

**BERICHTE AUS DEM
ZENTRUM FÜR MEERES- UND KLIMAFORSCHUNG**

Reihe A: Meteorologie



Nr. 38

Elke Magda Inge Meyer

**Die Bedeutung atmosphärischer Prozesse für den
Stickstoffeintrag in Küstengewässer**

Berichte aus dem Zentrum für Meeres- und Klimaforschung
Reihe A: Meteorologie

Nr. 38

Elke Magda Inge Meyer

**Die Bedeutung atmosphärischer Prozesse für den
Stickstoffeintrag in Küstengewässer**

Meteorologisches Institut
Hamburg 2006

Die "**Berichte aus dem Zentrum für Meeres- und Klimaforschung**" erscheinen in 6 Reihen mit folgendem Inhalt:

Reihe A:	Meteorologie
Reihe B:	Ozeanographie
Reihe C:	Geophysik
Reihe D:	Biogeochemie und Meereschemie
Reihe E:	Hydrobiologie und Fischereiwissenschaft
Reihe Z:	Interdisziplinäre Zentrumsberichte

Alle Beiträge sind unredigiert und geben allein die Meinung des Verfassers wieder. Sie sollen in erster Linie dem sich jeweiligen Thema befassenden Personenkreis als Arbeitsunterlagen dienen und sind oft gleichzeitig Berichte für die Institutionen, die die betreffenden Arbeiten gefördert haben.

Der Volltext dieser Arbeit ist verfügbar unter:

http://www.zmaw.de/fileadmin/Bib/ZMK_A.html

Diese Arbeit wurde am 10. Februar 2006 vom Department für Geowissenschaften der Universität Hamburg als Dissertation angenommen.

- 1. Gutachter: Prof. Dr. K. Heinke Schlünzen**
- 2. Gutachter: Prof. Dr. Hartmut Graßl**

Prof. Dr. Kay-Christian Emeis
(Leiter des Departments für Geowissenschaften)

ISSN 0947-7128

Zentrum für Meeres- und Klimaforschung der Universität Hamburg
Bundesstr. 53 – 20146 Hamburg

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	I
Abstract	II
1 Einleitung	1
2 Das Modellsystem	7
2.1 METRAS	9
2.2 MECTM	10
2.2.1 MECTM Gasphase	10
2.2.2 MECTM mit einfachen Aerosolen	11
2.2.3 Bildung von Aerosolen verschiedener Größe und Zusammensetzung	12
2.3 Gebiet und Initialisierung	17
3 Bewertung der Modellergebnisse für verschieden komplexe chemische Mechanismen	20
3.1 Vergleich der Modelldaten mit Messdaten der Stationen MPN und WAO .	21
3.2 Vergleich von Konzentrationen von Modelldaten mit den Messungen vom 'ETC/ACC-Netz'	33
3.3 Vergleich von Konzentrationen über Wasseroberflächen	37
3.4 Zusammenfassende Bewertung	41
4 Einträge in die südliche Nordsee	45
4.1 Räumliche und zeitliche Verteilung von Konzentrationen	45
4.2 Deposition	49
4.3 Sensitivität der Aerosolzusammensetzung auf die Seesalzemission	56
5 Einfluss von Emissionen	59
5.1 Konstruktion der Emissionsszenarien	59
5.2 Änderung der HNO_3 - und O_3 -Verteilung	61

5.3	Vergleich Szenarien mit Referenzlauf für Stationen	67
5.4	Einfluss von Emissionsänderungen auf die Deposition	71
6	Schlussbetrachtung	76
	Danksagung	79
A	Stoffnamen und Reaktionssysteme	81
A.1	Liste der chemischen Stoffe	81
A.2	Reaktionsmechanismus RADM2 in MECTM	84
A.3	Emittierte Stoffe	92
A.4	Photolytische Reaktionen in STAR	93
B	Gleichungen zur Aerosolbildung	95
C	Modelldaten im Vergleich zu Messungen	97
C.1	Ausgewählte Messstationen aus dem ETC/ACC-Netz	97
C.2	Statistik von Messungen und Modelldaten der Modellsysteme für Stationen	100
D	Emissionsdaten für Deutschland	103
D.1	Emissionsdaten 1990 – 2000	103
D.2	Emissionsdaten 1990 – 2003	105
D.3	Emissionsdaten 1970 – 1994	107
E	Symbolverzeichnis	108
F	Abkürzungsverzeichnis	110
	Abbildungsverzeichnis	111
	Tabellenverzeichnis	113
	Literaturverzeichnis	114

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird der Einfluss von atmosphärischen Prozessen auf den Eintrag von Stickstoffverbindungen in die südliche Nordsee untersucht. Zur Simulation von marinen und sekundären Aerosolen wurde das dreidimensionale Chemietransportmodell MECTM (Modellsystem 'Gas') um ein einfaches Aerosolmodell (Modellsystem 'Gas + einf. Aero') sowie um das sektionale Aerosolmodell SEMA erweitert (Modellsystem 'Gas + SEMA'). Berechnet werden die Ionen NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NH_4^+ , Na^+ , H^+ sowie 60 Gasphasenkonzentrationen (unter anderem HNO_3 , NO , NO_2 , O_3 , SO_2). Mit den drei Modellsystemen 'Gas', 'Gas + einf. Aero' und 'Gas + SEMA' wurden Simulationen zum Einfluss der Aerosolbildung auf Konzentrations- und Depositionsfelder für den Zeitraum vom 16.06. bis 20.06.1998 durchgeführt. Die Ergebnisse der drei Modellsysteme wurden mit Konzentrationsmessungen von Messkampagnen des EU-Projektes ANICE aus dem Jahr 1998 und aus dem Jahr 1999 und Messergebnissen des ETC/ACC-Netzes verglichen.

Die gemessenen Konzentrationen von NH_3 , NO_3^- und NH_4^+ werden im Mittel von den Modellsystemen gut getroffen. Die von den Modellsystemen simulierten HNO_3 -Konzentrationen werden im Mittel zu hoch simuliert, wobei die Ergebnisse des Modellsystems 'Gas + SEMA' die geringsten Abweichungen aufweisen. Im Vergleich zu den Konzentrationsmessungen des ETC/ACC-Netzes und den Konzentrationen der Modellsysteme zeigt sich, dass die O_3 -Konzentrationen am Anfang zu niedrig und zum Ende des Simulationszeitraumes hin vom Modellsystem zu hoch simuliert wurden. Die NO , NO_2 , NH_3 und SO_2 -Konzentrationen wurden bis auf wenige Ausnahmen innerhalb der zugestandenen Abweichungen simuliert.

Mit den Modellsystemen 'Gas' und 'Gas + einf. Aero' wurden Stickstoffdepositionen von maximal $3,3 \text{ mg m}^{-2} \text{ Tag}^{-1}$ berechnet, während mit dem Modellsystem 'Gas + SEMA' Stickstoffdepositionen von $12,8 \text{ mg m}^{-2} \text{ Tag}^{-1}$ berechnet werden. Untersuchungen zur Sensitivität der Deposition belegen, dass die Sedimentationsgeschwindigkeit ein wichtiger Faktor für die Einträge von Stickstoff in Küstengewässer ist.

Emissionsszenarien mit Änderungen in den NO_x - und $NMVOC$ -Emissionen wurden mit dem Modellsystem 'Gas + einf. Aero' gerechnet. Die Emissionsszenarien zeigen, dass sich durch die Änderung der Anteile an NO_x - und $NMVOC$ -Emissionen die O_3 -Konzentrationen erheblich ändern. Die Stickstoffkonzentrationen und -depositionen haben sich räumlich und zeitlich unterschiedlich zum Referenzlauf entwickelt. Die Sensitivitätsstudien zeigten, dass die Änderung der NO_x - und $NMVOC$ -Emissionen eine nichtlineare Änderung der O_3 -Konzentrationen und HNO_3 -Konzentrationen zur Folge hat.

Abstract

The influence of atmospheric processes on deposition of inorganic nitrogen into the southern North Sea was investigated. The three dimensional mesoscale chemistry transport model MECTM (model system: 'Gas') was extended by a simple aerosol scheme (model system: 'Gas + einf. Aero') and by the sectional aerosol model SEMA (model system: 'Gas + SEMA'). The calculated aerosol ions are NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NH_4^+ , Na^+ , H^+ . For the gas phase chemistry, 60 species (e.g. HNO_3 , NO , NO_2 , O_3 , SO_2) are used. Calculations with the three model systems for concentration and for deposition of species were performed for the period of June 16-20, 1998. The results of all model systems were compared with measurements of the campaign of the EU-project ANICE and measurements from the ETC/ACC-network.

The mean concentrations from the model systems agree well with observations for the species NH_3 , NO_3^- and NH_4^+ . The concentrations calculated by all model systems for HNO_3 were too high, but the model system 'Gas + SEMA' yielded the smallest deviation. The results of all model systems were compared with measurements of the ETC/ACC-network. In the beginning of the simulated period the modelled concentrations of O_3 were too low and at the end too high. The simulated concentrations of NO , NO_2 , NH_3 , and SO_2 were within the allowed deviations. With the model systems 'Gas' and 'Gas + einf. Aero' maximum nitrogen depositions of $3.3 \text{ mg m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ were calculated whereas the model system 'Gas + SEMA' calculated a deposition of up to $12.8 \text{ mg m}^{-2} \text{ day}^{-1}$. Investigating the influences on the input of nitrogen in coastal waters led to the conclusion that the sedimentation velocity is a key factor for the amount of deposition.

Scenarios of changing emissions of NO_x and $NMVOC$ were calculated with the model system 'Gas + einf. Aero'. The scenarios showed that changing the fraction of emission of NO_x and $NMVOC$ considerably influenced the concentration of O_3 . The spatial and temporal patterns of the concentrations of O_3 and HNO_3 and the deposition of nitrogen differ from the reference case. The scenarios show a nonlinear effect of changes in NO_x and $NMVOC$ emissions on the concentration of O_3 and HNO_3 .

1. Einleitung

Ozeane bedecken etwa 71 % der Erdoberfläche und sind damit eine wichtige Komponente im Klimasystem der Erde. Die angrenzende Küstenregion ist Lebensraum für Menschen, Flora und Fauna. Aus ökologischer, wirtschaftlicher, sozialer und kultureller Sicht sind die Küstenregionen sehr bedeutsam für unsere Gesellschaft. Gegenwärtig und zukünftig müssen verschiedene Interessen berücksichtigt und widerstreitende Interessen harmonisiert werden. Auf der einen Seite gibt es beispielsweise wirtschaftliche Interessen, die durch den Ausbau der Infrastruktur (Häfen, Windparks) und durch verstärkte Wirtschaftsaktivitäten befriedigt werden. Auf der anderen Seite gibt es den Bedarf an Wohnraum, Naherholungsgebieten und Naturschutzgebieten.

Zur Zeit leben mehr als 50 % der Bevölkerung der Erde im Nahbereich von Küsten. Zwanzig von dreißig Mega-Städte mit mehr als 7 Millionen Einwohnern liegen direkt an der Küste (Department of Economic and Social Affairs, 2004). Studien zur Erdbevölkerungsentwicklung prognostizieren ein Anwachsen der Bevölkerung von 6,3 Milliarden im Jahr 2002 auf ca. 8,9 Milliarden im Jahr 2050. Besonders hohe Wachstumsraten werden für die Küstenregionen Asiens und Afrikas vorhergesagt (Department of Economic and Social Affairs, 2004). Durch das Anwachsen der Bevölkerung in den Küstengebieten und die damit verbundenen höheren Verkehrsaufkommen werden die Immissionen von gebundenen Stickstoffen und von Ozon erhöht. Galloway et al. (1994) schätzten den Einfluss der vermehrten Weltbevölkerung auf die globale Deposition von oxidiertem Stickstoff ab. Die Erhöhung der Deposition trat besonders in den Entwicklungs- und Schwellenländern auf. In einigen Gebieten, z. B. in Südostasien, erhöhten sich die oxidierten Stickstoffeinträge in die Atmosphäre für 2020 um das 3- bis 4-fache gegenüber dem Referenzjahr 1980. Der Fokus der vorliegende Arbeit ist auf Nordwesteuropa gerichtet, wo zukünftig eher mit abnehmenden Emissionen zu rechnen ist.

Aktuelle Studien belegen, dass sich die Verteilung von Stickoxiden [NO_x = Stickstoffdioxid (NO_2) + Stickstoffmonoxid (NO)] und diversen anderen Stoffen, z. B. Blei in der

Atmosphäre, in den letzten Jahren verändert hat (Schulz et al., 1999; de Leeuw et al., 2003a,b; von Salzen et al., 1997; Schlünzen, 1994; Schlünzen und Krell, 1994; Schlünzen und Niemeier, 1995). Über Europa und in einigen Gebieten an der Ostküste der Vereinigten Staaten von Amerika haben die NO_2 -Konzentrationen in den letzten Jahren abgenommen. An der Ostküste Chinas sind die Konzentrationen auf Grund eines größeren Energiebedarfs für die Produktion von Wirtschaftsgütern gestiegen (Richter et al., 2005).

Mit einem Netz von Messstationen am Boden und von auf Satelliten installierten Messinstrumenten werden die Konzentrationen von Stoffen in der Atmosphäre gemessen. Messinstrumente auf Satelliten erfassen säulenweise und vertikal integrierte Konzentrationen von Stoffen. Je nach Auflösungsvermögen der Instrumente können in wenigen Tagen Daten über die Zusammensetzung der Atmosphäre über der gesamten Erdoberfläche gesammelt werden. Auf diese Weise können Emissionen von Punktquellen (z. B. Städte oder Waldbrände) aber auch Schiffsrouten identifiziert werden (Beirle et al., 2004). Im Hinblick auf den wachsenden, globalen Handel und die zunehmende Mobilität werden die globalen Emissionen von Stickoxiden weiter steigen (Schultz et al., 2004; Eyring et al., 2005a).

Große Flüsse erweitern das Einzugsgebiet von Stoffen, die in die Küstengewässer eingetragen werden um ein Vielfaches. Zum Beispiel leben, arbeiten und emittieren im Einzugsgebiet der Nordsee ungefähr 184 Millionen Menschen auf einer Fläche von 850.000 km^2 (OSPAR Commission, 2000). Mit Rotterdam und Hamburg liegen zwei der weltgrößten Häfen an der Nordseeküste (Angaben für 2004; <http://www.destatis.de>). Die Nordsee ist das von Schiffen am häufigsten befahrene Nebenmeer.

Anthropogene Stoffeinträge in die Nordsee erfolgen durch Flüsse, direkte Einträge und Verklappung sowie durch Einträge aus der Atmosphäre. Einträge aus Flüssen beeinflussen die Küstenregionen direkt im Mündungsbereich von 30 - 70 km (Klein und van Buuren, 1992). Beddig et al. (1997) schätzten mit Hilfe von Messungen und numerischen Modellen, dass der atmosphärische Anteil des Eintrags von Stickstoff in die Deutsche Bucht 30 % beträgt und durch Flüsse 70 % eingetragen werden.

Erhöhte Nährstoffeinträge in Gewässer haben zur Folge, dass die dadurch bedingte Eutrophierung zu Algenblüten und Sauerstoffverarmung führen können. Mit zusätzlichen Einträgen von Stickstoff und Phosphat können Eutrophierungsprozesse ausgelöst werden (Brockmann et al., 2003). Dieses gilt besonders für Küstengebiete, die einen hohen Nährstoffeintrag durch Flüsse erhalten, aber auch in entlegenen Gebieten mit hoher Depositi-

on aus der Atmosphäre können Eutrophierungsprozesse ausgelöst werden. Eutrophierung fördert das Wachstum von bestimmten Phytoplanktonarten¹. Damit ändert sich das Nahrungsangebot der Lebewesen in den Küstengewässern. Dieses führt wiederum zu einer Artenverschiebung. Als Folge dieser Prozesse ändert sich das Ökosystem der Küstengewässer (van Beusekom et al., 2003).

Die chemische Zusammensetzung der Atmosphäre ändert sich durch Emissionen, durch den Transport von Stoffen, durch chemische Umwandlungen und durch die Deposition von Gasen und Aerosolen. Um diese physikalischen und chemischen Prozesse in der Atmosphäre besser verstehen zu können, werden komplexe Modellsysteme mit physikalischen und chemischen Gleichungen entwickelt und miteinander gekoppelt. Mit Modellen kann die räumliche und zeitliche Verteilung der anthropogenen Stoffverteilung für alle Skalenbereiche beschrieben werden. Modellsimulationen können für die Vergangenheit, die Gegenwart und als Prognosen für die Zukunft gemacht werden. Sie können auch als Werkzeug zur Einschätzung der Wirksamkeit von Emissionsminderungsmaßnahmen benutzt werden.

Advektion, turbulente und molekulare Diffusion, trockene, feuchte sowie nasse Deposition, Sedimentation, Impaktion und chemische Umsetzungen sind Prozesse, die modelliert werden. Die Advektion ist für den Transport von Wärme, von Impuls und von chemischen Stoffen relevant und abhängig von den drei Windkomponenten u , v , w und damit den Gradienten des Luftdrucks. Die Diffusion ist abhängig von der Änderung der horizontalen und vertikalen Temperaturverteilung in der Atmosphäre. Untersuchungen zu aufsteigenden Luftströmungen und deren Beziehung beim großräumigen Transport von Spurenstoffen zeigen, dass Spurenstoffe innerhalb von wenigen Tagen über weite Strecken, z. B. über den Atlantik, transportiert werden (Stohl et al., 2003; Huntrieser et al., 2005) und somit auch in abgelegenen Gebiete die Zusammensetzung von Konzentrationen einzelner Stoffe beeinflussen können. Durch nasse und trockene Deposition werden gasförmige Stoffe und Aerosole aus der Atmosphäre entfernt. Im Mittel werden rund 80 – 90 % der Aerosole durch die nasse Deposition aus der Atmosphäre entfernt bzw. 10 – 20 % (Schwankungsbereich 10 – 90%) durch trockene Deposition (Erisman et al., 1998). In kurzen Zeiträumen variieren die Anteile von trockener und nasser Deposition von 0 bis 100 %. In der Nähe von Emissionsquellen steigt der Anteil der trockenen Deposition an (pers. Mitteilung, Schlünzen, 2004).

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der Einschätzung der Relevanz von atmosphäri-

¹Phytoplankton: Gesamtheit der im Wasser schwebenden pflanzlichen Organismen

schen Prozessen auf den Stickstoffeintrag in die südliche Nordsee.

Aerosole sind suspendierte Partikel, deren Masse und physikalische sowie chemische Eigenschaften sehr variabel in Raum und Zeit sind. Ein Aerosol wird durch seine chemische Zusammensetzung, Größenverteilung, Massenverteilung, Textur, Phasenzustand, optischen Eigenschaften sowie durch sein Mischungsverhältnis spezifiziert. Man unterscheidet primäre und sekundäre Aerosole. Primäre Aerosole entstehen durch physikalische Prozesse, wie z. B. Aufwirbelungen am Erdboden (Staub, Pollen), Brechung von Wellen und Zerplatzen von Bläschen an Wasseroberflächen (Seesalz) sowie den Ausstoß von Ruß aus Verbrennungsprozessen. Sekundäre Aerosole entstehen durch homogene Nukleation (Kondensation von Gasen) bzw. durch heterogene Nukleation (Kondensation von Gasen an einem vorhandenen Aerosol). Die Entstehung von sekundären Aerosolen ist abhängig von der Dampfdruckübersättigung und von der Anzahl und Größe der Oberfläche der vorhandenen Aerosole. Die heterogene Nukleation dominiert die sekundäre Aerosolbildung, da bei der homogenen Nukleation hohe Dampfdrücke erreicht werden müssen. Homogene Nukleationen zwischen verschiedenen Gasen, z. B. Schwefelsäure (H_2SO_4), Ammoniak (NH_3) und Wasserdampf erfolgen bei weit geringerem Dampfdruck als bei einem einzelnen Gas (Seinfeld und Pandis, 1997).

Die Zusammensetzung und Größe eines Aerosols ist auch abhängig von seiner Quelle. Innerhalb eines Aerosols finden eine Vielzahl von Reaktionen und Phasenübergängen statt. Diese Prozesse sind von der Temperatur, der Luftfeuchtigkeit, der Strahlung und von der turbulenten sowie molekularen Diffusion abhängig. Aerosole sind fortlaufend physikalischen und chemischen Prozessen ausgesetzt und stets im thermodynamischen Ungleichgewicht. Durch die Änderung der Zusammensetzung des Aerosols ändert sich auch seine Depositionsgeschwindigkeit und damit auch seine Lebensdauer sowie Ausbreitung in der Atmosphäre.

Aerosole wachsen durch die Aufnahme und Umformung von Gasmolekülen sowie durch Reaktion mit den Gasmolekülen. Die Kondensation beinhaltet den diffusiven Transport von Gasmolekülen zur Oberfläche und den Phasenwechsel beim Übergang in die Partikelphase. Sobald ein Gasmolekül an der Partikeloberfläche aufgenommen worden ist, treten sofort chemische und physikalische Wechselwirkungen mit den Substanzen im Aerosol auf. Mit dem Begriff Koagulation bezeichnet man das Wachstum von Aerosolen durch das Zusammenfließen oder Zusammenhaften zweier Partikel.

Die Größe eines Partikels wird durch den Durchmesser D_p angegeben, der dem kugelför-

migen Partikeldurchmesser gleichen Volumens des zu beschreibenden Partikels entspricht. Mit einer logarithmischen Verteilungsfunktion kann die Teilchenanzahl mit ihrer Verteilung auf bestimmte Größenbereiche beschrieben werden (Junge, 1955). Die Größenverteilung von Aerosolen reicht oft über fünf Größenordnungen. Die kleinsten Aerosole, sie entstehen durch Nukleation, haben eine Größenordnung von kleiner als $0.08 \mu m$ (Nukleationsmode) und eine Lebensdauer von wenigen Stunden. Diese Aerosole gehen durch Koagulation in den Akkumulationsmode ($0.1 \mu m$ bis $1 \mu m$) über. Diese Aerosole haben mit 5 bis 7 Tagen die höchste Lebensdauer in der unteren Troposphäre. Somit können sie in Gebiete transportiert werden, die nicht in der Nähe von Emissionsquellen liegen, und erst dort deponiert werden, z. B. als saurer Regen in Schweden. Man bezeichnet den Nukleationsmode und Akkumulationsmode auch als Feinstaubmode oder Feinpartikelmode. Aerosole, die durch mechanische Prozesse entstehen, haben eine Größenordnung von $2 \mu m$ bis max. $100 \mu m$ (Grobstaubmode oder Grobpartikelmode). Ihre Lebensdauer beträgt nur wenige Stunden, da sie auf Grund der Schwerkraft aus der Atmosphäre fallen. Diese trimodale Klassifizierung der Aerosole basiert auf der Veröffentlichung von Whitby (1978). Weitere Informationen zu Aerosolen sind z. B. in Brasseur et al. (2003), Raes et al. (2000), Seinfeld und Pandis (1997) und Finlayson-Pitts und Pitts (1999) zu finden.

Diese zuvor beschriebenen komplexen Prozesse können nur näherungsweise mit numerischen Modellen beschrieben werden. Eine große Herausforderung in der Modellierung ist die zeitliche und räumliche Auflösung dieser einzelnen Prozesse oder ihre Parametrisierungen. In dieser Arbeit wird ein Modellsystem vorgestellt, mit dem verschiedene komplexe dreidimensionale Modellrechnungen durchgeführt worden sind. Das Modellsystem besteht aus dem dreidimensionalen meteorologischen Mesoskala-Modell METRAS, dem mesoskaligen Chemietransportmodell MECTM mit darin eingebundenen Aerosolmodul SEMA² und verschiedenen Prä- und Postprozessoren. In diesem Modellsystem werden die physikalischen und chemischen Prozesse für Gase und Aerosole für jeden Gitterpunkt berechnet. Für die Gasphasenchemie bedeutet das, dass für jeden Gitterpunkt die chemischen Gleichungen von 60 Gasphasenstoffen und deren Transporte gelöst werden. Zusätzlich werden an jedem Gitterpunkt Prozesse zu Aerosolbildung und -abbau berücksichtigt, wobei sieben weitere Aerosolkomponenten aufgeteilt in jeweils vier Sektionen berechnet werden. Der Rechenbedarf zum Lösen der Gleichungen steigt dadurch erheblich.

In Kapitel (2) wird die Theorie des Modellsystems METRAS/MECTM mit SEMA vorgestellt. Ergebnisse der Anwendungen von verschiedenen komplexen Modellexperimenten für die südliche Nordsee werden in Kapitel (3) und in Kapitel (4) gezeigt. Die Simulationen

²Sektionales Multikomponenten-Aerosolmodell

umfassen den Zeitraum 16. Juni - 20. Juni 1998. Während dieses Zeitraumes fanden im Rahmen des EU-Projektes ANICE³ intensive Messkampagnen an den Stationen Meetpost Noordwijk (MPN) und Weyborne Atmospheric Observatory (WAO) statt (de Leeuw et al., 2001). Die Messstation MPN ($52^{\circ} 16' 25.9'' N$; $04^{\circ} 17' 45.8'' O$) ist eine Messplattform in der Nordsee, die 9 km von der niederländischen Küste entfernt ist. Die Station WAO ($52^{\circ} 57' 25'' N$; $01^{\circ} 07' 40'' O$) liegt in der Nähe der Küste im Osten Englands. Die Simulationsergebnisse aus den verschiedenen komplexen Modellexperimenten werden mit den Messdaten verglichen und ihre Güte beurteilt. Bezeichnend für diesen Zeitraum sind die drei verschiedenen Wetterlagen und die daraus resultierenden Windrichtungsänderungen. In Kapitel (5) werden durch Veränderung der Emissionen von NO_x und flüchtigen organischen Verbindungen ohne Methan ($NM VOC$) verschiedene Emissionsszenarien gerechnet und ihre Auswirkungen auf atmosphärische Stoffeinträge untersucht. Die Änderungen von NO_x – und $NM VOC$ – Emissionen haben einen erheblichen Einfluss auf die Zusammensetzung der Konzentrationen in der Atmosphäre. Es werden speziell die Konzentrationen von Salpetersäure (HNO_3) und Ozon (O_3) untersucht. Kapitel (6) fasst die Ergebnisse zusammen und gibt einen Ausblick auf die weiteren Anwendungsmöglichkeiten des Modellsystems METRAS/MECTM mit SEMA.

³Atmospheric Nitrogen Input into the Coastal Ecosystem

2. Das Modellsystem

Numerische Modelle dienen als Hilfsmittel zum tieferen Verständnis von atmosphärischen Prozessen. In Modellen wird das gegenwärtige Wissen näherungsweise abgebildet. Um die komplexen physikalischen und chemischen Prozesse in der Atmosphäre besser verstehen zu können, werden aufwändige Modelle entwickelt und miteinander gekoppelt. Die einzelnen Wechselwirkungen in der Atmosphäre finden auf verschiedenen Raum- und Zeitskalen statt. Diese werden im Modellaufbau und in der Numerik berücksichtigt. Zur Lösung der Differentialgleichungen werden neben dem numerischen Lösungsverfahren, das konvergent und stabil sein sollte, auch Randbedingungen und Anfangswerte benötigt. Zudem muß ein Lösungsgitter definiert werden, auf dem die Gleichungen mit den zu berechnenden oder vorgegebenen Zeitschritten gelöst werden.

Mit dem Modellsystem METRAS/MECTM und dem darin in dieser Arbeit integrierten Boxmodell SEMA können Stickstoffeinträge in Form von Gasen und Aerosolen in Küstengewässern berechnet werden. Das dreidimensionale, nicht-hydrostatische Modellsystem METRAS/MECTM besteht aus dem mesoskaligen Transport- und Strömungsmodell METRAS (Schlünzen et al., 1996; Schlünzen, 1990) und dem mesoskaligen Chemietransportmodell MECTM (Müller et al., 2000; Lenz et al., 2000). Unter Verwendung der von METRAS erzeugten meteorologischen Größen werden chemische Reaktionen mit MECTM gerechnet, die in Anlehnung an den Reaktionsmechanismus RADM2¹ von Stockwell et al. (1990) simuliert werden (Müller et al., 2000). Für die Simulation von Aerosolprozessen wird das prognostische sektionale Multikomponenten Aerosolmodell SEMA benutzt (von Salzen und Schlünzen, 1999a). Das Boxmodell SEMA ist in das Modellsystem METRAS/MECTM eingebunden (Abbildung 2.1). Der Zeitschritt für MECTM wird in Abhängigkeit der Advektion berechnet. Innerhalb dieses Zeitschrittes werden schnellere physikalische und chemische Prozesse mit ihren eigenen kleineren Zeitschritten berechnet. Das Modellsystem in der einfachsten Modellkonfiguration wird nur mit Gasphasenreaktionen gerechnet (Modellsystem: 'Gas'). Eine Erweiterung des Modells ist mit der

¹Second generation Regional Acid Deposition Model

Integration der Aerosolbildung (gas-to-particle) von Ammoniumnitrat (NH_4NO_3) und einer Mischform aus Ammoniumhydrogensulphat (NH_4HSO_4) und Ammoniumsulphat [$(NH_4)_2SO_4$] zu [$(NH_4)_{1.5}H_{0.5}SO_4$] erzielt worden (Modellsystem: 'Gas + einf. Aero'). Die Kosten zum Lösen der Differentialgleichungen sind in beiden Fällen in der gleichen Größenordnung. Mit Integration des Boxmodells SEMA in MECTM ist ein wesentlich komplexeres Modellsystem verfügbar (Modellsystem: 'Gas + SEMA'). Das Aerosolmodul berechnet Konzentrationen von sieben Aerosolbestandteilen aufgeteilt in vier Sektionen (Abschnitt 2.2.3). Dies bedeutet, dass für jeden Gitterpunkt zusätzlich zu den bereits vorhandenen noch 28 Größen berechnet werden. Die Kosten für die Berechnung mit Aerosolen sind noch ca. 15-fach höher, da dieses Modellsystem noch nicht optimiert ist. Zur Verifizierung von MECTM sind Sensitivitätsstudien durchgeführt und die Ergebnisse mit Messungen verglichen worden.

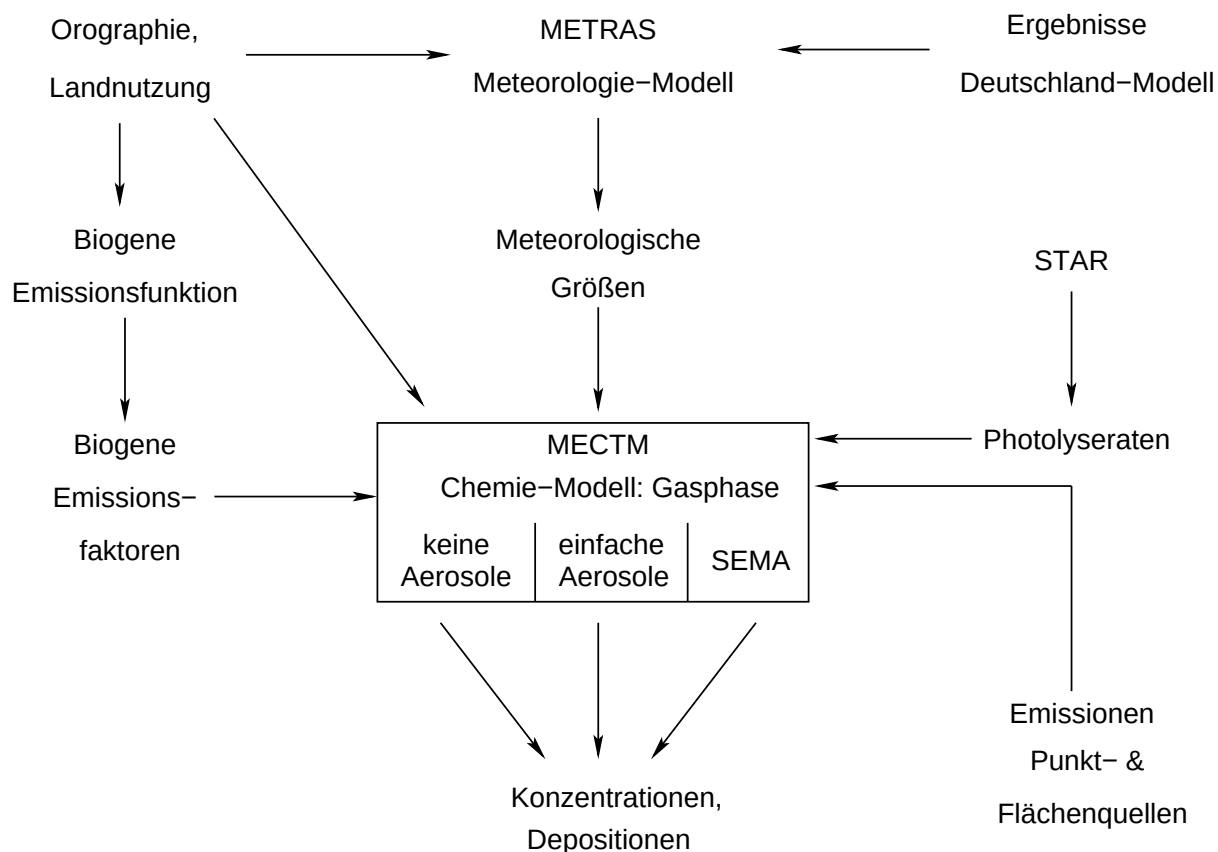


Abbildung 2.1: Aufbau des Modellsystems.

2.1 METRAS

Das Modell METRAS wird für verschiedene wissenschaftliche Fragestellungen in der Meteorologie und für Gutachten genutzt. METRAS findet Verwendung für Simulationen in Polarregionen (Lüpkes und Schlünzen, 1996; Dierer et al., 2005), in mittleren Breiten (Schlünzen und Katzfey, 2003; Schüler et al., 2005; Lenz et al., 2000) und in subtropischen Regimen (Sheng et al., 2000). Angewendet wird das Modell vor allem für Simulationen von Küstengebieten (Schlünzen, 1990; Schlünzen und Pahl, 1992; Schlünzen und Krell, 1994; Schlünzen et al., 1997) und dem dicht besiedelten kontinentalen Bereich (Lenz et al., 2000; Trukenmüller et al., 2004).

Die grundlegenden Gleichungen in METRAS sind die Erhaltungsgleichungen für Masse, Impuls und Energie sowie die ideale Gasgleichung. Die meteorologischen Größen potentielle Temperatur, Feuchte, Wolken- und Regenwasser und die drei Windkomponenten (u, v, w) werden prognostisch in Flussform berechnet. Druck, Dichte und Temperatur sind diagnostische Größen. Das Modell METRAS ist für diese Arbeit in größerskalige Modellergebnisse des Deutschland-Modells des Deutschen Wetterdienstes genestet worden (Klein, 2002). Die Größen Temperatur, Feuchte, Druck, Gasphasen- und Aerosolkonzentration sind in einen großskaligen und einen mesoskaligen Anteil mit turbulenten Fluktuationen aufgeteilt. Die Diffusion wird mit dem Schließungsansatz erster Ordnung gelöst. Die turbulente Diffusion ist ein subskaliger Prozess und wird parametrisiert. Die vertikale Diffusion wird nach dem Ansatz von Lüpkes und Schlünzen (1996) berechnet.

Die Gleichungen werden unter Benutzung der Boussinesq Approximation und der anelastisch approximierten Kontinuitätsgleichung gelöst. Mit dem expliziten Adam-Bashfort-Verfahren werden die Advektionsterme der Impulserhaltungsgleichungen zeitlich diskretisiert. Die vertikale Diffusion wird semi-implizit mit dem Cranck-Nicholson-Verfahren berechnet. Die räumlichen Diskretisierungen werden für die Impulse mit zentrierten Differenzen gelöst, für die skalaren Größen werden Gegenstromdifferenzen verwendet (Schlünzen, 1996). Die molekulare Diffusion wird in METRAS mit Ausnahme der bodennächsten Fläche nicht berücksichtigt. Zur Diskretisierung der Modellvariablen wird ein Arakawa-C-Gitter benutzt. Die skalaren Größen liegen zentriert im Boxmittelpunkt, während die Vektorkomponenten um eine halbe Gitterweite in der jeweiligen Raumrichtung versetzt sind.

In Abschnitt (2.2) werden die verschiedenen Konfigurationen des Chemietransportmodells MECTM vorgestellt. Es ist zu beachten, dass in den einzelnen Abschnitten teilweise die gleichen Variablen mit unterschiedlicher Bedeutung benutzt werden. Dabei handelt es sich

um die für die jeweiligen Teilbereiche in der Literatur üblichen Variablenbezeichnungen.

2.2 MECTM

Das mesoskalige Gasphasenchemiemodell MECTM simuliert die Prozesse Advektion, Diffusion, Emission, Deposition, Photolyse und chemische Reaktionen von Gasen. MECTM enthält 60 Stoffe (Anhang A.1) und für jeden Zeitschritt werden 157 Reaktionen gelöst (Anhang A.2).

Die lokale zeitliche Änderung der Konzentrationen C_i in MECTM werden durch folgende Gleichung beschrieben:

$$\frac{\partial \rho_0 C_i}{\partial t} = \underbrace{- \frac{\partial \rho_0 u_j C_i}{\partial x_j}}_{\text{Advektion}} + \underbrace{\frac{\partial}{\partial x_j} \left(K_j \frac{\partial \rho_0 C_i}{\partial x_j} \right)}_{\text{turb. Diffusion}} + \rho_0 P_i + \rho_0 R_i \quad (2.1)$$

- j : (=1,2,3)
- ρ_0 : Dichte der Luft
- u_j : Windgeschwindigkeit
- K_j : Diffusionskoeffizient

Die Änderung der Konzentrationen setzt sich aus Transportprozessen sowie aus der Quelle P_i und der Senke R_i zusammen. Für die Transportprozesse werden Advektion und turbulente Diffusion berücksichtigt. Die molekulare Diffusion ist in der Atmosphäre im Vergleich zur turbulenten Diffusion vernachlässigbar.

2.2.1 MECTM Gasphase

Der Anteil der Änderung der Konzentrationen durch chemische Reaktionen, Emissionen und trockene Depositionen werden in METRAS/MECTM mit folgender Differentialgleichung

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = P(c_i, t) - R(c_i, t) \cdot C_i \quad (2.2)$$

berechnet.

Der Term $P(c_i, t)$ ist der Produktionsterm und $R(c_i, t)$ der Abbaubauert für die jeweilige Spezies. Durch chemische Reaktionen können die Konzentrationen an einem Gitterpunkt erhöht, bzw. abgebaut werden. In $P(c_i, t)$ und $R(c_i, t)$ ist die Diffusion inbegriffen. Im Term $R(c_i, t)$ ist die Deposition enthalten, die mit dem Widerstandskonzept berechnet wird (Schlünzen und Pahl, 1992). Die Depositionsgeschwindigkeit v_d für Gase wird als das Inverse der Summe aus aerodynamischem Widerstand (r_a) sowie Oberflächenwiderstand (r_o) und molekularem Widerstand (r_m) parametrisiert.

$$v_d = \frac{1}{r_a + r_o + r_m} \quad (2.3)$$

Das Modellsystem METRAS/MECTM wird entkoppelt gerechnet, d.h. zuerst wird die Meteorologie berechnet und anschließend die Chemie. Der Advektionszeitschritt in MECTM kann eine Größenordnung von 2 – 5 Minuten annehmen. Das Modell MECTM löst mit dem Hybrid-Löser von Young und Boris (1977) die Konzentrationsgleichungen für chemische Reaktionen (Müller et al., 2000). Die Zeitschritte nehmen hierfür Werte zwischen 10^{-7} Sekunden und dem Advektionszeitschritt an.

Zur Lösung der Differentialgleichungen wird ein Zeitschritt gewählt, bei dem alle Gleichungen (2.2) zur Berechnung der chemischen Umsetzungen und der Diffusion konvergieren. Um die Rechengeschwindigkeit des Modells zu verbessern, sind einige Stoffe (z. B. Alkene) zu Stoffgruppen zusammengefasst worden.

2.2.2 MECTM mit einfachen Aerosolen

Zur Berücksichtigung der Aerosolbildung ist MECTM um eine einfache Aerosolchemie erweitert worden. Diese ist für Anwendungen im EMEP-Modell² entwickelt worden (Niemeyer et al., 1996). Bei hoher relativer Feuchte reagieren Ammoniak (NH_3) und Salpetersäure (HNO_3) zu Ammoniumnitrat (NH_4NO_3) bzw. NH_3 und Schwefelsäure (H_2SO_4) zu Ammoniumsulfat $[(NH_4)_2SO_4]$.

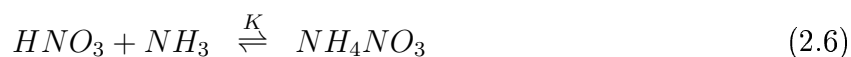
Die Gase NH_3 und H_2SO_4 reagieren sofort miteinander. In Abhängigkeit der relativen Luftfeuchte (RH) reagieren die beiden Gase zu Ammoniumsulfat ($(NH_4)_2SO_4$) ($RH > 79.9 \pm 0.5 \%$) bzw. bei trockener Luft zu Ammoniumhydrogensulfat (NH_4HSO_4) ($RH > 40.0 \%$).

²Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long Range Transmission of Air Pollutants in Europe



Die beiden Aerosole werden im weiteren Verlauf als Mischform $(NH_4)_{1.5} H_{0.5} SO_4$ benutzt.

Da es sich um schnelle Reaktionen handeln, ist entweder NH_3 oder H_2SO_4 der limitierende Faktor. Wenn H_2SO_4 der limitierende Faktor ist, kann das übrig gebliebende NH_3 mit HNO_3 zu NH_4NO_3 reagieren. Diese Gleichgewichtsreaktion ist abhängig von der Gleichgewichts- und Dissoziationskonstanten K . Sie ist das Produkt der Gleichgewichtsdampfdrücke P_{HNO_3} und P_{NH_3} der gasförmigen Stoffe HNO_3 und NH_3 .



$$K = P_{HNO_3} \cdot P_{NH_3} \quad (2.7)$$

Ammoniumnitrat wird gebildet, wenn das Produkt der Nichtgleichgewichtskonzentrationen HNO_3 und NH_3 größer als K ist, bzw. abgebaut, wenn das Produkt kleiner als K ist. Die Berechnung von K und die Erhaltungsgleichung für NH_4NO_3 sind aus dem Anhang (B) zu entnehmen.

2.2.3 Bildung von Aerosolen verschiedener Größe und Zusammensetzung

Mit der Integration des sektionalen Multikomponenten-Aerosolmodells SEMA (von Salzen und Schlünzen, 1999b) steht ein komplexerer Ansatz zur Berechnung von sekundären Aerosolen und marinen Aerosolen zur Verfügung. In die Atmosphäre gelangen primäre Aerosole durch physikalische Prozesse, z. B. durch Brechen von Wellen an Wasseroberflächen (Seesalz), durch Aufwirbelungen am Erdboden (Staub, Pollen), durch Austoß von Mineralstaub aus Vulkanen und Ruß aus Verbrennungsprozessen. Sekundäre Aerosole entstehen durch homogene Nukleation bzw. durch heterogene Nukleation. Der Abbau von Aerosolen erfolgt durch Verdunstung, durch trockene und nasse Deposition sowie durch Sedimentation. Durch Advektion und Diffusion werden die Aerosole in der Atmosphäre verteilt. Das Boxmodell SEMA simuliert die Größenverteilung bzw. Massenverteilung für die Aerosolbestandteile Sulfat (SO_4^{2-}), Nitrat (NO_3^-), Chlorid (Cl^-), Ammonium (NH_4^+) und Natrium (Na^+) sektional. Das Boxmodell SEMA ist in das dreidimensionale Modell METRAS/MECTM integriert worden. Einzelne Prozesse, wie z.B. die Diffusion werden mit eigenem Zeitschritt innerhalb des Modellzeitschrittes von MECTM gerechnet.

Für die Änderung der Konzentration q_i von intern gemischten Aerosolen in einer wolkenfreien Atmosphäre lässt sich folgende 'Allgemeine Gleichung der Aerosoldynamik' aufstellen:

$$\underbrace{\frac{\partial q_i}{\partial t}(\varphi, \mathbf{x}, t)}_{\text{lokale zeitl. Änderung}} = - \underbrace{\nabla \cdot \{ q_i(\varphi, \mathbf{x}, t) [\mathbf{v}(\mathbf{x}, t) - v_g(\varphi) \mathbf{k}] \}}_{\text{Advektion und Sedimentation}} \quad (2.8)$$

$$+ \underbrace{\nabla \cdot [f_i(\varphi, \mathbf{x}, t) \mathbf{K}(\mathbf{x}, t) \nabla q(\varphi, \mathbf{x}, t)]}_{\text{turbulente Diffusion}} + \underbrace{A_i(\varphi, \mathbf{x}, t)}_{\text{Quellen und Senken}}$$

mit

$$\varphi = \log \frac{D_p}{D_p^0}. \quad (2.9)$$

D_p : Partikeldurchmesser

D_p^0 : Referenzdurchmesser eines kugelförmigen Partikels

Dabei wird angenommen, dass alle Partikel gleicher Größe die gleiche Zusammensetzung haben. Somit gilt für die Massenverteilung:

$$q_i = f_i m_p \frac{\partial N}{\partial (\log D_p / D_p^0)} \quad (2.10)$$

wobei der Faktor f_i der Anteil der Masse des Stoffes i an der Gesamtmasse m_p (in kg) des Aerosols mit dem Durchmesser D_p (μm) ist. Mit N wird die Anzahl der Partikel pro m^3 Luft angegeben und D_p^0 ist der Referenzdurchmesser eines kugelförmigen Partikels mit der Dichte $\rho = 1 [g/cm^3]$ (Wassertröpfchen), dessen Sinkgeschwindigkeit die gleiche Sinkgeschwindigkeit hat wie das zu beschreibende Teilchen.

