

Einflüsse von Wolkeneffektparametrisierung
und Modellauflösung
auf simuliertes bodennahes Ozon

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
an der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften
Fachbereich Geowissenschaften
der Universität Hamburg

vorgelegt von Malte Uphoff
aus Aurich, Bundesrepublik Deutschland

Hamburg, 2019

Als Dissertation angenommen am Fachbereich Geowissenschaften

Tag des Vollzugs der Promotion: 11.12.2019

Gutachter/Gutachterinnen: Prof. Dr. K. Heinke Schlünzen
Dr. Stephan Bakan

Vorsitzender des Fachpromotionsausschusses Geowissenschaften: Prof. Dr. Dirk Gajewski

Dekan der Fakultät MIN: Prof. Dr. Heinrich Graener

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	
Abstract	
Tabellenverzeichnis	VII
Zusammenfassung	IX
Abstract.....	XI
1 Einleitung	1
2 Photochemie des Ozons.....	6
2.1 Photochemie des Ozons in der Troposphäre.....	6
2.1.1 Einfache Photochemie	7
2.1.2 Einfluss organischer Verbindungen auf die Ozonchemie	8
2.2 Solare Strahlung, aktinischer Fluss und Photolysefrequenzen	16
2.2.1 Bestimmung des aktinischen Flusses und der Photolysefrequenzen.....	17
2.2.2 Ansätze zur Berechnung von Photolysefrequenzen bei Wolken.....	35
2.3 Abhängigkeiten der Ozonkonzentrationen in Chemie-Transport-Simulationen	39
2.3.1 Abhängigkeit bezüglich der räumlichen Auflösung.....	40
2.3.2 Sensitivität bezüglich der Meteorologie und Modelltopographie	42
2.3.3 Sensitivität bezüglich der Emission von Vorläuferstoffen des Ozons	42
3 Genutztes Modellsystem M-SYS	44
3.1 Meteorologiemodell METRAS.....	45
3.1.1 Modellcharakteristiken	45
3.1.2 Strahlungsparametrisierung und notwendige Erweiterungen.....	51
3.1.3 Randwerte, Initialisierung und Nestung von METRAS	62
3.2 Chemie-Transport-Modell MECTM.....	65
3.2.1 Grundlegende Modelleigenschaften	65
3.2.2 Implementierung von Ansätzen zur Berechnung des Wolkeneinflusses auf die Photolysefrequenzen.....	67
3.2.3 Initialisierung und Nestung von MECTM.....	70
3.3 Erstellung von Eingabedaten	71
3.3.1 Meteorologische und chemische Antriebsdaten	71
3.3.2 Bestimmung der Photolyse-Frequenzen bei unbewölktem Himmel	72
3.3.3 Emissionsdaten	75
3.3.4 Topographiedaten	76
3.4 Durchgeführte Simulationsexperimente	78

4	Zeitliche Entwicklung von Meteorologie und bodennahem Ozon	82
4.1	Zeitliche Entwicklung der Meteorologie	83
4.2	Validierung der Modellmeteorologie mit Messungen	94
4.3	Zeitliche Entwicklung der bodennahen atmosphärischen Chemie	98
4.4	Validierung der bodennahen atmosphärischen Chemie mit Messungen	116
5	Sensitivität bezüglich verschiedener Simulationsparameter	121
5.1	Sensitivität der berechneten Photolysefrequenzen auf Eingangsparameter	121
5.2	Einfluss der Modellauflösung auf bodennahes Ozon.....	129
5.3	Einfluss der Wolkeneffektparametrisierung auf Photolysefrequenzen und bodennahes Ozon	137
5.4	Gesamtvalidierung des Einflusses von Modellauflösung und Parametrisierung des Wolkeneffektes auf das bodennahe Ozon im Vergleich zu Messdaten und dem Basislauf.....	149
6	Zusammenfassung, Schlussfolgerungen und Ausblick.....	155
7	Danksagungen.....	160
8	Anhänge	161
8.1	Berechungsverfahren für die Photolysefrequenzen und den Effekt von Wolken auf die Photolyse in verschiedenen Chemie-Transport-Modellen.	161
8.2	Chemischen Stoffe des Chemiemechanismus in MECTM	174
8.3	Chemische Reaktionen des Chemiemechanismus in MECTM.....	177
8.4	Anthropogen in Punkt- und Flächenquellen emittierte Stoffe.....	183
8.5	Photolytische Reaktionen in STAR.....	184
8.6	Landnutzungsklasseneinteilung und –Zuordnung von M-SYS Komponenten	185
8.7	Statistische Kenngrößen für die Modellevaluierung	187
9	Literaturverzeichnis	189

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Ozon Neubildungen durch katalytische Reaktionsketten	S. 13
Abbildung 2: Ozonisoplethendiagramm	S. 14
Abbildung 3: Beschreibung der Sonnenposition	S. 22
Abbildung 4: Anwendungsbereiche verschiedener Streutheorien	S. 27
Abbildung 5: Komponenten des Modellsystem M-SYS und benutzte Eingangsdaten	S. 44
Abbildung 6: Mikrophysikalische und optische Eigenschaften von Eiswolken	S. 50
Abbildung 7: Emissionen von Stickstoffmonoxid und Methan für den 21. Juni 2005	S.76
Abbildung 8: Modellgebiete der Nestungskette	S. 77
Abbildung 9: Zeitliche Änderung der Tagesmittelwerte und der Tagesmaximalwerte	S. 80
Abbildung 10: Orographie des Nordrhein-Westfalen Modellgebietes	S. 82
Abbildung 11: Integraler Wolkenflüssigwasserweg in M12-Simulation für 22.06.2005 ..	S. 85
Abbildung 12: Zeitliche Änderung des Bedeckungsgrades M12 & M04.	S. 87
Abbildung 13: Wie Abbildung 12, aber für M01	S. 88
Abbildung 14: Integraler Wolkenflüssigwasserweg M12, M04, M01 für den 22.6.05	S. 89
Abbildung 15: Wie Abbildung 14, aber für den 23.06.2005 um 8 Uhr	S. 88
Abbildung 16: Temperatur und Wind am 23.06.2005 zu den angegebenen Zeiten	S. 90
Abbildung 17: Wie Abbildung 14, aber für den 25.06.2005 um 9 Uhr	S. 91
Abbildung 18: Wie Abbildung 14, aber für den 25.06.2005 um 12 Uhr	S. 91
Abbildung 19: Temperatur und Wind für den 25.06.2005 um 15 Uhr	S. 92
Abbildung 20: Wie Abbildung 14, aber für den 26.06.2005 um 14 Uhr	S. 92
Abbildung 21: Wolkenflüssigwasserweg für den 22.06.2005 um 12 Uhr	S. 93
Abbildung 22: Wie Abbildung 21, aber für den 25.06.2005 um 12 Uhr	S. 93
Abbildung 23: Entwicklung des Ozonmischungsverhältnisses für den 22.06.05	S. 99
Abbildung 24: Entwicklung des NOx-Mischungsverhältnisses für den 22.06.05	S. 100
Abbildung 25: Ozonmischungsverhältnis (NRW-Gebietsmittel, Maximalwert) 22.5.06.	S. 101
Abbildung 26: Vertikalschnitt des Ozonmischungsverhältnisses am 22.06.2005	S. 102
Abbildung 27: Wie Abbildung 23, aber für den 23.06.05	S. 103
Abbildung 28: Wie Abbildung 24, aber für den 23.06.05	S. 104
Abbildung 29: Wie Abbildung 23, aber für den 24.06.05	S. 105
Abbildung 30: Ozon-Mischungsverhältnisse (C01-P2) für den 24.06.05 um 3 Uhr	S. 106
Abbildung 31: NOx und NMVOC-Mischungsverhältnisse am 24.06.05 um 9 Uhr	S. 106
Abbildung 32: Zustand vor dem Heruntermischen ozonhaltiger Luft am 24.06.05	S. 107
Abbildung 33: Zustand nach Einsetzen des Heruntermischens ozonhaltiger Luft	S. 107

Abbildung 34: Wie Abbildung 24, aber für den 24.06.05	S. 108
Abbildung 35: Wie Abbildung 23, aber für den 25.06.05	S. 109
Abbildung 36: Wie Abbildung 24, aber für den 25.06.05	S. 110
Abbildung 37: Vertikalschnitt des vert. Diffusionskoeffizien, O ₃ -Mischungsverhältnis ..	S.111
Abbildung 38: Wie Abbildung 37, allerdings 21 km vom östlichen Modellrand	S. 112
Abbildung 39: Wie Abbildung 23, aber für den 26.06.05	S. 113
Abbildung 40a: Wie Abbildung 26, aber für den 26.06.05	S. 114
Abbildung 40b: bodennahes Verhältnis NMVOC/NO _x für Zeitraum 22-26.06.05	S. 115
Abbildung 41: Vert. Profile der Photolysefrequenzen bei Ozonsäulengehaltsänderung .	S. 122
Abbildung 42: Wie Abbildung 41, aber für Änderung der aerosoloptische Dicken	S. 123
Abbildung 43: Wie Abbildung 41, aber für Änderung der Bodenalbeden	S. 124
Abbildung 44: Wie Abbildung 41, aber für zwei Temperaturprofile	S. 125
Abbildung 45: Wie Abbildung 41, aber für zwei relative Luftfeuchteprofile	S. 126
Abbildung 46: Wie Abbildung 41, aber für zwei Luftdruckprofile	S. 128
Abbildung 47: Zeitliche Änderung des Ozonmischungsverhältnisses (NRW-Mittel)	S. 131
Abbildung 48: Zeitliche Änderung des maximalen Ozonmischungsverhältnisses	S. 132
Abbildung 49: Ozonmischungsverhältnis 22.06.05, 15 Uhr für C12, C04 und C01	S. 133
Abbildung 50: Wie Abbildung 49, aber für den 23.06.05 um 15 Uhr	S. 133
Abbildung 51: Wie Abbildung 49, aber für den 24.06.05 um 15 Uhr	S. 134
Abbildung 52: Wie Abbildung 49, aber für den 25.06.05 um 15 Uhr	S. 134
Abbildung 53: Wie Abbildung 49, aber für den 26.06.05 um 15 Uhr	S. 135
Abbildung 54: NO _x -Mischungsverhältnis 22.06.05 für C12, C04 und C01.....	S. 135
Abbildung 55: Integraler Wolkenflüssigwasserweg 22.06.2005 um 12 Uhr	S. 139
Abbildung 56: Wie Abbildung 55, aber für den für den 25.06.2005 um 12 Uhr	S. 140
Abbildung 57: Prozentuale Änderung der Photolysefrequenzen 22.06.2005 um 12 Uhr	S. 141
Abbildung 58: Vertikalschnitt der prozentualen Änderung der Photolysefrequenzen	S. 142
Abbildung 59: wie Abbildung 57, aber für den 25.06.2005 um 12 Uhr	S. 143
Abbildung 60: wie Abbildung 58, aber für den 25.06.2005 um 12 Uhr	S. 144
Abbildung 61: Ozonmischungsverhältnis 22. Juni 15 Uhr C01 (-P1/2) vs. C12 (-P1/2)	S. 145
Abbildung 62: Zeitliche Änderung NRW Gebietsmittel Ozon am 22.06.2005.....	S. 146
Abbildung 63: Ozonmischungsverhältnis 25. Juni 15 Uhr C01(-P1/2) vs. C04(-P1/2) ...	S. 147
Abbildung 64: Wie Abbildung 62, aber für den 25.6.2005	S. 148

