Data for Atmospheric Chemistry: Supplement III, J. Phys. Chem. Ref. Data 18, 881.
- Atkinson, R. (1990):** Gas phase tropospheric chemistry of organic compounds: A review, Atmos. Environ. 24, 1.
- Bodenstein, M. (1913):** Eine Theorie der photochemischen Reaktionsgeschwindigkeiten, Z. Phys. Chem. 85, 329.
- Bronstein, I.N., K.A. Semendjajew (1987):** Taschenbuch der Mathematik, Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt am Main.
- Chang, J.S., R.A. Brost, I.S.A. Isaksen, S. Madronich, P. Middleton, W.R. Stockwell, C.J. Walcek (1987):** A three-dimensional Eulerian acid deposition model: physical concepts and formulation, J. Geophys. Res. 92, 14681.
- Deutsches Klimarechenzentrum (DKRZ), Modellbetreuungsgruppe (1992):** ECHAM3 - Atmospheric General Circulation Model, DKRZ-Technical Report 6, Hamburg.
- DeMore, W.B., S.P. Sander, D.M. Golden, R.F.Hampson, M.J. Kurylo, C.J. Howard, A.R. Ravishankara, C.E. Kolb, M.J. Molina (1992):** Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling, Evaluation Number 10, JPL Publication 92-20, Jet Propulsion Laboratory, California.

- Dennis, R.L., J.N. McHenry, W.R. Barchet, F.S. Binkowski, D.W. Byun (1993):** Correcting RADM's Sulfate Underprediction: Discovery and Correction of Model Errors and Testing the Corrections through Comparison against Field Data, *Atmos. Environ.* 27, 975.
- Gear, C.W. (1971):** The automatic integration of ordinary differential equations, *Commun. ACM* 14, 176.
- Guenther, A.B., R.K. Monson, R. Fall (1991):** Isoprene and Monoterpene Emission Rate Variability: Observations with Eucalyptus and Emission Rate Algorithm Development, *J. Geophys. Res.* 96, 10799.
- Guenther, A.B., P.R. Zimmerman, P.C. Harley, R.K. Monson, R. Fall (1993):** Isoprene and Monoterpene Emission Rate Variability: Model Evaluations and Sensitivity Analysis, *J. Geophys. Res.* 98, 12609.
- Hake, G. (1982):** Kartographie I, DeGruyter, Sammlung Göschen, Berlin, New York.
- Hanson, D.R., A.R. Rvishankara (1991):** The Reaction Probabilities of ClONO₂ and N₂O₅ on 40 to 75 % Sulfuric Acid Solutions, *J. Geophys. Res.* 96, 17307.
- Hass, H. (1991):** Description of the EURAD Chemistry-Transport-Model Version 2 (CTM2), *Mitteilungen aus dem Institut für Geophysik und Meteorologie der Universität zu Köln*, Heft 83.
- Hass, H., A. Ebel, H. Feldmann, H.J. Jakobs, M. Memmesheimer (1993):** Evaluation studies with a regional chemical transport model (EURAD) using air quality data from the EMEP monitoring network, *Atmos. Environ.* 27, 867.
- Isaksen, I.S.A. (1988):** Is the Oxidizing Capacity of the Atmosphere Changing? Dahlem Workshop Report: The Changing Atmosphere, Editors: F.S. Rowland and I.S.A. Isaksen, John Wiley & Sons, S. 141.
- Källberg, P. (1990):** The HIRLAM Forecast Model Level 1 Documentation Manual, SMHI, S-60176 Norrköping, Sweden.
- Karamchandani, P., A. Venkatram (1992):** The Role of non-precipitating Clouds in producing ambient Sulfate during Summer: Results from Simulations with the Acid Deposition and Oxidant Model (ADOM), *Atmos. Environ.* 26, 1041.
- Lippert, E. (1992):** Biogene Emissionen: Einbindung natürlicher VOC's in das EURAD-Emissionsmodell, Diplomarbeit am Institut für Geophysik und Meteorologie der Universität zu Köln.
- Lübker, B., S. de Tilly (1989):** The OECD-Map Emission Inventory for SO₂, NO_x