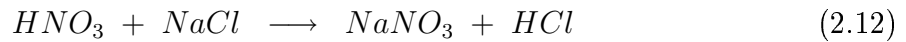
Die Änderung der Konzentration eines Aerosols durch Advektion und Sedimentation ist abhängig vom Gradienten der Massenverteilung. Bei der Sedimentation werden nur die Grobaerosole berücksichtigt, da die Gravitation wenig Einfluss auf Feinaerosole hat. Advektion wird für Fein- und Grobaerosole gerechnet. Dabei ist $\mathbf{v}(\mathbf{x}, t)$ die Windgeschwindigkeit und $v_g(\varphi)$ der Betrag der Sedimentationsgeschwindigkeit mit $\mathbf{k}$ als Einheitsvektor senkrecht zu den Geopotentialflächen. Der zweite Term auf der rechten Seite der Gleichung (2.8) beschreibt die turbulente Diffusion mit dem Diffusionskoeffiziententensor $\mathbf{K}(\mathbf{x}, t)$ und dem Faktor f_i . Somit werden alle Partikelbestandteile mit der gleichen Transportgeschwindigkeit wie die des diffusiven Transports der Gesamtaerosolmasse diffundiert.

Der Term A_i für Quellen und Senken setzt sich aus folgenden Anteilen zusammen:

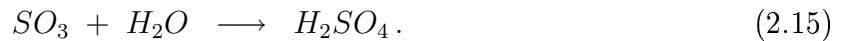
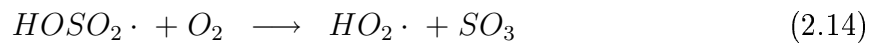
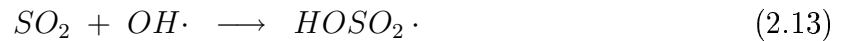
$$A_i(\varphi, \mathbf{x}, t) = P_i(\varphi, \mathbf{x}, t) + C_i(\varphi, \mathbf{x}, t) + N_i(\varphi, \mathbf{x}, t) + K_i(\varphi, \mathbf{x}, t) + E_i(\varphi, \mathbf{x}, t). \quad (2.11)$$

Dabei ist $P_i(\varphi, \mathbf{x}, t)$ der Kondensations- und Verdunstungsterm. Die chemischen Reaktionen innerhalb des Aerosols werden durch den Term $C_i(\varphi, \mathbf{x}, t)$ beschrieben. Neue Partikel entstehen durch die Nukleation N_i des Gases H_2SO_4 . Die Koagulation von Partikeln wird durch den Term $K_i(\varphi, \mathbf{x}, t)$ parametrisiert. Die Koagulation findet im Größenbereich von Feinaerosolen statt und hat wenig Einfluss auf die Änderung der Masse eines Grobaerosols, verändert aber die Partikelzahl. Da für die Modellexperimente die Partikelmasse untersucht wird, kann die Koagulation vernachlässigt werden. Bei Betrachtung von Anzahl- bzw. Oberflächenverteilungen darf die Koagulation nicht vernachlässigt werden, da im Nukleationsmode die größte Partikelanzahl vorhanden ist und im Akkumulationsmode die größte Partikeloberfläche. Emissionen von primären Aerosolen werden durch den Term $E_i(\varphi, \mathbf{x}, t)$ beschrieben. In SEMA ist Seesalz das einzige primäre Aerosol.

SEMA ist ein prognostisches Ungleichgewichtsmodell, d. h. dass die Konzentrationen der Aerosolbestandteile an den Partikeloberflächen im thermodynamischen Gleichgewicht mit den Konzentrationen der Aerosolvorläufergasen sind. Die Diffusion der Aerosolvorläufergase wird als zeitabhängiger Prozess behandelt. Primäre Aerosolquelle von SEMA ist die Emission von Seesalz



und die sekundäre Aerosolquelle ist die Nukleation von H_2SO_4 ,



Die Kondensation bzw. die Verdunstung von Wasser an Aerosolen wird durch die relative Feuchte der Umgebungsluft, die Temperatur, die chemische Zusammensetzung und die Hygroskopizität der Aerosole bestimmt. Durch molekulare Diffusion werden Gase zu den Partikeloberflächen transportiert. Gase können nur kondensieren, wenn der Partialdruck p des Gases größer als der Sättigungspartialdruck p_s des Gases über der Partikeloberfläche ist. Der Sättigungspartialdruck hängt von den chemischen Eigenschaften des Aerosols ab. Der Gesamtfluss von Gasmolekülen zur Partikeloberfläche ist wie folgt definiert:

$$\frac{dN_m}{dt} = \frac{2 \pi N_A D_p D \beta(Kn, \alpha)(p - p_s)}{RT}, \quad (2.16)$$

dabei ist N_m die Anzahl der vom Partikel aufgenommenen Gasmoleküle, N_A die Avogadrozahl, D die Brownsche Diffusivität des Gases, R die Gaskonstante und T die Temperatur.

Der Faktor $\beta(Kn, \alpha)$ berücksichtigt Korrekturen zum Kontinuumsverhalten von Aerosolpartikeln, die die gleiche oder eine kleinere Größenordnung als die mittlere freie Weglänge λ von Luftmolekülen haben. Zur Berechnung von β wird von SEMA eine Annahme von Seinfeld (1986), die auf Arbeiten von Dahneke (1983) beruht, verwendet:

$$\beta(Kn, \alpha) = \frac{1 + Kn}{1 + 2 Kn (1 + Kn)/\alpha}, \quad (2.17)$$

wobei Kn die Knudsenzahl ist. Die Knudsenzahl Kn ist definiert als das Verhältnis von mittlerer freier Weglänge zum Radius des Partikels:

$$Kn = \frac{D}{D_p} \sqrt{\frac{2 \pi m_v}{k T}}, \quad (2.18)$$

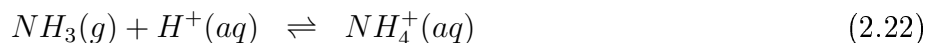
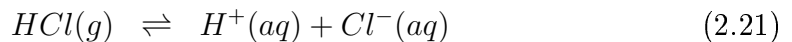
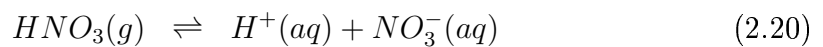
mit dem Molekulargewicht m_v des Gases und der Boltzmannkonstanten k .

Der Akkomodationskoeffizient α beschreibt das Verhältnis der Anzahl der vom Aerosolpartikel aufgenommenen Gasmoleküle zur Anzahl der zur Partikeloberfläche transportierten Gasmoleküle.

$$\alpha = \begin{cases} 0.11 & \text{für } HNO_3 \text{ (Ponche et al., 1993) ,} \\ 0.01 & \text{für } HCl \text{ (Kirchner et al., 1990) ,} \\ 0.09 & \text{für } H_2SO_4 \text{ (van Dingenen, 1990) ,} \\ 0.097 & \text{für } NH_3 \text{ (Ponche et al., 1993) ,} \end{cases}$$

Diese Annahmen für α sind auf Grund der Abhängigkeit der Partikel von der chemischen Zusammensetzung zur Zeit ungenau.

SEMA rechnet folgende Reaktionen an den Partikeloberflächen und im Inneren der Partikel:



- (g) : gasförmige Stoffe
 (aq) : Stoffe in wässriger Lösung

In SEMA reagieren die Gasmoleküle und die flüssigen Partikel sofort. Ist ein Gasmolekül von der Partikeloberfläche aufgenommen worden, reagiert es mit den gelösten Aerosolsubstanzen. Für SEMA wird ein geschlossenes System, d. h. Temperatur und Druck sind konstant, angenommen. Dies bedeutet, dass die Gibbsche freie Enthalpie minimal ist. Mit dieser Annahme können die Gleichungen zur Berechnung der Gleichgewichtskonzentrationen bzw. der Dampfdrücke gelöst werden.

Die Gesamtheit der Konzentrationen Q_{ij} der Aerosole wird über die Integration der Sektionen j und der Partikelbestandteile i (in kg m^{-3} Gesamtvolumen) berechnet. Die Größe der Sektionen ist definiert durch die Partikelgröße $\varphi_{j-\frac{1}{2}} = \varphi_j - \frac{\Delta\varphi}{2}$ und $\varphi_{j+\frac{1}{2}} = \varphi_j + \frac{\Delta\varphi}{2}$. Für die Gesamtkonzentration des Aerosols gilt:

$$Q_{ij} = \int_{\varphi_{j-1/2}}^{\varphi_{j+1/2}} q_i(\varphi, \mathbf{x}, t) d\varphi. \quad (2.23)$$

Vorausgesetzt wird bei diesem Ansatz, dass die Partikel gleicher Größe die gleiche Zusammensetzung haben. Somit ist die Massenverteilung des Aerosolbestandteiles i gegeben durch :

$$q_i(\varphi, \mathbf{x}, t) = m_{p,i}(\varphi, \mathbf{x}, t)n(\varphi, \mathbf{x}, t), \quad (2.24)$$

wobei $q_i(\varphi, \mathbf{x}, t)$ die Dimension kg/m^3 besitzt, $m_{p,i}(\varphi, \mathbf{x}, t)$ die Masse des Aerosolpartikelbestandteiles i und $n(\varphi, \mathbf{x}, t)$ die Anzahlverteilung ist. Die lokalen zeitlichen Änderungen des Vorhersageparameters Q_{ij} werden durch die sektionale Prognosegleichung

$$\frac{\partial Q_{ij}}{\partial t} = I_{ij} + A_{ij-1/2} - A_{ij+1/2} \quad (2.25)$$

mit den Kondensationsgleichungen

$$I_{ij} = \int_{\varphi_{j-1/2}}^{\varphi_{j+1/2}} \frac{q(\varphi, \mathbf{x}, t)}{m_p(\varphi)} \frac{dm_{p,i}(\varphi, \mathbf{x}, t)}{dt} d\varphi, \quad (2.26)$$

und

$$A_{ij\pm 1/2} = \frac{q_i(\varphi_{j\pm 1/2}, \mathbf{x}, t)}{3m_p(\varphi_{j\pm 1/2}) \ln 10} \frac{dm_p(\varphi_{j\pm 1/2})}{dt} \quad (2.27)$$

beschrieben. Zum Lösen der Vorhersageparameter Q_{ij} wird eine Polynomapproximation von Bott (1989) verwendet. Mit dieser Approximation kann SEMA mit wenigen Größenklassen auch in einem 3-dimensionalen Modell angewendet werden.

Von Salzen (1997) untersuchte in seiner Arbeit die Mindestanzahl an Sektionen, um Konzentrationen realistisch darzustellen zu können. Er machte Tests mit 1, 2, 4, 8, 16, 32 und als Referenz 64 Sektionen. Die Untersuchungen ergaben, dass für Berechnungen von Konzentrationen und Massen vier Sektionen ausreichen. Eine Erhöhung der Sektionen bedeutet eine Erhöhung des Rechenbedarfs. Detailliertere Informationen zur Herleitung der verwendeten Gleichungen in SEMA sind aus von Salzen (1997) zu entnehmen.

Die Prozesse Sedimentation und vertikale Diffusion von Aerosolen werden mit eigenen Zeitschritten gerechnet. Die Berechnung der Zeitschritte beruht auf dem 'Time-Splitting-Verfahren'. Der Zeitschritt für die Sedimentation wird in Abhängigkeit von Fallgeschwindigkeit und vertikaler Gitterweite berechnet. Mit diesem Verfahren wird gewährleistet, dass der Zeitschritt für das Fallen der Aerosole nicht zu groß ist und sie damit nicht durch die Gitterbox fallen.

2.3 Gebiet und Initialisierung

Für die Sensitivitätsstudien sind zuerst mit METRAS die meteorologischen Parameter gerechnet worden. METRAS benutzt ein bodenfolgendes Koordinatensystem; für die Modellrechnungen wird in den vorliegenden Untersuchungen eine horizontale Auflösung von $8 \text{ km} \times 8 \text{ km}$ verwendet. Die vertikale Auflösung nimmt von einer Gitterweite von 20 m im bodennahen Bereich auf 1000 m am Oberrand des Modellgebietes in 11 km Höhe ab. Das unterste Rechenniveau liegt für alle Größen mit Ausnahme des Vertikalwindes w bei 10 m über Grund. Das unterste Rechenniveau von w liegt bei 20 m. Das Modell umfasst im Gebietsinneren $[i = 61] \times [j = 44] \times [k = 29]$ Gitterpunkte.

In MECTM wird das gleiche Gitter wie in METRAS verwendet. Die meteorologischen Größen potentielle Temperatur, spezifische Feuchte, Wind und Druck werden alle 15 Minuten in MECTM eingelesen und aus zeitlich benachbarten Werten für jeden Zeitschritt interpoliert. Für alle Modellläufe werden stündlich 20 verschiedene Emissionen als Flächen- bzw. Punktemissionen eingelesen und auf die Gitterpunkte interpoliert (Anhang A.3). Die Emissionsdaten sind vom Institut für Energiewirtschaft und Rationelle Energieanwendung der Universität Stuttgart generiert worden. Die Emissionen von biogenen Kohlenwasserstoffen werden in Abhängigkeit von Temperatur und Strahlung berechnet (Vogel et al., 1995). Als Präprozessor sind die Photolyseraten mit dem Strahlungsmodell STAR (System for Transfer of Atmospheric Radiation) von Ruggaber et al. (1994) berechnet worden. Für jeden Zeitschritt werden interpolierte Photolyseraten (Anhang A.4) zur Berechnung der Konzentrationen benutzt. Für alle Gasphasenstoffe außer Am-

moniumnitrat und -sulphat werden Hintergrundkonzentrationen beim Start vorgegeben. In METRAS/MECTM werden neben den chemischen Reaktionen die Emissionen, der Transport und die trockene Deposition einzelner Stoffe vektorisiert und parallelisiert gerechnet (pers. Mitteilung Trukenmüller, 2003). Für die Berechnung von Aerosolen durch SEMA werden zusätzlich die Hintergrundkonzentrationen für NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ und Na^+ eingelesen und auf die Gitterpunkte interpoliert.

Die Sensitivitätsstudien sind für den Zeitraum vom 16.06. bis 20.06.1998 gerechnet worden. Während dieser Zeit fand eine Messkampagne im Rahmen des EU-ANICE-Projektes statt (de Leeuw et al., 2001). Der Modelltag 16.06. wurde in allen Modellkonfigurationen zweimal gerechnet. Beim Modellstart für den 16.06. wurde die Atmosphäre mit Konzentrationen aufgefüllt, und mit einem Restart des ersten Modelllaufs wird der 16.06. noch einmal gerechnet, wobei die im Vorlauf berechneten Konzentrationsfelder als Anfangsverteilung genutzt werden.

Für die Lösung der chemischen Reaktionsgleichungen werden für die Gasphase mit dem Hybrid-Löser (Young und Boris, 1977) eigene Zeitschritte gerechnet (pers. Mitteilung Trukenmüller, 2003). Für das sektionale Aerosolmodell wird der Zeitschritt mit einem semi-impliziten Verfahren zur Lösung der Kondensationsgleichungen berechnet. Im Modellexperiment 'Gas + SEMA' werden die Aerosole in vier Sektionen gerechnet. Der mittlere Radius der kleinsten Sektion ist $0.05 \mu m$ und der größte, mittlere Radius ist $50 \mu m$. Das gesamte Modellsystem 'Gas + SEMA' wird mit einem Zeitschritt von $30 s$ gerechnet. Die Aerosol-Routine wird alle $6 s$ aufgerufen. Die Randwerte für das Ein- und Ausströmen der Gase und der Aerosole werden mit der Randbedingung Gradient Null gerechnet.

Die Wolkenbildung ist nicht mit gerechnet worden und somit ist in den Simulationen keine nasse Deposition enthalten.

In den Kapiteln (3) und (4) werden die Sensitivitäten der Konzentrationen bzw. der Deposition in die Nordsee von gebundenden Stickstoffen für unterschiedlich komplexe Modellsysteme gezeigt. Das Modellsystem kann durch das Zu- bzw. Abschalten von Prozessen unterschiedlich komplexe Modellsituationen rechnen. Für alle Modellsituationen gilt, dass die gleichen Gitterpunkte und Randwertbedingungen für die Berechnung von Prozessen benutzt werden. Da die meteorologischen Parameter für die Modellsysteme im Präprozessor schon gerechnet worden sind, werden keine Wechselwirkungen durch chemische Prozesse bzw. durch Aerosole auf die meteorologischen Größen berücksichtigt.

Dadurch sind die advektiven und diffusiven meteorologischen Prozesse für alle Modellkonfigurationen gleich.

Ergebnisse aus Emissionsszenarien, die mit dem Modellsystem 'Gas + einf. Aero' gerechnet wurden, werden in Kapitel (5) gezeigt.

3. Bewertung der Modellergebnisse für verschieden komplexe chemische Mechanismen

In diesem Kapitel werden die Modellergebnisse von Simulationen mit dem Modellsystem METRAS/MECTM mit SEMA für die südliche Nordsee gezeigt (rotes Rechteck in Abbildung 3.1) und mit Messungen verglichen.

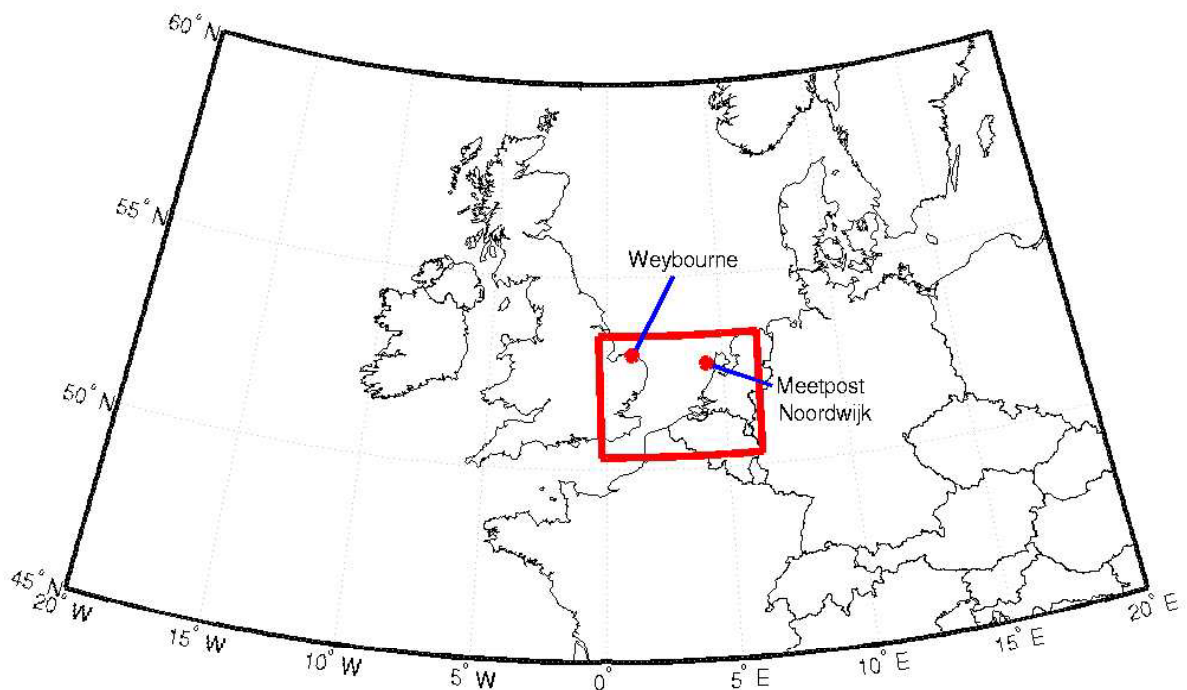


Abbildung 3.1: Simulationsgebiet mit den Stationen Weybourne (WAO) und Meetpost Noordwijk (MPN).

Die von METRAS berechneten meteorologischen Größen für den Zeitraum vom 16. bis 20. Juni 1998 sind mit Messungen von 76 Stationen verglichen und bewertet worden (Klein, 2002). Die statistische Analyse durch die Berechnung von Trefferquoten zeigt, dass die Güte der meteorologischen Größen Temperatur, Taupunkt, Luftdruck, Windgeschwindigkeit und -richtung den Literaturwerten von Cox et al. (1998) entspricht. Die meteorologischen Größen sind eine wichtige Komponente für die Berechnung von Konzentrationen durch chemische Reaktionsmechanismen (Lenz et al., 2000).

Während des Simulationszeitraumes gab es keine bedeutsamen Niederschlagsereignisse im Modellgebiet (Klein, 2002) und somit auch keine nasse Deposition. Die Zeitserie mit meteorologischen Größen ist aus Einzeltagen mit Übergang um 0 Uhr zusammengesetzt. Dies führt zu Sprüngen bei den Tageswechseln. Diese Sprünge sind auch in den Abbildungen mit berechneten Konzentrationen wiederzufinden, da der Reaktionsmechanismus sensitiv auf Temperatur- bzw. Feuchteänderungen reagiert. Die meteorologischen Daten werden offline im Modellsystem METRAS/MECTM eingelesen.

Zur Beurteilung der Güte der Modelldaten werden verschiedene Messdatensätze herangezogen. Es stehen Messdaten für die Stationen MPN und WAO aus der ANICE-Messkampagne vom 09. bis 25. Juni 1998 zur Verfügung (de Leeuw et al., 2001). Des Weiteren werden Messdaten des ETC/ACC¹ mit den Modelldaten verglichen. Hierbei handelt es sich um Messdaten von Stationen (Anhang C.1), die sich ausschließlich an Land befinden. Es wurden nur Stationen berücksichtigt, die Hintergrundkonzentrationen messen. Zum Vergleich von Konzentrationen über Wasser werden Daten aus einer Messkampagne, die auf einer zwischen England und Deutschland regelmäßig verkehrenden Fähre zwischen Frühjahr 1999 und August 2000 genommen worden sind, hinzugezogen (Tamm und Schulz, 2003). Die Unterschiede zwischen der Lokalzeit des Modells zu UTC (16 min) bzw. zu CET (44 min) werden in der Auswertung der Modellergebnisse nicht berücksichtigt. Ergebnisse zu räumlichen und zeitlichen Depositionseinträgen von gebundenen Stickstoffen werden in Abschnitt (4.2) diskutiert.

3.1 Vergleich der Modelldaten mit Messdaten der Stationen MPN und WAO

Die Station MPN ist eine Messplattform in der Nordsee, die 9 km von der Küste entfernt liegt. Bei nördlichen Strömungen werden Luftmassen über die Nordsee zur Stati-

¹European Topic Centre on Air and Climate Change - Topic Centre of European Environment Agency; <http://air-climate.eionet.eu.int/>

on transportiert. Bei südöstlichen Winden wurden die gemessenen Konzentrationen von Luftmassen beeinflusst, die ihren Ursprung auf dem Festland haben. Der Tagesgang der Temperaturen ist gering und entspricht einer vom maritimen Klima geprägten Station (Abbildung 3.2).

Für die Station MPN sind mit METRAS die meteorologischen Größen Temperatur und Windgeschwindigkeit für die ersten beiden Tage gut simuliert worden. Auch die Windrichtung konnte bis einschließlich 19.06. gut reproduziert werden. Das Windfeld ist ab dem 19.06. für WAO und MPN anders simuliert als in den Messungen gefunden. Messungen der Windrichtung zeigen, dass der Wind am 20.06. bis zum Abbruch der Messungen gegen 16 Uhr aus nordwestlicher Richtung wehte (Abbildung 3.2). Im Gegensatz zu den Messungen simulierte METRAS südöstliche Winde für den 20.06. Die Windgeschwindigkeit für MPN variiert im Simulationszeitraum von ca. 1 m s^{-1} bis 10 m s^{-1} .

Die für den Zeitraum gemessene minimale Temperatur beträgt $12,3^{\circ}\text{C}$ und die maximale Temperatur $22,5^{\circ}\text{C}$. Auf der Messplattform MPN sind auf zwei Ebenen Messgeräte zur Messung von Konzentrationen für die Gase NH_3 und HNO_3 bzw. für die Aerosolbestandteile NH_4^+ und NO_3^- installiert worden. Die Messgeräte standen im Luv der Station. Die Messgeräte 'oben' waren in 20 m Höhe bei westlichen Winden auf der Nordwestseite der Plattform installiert bzw. bei südlichen Winden auf der Südostseite in 22 m Höhe aufgestellt. Die zweite Ebene für Messungen befand sich in 3 – 6 m Höhe über dem Meeresspiegel. Für die Aerosolmessung standen drei Messinstrumente zur Verfügung. Zwei befanden sich auf der unteren Messebene (de Leeuw et al., 2001; pers. Mitteilung S. Tamm, 2005).

Die Station WAO liegt direkt an der Nordseeküste im Osten Englands (Abbildung 3.1). Für die Zusammensetzung der Konzentrationen bedeutet dies, dass bei nördlichen bzw. nordöstlichen Winden die Luftmasse von der Nordsee kommt. Bei südsüdwestlichen Winden wird die Station von Luftmassen überstrichen, die von Emissionen aus London beeinflusst wurden.

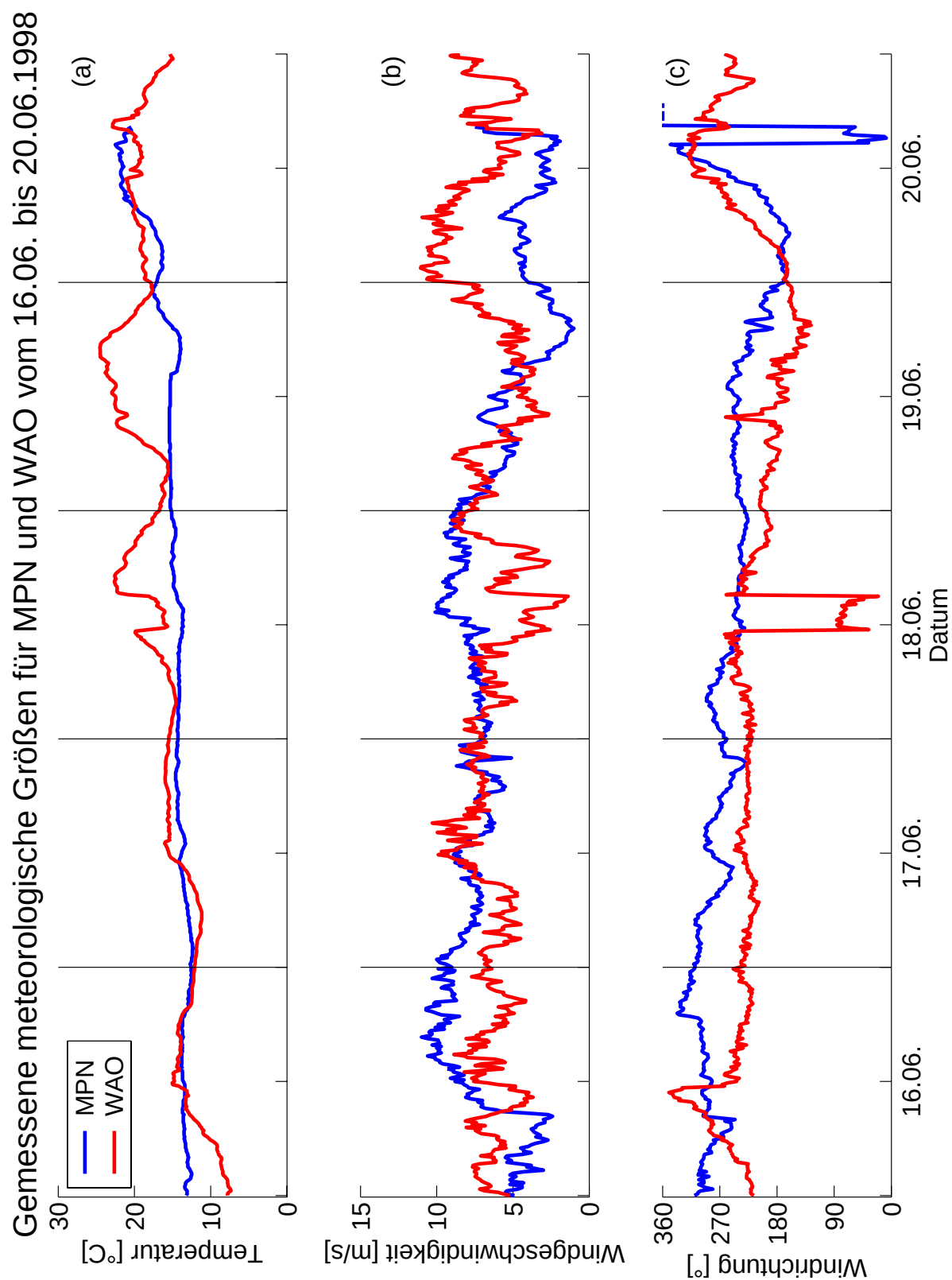


Abbildung 3.2: Gemessene meteorologische Größen der Stationen MPN und WAO für den Zeitraum vom 16.06. bis 20.06.1998.

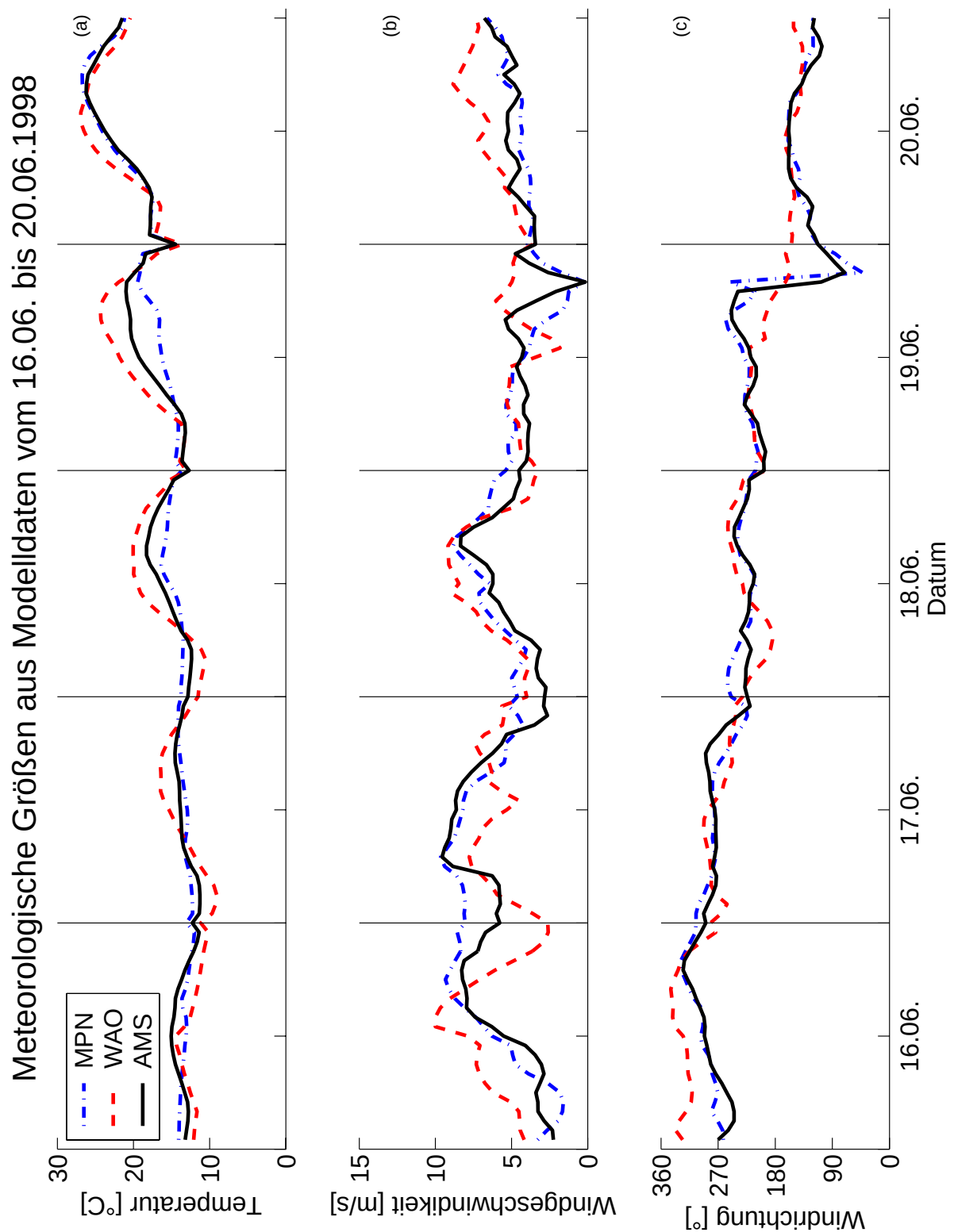


Abbildung 3.3: Modellerte meteorologische Größen der Stationen MPN, WAO und AMS (Amsterdam) für den Zeitraum vom 16.06. bis 20.06.1998. Die meteorologischen Daten für Amsterdam werden in Kapitel (5) verwendet.

Auch für die Station WAO gilt, dass bis einschließlich 19.06. nachmittags die meteorologischen Größen gut simuliert worden sind. Am 18.06. wird die Station durch einsetzende Seewindzirkulation beeinflusst. Mit dem Aufbau der Temperaturgegensätze und der damit verbundenen Änderung der Druckgegensätze wird der großskalige Druckgradient reduziert und die Windgeschwindigkeit wird niedriger. Durch das Einsetzen der Seewindzirkulation dreht der Wind und kommt aus Nordost bzw. Ost. Da die Luftmassen von der Nordsee kommen, nimmt die Temperatur sofort ab. Nach drei Stunden dreht der Wind wieder auf West und die Temperatur steigt wieder an. Diese Situation ist vom Modell nicht simuliert worden und die Windgeschwindigkeiten sowie -richtung bzw. die Temperatur stimmen am frühen Nachmittag des 18.06. nicht überein. Am 20.06. ist die Lufttemperatur im Modell zu hoch und die Windgeschwindigkeit nimmt im Modell zu. Laut Messungen kam der Wind aus Nord und nicht, wie von METRAS berechnet, aus dem Süden (Abbildung 3.3). Im Gegensatz zur Station MPN ist bei der Station WAO ein Tagesgang im Temperaturverlauf zu erkennen und auch simuliert worden. Die maximale Temperatur betrug $24,5^{\circ}\text{C}$ und die minimale $7,3^{\circ}\text{C}$. Die Windgeschwindigkeit variierte zwischen $1,4\text{ m s}^{-1}$ und $11,1\text{ m s}^{-1}$. Eine Fehlerabschätzung ist für beide Messstationen nicht vorhanden.

Die Ergebnisse aus den drei unterschiedlich komplexen Modellsystemen sind mit den gemessenen Konzentrationen der Stationen verglichen worden. In den Abbildungen (3.4) und (3.5) sind die Ergebnisse aus den Messungen und den Modellrechnungen für die Station MPN abgebildet. Für die Station WAO sind die Ergebnisse in den Abbildungen (3.6) und (3.7) dargestellt.

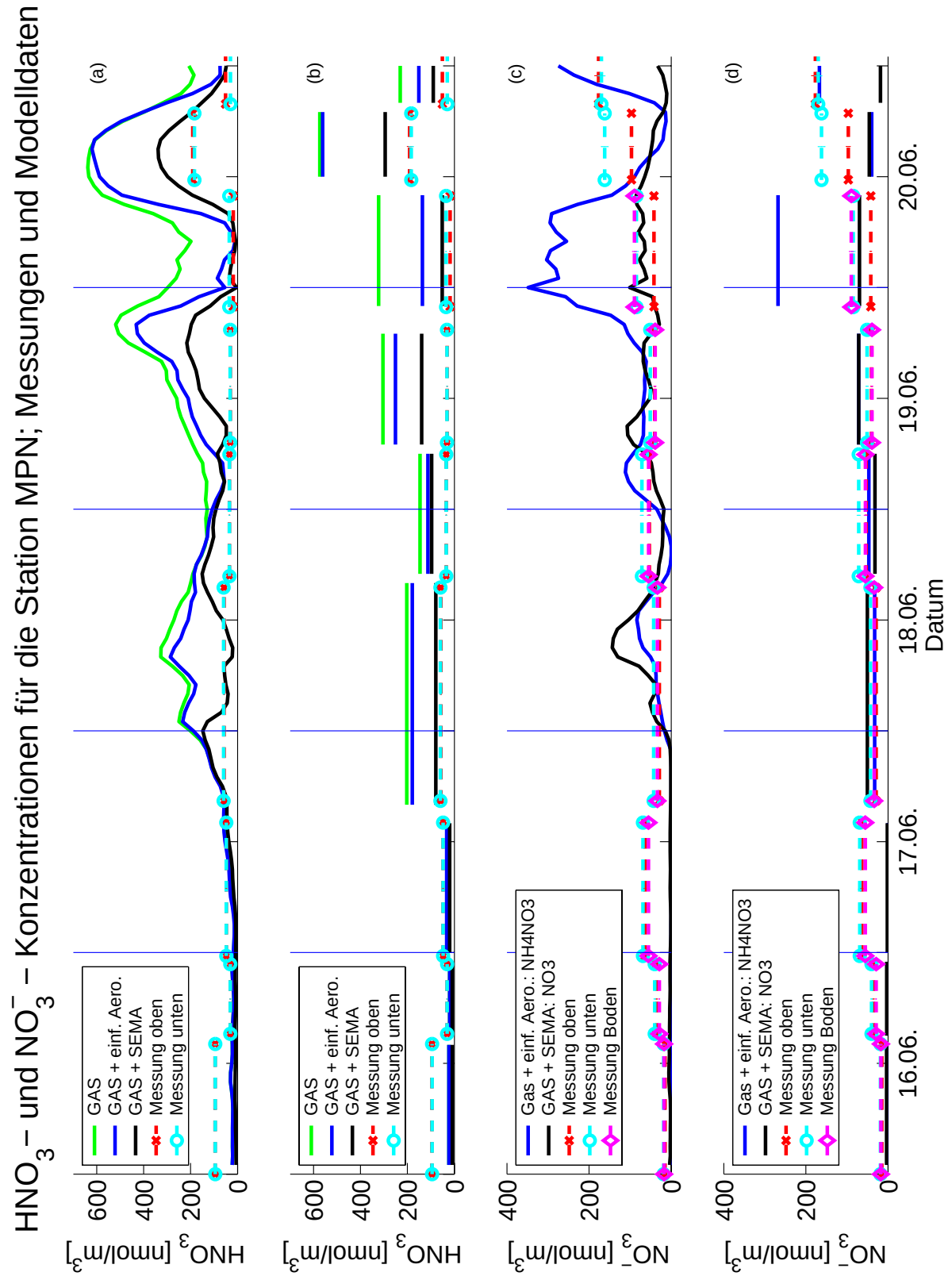


Abbildung 3.4: Vergleich von Modelldaten und Messungen der Station MPN; oben: HNO_3^- und unten: NO_3^- - Konzentrationen.

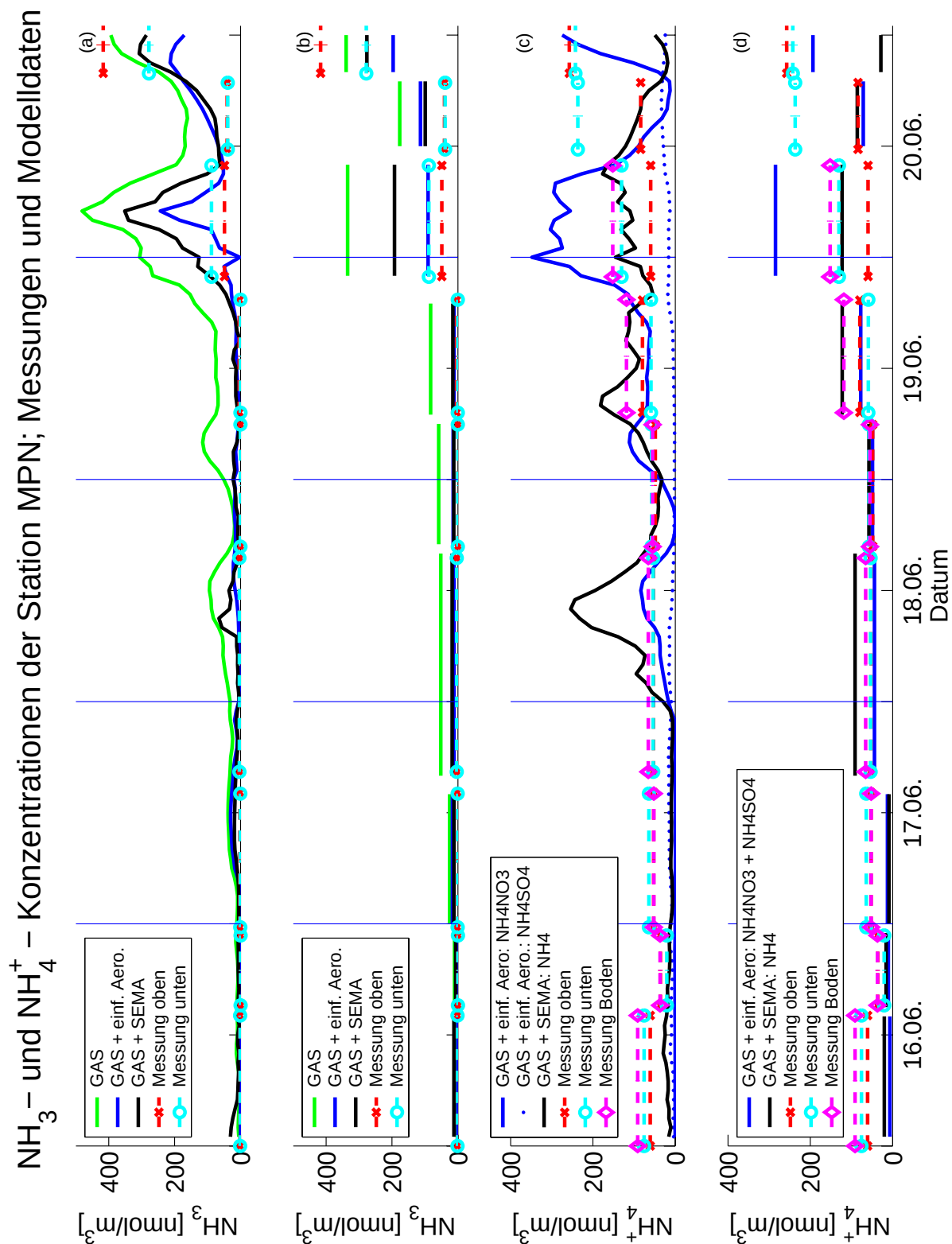


Abbildung 3.5: Vergleich von Modelldaten und Messungen der Station MPN; oben: NH_3 - und unten: NH_4^+ - Konzentrationen.

Im ersten und zweiten Graphen der Abbildung (3.4 a,b) sind HNO_3 -Konzentrationen in $nmol\ m^{-3}$ aus Modelldaten für das Modellsystem 'Gas' in grün, 'Gas + einf. Aero' in blau und 'Gas + SEMA' in schwarz sowie Daten von den Messgeräten an den Messstandorten 'oben' in rot und 'unten' in türkis aufgetragen. Die Messdaten repräsentieren die mittleren Konzentrationen, die über einen Zeitraum von bis zu 24 Stunden gemessen worden sind. Die Dauer einer Messperiode ist abhängig von der Höhe der Konzentration des zu messenden Stoffes in der Atmosphäre. Im zweiten Graphen der Abbildung (3.4 b) sind die mittleren Konzentrationen der Messungen und der Modelldaten aufgetragen. Dabei sind die Modelldaten auf die gleiche Weise wie die Messdaten über nahezu den gleichen Zeitraum gemittelt dargestellt. Der dritte Graph (Abbildung 3.4 c) zeigt die Aerosolkonzentrationen von NO_3^- und NH_4NO_3 von Modelldaten und Messungen. Die Konzentrationen aus den Modelldaten sind wieder über den gleichen Zeitraum der Messperioden gemittelt worden und im vierten Graphen der Abbildung (3.4 d) abgebildet.

Da die zeitliche Variation der Konzentration innerhalb einer Messperiode nicht messbar ist, werden nur die Mittelwerte der simulierten Konzentrationen mit den Messungen verglichen (Abbildung 3.4 b,d bis 3.7 b,d).

Am Anfang ist die simulierte HNO_3 -Konzentration niedriger als die gemessene HNO_3 -Konzentration. Nach 1,5 Tagen nehmen die simulierten HNO_3 -Konzentrationen der verschiedenen Modellsysteme zu. Die Modellsysteme 'Gas' und 'Gas + einf. Aero' simulieren deutlich höhere Konzentrationen als gemessen wurden. Die Tendenz zu höheren Konzentrationen am 19.06. ist richtig simuliert worden. Dennoch liefern die simulierten HNO_3 -Konzentrationen für die Modellsysteme 'Gas' und 'Gas + einf. Aero.' mehr als doppelt so hohe Werte wie die gemessenen Konzentrationen und sind somit zu hoch. Insgesamt werden zu hohe HNO_3 -Konzentrationen durch die Modellsysteme simuliert. Im Mittel sind die gemessenen HNO_3 -Konzentrationen vom Modellsystem 'Gas mit SEMA', zwar deutlich zu hoch, aber noch am Besten getroffen.

Die mittleren simulierten Konzentrationen vom NO_3^- - und NH_4NO_3 -Aerosol sind während der ersten beiden Tage niedriger als in den Messdaten (Abbildung 3.4 d). Für die weiteren Tage stimmen die mittleren Konzentrationen gut mit den gemessenen Daten überein. Am letzten Simulationstag sind die mittleren Modelldaten erneut niedriger als die gemessenen Konzentrationen.

In Abbildung (3.5) sind die Konzentrationen für Ammoniak, Ammonium, Ammoniumnitrat und Ammoniumsulfat dargestellt. Die Gaskonzentrationen aus den Simulationen

'Gas' sind fast den ganzen Zeitraum höher als die gemessenen Konzentrationen. Am Anfang des Simulationszeitraumes wurden nur geringe NH_3 -Konzentrationen ($0,0$ bis $3,7 \text{ nmol m}^{-3}$) gemessen. In der Nacht vom 19.06. auf den 20.06. bzw. vom 20.06. auf den 21.06. stiegen die mittleren Konzentrationen auf $278,2 \text{ nmol m}^{-3}$ (Messgerät 'unten') bzw. $416,7 \text{ nmol m}^{-3}$ (Messgerät 'oben') an. Werden die Tendenzen der Änderungen der Konzentrationen am letzten Tag betrachtet, dann zeigen die Modellergebnisse recht gute Übereinstimmungen. In Betracht gezogen werden muss, dass die Messperiode für die letzte Messung bis zum 21.06., 10:20 Uhr andauerte, während die Modellsimulationen nur bis zum 20.06., 24 Uhr gerechnet wurden. Da nur die mittleren Konzentrationen gemessen wurden, konnten simulierte Maxima und Minima nicht mit den Messungen verglichen werden.