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Übersicht über Spektralbereiche	S. 23
Tabelle 2: Absorption von ultravioletter und sichtbarer	S. 24
Tabelle 3: Mikrophysikalische und opt. Eigenschaften von Wasserwolken und Nebel	S. 31
Tabelle 4: Effektive Größe und opt. Eigenschaften verschiedener Aerosolkomponenten .	S. 32
Tabelle 5: Mikrophysikalische und optische Eigenschaften von Eiswolken	S. 33
Tabelle 6: Vergleich der Photolysefrequenzberechnungsmodelle TUV und Fast-J	S. 38
Tabelle 7: Wichtungsfaktoren f_i und Massenabsorptionskoeffizienten β_i	S. 55
Tabelle 8: Reaktionsbezogener Modifizierungsfaktor für den Wolkenkorrekturterm	S. 68
Tabelle 9: Aus den ECMWF-ECANA Rohdaten entnommene Größen	S. 71
Tabelle 10: Ausgewählte Wellenlängen (nm) für die STAR die aktin. Flüsse berechnet ..	S. 74
Tabelle 11: Benutzte Modellgebiete	S. 77
Tabelle 12: Oberflächeneigenschaften für die 10 Oberflächenklassen	S. 78
Tabelle 13: Übersicht über die Tageszählungen und Zuordnung	S. 81
Tabelle 14: Qualitativer Vergleich Wind, Temperatur und Bedeckungsgrad	S. 84
Tabelle 15: Validierung der Meteorologiesimulationen	S. 94
Tabelle 16: Wie Tabelle 15, aber für Temperatur und Luftdruck	S. 95
Tabelle 17: Wie Tabelle 15, aber für spezifische Feuchte und Taupunkt	S. 96
Tabelle 18: Validierung der Chemiesimulation für den Basislauf: Bias, RMSE	S. 118
Tabelle 19: Validierung der Chemiesimulation für den Basislauf: r , SKVAR	S. 119
Tabelle 20: Validierung der Chemiesimulation für den Basislauf: H	S. 120
Tabelle 21: Prozentuale Veränderung der Photolysefrequenzen: 2 Ozonsäulengehalte ..	S. 122
Tabelle 22: Wie Tabelle 21, aber für zwei verschiedene aerosoloptischen Dichten	S. 123
Tabelle 23: Wie Tabelle 21, aber für zwei verschiedene Bodenalbeden	S. 125
Tabelle 24: Wie Tabelle 21, aber für zwei verschiedene Temperaturprofile	S. 126
Tabelle 25: Wie Tabelle 22, aber für zwei verschiedene relative Luftfeuchteprofile	S. 127
Tabelle 26: Wie Tabelle 22, aber für zwei verschiedene Luftdruckprofile	S. 127
Tabelle 27: Validierung der bodennahen Ozonmischungsverhältnisse (C01, C04, C12) ..	S. 136
Tabelle 28: Validierung des bodennahen Ozons: Bias	S. 150
Tabelle 29: Validierung des bodennahen Ozons: RMSE	S. 150
Tabelle 30: Validierung des bodennahen Ozons: Korrelationskoeffizient	S. 151
Tabelle 31: Validierung des bodennahen Ozons: Trefferquote für $\Delta 10\%$	S. 151
Tabelle 32: Validierung des bodennahen Ozons: Trefferquote für $\Delta 100\%$	S. 152

Tabelle 33: Validierung des bodennahen Ozons (bezgl. C01-P2): Bias	S. 153
Tabelle 34: Validierung des bodennahen Ozons (bezgl. C01-P2): RMSE	S. 153
Tabelle 35: Validierung des bodennahen Ozons (bezgl. C01-P2): Korrelationskoeffizient	S. 153
Tabelle 36: Validierung des bodennahen Ozons (bezgl. C01-P2): Trefferquote $\Delta 10\%$	S. 154
Tabelle 37: Berechnung für Photolysefrequenzen und Wolkeneffekt in CTMS	S. 161
Tabelle 38: METRAS / MECTM-Landnutzungsklassen	S. 185
Tabelle 39: STAR- Landnutzungsklassen	S. 185
Tabelle 40: Landnutzungsklassenbiogene Emissionsfaktoren	S. 186
Tabelle 41: Zuordnungsmatrix Landnutzung M-SYS, STAR, biogene Emissionen	S. 186

Zusammenfassung

In dieser Arbeit ist der Einfluss von zwei Parametrisierungen des Wolkeneffektes auf die Photochemie des bodennahen Ozons untersucht wurden. Ziel war die Beantwortung von zwei Fragestellungen:

- 1) Wie komplex muss der Wolkeneinfluss in der Berechnung der photolytischen Reaktionen im Chemie-Transport-Modell berücksichtigt werden?
- 2) Wie wichtig ist der Effekt einer komplexen Modellierung des Wolkeneinflusses im Vergleich zum Einfluss der horizontalen Auflösung des Modells?

Das Chemie-Transport-Modell MECTM wurde um zwei Parametrisierungen für den Einfluss des Wolkeneffektes auf die Photolysefrequenzen erweitert, dabei unterscheiden sich die Parametrisierungen in ihrer Komplexität. Die Sensitivität der Simulation des bodennahen Ozons mit MECTM bezüglich dieser zwei Parametrisierungen und bezüglich der Modellauflösung wurde untersucht. Es wurden drei ineinander genestete Modellgebiete (Europa, Benelux und Deutschland, Nordrhein-Westfalen) mit verschiedenen Auflösungen des horizontalen Rechengitters (12 km, 4 km, 1 km) erstellt. Die Simulation der Meteorologie mit METRAS im äußersten Modellnest wurde durch Reanalysedaten angetrieben, um für den Zeitraum 19. bis 26 Juni 2005 Antriebsdaten für das MECTM zu generieren. Die Chemiesimulation für das äußere Modellnest erfolgte ohne globalen Antrieb aber mit genügend Einstellzeit für realitätsnahe Mischungsverhältnisse. Die kleineren und höher aufgelösten Modellnester wurden in die Modellergebnisse des jeweils größeren Modellgebietes genestet. In jeder Modellauflösung wurde die Chemie für drei Wolkeneffektparametrisierungen (kein Effekt, einfacher Ansatz, komplexerer Ansatz) gerechnet.

Die Modellergebnisse der Meteorologiesimulationen für die drei Auflösungen wurden gegen Messdaten des Deutschen Wetterdienstes für den Zeitraum 22. bis 26. Juni 2005 validiert. Die Simulationsergebnisse weichen dabei von der Realität ab. Im zeitlichen Mittel sind die Temperaturen in Bodennähe zu niedrig und die Windrichtungen weichen bis zu 50° vom gemessenen Wind ab. Die Modellergebnisse der Chemiesimulation (1 km Auflösung, komplexe Wolkeneffektparametrisierung) für O₃, NO₂, NO und SO₂ wurden mit Messdaten aus dem Luftqualitätsmessnetz des Landesamtes für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW (LANUV) verglichen. Für den Vergleich mit allen vier Stoffen wurden die Modellergebnisse des inneren Modellnestes in der 1 km Gitterauflösung und Verwendung der komplexen Wolkeneffektparametrisierung genutzt. Ozon wurde an bewölkten Tagen zu hoch und an wolkenfreien Tagen zu niedrig vorhergesagt. NO₂, NO und SO₂ wurden alle, bis auf NO für den ersten Simulationstag, zu hoch simuliert. Die erzielten Trefferquoten dieser Simulationen lagen im Mittel für die ganze Simulationsperiode für O₃, NO₂, NO, SO₂ bezogen auf das 10% Abweichungsziel vom Messwert bei 10%, 13%, 51% und 21%.

Außer durch Wolken können die mit dem Programm STAR (System for Transfer of Atmospheric Radiation) berechneten Photolysefrequenzen auch noch stark durch die Bodenalbbedo (Schnee statt Gras) und durch den Ozonsäulengehalt in der Atmosphäre relevant beeinflusst werden.

Der Effekt der Wolkenparametrisierungen auf die Photolysefrequenzen, kann diese unterhalb von Wolken um bis zu -90 % reduzieren und über Wolken 90 % erhöhen in Abhängigkeit vom integralen Wolkenflüssigwasserweg. Die Reduktion der Photolysefrequenzen unterhalb der Wolken führt zu niedrigeren Ozonmischungsverhältnissen in Bodennähe. Bezogen auf die Gebietsmittel für das NRW-Modellgebiet werden Reduktionen in den Tagesmaxima von bis zu 21 % erreicht. Dies ist dieselbe Größenordnung für die Änderung der Gebietsmittelwerte die durch eine Änderung der Modellauflösung erreicht wird. Der Effekt für die drei Modellauflösungen ist tagesabhängig. Dies zeigt die Wichtigkeit der sich täglich ändernden Meteorologie auf die Simulation des bodennahen Ozons.

Bezüglich der Eingangsfragestellung ergeben sich aus dieser Arbeit folgende Antworten:

- 1) Eine einfache Wolkeneffektparametrisierung reicht aus, um den Effekt auf die Photolysefrequenzen und auf das simulierte bodennahe Ozon zu beschreiben.
- 2) Die horizontale Gitterauflösung hat einen Einfluss auf das simulierte bodennahe Ozon. Der Einfluss hängt wesentlich von der vorliegenden meteorologischen Situation und wenig ausgeprägt von der Höhe der Emissionsrate ab. Bezogen auf Gebietsmittelwerte kann die Wolkeneffektparametrisierung ähnlich große Änderungen in den Ozonmischungsverhältnissen verursachen wie Unterschiede in der Gitterweite von einem Faktor 12 (12 km vs. 1 km).

Abstract

In this work the influence of two parameterizations of the cloud effect on the ground-level ozone photochemistry was investigated. The aim was to answer two questions:

- 1) How complex must the influence of clouds be parameterized in a CTM for photolytic reactions?
- 2) How important is the effect of a complex modeling of the cloud influence compared to the influence of the horizontal resolution of the model?