- and VOC in Western Europe, *Atm. Environ.* 23, 3.
- Lübker, B., W. Schöpp (1989):** A Model to calculate Natural VOC Emissions from Forest in Europe, IIASA Working Paper WP-89-082, Laxenburg, Österreich.
- Madronich, S. (1987):** Photodissociation in the atmosphere. I: Actinic flux and the effect on ground reflections and clouds, *J. Geophys. Res.* 92, 9740.
- Madronich, S., J.G. Calvert (1989):** The NCAR Master Mechanism of the Gas Phase Chemistry Version 2.0, NCAR/TN-333+STR.
- McRae, G.J., W.R. Goodin, J.H. Seinfeld (1982):** Numerical solution of the atmospheric diffusion equation for chemically reacting flows, *J. Comput. Phys.* 45, 1.
- Memmesheimer, M., J. Tippke, A. Ebel, H. Hass, H.J. Jakobs, M. Laube (1991):** On the use of EMEP emission inventories for European scale air pollution modeling with the EURAD model, EMEP Workshop on Photooxidant Modelling for long-range Transport in Relation to Abatement Strategies, Berlin, FRG, 16.-19. April 1991, S. 307.
- Mölders, N. (1993):** Wolkenparametrisierung für ein Chemie-Transport-Modell, Mitteilungen aus dem Institut für Geophysik und Meteorologie der Universität zu Köln, Heft 88.
- Mölders, N., H. Hass, H.J. Jakobs, M. Laube, A. Ebel (1994):** Some Effects of Different Cloud Parameterizations in a Mesoscale Model and a Chemistry Transport Model, *J. Appl. Meteor.* 33, 527.
- Mozurkewich, M., J.G. Calvert (1988):** Reaction Probability of N_2O_5 on aqueous Aerosols, *J. Geophys. Res.* 93, 15889.
- Platt, U.F., A.M. Winer, H.W. Biermann, R. Atkinson, J.N. Pitts, Jr. (1984):** Measurements of Nitrate Radical Concentration in Continental Air, *Environ. Sci. Technol.* 18, 365.
- Schaug, J., U. Pedersen, J.E. Skjelmoen, I. Kvalvågnes (1993):** Data Report 1991, Part 2: Monthly and seasonal summaries, EMEP/CCC-Report 5/93, NILU, Lillestrøm.
- Schwartz, S.E. (1986):** Mass-Transport Considerations pertinent to aqueous Phase Reactions on Gases in liquid-water Clouds, NATO ASI Series: Chemistry of Multiphase Atmospheric Systems, Editor: W. Jaeschke, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, S. 415.
- Sillman, S., J.A. Logan, S.C. Wolfsy (1990):** The Sensitivity of Ozone to Nitrogen

- Oxides and Hydrocarbons in Regional Ozone Episodes, *J. Geophys. Res.* 95, 1837.
- Simpson, D. (1993):** Photochemical Model Calculations over Europe for two extended Summer Periods: 1985 and 1989. Model Results and Comparison with Observations, *Atm. Environ.* 27, 921.
- Stockwell, W.R., P. Middleton, J.S. Chang, X. Tang (1990):** The second generation regional acid deposition model: Chemical mechanism for regional air quality modelling, *J. Geophys. Res.* 95, 16343.
- Sundquist, H. (1978):** A parameterization scheme for non-convective condensation including prediction of cloud water content, *Quart. J. Meteor. Soc.* 104, 677.
- Sundquist, H., E. Berge, J.E. Kristjansson (1989):** Condensation and cloud parameterization studies with a mesoscale numerical weather prediction model, *Mon. Wea. Rev.* 117, 1641.
- Tiedtke, M. (1989):** A comprehensive mass flux scheme for cumulus parameterization in large-scale models, *Mon. Wea. Rev.* 117, 1779.
- Tuovinen, J.P., K. Barrett, H. Styve (1994):** Transboundary acidifying Pollution in Europe: Calculated Fields and Budgets 1985-93, EMEP/MSC-W Report 1/94.
- Umweltbundesamt (1992):** Daten zur Umwelt 1990/91, Erich Schmidt Verlag GmbH & Co, Berlin.
- Valdez, M.P., R.C. Bales, D.A. Stanley, G.A. Dawson (1987):** Gaseous Deposition to Snow, 1. Experimental Study of SO₂ and NO₂ Deposition, *J. Geophys. Res.* 92, 9779.
- Waalkes, O. (1993):** Mr. Sexy and Mr. Cool, Otto's Ottifanten, Band 6, Semmel Verlag, Germany.
- Walcek, C.J., G.R. Taylor (1986):** A theoretical method for computing vertical distribution of acidity and sulfate production within cumulus clouds, *J. Atmos. Sci.* 43, 339.
- Warner, J. (1970):** On the steady state one-dimensional models of cumulus convection, *J. Atmos. Sci.* 27, 1035.
- Whitten, G.Z., H. Hogo, J.P. Killus (1980):** The carbon-bond mechanism: A condensed kinetic mechanism for photochemical smog, *Environ. Sci. Technol.* 14, 690.
- Zlatev, Z., J. Christensen, A. Eliassen (1993):** Studying high Ozon Concentrations by the Danish Eulerian Model, *Atm. Environ.* 27, 845.



Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Klaus Hasselmann, der es mir ermöglicht hat, am Max-Planck-Institut für Meteorologie diese Arbeit anzufertigen. Herrn Dr. Hans Graf danke ich für die Betreuung, Unterstützung und den Freiraum bei der Erstellung der Arbeit. Auch meinen "Mitbewohnerinnen" und "Mitbewohnern" im Schlump, Obergeschoß möchte ich hier für deren Hilfsbereitschaft und freundschaftliche Unterstützung danken.

Ferner sei der EURAD-Gruppe in Köln, insbesondere Dr. Heinz Hass und Dr. Michael Memmesheimer für die Bereitstellung des EURAD-Modells und von Emissionsdatensätzen gedankt. Der HIRHAM-Gruppe am MPI verdanke ich die Verfügbarkeit der meteorologischen Datensätze. Für die Übermittlung von Spurenstoff-Meßreihen möchte ich mich beim NILU (Norsk Institutt for Luftforskning) und beim Umweltbundesamt bedanken.



(Waalkes, 1993)