In Abbildung (3.5 d) sind die mittleren Konzentrationen von NH_4NO_3 und $(NH_4)_{1.5}H_{0.5}SO_4$ aus dem Modellsystem 'Gas + einf. Aero.' zusammengefasst und aufgetragen worden. Die NH_4^+ -Konzentrationen aus den beiden Modellsystemen spiegeln bis auf ein paar Ausnahmen gut die gemessenen Konzentrationen wieder. Die gemittelten NH_4^+ -Konzentrationen aus dem Modellsystem 'Gas + SEMA' und aus 'Gas + einf. Aero' sind am Anfang des Simulationszeitraums zu niedrig. Ab dem 17.06. mittags liegen die Modellergebnisse im Bereich der mittleren gemessenen Konzentrationen. Die letzte mittlere Messung ist deutlich höher als die aus dem Modellsystem erzeugte. Bis auf den 20.06. entsprechen die simulierten NH_4^+ -Konzentrationen gut den gemessenen Ammoniumkonzentrationen. Hier ist wieder zu beachten, dass die mittleren Konzentrationen aus den Messungen über den 20.06. hinaus genommen wurden.

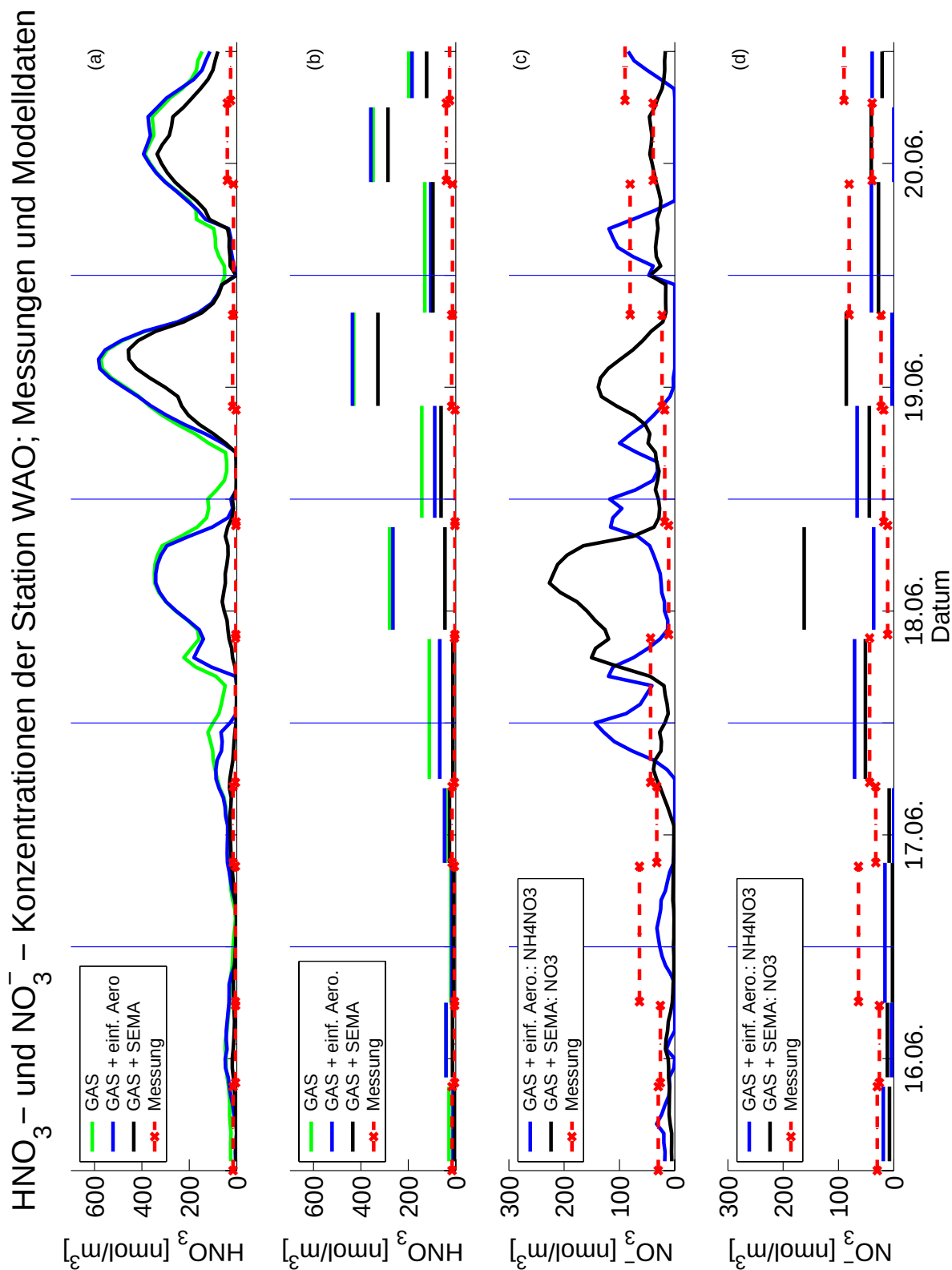


Abbildung 3.6: Vergleich von Modelldaten und Messungen der Station WAO; oben: HNO_3^- - und unten: NO_3^- - Konzentrationen.

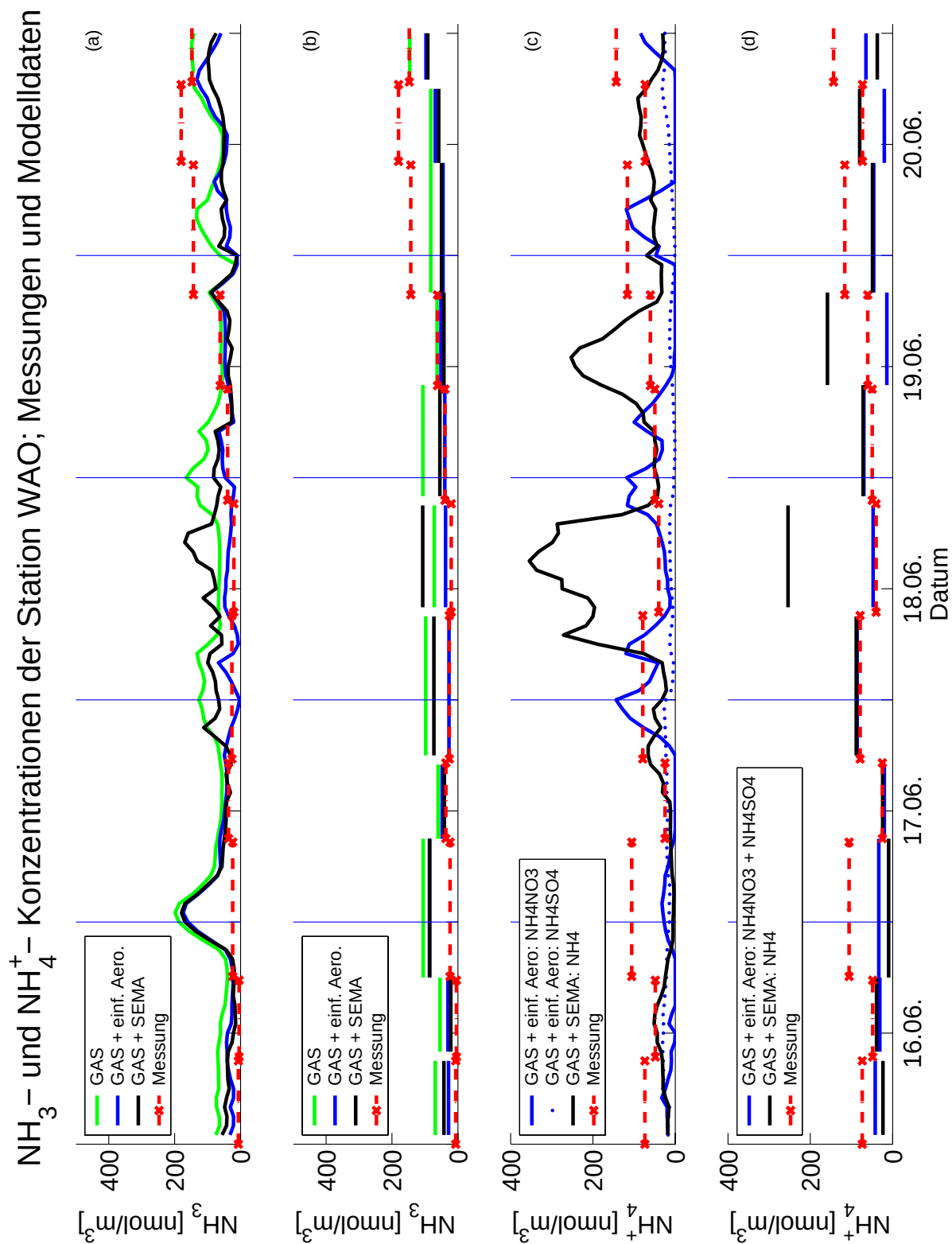


Abbildung 3.7: Vergleich von Modelldaten und Messungen der Station WAO; oben: NH_3 - und unten: NH_4^+ -Konzentrationen.

Die Abbildung (3.6) zeigt die Konzentrationen für HNO_3 , NO_3^- und NH_4NO_3 für die Station WAO. Während des gesamten Simulationszeitraumes sind relativ niedrige HNO_3 -Konzentrationen gemessen worden. Bis auf die ersten beiden Simulationstage werden die HNO_3 -Konzentrationen von den Modellsystemen 'Gas' und 'Gas + einf. Aero' deutlich überschätzt. Die vom Modellsystem 'Gas + SEMA' berechneten HNO_3 -Konzentrationen stimmen für die Tage 16.06. bis einschließlich 18.06. gut mit den Messungen überein. Die HNO_3 -Konzentrationen werden an den letzten beiden Simulationstagen von allen Modellsystemen überschätzt. Die simulierten mittleren HNO_3 -Konzentrationen aus dem Modellsystem 'Gas + SEMA' geben die Messungen besser wieder als die Modelldaten der anderen beiden Modellsysteme (Abbildung 3.6 b).

Für die NO_3^- - und NH_4NO_3 -Aerosole ergibt sich ein uneinheitliches Bild. Am Anfang und am Ende des Simulationszeitraumes sind die simulierten Konzentrationen zu niedrig. Am 18.06. und 19.06. liegen die simulierten Konzentrationen etwas höher (Abbildung 3.6 d).

In Abbildung (3.7) sind die Konzentrationen von NH_3 , NH_4^+ , NH_4NO_3 und $(NH_4)_{1.5}H_{0.5}SO_4$ abgebildet. Die NH_3 -Konzentrationen werden von den verschiedenen Modellsystemen meist gut getroffen. Ab dem 19.06. abends sind die gemessenen Konzentrationen höher als die simulierten Konzentrationen (Abbildung 3.7 b). Der Vergleich der mittleren Konzentrationen von Messungen und Simulationen zeigt, dass das Modellsystem 'Gas + einf. Aero' die gemessenen Konzentrationen am Besten wiedergibt.

Bei den NH_4^+ -Aerosolen ist erkennbar, dass im Mittel mit dem Modellsystem 'Gas + einf. Aero' mit NH_4NO_3 und $(NH_4)_{1.5}H_{0.5}SO_4$ die NH_4^+ -Konzentrationen am Besten getroffen werden, lediglich am 20.06. sind die gemessenen Konzentrationen wieder höher als die simulierten Konzentration. Dagegen überschätzt das Modellsystem 'Gas + SEMA' die NH_4^+ -Konzentrationen am 18.06. und 19.06.

Die simulierten Daten der verschiedenen Modellsysteme und die gemessenen Daten weisen teilweise erhebliche Unterschiede auf. Die HNO_3 -Konzentrationen der Modellsysteme sind teilweise deutlich höher als die gemessenen Konzentrationen. Dabei werden die HNO_3 -Konzentrationen vom Modellsystem 'Gas + SEMA' für die Stationen MPN und WAO am Besten getroffen. Die anderen Stickstoffverbindungen werden von den Modellen besser simuliert. Dabei sind beide Modellsysteme 'Gas + einf. Aero.' und 'Gas + SEMA' relativ gleichwertig in der Simulation von Stickstoffkonzentrationen. Mögliche Ursachen für die Unterschiede werden am Ende des Abschnitts (3.4) diskutiert.

3.2 Vergleich von Konzentrationen von Modelldaten mit den Messungen vom 'ETC/ACC - Netz'

In diesem Abschnitt werden die Modelldaten mit routinemäßig gemessenen Daten, die vom ETC/ACC² gesammelt und verwaltet werden, verglichen. Für diesen Vergleich sind Daten von Messstationen (Anhang C.1) ausgesucht worden, die Hintergrundkonzentrationen messen. Ein weiteres Auswahlkriterium ist, dass die Stationen nicht direkt am Rand des Modellgebietes liegen.

Die Messstationen befinden sich nicht immer an der gleichen geographischen Position wie die Gitterpunkte des Modells. Deswegen sind die Messdaten den nächstgelegenen Gitterpunkten zugeordnet worden. Dabei sind die gemessenen bzw. simulierten Daten nicht auf die jeweiligen Gitterpunkte bzw. geographischen Positionen interpoliert worden. Ein Vergleich zwischen den Modelldaten und Messungen wurde für NO , NO_2 , O_3 , NH_3 und SO_2 durchgeführt. Insgesamt wurden 54 Stationen nach vorgegebenen Kriterien ausgesucht (Anhang C.1). Davon liegen fünf Stationen in England, 29 Stationen in den Niederlanden und 20 Stationen in Belgien. Konzentrationen von Ammoniak wurden nur in den Niederlanden gemessen. Messungen für HNO_3 oder für die Aerosolbestandteile NO_3^- bzw. NH_4^+ liegen für 1998 nicht vor. Zum Vergleich der simulierten und gemessenen Konzentrationen lagen insgesamt 3531 Werte für NO , 4697 Werte für NO_2 , 4777 Werte für O_3 , 5000 Werte für SO_2 und 561 Werte für NH_3 vor. Die Anzahl der Konzentrationswerte ist abhängig von der Anzahl der Stationen, die die jeweiligen Stoffe messen und von den Fehlmessungen der Messinstrumente.

Um die Güte der modellierten Daten zu bestimmen, ist als Maßzahl die Trefferquote (H) verwendet worden. Dabei werden die Modelldaten aus den drei Modellsystemen mit Messungen verglichen. Innerhalb einer erlaubten Differenz (G) wird die Trefferquote

$$H = \frac{1}{m} \times \sum_{i=1}^m n_i \quad (3.1)$$

$$\text{mit } n_i = \begin{cases} 1 & \text{für } |\text{Differenz (Modellergebnis, Messung)}| < G \\ 0 & \text{für } |\text{Differenz (Modellergebnis, Messung)}| \geq G \end{cases}$$

für den jeweiligen Stoff berechnet. Die Ober- und Unterschwellen sind in Anlehnung an

²European Topic Centre on Air and Climate Change - Topic Centre of European Environment Agency

die 'Richtlinie 1999/30/EG des Rates vom 22. April 1999 über Grenzwerte für Schwefeldioxid, Stickstoffdioxid und Stickstoffoxide, Partikel und Blei in der Luft' gesetzt worden. Als Kriterium für die Grenzen ist der '1-Stunden-Grenzwert für den Schutz der menschlichen Gesundheit' verwendet worden. Der Grenzwert für NO_2 beträgt $200 \mu g m^{-3}$ und für Schwefeldioxid $350 \mu g m^{-3}$. Für NO ist der gleiche Grenzwert wie für NO_2 genommen worden. Nach der Ozon-Richtlinie der EU (2002/03/EG) ist für Ozon der Grenzwert $180 \mu g m^{-3}$ verwendet worden. Zur Zeit gibt es für NH_3 keine offiziellen Grenzwerte. Für diese Bewertung ist er auf $200 \mu g m^{-3}$ gesetzt worden. In Tabelle (3.1) sind statistische Werte zwischen Messdaten und Modelldaten aus dem Modellsystem 'Gas + SEMA' zusammengefasst.

Stoff	Grenزشchwelle	Trefferquote	Korrelation	Standardabw. Modell - Messung	Median Messung	Median Modell
O_3	$90 \mu g m^{-3}$	96,32 %	0,33	$44,5 \mu g m^{-3}$	$48,8 \mu g m^{-3}$	$38,1 \mu g m^{-3}$
NO	$100 \mu g m^{-3}$	98,98 %	0,10	$19,3 \mu g m^{-3}$	$3,8 \mu g m^{-3}$	$2,0 \mu g m^{-3}$
NO_2	$100 \mu g m^{-3}$	99,98 %	0,28	$17,9 \mu g m^{-3}$	$19,0 \mu g m^{-3}$	$13,0 \mu g m^{-3}$
NH_3	$100 \mu g m^{-3}$	100,00 %	0,33	$8,5 \mu g m^{-3}$	$4,8 \mu g m^{-3}$	$3,2 \mu g m^{-3}$
SO_2	$175 \mu g m^{-3}$	100,00 %	0,06	$11,2 \mu g m^{-3}$	$8,0 \mu g m^{-3}$	$6,1 \mu g m^{-3}$

Tabelle 3.1: Statistik aus Modelldaten und Modellsystem 'Gas + SEMA'.

Der Vergleich zwischen den Differenzen der berechneten und der gemessenen Konzentrationen zeigt sehr gute Werte für die Trefferquoten. Dieses Ergebnis wird durch die Höhe der Grenزشwellen (50 % des Grenzwertes des jeweiligen Stoffes) relativiert, die hoch angenommen worden sind. Dennoch gibt es Differenzen der Konzentrationen von O_3 , NO und NO_2 , die höher als die vorgegebenen Grenزشwellen sind (Abbildung 3.8). Die Berechnung der Korrelationskoeffizienten zwischen den Modelldaten und den Messungen ergibt, dass die Datensätze unterschiedliche Strukturen aufweisen. Die Standardabweichung zwischen den Messungen und den Modelldaten weist bei Ozon mit $44,5 \mu g m^{-3}$ die gleiche Größenordnung auf wie der Median der beiden. Die Standardabweichung für NO ist mit $19,3 \mu g m^{-3}$ verhältnismäßig hoch im Vergleich zum Median der Messungen mit $3,8 \mu g m^{-3}$. Für NO_2 ist die Standardabweichung mit $17,9 \mu g m^{-3}$ in der gleichen Größenordnung wie die Mediane von Messung und Modell. Bei NH_3 und SO_4 ist die Standardabweichung fast doppelt so hoch wie der Median der Modelldaten. Der Median der Messungen liegt dazwischen.

Die Korrelation zwischen Modelldaten und Messungen ist meist gering und überschreitet

nur bei O_3 und NH_3 wenigstens 0,3. Die Trefferquote der Modelldaten vom Modellsystem 'Gas + SEMA' ist im Vergleich zu den anderen Modellsystemen noch am besten (Anhang C.2). Vor allem die Ozonvorhersage ist durch die Nutzung von SEMA etwas besser als bei Verwendung der Modellsysteme 'Gas + einf. Aero.' und 'Gasphase'. Auch sind mehr Treffer im Bereich der Abweichungen bis $20 \mu g m^{-3}$ für die einzelnen Stoffe vom Modellsystem 'Gas + SEMA' erzielt worden.

In Abbildung (3.8 a-e) ist der zeitliche Verlauf der Differenzen der Konzentrationen zwischen Modelldaten, die mit dem Modellsystem 'Gas + SEMA' berechnet wurden, und Messungen aufgetragen. Die Differenzen der Konzentrationen sind in der Reihenfolge O_3 , NO , NO_2 , NH_3 und SO_2 in den jeweiligen Graphen aufgetragen worden. In den Graphen sind zusätzlich in schwarz die Ober- und Unterschwele (G) für die jeweiligen Stoffe markiert. Die in Abbildung (3.8 a) abgebildeten Differenzen der O_3 -Konzentrationen zeigen, dass die Messungen in den ersten beiden Tagen höher sind als die modellierten Daten. Am 19.06. und 20.06. sind die Modelldaten höher als die Messungen und die Differenz in den Konzentrationen übersteigt die Oberschwelle (G). Im zweiten Graphen sind die Konzentrationen von NO aufgetragen. Die Grenzschnellen werden am Anfang des Zeitraumes durch zu hohe Konzentrationen der Modelldaten im Vergleich zu den Konzentrationen der Messdaten überschritten, und gegen Ende ist es umgekehrt. Die Messdaten übersteigen bei weitem die Grenzschnelle von $200 \mu g m^{-3}$. Da alle Messstationen Hintergrundkonzentrationen messen, dürften diese Werte nicht so hoch sein. Die Differenzen der NO_2 -Konzentrationen sind im dritten Graphen abgebildet. Drei Stunden-Werte liegen über der Grenzschnelle. Auffällig ist, dass die vom Modell simulierte Daten an manchen Stationen nachts höher sind als die gemessenen. Mögliche Erklärungen sind, dass das Modell eine niedrigere Grenzschnichthöhe simuliert als wirklich vorherrscht und somit die Stoffe sich nicht in die Höhe ausbreiten können oder die Emissionen überschätzt werden. In Abbildung (3.8 d) sind die Differenzen für die NH_3 -Konzentrationen dargestellt. Bis auf den letzten Tag des simulierten Zeitraumes sind die Differenzen der Konzentrationen sehr gering und relativ gut getroffen. Die SO_2 -Konzentrationsdifferenzen sind im letzten Graphen der Abbildung (3.8) abgebildet. Sie zeigen, dass nachts an einigen Stationen die Modelldaten höher sind als die gemessenen Daten. Widerum gibt es tagsüber Stationen, die gegenüber den Modellergebnissen höhere SO_2 -Konzentrationen messen. Insgesamt sind alle Differenzen der SO_2 -Konzentrationen innerhalb der Grenzschnellen.

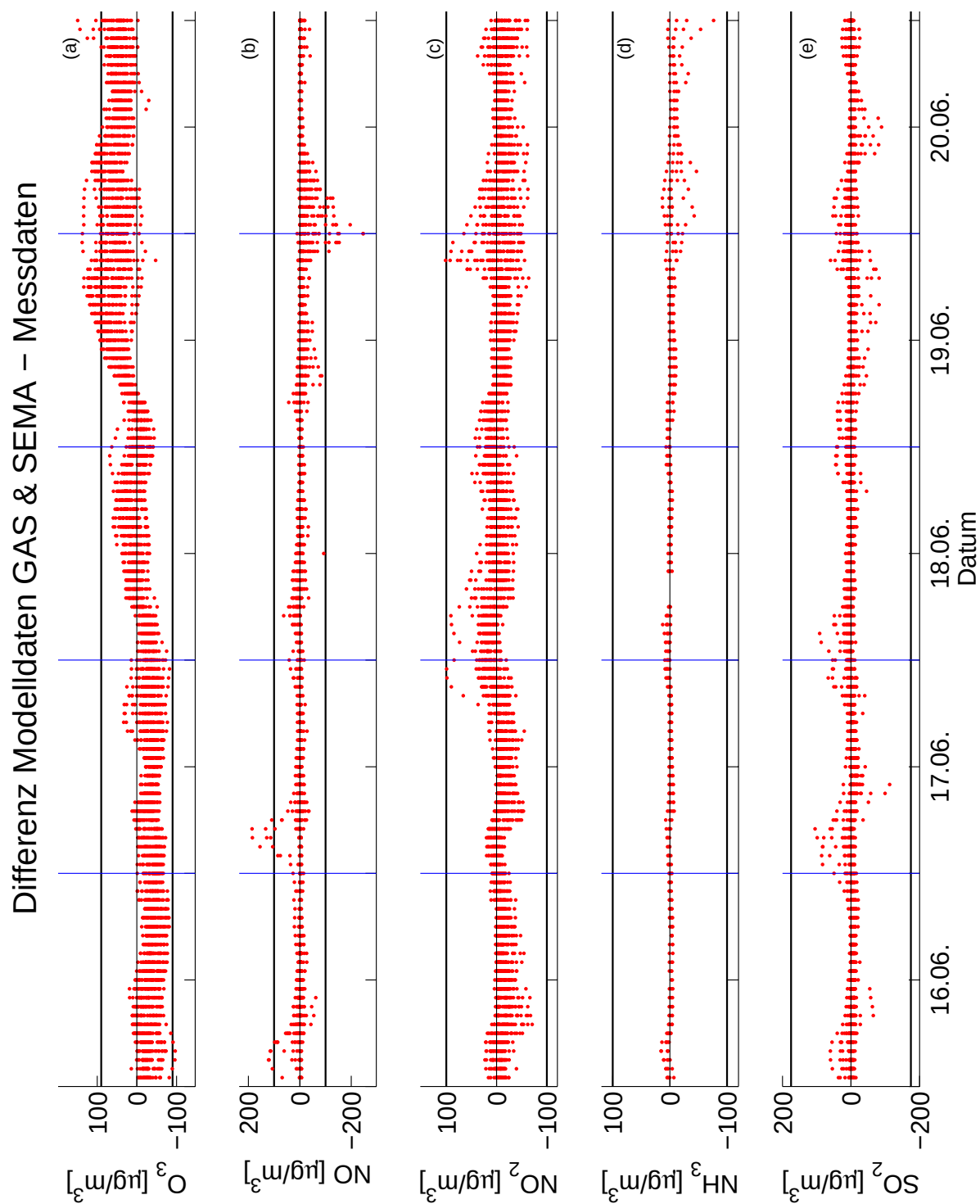


Abbildung 3.8: Differenz der Konzentrationen ($\mu g m^{-3}$) von Modell- und Messdaten.

3.3 Vergleich von Konzentrationen über Wasseroberflächen

Im Rahmen des ANICE-Projektes ist eine Messkampagne auf der Fähre von Hamburg nach Harwich bzw. nach Newcastle vom April 1999 bis August 2000 durchgeführt worden (Tamm und Schulz, 2003). Gemessen wurden Konzentrationen von Ammoniak, Salpetersäure, Ammonium, Nitrat, Chlorid und Natrium in nmol m^{-3} . Die Probenahmen dauerten im Durchschnitt sieben Tage. Der Start und das Ende der Probenahme war durch ein GPS-Signal gesteuert (Tamm, 2002). So konnte das Gebiet, das die Fähre befuhr, in fünf Teilabschnitte aufgeteilt werden. Durch die Reglementierung des Fahrplanes der Fähre sind die einzelnen Teilabschnitte nur zu bestimmten Zeitabschnitten befahren worden. Die kürzeste Messperiode dauerte drei Tage und die längste dreizehn Tage. Dies bedeutet, dass eine Probe Messungen mehrerer Tage enthält.

Zum Vergleich der Messungen mit den Modelldaten ist das Gebiet zwischen den westfriesischen Inseln und England ausgesucht worden. Die Messung wurde zwischen den geographischen Positionen ($3^\circ 41' O$, $52^\circ 40' N$) und ($1^\circ 47' O$, $52^\circ 03' N$) durchgeführt. Aus der gesamten Messkampagne ergaben sich folgende Ergebnisse (Tabelle 3.2; (Tamm, 2002)):

Statistik	NH_3 [nmol m^{-3}]	HNO_3 [nmol m^{-3}]	NH_4^+ [nmol m^{-3}]	NO_3^- [nmol m^{-3}]
Median	35, 2	15, 0	71, 5	64, 8
Mittelwert	37, 5	25, 6	83, 7	78, 2
Minimum	5, 9	2, 2	18, 2	4, 5
Maximum	105, 2	137, 3	264, 5	241, 9

Tabelle 3.2: Gemessene Konzentrationen zwischen Westfriesischen Inseln und England April 1999 bis August 2000.

Aus den gemessenen Konzentrationen während der Sommermonate ergaben sich folgende Werte.

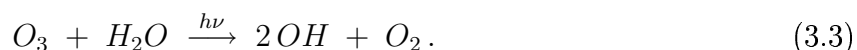
Statistik	NH_3 [nmol m^{-3}]	HNO_3 [nmol m^{-3}]	NH_4^+ [nmol m^{-3}]	NO_3^- [nmol m^{-3}]
Median	25, 4	10, 5	85, 4	47, 1
Mittelwert	33, 3	20, 5	79, 7	58, 5
Minimum	5, 9	0, 9	19, 0	7, 9
Maximum	105, 2	68, 5	236, 8	174, 3

Tabelle 3.3: Gemessene Konzentrationen zwischen Westfriesischen Inseln und England für die Sommermonate 1999 und 2000.

Bevor die Modelldaten mit den Messungen vom Schiff verglichen werden, sollte folgendes bedacht werden: Die Messgeräte befanden sich im vorderen Bereich des Peildecks. Die Messungen sind während der Sommermonate auf der Fähre 'Prince of Scandinavia' und während der Wintermonate auf der 'Admiral of Scandinavia' durchgeführt worden. Für die statistischen Größen in der Tabelle (3.2) sind Messungen für alle 4 Jahreszeiten eingetragen. Besonders die Konzentrationen von Ammoniak und Salpetersäure sind im Frühjahr höher als im Sommer bzw. als in den restlichen Monaten des Jahres. Im Frühjahr wird vermehrt Mineraldünger und Gülle zur Düngung der Felder eingesetzt. Die Bildung von Salpetersäure ist abhängig von den Strahlungsprozessen in der Atmosphäre. Salpetersäure wird tagsüber durch die Reaktion von



gebildet. Hydroxylradikale entstehen durch die Reaktion



In der Tabelle (3.4) sind die über Wasser gemittelten Konzentrationen aus dem Modellsystem 'Gas + SEMA' eingetragen.

Statistik	NH_3 [$nmol\ m^{-3}$]	HNO_3 [$nmol\ m^{-3}$]	NH_4^+ [$nmol\ m^{-3}$]	NO_3^- [$nmol\ m^{-3}$]
Median	17,8	69,5	47,3	25,8
Mittelwert	24,0	70,6	53,8	29,0
Minimum	8,5	7,8	8,5	1,7
Maximum	82,9	195,7	144,8	83,6

Tabelle 3.4: Statistik der Konzentrationen aus dem Modellsystem 'GAS + SEMA'; 16.06. - 20.06.1998.

In der Tabelle (3.3) sind die Daten für die Sommermonate der Jahre 1999 und 2000 eingetragen. Die Modellrechnungen wurden für den Zeitraum von 16.06. bis 20.06.1998 durchgeführt. Da die Zusammensetzung der Konzentrationen unter anderem von den Quellstärken und dem Transport der Stoffe abhängt, können die Daten nicht direkt miteinander verglichen werden. Die Messperiode ist länger als die Simulationsdauer und bezieht sich auf andere Jahre. Auch können die Stoffkonzentrationen durch verschiedene Wetterlagen anders sein. Die betrachtete Region der Nordsee wird verhältnismässig häufig von Schiffen befahren. Schiffsemissionen werden jedoch nicht in den Modellrechnungen berücksichtigt.

Die NH_3 -Konzentrationen des Modellsystems 'Gas +SEMA' stimmen gut mit den Konzentrationen aus den Sommermessungen überein. Die simulierten Konzentrationen liegen zwischen den minimalen und den maximalen gemessenen Konzentrationen. Mittelwert und Median der Modelldaten sind etwa 30% niedriger als die Messungen. Die Konzentrationen für Salpetersäure werden vom Modell überschätzt (mehr als Faktor 2). Die simulierte maximale Konzentration ist wesentlich höher als die gemessene maximale Konzentration. Dasselbe gilt auch für den Mittelwert bzw. den Median der Modelldaten. Die Konzentrationen für die Aerosole NH_4^+ und NO_3^- werden eher zu niedrig simuliert (etwa halb soviel). Median und Mittelwert liegen für beide Aerosolkomponenten deutlich unterhalb der gemessenen Konzentrationen. Die maximalen gemessenen Konzentrationen werden vom Modell nicht erreicht bzw. es ist eine höhere Aerosolkonzentration in der Atmosphäre vorhanden als modelliert wurde.

In Abbildung (3.9) ist der zeitliche Verlauf der über der Wasseroberfläche der südlichen Nordsee gemittelten Konzentrationen abgebildet. Bei den HNO_3 -Konzentrationen ist ein Tagesgang mit Maximum am späten Nachmittag zu erkennen (Abbildung 3.9 oben). Bei NO_3^- liegen die Maxima eher in den Morgenstunden. Der steile Anstieg der NO_3^- -Konzentration zwischen dem 19.06. und 20.06. ist auf einen Fehler bei der Berechnung der Temperatur zurückzuführen (Abbildung 3.3). Die Konzentrationen von NH_3 sind relativ konstant (3.9 unten). Mit Drehung auf südöstliche Winde steigen am 20.06. die NH_3 -Konzentrationen an. Von den Niederlanden wird NH_3 in Richtung der Nordsee transportiert. Ein Teil des NH_3 deponiert trocken in der Nähe der Quellen (Asman, 2002). Rund 50 % des NH_3 reagiert mit H^+ zu NH_4^+ . Bei den Ammoniumkonzentrationen werden am 18.06. und 19.06. am Morgen Tagesmaxima und am letzten Tag relativ stark abnehmende Konzentrationen simuliert.

Mit Ausnahme von HNO_3 sind die Konzentrationen der Stoffe NH_3 , NH_4^+ und NO_3^- recht gut simuliert worden. Für die Bewertung ist in Betracht zu ziehen, dass die Ergebnisse aus verschiedenen Jahren verglichen worden sind. Auch ist die Periode mit fünf Simulationstagen kurz gewählt.

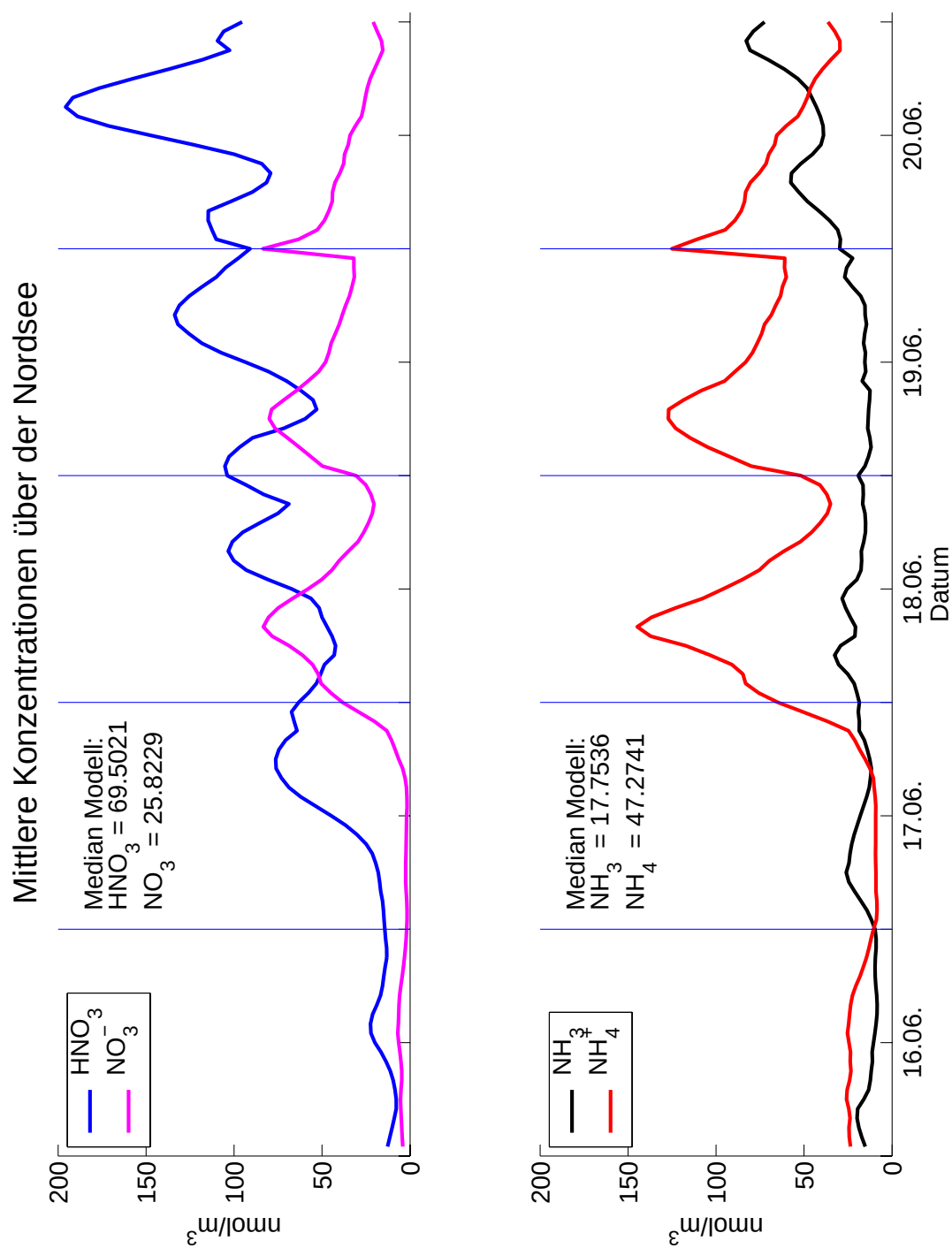


Abbildung 3.9: Mittlere Konzentrationen (nmol m^{-3}) über der Wasseroberfläche vom Modellsystem 'Gas +SEMA'.

3.4 Zusammenfassende Bewertung

Die Unterschiede zwischen den gemessenen und den simulierten Konzentrationen haben verschiedene Gründe. Die meteorologischen Größen Temperatur, Feuchte sowie Windgeschwindigkeit und -richtung sind eine wichtige Komponente in der Simulation von Konzentrationen. Die Konzentrationen sind unter anderem abhängig vom Ursprung der Luftmasse und den lokalen Emissionen. Die genaue Herkunft von Luftmassen ist schwierig zu bestimmen. Auch die genaue räumliche und zeitliche Bestimmung von natürlichen und anthropogenen Emissionen ist sehr schwierig. Die Genauigkeit von Emissionen wird bei besten Voraussetzungen auf 30 % geschätzt (pers. Mitteilung Schlünzen, 2003). In den durchgeführten Modellsimulationen fehlen zudem die Schiffsemissionen, die in einer Größenordnung von $648 \text{ kt } NO_x$ bzw. $15 \text{ kt } NMVOC$ von EMEP (Jonson et al., 2000) für die Nordsee abgeschätzt werden. Die Emission von NH_3 aus dem Wasser wird ebenfalls nicht berücksichtigt, dies ist aber im Vergleich zu den fehlenden Schiffsemissionen (NO_x , SO_2) vernachlässigbar.

Horizontale Advektion und vertikale Diffusion transportieren chemische Stoffe in der Atmosphäre und beeinflussen dadurch die lokale Zusammensetzung der Konzentrationen. Des Weiteren wirken Temperatur und Feuchte auf die chemischen Reaktionen. Ebenfalls haben Strahlungsprozesse Auswirkungen auf die Reaktion von chemischen Stoffen, beispielsweise bei der Bildung von OH -Radikalen und deren schneller Reaktion mit NO_2 zu HNO_3 oder der Produktion bzw. dem Abbau von Ozon (Kapitel 5). Ferner können molekulare Prozesse in der viskosen Schicht nur durch Parametrisierungen berechnet werden. Flüsse von trockener und nasser Deposition von Stoffen sind schwierig zu simulieren, da es keine ausreichende Anzahl an Messungen zur Validierung gibt. Gerade die trockene Deposition ist abhängig von der Beschaffenheit und der Rauigkeit des Untergrundes. Schließlich ist die vertikale Ausbreitung der Stoffe abhängig von der Höhe der Grenzschicht. Sie beeinflusst die Konzentrationsverteilung der Stoffe in der Säule über dem Gitterpunkt bzw. der Messstation. Gerade nachts ist der Einfluss von Emissionen auf die Messungen am größten, da sich z. B. eine bodennahe Inversion ausbilden kann. Der Austausch von Luftmassen ist auch eine wichtige Komponente in der Simulation und der Messung von Konzentrationen. Niederschlagsprozesse dürfen in den Simulationen nicht vernachlässigt werden, da die nasse Deposition oft einen Anteil von ca. 80 % an der Gesamtdeposition hat.

Aerosole sind komplexe suspendierte Partikel, die fortlaufend thermodynamischen und physikalischen Prozessen ausgesetzt sind (Kapitel 1). Im Gegensatz zu den hier betrachteten Gasen haben Aerosole eine höhere Lebensdauer von einigen Tagen. So kann ein

aus Ammoniak entstandenes Ammoniumaerosol in entlegene Gebiete transportiert und deponiert werden. Die Vielzahl an Prozessen, wie z. B. diffusives Wachstum des Aerosols, Kondensation auf dem Aerosol und Verdunstung des Aerosols und Strahlungsprozesse am Aerosol erhöhen die Anzahl der zu simulierenden Prozesse. Diese Prozesse können nur mit Parametrisierungen berücksichtigt werden. In den Modellrechnungen dieser Arbeit wurde die Kondensation und die Verdunstung von Gasen an Seesalzaerosolen berücksichtigt.

Ein wichtiger Faktor für die Güte der Konzentrationen in mesoskaligen Modellen sind die Anfangskonzentrationen und die Randwerte. In den ersten Simulationstagen werden die Konzentrationen von den Anfangskonzentrationen beeinflusst. In der Abbildung (3.10a-e) ist die mittlere Konzentration über das Modellgebiet integriert für eine Höhe von 10 m über Grund für die Stoffe HNO_3 , NH_3 , NO_2 , NO , und O_3 aus Modellsimulationen mit und ohne Anfangskonzentrationen dargestellt. Die Konzentrationen einzelner Stoffe unterscheiden sich während der gesamten Simulation. Nach dem vierten Simulationstag sind die Konzentrationen von HNO_3 , NH_3 , NO und NO_2 fast gleich, während bei den O_3 -Konzentrationen ein Offset von ungefähr 10 % vorhanden bleibt. In Abbildung (3.10f) sind die Differenzen der Konzentrationen der jeweiligen Stoffe aufgetragen. Es zeigt sich, dass die Anfangswerte auch nach 4 Tagen und länger einen Anteil an den O_3 -Konzentrationen haben.

Die Modellrechnungen wurden mit der seitlichen Randbedingung Gradient-Null berechnet. Randbedingungen mit großskaliger Einströmung bei festen Randwerten können eine große Zunahme der Spurengasmasse im Modellgebiet bewirken. Niemeier (1997) untersuchte den Einfluss von Randbedingungen auf Konzentration und empfiehlt zeitabhängige, genestete Randwerte zu verwenden. Dieses ist nur mit einem hohen Aufwand an Rechenzeit und Speicher möglich und konnte nicht für die hier vorliegenden Modelluntersuchungen angewendet werden.

Eine weitere Fehlerquelle für den Unterschied zwischen simulierten und modellierten Konzentrationen sind die chemischen Reaktionen. RADM2 enthält einen Reaktionsmechanismus, der aus Messungen in Luftkammern entwickelt wurde (Stockwell et al., 1990). In den Luftkammern können durch Reaktionen an der Wand Quellen und Senken für die zu untersuchenden Stoffe entstehen. Die Untersuchungen in den Luftkammern finden unter Laborbedingungen statt, daher können z.B. die Anfangskonzentrationen höher oder niedriger sein als in der Atmosphäre. Sensitivitätsstudien von Gross und Stockwell (2003) zeigen, dass die Reaktionsmechanismen RADM2, RACM (Stockwell et al., 1997) und EMEP (Simpson et al., 1997) erhebliche Unterschiede in den Konzentrationen, z. B. von

Ozon in städtischen Gebieten aufweisen. Je komplexer der Reaktionsmechanismus, desto höher ist der Aufwand an Rechenkapazität.

Bei den Messungen gibt es verschiedene Faktoren, die für die Qualität der Messungen wichtig sind. Beim Vergleich von Modell- und Messdaten sind auch verschiedene Faktoren mit einzubeziehen, die die Qualität von Messungen bewerten. Diese können z. B. mit folgenden Fragen abgeschätzt werden:

- Welches Messverfahren wird verwendet?
- Wie groß ist der Messfehler?
- Wie oft werden Proben gezogen und über welche Zeiträume?
- Wann werden die Proben analysiert?
- Welche Geräte werden benutzt?
- Wie und wie oft werden sie gewartet?
- Wo stehen die Geräte (Land oder Stadt, Industriegebiet, Wald, Luv oder Lee von Quellen)?
- In welcher Höhe stehen die Geräte?
- Welche lokale Temperatur- und Windverhältnisse herrschen vor?

Neben den Faktoren der Messgenauigkeit ist auch die räumliche Verteilung von Messgeräten ausschlaggebend. Um Modelldaten mit Messungen abzustimmen, muss eine Mindestanzahl an qualitativ brauchbaren Daten vorhanden sein.