The chemistry-transport-model MECTM was extended to include two cloud effect parameterizations on the photolysis frequencies. These parameterizations differ in their complexity. The sensitivity of the simulation of the ground-level ozone with MECTM with respect to these two parametrizations and with respect to the model resolution was examined. Three nested model nests (Europe, Benelux and Germany, North Rhine-Westphalia) were created with different resolutions of the horizontal grid (12 km, 4 km, 1 km). The simulation of the meteorology in the biggest model nest was driven by reanalysis data to generate driving data for MECTM for the period 19-26 June 2005. The chemical simulation for this model domain was carried out without global drive but with sufficient lead time to generate realistic mixing ratios. The smaller and higher-resolved model domains were nested into the next coarser resolved model's results. For each model resolution the chemistry simulation was run for three cloud effect parametrizations (no effect, simple approach, more complex approach).

The model results of the meteorological simulations for the three resolutions were validated against data from the German Meteorological Service for the period from 22 to 26 June 2005. The simulation results deviate from reality. On average, the surface temperature is too low and the wind directions deviate up to 50 ° from the measured wind. The model results of the chemical simulation (1 km resolution, complex cloud effect parameterization) for O₃, NO₂, NO and SO₂ were compared with data from the air quality monitoring network of the Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW (LANUV). For the comparison with all four substances, the model results of the innermost model nest in the 1 km grid resolution and the use of the complex cloud effect parametrization were used. Ozone was too high on cloudy days and too low on cloud-free days. NO₂, NO and SO₂ were all simulated too high except for NO for the first simulation day. The obtained hit rates relative to the 10% deviation target of the four species were on average for the whole simulation period for O₃, NO₂, NO, SO₂ 10%, 13%, 51% and 21% as compared to the LANUV measurements.

Apart from clouds, the photolysis frequencies calculated using the STAR (System for Transfer of Atmospheric Radiation) program can also be significantly influenced by the surface albedo (snow instead of grass) and by the atmospheric ozone column content.

The effect of cloud parameterizations on photolysis frequencies reduce them below clouds by up to -90% and increase them above clouds by 90%, depending on the integral cloud liquid water pathway. The reduction of photolysis frequencies below the clouds leads to lower surface ozone mixing ratios. The maxima of the daily domain-mean ozone mixing ratios for the NRW area can be reduced by up to 21 %. This is the same magnitude of change in the area averages achieved by a change in model resolution. The effect of model resolution depends on

the day. This shows the importance of daily changing meteorology on the simulation of ground-level ozone.

With regard to the original questions the following answers can be concluded from this thesis:

1) A simple cloud effect parameterization is sufficient to describe the effect on the photolysis frequencies and simulated ground-level ozone.

2) The horizontal grid resolution has an influence on the simulated ground-level ozone. This depends essentially on the present meteorological situation and somewhat on the level of the emission rates. In terms of model domain averages, the cloud effect parameterization can cause similar large changes in ozone mixing ratios as differences in grid size of a factor of 12 (12 km vs. 1 km)

1 Einleitung

Ozon (O_3) ist der dreiatomige Sauerstoff, der in der Regel als farb- und geruchsloses Gas vorkommt und nur bei sehr hohen Volumenmischungsverhältnissen über eine Violettfärbung und einen Geruch wahrgenommen werden kann (Jacobson, 2002).

Mengenmäßig befinden sich 95% des Ozons der Erdatmosphäre in der Stratosphäre und nur 5% in der Troposphäre (Sillman, 2014). Während das stratosphärische Ozon vorwiegend durch die Photosynthese von molekularem Sauerstoff entsteht, bildet sich das troposphärische Ozon durch photochemische Reaktionen. Dabei wird es infolge der durch solare Einstrahlung initiierten chemischen Reaktionen aus Vorläuferstoffen gebildet. Diese sind zum Teil natürlichen Ursprungs (z.B. biogene Emissionen der Vegetation) aber zu einem viel größeren Teil anthropogenen Ursprungs (Verbrennung von Kraftstoffen für Verkehr und Industrie, Verbrennung von Biomasse oder Entweichen flüchtiger Bestandteile von Farb- und Lösungsmitteln). Da Ozon nicht direkt emittiert wird, sondern erst in der Atmosphäre aus Vorläuferstoffen entsteht, wird es als sekundärer Luftschadstoff bezeichnet (Sillman, 2014).

Stratosphärisches Ozon ist für das Leben auf der Erdoberfläche essentiell, da es zusammen mit anderen Absorbern die zellschädigenden ultravioletten (UV) Anteile aus dem Spektrum der solaren Einstrahlung entfernt. Ozon in der Troposphäre wirkt sich dagegen negativ auf unser Leben aus (Roedel und Wagner, 2017; Seinfeld und Pandis, 2016; Calvert et al., 2015): Ozon ist ein sehr starkes Oxidationsmittel. Es führt je nach Höhe seiner Konzentration, Expositionsdauer, dem Grad der körperlichen Aktivität und möglichen Vorbelastungen, z.B. aufgrund chronischer Atemwegserkrankungen, zu Reizungen und Entzündungen in den Atemwegen (Bölke und Witt, 2018).

Der Einfluss der Luftverschmutzung auf die menschliche Gesundheit kann auf verschiedene Weise quantifiziert werden. Typisch sind Kennzahlen für die durch Exposition verursachte vorzeitige Morbidität, also das Auftreten von Erkrankungen und vorzeitiger Mortalität, d.h. die Reduzierung der Lebenserwartung. Konnten frühere epidemiologische Studien nur kurzfristige Effekte auf Morbidität und Mortalität aufzeigen (Monks et al., 2015), ergaben Studien von Di et al. (2016) und Turner et al. (2016), dass es auch einen langfristigen Einfluss auf die menschliche Gesundheit gibt. Die europäische Umweltagentur (European Environmental Agency, EEA) schätzt, dass es durch tägliche Ozonexposition von mehr als 35 ppb im Jahr 2014 europaweit zu 14400 vorzeitigen Todesfällen bzw. zu 29 verlorenen Lebensjahren (Years of life lost, YLL) pro 100000 Einwohner kam (EEA, 2017). Auf Deutschland entfallen dabei 2220 vorzeitige Todesfälle.

Ozonexposition führt auch bei Pflanzen und Bäumen zu Zellschäden und dadurch zu reduzierten Wachstums- und Reproduktionsraten (Monks, 2015; Sillman, 2014), die sich wiederum in Ertragsausfällen für landwirtschaftliche Nutzpflanzen, reduziertem Waldwachstum und verminderter Biodiversität äußern (EEA, 2017). Schätzungen gehen davon aus, dass sich die Ertragsausfälle pro Jahr auf ein bis zwei Milliarden Dollar für die Vereinigten Staaten und 11 bis 18 Milliarden Dollar weltweit belaufen (Sillman, 2014).

Zum Schutz für Menschen und Vegetation hat die Europäische Union 2008 die Richtlinie 2008/50/EG erlassen, die in Deutschland durch die 39. Verordnung zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (BImSchG) vom 5.8.2010 umgesetzt wurde. Darin sind folgende Schwellen- und Zielwerte definiert:

- (i) Ein Informationsschwellenwert von $180 \mu\text{g m}^{-3}$ für den 1-Stunden-Mittelwert zum Schutz besonders gefährdeter Bevölkerungsgruppen.
- (ii) Ein Alarmschwellenwert von $240 \mu\text{g m}^{-3}$ für den 1-Stunden-Mittelwert zum Schutz der Gesamtbevölkerung.
- (iii) Ein Zielwert für den Schutz der menschlichen Gesundheit. Dieser bezieht sich auf den höchsten 8-Stunden-Mittelwert eines Tages. Dieser darf maximal an 25 Tagen pro Jahr den Wert von $120 \mu\text{g m}^{-3}$, gemittelt über die letzten drei Jahre, überschreiten.
- (iv) Ein Zielwert zum Schutz der Vegetation (AOT40). Hier werden die Überschreitungen der 1-Stunden-Mittelwerte über $80 \mu\text{g m}^{-3}$ für jeden Tag von acht bis zwanzig Uhr von Mai bis Juli aufaddiert. Die Summe soll pro Jahr $18000 \mu\text{g m}^{-3}$ Stunden, gemittelt über die jeweils letzten fünf Jahre, nicht überschreiten.

Die Zielwerte (iii) und (iv) sollen langfristig verschärft werden auf maximal einen Tag im Kalenderjahr mit einem höchsten 8-Stunden-Mittelwert von $120 \mu\text{g m}^{-3}$ und pro Kalenderjahr einen AOT40 von maximal $6000 \mu\text{g m}^{-3}$ Stunden (UBA, 2017). Die Weltgesundheitsorganisation (World Health Organisation, WHO) hat einen strengeren Zielwert zum Schutz der menschlichen Gesundheit von $100 \mu\text{g m}^{-3}$ für das Maximum des täglichen 8-Stunden-Mittels definiert (WHO, 2006).

Im Jahr 2015 lebten mehr als 30% der städtischen EU-Bevölkerung in Gebieten in denen der $120 \mu\text{g m}^{-3}$ Zielwert überschritten wurde und sogar 95% in Gebieten, für die der WHO Zielwert überschritten wurde. Der Zielwert für den Schutz der Vegetation hingegen wurde nur in 18% der landwirtschaftlichen Fläche Europas überschritten (EEA, 2017). Für Deutschland hat die Anzahl der Tage mit einem Überschreiten des Informations- und Alarmschwellenwertes seit 1990 kontinuierlich abgenommen. In einigen Ausnahmejahren (2003, 2006, 2010, 2015), wurden die Werte überschritten. Sie zeichnen sich durch besondere Hitzeperioden und damit ideale Ozonstehungsbedingungen aus.

Seit 2009 überschreiten die Messungen an den in drei Klassen (ländlicher Hintergrund, vorstädtischer Hintergrund, städtischer Hintergrund) eingeteilten Messstationen im 3-Jahresmittel nicht mehr die maximale Anzahl von 25 Tagen pro Kalenderjahr mit einem 8-Stunden-Maximalmittelwert von $120 \mu\text{g m}^{-3}$, allerdings liegen ihre Werte mit jeweils 24, 21 und 19 Tagen bezogen auf die Messstationsklasse noch deutlich über dem langfristigen Zielwert, der nur eine Überschreitung pro Kalenderjahr vorsieht (UBA, 2017a). Im Jahr 2018 hat sich sogar die Anzahl der Tage, an denen dieser Mittelwert überschritten wird, erhöht. Für die Messstationen in der Klasse städtischer Hintergrund wurde er im Mittel über alle Stationen an 35 Tagen im Jahr überschritten (UBA, 2018). Da Stickstoffmonoxid (NO)-Emissionen lokal Ozon abbauen, finden sich die höchsten Ozonkonzentrationen oft im Lee von Städten und Industrieanlagen, somit werden an ländlichen Stationen auch mehr Überschreitungstage beobachtet (UBA, 2017b).

Troposphärisches Ozon wirkt auf kurzwellige (solare) und langwellige (terrestrische) Strahlung. Der 5. Sachstandsbericht des Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC, 2013) kommt zu dem Ergebnis, dass die Änderung im troposphärischen Ozon zwischen 1750 und 2010 zu einem Strahlungsantrieb von $0.40 \pm 0.20 \text{ W m}^{-2}$ beiträgt. In der Nordhemisphäre ist der Strahlungsantrieb durch troposphärisches Ozon für die südlichen mittleren Breiten und die Subtropen am größten, hier besonders über dem mittleren Osten und Nordafrika.

Dabei ist allerdings zu beachten, dass die Antwort des Klimasystems auf den Strahlungsantrieb nicht direkt mit dessen räumlicher Verteilung einhergeht (Monks et al., 2015). Es wird erwartet, dass durch die Erwärmung der Erdatmosphäre die Anzahl von Sommertagen für Mitteleuropa steigt und somit die Wahrscheinlichkeit, dass es zu mehr Perioden mit Ozonspitzenwerten kommt (Staehelin et al., 2016).

Ozon ist für die Luftchemie in der Troposphäre sehr wichtig, denn es ist die primäre troposphärische Quelle für Hydroxylradikale (OH). Diese bestimmen die Oxidation in der Troposphäre und damit die Lebensdauer anderer Spurengase, die oxidieren können (Cooper et al., 2014).

Immissionen von Luftschadstoffen ergeben sich durch oft nichtlineare Interaktionen verschiedener physikalischer Parameter:

- z.B. Transport durch den mittleren Wind,
- Vermischung durch die mechanische und thermische Turbulenz,
- feuchte und trockene Deposition,
- Phasenänderungen wie Verdampfen, Kondensation, Nukleation, Sublimation, Strahlungsprozesse wie Absorption, Streuung und Transmission, ...

und chemischer Prozesse:

- Störung des herrschenden chemischen Gleichgewichtes durch die Emission primärer Luftschadstoffe,
- Bildung sekundärer Luftschadstoffe,
- Initiierung von chemischen Reaktionen durch die solare Einstrahlung,
- Initiierung von chem. Reaktionen durch Phasenänderung und Phaseninteraktion.

Deshalb ist die Atmosphäre als ein extrem komplexes reaktives System zu verstehen (Brasseur und Jacob, 2017; Seinfeld und Pandis, 2016; Jacobson, 2005). Hieraus ergibt sich die Notwendigkeit Modelle für Vorgänge in der Atmosphäre zu bilden, um die jeweiligen Teilvorgänge besser und das Interaktionspotential mit anderen Teilprozessen genauer zu verstehen. Die reine Messung der meteorologischen (Windrichtung und -geschwindigkeit, Temperatur, Luftfeuchte, ...) und chemischen Zustandsvariablen (Stoffkonzentrationen) an mehreren Orten und zu mehreren Zeiten, liefert noch keine Aussagen über die Beziehung zwischen Ursache und Wirkung. Um Umweltbedingungen (z.B. Schadstoffkonzentrationen) gezielt in einen für den Menschen "besseren" Zustand zu verändern, ist ein Verständnis für die der jeweiligen Umweltbedingung zugrundeliegende Kausalität nötig. Für die Verbesserung der Luftqualität muss der Zusammenhang zwischen den jeweils herrschenden atmosphärischen und chemischen Bedingungen, der Emission von primären Luftschadstoffen für bestimmte Orte und Zeiten und der sich unter diesen Bedingungen einstellenden Immissionen verstanden werden (Brasseur und Jacob, 2017; Seinfeld und Pandis, 2016; Jacobson, 2005).

Dieses Wissen macht es dann möglich, die Auswirkung von Emissionsreduktionsmaßnahmen für verschiedene meteorologische und chemische Bedingungen zu überprüfen (Vogel et al., 2001; Sharma et al., 2017), Vorhersagen von Belastungen durch geplante Ausbauprojekte von Industrie und Verkehr zu geben, eine Chemie-“Wetter”Vorhersage für die Warnung von zu erwartenden Gesundheitsbelastungen zu erstellen (Jacobsen, 2001) und den Beitrag von luftchemischen Prozessen beim Klimawandel abzuschätzen (San Jose et al., 2006). Um zu wissen, ob ein Chemie-Transport-Modell (CTM) bzw. ein Chemie-Klima-Modell (Chemistry-Climate-Modell, CCM) für ein Szenario und unter bestimmten Bedingungen belastbare Vorhersagen liefert, werden CTMs und CCMs entsprechend oft an Vergleichsdaten und untereinander evaluiert (Schlünzen et al., 2016, Solazzo et al., 2012, Schlünzen et al., 2011; Schaller et al., 2001). Die Güte eines Modells wird durch mehrere statistische Größen (Mittelwert, Standardabweichung, Skill Variance, RMSE, Bias, Korrelationskoeffizient, Trefferquoten, u.a.) beschrieben. Auch werden Sensitivitätsuntersuchungen durchgeführt um die Wirkung eines ausgewählten Eingangsparameters, z.B. die Auflösung des Rechengitters auf die Ergebnisse des Modells zu bewerten.

Neben der bekannten Sensitivität von CTMs und CCMs bezüglich der Simulationsparameter Rechengitterauflösung, meteorologischen Antriebsdaten, Bodenbeschaffenheit und Emissionsdaten (Sharma et al., 2017) ist der Einfluss von Wolken und Aerosolen auf die aktinischen Flüsse und auf die daraus berechneten Photolysefrequenzen von Interesse (Ryu et al., 2017; Kim et al., 2015; Tang et al. 2015; Palancar et al., 2011; Emery, 2010; Pour-Biazar et al., 2009; Brasseur et al., 2002).

In dieser Dissertation sollen zwei Fragestellungen bezüglich des Wolkeneinflusses auf die Simulationsergebnisse eines CTMs untersucht und beantwortet werden:

- i) Wie komplex muss der Wolkeneinfluss auf die Berechnung der photolytischen Reaktionen in einem Chemie-Transport-Modell berücksichtigt werden?
- ii) Wie wichtig ist der Effekt einer komplexeren Modellierung des Wolkeneinflusses im Vergleich zum Einfluss der räumlichen Auflösung des Rechengitters?

Für die Beantwortung der Fragen werden in Kapitel 2 die grundlegenden Besonderheiten der Photochemie des Ozons, Berechnungsansätze für Photolysefrequenzen in CTMs/CCMs, Wirkung von Wolken auf Photolysefrequenzen und Parametrisierungsansätze für den Wolkeneffekt vorgestellt. Die Untersuchungen werden mit dem Modellsystem M-SYS durchgeführt (Kapitel 3), das aus dem Meteorologiemodell METRAS und dem Chemie-Transport-Modell MECTM besteht sowie erforderlichen Post- und Präprozessoren. Außerdem werden in diesem Kapitel das ausgewählte Szenario und die Strukturierung der Modellrechnungen vorgestellt. Die Ergebnisse der Modellrechnungen für die Meteorologie und die atmosphärische Chemie einschließlich ihrer Validierung an Messwerten beschreibt Kapitel 4. In Kapitel 5 wird die Sensitivität der Photolysefrequenzberechnung bezogen auf die meteorologischen Eingangsparameter untersucht und die Sensitivität der simulierten Immissionen bezüglich des Wolkeneffektes und der Modellauflösung, bzw. ihres kombinierten Einflusses. Die Antwort auf die

oben formulierten Fragen mit den hier erzielten Ergebnissen, den zu beachtenden Einschränkungen und die sich daraus ergebenden neuen Forschungsfragen werden in Kapitel 6 diskutiert.

2 Photochemie des Ozons

In diesem Kapitel werden die für die Fragestellung wesentlichen physikalischen und chemischen Grundlagen vorgestellt.

2.1 Photochemie des Ozons in der Troposphäre

Von den vielen in der Chemie der Atmosphäre benutzten Stoffmengenangaben (Möller, 2003) werden in dieser Arbeit zwei benutzt: Das Volumenmischungsverhältnis ξ_i des Stoffes i in der Einheit parts per billion (by volume) [ppb(v) $\equiv 10^{-9}$], das die Anzahl der Stoffmoleküle vom Stoff i pro Anzahl aller Luftmoleküle angibt. Soweit nicht anders angegeben bezieht sich im Folgenden das Mischungsverhältnis immer auf das Volumen und statt ppb(v) wird verkürzt ppb benutzt. Weiterhin wird die Massenkonzentration x_i in der Einheit [$\mu\text{g m}^{-3}$] verwendet, sie gibt die Masse des Stoffes i pro Kubikmeter Luft an. Konzentrationen sollen sich immer auf die Masse beziehen, andernfalls wird es entsprechend ausgewiesen. Für die vereinfachende Annahme, dass Luft ein Gemisch idealer Gase ist, in dem alle Partialgase das Volumen V ausfüllen und in diesem den Partialdruck p_i haben, gilt das ideale Gasgesetz als Zustandsgleichung und das Daltonsche Gesetz, so dass sich die zwei Stoffmengenangaben über die Gleichung (1):

$$\xi_i [\text{ppb}] = \frac{R T_{std}}{1000 p_{std} M_i} x_i [\mu\text{g m}^{-3}] \quad (1)$$

ineinander umrechnen lassen.

Dabei bezeichnet R die universelle Gaskonstante ($R = 8,31432 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T_{std} den Standardwert für die absolute Temperatur ($T_{std}=293 \text{ K}$), p_{std} den Standardwert für den Luftdruck ($p_{std} = 101300 \text{ Pa}$) und M_i die molare Masse vom Gas i in [g mol^{-1}].

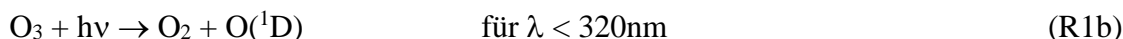
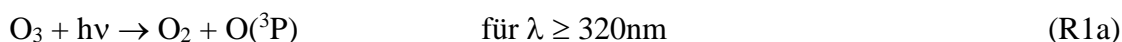
Bei Luftschadstoffen, also solchen Stoffen, die eine negative Wirkung auf die menschliche oder tierische Gesundheit, auf die Vegetation oder auf Gebäude haben, wird zwischen primären Luftschadstoffen, die direkt emittiert werden wie Kohlenmonoxid (CO), Stickstoffmonoxid (NO), Schwefeldioxid (SO₂), Feinstaub (PM₁₀, PM_{2.5}) und sekundären Luftschadstoffen unterschieden. Letztere bilden sich erst in der Atmosphäre wie Ozon (O₃), Aldehyde (R'CHO) und Peroxyacetylnitrat (PAN). Der Grund hierfür ist, dass primäre Luftschadstoffe ihre höchste Konzentration in direkter Quellnähe aufweisen. Da ihre anfängliche Vermischung überwiegend durch die Turbulenz erfolgt, können z.B. morgens bei geringer thermischer Turbulenz oft die Höchstkonzentrationen gemessen werden. Sekundäre Luftschadstoffe hingegen bilden sich erst in der Atmosphäre oftmals unter solarer Einstrahlung. Da dieser Prozess während des Tages andauert, werden Höchstkonzentrationen oft erst nachmittags und in Lee der Quellgebiete der Ausgangsstoffe gemessen, wie dieses für bodennahes Ozon meist der Fall ist.