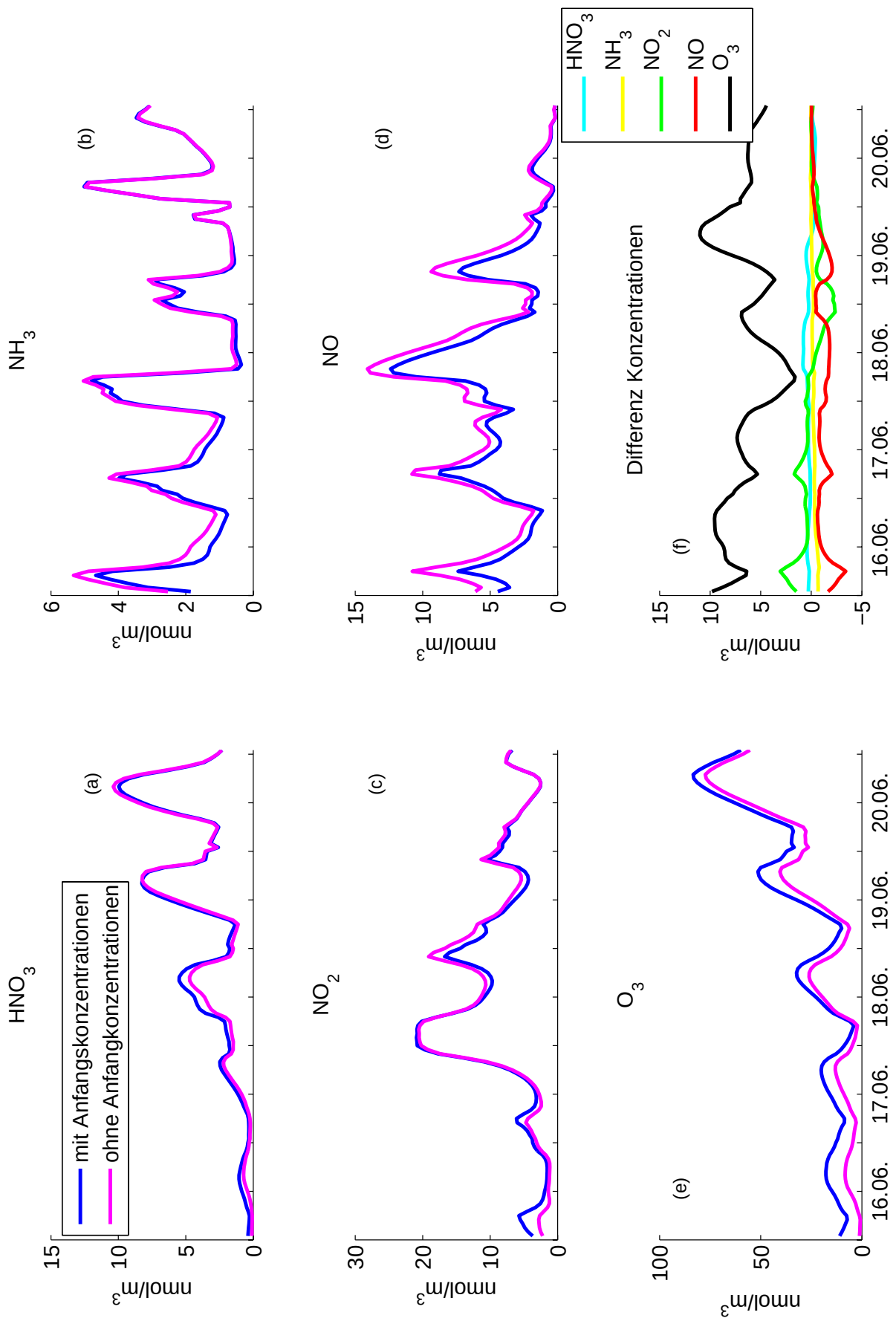


Abbildung 3.10: Modellläufe mit und ohne Anfangswerte und deren Einfluss auf die mittleren Konzentrationen im Modellgebiet in 10 m Höhe zusammen mit den Differenzen für die wichtigsten Spurengase.

4. Einträge in die südliche Nordsee

4.1 Räumliche und zeitliche Verteilung von Konzentrationen

Während des Simulationszeitraumes sind die Luftmassen von drei verschiedenen Wetterlagen beeinflusst worden. Durch die Änderung des Ursprungs der Luftmassen und durch photochemische sowie chemische Reaktionen wurde die Zusammensetzung der Luft und der Aerosole beeinflusst.

Die Abbildungen (4.1) bis (4.3) zeigen Ergebnisse der räumlichen und zeitlichen Veränderung der Stickstoffkonzentrationen aus dem Modellsystem 'Gas + SEMA' für den Zeitraum 16.06. bis 20.06.1998 im Simulationsgebiet südliche Nordsee. Die linke Spalte bildet die Summe der Konzentrationen HNO_3 und NO_3^- (in ppb) ab. Die Summe der NH_3 - und NH_4^+ -Konzentrationen (in ppb) ist in der rechten Spalte dargestellt. Die Abbildungen zeigen die Konzentrationsverteilungen für 3 Uhr und 15 Uhr der jeweiligen Simulationstage und die Pfeile repräsentieren das berechnete Windfeld.

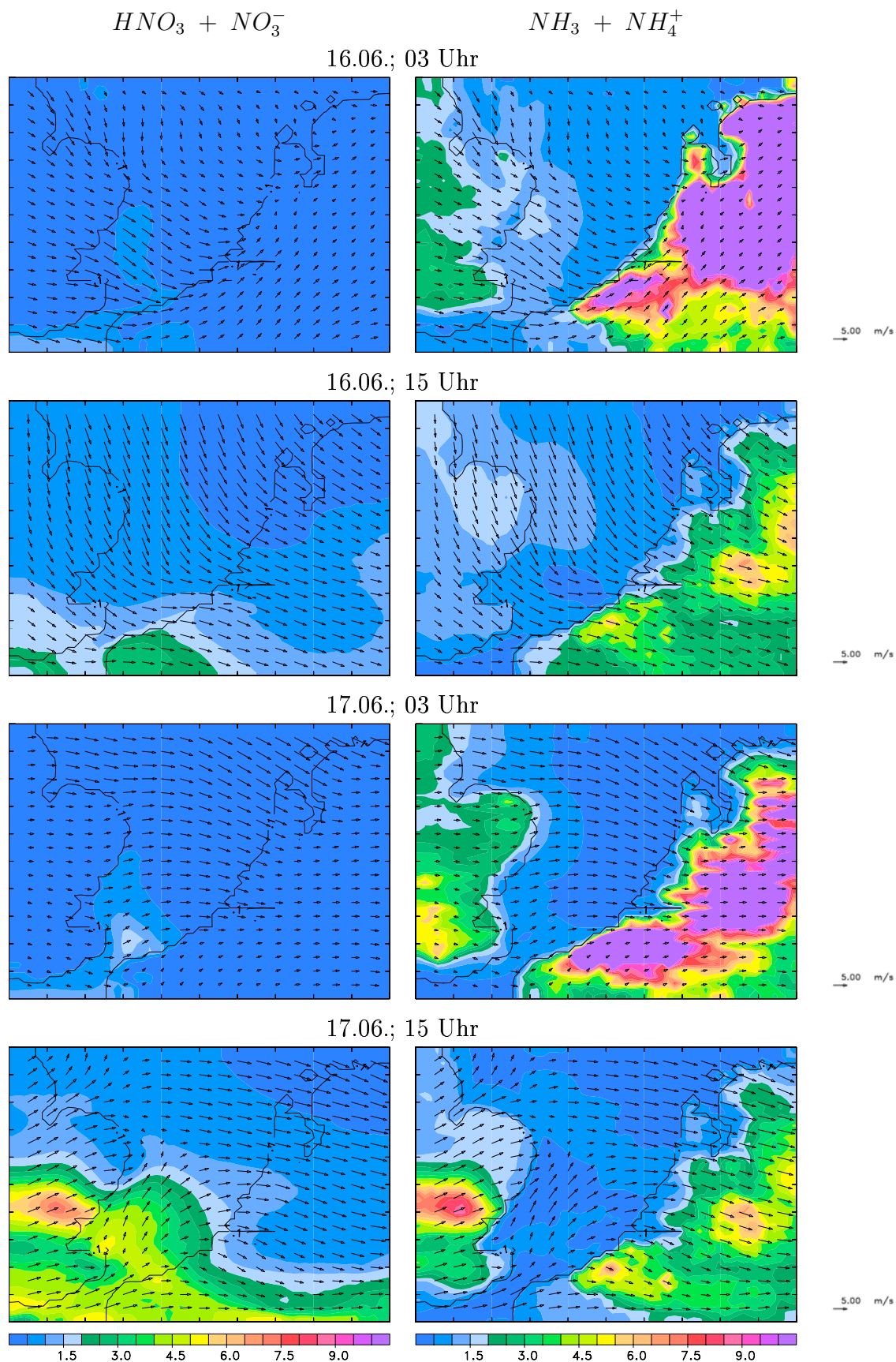


Abbildung 4.1: Ergebnisse aus dem Modellsystem 'Gas + SEMA' für den 16. und 17.06.1998; HNO_3 - und NO_3^- -Konzentrationen (links) sowie NH_3 - und NH_4^+ -Konzentrationen (rechts) in ppb sowie das zugehörige Windfeld.

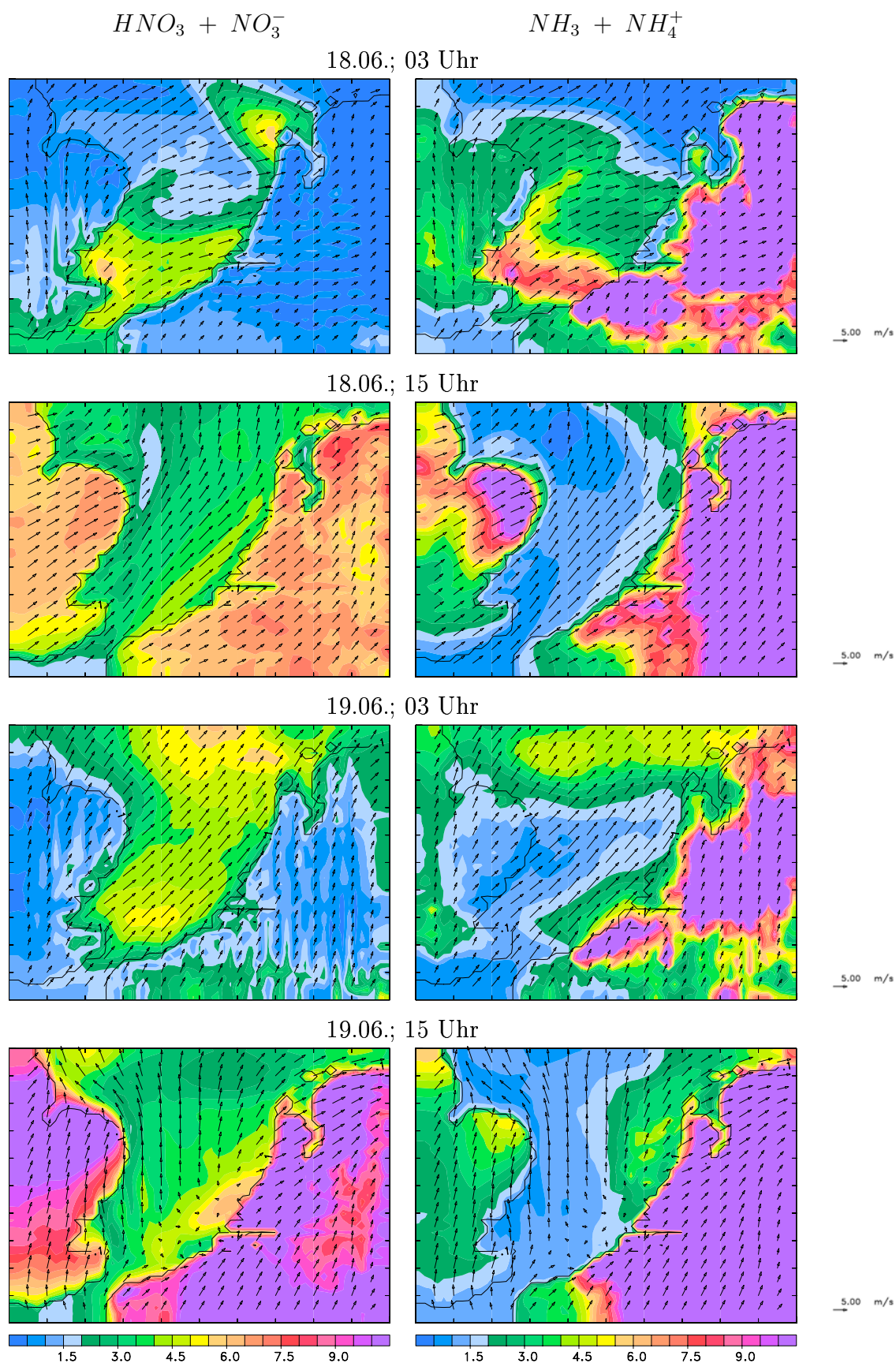


Abbildung 4.2: Ergebnisse aus dem Modellsystem 'Gas + SEMA' für den 18. und 19.06.1998; HNO_3 - und NO_3^- -Konzentrationen (links) sowie NH_3 - und NH_4^+ -Konzentrationen (rechts) in ppb sowie das zugehörige Windfeld.

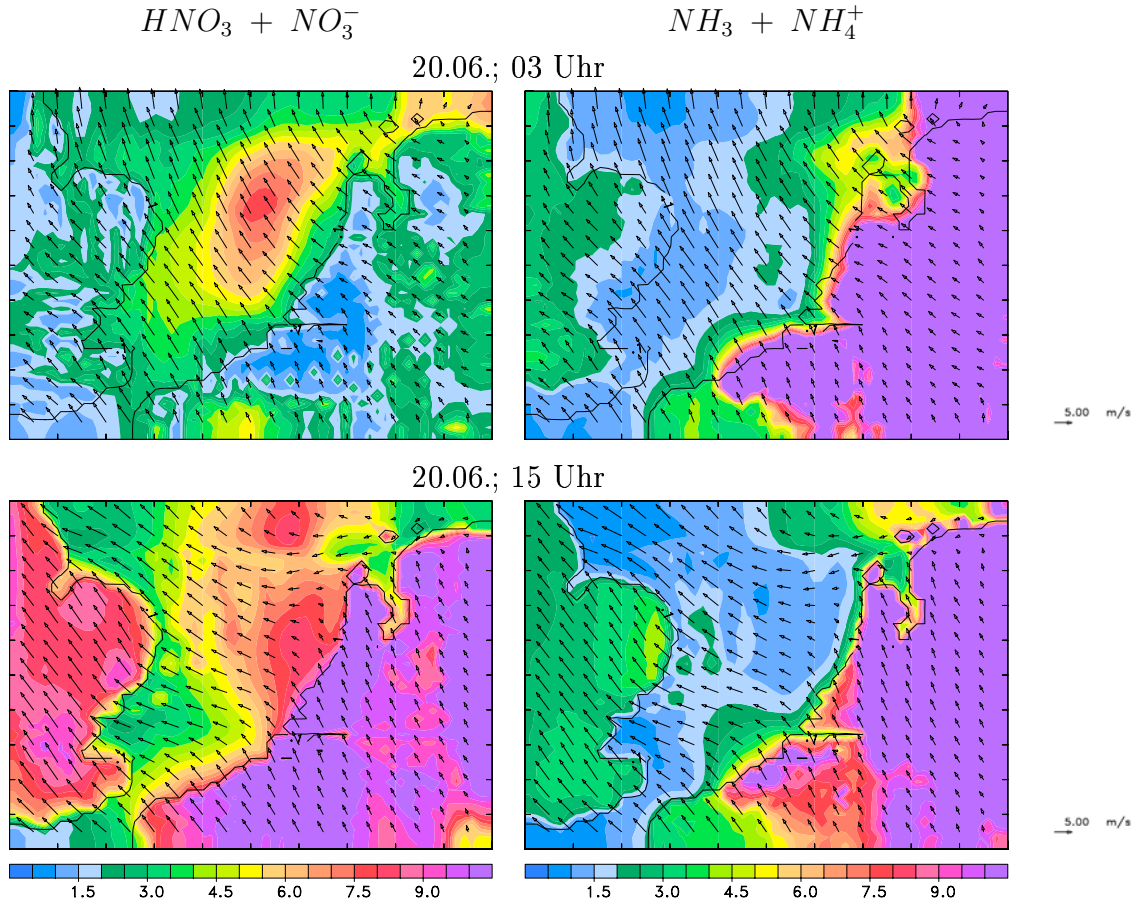
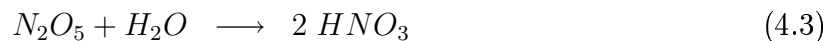
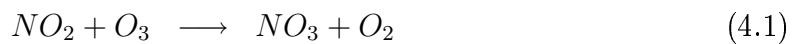


Abbildung 4.3: Ergebnisse aus dem Modellsystem 'Gas + SEMA' für den 20.06.1998; HNO_3 - und NO_3^- -Konzentrationen (links) sowie NH_3 - und NH_4^+ -Konzentrationen (rechts) in ppb sowie das zugehörige Windfeld.

Am 16.06. sind mit maximal 3 ppb (15 Uhr) relativ niedrige ($HNO_3 + NO_3^-$)-Konzentrationen im Modellgebiet vorhanden. Die ($HNO_3 + NO_3^-$)-Konzentrationen nehmen mit Drehung des Windes auf Westsüdwest am 17.06. zu. Tagsüber wird aus NO_2 und OH -Radikalen Salpetersäure gebildet. Ein Teil der HNO_3 -Konzentrationen dissoziiert unter Abgabe von H^+ zu NO_3^- . HNO_3 ist sehr wasserlöslich und wird durch Deposition in die Nordsee aus der Atmosphäre entfernt. Auf den '15 Uhr Abbildungen' sind hohe Konzentrationen eingezeichnet, die die Produktion von HNO_3 über Land belegen. Nachts wird HNO_3 durch folgende Reaktionen



gebildet. NO_3 wird tagsüber schnell durch Photolyse abgebaut.

Über den Wasserflächen sind nachts höhere ($HNO_3 + NO_3^-$)-Konzentrationen als über Land. Eine Quelle für HNO_3 ist die Reaktion von NO_2 mit OH -Radikalen über der Nordsee. Im weiteren Verlauf dreht der Wind und weht in Richtung Nord und die Luftmassen werden vom Kontinent über die südliche Nordsee transportiert. Für den 18.06. bis 20.06. werden höhere Konzentrationen als zu Beginn des Simulationszeitraumes über der Nordsee simuliert. Die höheren Konzentrationen spiegeln sich auch in der Deposition von HNO_3 und NO_3^- in die südliche Nordsee wieder (Abbildungen 4.4, 4.5 und 4.10).

In der rechten Spalte sind die Konzentrationen für NH_3 und NH_4^+ abgebildet. Ein Großteil der NH_3 -Konzentrationen deponiert trocken innerhalb eines Bereichs von 50 km Entfernung von der Emissionsquelle (Asman, 2002). Der Rest reagiert mit H^+ zu NH_4^+ . Die höchsten Konzentrationen von NH_3 sind über den Niederlanden, wo auch die Emissionen am höchsten sind. In der Nacht erhöhen sich die NH_3 -Konzentrationen, da sich bei Sonnenuntergang eine stabile bodennahe Inversion über Landoberflächen bildet. Mit der Bildung der Inversion sind die Emissionen von den Konzentrationen in der Höhe getrennt. Für die Deposition von Ammoniak und Ammonium wird angenommen, dass sie gut wasserlöslich sind und daher gut in das Meerwasser deponieren (Abschnitt 4.2). Diese Annahme erklärt die Gradienten in der Konzentrationsverteilung zwischen Küste und offener Nordsee.

4.2 Deposition

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse aus den drei Modellsystemen zur trockenen Deposition von Stickstoff vorgestellt. Die Deposition von Gasen wird nach dem sogenannten Widerstandskonzept berechnet, siehe Abschnitt (2.2). Für Aerosole wird die Depositionsgeschwindigkeit mit folgender Parametrisierung berechnet:

$$\frac{1}{v_d(\varphi_h)} \stackrel{def}{=} \frac{1}{k_h(\varphi_h)} + \frac{1}{k_\delta(\varphi_\delta)} - \frac{v_g(\varphi_h)}{k_h(\varphi_h) k_\delta(\varphi_\delta)} \quad (4.4)$$

mit

- v_d : Depositionsgeschwindigkeit
- v_g : Sedimentationsgeschwindigkeit
- k_h : Gesamttransfargeschwindigkeit in der turbulenten Grenzschicht
- k_δ : Gesamttransfargeschwindigkeit in der viskosen Unterschicht
- φ_h : dimensionsloser Parameter der Aerosolgrößenverteilung in der turbulenten Grenzschicht
- φ_δ : dimensionsloser Parameter der Aerosolgrößenverteilung in der viskosen Unterschicht.

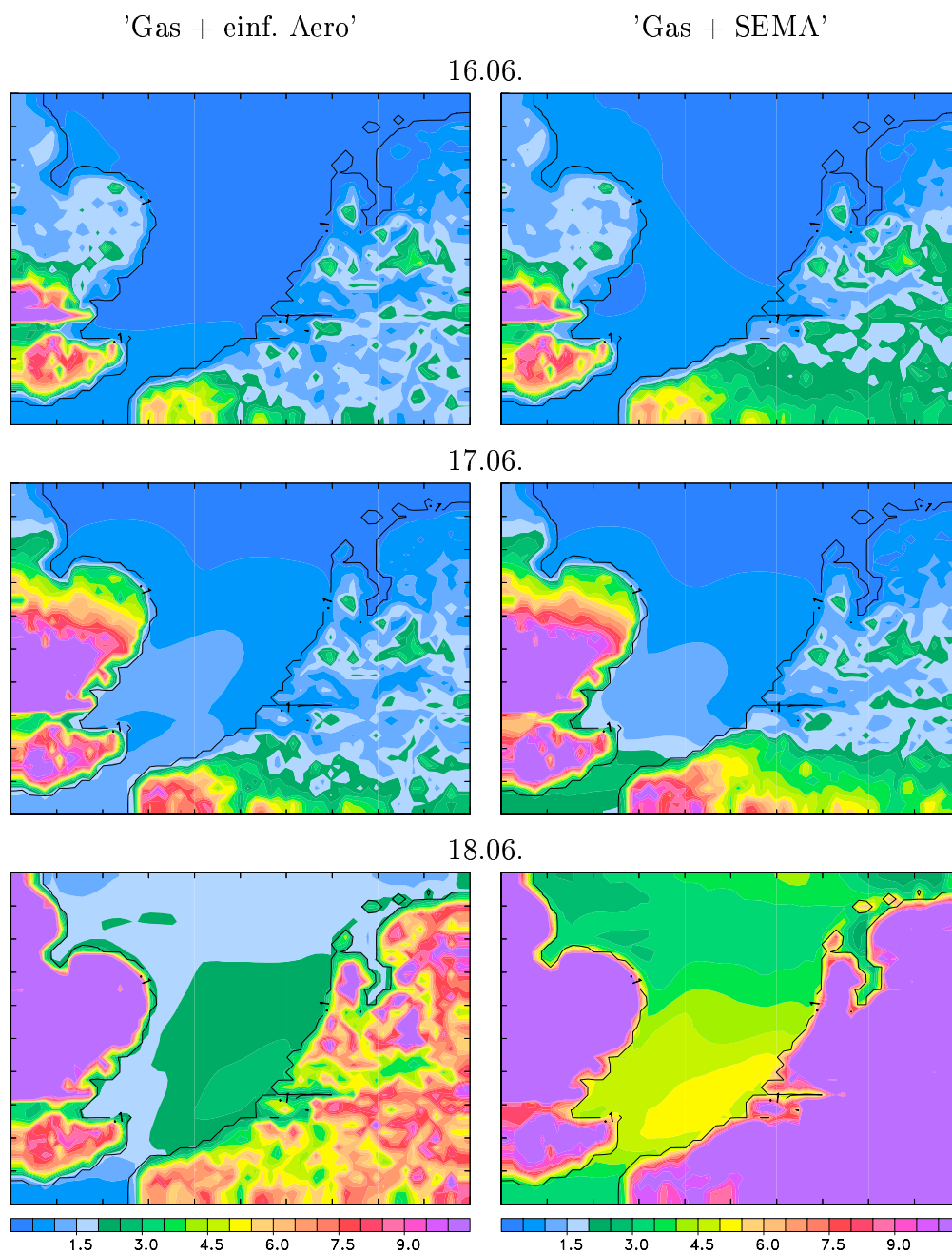


Abbildung 4.4: Linke Spalte: Deposition für 'Gas + einf. Aero' ($HNO_3 + NH_4NO_3 + NO + NO_2$); rechte Spalte: Deposition für 'Gas + SEMA' ($HNO_3 + NO_3^- + NO + NO_2$) in $mg\,m^{-2}\,Tag^{-1}$.

In den Abbildungen (4.4) bis (4.7) ist die räumliche Verteilung der Deposition ($mg\,m^{-2}\,Tag^{-1}$) von gebundenen Stickstoffen integriert über einen Tag für die südliche Nordsee dargestellt. In der linken Spalte sind die Ergebnisse aus dem Modellsystem 'Gas + einf. Aero' und in der rechten Spalte aus dem Modellsystem 'Gas + SEMA' abgebildet.

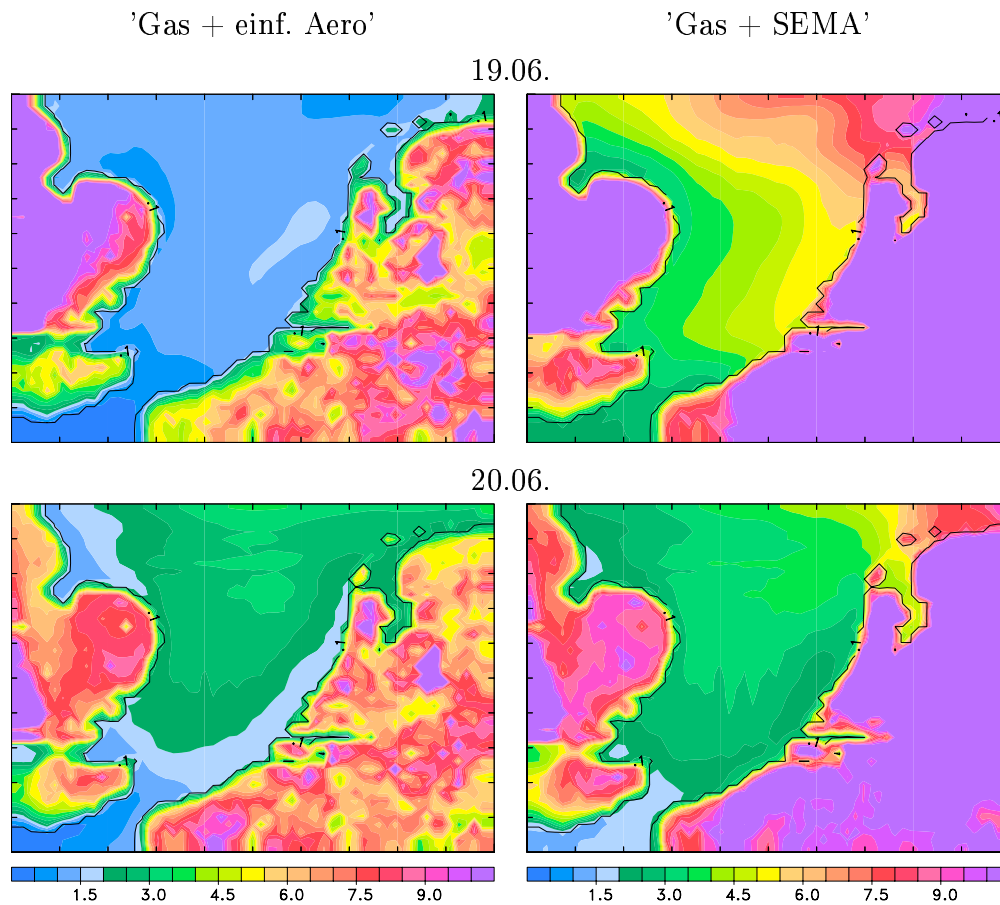


Abbildung 4.5: Linke Spalte: Deposition für 'Gas + einf. Aero' ($HNO_3 + NH_4NO_3 + NO + NO_2$); rechte Spalte: Deposition für 'Gas + SEMA' ($HNO_3 + NO_3^- + NO + NO_2$) in $mg\,m^{-2}\,Tag^{-1}$.

Über Land werden auf Grund von höherer Rauigkeit und einer größeren Gesamtoberfläche, auf die Stoffe deponieren können, höhere Gesamteinträge von Stickstoff für beide Modellsysteme simuliert. Die Höhe der Deposition über Wasserflächen ist abhängig sowohl von der Höhe der Konzentration als auch von der Wasserlöslichkeit des Stoffes. Für HNO_3 , NH_4NO_3 und NO_3^- werden relativ hohe Depositionsgeschwindigkeiten berechnet. NO und NO_2 sind eher wasserunlöslich und werden kaum deponiert, sondern reagieren zu HNO_3 . Im Modellsystem werden für NO_2 und NO Depositionsgeschwindigkeiten von weniger als $0,1\,cm\,s^{-1}$ über Wasser berechnet. Die Depositionsgeschwindigkeit von HNO_3 und NH_3 hat über Wasserflächen dagegen eine Größenordnung von $2\,cm\,s^{-1}$ (Wesely und Hicks, 2000; Asman und Berkowicz, 1994). Die Einträge in die Nordsee nehmen mit Zunahme der Konzentrationen und der Windgeschwindigkeit in beiden Modellsystemen zu. Insgesamt werden im Modellsystem 'Gas + SEMA' mehr von den Stickstoffverbindungen in die Nordsee eingetragen. Für die südliche Nordsee simuliert das Modellsystem 'Gas + SEMA' Stickstoffdepositionen in Küstennähe in einer Größenord-

nung von mehr als $10 \text{ mg m}^{-2} \text{ Tag}^{-1}$. Niedrige Einträge in einer Größenordnung von bis zu $3,3 \text{ mg m}^{-2} \text{ Tag}^{-1}$ simuliert dagegen das Modellsystem 'Gas + einf. Aero'. Beim Modellsystem 'Gas + SEMA' ist der Eintrag von NO_3^- am höchsten (Abbildung 4.10) und ist ausschlaggebend für die räumliche Verteilung der Nitrates. Die Depositionsgeschwindigkeit ist für alle Aerosolkomponenten für die jeweiligen Größenklassen gleich. Über Wasserflächen hat die Depositionsgeschwindigkeit für die größte Sektion eine Größenordnung von 20 cm s^{-1} .

In den Abbildungen (4.6) und (4.7) ist die Verteilung von Ammoniak, Ammoniumnitrat und -sulphat bzw. Ammonium aufgetragen.

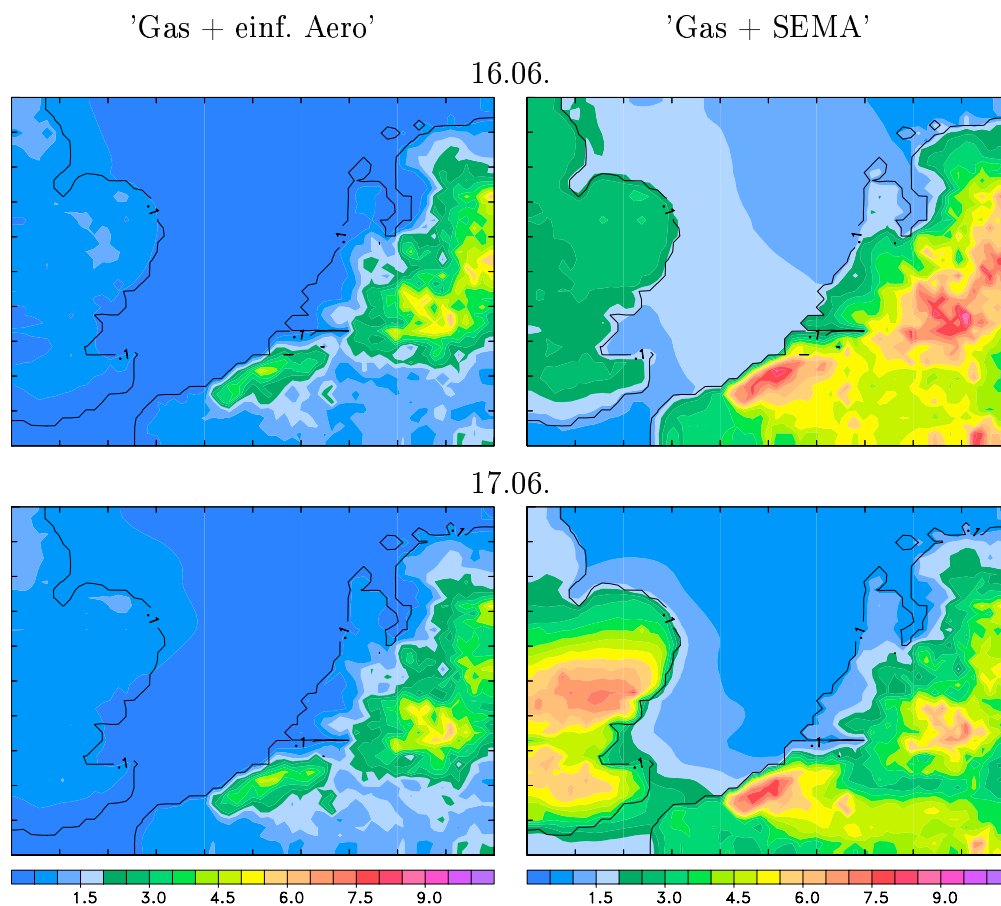


Abbildung 4.6: Linke Spalte: Deposition für 'Gas + einf. Aero' ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + (\text{NH}_4)_{1.5}\text{H}_{0.5}\text{SO}_4$); rechte Spalte: Deposition für 'Gas + SEMA' ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$) in $\text{mg m}^{-2} \text{ Tag}^{-1}$.

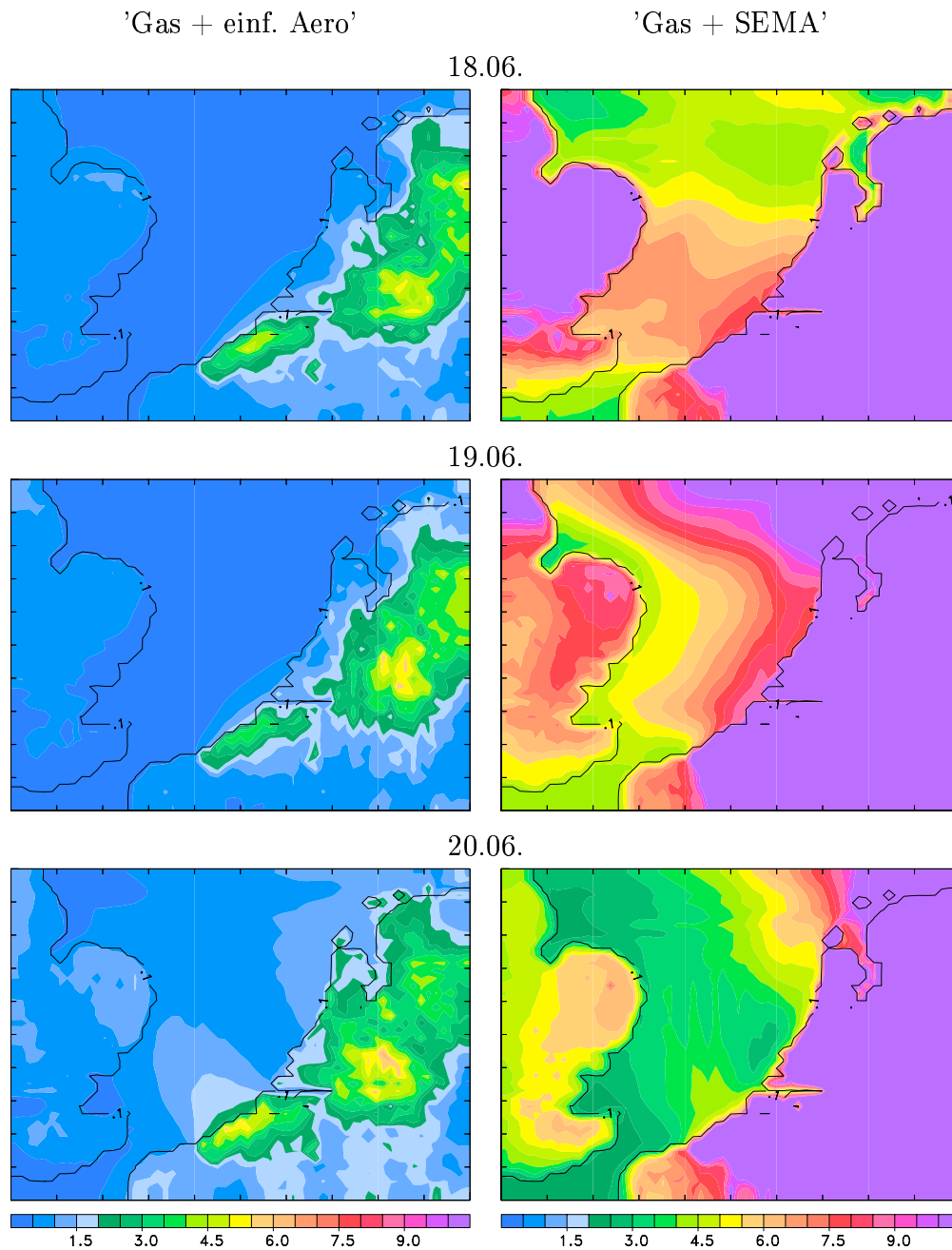


Abbildung 4.7: Linke Spalte: Deposition für 'Gas + einf. Aero' ($NH_3 + NH_4NO_3 + (NH_4)_{1.5}H_{0.5}SO_4$); rechte Spalte: Deposition für 'Gas + SEMA' ($NH_3 + NH_4^+$) in $mg\,m^{-2}\,Tag^{-1}$.

Die Deposition von Ammoniak und Ammonium ist über Land am höchsten. Besonders Ammoniak deponiert quellnah. Das Modellsystem 'Gas + einf. Aero' simuliert wesentlich weniger trockene Deposition als das Modellsystem 'Gas + SEMA'. Für die südliche Nordsee berechnet das Modellsystem 'Gas + einf. Aero' Einträge von bis zu $2\,mg\,m^{-2}\,Tag^{-1}$. Für einige Gebiete der südlichen Nordsee simuliert das Modellsystem 'Gas + SEMA'

Einträge von mehr als $10 \text{ mg m}^{-2} \text{ Tag}^{-1}$. Dabei macht die Deposition von NH_4^+ den Hauptanteil aus. Besonders am 19.06. und 20.06. nimmt die Deposition im Modellsystem 'Gas + SEMA' mit Entfernung von der Küste ab.

In den Abbildungen (4.8) bis (4.10) sind die simulierten Tagesdepositionen der einzelnen Modellsysteme aufgetragen. Abbildung (4.8) stellt die Tagesdepositionen der einzelnen Stickstoffverbindungen für das Modellsystem 'Gas' in Tonnen für die südliche Nordsee auf einer Gesamtfläche von 78271 km^2 dar. Im Modellsystem 'Gas' wird die Deposition von NO , NO_2 , HNO_3 und NH_3 berücksichtigt. An der Gesamtdeposition haben HNO_3 und NH_3 den größten Anteil. Der 18.06. mit 173 Tonnen und 20.06. mit 234 Tonnen sind die Tage mit den höchsten Depositionen in die südliche Nordsee.

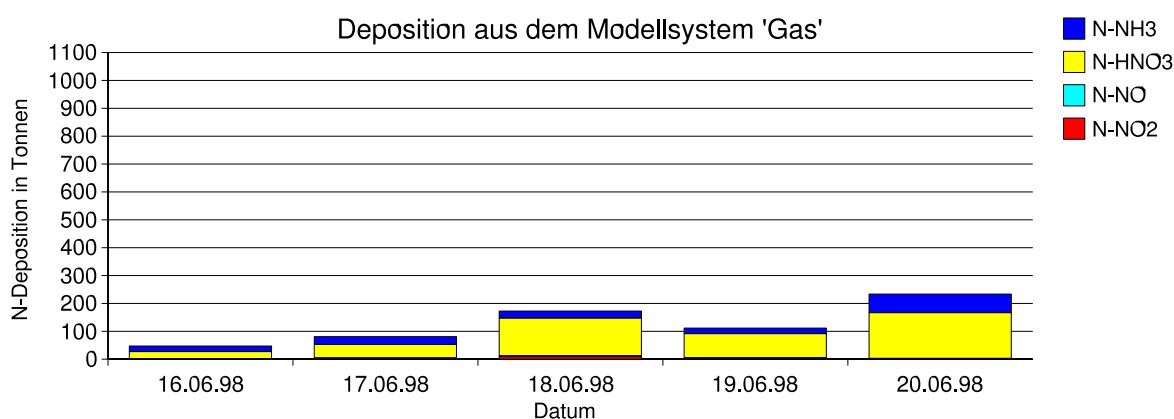


Abbildung 4.8: Deposition von Stickstoff in Tonnen/Tag/78271km² in die südliche Nordsee; Modellsystem 'Gas'.

Die Ergebnisse der Deposition aus dem Modellsystem 'Gas + einf. Aero' werden in Abbildung (4.9) vorgestellt. In diesem Modelllauf wird die Deposition von NO , NO_2 , HNO_3 , NH_3 , NH_4NO_3 und $(\text{NH}_4)_{1.5} \text{H}_{0.5} \text{SO}_4$ betrachtet. Insgesamt ist die Deposition höher als beim Modellsystem 'Gas'. Die einzelnen Anteile der Stickstoffverbindungen haben sich ein wenig verschoben, da durch die Bildung von NH_4NO_3 und $(\text{NH}_4)_{1.5} \text{H}_{0.5} \text{SO}_4$ weniger HNO_3 sowie NH_3 zur Verfügung stehen. Für den 18.06. ist eine Stickstoffdeposition von 181 Tonnen und am 20.06. eine Deposition von 255 Tonnen ($3,3 \text{ mg m}^{-2}$) berechnet worden.

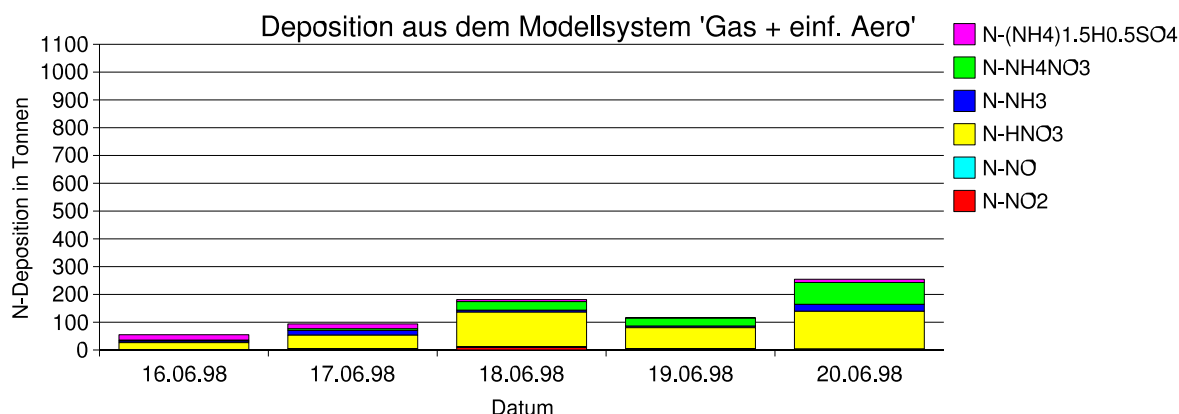


Abbildung 4.9: Deposition von Stickstoff in Tonnen/Tag/78271km² in die südliche Nordsee; Modellsystem 'Gasphase + einf. Aero'.

Abbildung (4.10) stellt die Einträge aus dem Modellsystem 'Gas + SEMA' dar. Die Depositionen der Gase NO , NO_2 , HNO_3 , NH_3 und der in den in Aerosolen gebundenen NH_4^+ - und NO_3^- - Konzentrationen werden für die Gesamtdeposition berücksichtigt. Die Hauptanteile an der Stickstoffdeposition haben die Ionen NH_4^+ und NO_3^- . Die Gesamtdeposition ist mit 728 Tonnen ($9,3 \text{ mg m}^{-2}$) am 18.06., mit 1003 Tonnen ($12,8 \text{ mg m}^{-2}$) am 19.06. und 609 Tonnen ($7,8 \text{ mg m}^{-2}$) am 20.06. deutlich höher als die Deposition der anderen beiden Modellkonfigurationen.

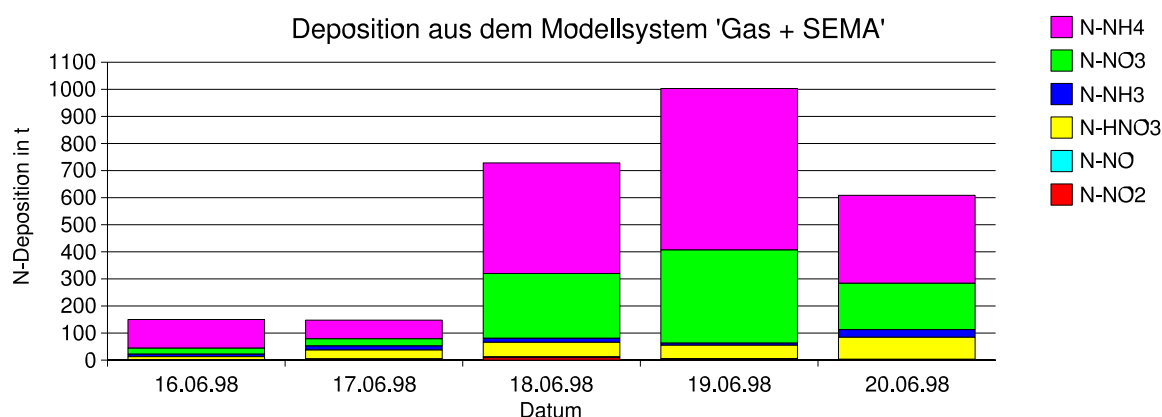


Abbildung 4.10: Deposition von Stickstoff in Tonnen/Tag/78271km² in die südliche Nordsee; Modellsystem 'Gas + SEMA'.

Für das Modellsystem 'Gas + SEMA' sind in den Anfangsbedingungen Konzentrationen für Aerosole vorgegeben. Dieser Effekt wird durch den Vergleich der Ergebnisse von Stick-

stoffdepositionen der Modellsysteme am 16.06. und 17.06. deutlich.

Die Erhöhung der Depositionen im Modellsystem 'Gas + SEMA' lässt sich mit der Erhöhung der Stickstoffkonzentrationen im Modellgebiet erklären. Die Erhöhung kann erstens durch die Bildung von Aerosolen durch die Reaktion mit den Gasen HNO_3 und NH_3 erklärt werden. Zweitens wird über die Ränder Stickstoff in das Modellgebiet hineingetragen.