Ozon hat heute ein Hintergrundmischungsverhältnis von 20 bis 40 ppb für die nördliche Hemisphäre und 20 – 25 ppb für die südliche Hemisphäre. Bei Ozonepisoden in Städten werden Werte zwischen 120 – 180 ppb gemessen. In besonders betroffenen Städten wie Los Angeles und Mexico City wurden Höchstwerte von 490 ppb gemessen (Sillman, 2014). Obwohl die Ozonspitzenwerte gewöhnlich in einem Abstand von 50 bis 100 km von der Stadt/Industrieanlage, also dem Quellort ihrer Vorläuferstoffe gefunden werden, sind diese nicht selten auch noch in 300 km Abstand von der Quelle gut nachweisbar. Regionale Ozonepisoden liegen

vor, wenn Gebiete von mindestens 500 km x 500 km Ozonwerte über 80 ppb aufweisen. Grund hierfür sind dann meist die Kombination mehrerer Quellorte und eine schwachwindige Hochdruckwetterlage, die zum Aufbau der erhöhten Konzentration über mehrere Tage führt (Sillman, 2014).

2.1.1 Einfache Photochemie

Die chemischen Prozesse in der Troposphäre sind sehr komplex und können dementsprechend umfassend dargestellt werden (Seinfeld und Pandis, 2016; Calvert et al., 2015; Finlayson-Pitts und Pitts, 2000; Brasseur et al., 1999.). An dieser Stelle soll ein grober Überblick erfolgen. Das Hydroxylradikal (OH) ist als oxidierendes freies Radikal der wichtigste reaktive Stoff in der Troposphäre (Seinfeld und Pandis, 2016). Durch die Absorption solarer Strahlungsenergie ($h\nu$) kann das Ozonmolekül (O_3) dissoziiert werden:



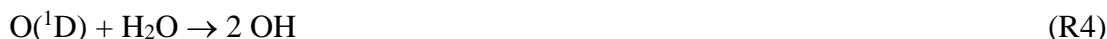
Neben molekularem Sauerstoff (O_2) entstehen atomarer Sauerstoff im Grundzustand $O(^3P)$ bzw. atomarer Sauerstoff in einem elektronisch angeregten Zustand $O(^1D)$. Das $O(^3P)$ reagiert schnell wieder mit dem reichlich vorhandenen molekularen Sauerstoff (O_2) unter Beteiligung eines für die Reaktion chemisch inerten Stoßpartners M und bildet sich zu Ozon zurück:



Dies ist die wichtigste ozonbildende Reaktion in der Atmosphäre (Seinfeld und Pandis, 2016). Die für die Reaktion (R2) inerten Stoßpartner (M) können zum Beispiel molekularer Stickstoff (N_2) oder molekularer Sauerstoff sein. Auch der angeregte atomare Sauerstoff wird durch Kollisionen mit N_2 - bzw. O_2 - wieder in seinen Grundzustand überführt:

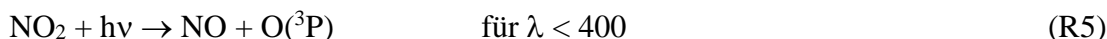


und reagiert dann gemäß (R2) wieder zu O_3 . Ein Teil des $O(^1D)$ reagiert mit Wasserdampf (H_2O) und bildet so zwei Hydroxylradikale:



Die Bedeutung des Hydroxylradikal als Reaktion initiiierender Stoff wird in den folgenden Ausführungen zur photochemischen Entstehung von Ozon deutlich. Für das troposphärische Ozon sind die photochemische Bildung und Vernichtung mit ungefähr $4500 \text{ Tg Jahr}^{-1}$ die wesentliche Quelle und Senke. Nur ein geringer Teil von etwa 540 Tg Jahr^{-1} wird aus der Stratosphäre in die Troposphäre eingetragen bzw. geht der Troposphäre durch Deposition an der Erdoberfläche verloren (The Royal Society, 2008).

Da fast das gesamte Spektrum an Ultravioletter (UV) Strahlung, das energetisch fähig wäre molekularen Sauerstoff zu dissoziieren, bereits in der Stratosphäre durch O_2 - und O_3 -Moleküle absorbiert wurde, ist zur Ozonbildung nach (R2) eine neue Quelle für atomaren Sauerstoff erforderlich. Dieser kann durch energieärmere Sonnenstrahlung, d.h. Strahlung von einer größeren Wellenlänge, aus dem Stickstoffdioxidmolekül (NO_2) abgespalten werden:



Andererseits oxidiert das in Reaktion (R2) gebildete Ozon schnell das durch Reaktion (R5) gebildete Stickstoffmonoxid (NO) zu NO₂ zurück:



Der Reaktionszyklus (R2), (R5), (R6) stellt für Ozon bzw. den reaktiven Sauerstoff (O_x = O₃ + NO₂ + O(³P)) einen Nullzyklus dar, der nur die Aufteilung von Oxiden des Stickstoffes (NO_x = NO + NO₂) ändert. Da die Photolyse von NO₂ nur tagsüber wirksam ist, wird in der Nacht fast alles NO zu NO₂ oxidiert. Damit netto Ozon gebildet werden kann, braucht es weitere Reaktionen, die NO in NO₂ oxidieren ohne dabei Ozon abzubauen.

2.1.2 Einfluss organischer Verbindungen auf die Ozonchemie

Es gibt drei durch die Energie der solaren Strahlung angetriebene chemische Reaktionszyklen, die in der Troposphäre zu einer Nettoneubildung von Ozon führen (Brasseur et al., 1999). Allen drei gemeinsam ist, dass sie durch ein Hydroxylradikal initiiert werden und katalytisch bezogen auf das NO_x sind, d.h. dass es Umwandlungen von NO in NO₂ und vice versa gibt, aber kein Verlust an NO_x. Kohlenstoffmonoxid (CO), Methan (CH₄) und andere Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe, die auch als flüchtige organische Verbindungen ohne Methan (NMVOCs) bezeichnet werden, werden in den Reaktionszyklen als "Treibstoff" verbraucht. Welcher Reaktionszyklus der jeweils dominierende ist, hängt von den Konzentrationen und den Reaktivitäten der beteiligten Stoffe und bei den flüchtigen organischen Verbindungen zusätzlich von ihrer jeweiligen Zusammensetzung aus Alkanen, Alkenen, Aromaten, Alkoholen, u.a. ab. Dann hängt es von der lokalen NO_x-Konzentration ab, ob die Ozonbildung effizient (niedriger NO_x-Fall), ineffizient (hoher NO_x-Fall), oder überhaupt nicht (sehr niedriger NO_x-Fall) stattfindet.

Für Reinluft d. h. troposphärische Luft, die (fast) nicht durch Emissionsquellen verunreinigt ist, da sie genügend weit von diesen Quellen entfernt ist, sind die Oxidationszyklen von Kohlenstoffmonoxid und Methan für die Nettoneubildung von Ozon ausschlaggebend (Seinfeld und Pandis, 2016; Brasseur et al., 1999). Die beiden Reaktionszyklen sollen hier im Detail vorgestellt werden. Das reaktionsintensive Hydroxylradikal oxidiert CO zu Kohlenstoffdioxid (CO₂):



Der dabei entstandene atomare Wasserstoff (H) reagiert unter Beteiligung eines Stoßpartners M sehr schnell mit O₂ und bildet ein Hydroperoxyradikal (HO₂):



Ist ausreichend Stickstoffmonoxid verfügbar, kann das HO₂ mit diesem reagieren und es entsteht "neues" Stickstoffdioxid und wieder ein OH:



Während das OH erneut eine Oxidation wie Reaktion (R7) einleiten kann, wird das NO₂ tagsüber durch Photolyse in NO und O(³P) dissoziiert (R5). Der atomare Sauerstoff im Grundzustand reagiert gemäß Reaktion (R2) dann schnell mit molekularem Sauerstoff und bildet Ozon und NO, das wiederum für die Reaktion (R9) zu Verfügung steht. Fasst man die Reaktionen (R7), (R8), (R9), (R5) und (R2) zusammen, so erhält man folgende Nettoreaktion:



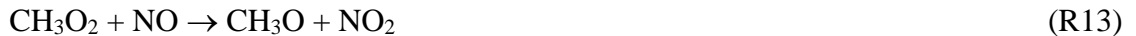
Die Ozonbildung aus Methan verläuft ähnlich: Methan wird durch ein OH oxidiert und Wasserdampf und ein Methylradikal (CH_3) entstehen:



Dieses Methylradikal reagiert unter Beteiligung eines Stoßpartners M schnell mit dem reichlich vorhandenen O_2 und bildet ein Methylperoxyradikal (CH_3O_2):



Wenn ausreichend NO zur Verfügung steht, kann das Methylperoxyradikal seinerseits NO zu einem "neuen" Stickstoffdioxid oxidieren und bildet ein Methoxyradikal (CH_3O):

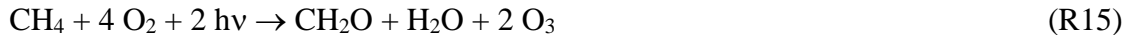


Das Methoxyradikal reagiert wieder mit O_2 aus seiner Umgebung und bildet Formaldehyd (HCHO) und ein HO_2 :



Das HO_2 kann gemäß Reaktion (R9) ein weiteres NO zu NO_2 aufoxidieren. In dem Reaktionszyklus für Methan kommt es also zur Bildung von zwei Peroxyradikalen (CH_3O_2 , HO_2), die bei genügend NO zwei "neue" Stickstoffdioxidmoleküle bilden (R13, R9), die dann gemäß den Reaktionen (R5) und (R2) zwei Ozonmoleküle bilden können.