4.3 Sensitivität der Aerosolzusammensetzung auf die Seesalzemission

In diesem Abschnitt wird der Einfluss von Seesalz auf die Stickstoffkonzentrationen untersucht. Für diese Sensitivitätsstudie wird in dem Modellsystem 'Gas + SEMA' nur in den ersten drei Sektionen Seesalz gebildet. Das Seesalzaerosol ist maximal $10\ \mu m$ groß. Die Ergebnisse werden mit den Werten aus dem Modellauf 'Gas + SEMA' mit Bildung von Seesalz in allen vier Sektionen verglichen. In Sektion 4 kann das Seesalz eine Größenordnung von bis zu $100\ \mu m$ haben. In Abbildung (4.11) sind die mittleren Stickstoffkonzentrationen der untersten Schicht über Wasser (a) und über Land (b) aufgetragen. Die durchgezogenen Linien repräsentieren die Konzentrationen, die mit der Seesalzbildung in allen vier Sektionen berechnet wurden. Die gestrichelten Linien spiegeln die Stickstoffkonzentrationen wider, die bei einer Seesalzbildung ohne Berücksichtigung sehr großer Partikel entstehen. Die mittleren Stickstoffkonzentrationen sind bis einschließlich des 18.06. nur geringfügig unterschiedlich. Ab den 19.06. driften die Konzentrationen für alle vier Stickstoffkonzentrationen über Land auseinander. Mit Ausnahme der mittleren NH_3 -Konzentration ändern sich auch die Konzentrationen HNO_3 , NO_3^- und NH_4^+ über Wasser. Die Differenzen zeigen für keine Stickstoffverbindung einen Trend. Die größten Differenzen treten bei den HNO_3 und NH_4^+ -Konzentrationen auf.

Auf die Stickstoffdeposition hat die Änderung der Seesalzbildung besonders am 19.06. erheblichen Einfluss. Bei Simulationen mit großen Seesalzpartikeln steigt die Tagesdeposition von Stickstoffverbindungen um 284 Tonnen. Am 18.06 beträgt der Unterschied 27 Tonnen und am 20.06. 87 Tonnen. Durch die großen Seesalzaerosole werden Stickstoffe in größere Partikel aufgenommen, und es deponiert mehr Stickstoff ins Meer.

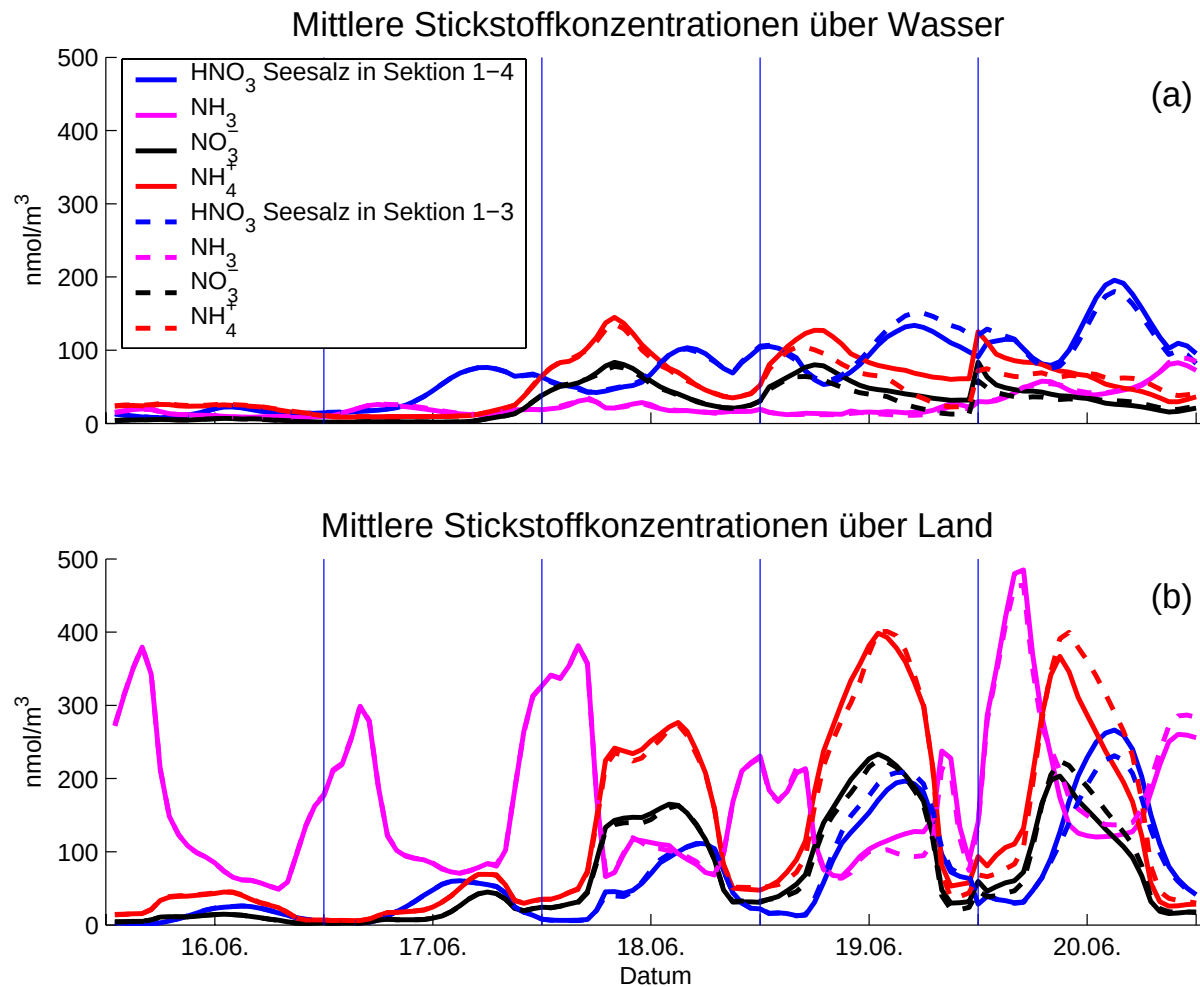


Abbildung 4.11: Vergleich Stickstoff-Konzentrationen mit Seesalz in vier Sektionen (durchgezogene Linie) und mit Seesalz nur in den Sektionen eins bis drei (gestrichelte Linie); über Wasser (a) und über Land (b).

Eine Erklärung für diese Ergebnisse ist, dass durch die größeren Aerosole die Stoffe schneller deponiert werden. Mit dem Seesalz ändern sich die physiko-chemischen Prozesse am Aerosol und innerhalb des Aerosols. Durch das Vorhandensein der Seesalzaerosole ändert sich auch die Zusammensetzung der Aerosole an Land (Abbildung 4.11). Gerade die signifikanten Änderungen in der Deposition von Stickstoffen beweisen, dass Seesalz nicht in Modellrechnungen vernachlässigt werden darf.

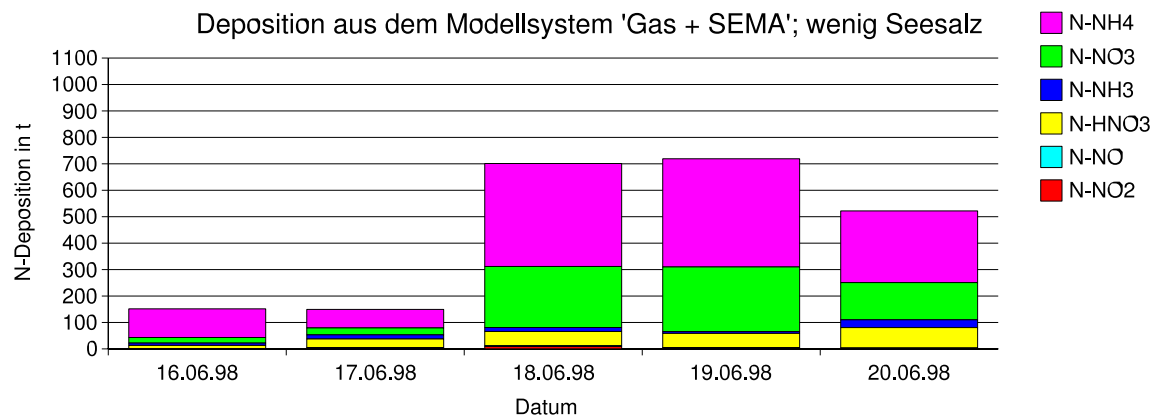


Abbildung 4.12: Deposition von Stickstoff in die südliche Nordsee für das Modellsystem 'Gas + SEMA' ohne Seesalzpartikel in Sektion 4.

5. Einfluss von Emissionen

5.1 Konstruktion der Emissionsszenarien

Die Bundesrepublik Deutschland hat sich mit Unterzeichnung des Göteborg-Protokolls der UNECE¹ verpflichtet, die derzeitigen nationalen Emissionen (Angaben für 2003) der Gase Schwefeldioxid (SO_2) mit 616,43 kt, Stickstoffoxid (NO_x , berechnet als NO_2) mit 1428,01 kt, flüchtige organische Verbindungen ohne Methan ($NMVOC$) mit 1460,07 kt und Ammoniak (NH_3) mit 600,52 kt bis 2010 zu reduzieren (Anhang D). Im Rahmen der EU-Richtlinie 2001/81/EG zu nationalen Emissionsobergrenzen besteht die Verpflichtung, die Emissionen von SO_2 auf 520 kt, von NO_x auf 1051 kt, von $NMVOC$ auf 995 kt und von NH_3 auf 550 kt zu senken. Die Verminderung der Emissionen ist in den letzten Jahren durch technische Innovationen, wie beispielsweise den Katalysator in Fahrzeugen, durch politische und wirtschaftliche Veränderungen in Ostdeutschland sowie durch den Abbau des Tierbestandes und verminderten Einsatz von Mineraldünger erzielt worden. In Abbildung (5.1) sind Emissionsdaten von NO_x und $NMVOC$ von 1970 – 2003 dargestellt. Zu den Unterschieden in den Kurven kommt es auf Grund von unterschiedlichen Datengrundlagen und Methodenanwendungen in der Berechnung der Emissionen (pers. Mitteilung P. Gniffke, Umweltbundesamt, 2005; Anhang D; Umweltbundesamt, 2002).

Eine Änderung in den Emissionen von Stoffen führt zu einer Veränderung der Zusammensetzung der Konzentrationen in der Atmosphäre und somit zur Veränderung der Deposition von Stickstoffen in die Nordsee. In diesem Kapitel werden Ergebnisse von Modellsimulationen mit gleicher meteorologischer Situation, aber mit Änderung der Emissionen für die Jahre 1970 und 2010 vorgestellt. In den durchgeführten Sensitivitätsstudien wird der Einfluss von Emissionsänderungen von Stickoxiden (NO_x) und flüchtigen organischen Verbindungen ohne Methan ($NMVOC$) auf die Deposition von Stickstoff in die südliche Nordsee und auf die Änderung von Ozonkonzentrationen gezeigt. $NMVOC$ werden größtenteils durch die Verdunstung von Lösemitteln und Treibstoffen sowie durch

¹United Nations Economic Commission for Europe

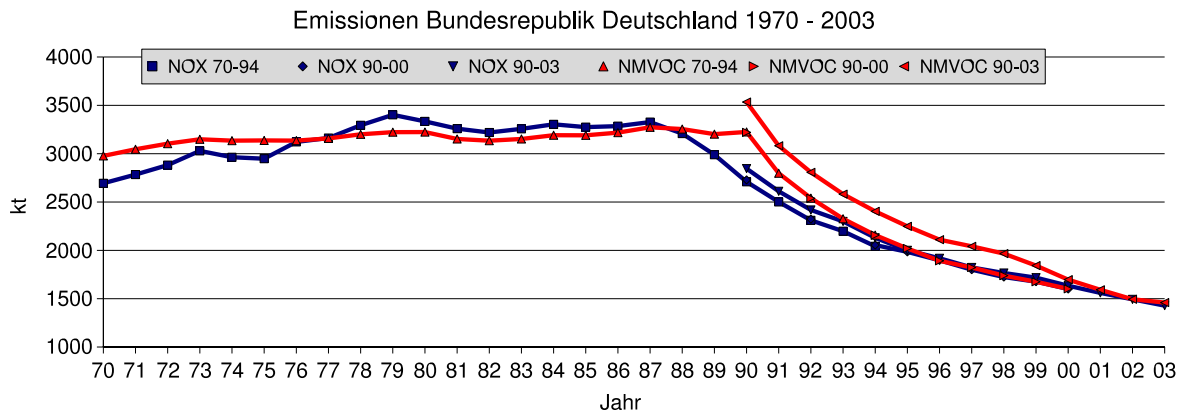


Abbildung 5.1: NO_x - und $NMVOC$ -Emissionen 1970 – 2003; Quelle: Umweltdaten Deutschland 2002 und Umweltbundesamt (pers. Mitteilung Gniffke, Umweltbundesamt, 2005).

unvollständige Verbrennungsvorgänge emittiert. Der Hauptanteil der $NMVOC$ -Emission (60 %) wird durch die Lösemittelverwendung in Industrie, Handel und Haushalte verursacht. Einen beträchtlichen Beitrag liefern auch biogene Quellen, wie z. B. der Wald.

Als Grundlage für die Berechnung der Änderung der Emissionen wurden die Gesamtemissionen der Bundesrepublik Deutschland für die Jahre 1970, für 1998 als Referenzjahr und für 2010 genommen. In den Sensitivitätsstudien sind die Emissionen mit Faktoren multipliziert worden, die sich aus:

$$F = \frac{\text{Emission Stoff (x) Jahr (y)}}{\text{Emission Stoff (x) Jahr (1998)}} \quad (5.1)$$

zusammensetzen. Es wird angenommen, dass sich von 1970 bis 2010 in den Nordseeanrainerstaaten ein relativ ähnlicher Verlauf in den Emissionen von Stoffen entwickelt hat bzw. entwickeln wird. Modellrechnungen sind für die Änderung von NO_x -Emission, $NMVOC$ -Emission (inklusive Schwefel und Kohlenmonoxid) sowie mit beiden Emissionsänderungen durchgeführt worden. Die Emissionsdaten von 1998 sind aus 'Umweltdaten Deutschland 2002' entnommen worden (Anhang D). Die Daten für 1970 beruhen nicht auf der gleichen Datenbasis und der gleichen Methode wie die Daten aus dem Jahr 1998 (pers. Mitteilung P. Gniffke, Umweltbundesamt, 2005). Für 2010 wurden die Emissionen genommen, die die Bundesrepublik Deutschland bestenfalls erreichen möchte. In Tabelle (5.1) sind die Faktoren der Emissionen für die verschiedenen Szenarien aufgeführt.

Die Modellrechnungen für die Emissionsszenarien sind mit dem Modellsystem 'Gas + einf. Aero' durchgeführt worden. Mit dem Modellsystem 'Gas + einf. Aero' wird die Bil-

Modellszenarien	Änderung von NO_x	Änderung von NMVOC, CO_2 und SO_2
Szenario 1970- NO_x -NMVOC	1,56	1,71
Szenario 2010- NO_x -NMVOC	0,61	0,57
Referenz 1998	1,00	1,00
Szenario 1970- NO_x	1,56	1,00
Szenario 2010- NO_x	0,61	1,00
Szenario 1970-NMVOC	1,00	1,71
Szenario 2010-NMVOC	1,00	0,57

Tabelle 5.1: Faktoren für die Emissionsszenarien für 1970, 1998 und 2010.

derung von einfachen Aerosolen berücksichtigt. Zusätzlich ist der Modellcode optimiert, so dass die verschiedenen Szenarien relativ schnell gerechnet werden können. Die simulierten HNO_3 -Konzentrationen für den Modellzeitraum 16.06. bis 20.06.1998 sind zwar gegenüber den gemessenen Werten leicht erhöht, entsprechen aber möglichen HNO_3 -Konzentrationen, die in bestimmten Situationen auch vorkommen können.

5.2 Änderung der HNO_3 - und O_3 - Verteilung

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Verteilung der Konzentrationen von HNO_3 und O_3 für verschiedene Szenarien gezeigt, die mit dem Modellsystem 'Gas + einf. Aero' berechnet worden sind. Dabei werden die Ergebnisse der Szenarien, bei denen die NO_x und die NMVOC-Emission zusammen geändert wurden zuerst besprochen. Diese Szenarien zeigen die Auswirkungen von Emissionsänderungen auf die Zusammensetzung der Konzentrationen. Danach werden die Sensitivitäten der Änderung der einzelnen Emissionsgruppen auf die Konzentrationen gezeigt. Für alle Szenarien werden die Ergebnisse aus dem Modelllauf für 1998 als Referenz genommen.

In den Abbildungen (5.2) bis (5.4) ist die räumliche Verteilung der Konzentrationen von HNO_3 (linke Spalte) und von O_3 (rechte Spalte) für die NO_x -NMVOC-Szenarien für den Zeitraum von 18.06. bis 20.06. abgebildet. In der obersten Reihe sind die Ergebnisse für das Szenario 1970- NO_x -NMVOC, in der Mitte der Referenzlauf 1998 und in der untersten Reihe das Szenario 2010- NO_x -NMVOC abgebildet.

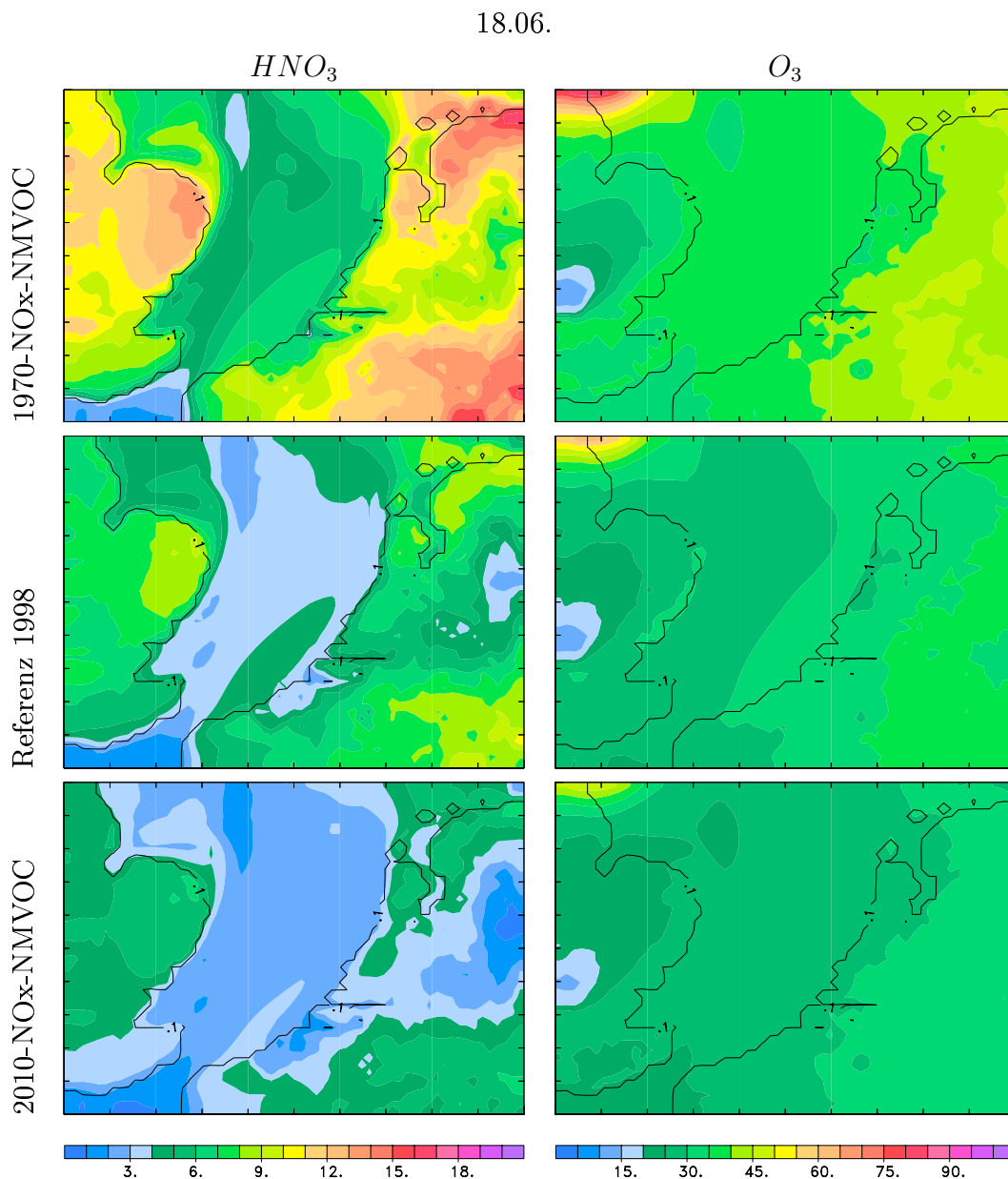


Abbildung 5.2: HNO_3 und O_3 -Konzentrationen für den 18.06., 15:00 Uhr; Szenario 1970-NOx-NMVOC, Referenz 1998, Szenario 2010-NOx-NMVOC.

Gegenüber dem Referenzlauf haben die HNO_3 -Konzentrationen für das Szenario 1970-NOx-NMVOC über Wasser und Land zugenommen, (Abbildung 5.2 oben). Dagegen haben die Konzentrationen von HNO_3 im Szenario 2010-NOx-NMVOC abgenommen (Abbildung 5.2 unten). In beiden Szenarien haben die Konzentrationen ungleichmäßig zu- bzw. abgenommen. Die maximale Konzentration von HNO_3 beträgt im Szenario 1970-NOx-NMVOC 16 ppb, im Referenzlauf 11 ppb und im Szenario 2010-NOx-NMVOC 6 ppb. An einigen Stellen haben die HNO_3 -Konzentrationen im Szenario 1970-NOx-NMVOC um 6 ppb zugenommen, während im Szenario 2010-NOx-NMVOC die Konzentrationen um 4

ppb abgenommen haben.

Die maximalen O_3 -Konzentrationen erreichen Größenordnungen bis zu 80 ppb im Szenario 1970- NO_x -NMVOC, 65 ppb im Referenzlauf und 50 ppb im Szenario 2010- NO_x -NMVOC. Die maximalen Werte für die O_3 -Konzentrationen liegen am Modellrand und sollten deshalb nicht als Richtwert genommen werden. Im Mittel haben die Ozonkonzentrationen um 10 ppb im Szenario 1970- NO_x -NMVOC zugenommen. Beim Szenario 2010- NO_x -NMVOC sind die Konzentrationen um 5 ppb gesunken.

Die Konzentrationen von HNO_3 und O_3 nehmen über Land am 19.06. (Abbildung 5.3) in allen 3 Modellläufen im Vergleich zum 18.06. zu (Abbildung 5.2). Über Land können die Differenzen zwischen dem Referenzlauf und dem Szenario 2010- NO_x -NMVOC bis zu 10 ppb für HNO_3 und ungefähr 20 ppb für O_3 betragen. Über Wasser sind die Unterschiede der HNO_3 -Konzentrationen im Vergleich zum 18.06. nicht so hoch. Dagegen nehmen die O_3 -Konzentrationen auch über Wasser zu. Im Gegensatz zu HNO_3 hat Ozon eine relativ niedrige Depositionsgeschwindigkeit über Wasser und die O_3 -Konzentrationen bleiben erhalten, wenn sie nicht mit anderen Stoffen chemisch oder photolytisch reagieren. Wieder nehmen die HNO_3 - und O_3 -Konzentrationen im Szenario 1970- NO_x -NMVOC gegenüber dem Referenzlauf zu. In einigen Teilen Englands und den Niederlanden weisen die HNO_3 -Konzentrationen doppelt so hohe Werte wie die Referenz auf. Die Differenzen in den O_3 -Konzentrationen zwischen den beiden Szenarien können 20 ppb und mehr betragen.

Am 20.06. (Abbildung 5.4) steigen die Konzentrationen für alle Szenarien weiter an. Dabei sind die höchsten Konzentrationen für das Szenario 1970- NO_x -NMVOC simuliert worden. Die Konzentrationen von Szenario 2010- NO_x -NMVOC sind niedriger verglichen mit den Konzentrationen vom Referenzlauf 1998.

Insgesamt steigen die Konzentrationen von HNO_3 und von O_3 bei einer Erhöhung der Emissionen von NO_x und NMVOC. Bei einer Senkung der Emissionen werden niedrigere Konzentrationen simuliert. Die Muster der Konzentrationen sind ähnlich. Dennoch gibt es bei Steigerung bzw. Verminderung der Emissionen keine lineare Erhöhung bzw. Senkung der Konzentrationen von HNO_3 und O_3 . Die Konzentrationen über der südlichen Nordsee werden durch den Transport der Stoffe beeinflusst. Vom 18.06. bis 20.06. steigen die Konzentrationen über Land an. Mit südöstlichen Strömungen werden die Konzentrationen Richtung Nordsee transportiert.

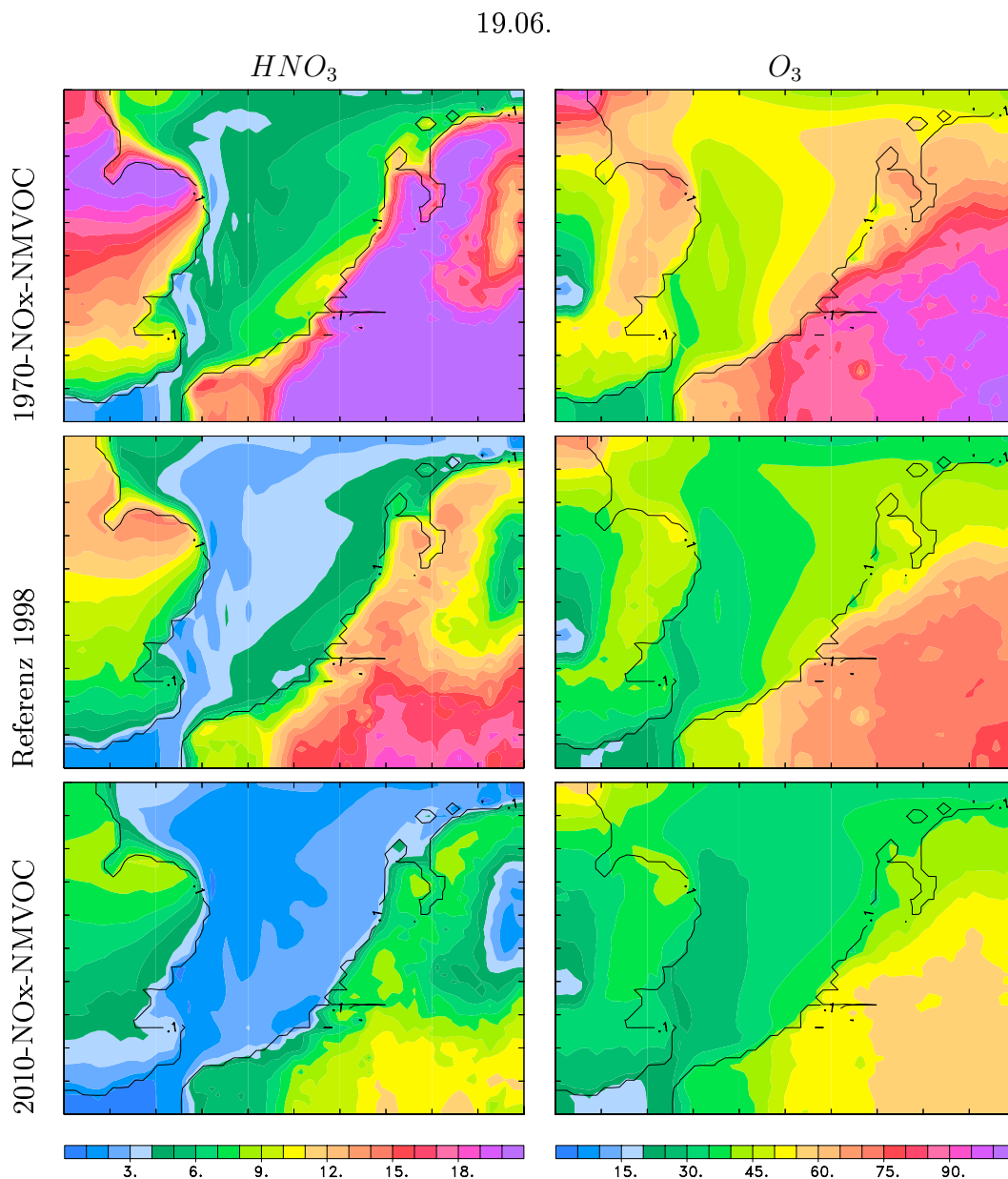


Abbildung 5.3: HNO_3 - und O_3 -Konzentrationen für den 19.06., 15:00 Uhr; Szenario 1970-NOx-NMVOC, Referenz 1998, Szenario 2010-NOx-NMVOC.

In der Abbildung (5.5) sind die HNO_3 -Konzentrationen für den 19.06. für die Szenarien 1970-NOx (oben links), 1970-NMVOC (oben rechts), 2010-NOx (unten links) und 2010-NMVOC (unten rechts) abgebildet. Mit Zu- und Abnahme der NO_x und $NMVOC$ -Emissionen der einzelnen Konzentrationen ändern sich die HNO_3 -Konzentrationen. Entscheidend für die Entwicklung der HNO_3 - und O_3 -Konzentrationen ist das Verhältnis von $NMVOC$ zu NO_x (Seinfeld und Pandis, 1997). Da sich das Simulationsgebiet in einem VOC-limitierten Regime befindet, hat die Änderung der $NMVOC$ -Konzentrationen den Haupteinfluss auf die Entwicklung der O_3 -Konzentrationen (Abbildung 5.6). Bei

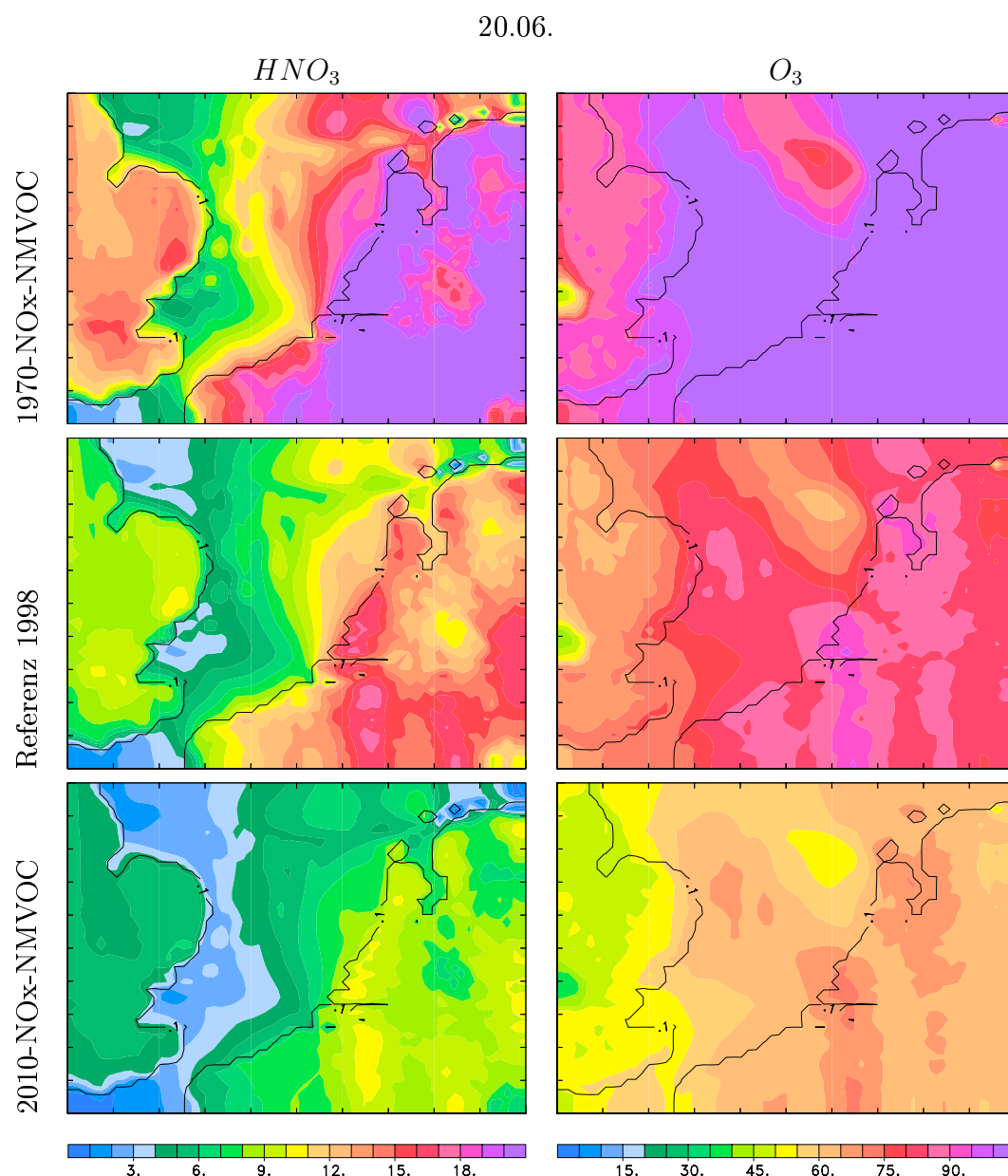


Abbildung 5.4: HNO_3 - und O_3 -Konzentrationen für den 20.06., 15:00 Uhr; Szenario 1970- NO_x -NMVOC, Referenz 1998, Szenario 2010- NO_x -NMVOC.

ausgeglichenem $NMVOC/NO_x$ -Verhältnis ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Reaktion mit OH -Radikalen für beide Komponenten fast gleich groß. Sobald es einen Überschuss an $NMVOC$ gibt, reagieren mehr $NMVOCs$ mit OH -Radikalen und Ozon wird produziert. Die Reaktionsgeschwindigkeit der $NMVOCs$ ist davon abhängig, wie die Kohlenwasserstoffe zusammengesetzt sind. Für die Produktion von HNO_3 stehen bei einem Überschuss von $NMVOCs$ weniger OH -Radikale zur Verfügung. Bei einer Erhöhung der NO_x -Konzentrationen werden in einem VOC -limitierten Regime die O_3 -Konzentrationen niedriger. Bei den Szenarien 1970-NMVOC und 2010- NO_x ändert sich

das Verhältnis von $NM VOC/NO_x$ zu Gunsten von $NM VOC$, und mehr O_3 wird produziert (Abbildung 5.6). Umgekehrt werden bei den Szenarien 1970- NO_x und 2010- $NM VOC$ die O_3 -Konzentrationen deutlich niedriger.

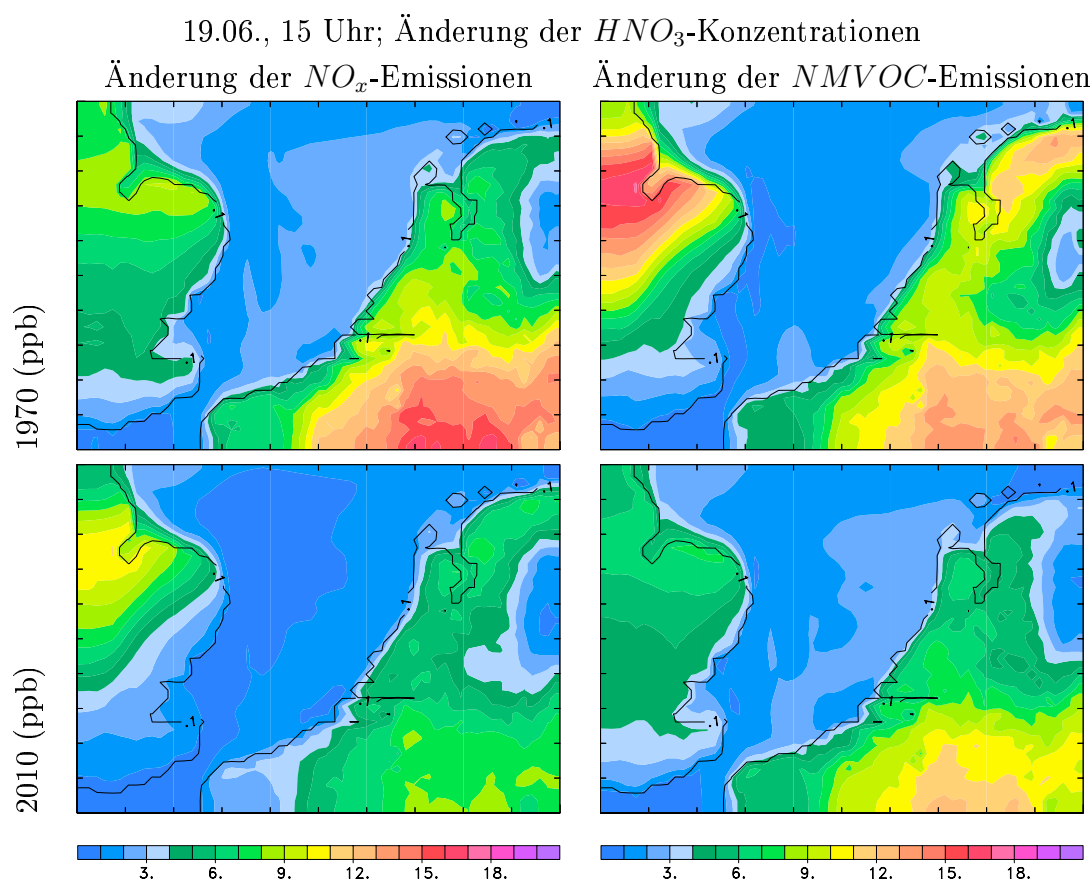


Abbildung 5.5: HNO_3 -Konzentrationen für verschiedene Szenarien; oben links: 1970- NO_x , oben rechts: 1970- $NM VOC$, unten links: 2010- NO_x und unten rechts: 2010- $NM VOC$.

Das Verhältnis der Konzentrationen HNO_3 und $NM VOC$ beeinflusst die Bildung bzw. den Abbau von O_3 -Konzentrationen. Die HNO_3 -Konzentrationen steigen durch die Emission von Stickoxiden und deren Reaktion mit OH -Radikalen an. Ein Teil der Kohlenwasserstoffe wird durch Verbrennungsprozesse freigesetzt. Ein Großteil von $NM VOC$ wird durch natürliche und temperaturabhängige Prozesse gebildet und emittiert. Bei hohen NO_x -Konzentrationen wächst die O_3 -Produktion linear mit den Kohlenwasserstoffkonzentrationen, aber variiert invers mit NO_x -Konzentrationen. Im Simulationsgebiet sind mit Amsterdam, Rotterdam und Brüssel drei Großstädte vorhanden. Am Rand befinden sich mit London und dem Ruhrgebiet zwei weitere große Agglomerationen.

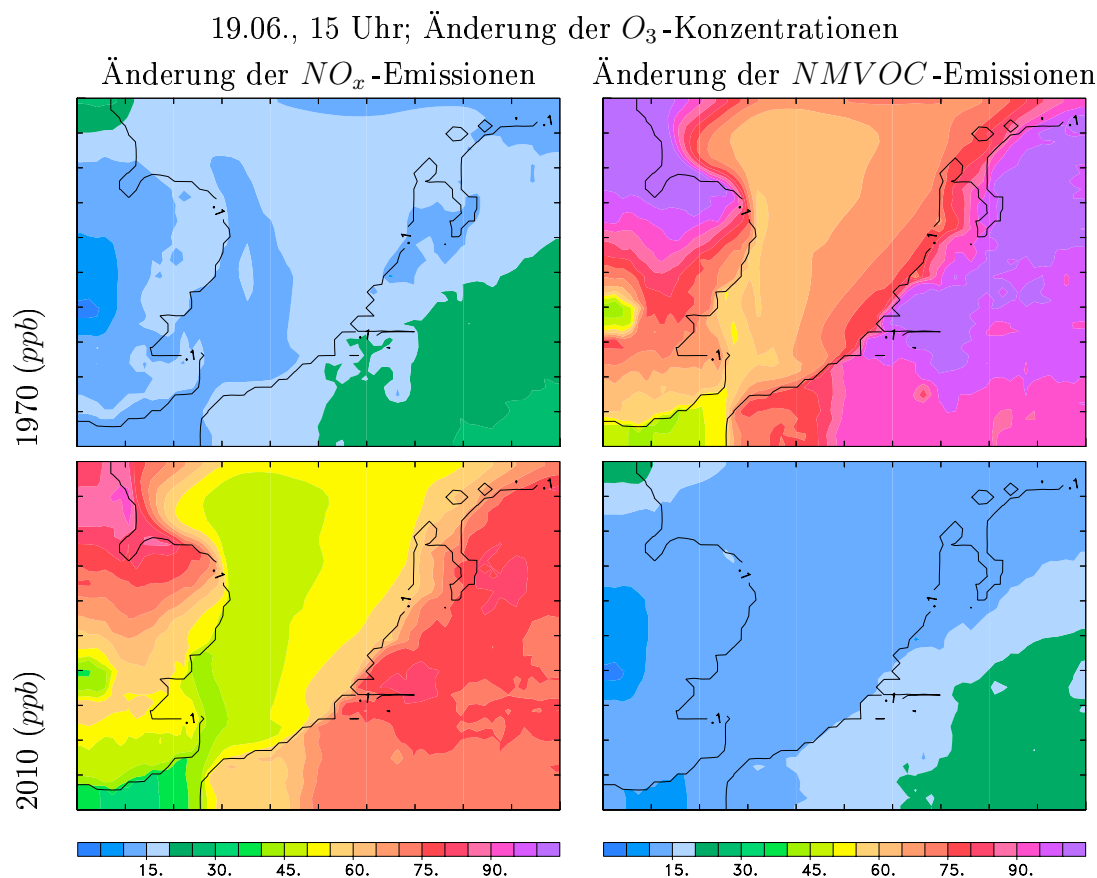


Abbildung 5.6: O_3 -Konzentrationen für verschiedene Szenarien; oben links: 1970- NO_x , oben rechts 1970-NM VOC , unten links: 2010- NO_x und unten rechts: 2010-NM VOC .

5.3 Vergleich Szenarien mit Referenzlauf für Stationen

Die lokalen Auswirkungen der Emissionsszenarien auf die HNO_3 - und O_3 -Konzentrationen werden für die Messplattform MPN und für die Station Amsterdam in diesem Abschnitt untersucht. In Abbildung (5.7a) sind die HNO_3 -Konzentrationen in $\mu g m^{-3}$ aus den NO_x -NM VOC -Szenarien und dem Referenzlauf von 1998 für den Zeitraum 16.06. bis 20.06. eingetragen. Der Referenzlauf wurde in Abschnitt (3.1) mit Messdaten verglichen und analysiert (Abbildung 3.4). Bis einschließlich 17.06. sind die Konzentrationen sehr nahe beieinander. Ab dem 18.06. erhöhen sich die HNO_3 -Konzentrationen für das Szenario 1970- NO_x -NM VOC gegenüber dem Referenzlauf. Die HNO_3 -Konzentrationen aus dem Szenario 2010- NO_x -NM VOC sind niedriger als die Konzentrationen des Referenzlaufs.

In Abbildung (5.7b) sind die Ergebnisse der HNO_3 -Konzentrationen aus den Emissionsszenarien 1970- NO_x , 2010- NO_x , 1970-NM VOC und 2010-NM VOC abgebildet. Auch hier sind die HNO_3 -Konzentrationen bis einschließlich 17.06. nah beieinander. Ab dem

18.06. driften die HNO_3 -Konzentrationen der Szenarien auseinander. Die simulierten HNO_3 -Konzentrationen aus den 1970-NOx- und 2010-NMVOC-Szenario sind gegenüber anderen Szenarien bis einschließlich 19.06. am niedrigsten. Am 20.06. steigen die HNO_3 -Konzentrationen der 1970-NOx- und 2010-NMVOC-Szenarien an. Am 20.06. werden mit ablandigen Wind HNO_3 -Konzentrationen in Richtung Messplattform MPN transportiert.

In Abbildung (5.7c) sind die O_3 -Konzentrationen aus den NOx-NMVOC-Szenarien und dem Referenzlauf abgebildet. Tagsüber sind die O_3 -Konzentrationen aus dem 1970-NOx-NMVOC höher als der Referenzlauf. Am Ende des Simulationszeitraumes sind nachmittags die Unterschiede zwischen den O_3 -Konzentrationen am höchsten. Die höchsten O_3 -Konzentrationen der Szenarien 1970-NOx, 1970-NMVOC, 2010-NOx und 1970-NMVOC werden durch die Szenarien 1970-NMVOC und 2010-NOx simuliert (Abbildung 5.7d). Die Ozonkonzentrationen der Szenarien 1970-NOx und 2010-NMVOC sind niedriger als die O_3 -Konzentrationen des Referenzlaufes.

Um den Einfluss von städtischen Emissionen auf die Ergebnisse der Modellszenarien zu bestimmen, ist die Station Amsterdam (Abbildung 5.8) ausgewählt worden. Beim Vergleich der Daten zeigt sich, dass die Muster der Änderung der Konzentrationen im zeitlichen Verlauf denen der Messplattform MPN entsprechen. Die HNO_3 - und O_3 -Konzentrationen steigen am 18.06. für die Station Amsterdam erst einige Stunden später als an der Messplattform MPN (Abbildung 5.8 a+b und 5.7 a+b). Zwischen 19.06. und 20.06. ist kaum ein Rückgang der nächtlichen Konzentrationen bei O_3 simuliert worden (Abbildung (5.8c)). Insgesamt sind höhere HNO_3 - und O_3 -Konzentrationen für Amsterdam als für MPN am 20.06. simuliert worden.

Die Auswertung der Modellergebnisse zeigt, dass die räumlichen Muster der Konzentrationen im zeitlichen Verlauf der einzelnen Emissionsszenarien beibehalten bleiben, aber die Konzentrationen sich nicht linear ändern. Die Entwicklung der Konzentrationen ist abhängig vom jeweiligen Ursprung der Luftmassen. Dieses Ergebnis ist ein Hinweis darauf, wie wichtig die Zusammensetzung und die Menge der Emissionen sowie die Windrichtung und -geschwindigkeit für die Güte der Resultate der Modellergebnisse sind.

Da sich bei den verschiedenen Szenarien die Konzentrationen teilweise erheblich vom Referenzlauf (bis zu einem Faktor 4,5) unterscheiden, ändert sich auch die Deposition von Stickstoff in die südliche Nordsee.

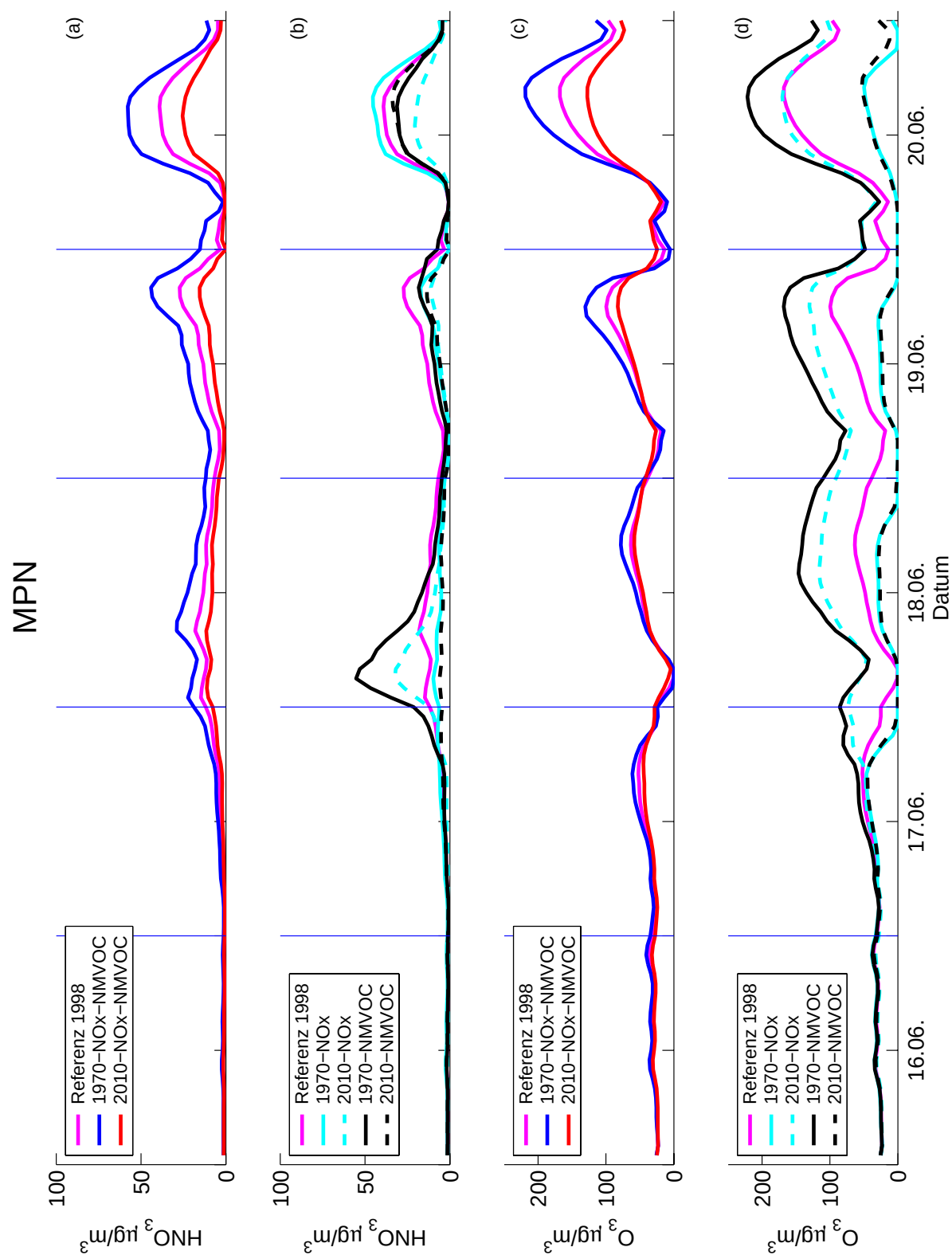


Abbildung 5.7: Ergebnisse der Emissionsszenarien für die Messplattform MPN für die Stoffe HNO_3 und O_3 .

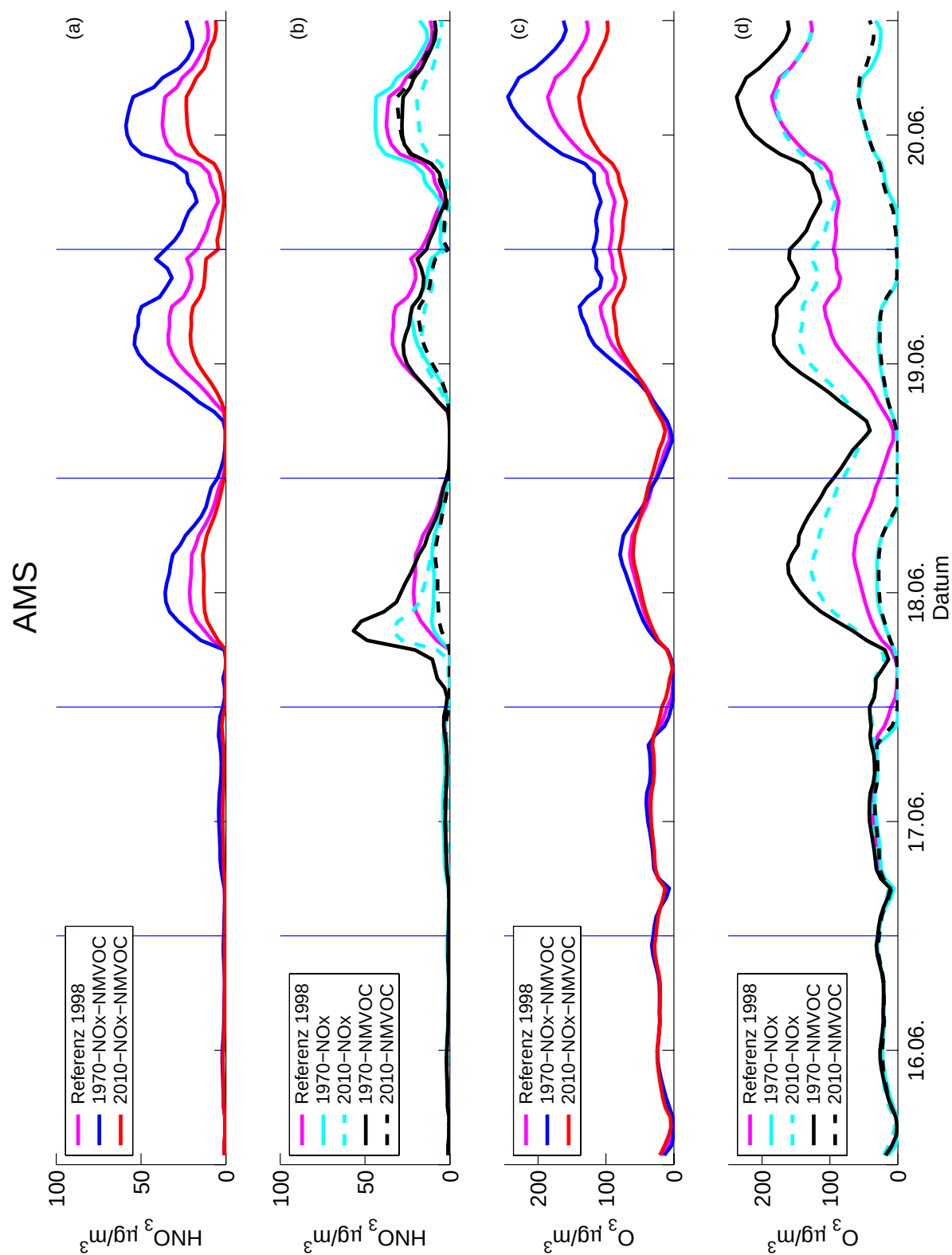


Abbildung 5.8: Ergebnisse der Emissionsszenarien für die Station Amsterdam für die Stoffe HNO_3 und O_3 .

5.4 Einfluss von Emissionsänderungen auf die Deposition

In den Abbildungen (5.9) und (5.10) sind die Gesamtsummen der einzelnen Stickstoffdepositionen für die verschiedenen Szenarien integriert über den Simulationszeitraum (Tonnen Stickstoff) dargestellt. Die Abbildung (5.9) zeigt, dass trotz Erhöhung der Emissionen von NO_x (Szenario 1970- NO_x) die Einträge nicht höher, sondern etwas niedriger geworden sind. Bei Erhöhung der Emissionen von $NMVOC$ steigen die Einträge in die südliche Nordsee leicht an. Eine Steigerung von ca. 37 % (Tabelle 5.4) in den Stickstoffeinträgen wird durch eine Erhöhung von NO_x (Faktor = 1,56) und $NMVOC$ (Faktor = 1,71) erzielt bzw. eine Senkung von 26 % beim Szenario 2010- NO_x - $NMVOC$ (Abbildung 5.10). Der größte Unterschied im Betrag der Änderung pro Stoff ist bei HNO_3 mit 238 Tonnen festzustellen.

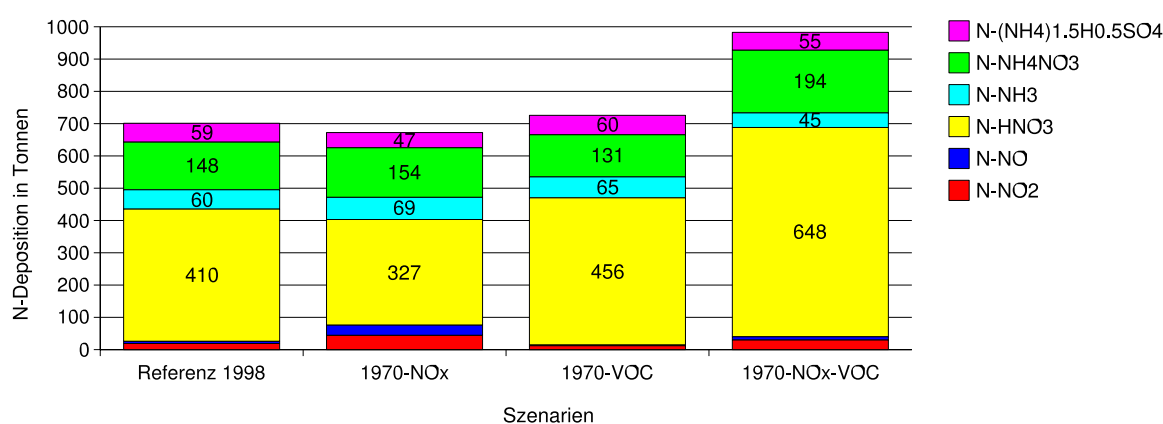


Abbildung 5.9: Deposition von Stickstoffverbindungen in Tonnen N in die südliche Nordsee für die Referenz 1998 und die Emissionsszenarien für 1970. Integrale Werte für die Zeit vom 16.06. bis 20.06.

Bei den Szenarien mit Emissionsreduktion sind die Einträge der Stickstoffe niedriger als beim Referenzlauf. Im Szenario 2010- $NMVOC$ ist die Reduktion der Einträge bei HNO_3 mit 165 Tonnen maximal. Der Unterschied in den Einträgen von NH_4NO_3 im Referenzlauf zu den Szenarien ist bei der Emissionsreduktion größer als bei Erhöhung der Emissionen (Abbildung 5.10).

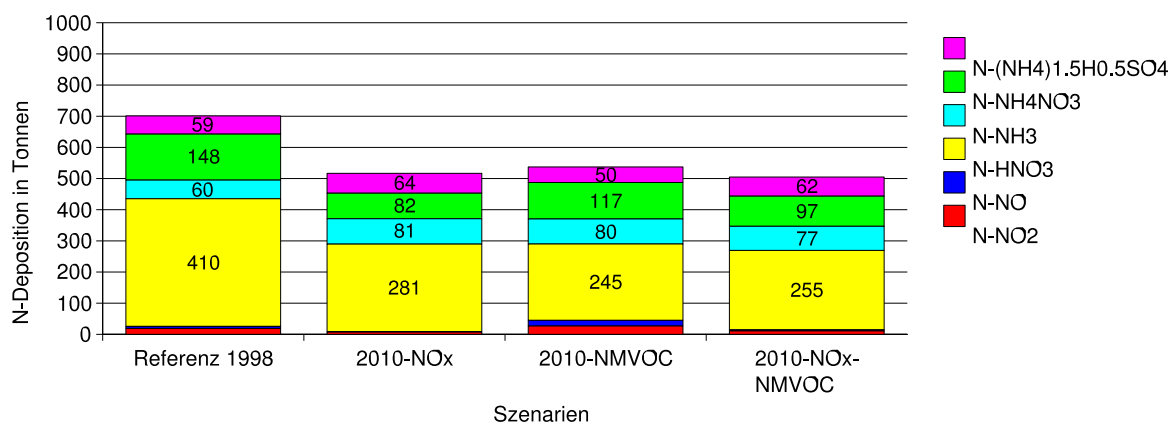


Abbildung 5.10: Deposition von Stickstoffverbindungen in Tonnen N in die südliche Nordsee für die Referenz 1998 und die Emissionsszenarien für 2010. Integrale Werte für die Zeit vom 16.06. bis 20.06.

In den Abbildungen (5.11) und (5.12) sind die Tagesintegrale der Gesamtstickstoffdeposition für die Szenarien '1970' und '2010' dargestellt. Die Abbildung (5.11) zeigt ein uneinheitliches Bild in der Reaktion der Einträge von Stickstoff in die Nordsee auf Emissionsänderung. Im Szenario 1970-NOx-NMVOc ist die Deposition von Stickstoff durchgehend höher als die Einträge aus dem Referenzlauf. Die Einträge aus dem Szenario 1970-NOx sind am 16., 17. und 20. höher und am 18. und 19. niedriger als der Referenzlauf. Die Erhöhung von NMVOc-Emissionen ergibt höhere Einträge von Stickstoffen in den ersten drei Tagen und niedrigere am 19.06. und 20.06.

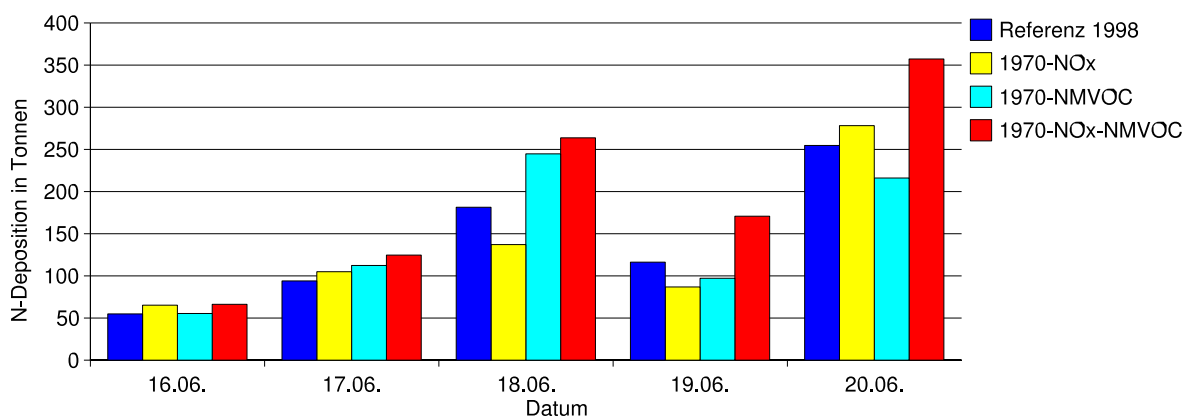


Abbildung 5.11: Emissionsszenarien, Daten von 1970, Tagesintegrale.

Die Simulationen für Emissionsszenarien 2010 zeigen, dass für alle Simulationstage weni-

ger Stickstoff in die südliche Nordsee eingetragen werden, als im Referenzlauf (Abbildung 5.12). Die Höhe der Stickstoffeinträge variiert zwischen den Emissionsszenarien und den Tagen. Die Einträge der Stickstoffe aus den Emissionsszenarien haben, mit Ausnahme der NO_x Änderung, im zeitlichen Verlauf das gleiche Muster, wie die Einträge des Referenzlaufes.

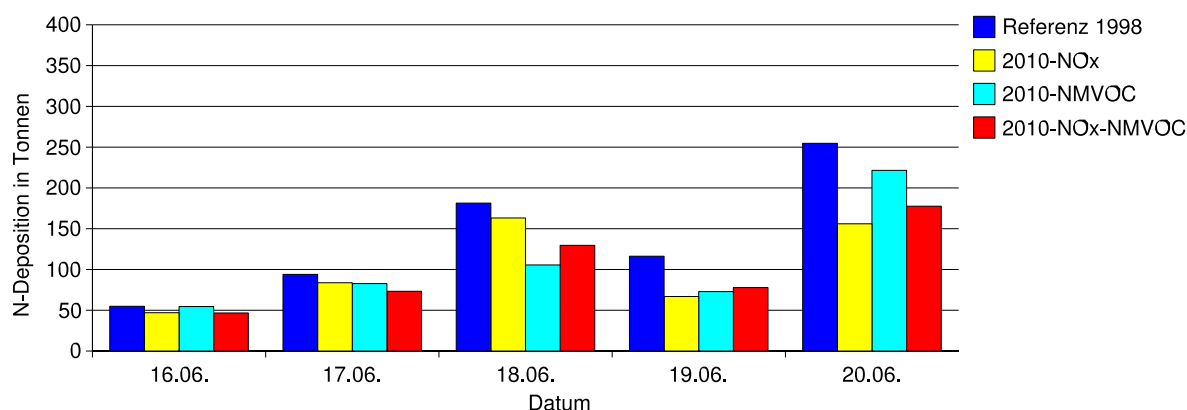


Abbildung 5.12: Emissionsszenarien, Daten von 2010, Tagesintegrale.

In Tabelle (5.2) sind die jeweiligen Verhältnisse der Gesamtstickstoffdepositionen für die jeweiligen Szenarien relativ zur Deposition des Referenzlaufes aufgelistet. Die Faktoren der Gesamtdepositionen im Verhältnis zur Deposition zum Referenzlauf 1998 unterscheiden sich zu den Faktoren, mit denen NO_x und $NMVOc$ emittiert wurden (Tabelle 5.1).

Modellszenarien	16.06.	17.06.	18.06.	19.06.	20.06.	Mittelwerte
1970-NO _x -NMVOc	1,21	1,33	1,45	1,47	1,40	1,37
2010-NO _x -NMVOc	0,85	0,78	0,71	0,67	0,70	0,74
Referenz 1998	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
1970-NO _x	1,19	1,12	0,76	0,75	1,09	0,98
2010-NO _x	0,86	0,89	0,90	0,58	0,61	0,77
1970-NMVOc	1,01	1,20	1,35	0,84	0,85	1,05
2010-NMVOc	0,99	0,88	0,58	0,63	0,87	0,79

Tabelle 5.2: Stickstoffdeposition in die südliche Nordsee für die Emissionsszenarien 1970 und 2010 im Verhältnis zum Referenzlauf 1998.

In Abbildung (5.13) wird die geographische Verteilung der Depositionen von HNO_3 für die Modellszenarien 1970-NO_x-NMVOc, Referenz 1998 und 2010-NO_x-NMVOc (Reihen) für die jeweiligen Simulationstage (Spalten) gezeigt. Die Depositionen sind für alle drei

Szenarien am 20.06. am höchsten. Für den 19.06. werden die niedrigsten Einträge in die südliche Nordsee simuliert. Das Szenario 1970-NO_x-NMVOC simuliert die höchsten Depositionen und das Szenario 2010-NO_x-NMVOC die niedrigsten. Über Land nehmen die Depositionen im Szenario 2010-NO_x-NMVOC deutlich ab. Die Muster der Depositionen sind sich ähnlich.

In den Emissionsszenarien zeigt sich, dass unterschiedliche Emissionen von NO_x und NMVOC zu nichtlinearen Änderungen der Depositionen in die südliche Nordsee führen. Als einziges Szenario liegt 1970-NO_x-NMVOC deutlich über den Einträgen des Referenzlaufes. Die Einträge der Szenarien 2010-NO_x-NMVOC, 2010-NO_x und 2010-NMVOC liegen für alle Simulationstage unter denen des Referenzlaufs. Die Depositionen in Szenarien 1970-NO_x bzw. 1970-NMVOC liegen entweder über oder unter dem Referenzwert.

Der Grund dafür ist, dass die Reaktionskonstanten von NO_x und NMVOC abhängig vom Verhältnis zueinander sind. Dabei wird zwischen NO_x- bzw. VOC-limitiertes Regimes unterschieden. Bei einem NO_x-limitierten Regime steigen die Ozonwerte mit wachsenden NO_x-Konzentrationen. Eine Änderung der Konzentrationen von NMVOC führt zu keiner wesentlichen Veränderung von Ozon. Im Fall eines Kohlenwasserstoff-limitierten Regimes steigen die Ozonkonzentrationen mit Erhöhung der NMVOC-Konzentrationen. Die NO_x-Konzentrationen haben kaum eine Auswirkung auf die Ozonkonzentrationen (Jacob, 1999). Fiore et al. (1998) untersuchten die Ozonkonzentrationen von 1980-1995 in den USA und fanden heraus, dass in den urbanen Gebieten ein VOC-limitiertes Regime vorliegt und in den ländlichen Gebieten ein NO_x-limitiertes Regime vorherrscht. Die südliche Nordsee liegt zwischen den Ballungsgebieten London im Nordwesten und dem Ruhrgebiet im Südosten.

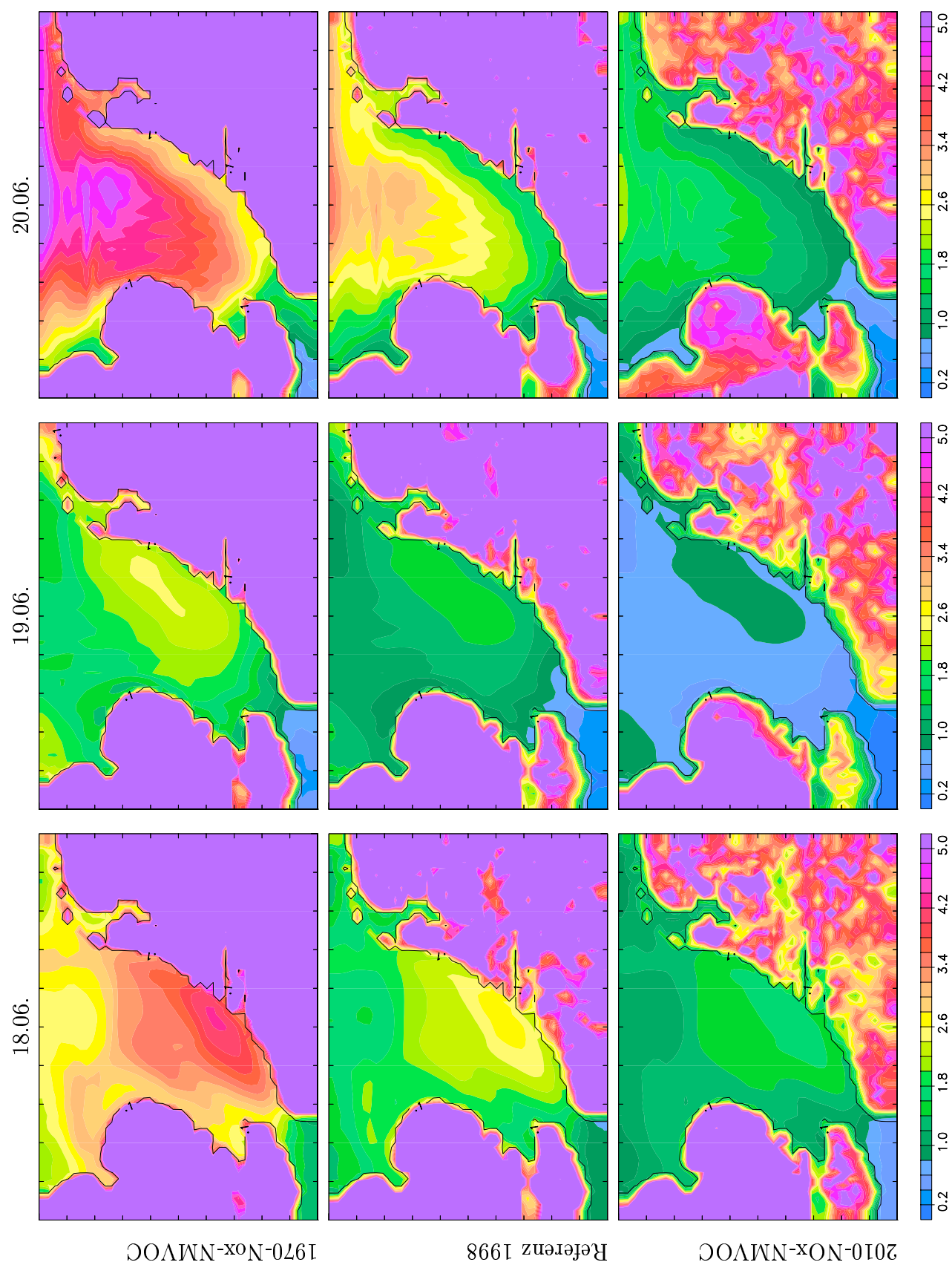


Abbildung 5.13: Deposition von HNO_3 [$mg\ m^{-2}\ Tag^{-1}$] für den 18.06. bis 20.06.; Szenario 1970-NOx-NMVOC, Referenz 1998, Szenario 2010-NOx-NMVOC.

6. Schlussbetrachtung

In dieser Arbeit wurde das dreidimensionale Chemietransportmodell METRAS/MECTM mit dem Aerosolboxmodell SEMA zur Simulierung von sekundären Aerosolen und von marinen Aerosolen erweitert. Mit dem gekoppelten Modellsystem METRAS/MECTM und SEMA kann an jedem Gitterpunkt in einem dreidimensionalen Modellgebiet die Zusammensetzung, die Massen- bzw. Größenverteilung von den Aerosolkomponenten NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NH_4^+ , Na^+ , H^+ , H_2O sowie die Konzentrationen von 60 Gasen berechnet werden. Zusätzlich wurden Reaktionsgleichungen zur Bildung der Aerosole Ammoniumnitrat und -sulphat in das Modellsystem MECTM integriert, die optional verwendet werden können. Damit wurde die Möglichkeit geschaffen, mit verschiedenen Modellkonfigurationen die Zusammensetzung von Aerosolen und von Gaskonzentrationen der Luft zu berechnen. Die Ergebnisse der drei Modellsysteme wurden mit Messungen aus Messkampagnen von 1998 und 1999 des EU-Projektes ANICE¹ und Daten der ETC/ACC² verglichen.

Simulationen wurden mit drei verschiedenen Modellsystemen ('Gas', 'Gas + einf. Aero.' und 'Gas + SEMA' wurden in Kapitel (2) als Modellsystem eingeführt) für den Zeitraum vom 16.06. bis 20.06.1998 für die südliche Nordsee durchgeführt. Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag in der Simulation der Konzentrationen von Stickstoffverbindungen in Gasen sowie Aerosolen und deren Deposition in die südliche Nordsee. Ebenfalls wurden Szenarien zu Änderungen für NO_x -, SO_2 -, CO - und $NM VOC$ -Emissionen simuliert. Mit diesen Szenarien wurde die Sensitivität von verschiedenen Stickstoffverbindungen und des Ozons bei veränderten Emissionen untersucht.

Der Vergleich der Konzentrationen aus allen Modellrechnungen mit den Messungen aus den ANICE-Messkampagnen zeigt, dass die berechneten NH_3 -Konzentrationen die gemessenen NH_3 -Konzentrationen relativ gut wiedergegeben. Die Stickstoffaerosole wurden vom Modellsystem 'Gas + einf. Aero' und 'Gas + SEMA' gleichwertig gut simuliert. Die

¹Atmospheric Nitrogen Input into the Coastal Ecosystem

²European Topic Centre on Air and Climate Change - Topic Centre of European Environment Agency

Stickstoffkonzentrationen der Aerosolkomponenten NO_3^- und NH_4^+ aus dem Modellsystem 'Gas + SEMA' wurden im Vergleich zu den ein Jahr später erfolgten Messungen auf einer Fähre zu niedrig simuliert (im Mittel Faktor 2). Des Weiteren wurde gezeigt, dass die HNO_3 -Konzentrationen zum Teil um ein Vielfaches höher simuliert wurden als die gemessenen Konzentrationen. Dabei wurden die HNO_3 -Konzentrationen vom Modellsystem 'Gas + SEMA' im Vergleich zu den Modellsystemen 'Gas' und 'Gas + einf. Aero' am besten simuliert.

Ein Vergleich der Konzentrationen aus den Messungen vom ETC/ACC und den Modellergebnissen zeigt, dass die Differenzen der simulierten Konzentrationen und gemessenen Konzentrationen bis auf wenige Ausnahmen unterhalb einer vorgegebenden Grenzwertschwelle lagen, die in Anlehnung an die 'Richtlinie 1999/30/EG der Europäischen Union vom 22. April 1999 über Grenzwerte für Schwefeldioxid, Stickstoffdioxid und Stickstoffoxide, Partikel und Blei in der Luft' gesetzt wurde.

Des Weiteren wurde gezeigt, dass die Zusammensetzung der Konzentrationen von Stickstoffverbindungen über der südlichen Nordsee abhängig von ihrem Ursprung ist. Besonders bei Wetterlagen, die den Transport von Stoffen, deren Ursprung auf dem Kontinent bzw. über Großbritannien liegt, in Richtung südliche Nordsee begünstigen, wurden hohe Konzentrationen und Depositionen über der Nordsee simuliert.

Beim Vergleich der drei Modellsysteme untereinander zeigt sich, dass die Stickstoffdepositionen aus dem Modellsystem 'Gas + SEMA' erheblich höher (bis zu einem Faktor 9) sind als die Depositionen aus den Modellsystemen 'Gas' und 'Gas + einf. Aero'. Ein Grund für die höheren Depositionseinträge im Modellsystem 'Gas + SEMA' liegt in der höheren Depositionsgeschwindigkeit von Aerosolen. Auch die Sensitivitätsstudie zum Einfluss von Seesalz auf die Deposition von Stickstoff bestätigte, dass große Seesalzaerosole dazu beitragen, Stickstoff schneller zu deponieren.

Die Emissionsszenarien zeigen, dass sich bei Änderung der Emissionen von Stickoxiden und von flüchtigen organischen Verbindungen die Ozonkonzentrationen erheblich ändern. Werden die Emissionen von Stickoxiden und NMVOCs erhöht, erhöhen sich die O_3 - und HNO_3 -Konzentration bzw. im umgekehrten Fall werden sie niedriger. Werden aber nur die Emissionen von NO_x bzw. $NMVOC$ geändert, dann werden je nach dem, ob das VOC/NO_x -Verhältnis größer bzw. geringer wird, die Ozonkonzentration größer bzw. geringer. Bei HNO_3 ändert sich die räumliche Verteilung der Konzentrationen. Die HNO_3 -Konzentrationen ändern sich nicht im gleichen Verhältnis, wie die O_3 -Konzentrationen.

In dieser Arbeit wurden verschiedene Prozesse, die für den Stickstoffeintrag in Küstengewässer von Bedeutung sind untersucht. Es wurde gezeigt, dass besonders Aerosole die Konzentrationen der Stickstoffverbindungen und deren Deposition in Küstengewässer beeinflussen. Um die atmosphärischen Stickstoffeinträge für alle Wetterlagen abschätzen zu können, muss in das Modellsystem auch die nasse Deposition integriert werden. Durch Niederschlag erhöht sich der Eintrag von Stickstoff aus der Atmosphäre um ein Vielfaches und ist somit ein wichtiger Prozess für die Simulation der atmosphärischen Deposition (Erisman et al., 1998). Eine wichtige Grundlage für die Güte der berechneten Konzentrationen ist neben den meteorologischen Größen und den chemischen Reaktionsgleichungen auch die Emission der Stoffe. Gerade im Bereich von Küstengewässern ist der Anteil von Schiffsemissionen an den anthropogenen Emissionen hoch (Jonson et al., 2000; Eyring et al., 2005b; Richter et al., 2005; Beirle et al., 2004). Fehlende Schiffsemissionen müssen in das Modellsystem integriert werden, damit die Zusammensetzung der Konzentrationen in der Atmosphäre besser simuliert werden kann. Messungen von Radikalen und VOCs können helfen verbesserte Gleichungssysteme für chemische Reaktionen zu entwickeln. Die Flüsse von Gasen und Aerosolen in der Atmosphäre sind noch ungenau. Um die Ergebnisse des Modellsystems validieren zu können, ist ein räumlich ausgebautes und qualitätsgesichertes Netz von Messstationen nötig.

Eine weitere Verbesserung des Modellsystems wäre die gleichzeitige Berechnung von meteorologischen Größen und die Änderung von Konzentrationen. Nestung in einem größerskaligen Modell führt zu einer Verbesserung der Ergebnisse des Modellsystems (Niemeier, 1997). Die Rechenzeit des Modells kann durch Vektorisierung und durch Parallelisierung des Modellcodes zur Berechnung von Aerosolen noch weiter verringert werden, so dass das Modellsystem vielfältig in der Umweltüberwachung eingesetzt werden kann.

Danksagung

Für die interessante Aufgabenstellung, Diskussionen, Hinweise und Anregungen, die Einweisung in das wissenschaftliche Arbeiten, die Möglichkeit vielfältige und interessante Erfahrungen zu sammeln und die große Unterstützung, die zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen, bedanke ich mich sehr herzlich bei Prof. Dr. K. Heinke Schlünzen. Bei Herrn Prof. Dr. Hartmut Graßl bedanke ich mich für sein Interesse an meiner Arbeit und für die Übernahme des Koreferats.

Prof. Dr. Ulrike Lohmann danke ich sehr herzlich für die warme Aufnahme in ihre Arbeitsgruppe an der Dalhousie University, Halifax, Kanada und für die Beantwortung meiner Fragen sowie die vielen fachlichen Anregungen. Des Weiteren bedanke ich mich bei ihr, Kassiem Jacobs, Rebekka Posselt und Dr. Dominique Bäumer für die Ermöglichung des schnellen Einlebens sowie des Wohlfühlens in Halifax.

Für die wissenschaftlichen Diskussionen, die technischen Hilfestellungen und die geduldige Beantwortung meiner Fragen bedanke ich mich bei den Mitgliedern der METRAS-Arbeitsgruppe. Besonders möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit bei Dr. Silke Dierer, Alfred Trukenmüller, David Grawe, Sylvia Bohnenstengel, Ursula Bungert, Guido Schröder, Dr. Frank Schimmel, Volker Reinhardt und Rainer Senke bedanken. Den Kollegen im 16. Stock des Geomatikums danke ich herzlich für das nette und freundliche Arbeitsklima während meiner Zeit am Meteorologischen Institut an der Universität Hamburg.

Dr. Knut von Salzen danke ich für die Überlassung von SEMA und für die Tipps zur Anwendung von SEMA, ebenso wie Dr. Frank Müller, Dr. Laura Klein und Alfred Trukenmüller für die Vorarbeiten an MECTM. Dr. Otto Böhringer danke ich für die Hilfestellungen zum Auffinden von Fehlern im Modellsystem. Die Modellrechnungen wurden im Universitätskontingent auf den Computern des Deutschen Klimarechenzentrums durchgeführt.

Dr. Susanne Tamm danke ich für die Verfügungstellung der Daten aus den Schiffsmessungen des EU - ANICE - Projektes, für die Daten von der Station Weybourne Atmospheric Observatory und von der Station Meetpost Noordwijk. Dr. Martin Schultz danke ich für die Anregungen zu den Emissionsszenarien. Bei beiden möchte ich mich für ihre Hinweise und manchen Tip bedanken. Für die Bereitstellung der Emissionsdaten bedanke ich mich beim Institut für Energiewirtschaft und Rationelle Energieanwendung, Universität Stuttgart. Herrn Patrick Gniffke vom Umweltbundesamt danke ich für die zur Verfügungstellung der Emissionsdaten für Deutschland von 1970 bis einschließlich 2003.

Sylvia Bohnenstengel, Merike Schultz, Ursula Bungert, Dr. Stephan Henne und Katja Schweckendiek danke ich für das Korrekturlesen dieser Arbeit und für die kritischen Anmerkungen zum Text.

Zu guter Letzt gilt der größte Dank meiner Familie und meinen Freunden für die stete und moralische Unterstützung sowie für die Motivation zum Fertigstellen dieser Arbeit. Danke, dass Ihr da seid.

Die Dissertation wurde im Rahmen des Graduiertenkollegs 431 'Erhaltungsprinzipien in der Modellierung und Simulation mariner, atmosphärischer und technischer Systeme' von der Deutschen Forschungsgemeinschaft vom 01.06.2002 bis 31.05.2005 gefördert.

A. Stoffnamen und Reaktionssysteme

A.1 Liste der chemischen Stoffe

	Symbol	Summenformel	Definition (Englisch)	Definition (Deutsch)
1	NO ₂	<i>NO₂</i>	Nitrogen dioxide	Stickstoffdioxid
2	NO	<i>NO</i>	Nitric oxide	Stickstoffmonoxid
3	O ₃	<i>O₃</i>	Ozone	Ozon
4	HONO	<i>HNO₂</i>	Nitrous acid	Salpetrige Säure
5	HNO ₃	<i>HNO₃</i>	Nitric acid	Salpetersäure
6	HNO ₄	<i>HNO₄</i>	Pernitric acid	Peroxisalpetersäure
7	NO ₃	<i>NO₃</i>	Nitrogen trioxide	Nitratradikal
8	H ₂ O ₂	<i>H₂O₂</i>	Hydrogen peroxide	Wasserstoffperoxid
9	HCHO	<i>HCHO</i>	Formaldehyde	Formaldehyd
10	CO	<i>CO</i>	Carbon monoxide	Kohlenmonoxid
11	ALD	<i>ALD</i>	Acetaldehyde	Acetaldehyd
12	OP1	<i>CH₃OOH</i>	Methyl hydrogen peroxide	Methylhydrogenperoxid
13	OP2	<i>RO₂H</i>	Higher organic peroxides	organische Peroxide
14	PAA	<i>CH₃(CO)OOH</i>	Peroxyacetic acid and higher analogues	Peroxiacetylsäure
15	KET	<i>CH₃COCH₃, u.a.</i>	Ketones	Ketone
16	GLY	<i>OHC – CHO</i>	Glyoxal	Glyoxal
17	MGLY	<i>CH₃COCCHO</i>	Methylglygloxal and other α -carbonyl aldehydes	Methylglyoxal
18	DCB	<i>R – (CHO)₂</i>	Unsaturated dicarbonyls	andere nicht gesättigte Dicarbonyl
19	ONIT	<i>R – ONO₂</i>	Organic nitrate	andere organische Nitrate
20	N ₂ O ₅	<i>N₂O₅</i>	Dinitrogen pentoxide	Distickstoffpentoxid

	Symbol	Summenformel	Definition (Englisch)	Definition(Deutsch)
21	SO2	SO_2	Sulphur dioxide	Schwefeldioxid
22	SULF	H_2SO_4	Sulfuric acid	Schwefelsäure
23	CH4	CH_4	Methane	Methan
24	ETH	C_2H_6	Ethane	Ethan
25	HC3	C_3H_8 u.a.	Alkanes, alcohols, esters, and alkynes with HO rate constant (298 K, 1 atm) less than $3.4 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	C3 -C5 Alkane
26	HC5	C_7H_{16} , u.a.	Alkanes, alcohols, esters, and alkynes with HO rate constant (298 K, 1 atm) between 3.4×10^{-12} and $6.8 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	C6 - C8 Alkane
27	HC8	C_nH_{2n+2} u.a.	Alkanes, alcohols, esters, and alkynes with HO rate constant (298 K, 1 atm) greater than $6.8 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	andere Alkane ($n \geq 10$)
28	OL2	C_2H_4	Ethene	Ethen
29	OLT	C_nH_{2n} , u.a.	Terminal Alkenes	Endständige Alkene
30	OLI	C_nH_{2n} , u.a.	Internal Alkenes	Interne Alkene
31	TOL	$C_6H_5CH_3$, u.a.	Toluene and less reactive aromatics	Toluol, Benzol u. a.
32	CSL	$HOC_6H_4CH_3$ u.a.	Cresol and other hydroxy substituted	Kresol u.a.
33	XYL	$C_6H_4(CH_3)_2$, u.a.	Xylene and more reactive aromatics	Xylol u.a.
34	PAN	$CH_3C(O)O_2NO_2$ u.a	Peroxyacetyl nitrate and higher saturated PANs	Peroxiacetylnitrat und höhere PANs
35	ISO	C_5H_8	Isoprene	Isopren
36	TPAN	$CHOCH =$ $CHC(O)O_2NO_2$	Unsaturated PANs	nicht gesättigte PANs
37	ORA1	$HCOOH$	Formic acid	Ameisensäure
38	ORA2	CH_3COOH , u.a.	Acetic acid and higher acids	Essig und höh. org. Säuren
39	HO2	HO_2	Hydroperoxy radical	Hydroperoxiradikal
40	MO2	MO_2	Methyl peroxide radical	Methylperoxiradikal
41	OLN	OLN	NO_3 -alkene adduct radicals	Prod. aus NO_3^- - Alkenen
42	ACO	ACO_3	Acetyl peroxy and higher saturated acyl peroxy radicals	Peroxiacetylradikal
43	TCO3	TCO_3	Unsaturated acyl peroxy radicals	Ungesättigte Acylperoxiradikale
44	HO	HO	Hydroxy radical	Hydroxylradikal
45	ETHP	$ETHP$	Peroxy radical formed from ETH	Aus ETH gebildetes Peroxiradikal
46	HC3P	$HC3P$	Peroxy radical formed from HC3	Aus HC3 gebildetes Peroxiradikal

	Symbol	Summenformel	Definition (Englisch)	Definition (Deutsch)
47	HC5P		Peroxy radical formed from HC5	Aus HC5 gebildetes Peroxiradikal
48	HC8P		Peroxy radical formed from HC8	Aus HC8 gebildetes Peroxiradikal
49	OL2P		Peroxy radical formed from OL2	Aus OL2 gebildetes Peroxiradikal
50	OLPT		Peroxy radical formed from OLT	Aus OLT gebildetes Peroxiradikal
51	OLIP		Peroxy radical formed from OLI	Aus OLI gebildetes Peroxiradikal
52	TOLP		Peroxy radical formed from TOL	Aus TOL gebildetes Peroxiradikal
53	XYLP		Peroxy radical formed from XYL	Aus XYL gebildetes Peroxiradikal
54	KETP		Peroxy radical formed from KET	Aus KET gebildetes Peroxiradikal
55	XNO2	XNO_2	Additional <i>NO</i> to <i>NO</i> ₂ conversions	Zusätzliche Bildung anorganischen Nitrats
56	XO2	XO_2	Additional <i>HO</i> to <i>HO</i> ₂ conversions	Zusätzliche Bildung anorg. Wasserstoffperoxids
57	NH3	NH_3	Ammonia	Ammoniak
58	HCl	HCl	Hydrochloric acid	Salzsäure
59	NH4NO3	NH_4NO_3	Ammonium nitrate	Ammoniumnitrat
60	NH4SO4	$(NH_4)_{1.5} H_{0.5} SO_4^\dagger$	Ammonium sulphate and ammonium hydrogen sulphate	Ammoniumsulphat und Ammoniumhydrogensulphat

[†]Zusammenfassung von Ammoniumsulphat $(NH_4)_2SO_2$ und Ammoniumhydrogensulphat $(NH_4)HSO_4$

A.2 Reaktionsmechanismus RADM2 in MECTM

Reaction
Number

Reaction

Photolysis Reactions

1	$NO_2 + h\nu$	$\longrightarrow$	$O^3P + NO$
2	$O_3 + h\nu$	$\longrightarrow$	$O^1D + O_2$
3	$O_3 + h\nu$	$\longrightarrow$	$O^3P + O_2$
4	$HONO + h\nu$	$\longrightarrow$	$HO + NO$
5	$HNO_3 + h\nu$	$\longrightarrow$	$HO + NO_2$
6	$HNO_4 + h\nu$	$\longrightarrow$	$HO_2 + NO_2$
7	$NO_3 + h\nu$	$\longrightarrow$	$NO + O_2$
8	$NO_3 + h\nu$	$\longrightarrow$	$NO_2 + O^3P$
9	$H_2O_2 + h\nu$	$\longrightarrow$	$HO + HO$
10	$HCHO + h\nu$	$\longrightarrow$	$H_2 + CO$
11	$HCHO + h\nu$	$\longrightarrow$	$HO_2 + HO_2 + CO$
12	$ALD + h\nu$	$\longrightarrow$	$MO_2 + HO_2 + CO$
13	$OP1 + h\nu$	$\longrightarrow$	$HCHO + HO_2 + HO$
14	$OP2 + h\nu$	$\longrightarrow$	$ALD + HO_2 + HO$
15	$PAA + h\nu$	$\longrightarrow$	$MO_2 + CO_2 + HO$
16	$KET + h\nu$	$\longrightarrow$	$ACO_3 + ETHP$
17	$GLY + h\nu$	$\longrightarrow$	$0.13 HCHO + 1.87 CO$
18	$GLY + h\nu$	$\longrightarrow$	$0.45 HCHO + 1.55 CO + 0.80 HO_2$
19	$MGLY + h\nu$	$\longrightarrow$	$ACO_3 + HO_2 + CO$
20	$DCB + h\nu$	$\longrightarrow$	$0.98 HO_2 + 0.02 ACO_3 + TCO_3$
21–22	$ONIT + h\nu$	$\longrightarrow$	$0.20 ALD + 0.80 KET + HO_2 + NO_2$

Inorganic Reactions

23	$O^3P + O_2$	$\longrightarrow$	O_3
24	$O^3P + NO_2$	$\longrightarrow$	$NO + O_2$
25	$O^1D + N_2$	$\longrightarrow$	$O^3P + N_2$
26	$O^1D + O_2$	$\longrightarrow$	$O^3P + O_2$
27	$O^1D + H_2O$	$\longrightarrow$	$HO + HO$