Die Nettobilanz der Reaktionen (R11) bis (R14) mit (R9), (R5) und (R2) ist:



Da CO mit $\xi_{\text{CO}} \sim 50 - 150$ ppbv und CH_4 mit $\xi_{\text{CH}_4} \sim 1.7$ ppmv in der Troposphäre gut verfügbar sind, begrenzt die Verfügbarkeit von Oxiden des Stickstoffs ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) die Möglichkeit zur Ozonbildung in Reinfluft. Obwohl die Konzentration von Methan größer ist, wird für die Neubildung von Ozon der CO-Zyklus wichtiger, denn die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (R7) ist ungefähr 30-mal größer als die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (R11) (Brasseur et al., 1999). Das Formaldehyd (HCHO) als Produkt der Reaktion (R14) kann zu zusätzlichem Ozon führen. Durch Photodissoziation (R16) oder durch Hydroxylradikaloxidation (R17) entsteht ein Formylradikal (HCO), das seinerseits mit molekularem Sauerstoff reagiert und die Ozonvorläuferstoffe CO und HO_2 bildet (R18) (Jacobson, 2002):



Wegen der Bildung von Hydroperoxyradikalen ist Formaldehyd, das neben der Entstehung in der Atmosphäre auch primär emittiert wird, eine bedeutende Nettoquelle von Wasserstoffradikalen (Wahner and Moortgat, 2007).

Aus den Reaktionen (R9) und (R13) folgt, dass die Peroxyradikale (CH_3O_2 , HO_2) NO zu NO_2 aufoxidieren können ohne Ozon zu verbrauchen im Gegensatz zu Reaktion (R6). Dieses ist der wesentliche Schritt bei der Ozon Neubildung, der bei ausreichend NO stattfindet. Dann dominieren die Reaktionen (R9) und (R13) gegenüber Reaktionen der Peroxyradikale untereinander, d.h. dass die Peroxyradikalkonzentrationen gegenseitig keine starke Abhängigkeit aufweisen. Die lokale Ozonproduktionsrate $P(\text{O}_3)$ durch die Peroxyradikale CH_3O_2 und HO_2 lässt sich basierend auf den Reaktionen (R9) und (R13) unter der Annahme, dass das NO_x Mischungsverhältnis ausreichend groß ist, schreiben als (Brasseur et al., 1999):

$$P(\text{O}_3) = (k_{R9} \xi_{\text{HO}_2} + k_{R13} \xi_{\text{CH}_3\text{O}_2}) \xi_{\text{NO}} \quad (2)$$

In der Gleichung (2) stellen die k_{Rij} die Reaktionsratenkonstanten für die Reaktion (Rij) dar. Für diesen als niedriger NO_x -Fall bezeichnetes Bildungsregime nimmt die Ozonbildung linear mit dem Mischungsverhältnis des NO zu. Diese beiden Produktionszyklen stehen aber auch im Wettbewerb mit Reaktionen die NO, NO_2 , OH, HO_2 und CH_3O_2 aufbrauchen oder diese z.T. in Reservoiren umwandeln, die eine geringere Reaktivität aufweisen als ihre Ausgangsstoffe. Tagsüber wird NO_2 langsam durch OH aus dem photostationären Zustand von NO, NO_2 und O_3 entfernt und es wird gasförmige Salpetersäure (HNO_3) gebildet (Jacobson, 2002):



Wegen ihrer geringeren Reaktivität und der damit längeren Verweilzeit und da HNO_3 auch in Wolkentropfen und Aerosolpartikeln gelöst werden kann, ist HNO_3 ein wesentliches Reservoir für NO_x . Solche Stoffreservoirs sind besonders dann zu beachten, wenn Längen- und Zeitskalen modelliert werden, auf denen die Aufnahme in das Reservoir und die Abgabe daraus möglich sind, z.B. bei Berechnung auf der globalen Skala für Klimaprojektionen.

Ein Abbau der Katalysatorenstoffe NO_x und HO_x führt zu einer Verringerung der Neubildung von Ozon bis die Reaktionsketten schließlich aus Mangel an NO_x oder HO_x zum Erliegen kommen. Bei entsprechend niedrigen NO_x -Konzentration reagieren die Wasserstoffradikale ($\text{HO}_x = \text{OH} + \text{HO}_2$) untereinander:



Es kommt so zu Bildung von Wasserdampf (H_2O) und Wasserstoffperoxid (H_2O_2).

Für sehr geringe, quasi gegen Null strebende NO_x -Mischungsverhältnisse, folgt aus Gleichung (2), dass kein Ozon produziert wird. Diese Situation wird als sehr niedriger NO_x -Fall bezeichnet. Die OH und HO_2 Radikale können dann ihrerseits mit Ozon reagieren.



Im CO-Zyklus würde Reaktion (R20) die Reaktion (R9) ersetzen, so dass jetzt die Oxidation von CO durch OH zu einem katalytischen Abbau von Ozon führt. Fassen wir die Reaktionen (R7), (R8) und (R23) zusammen, dann ergibt sich folgende Nettobilanz:



Die Photodissoziation des Ozons (R1a/b) ist ein weiterer Abbauprozess für Ozon. In Reinluftgebieten der niedrigen Breiten ist sie die dominierende Abbaureaktion für Ozon. Die lokale Ozonverlustrate $L(O_3)$ durch die Reaktion (R1) mit (R3) und (R4), (R20) und (R23) lässt sich mit f als der Anteil der $O(^1D)$ Atome, die mit H_2O reagieren und OH bilden, schreiben als (Brasseur et al., 1999):

$$L(O_3) = (f j_{R1b} + k_{R23} \xi_{HO_2} + k_{R22} \xi_{OH}) \xi_{O_3} \quad (3)$$

Für die hier betrachteten Reaktionen ist die lokale Ozonverlustrate also eine lineare Funktion vom Mischungsverhältnis des Ozons ξ_{O_3} und hängt nicht von den Mischungsverhältnissen der Oxide des Stickstoffs ab. Es gibt aber noch weitere Ozonabbauprozesse, z.B. Reaktionen, die auch noch die flüssige und feste Phase der Stoffe beinhalten, z.B. Lösung von Ozon in Flüssigkeiten wie Wolkentröpfchen (Seinfeld und Pandis, 2016; Möller, 2003). Da die in dieser Dissertation gemachten Experimente mit einem reinen Gasphasenchemiemechanismus durchgeführt wurden, konzentriert sich die Beschreibung auf die Gasphasenchemie des Ozons. Aus diesen Vernachlässigungen folgt auch, dass die Ozonverlustrate (3) eine untere Abschätzung der wahren Verlustrate in Reinluft angibt.

Weiterhin ist interessant, dass es in Reinluft keine Reaktionen von organischen Peroxyradikalen (RO_2), wie das Methylperoxyradikal (CH_3O_2), mit Ozon gibt. Messungen im Rahmen des Mauna Loa Observatory Photochemistry Experiment (MLOPEX) zeigten, dass für die Ozonproduktion die NO-Oxidation durch HO_2 und für den Ozonabbau die Photodissoziation des Ozons jeweils den größten Anteil hatten. Ob also Ozonbildung oder Vernichtung durch die CO- und CH_4 -Reaktionszyklen erfolgt, hängt davon ab, ob entweder genügend NO vorhanden ist, so dass die HO_2 - und CH_3O_2 -Radikale NO nach NO_2 gemäß (R9) und (R13) aufoxidieren, oder ob so wenig NO vorhanden ist, dass die katalytischen Ozonabbaumechanismen (R22) und (R23) überwiegen. Das NO-Mischungsverhältnis, das beide Regime (sehr niedriger vs. niedriger NO-Fall) voneinander trennt, wird als kritisches Mischungsverhältnis ξ_{NO}^* bezeichnet. Aus den Gleichungen (2) und (3) kann dieses kritische Mischungsverhältnis definiert werden über:

$$P(O_3) - L(O_3) \equiv 0 \quad (4)$$

Werden die Gleichungen entsprechend eingesetzt und der Ausdruck nach ξ_{NO} aufgelöst, ergibt sich für das hier beschriebene Modell der Ozonchemie in Reinluft das kritische Mischungsverhältnis ξ_{NO}^* zu:

$$\xi_{NO}^* = \frac{(f j_{R1b} + k_{R23} \xi_{HO_2} + k_{R22} \xi_{OH}) \xi_{O_3}}{(k_{R9} \xi_{HO_2} + k_{R13} \xi_{CH_3O_2})} \quad (5)$$

Für Reinluftgebiete der unteren Troposphäre ergeben sich ξ_{NO}^* -Werte zwischen 5 bis 30 pptv (Brasseur et al., 1999). Reinluftgebiete mit Nettoozonabbau beschränken sich auf die atmosphärischen Grenzschichten und die untere freie Troposphäre. Die sich über den Ozean der Tropen bis in die mittleren Breiten befindenden atmosphärischen Grenzschichten weisen die stärksten Nettoabbauraten auf. Hingegen ist die obere Troposphäre meist durch eine Nettoneubildung von Ozon gekennzeichnet (Brasseur et al., 1999).

Die Luft der atmosphärischen Grenzschichten über den Kontinenten wird durch anthropogene und biogene Emissionen verunreinigt. Städte und industrielle Zentren emittieren eine Reihe

von Gasphasenstoffen: Kohlenmonoxid (CO), Oxide des Stickstoffes ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$), Schwefeloxide (SO_2 , SO_3), Methan, flüchtige organische Verbindungen ((NM)VOCs) wie Alkane, Alkene, Aldehyde und weitere (Jacobson, 2002). Die Vegetation, ob in Städten oder ländlichen Gebieten, stellt eine weitere Quelle für Emissionen dar. Pflanzen, Bäume und Algen emittieren verschiedene Terpene wie das Hemiterpen Isopren (C_5H_8), die Monoterpene ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$) wie α -Pinen, β -Pinen und D-Limonen, Sesquiterpene ($\text{C}_{15}\text{H}_{24}$) und Diterpene ($\text{C}_{20}\text{H}_{32}$) (Jacobson, 2002). Nicht zuletzt führt die Verbrennung von Biomasse, sei sie natürlich oder anthropogen induziert, zu Emissionen von Partikeln wie Feinstaub (PM₁₀, PM_{2.5}), Kohlenmonoxid (CO), gasförmige organische Kohlenstoffverbindungen (OGC), Stickstoffoxide (NO_x), Schwefeldioxid (SO_2) und chlorhaltige Verbindungen (Chlorwasserstoffe (HCl), Dioxine/Furane etc.) (Seidel et al., 2013).

Die Ozonbildung aus den vielen Nicht-Methan Kohlenwasserstoffen in belasteter Luft lässt sich in Analogie zu dem Reaktionszyklus des Methans in Reingluft beschreiben. Ist RH der primär emittierte Kohlenwasserstoff und dieser reagiert mit einem Hydroxylradikal zu einem reduzierten Kohlenwasserstoff (R) und Wasserdampf:



Unter Beteiligung eines Stoßpartners M reagiert der reduzierte Kohlenwasserstoff mit dem molekularen Sauerstoff zu einem organischen Peroxyradikal (RO_2):



Das entstandene organische Peroxyradikal oxidiert Stickstoffmonoxid zu Stickstoffdioxid und wird zum organischen Oxidradikal (RO):



Das organische Oxidradikal reagiert wieder mit O_2 aus seiner Umgebung und bildet ein Hydroperoxyradikal und ein Carbonylprodukt ($\text{R}'\text{CHO}$), das in seinem organischen Teil ein Kohlenstoffatom weniger hat als R.