**Reaction
Number**
Reaction

28	$O_3 + NO$	$\longrightarrow NO_2 + O_2$
29	$O_3 + HO$	$\longrightarrow HO_2 + O_2$
30	$O_3 + HO_2$	$\longrightarrow HO + 2.00 O_2$
31	$HO_2 + NO$	$\longrightarrow NO_2 + HO$
32	$HO_2 + NO_2$	$\longrightarrow HNO_4$
33	HNO_4	$\longrightarrow HO_2 + NO_2 + HO_2$
34	$HO_2 + HO_2$	$\longrightarrow H_2O_2$
35	$HO_2 + HO_2 + H_2O$	$\longrightarrow H_2O_2$
36	$H_2O_2 + HO$	$\longrightarrow HO_2 + H_2O$
37	$NO + HO$	$\longrightarrow HONO$
38	$NO + NO + O_2$	$\longrightarrow NO_2 + NO_2$
39	$O_3 + NO_2$	$\longrightarrow NO_3$
40	$NO_3 + NO$	$\longrightarrow NO_2 + NO_2$
41	$NO_3 + NO_2$	$\longrightarrow NO + NO_2 + O_2$
42	$NO_3 + HO_2$	$\longrightarrow HNO_3 + O_2$
43	$NO_3 + NO_2$	$\longrightarrow N_2O_5$
44	N_2O_5	$\longrightarrow NO_2 + NO_3$
45	$N_2O_5 + H_2O$	$\longrightarrow 2.00 HNO_3$
46	$HO + NO_2$	$\longrightarrow HNO_3$
47	$HO + HNO_3$	$\longrightarrow NO_3 + H_2O$
48	$HO + HNO_4$	$\longrightarrow NO_2 + H_2O$
49	$HO + HO_2$	$\longrightarrow H_2O + O_2$
50	$HO + SO_2$	$\longrightarrow SULF + HO_2$
51	$CO + HO$	$\longrightarrow HO_2 + CO_2$

HO + Organic Compounds

52	$CH_4 + HO$	$\longrightarrow MO_2 + H_2O$
53	$ETH + HO$	$\longrightarrow ETHP + H_2O$
54–55	$HC3 + HO$	$\longrightarrow 0.83 HC3P + 0.17 HO_2$ $+ 0.009 HCHO + 0.075 ALD$ $+ 0.025 KET + H_2O$

**Reaction
Number**
Reaction

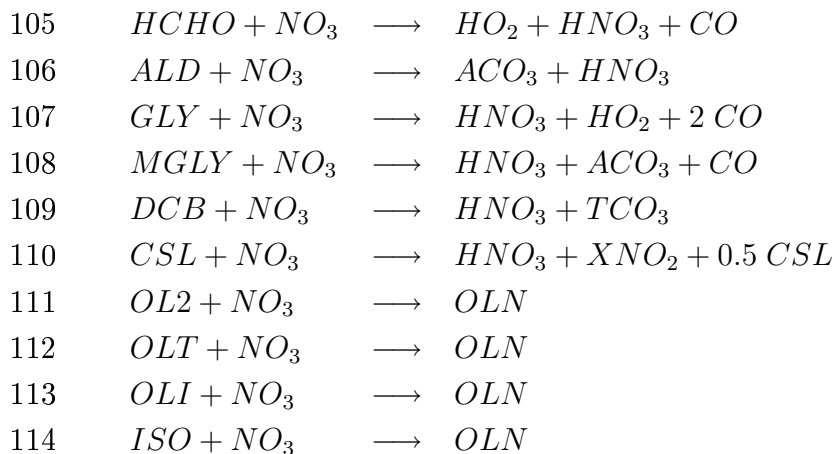
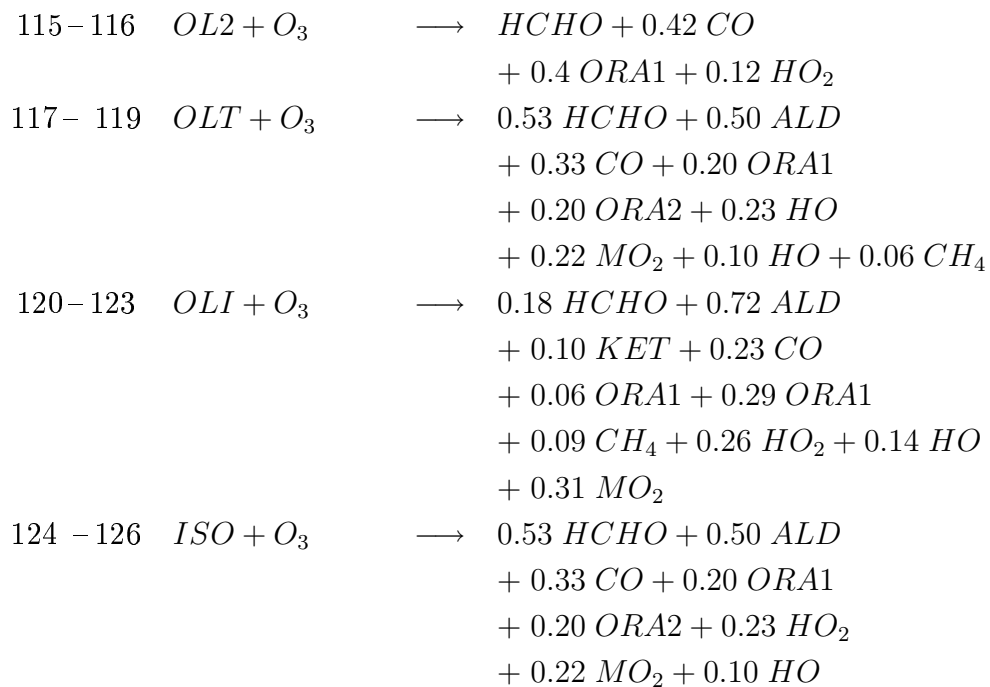
56	$HC5 + HO$	$\longrightarrow$	$HC5P + 0.25 XO_2 + H_2O$
57	$HC8 + HO$	$\longrightarrow$	$HC8P + 0.75 XO_2 + H_2O$
58	$OL2 + HO$	$\longrightarrow$	$OL2P$
59	$OLT + HO$	$\longrightarrow$	$OLTP$
60	$OLI + HO$	$\longrightarrow$	$OLIP$
61	$TOL + HO$	$\longrightarrow$	$0.75 TOLP + 0.25 CSL + 0.25 HO_2$
62	$XYL + HO$	$\longrightarrow$	$0.83 XYLP + 0.17 CSL + 0.17 HO_2$
63–64	$CSL + HO$	$\longrightarrow$	$0.10 HO_2 + 0.90 XO_2$ $+ 0.90 TCO_3 - 0.90 HO$
65	$HCHO + HO$	$\longrightarrow$	$HO_2 + CO + H_2O$
66	$ALD + HO$	$\longrightarrow$	$ACO_3 + H_2O$
67	$KET + HO$	$\longrightarrow$	$KETP + H_2O$
68	$GLY + HO$	$\longrightarrow$	$HO_2 + 2.00 CO + H_2O$
69	$MGLY + HO$	$\longrightarrow$	$ACO_3 + CO + H_2O$
70	$DCB + HO$	$\longrightarrow$	$TCO_3 + H_2O$
71	$OP1 + HO$	$\longrightarrow$	$0.50 MO_2 + 0.50 HCHO + 0.50 HO$
72	$OP2 + HO$	$\longrightarrow$	$0.50 HC_3P + 0.50 ALD + 0.50 HO$
73	$PAA + HO$	$\longrightarrow$	$ACO_3 + H_2O$
74	$PAN + HO$	$\longrightarrow$	$HCHO + NO_3 + XO_2$
75	$ONIT + HO$	$\longrightarrow$	$HC_3P + NO_2$
76	$ISO + HO$	$\longrightarrow$	$OLTP$

Peroxyacylnitrate Formation and Decomposition

77	$ACO_3 + NO_2$	$\longrightarrow$	PAN
78	PAN	$\longrightarrow$	$ACO_3 + NO_2$
79	$TCO_3 + NO_2$	$\longrightarrow$	$TPAN$
80	$TPAN$	$\longrightarrow$	$TCO_3 + NO_2$

**Reaction
Number**
Reaction
NO + Organic Peroxy Radicals

81	$MO_2 + NO$	$\longrightarrow$	$HCHO + HO_2 + NO_2$
82–83	$HC3P + NO$	$\longrightarrow$	$0.75\ ALD + 0.25\ KET + 0.09\ HCHO$ $+ 0.036\ ONIT + 0.964\ NO_2 + 0.964\ HO_2$
84–85	$HC5P + NO$	$\longrightarrow$	$0.38\ ALD + 0.69\ KET + 0.08\ ONIT$ $+ 0.92\ NO_2 + 0.92\ HO_2$
86–87	$HC8P + NO$	$\longrightarrow$	$0.35\ ALD + 1.06\ KET + 0.04\ HCHO$ $+ 0.24\ ONIT + 0.76\ NO_2 + 0.76\ HO_2$
88–89	$OL2P + NO$	$\longrightarrow$	$1.6\ HCHO + HO_2 + NO_2 + 0.2\ ALD$
90–91	$OLTP + NO$	$\longrightarrow$	$ALD + HCHO + HO_2 + NO_2$
92–93	$OLIP + NO$	$\longrightarrow$	$HO_2 + 1.45\ ALD + 0.28\ HCHO$ $+ 0.10\ KET + NO_2$
94	$ACO_3 + NO$	$\longrightarrow$	$MO_2 + NO_2$
95–97	$TCO_3 + NO$	$\longrightarrow$	$NO_2 + 0.92\ HO_2$ $+ 0.89\ GLY + 0.11\ MGLY$ $+ 0.05\ ACO_3 + 0.95\ CO + 2\ XO_2$
98–99	$TOLP + NO$	$\longrightarrow$	$NO_2 + HO_2 + 0.17\ MGLY$ $+ 0.16\ GLY + 0.70\ DCB$
100–101	$XYLP + NO$	$\longrightarrow$	$NO_2 + HO_2$ $+ 0.45\ MGLY + 0.806\ DCB$
102	$ETHP + NO$	$\longrightarrow$	$ALD + HO_2 + NO_2$
103	$KETP + NO$	$\longrightarrow$	$MGLY + NO_2 + HO_2$
104	$OLN + NO$	$\longrightarrow$	$HCHO + ALD + 2\ NO_2$

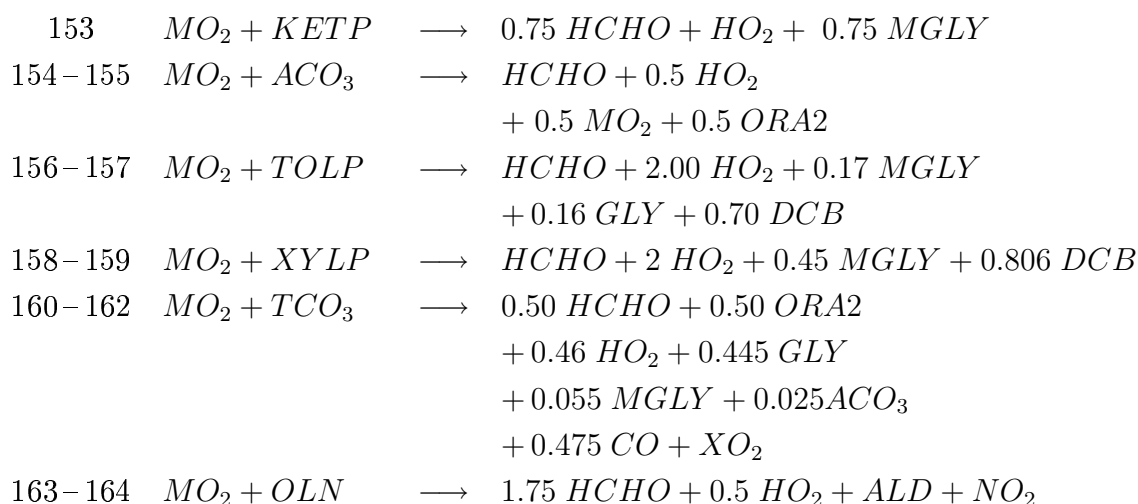
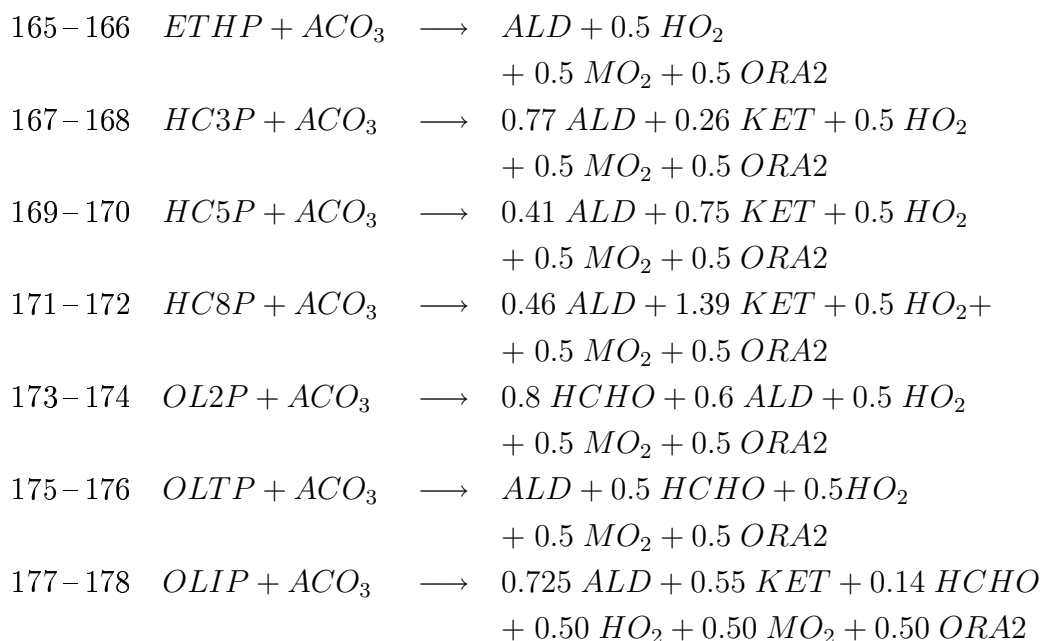
**Reaction
Number**
Reaction
NO₃ + Organic Compounds

O₃ + Organic Compounds


**Reaction
Number**
Reaction
HO₂ + Organic Peroxy Radicals

127	$HO_2 + MO_2$	$\longrightarrow$	$OP1$
128	$HO_2 + ETHP$	$\longrightarrow$	$OP2$
129	$HO_2 + HC3P$	$\longrightarrow$	$OP2$
130	$HO_2 + HC5P$	$\longrightarrow$	$OP2$
131	$HO_2 + HC8P$	$\longrightarrow$	$OP2$
132	$HO_2 + OL2P$	$\longrightarrow$	$OP2$
133	$HO_2 + OLTP$	$\longrightarrow$	$OP2$
134	$HO_2 + OLIP$	$\longrightarrow$	$OP2$
135	$HO_2 + KETP$	$\longrightarrow$	$OP2$
136	$HO_2 + ACO_3$	$\longrightarrow$	PAA
137	$HO_2 + TOLP$	$\longrightarrow$	$OP2$
138	$HO_2 + XYLP$	$\longrightarrow$	$OP2$
139	$HO_2 + TCO_3$	$\longrightarrow$	$OP2$
140	$HO_2 + OLN$	$\longrightarrow$	$ONIT$

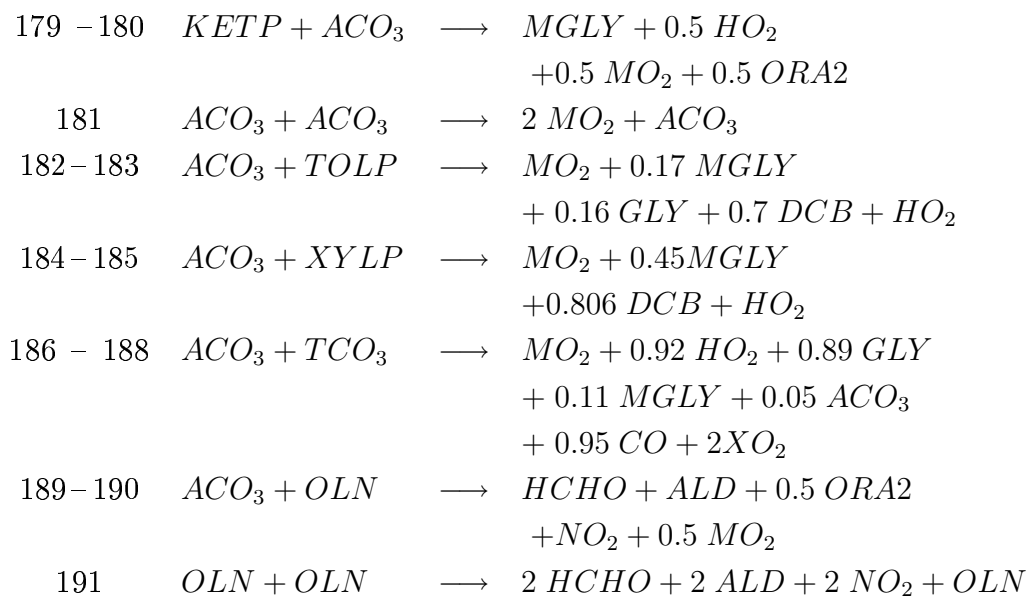
Methyl Peroxy Radical + Organic Peroxy Radicals

141	$MO_2 + MO_2$	$\longrightarrow$	$1.5 HCHO + HO_2$
142	$MO_2 + ETHP$	$\longrightarrow$	$0.75 HCHO + HO_2 + 0.75 ALD$
143–144	$MO_2 + HC3P$	$\longrightarrow$	$0.84 HCHO + HO_2$ $+ 0.77 ALD + 0.26 KET$
145–146	$MO_2 + HC5P$	$\longrightarrow$	$0.77 HCHO + HO_2$ $+ 0.41 ALD + 0.75 KET$
147–148	$MO_2 + HC8P$	$\longrightarrow$	$0.80 HCHO + HO_2 + 0.46 ALD + 1.39 KET$
149	$MO_2 + OL2P$	$\longrightarrow$	$1.55 HCHO + HO_2 + 0.35 ALD$
150	$MO_2 + OLTP$	$\longrightarrow$	$1.25 HCHO + HO_2 + 0.75 ALD$
151–152	$MO_2 + OLIP$	$\longrightarrow$	$0.89 HCHO + HO_2$ $+ 0.725 ALD + 0.55 KET$

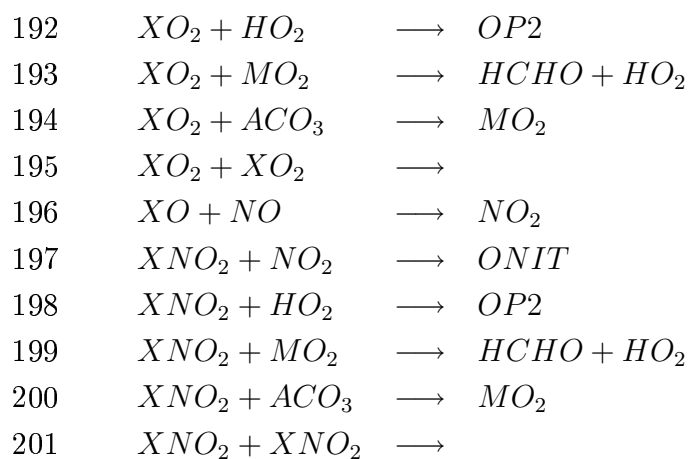
**Reaction
Number**
Reaction

Acetyl Radicals + Organic Peroxy Radicals


Reaction Number

Reaction



Operator Reactions



A.3 Emittierte Stoffe

Species	Definition
SO2	* Sulfur dioxide
NO2	# Nitrogen dioxide
NO	# Nitric oxide
CO	* Carbon monoxide
ALD	* Acetaldehyde
HCHO	* Formaldehyde
ORA2	* Acetic acid and higher acids
HC3	* Alkanes, alcohols, esters, and alkynes with HO rate constant (298 K, 1 atm) less than $3.4 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
HC5	* Alkanes, alcohols, esters, and alkynes with HO rate constant (298 K, 1 atm) between 3.4×10^{-12} and $6.8 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
HC8	* Alkanes, alcohols, esters, and alkynes with HO rate constant (298 K, 1 atm) greater than $6.8 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
ETH	* Ethane
OL2	* Ethene
OLT	* Terminal Alkenes
OLI	* Internal Alkenes
TOL	* Toluene and less reactive aromatics
XYL	* Xylene and more reactive aromatics
KET	* Ketones
CSL	* Cresol and other hydroxy substituted aromatics
NH3	• Ammonia
CH4	• Methane

* Änderung des Stoffes für Emissionsszenarien mit SO_2 , CO und NMVOC - Änderung

Änderung des Stoffes für Emissionsszenarien mit NO_x - Änderung

• keine Änderungen in den Emissionsszenarien

A.4 Photolytische Reaktionen in STAR

Reaction Number	Photolysis Reaction
1 $O_3 + h\nu$	$\longrightarrow O^1D + O_2$
2 $O_3 + h\nu$	$\longrightarrow O^3P + O_2$
3 $NO_2 + h\nu$	$\longrightarrow O^3P + NO$
4 $NO_3 + h\nu$	$\longrightarrow NO + O_2$
5 $NO_3 + h\nu$	$\longrightarrow NO_2 + O$
6 $HONO + h\nu$	$\longrightarrow HO + NO$
7 $HNO_3 + h\nu$	$\longrightarrow HO + NO_2$
8 $HNO_4 + h\nu$	$\longrightarrow HO_2 + NO_2$
9 $H_2O_2 + h\nu$	$\longrightarrow 2 HO$
10 $HCHO + h\nu$	$\longrightarrow 2 HO_2 + CO$
11 $HCHO + h\nu$	$\longrightarrow H_2 + CO$
12 $CH_3CHO + h\nu$	$\longrightarrow CH_3O_2 + HO_2 + CO$
13 $CH_3COCH_3 + h\nu$	$\longrightarrow CH_3CO_3 + C_2H_5O_2$
14 $CH_3COC_2H_5 + h\nu$	$\longrightarrow CH_3CO_3 + C_2H_5O_2$
15 $CHOCHO + h\nu$	$\longrightarrow 0.13 HCHO + 1.87 CO$
16 $CH_3COCHO + h\nu$	$\longrightarrow CH_3CO_3 + HO_2 + CO$
17 $HCOCH = CHCHO + h\nu$	$\longrightarrow 0.98 HO_2 + H(CO)CH = CHCO_3 + 0.02 CH_3CO_3$
18 $CH_3O_2H + h\nu$	$\longrightarrow HCHO + HO_2 + HO$
19 $CH_3COO_2H + h\nu$	$\longrightarrow CH_3O_2 + CO_2 + HO$
20 $CH_3ONO_2 + h\nu$	$\longrightarrow 0.2 CH_3CHO + 0.8 CH_3COCH_3 + HO_2 + NO_2$
21 $HCOCHO_2 + h\nu$	$\longrightarrow 0.45 HCHO + 1.55 CO + 0.8 HO_2$
22 $Cl_2 + h\nu$	$\longrightarrow Cl + Cl$
23 $ClNO + h\nu$	$\longrightarrow Cl + NO$
24 $ClNO_2 + h\nu$	$\longrightarrow Cl + NO_2$
25 $ClO + h\nu$	$\longrightarrow Cl + O$

Reaction Number	Photolysis Reaction
--------------------	---------------------

26	$ClONO_2 + h\nu \longrightarrow Cl + NO_3$
27	$HOCl + h\nu \longrightarrow Cl + HO$
28	$OClo + h\nu \longrightarrow ClO + O$
29	$Cl_2O_3 + h\nu \longrightarrow ClO + OClo$
30	$BRO + h\nu \longrightarrow BR + O$
31	$BRONO_2 + h\nu \longrightarrow BR + NO_3$
32	$HOBR + h\nu \longrightarrow BR + HO$
33	$BR_2O + h\nu \longrightarrow BR + O$
34	$BR_2 + h\nu \longrightarrow BR + BR$
35	$BRCl + h\nu \longrightarrow BR + Cl$ (same as $BR_2O + h\nu$)
36	$BRNO_2 + h\nu \longrightarrow BR + NO_2$ (same as $ClNO_2 + h\nu = Cl + NO_2$)

B. Gleichungen zur Aerosolbildung

Die Deliqueszenzfeuchte DRH wird folgendermaßen berechnet (Seinfeld und Pandis (1997))

$$\ln DRH = \frac{723.7}{T} + 1.6954 . \quad (B.1)$$

Ist die relative Feuchte kleiner als die Deliqueszenzfeuchte gilt:

$$\ln K_p = 84.6 - \frac{24220}{T} - 6.1 \ln \left(\frac{T}{298} \right) . \quad (B.2)$$

K_p steht für ein festes Aerosol. Wenn die relative Feuchte RH größer als die Deliqueszenzfeuchte ist, dann wird K wie folgt berechnet:

$$\ln K = \ln K_p - \frac{20.75 + \ln K_p}{101 - RH} \left(\frac{RH - DRH}{101 - DRH} \right) . \quad (B.3)$$

Die Gleichgewichtsgleichungen zur Berechnung von NH_4NO_3 lauten:

$$[NH_3]_{(eq)} + [NH_4NO_3]_{(eq)} = [NH_3]_{(neq)} + [NH_4NO_3]_{(neq)} \quad (B.4)$$

$$[HNO_3]_{(eq)} + [NH_4NO_3]_{(eq)} = [HNO_3]_{(neq)} + [NH_4NO_3]_{(neq)} \quad (B.5)$$

$$[NH_3]_{(eq)} \cdot [HNO_3]_{(eq)} = K \quad (B.6)$$

und

$$\begin{aligned}
[NH_3]_{(eq)} &= \frac{[NH_3]_{(neq)} - [HNO_3]_{(neq)}}{2} \\
&\quad + \sqrt{\left(\frac{[NH_3]_{(neq)} - [HNO_3]_{(neq)}}{2}\right)^2 + K} \\
[HNO_3]_{(eq)} &= \frac{K}{[NH_3]_{(eq)}} \\
[NH_4NO_3]_{(eq)} &= [NH_4NO_3]_{(neq)} + [NH_3]_{(neq)} - [NH_3]_{(eq)}
\end{aligned}$$

(eq) : Gleichgewichtskonzentration

(neq) : Ungleichgewichtskonzentration.

Ammoniumnitrat wird gebildet, wenn

$$[NH_3]_{(neq)} \cdot [HNO_3]_{(neq)} > K$$

und abgebaut, wenn

$$[NH_3]_{(neq)} \cdot [HNO_3]_{(neq)} < K$$

ist.

C. Modelldaten im Vergleich zu Messungen

C.1 Ausgewählte Messstationen aus dem ETC/ACC-Netz

Die Stationen wurden nach folgenden Kriterien ausgesucht:

- Die Station muss innerhalb des Simulationsgebietes liegen, dabei werden Stationen nicht berücksichtigt, die direkt am Rand liegen.
- Es müssen Messungen für den Zeitraum 16.06. bis 20.06.1998 vorhanden sein.
- Die Station muss Hintergrundkonzentrationen messen.

Von den ausgewählten Stationen des ETC/ACC-Netzes liegen für diesen Zeitraum die Stoffe:

Stoff **Nummer für Stoff in Tabelle (C.1) und Tabelle (C.2)**

SO_2	1
PM_{10}	5
BS	6
O_3	7
NO_2	8
NO_x	9
CO	10
NH_3	35
NO	38

vor.

Eol-code	Time Reference	Station name	Longitude	Latitude	Type of area	Characteristics of zone	Species
GB0386A	UTC	LONDON ELTHAM	+ 000° 04'13"	+ 051° 27'08"	suburban	unknown	1,5,7,8,9,38
GB0645A	UTC	THURROCK	+ 000° 19'10"	+ 051° 28'35"	urban	unknown	1,5,7,8,9,10,38
GB0617A	UTC	ROCHESTER	+ 000° 37'57"	+ 051° 27'16"	rural	unknown	1,5,7,8,9,38
GB0039R	UTC	SIBTON	+ 001° 27'47"	+ 052° 17'38"	rural	agricultural	7
GB0684A	UTC	NORWICH CENTRE	+ 001° 18'08"	+ 052° 37'17"	urban	unknown	1,5,7,8,9,10
NL0220A	CET	Philippine-Stelleweg	+ 003° 44'58"	+ 051° 17'43"	rural	commercial/agricultural	1,5,6,7,8,10,38
NL0198A	CET	Zierikzee-Lange Slikweg	+ 003° 55'01"	+ 051° 38'08"	rural	agricultural	1,7,8,38
NL0200A	CET	Schipluiden-Groeneveld	+ 004° 16'50"	+ 051° 59'41"	suburban	agricultural	1,7,8,10,38
NL0232A	CET	Huijbergen-Vennekenstraat	+ 004° 21'37"	+ 051° 26'06"	rural	natural	1,7,8,35,38
NL0199A	CET	Den Haag-Rebecquestraat	+ 004° 17'21"	+ 052° 04'41"	urban	residential/commercial	1,5,7,8,38
NL0226A	CET	Westmaas-Groeneweg	+ 004° 27'03"	+ 051° 47'15"	rural	agricultural	1,5,7,8,38
NL0201A	CET	Rotterdam-Schiedamsevest	+ 004° 28'49"	+ 051° 54'54"	urban	residential/commercial	1,5,8,10,38
NL0250A	CET	De Zijk-Vogelaarsdreef	+ 004° 30'37"	+ 052° 17'53"	rural	commercial/natural	1,6,7,8,35,38
NL0243A	CET	Dordrecht-Frisostraat	+ 004° 40'08"	+ 051° 48'19"	urban	residential	5,7,8,10,38
NL0229A	CET	Zegveld-Oude Meije	+ 004° 50'18"	+ 052° 08'20"	rural	agricultural	1,7,8,10,35,38
NL0208A	CET	Amsterdam-Cabeliaustraart	+ 004° 48'13"	+ 052° 23'05"	urban	residential/commercial	1,8,10,38
NL0209A	CET	Cabauw-Zijdeweg	+ 004° 55'35"	+ 051° 58'17"	rural	agricultural	1,7,8,38
NL0204A	CET	Amsterdam-Florapark	+ 004° 55'04"	+ 052° 23'31"	urban	residential/commercial/natural	1,5,7,8,38
NL0227A	CET	Wieringerwerf-Medemblikkerweg	+ 005° 03'03"	+ 052° 48'17"	rural	agricultural	1,5,7,8,35,38
NL0223A	CET	Biest Houtakker-Biestestraat	+ 005° 08'56"	+ 051° 31'10"	rural	commercial/agricultural	1,5,6,7,8,10,38
NL0237A	CET	Utrecht-Universiteitsbibliotheek	+ 005° 07'31"	+ 052° 05'44"	urban	residential/commercial	7,8,10,38
NL0207A	CET	Balk-Trophornsterweg	+ 005° 34'26"	+ 052° 55'05"	rural	agricultural	1,7,8,38
NL0228A	CET	Biddinghuizen-Hoekwantweg	+ 005° 37'10"	+ 052° 26'58"	rural	agricultural	1,7,8,38
NL0196A	CET	Budel-Toom	+ 005° 33'42"	+ 051° 16'03"	rural	residential/agricultural	1,7,8,38
NL0219A	CET	Wageningen-Binnenhaven	+ 005° 38'51"	+ 051° 58'23"	rural	commercial/agricultural	1,5,6,7,8,38
NL0230A	CET	Volkel-Heikantsepad	+ 005° 39'44"	+ 051° 38'30"	rural	residential/agricultural/natural	1,7,8,38
NL0249A	CET	Wekerom-Riemterdijk	+ 005° 42'31"	+ 052° 06'45"	rural	commercial/agricultural	35

Tabelle C.1: ETC/ACC-Messstationen im Simulationsgebiet.

Eol-code	Time Reference	Station name	Longitude	Latitude	Type of area	Characteristics of zone	Species
NL0010R	CET	Vredepeel-Vredeweg	+ 005° 51'13"	+ 051° 32'28"	rural	commercial/agricultural	1,5,6,7,8,35,38
NL0231A	CET	Barsbeek-De Veenen	+ 006° 01'05"	+ 052° 39'18"	rural	agricultural	1,5,7,8,9,38
NL0225A	CET	Wijnandsrade-Opfegeltstraat	+ 005° 52'56"	+ 050° 54'11"	suburban	residential/agricultural	1,5,7,8,38
NL0202A	CET	Posterholt-Vlodroppeeweg	+ 006° 02'35"	+ 051° 07'13"	rural	residential/agricultural/natural	1,7,8,38
NL0009R	CET	Kollumerwaard-Hooge Zuidwal	+ 006° 16'39"	+ 053° 19'54"	rural	agricultural	1,7,8,38
NL0247A	CET	Loenen-Eerbeeksedijk	+ 006° 02'15"	+ 052° 07'17"	rural	agricultural/natural	1,7,8,10,38
NL0205A	CET	Hellendoorn-Luttenbergerweg	+ 006° 24'13"	+ 052° 23'21"	rural	agricultural	1,7,8,38
BE0229A	UTC	42N015 - SCHILDE	+ 004° 35'35"	+ 051° 15'36"	rural	natural	1,8,38
BE0293A	UTC	42N035 - AARSCHOT	+ 004° 50'20"	+ 050° 58'43"	suburban	residential	1,7
BE0294A	UTC	42N054 - WALSHOUTEM	+ 005° 06'05"	+ 050° 42'42"	rural	agricultural	1,7
BE0192A	UTC	42R010 - ST.STEVENSW	+ 004° 25'47"	+ 050° 51'56"	suburban	residential	1,8,38
BE0232A	UTC	42R811 - SCHOTEN	+ 004° 29'29"	+ 051° 15'12"	suburban	residential/commercial	1
BE0231A	UTC	42R815 - ZWIJNDRECHT	+ 004° 20'01"	+ 051° 12'55"	suburban	residential/commercial	1
BE0310A	UTC	44N030 - ROESELAEERE	+ 003° 09'03"	+ 050° 56'44"	suburban	commercial/industrial	1,7
BE0298A	UTC	44N051 - IDEGEM	+ 003° 55'52"	+ 050° 47'58"	suburban	natural	1,7
BE0202A	UTC	44R721 - WONDELGEM	+ 003° 43'00"	+ 051° 05'23"	suburban	residential	1,8,38
BE0295A	UTC	42N016 - DESSEL	+ 005° 09'51"	+ 051° 14'02"	rural	natural	1,7,8,38
BE0210A	UTC	42N027 - BREE	+ 005° 36'27"	+ 051° 08'04"	rural	natural	1
BE0345A	UTC	42N040 - ST.P.LEEUWVG	+ 004° 13'32"	+ 050° 46'17"	rural	residential/agricultural/natural	7,8,38
BE0211A	UTC	42N046 - GELLIK	+ 005° 37'11"	+ 050° 52'59"	rural	agricultural	1,7
BE0033R	UTC	44N012 - MOERKERKE	+ 003° 21'48"	+ 051° 15'18"	suburban	agricultural	1,7,8,38
BE0198A	UTC	44N029 - HOUTEM	+ 002° 35'00"	+ 051° 01'01"	rural	agricultural	1,7,8,38
BE0034R	UTC	44N050 - ST.DENIJIS	+ 003° 22'14"	+ 050° 45'11"	suburban	residential	1,7,8,38
BE0197A	UTC	44R701 - GENT	+ 003° 43'50"	+ 051° 03'33"	urban	residential	1,7,8,38
BE0194A	UTC	44R710 - DESTELBERGE	+ 003° 46'34"	+ 051° 03'43"	suburban	residential	1
BE0184A	UTC	41R001 - MOLENBEEK	+ 004° 20'06"	+ 050° 51'01"	urban	residential/commercial/industrial	1,7,8,10,38
BE0186A	UTC	41R012 - UCCLE	+ 004° 21'35"	+ 050° 47'50"	suburban	residential	1,7,8,38

Tabelle C.2: ETC/ACC-Messstationen im Simulationsgebiet.

C.2 Statistik von Messungen und Modelldaten der Modellsysteme für Stationen

In den Tabellen (C.3) bis (C.7) sind die statistische Größen der Konzentrationen O_3 , NO_2 , NO , NH_3 und SO_2 in $\mu g m^{-3}$ aus Messungen und Modelldaten aufgelistet. In der zweiten Spalte sind die statistischen Größen für die Messungen eingetragen. Die Daten für die Modellsysteme sind in den Spalten drei bis fünf in folgender Reihenfolge 'Gas', 'Gas + einf. Aero.' und 'Gas + SEMA' eingetragen. In den Zeilen drei bis sechs sind die statistischen Größen Maximum, Mittelwert, Median und Standardabweichung ($\mu g m^{-3}$) eingetragen. Die Standardabweichung und Korrelation zwischen Messungen und Modelldaten der Modellsysteme sind in den Zeilen sieben sowie acht aufgeführt. In den Zeilen neun bis vierzehn sind die Treffer der Differenzen zwischen Messungen und Modelldaten für die jeweiligen Schwellenwerte (linke Spalte) eingetragen. Schließlich sind die Trefferquoten (in Prozent) für die Grenzwerte in der letzten Zeile aufgelistet.

O_3 Data: 4777 short name	Data file 1 STATION	Data file 2 GAS	Data file 3 GAS + einf. Aero	Data file 4 GAS + SEMA
Maximum value ($\mu g m^{-3}$)	185.10	193.01	193.51	184.58
Mean value ($\mu g m^{-3}$)	51.01	56.49	56.53	54.42
Median value ($\mu g m^{-3}$)	48.80	38.27	38.22	38.07
Standarddeviation ($\mu g m^{-3}$)	29.89	47.16	47.29	44.19
RMS Err, based on set 1		47.02	47.15	44.53
Correlation to set 1		0.33	0.33	0.33
Number values < 1.00		51	52	45
Number values < 5.00		282	280	293
Number values < 10.00		299	299	311
Number values < 20.00		655	650	672
Number values < 50.00		2090	2087	2186
Number values < 90.00		1158	1161	1094
Number values > 90.00		242	248	176
Hit Rate [%], V < 90.00		94.93	94.81	96.32

Tabelle C.3: Trefferquoten für O_3 für die Modellsysteme 'Gas', 'einf. Aero' und 'Gas + SEMA'.

<i>NO</i> Data: 3531 short name	Data file 1 STATION	Data file 2 GAS	Data file 3 GAS + einf. Aero	Data file 4 GAS + SEMA
Maximum value ($\mu g m^{-3}$)	247.30	195.76	195.99	195.68
Mean value ($\mu g m^{-3}$)	8.04	4.94	4.94	4.96
Median value ($\mu g m^{-3}$)	3.80	1.97	1.97	2.00
Standarddeviation ($\mu g m^{-3}$)	15.77	12.38	12.40	12.38
RMS Err, based on set 1		19.30	19.31	19.28
Correlation to set 1		0.10	0.10	0.10
Number values < 1.00		845	840	845
Number values < 5.00		1389	1392	1382
Number values < 10.00		643	642	645
Number values < 20.00		352	354	360
Number values < 50.00		208	209	205
Number values < 100.00		58	58	58
Number values > 100.00		36	36	36
Hit Rate [%], $V < 100.00$		98.98	98.98	98.98

Tabelle C.4: Trefferquoten für *NO* für die Modellsysteme 'Gas', 'einf. Aero' und 'Gas + SEMA'.

<i>NO₂</i> Data 4697 short name	Data file 1 STATION	Data file 2 GAS	Data file 3 GAS + einf. Aero	Data file 4 GAS + SEMA
Maximum value ($\mu g m^{-3}$)	100.00	127.82	127.93	125.60
Mean value ($\mu g m^{-3}$)	21.84	16.41	16.41	16.32
Median value ($\mu g m^{-3}$)	19.00	13.09	13.08	12.98
Standarddeviation ($\mu g m^{-3}$)	13.98	14.37	14.38	14.36
RMS Err, based on set 1		17.90	17.91	17.90
Correlation to set 1		0.28	0.28	0.28
Number values < 1.00		240	237	241
Number values < 5.00		1066	1068	1059
Number values < 10.00		1057	1055	1053
Number values < 20.00		1310	1311	1320
Number values < 50.00		946	948	947
Number values < 100.00		77	77	76
Number values > 100.00		1	1	1
Hit Rate [%], $V < 100.00$		99.98	99.98	99.98

Tabelle C.5: Trefferquoten für *NO₂* für die Modellsysteme 'Gas', 'einf. Aero' und 'Gas + SEMA'.

NH_3 Data: 561 short name	Data file 1 STATION	Data file 2 GAS	Data file 3 GAS + einf. Aero	Data file 4 GAS + SEMA
Maximum value ($\mu g m^{-3}$)	81.30	22.27	21.93	22.26
Mean value ($\mu g m^{-3}$)	6.76	5.46	3.45	4.44
Median value ($\mu g m^{-3}$)	4.80	4.38	1.99	3.19
Standarddeviation ($\mu g m^{-3}$)	8.57	3.94	3.72	3.83
RMS Err, based on set 1		8.39	9.51	8.49
Correlation to set 1		0.30	0.12	0.33
Number values < 1.00		104	131	130
Number values < 5.00		288	256	273
Number values < 10.00		111	100	96
Number values < 20.00		38	49	42
Number values < 50.00		18	22	18
Number values < 100.00		2	3	2
Number values > 100.00		0	0	0
Hit Rate [%], $V < 100.00$		100.00	100.00	100.00

Tabelle C.6: Trefferquoten für NH_3 für die Modellsysteme 'Gas', 'einf. Aero' und 'Gas + SEMA'.

SO_2 Data 5000 short name	Data file 1 STATION	Data file 2 GAS	Data file 3 GAS + einf. Aero	Data file 4 GAS + SEMA
Maximum value ($\mu g m^{-3}$)	133	107.71	107.75	107.62
Mean value ($\mu g m^{-3}$)	8.68	7.80	7.81	7.84
Median value ($\mu g m^{-3}$)	8.00	6.03	6.04	6.05
Standarddeviation ($\mu g m^{-3}$)	8.26	7.99	7.99	7.98
RMS Err, based on set 1		11.20	11.21	11.20
Correlation to set 1		0.06	0.06	0.06
Number values < 1.00		761	761	749
Number values < 5.00		2093	2091	2103
Number values < 10.00		1326	1326	1328
Number values < 20.00		597	599	598
Number values < 50.00		170	170	170
Number values < 100.00		51	51	50
Number values < 175.00		2	2	2
Number values > 175.00		0	0	0
Hit Rate [%], $V < 175.00$		100.00	100.00	100.00

Tabelle C.7: Trefferquoten für SO_2 für die Modellsysteme 'Gas', 'einf. Aero' und 'Gas + SEMA'.

D. Emissionsdaten für Deutschland

D.1 Emissionsdaten 1990 – 2000

Die Daten für Emissionen in diesem Abschnitt (D) stammen vom Umweltbundesamt. Die in diesem Abschnitt aufgeführten Daten wurden auf der Basis von unterschiedlichen Datengrundlagen und unterschiedlichen Methoden berechnet. Die Daten in den Diagrammen D.1 bis D.4 stammen aus Umweltbundesamt (2002). Die in den Tabellen D.1 und D.2 aufgeführten Daten wurden aus den Berichterstattungen für Kyoto und UN ECE-CLRTAP vom Umweltbundesamt (pers. Mitteilung P. Gniffke, Umweltbundesamt, 2005) zusammengefasst. Die Tabelle (D.3) wurde aus einer pers. Mitteilung von P. Gniffke (Umweltbundesamt, 2005) zusammengestellt.

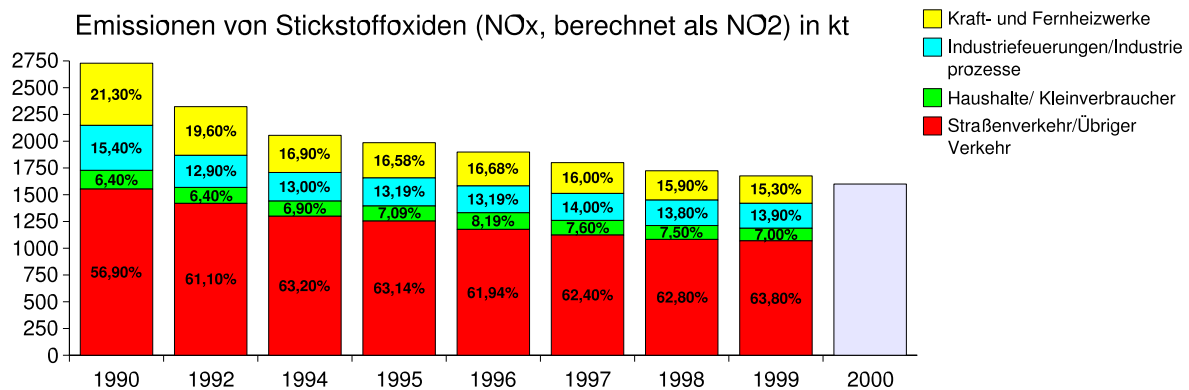


Abbildung D.1: NO_x-Emissionen 1990 – 2000; Quelle: Umweltdaten Deutschland, 2002.

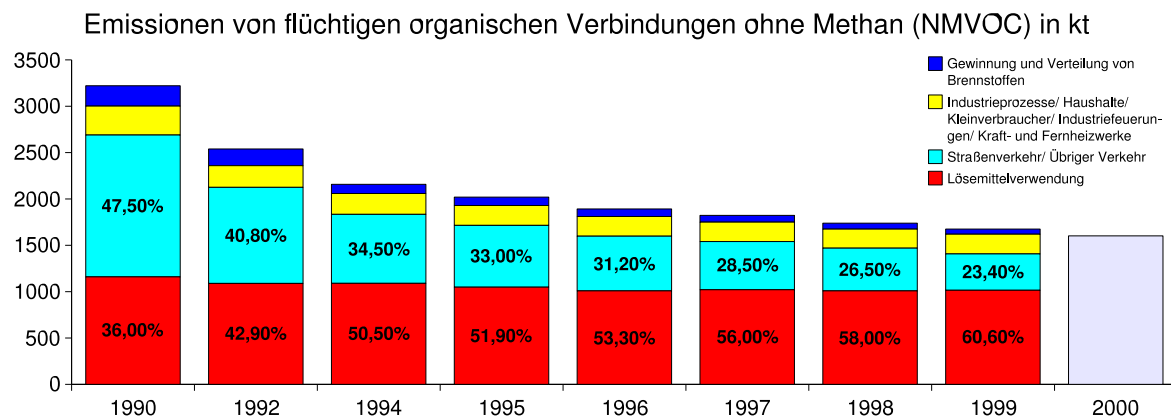


Abbildung D.2: NMVOC-Emissionen 1990 – 2000; Quelle: Umweltdaten Deutschland, 2002.