Die Carbonylprodukte wie Formaldehyd (CH_2O) bei Methan als RH und Acetaldehyd ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$) bei Ethan als RH sind weitere Komponenten der Gasmischung, die als photochemischer Smog oder Sommersmog bezeichnet wird. In vielen Fällen können Sie durch OH-Reduktion oder Photolyse weiteres Ozon produzieren. Ein weiterer Bestandteil des Photosmogs ist Peroxyacetylnitrat ($\text{PAN} = \text{C}_2\text{H}_3\text{NO}_5$), das sich aus Acetaldehyd bilden kann. Das Hydroperoxyradikal oxidiert ein weiteres Stickstoffmonoxid zu Stickstoffdioxid (R9). Aus den mit (R27) und (R9) gebildeten zwei Stickstoffdioxidmolekülen kann durch Photolyse wieder atomarer Sauerstoff im Grundzustand abgespalten werden (R5). Schließlich bildet sich wieder Ozon durch die Reaktion (R2).

Für Nicht-Methan Kohlenwasserstoffe lässt sich die Nettobilanz der Reaktionen (R25) bis (28) mit (R9), (R5) und (R2) schreiben:



Wie bei den Reaktionszyklen für CO und CH_4 wird in dem verallgemeinerten Zyklus kein OH und $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$ verbraucht (Abbildung 1).

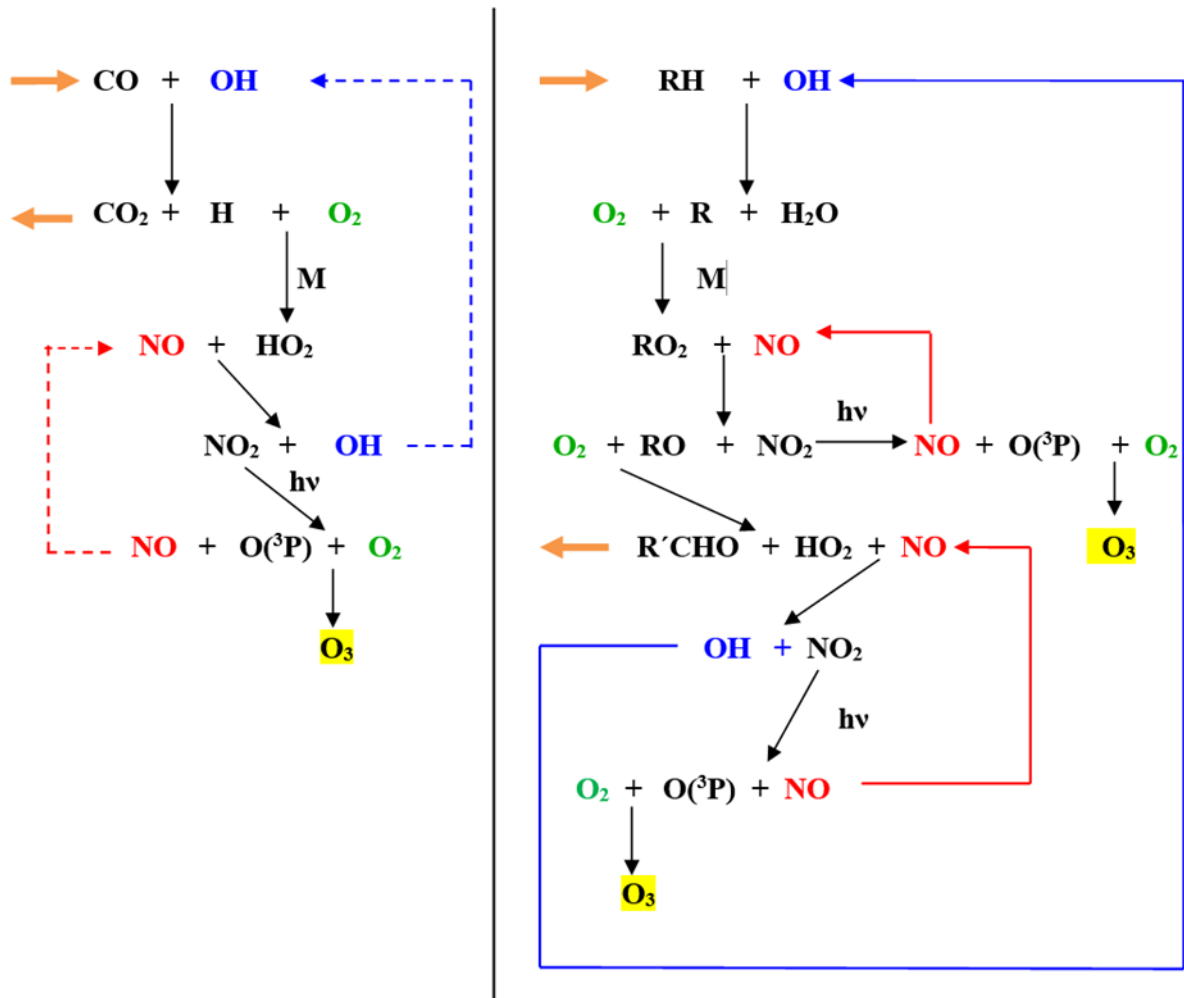


Abbildung 1: Ozonneubildungen durch katalytische Reaktionsketten bezüglich $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$ und $\text{HO}_x = \text{OH} + \text{HO}_2$ für Kohlenmonoxid CO (links) und einen beliebigen Kohlenwasserstoff RH (rechts). Die orangenen Pfeile zeigen, wie die Kohlen(wasser)stoffe in den katalytischen Reaktionsketten verbraucht werden. Die blauen Pfeile zeigen den Erhalt der OH-Radikale, die roten Pfeile den Erhalt der NO-Moleküle.

In mit direkt emittierten Stickoxiden (NO_x) und Nicht-Methan Kohlenwasserstoffen (NMVOCs) belasteter Luft, kommt es zwischen den NMVOCs und NO_x zu einem Wettbewerb um die Reaktion mit den Hydroxylradikalen (R25) vs. (R9, R19), so dass die Ozonbildung abhängig von dem jeweiligen Verhältnis von NMVOCs zu NO_x ist. Ist der NMVOCs/ NO_x -Verhältniswert groß ($> 15 \text{ ppbC/ppb}$), dann reagiert OH vornehmlich mit den NMVOCs. Analog zum Ozonbildungszyklus aus CO steigt die Ozonbildungsrate mit dem NO_x -Mischungsverhältnis an und ist unabhängig von Änderungen der NMVOCs-Mischungsverhältnisse. Dieses Regime wird als NO_x -sensitiv oder auch als NO_x -limitiert bezeichnet. Es tritt typischerweise in Reinluftgebieten und weit im Lee von Städten und Industrieanlagen (National Research Council Committee, 1991) auf. Steigt das NO_x -Mischungsverhältnis so weit ($\text{NMVOC}/\text{NO}_x < 5 \text{ ppbC/ppb}$), dass jetzt die Reaktion (R19) überwiegt gegenüber (R25), dann werden Wasserstoffradikale HO_x und Stickstoffoxide NO_x aus dem Reaktionszyklus entfernt, so dass die gegenseitige Konvertierung von OH und HO_2 begrenzt wird und als Folge dessen die Ozonbildung reduziert wird.

Ein weiteres Ansteigen der NO_x -Immission führt jetzt zu einem Rückgang der Ozonbildung. Ein Anstieg der NMVOC-Immissionen hingegen erhöht die Ozonproduktion. Dieses Regime nennt man (NM)VOC-sensitiv bzw. -limitiert oder NO_x -gesättigt. Es ist typisch für Ozonbildung in Städten und an Industrieanlagen (National Research Council Committee, 1991). Anschaulich verdeutlicht werden die Regime in Ozonisoplethendiagrammen (Abbildung 2). Hier wird das Mischungsverhältnis der Nicht-Methan Kohlenwasserstoffe (NMVOCs) auf der Abszisse in parts per billion Carbon [ppbC] und das Mischungsverhältnis der Stickoxide (NO_x) auf der Ordinate in parts per billion [ppb] angegeben. Dargestellt sind Linien gleichen Ozonmischungsverhältnisses (Ozonisoplethen), die sich für ein gegebenes Ausgangskonzentrationsverhältnis von Abszissenwert (ξ_{VOC}) und Ordinate (ξ_{NO_x}) einstellen. Eine Linie, die die Scheitelpunkte der Ozonisoplethenkurven verbindet, gibt für jedes Paar von Ausgangs-