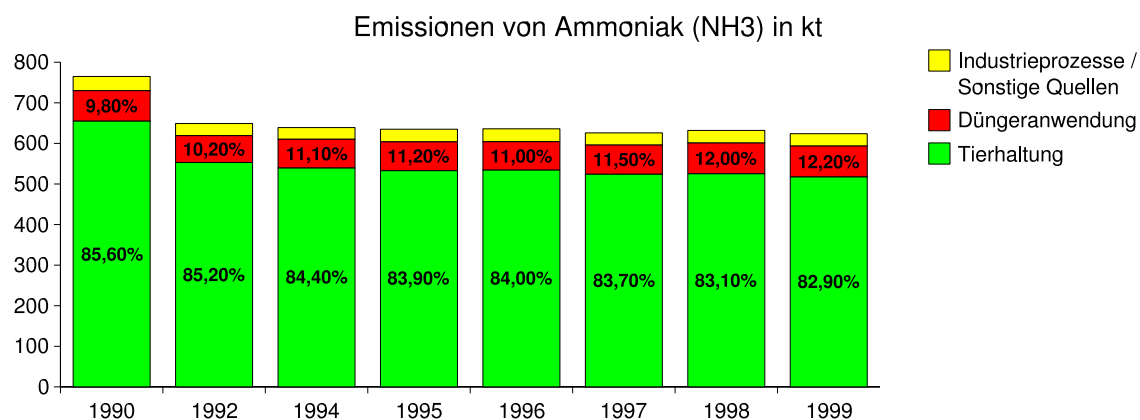


Abbildung D.3: NH_3 -Emissionen 1990 – 2000; Quelle: Umweltdaten Deutschland, 2002.

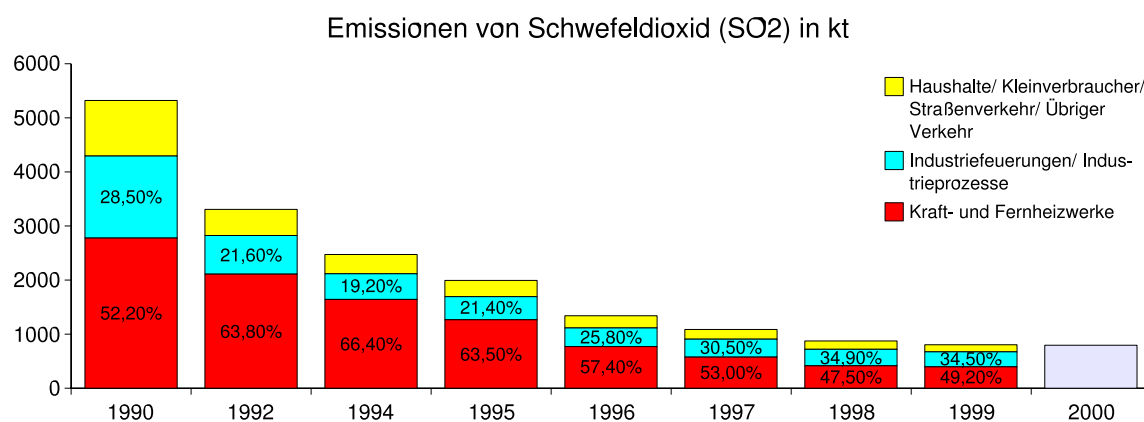


Abbildung D.4: SO_2 -Emissionen 1990 – 2000; Quelle: Umweltdaten Deutschland, 2002.

D.2 Emissionsdaten 1990 – 2003

	SOURCES AND SINKS OF GASES									
NO_x [kt]	Total National Emissions and Removals	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996		
	Energy	2.845,54	2.610,65	2.417,90	2.299,20	2.129,86	2.000,48	1.918,21		
	Industrial Processes	2.684,17	2.469,25	2.285,13	2.173,15	2.015,47	1.881,17	1.800,21		
	Solvent and Other Product Use	30,59	23,27	18,52	14,89	13,55	14,05	12,44		
	Agriculture	–	–	–	–	–	–	–		
$NM VOC$ [kt]	Total National Emissions and Removals	3.534,13	3.081,61	2.807,38	2.581,41	2.403,51	2.248,38	2.110,27		
	Energy	1.980,20	1.597,33	1.368,97	1.145,78	978,91	865,54	766,55		
	Industrial Processes	89,70	84,93	86,66	88,26	95,06	95,55	95,37		
	Solvent and Other Product Use	1.160,00	1.134,00	1.090,00	1.090,00	1.090,00	1.050,00	1.010,00		
	Agriculture	304,22	265,35	261,76	257,37	239,53	237,29	238,36		
NH_3 [kt]	Total National Emissions and Removals	736,22	654,12	636,72	633,48	602,02	611,26	614,99		
	Energy	16,27	17,49	18,12	19,03	19,18	18,52	19,16		
	Industrial Processes	15,10	10,21	9,04	8,21	7,73	9,59	9,88		
	Solvent and Other Product Use	1,22	1,26	1,40	1,53	1,58	1,62	1,67		
	Agriculture	703,64	625,16	608,17	604,71	573,54	581,53	584,29		
SO_2 [kt]	Total National Emissions and Removals	5.326,02	3.995,66	3.306,88	2.944,94	2.473,09	1.937,47	1.338,79		
	Energy	5.268,83	3.936,88	3.251,35	2.893,41	2.422,10	1.880,30	1.285,46		
	Industrial Processes	57,19	58,77	55,53	51,53	50,98	57,17	53,33		
	Solvent and Other Product Use	–	–	–	–	–	–	–		
	Agriculture	–	–	–	–	–	–	–		

Tabelle D.1: Emissionen Bundesrepublik Deutschland von 1990 - 1996

	SOURCES AND SINKS OF GASES							
NO_x [kt]	Total National Emissions and Removals	1.823,33	1.765,71	1.717,48	1.634,37	1.560,14	1.493,30	2003 1.428,01
	Energy	1.706,85	1.649,31	1.599,80	1.515,37	1.444,76	1.380,78	1.314,53
	Industrial Processes	11,79	11,09	10,82	10,77	10,20	10,21	12,20
	Solvent and Other Product Use	–	–	–	–	–	–	–
	Agriculture	104,69	105,31	106,86	108,23	105,18	102,31	101,28
$NM VOC$ [kt]	Total National Emissions and Removals	2.041,64	1.966,20	1.842,34	1.696,84	1.592,28	1.494,21	2003 1.460,07
	Energy	695,23	625,67	557,38	472,95	432,01	391,63	357,61
	Industrial Processes	100,49	102,97	111,62	117,96	114,75	123,25	124,21
	Solvent and Other Product Use	1.010,00	1.000,00	937,49	6874,98	812,47	749,96	749,96
	Agriculture	235,92	237,57	235,85	230,95	233,04	229,37	228,29
NH_3 [kt]	Total National Emissions and Removals	609,02	612,72	611,60	606,98	616,25	606,40	2003 600,52
	Energy	18,95	18,74	17,96	17,18	17,07	16,25	15,30
	Industrial Processes	9,02	9,16	9,36	10,31	9,24	10,00	10,19
	Solvent and Other Product Use	1,71	1,73	1,73	1,73	1,73	1,73	1,73
	Agriculture	579,34	583,09	582,56	577,75	588,21	578,42	573,30
SO_2 [kt]	Total National Emissions and Removals	1.038,96	835,96	735,25	636,08	643,32	610,58	2003 616,43
	Energy	984,59	780,64	680,98	581,72	590,14	557,53	561,88
	Industrial Processes	54,37	55,32	54,27	54,36	53,18	53,06	54,55
	Solvent and Other Product Use	–	–	–	–	–	–	–
	Agriculture	–	–	–	–	–	–	–

Tabelle D.2: Emissionen Bundesrepublik Deutschland von 1997 -2003

D.3 Emissionsdaten 1970 – 1994

	1970	1971	1972	1973	1974	1975	1976	1977	1978	1979	1980	1981	1982	1983
NO_x [kt]	2694	2784	2882	3029	2963	2948	3122	3162	3294	3402	3334	3259	3219	3257
$NMVOG$ [kt]	2977	3046	3104	3149	3135	3137	3135	3158	3200	3223	3224	3152	3134	3152
NH_3 [kt]	741	734	749	766	777	775	785	801	816	823	835	821	817	841
SO_2 [kt]	7723	7692	7743	8002	7687	7483	7822	7738	7873	7798	7514	7441	7440	7346

	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994
NO_x [kt]	3304	3275	3285	3327	3208	2989	2709	2501	2311	2198	2042
$NMVOG$ [kt]	3191	3190	3218	3273	3255	3202	3225	2798	2540	2327	2158
NH_3 [kt]	853	857	846	843	834	821	762	671	646	635	637
SO_4 [kt]	7633	7732	7641	7396	6487	6165	5321	3996	3307	2945	2473

Tabelle D.3: Emissionen von 1970 bis 1994 für Deutschland (Bundesrepublik Deutschland und Deutsche Demokratische Republik), pers. Mitteilung Gniffke, Umweltbundesamt, 2005.

E. Symbolverzeichnis

Symbol	Bezeichnung
A_i	Quellen und Senken des Aerosolbestandteiles i
$A_{ij\pm 1/2}$	Term der Kondensationsgleichung
C_i	Konzentration
$\dot{C}_i$	lokale zeitliche Änderung der Konzentrationen des Aerosolbestandteiles i auf Grund chemischer Reaktionen
D	Brownsche Diffusivität
D_p	Partikeldurchmesser
D_p^0	Referenzdurchmesser eines kugelförmigen Partikels
DRH	Deliqueszenzfeuchte
$\dot{E}_i$	lokale zeitliche Änderung der Konzentration des Aerosolbestandteiles i auf Grund von Emission
f_i	Massenanteil des Aerosolbestandteiles i an der Partikelmasse
G	Ober- bzw. Untergrenze von Konzentrationen
H	Trefferquote
I_{ij}	Term der Kondensationsgleichung
K	Gleichgewichts- und Dissoziationskonstante
$\mathbf{K}$	Diffusionskoeffiziententensor
$\mathbf{k}$	Einheitsvektor
k	Boltzmannkonstante
k_h	Gesamttransfergeschwindigkeit in der turbulenten Grenzschichtschicht
$\dot{K}_i$	lokale zeitliche Änderung der Konzentration des Aerosolbestandteiles i auf Grund von Koagulation
K_j	Diffusionskoeffizient
Kn	Knudsenzahl
K_p	Gleichgewichts- und Dissoziationskonstante für feste Aerosole
k_δ	Gesamttransfergeschwindigkeit in der viskosen Unterschicht
m_p	Masse des Aerosolbestandteiles i
m_v	Molekulargewicht

N	Anzahlkonzentration
n	Anzahlverteilung
N_a	Avogadrozahl
N_i	lokale zeitliche Änderung der Konzentration des Aerosolbestandteiles i auf Grund von Kondensation und Verdunstung
N_m	Anzahl der vom Partikel aufgenommen Gasmoleküle
P	Gleichgewichtsdampfdrücke
P_i	Quellterm
P_i	lokale zeitliche Änderung der Konzentration des Aerosolbestandteiles i auf Grund von Kondensation und Verdunstung
p_s	Sättigungspartialdruck
p	Partialdruck
Q	Konzentration der Aerosolmasse
Q_j	Konzentration der Aerosolmasse in Sektion j
Q_{ij}	Konzentration der Masse des Aerosolbestandteiles i in Sektion j
q	Massenverteilung des Aerosols
q_i	Massenverteilung des Aerosolbestandteiles i
R	allgemeine Gaskonstante
R	Senkenterm
RH	relative Feuchte
r_a	aerodynamischer Widerstand
r_m	molekularer Widerstand
r_o	Oberflächenwiderstand
T	Temperatur
u_j	Windgeschwindigkeitskomponente j
v	Windgeschwindigkeit
v_g	Betrag der Sedimentationsgeschwindigkeit
v_d	Depositionsgeschwindigkeit
α	Akkomodationskoeffizient
β	Nichtkontinuum-Korrekturfaktor
λ	mittlere freie Weglänge
φ	dimensionsloser Parameter der Aerosolgrößenverteilung
φ_j	Mitte der Sektion j
$\varphi_{j\pm 1/2}$	obere/untere Grenze der Sektion j
φ_h	dimensionsloser Parameter der Aerosolgrößenverteilung in der turbulente Grenzschicht
φ_δ	dimensionsloser Parameter der Aerosolgrößenverteilung in der viskosen Unterschicht
ρ_0, ρ	Dichte von Luft, Dichte eines Wassertröpfchen

F. Abkürzungsverzeichnis

AMS	Amsterdam
ANICE	Atmospheric Nitrogen Inputs into the Coastal Ecosystem
CET	Central European Time
EMEP	Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long Range Transmission of Air Pollutants in Europe
ETC/ACC	European Topic Centre on Air and Climate Change - Topic Centre of European Environment Agency
MECTM	Mesoskaliges Chemietransportmodell
METRAS	Mesoskaliges Transport- und Strömungsmodell
MPN	Meetpost Noordwijk (52° 16' 25.9" N; 04° 17' 45.8" O)
RADM2	The Second Generation Regional Acid Deposition Model
SEMA	Sektionales Multikomponenten-Aerosolmodell
STAR	System for Transfer of Atmospheric Radiation
UNECE	United Nations Economic Commission for Europe
UTC	Universal Time Coordinated
WAO	Weybourne Atmospheric Observatory (52° 57' 25" N; 001° 07' 40" O)

Abbildungsverzeichnis

2.1	Aufbau des Modellsystems.	8
3.1	Simulationsgebiet mit den Stationen Weybourne (WAO) und Meetpost Noordwijk (MPN).	20
3.2	Gemessene meteorologische Größen der Stationen MPN und WAO für den Zeitraum vom 16.06. bis 20.06.1998.	23
3.3	Modellierte meteorologische Größen der Stationen MPN, WAO und AMS (Amsterdam) für den Zeitraum vom 16.06. bis 20.06.1998. Die meteorologischen Daten für Amsterdam werden in Kapitel (5) verwendet.	24
3.4	Vergleich von Modelldaten und Messungen der Station MPN; oben: HNO_3 - und unten: NO_3^- -Konzentrationen.	26
3.5	Vergleich von Modelldaten und Messungen der Station MPN; oben: NH_3 - und unten: NH_4^+ -Konzentrationen.	27
3.6	Vergleich von Modelldaten und Messungen der Station WAO; oben: HNO_3 - und unten: NO_3^- -Konzentrationen.	30
3.7	Vergleich von Modelldaten und Messungen der Station WAO; oben: NH_3 - und unten: NH_4^+ -Konzentrationen.	31
3.8	Differenz der Konzentrationen ($\mu g m^{-3}$) von Modell- und Messdaten. . . .	36
3.9	Mittlere Konzentrationen ($nmol m^{-3}$) über der Wasseroberfläche vom Modellsystem 'Gas +SEMA'.	40
3.10	Modellläufe mit und ohne Anfangswerte und deren Einfluss auf die mittleren Konzentrationen im Modellgebiet in 10 m Höhe zusammen mit den Differenzen für die wichtigsten Spurengase.	44
4.1	Ergebnisse aus dem Modellsystem 'Gas + SEMA' für den 16. und 17.06.1998; HNO_3 - und NO_3^- -Konzentrationen (links) sowie NH_3 - und NH_4^+ -Konzentrationen (rechts) in ppb sowie das zugehörige Windfeld. . .	46
4.2	Ergebnisse aus dem Modellsystem 'Gas + SEMA' für den 18. und 19.06.1998; HNO_3 - und NO_3^- -Konzentrationen (links) sowie NH_3 - und NH_4^+ -Konzentrationen (rechts) in ppb sowie das zugehörige Windfeld. . .	47

4.3	Ergebnisse aus dem Modellsystem 'Gas + SEMA' für den 20.06.1998; HNO_3 - und NO_3^- -Konzentrationen (links) sowie NH_3 - und NH_4^+ -Konzentrationen (rechts) in <i>ppb</i> sowie das zugehörige Windfeld.	48
4.4	Linke Spalte: Deposition für 'Gas + einf. Aero' ($HNO_3 + NH_4NO_3 + NO + NO_2$); rechte Spalte: Deposition für 'Gas + SEMA' ($HNO_3 + NO_3^- + NO + NO_2$) in $mg\ m^{-2}\ Tag^{-1}$	50
4.5	Linke Spalte: Deposition für 'Gas + einf. Aero' ($HNO_3 + NH_4NO_3 + NO + NO_2$); rechte Spalte: Deposition für 'Gas + SEMA' ($HNO_3 + NO_3^- + NO + NO_2$) in $mg\ m^{-2}\ Tag^{-1}$	51
4.6	Linke Spalte: Deposition für 'Gas + einf. Aero' ($NH_3 + NH_4NO_3 + (NH_4)_{1.5}H_{0.5}SO_4$); rechte Spalte: Deposition für 'Gas + SEMA' ($NH_3 + NH_4^+$) in $mg\ m^{-2}\ Tag^{-1}$	52
4.7	Linke Spalte: Deposition für 'Gas + einf. Aero' ($NH_3 + NH_4NO_3 + (NH_4)_{1.5}H_{0.5}SO_4$); rechte Spalte: Deposition für 'Gas + SEMA' ($NH_3 + NH_4^+$) in $mg\ m^{-2}\ Tag^{-1}$	53
4.8	Deposition von Stickstoff in <i>Tonnen/Tag/78271km²</i> in die südliche Nordsee; Modellsystem 'Gas'.	54
4.9	Deposition von Stickstoff in <i>Tonnen/Tag/78271km²</i> in die südliche Nordsee; Modellsystem 'Gasphase + einf. Aero'.	55
4.10	Deposition von Stickstoff in <i>Tonnen/Tag/78271km²</i> in die südliche Nordsee; Modellsystem 'Gas + SEMA'.	55
4.11	Vergleich Stickstoff-Konzentrationen mit Seesalz in vier Sektionen (durchgezogene Linie) und mit Seesalz nur in den Sektionen eins bis drei (gestrichelte Linie); über Wasser (a) und über Land (b).	57
4.12	Deposition von Stickstoff in die südliche Nordsee für das Modellsystem 'Gas + SEMA' ohne Seesalzpartikel in Sektion 4.	58
5.1	NO_x - und $NM VOC$ -Emissionen 1970 – 2003; Quelle: Umweltdaten Deutschland 2002 und Umweltbundesamt (pers. Mitteilung Gniffke, Umweltbundesamt, 2005).	60
5.2	HNO_3 und O_3 -Konzentrationen für den 18.06., 15:00 Uhr; Szenario 1970- NO_x - $NM VOC$, Referenz 1998, Szenario 2010- NO_x - $NM VOC$	62
5.3	HNO_3 - und O_3 -Konzentrationen für den 19.06., 15:00 Uhr; Szenario 1970- NO_x - $NM VOC$, Referenz 1998, Szenario 2010- NO_x - $NM VOC$	64
5.4	HNO_3 - und O_3 -Konzentrationen für den 20.06., 15:00 Uhr; Szenario 1970- NO_x - $NM VOC$, Referenz 1998, Szenario 2010- NO_x - $NM VOC$	65

5.5	HNO_3 -Konzentrationen für verschiedene Szenarien; oben links: 1970-NO _x , oben rechts: 1970-NMVOC, unten links: 2010-NO _x und unten rechts: 2010-NMVOC.	66
5.6	O_3 -Konzentrationen für verschiedene Szenarien; oben links: 1970-NO _x , oben rechts 1970-NMVOC, unten links: 2010-NO _x und unten rechts: 2010-NMVOC.	67
5.7	Ergebnisse der Emissionsszenarien für die Messplattform MPN für die Stoffe HNO_3 und O_3	69
5.8	Ergebnisse der Emissionsszenarien für die Station Amsterdam für die Stoffe HNO_3 und O_3	70
5.9	Deposition von Stickstoffverbindungen in Tonnen N in die südliche Nordsee für die Referenz 1998 und die Emissionsszenarien für 1970. Integrale Werte für die Zeit vom 16.06. bis 20.06.	71
5.10	Deposition von Stickstoffverbindungen in Tonnen N in die südliche Nordsee für die Referenz 1998 und die Emissionsszenarien für 2010. Integrale Werte für die Zeit vom 16.06. bis 20.06.	72
5.11	Emissionsszenarien, Daten von 1970, Tagesintegrale.	72
5.12	Emissionsszenarien, Daten von 2010, Tagesintegrale.	73
5.13	Deposition von HNO_3 [$mg\ m^{-2}\ Tag^{-1}$] für den 18.06. bis 20.06.; Szenario 1970-NO _x -NMVOC, Referenz 1998, Szenario 2010-NO _x -NMVOC.	75
D.1	NO _x -Emissionen 1990 – 2000; Quelle: Umweltdaten Deutschland, 2002. . .	103
D.2	NMVOC-Emissionen 1990 – 2000; Quelle: Umweltdaten Deutschland, 2002.	104
D.3	NH ₃ -Emissionen 1990 – 2000; Quelle: Umweltdaten Deutschland, 2002. . .	104
D.4	SO ₂ -Emissionen 1990 – 2000; Quelle: Umweltdaten Deutschland, 2002. . .	104

Tabellenverzeichnis

3.1	Statistik aus Modelldaten und Modellsystem 'Gas + SEMA'	34
3.2	Gemessene Konzentrationen zwischen Westfriesischen Inseln und England April 1999 bis August 2000.	37
3.3	Gemessene Konzentrationen zwischen Westfriesischen Inseln und England für die Sommermonate 1999 und 2000.	37
3.4	Statistik der Konzentrationen aus dem Modellsystem 'GAS + SEMA'; 16.06. - 20.06.1998.	38
5.1	Faktoren für die Emissionsszenarien für 1970, 1998 und 2010.	61
5.2	Stickstoffdeposition in die südliche Nordsee für die Emissionsszenarien 1970 und 2010 im Verhältnis zum Referenzlauf 1998.	73
C.1	ETC/ACC-Messstationen im Simulationsgebiet.	98
C.2	ETC/ACC-Messstationen im Simulationsgebiet.	99
C.3	Trefferquoten für O_3 für die Modellsysteme 'Gas', 'einf. Aero' und 'Gas + SEMA'.	100
C.4	Trefferquoten für NO für die Modellsysteme 'Gas', 'einf. Aero' und 'Gas + SEMA'.	101
C.5	Trefferquoten für NO_2 für die Modellsysteme 'Gas', 'einf. Aero' und 'Gas + SEMA'.	101
C.6	Trefferquoten für NH_3 für die Modellsysteme 'Gas', 'einf. Aero' und 'Gas + SEMA'.	102
C.7	Trefferquoten für SO_2 für die Modellsysteme 'Gas', 'einf. Aero' und 'Gas + SEMA'	102
D.1	Emissionen Bundesrepublik Deutschland von 1990 - 1996	105
D.2	Emissionen Bundesrepublik Deutschland von 1997 -2003	106
D.3	Emissionen von 1970 bis 1994 für Deutschland (Bundesrepublik Deutsch- land und Deutsche Demokratische Republik), pers. Mitteilung Gniffke, Um- weltbundesamt, 2005.	107

Literaturverzeichnis

- Asman, W. A. H., 2002. Tropospheric chemistry and composition / Ammonia and ammonium. In J. R. Holton, J. A. Pyle, und J. A. Curry, Herausgeber, *Encyclopedia of atmospheric sciences*, Band 6, Seiten 2365–2376. Academic Press, London, UK.
- Asman, W. A. H. und Berkowicz, R., 1994. Atmospheric nitrogen deposition to the North Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 29, 426–434.
- Beddig, S., Brockmann, U., Dannecker, W., Körner, D., Pohlmann, T., Puls, W., Radach, G., Rebers, A., Rick, H.-J., Schatzmann, M., Schlünzen, H., und Schulz, M., 1997. Nitrogen fluxes in the German Bight. *Marine Pollution Bulletin*, 34(6), 382–394.
- Beirle, S., Platt, U., von Glasow, R., Wenig, M., und Wagner, T., 2004. Estimate of nitrogen oxide emissions from shipping by satellite remote sensing. *Geophysical Research Letters*, 31, L18 102. Doi:10.1029/2004GL020312.
- Bott, A., 1989. A positive definite advection scheme obtained by nonlinear renormalization of the advective fluxes. *Monthly Weather Review*, 117, 1006 – 1015.
- Brasseur, G. P., Prinn, R. G., und Pszenny, A. A. P., Herausgeber, 2003. *Atmospheric Chemistry in a Changing World – An Integration and Synthesis of a Decade of Tropospheric Chemistry Research*. Global Change - The IGBP Series. Springer Verlag, Heidelberg, Germany. 300 Seiten.
- Brockmann, U., Lenhart, H., Schlünzen, K. H., und Topcu, D., 2003. Nährstoffe und Eutrophierung. In J. L. Lozán, E. Rachor, K. Reise, J. Sündermann, und H. v. Westernhagen, Herausgeber, *Warnsignale aus Nordsee & Wattenmeer: Eine aktuelle Umweltbilanz*, Kapitel Anthropogene und aktuelle Einflüsse, Seiten 61–76. Wissenschaftliche Auswertungen, Hamburg, Deutschland.
- Cox, R., Bauer, B. L., und T. Smith, 1998. A mesoscale model intercomparison. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 79, 265–283.

- Dahneke, B., 1983. Simple kinetic theory of Brownian diffusion in vapors and aerosols. In R. E. Meyer, Herausgeber, *Theory of dispersed multiphase flow*, Seiten 97–133. Academic Press, New York, NY, USA.
- de Leeuw, G., Cohen, L. H., von Salzen, K., Tamm, S., Hertel, O., Skjøth, C. A., Jensen, B., Jickels, T., Kunz, G. J., Schlünzen, H., Lenz, C. J., Plate, E., Vignati, E., Frydendall, J., Sørensen, L. L., Spokes, L., Moerman, M., Klein, L., Schulz, M., Geernaert, G., Frohn, L., Pedersen, B., und Lund, S., 2001. Atmospheric nitrogen inputs into the coastal ecosystem (ANICE). Report, TNO Physica and Electronics Laboratory, The Hague, The Netherlands.
- de Leeuw, G., Skjøth, C. A., Hertel, O., Jickells, T., Spokes, L., Vignati, E., Frohn, L., Frydendall, J., Schulz, M., Tamm, S., Sørensen, L. L., und Kunz, G. J., 2003a. Deposition of nitrogen into the North Sea. *Atmospheric Environment*, 37(1), 145–165.
- de Leeuw, G., Spokes, L., Jickels, T., Skjøth, C. A., Hertel, O., Vignatti, E., Tamm, S., Schulz, M., Sørensen, L.-L., Pedersen, B., Klein, L., und Schünzen, K. H., 2003b. Atmospheric nitrogen inputs into the North Sea: effect on productivity. *Continental Shelf Research*, 23, 1743–1755.
- Department of Economic and Social Affairs, 2004. World Urbanization Prospects. The 2003 Revision. Technischer Bericht, United Nations, New York, NY, USA. 323 Seiten.
- Dierer, S., Schlünzen, K., Birnbaum, G., Brümmer, B., und Müller, G., 2005. Atmosphere-sea ice interactions during a cyclone passage investigated by using model simulations and measurements. *Monthly Weather Review*, 133(12), 3678–3692.
- Erisman, J., Mennen, M., Fowler, D., Flechard, C., Spindler, G., Grüner, A., Duyzer, J., Ruigrok, W., und Wyers, G., 1998. Deposition monitoring in Europe. *Environmental Monitoring and Assessment*, 53, 279–295.
- Eyring, V., Köhler, H. W., Lauer, A., und Lemper, B., 2005a. Emissions from international shipping: 2. Impact of future technologies on scenarios until 2050. *Journal of Geophysical Research*, 110(D17306). Doi:10.1029/2004JD005620.
- Eyring, V., Köhler, H. W., van Aardenne, J., und Lauer, A., 2005b. Emissions from international shipping: 1. The last 50 years. *Journal of Geophysical Research*, 110(D17305). Doi:10.1029/2004JD005619.
- Finlayson-Pitts, B. J. und Pitts, J., 1999. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*. Academic Press, Orlando, FL, USA. 969 Seiten.

- Fiore, A. M., Jacob, D. J., Logan, J. A., und Yin, J. H., 1998. Long-term trends in ground level ozone over the contiguous United States, 1980 - 1995. *Journal of Geophysical Research*, 103(D11), 1471–1480.
- Galloway, J. N., Levy II, H., und Kasibhatla, P. S., 1994. Year 2020: Consequences of population growth and development on deposition of oxidized nitrogen. *Ambio*, 23(2), 120–123.
- Gross, A. und Stockwell, W. R., 2003. Comparison of the EMEP, RADM2 and RACM mechanisms. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 44, 151–170.
- Huntrieser, H., Heland, J., Schlager, H., Forster, C., Stohl, A., Aufmhoff, H., Arnold, F., Scheel, H. E., Campana, M., Gilge, S., Eixmann, R., und Cooper, O., 2005. Intercontinental air pollution transport from North America to Europe: Experimental evidence from aircraft measurements and surface observations. *Journal of Geophysical Research*, 110. Doi:10.1029/2004JD005045.
- Jacob, D. J., 1999. *Introduction to atmospheric chemistry*. Princeton University Press, Princeton, NJ, USA. 264 Seiten.
- Jonson, J. E., Tarrasón, L., und Bartnicki, J., 2000. Effects of international shipping on European pollution levels. Research Report 41, The Norwegian Meteorological Institute, Oslo, Norway. 264 Seiten.
- Junge, C. E., 1955. The size distribution and aging of natural aerosols as determined from electrical and optical data on the atmosphere. *Journal of Meteorology*, 12(1), 13–25.
- Kirchner, W., Welter, F., Bongartz, A., Kames, J., Schweighoefer, S., und Schurath, U., 1990. Trace gas exchange at the air/water interface: Measurements of mass accommodation coefficients. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 10, 427–449.
- Klein, A. O. W. und van Buuren, J. T., 1992. Eutrophication of the North Sea in the Dutch coastal zone 1976 - 1990. Technischer Bericht, The Hague NED (Ministry of Transport, public Works and Water Management, Tidal Water Division). 70 Seiten.
- Klein, L. M., 2002. *Influence of coastal atmospheric processes on nitrogen input in coastal regions*. Doktorarbeit, Universität Hamburg, Fachbereich Geowissenschaften, Hamburg, Deutschland. 96 Seiten.
- Lenz, C.-J., Müller, F., und Schlünzen, K. H., 2000. The sensitivity of mesoscale chemistry transport model results to boundary values. *Environmental Monitoring and Assessment*, 65, 287–295.

- Lüpkes, C. und Schlünzen, K. H., 1996. Modelling the Arctic convective boundary-layer with different turbulence parameterizations. *Boundary-Layer Meteorology*, 79, 107–130.
- Müller, F., Schlünzen, K. H., und Schatzmann, M., 2000. Test of two numerical solvers for chemical reaction mechanisms in a 3D-air quality model. *Environment Modelling and Software*, 15, 639–646.
- Niemeier, U., 1997. *Chemische Umsetzungen in einem hochauflösendem mesoskaligen Modell - Bestimmung geeigneter Randwerte und Modellanwendungen*-. Berichte aus dem Zentrum für Meeres- und Klimaforschung Reihe A: Meteorologie, Band 28, Universität Hamburg, Hamburg, Deutschland. 161 Seiten.
- Niemeier, U., Bigalke, K., Schatzmann, M., Schlünzen, K. H., Knoth, O., und Wolke, R., 1996. Influence of boundary conditions on calculated concentrations of chemical species. *Proceedings of EUROTRAC Symposium*, Seiten 727–731.
- OSPAR Commission, 2000. Quality status report 2000. Technischer Bericht, OSPAR Commission 2000, London, UK. 108 Seiten.
- Ponche, J. L., George, C., und Mirabel, P., 1993. Mass transfer at the air/water interface: Mass accomodation coefficients of SO_2 , HNO_3 , NO_2 and NH_3 . *Journal of Atmospheric Chemistry*, 16, 1–21.
- Raes, F., van Dingenen, R., Vignatti, E., Wilson, J., Putaud, J. P., Seinfeld, J. H., und Adams, P., 2000. Formation and cycling of aerosols in the global troposphere. *Atmospheric Environment*, 34, 4,215–4,240.
- Richter, A., Burrows, J. P., Nüß, H., Granier, C., und Niemeier, U., 2005. Increase in tropospheric nitrogen dioxide over China observed from space. *Nature*, 437, 129–132.
- Ruggaber, A., Dlugi, R., und Nakajima, T., 1994. Modeling radiation quantities and photolysis frequencies in the troposphere. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 18(2), 171 – 210.
- Schlünzen, K. H., 1990. Numerical studies on the inland penetration of sea breeze fronts at a coastline with tidally flooded mudflats. *Beitr. Phys. Atmosph.*, 63(3/4), 243–256.
- Schlünzen, K. H., 1994. Mesoscale modelling in complex terrain - an overview on the German nonhydrostatic models. *Beitr. Phys. Atmosph.*, 67(3), 243–253.
- Schlünzen, K. H., 1996. Validierung hochauflösender Regionalmodelle. Berichte aus dem Zentrum für Meeres- und Klimaforschung Reihe A: Meteorologie, Band 23, Meteorologisches Institut, Universität Hamburg, Hamburg, Deutschland. 184 Seiten.

- Schlünzen, K. H., Bigalke, K., Lüpkes, C., Niemeier, U., und von Salzen, K., 1996. Concept and realization of the mesoscale transport- and fluid-model 'METRAS'. METRAS Technical Report 5, Meteorological Institute, University of Hamburg, Hamburg, Germany. 131 Seiten.
- Schlünzen, K. H. und Katzfey, J. J., 2003. Relevance of subgrid-scale land-use effects for mesoscale models. *Tellus*, 55(A), 232–246.
- Schlünzen, K. H. und Krell, U., 1994. Mean and local transport in air. In J. Sündermann, Herausgeber, *Circulation and contaminant fluxes in the North Sea*, Seiten 317–344. Springer Verlag, Berlin, Deutschland.
- Schlünzen, K. H. und Niemeier, U., 1995. Changes in nitrogen deposition due to sea level rise in the coastal area of Germany - a numerical case study performed with a nonhydrostatic mesoscale model. *Air and Waste Management Association*, Seiten 1–14.
- Schlünzen, K. H. und Pahl, S., 1992. Modification of dry deposition in a developing sea-breeze circulation - a numerical case study. *Atmospheric Environment*, 26A(1), 51–61.
- Schlünzen, K. H., Stahlschmidt, T., Rebers, A., Niemeier, U., Kriews, M., und Dannecker, W., 1997. Atmospheric input of lead into the German Bight - a high resolution measurement and model case study. *Marine Ecology Progress Series*, 156, 299–309.
- Schüler, S., Schlünzen, K. H., und Scholz, F., 2005. Viability and sunlight sensitivity of oak pollen and its implications for pollen and its implications for pollen-mediated gene flow. *Trees - Structure and Function*, 19, 154–161.
- Schultz, M. G., Feichter, J., und Leonardi, J., 2004. Climatic impact of surface transport. *Issues in Environmental Science and Technology*, 20, 111–127.
- Schulz, M., van Beusekom, J., Bigalke, K., Brockmann, U., Dannecker, W., Gerwig, H., Grassl, H., Lenz, C.-J., Michaelsen, K., Niemeier, U., Nitz, T., Plate, E., Pohlmann, T., Raabe, T., Rebers, A., Reinhardt, V., Schatzmann, M., Schlünzen, K. H., Schmidt-Nia, R., Stahlschmidt, T., Steinhoff, G., und von Salzen, K., 1999. The atmospheric impact on fluxes of nitrogen, POPs and energy in the German Bight. *Deutsche Hydrographische Zeitschrift*, 51(2/3), 133–154.
- Seinfeld, J. H., 1986. *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*. John Wiley & Sons, New York, NY, USA. 738 Seiten.

- Seinfeld, J. H. und Pandis, S. N., 1997. *Atmospheric Chemistry and Physics - From Air Pollution to Climate Change*. John Wiley & Sons, New York, NY, USA. 1326 Seiten.
- Sheng, L., Schlünzen, K., und Wu, Z., 2000. Three-dimensional numerical simulation of the mesoscale wind structure over Shandong Peninsula. *Acta Meteorol. Sinica*, 1(97-107).
- Simpson, D., Olendrynski, K., Semb, A., Støren, E., und Unger, S., 1997. Photochemical oxidant modelling in Europe: Multi-annual modelling and source-receptor relationships. Technischer Bericht, Norwegian Meteorological Institute, Oslo, Norway. EMEP MSC-W Report 3/97.
- Stockwell, W. R., Kirchner, F., Kuhn, M., und Seefeld, S., 1997. A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling. *Journal of Geophysical Research*, 102, 25 847 – 25 879.
- Stockwell, W. R., Middleton, P., und Chang, J. S., 1990. The second generation regional acid deposition model chemical mechanism for regional air quality modeling. *Journal of Geophysical Research*, 95(D10), 16 343 – 16 367.
- Stohl, A., Huntrieser, H., Richter, A., Beirle, S., Cooper, O., Eckhardt, S., Forster, C., James, P., Spichtinger, N., Wenig, M., Wagner, T., Burrows, J., und Platt, U., 2003. Rapid intercontinental air pollution transport associated with a meteorological bomb. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3, 969 – 985.
- Tamm, S., 2002. *Bestimmung der räumlichen und zeitlichen Variabilität reaktiver Stickstoffverbindungen im marinen Aerosol küstenferner Gebiete der Nordsee*. Doktorarbeit, Fachbereich Chemie, Universität Hamburg, Hamburg, Deutschland. 176 Seiten.
- Tamm, S. und Schulz, M., 2003. Open-ocean aerosol composition obtained during 15 months on a North Sea ferry. *Atmospheric Environment*, 37(1), 133–143.
- Trukenmüller, A., Grawe, D., und Schlünzen, K. H., 2004. A model system for the assessment of ambient air quality conforming to EC directives. *Meteorologische Zeitschrift*, 13, 387– 394.
- Umweltbundesamt, 2002. *Umweltdaten Deutschland 2002*. Umweltbundesamt und Statistisches Bundesamt, Berlin, Deutschland. 56 Seiten.
- van Beusekom, J., Brockmann, U., Elbrächter, M., Pätsch, J., und Wiltshire, K., 2003. Die Bedeutung und die Gefahr von Algenblüten in Wattenmeer und Nordsee. In J. L. Lozán, E. Rachor, K. Reise, J. Sündermann, und H. v. Westernhagen, Herausgeber, *Warnsignale aus Nordsee & Wattenmeer: Eine aktuelle Umweltbilanz*, Kapitel Nährstoffe und

- Eutrophierung, Seiten 182–192. Wissenschaftliche Auswertungen, Hamburg, Deutschland.
- van Dingenen, R., 1990. *The dynamics of sub-micron H_2O – H_2SO_4 aerosols: A smog chamber study*. Doktorarbeit, Universität Gent.
- Vogel, B., Fiedler, F., und Vogel, H., 1995. Influence of topography and biogenic volatile organic compounds emission in the state of Baden-Württemberg on ozone concentrations during episodes of high air temperatures. *Journal of Geophysical Research*, 100(D11), 22 907–22 928.
- von Salzen, K., 1997. Entwicklung und Anwendung eines Modells für die Dynamik und Zusammensetzung sekundären und marinen Aerosols. Berichte aus dem Zentrum für Meeres- und Klimaforschung Reihe A: Meteorologie, Band 30 30, Meteorologisches Institut, Universität Hamburg, Hamburg, Deutschland. 167 Seiten.
- von Salzen, K., Schatzmann, M., und Schlünzen, K. H., 1997. Dynamics and chemical composition of aerosols in the continentally influenced marine boundary layer. *J. Aerosol Sci.*, 28, S7–S8.
- von Salzen, K. und Schlünzen, K. H., 1999a. A prognostic physico-chemical model of secondary and marine inorganic multicomponent aerosols I. Model description. *Atmospheric Environment*, 33, 567–576.
- von Salzen, K. und Schlünzen, K. H., 1999b. Simulation of the dynamics and composition of secondary and marine inorganic aerosols in the coastal atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, 104(D23), 30 201 – 30 217.
- Wesely, M. L. und Hicks, B. B., 2000. A review of the current status of knowledge on dry deposition. *Atmospheric Environment*, 34, 2261–2282.
- Whitby, K. T., 1978. The physical characteristics of sulfur aerosol. *Atmospheric Environment*, 12, 134 – 159.
- Young, T. R. und Boris, J. P., 1977. A numerical technique for solving stiff ordinary differential equations associated with the chemical kinetics of reactive-flow problems. *The Journal of Physical Chemistry*, 81(25), 2424–2427.

1. Schlüssel, P. ; Taurat, D. (1992): The benefits from a synergy of passive satellite measurements with active LIDAR soundings.
2. Brinkop, S. (1992): Parameterisierung von Grenzschichtwolken für Zirkulationsmodelle.
3. Brümmer, B. [Hrsg.] (1992): ARKTIS 1991- Report on the field phase with examples of measurements.
4. Schulz, J. (1993): Fernerkundung des latenten Wärmeflusses an der Meeresoberfläche.
5. Nodorp, D. (1993): Ein Zirkulationsmodell mit transientem Antrieb.
6. Marotzke, K. (1993): Physikalische Modellierung der Ausbreitung störfallartig freigesetzter schwerer Gase zur Abschätzung von Gefahrenbereichen im bebauten Gelände.
7. Martin, T. (1993): Multispektrale Meereisklassifikation mit passiven Satellitenradiometern.
8. Lunkeit, F. (1993): Simulation der interannualen Variabilität mit einem globalen gekoppelten Atmosphäre-Ozean Modell.
9. Kollwe, M. (1993): Fernerkundung von Wolken mit der Sauerstoff Absorptionsbande im nahen Infrarot.
10. Standfuss, C.; Hollweg, H.-D.; Graßl, H. (1993): The impact of a Radiation Budget Scanner aboard Meteosat second generation on the accuracy of regional budget parameters.
11. Brümmer, B. [Hrsg.] (1993): ARKTIS 1993- Report on the field phase with examples of measurements.
12. Richter, M.C. (1994): Niederschlagsmessung mit dem vertikal ausgerichteten FM-CW-Doppler-Radar-RASS-System - Validierung und Anwendung.
13. Festschrift zum 70. Geburtstag von Prof. Dr. G. Fischer (1994).
14. Khvorostyanov, V.I. (1994): Mesoscale processes of cloud formation, cloud radiation interaction, and their modelling with explicit cloud microphysics.
15. Wyputta, U. (1994): Untersuchungen zum Stofftransport in die Antarktis anhand von Messungen an der Georg-von-Neumayer-Station.
16. Müller, G. (1995): Mesoskalige Zellularkonvektion in Abhängigkeit von unterschiedlichen physikalischen Prozessen und synoptischen Randbedingungen - Numerische Simulationen.
17. Hollweg, H.-D. et al (1995): Interaction at mm and optical frequencies. Part I: Current problems in radiative transfer simulations.
18. Hollweg, H.-D. et al (1995): Interactions at mm and optical frequencies. Part II: Specific atmospheric absorption and emission features: Investigation and modelling.
19. Grötzner, A. (1995): Subskalige partielle Meereisbedeckung in einem globalen atmosphärischen Zirkulationsmodell.
20. Schlüssel, P. (1995): Passive Fernerkundung der unteren Atmosphäre und der Meeresoberfläche aus dem Weltraum.
21. Bartsch, B. (1996): Fernerkundung des Wasserdampfgehalts der Atmosphäre über Land aus rückgestreuter Sonnenstrahlung.

22. Taurat, D. (1996): Windfelder über See unter Verwendung von Satellitendaten und Druckanalysen.
23. Schlünzen, K.H. (1996): Validierung hochauflösender Regionalmodelle.
24. Donat, J. (1996): Windkanalexperimente zur Ausbreitung von Schwergasstrahlen.
25. Roth, B. (1996): Bildung von H₂SO₄-H₂O-Aerosol in einem vertikalen lamiaeren Strömungsreaktor.
26. Thiemann, S. (1996): Die vertikale Struktur der konvektiven Grenzschicht während arktischer Kaltluftausbrüche über See.
27. Standfuss, C. et al (1996): Earth Radiation Budget - General Purpose Data Base.
28. Niemeier, U. (1997): Chemische Umsetzungen in einem hochauflösenden mesoskaligen Modell.
29. Schneider, W. (1997): Die Nordostwasser Polynja: Entstehung und Hydrographie.
30. v. Salzen, K. (1997): Entwicklung und Anwendung eines Modells für die Dynamik und Zusammensetzung sekundären und marinen Aerosols.
31. Klugmann, D. (1998): Messung von Niederschlag und Vertikalwind in der unteren Atmosphäre mit Millimeterwellen-Doppler-RADAR-Profilern.
32. Brümmer, B. and S. Thiemann (1999): Field Campaign ACSYS 1998: Aircraft measurements in Arctic on-ice air flows.
33. Brümmer, B. (2000): Field experiment FRAMZY 1999 - Cyclones over the Fram Strait and their impact on sea ice. Field report with examples of measurements.
34. Ganske, A., G. Peters und B. Fischer (2002): Bestimmung meteorologischer Ausbreitungsparameter mit SODAR.
35. Dierer, S. (2002): Untersuchung von groß- und mesoskaligen Einflüssen auf die Entwicklung polarer Mesozyklonen mit Hilfe des Modells METRAS.
36. Schimmel, F. (2002): Development and test of an atmospheric flow model employing adaptive numerical methods.
37. Brümmer, B. et al (2005): FRAMZY 2002 – Second field experiment on Fram Strait cyclones and their impact on sea ice. Field report with measurement examples.
38. Meyer, E. M. I. (2006): Die Bedeutung atmosphärischer Prozesse für den Stickstoffeintrag in Küstengewässer.