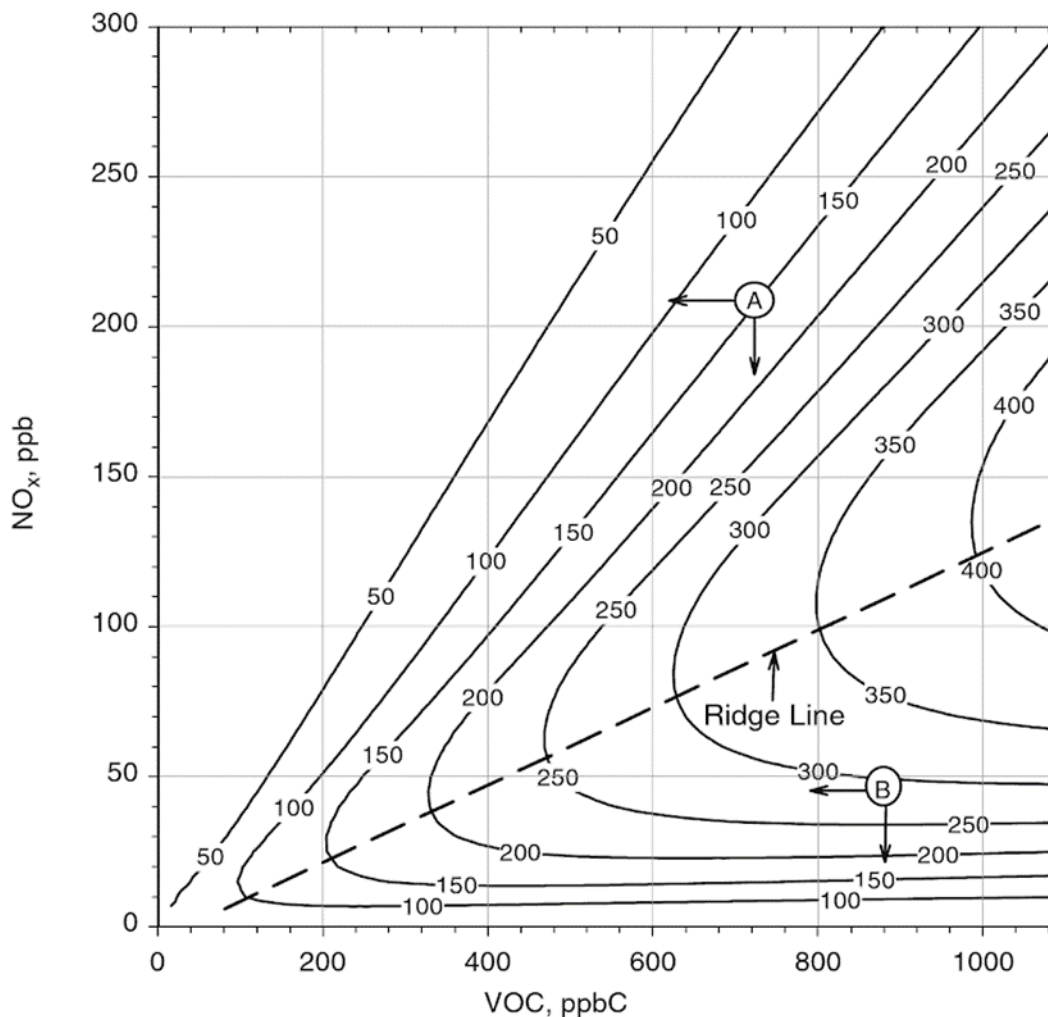


Abbildung 2: Ozonisoplethendiagramm: Die durchgezogenen Linien geben das Mischungsverhältnis von Ozon in [ppb] an. Die gestrichelte Linie gibt für eine Ausgangskonzentration von Stickoxiden NO_x [in ppb] und von flüchtigen organischen Verbindungen in [ppbC = parts per billion Carbon] das maximal erreichbare Ozonmischungsverhältnis an. Horizontale Pfeile geben eine mögliche VOC- Emissionsreduktion an, vertikale Pfeile eine NO_x Emissionsreduktion. Der Punkt A befindet sich im VOC-sensitiven Bereich und der Punkt B im NO_x -sensitiven Bereich. (aus Calvert et al., 2015, Nachdruck mit Genehmigung Oxford University Press)

mischungsverhältnissen von NO_x und (NM)VOCs das maximal erreichbare Ozonmischungsverhältnis an. Im NO_x -sensitiven Bereich führt eine NO_x -Reduktion zu einem Rückgang des Ozonmischungsverhältnisses, während seine Reduktion der NMVOCs nur zu einer sehr geringen Abnahme führt. Hingegen gilt im VOC-sensitiven Bereich, dass eine NO_x -Reduktion zu einem Anstieg des Ozonmischungsverhältnisses führt und nur eine VOC-Reduktion eine Verringerung des Ozons verursacht.

Um die beiden Ozonbildungsregime voneinander zu trennen wurden mehrere sogenannte photochemische Indikatoren entwickelt (Carrillo-Torres et al., 2017). Ein oft benutzter photochemischer Indikator ist das Verhältnis von Ozon zum gesamten reaktiven Stickstoff (NO_y). Der gesamte reaktive Stickstoff NO_y ist definiert als Summe reaktiver Verbindungen, die Stickstoff enthalten, z.B. nach Wild (2014):

$$\text{NO}_y := \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{NO}_3 + 2 \text{N}_2\text{O}_5 + \text{HNO}_3 + \text{HO}_2\text{NO}_2 + \text{PAN} + \text{Nitrate in Aerosolen} + \text{organische Nitrate} + \dots$$

Die genaue Definition des reaktiven Stickstoff NO_y hängt letztlich von im Modell benutzten Chemiealgorithmus ab, mit dem die Untersuchungen durchgeführt werden. Aus numerischen Untersuchungen für sechs belastet Luftregionen in den USA, konnte für Ozonmischungsverhältnisse von über 100 ppb VOC-sensitive Gebiete mit $\text{O}_3/\text{NO}_y \leq 6$ von NO_x -sensitiven Gebieten mit $\text{O}_3/\text{NO}_y \geq 8$ getrennt werden. Für Ozonmischungsverhältnisse von unter 80 ppb ergaben sich VOC-sensitive Gebiete mit $\text{O}_3/\text{NO}_y \leq 11$ und NO_x -sensitive Gebieten mit $\text{O}_3/\text{NO}_y \geq 15$ (Carrillo-Torres et al., 2017).

Die aufgeführten Reaktionen beschreiben keine Gleichgewichtszustände, sondern sind zeitabhängig. Um die zeitliche Änderung von Konzentrationen verschiedener chemischer Stoffe in der Atmosphäre zu simulieren, werden die Prozesse modelliert, die zu Änderungen führen: Emission, turbulente Diffusion, Transport durch den mittleren Wind, chemische Bildung und Abbau, trockene und nasse Deposition. In der Realität verlaufen die einzelnen Änderungsprozesse simultan. Für die Berechnung der zeitlichen Änderungen durch die einzelnen Prozesse hat es sich aber als sinnvoll erwiesen, dieses getrennt voneinander durchzuführen, da verschiedene Formen von Differentialgleichungen mit verschiedenen numerischen Verfahren am besten gelöst werden können. So ergibt die zeitliche Änderung der Massenkonzentration x_i als Summe der Änderungen durch die einzelnen Prozesse:

$$\frac{\partial x_i}{\partial t} = \frac{\partial x_i}{\partial t} \Big|_{adv} + \frac{\partial x_i}{\partial t} \Big|_{turdif} + \frac{\partial x_i}{\partial t} \Big|_{chem} + \frac{\partial x_i}{\partial t} \Big|_{emi} + \frac{\partial x_i}{\partial t} \Big|_{deposi} \quad (6)$$

Das voneinander getrennte Lösen der Terme in den Differentialgleichungen für den jeweiligen Änderungsprozess bezeichnet man als Trennen der Operatoren (operator splitting) (Brasseur und Jacob, 2017).

Die chemische Bildung und der chemische Abbau werden jeweils für das zu untersuchende Problem in geeigneten chemischen Reaktionen beschrieben, die sich als kinetische Reaktionsgleichungen schreiben lassen. Sehr oft sind die kinetischen Reaktionsgleichungen durch ge-

meinsam enthaltene Stoffe miteinander starr gekoppelt. Diese gekoppelten Gleichungen werden auch als chemische Mechanismen bezeichnet. Zu den bekanntesten Chemiemechanismen zählen: Carbon Bond Mechanism in den Versionen IV (CBM-IV: Gery et al., 1989), 5 (CBM-05: Yarwood et al, 2005), 6 (CBM-6: Yarwood et al., 2010), Regional Acid Deposition Model (RADM: Stockwell, 1986), RADM zweite Generation (RADM2: Stockwell et al., 1990), Regional Atmospheric Chemistry Mechanism (RACM: Stockwell et al., 1997). Ferner die Mechanismen des Statewide Air Pollution Research Center (SAPRC) in verschiedenen Versionen (SAPRC-99: Carter et al., 2000; SAPRC-07: Carter et al., 2010; SAPRC-11: Carter and Heo, 2013). Chemische Mechanismen unterscheiden sich in der Anzahl von berücksichtigten Reaktionen und chemischen Stoffen. Sie können sich auf Reaktionen von Stoffen in der Gasphase beschränken oder Phasenänderungen und Reaktionen mit verschiedenen Phasen beinhalten. Je nach Mechanismus werden auch mehrere Stoffe, die ähnliche Reaktionseigenschaften aufweisen, zusammengefasst. Im Englischen werden sie als lumped species bezeichnet.

2.2 Solare Strahlung, aktinischer Fluss und Photolysefrequenzen

Die Photodissoziation von Ozon (R1) und Stickstoffdioxid (R5) verdeutlichen, dass die Sonnenstrahlung über den Prozess der Molekülaufspaltung und der daraus entstehenden hoch reaktiven Molekülbestandteile, die Chemie der Atmosphäre antreibt.

Die elektromagnetische Strahlung weist eine duale Natur auf. Sie kann wellenmechanisch als ein unendlich langer ebener Wellenzug mit der Wellenlänge λ verstanden werden oder quantenmechanisch als ein Strom gerichteter Energieteilchen, den Photonen. Einige Phänomene wie die Rayleigh- und Miestreuung können nur über die wellenmechanische Eigenschaft erklärt werden, während Prozesse wie Absorption und Emission nur über die quantenmechanische Eigenschaft erklärbar sind. Sie werden auch als Welle-Teilchen-Dualismus bezeichnet.

Im quantenmechanischen Modell eines idealen Oszillators nach der Planckschen Hypothese existieren diskrete Energieniveaus Q_n :

$$Q_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu = \left(n + \frac{1}{2}\right) h \frac{c_{\text{medium}}}{\lambda} \quad (7)$$

In der obigen Gleichung bezeichnet n die Quantenzahl, ν die Frequenz, c_{medium} die Lichtgeschwindigkeit in einem Medium und h das Plancksche Wirkungsquantum. Diese Naturkonstante hat den Wert $h = 6,62607\ 0040 \cdot 10^{-34}$ Js. Entspricht nun die Energie des Photons einem diskreten Unterschied in den Energieniveaus eines Moleküls A, so kann die Energie des Photons von dem Molekül absorbiert werden und dieses befindet sich dann in einem angeregten Energiezustand A^* :



Mit einer gewissen quantenmechanischen Wahrscheinlichkeit kann das angeregte Molekül A^* einen der nachfolgenden Reaktionsprozesse ausführen (Seinfeld and Panis, 2016):





Die relative Wahrscheinlichkeit, dass das angeregte Molekül A^* den Prozess $i \in \{1,2,3,4,5\}$ eingeht, wird durch die Quantenausbeute $\varphi_{A,i}$ angegeben. Damit ist sie das Verhältnis aller A^* , die den Prozess i eingehen, zur Gesamtzahl der absorbierten Photonen. Die Summe aller Quantenausbeuten für jedes Molekül ist eins.

Die Reaktionsgleichung (R30) ist in der chemischen Kinetik als eine elementare unimolekulare Reaktion mit einer Reaktionsratenkonstanten erster Ordnung definiert (Brasseur und Jacob, 2017; Seinfeld und Pandis, 2016, Jacobson, 2005; Madronich und Flocke, 1999; Madronich, 1987):

$$\frac{d[A]}{dt} = -J_A [A] \quad (8)$$

Hierbei ist $[A]$ die Teilchenanzahldichte der Moleküle von Typ A [Anzahl Moleküle m^{-3}] und J_A die Reaktionsratenkonstante erster Ordnung in $[\text{s}^{-1}]$, die sogenannte Photolysefrequenz. Das Produkt $J_A [A]$, die photolytische Reaktionsrate gibt die Reaktionsgeschwindigkeit an. Entscheidend ist, dass sie nur von der Teilchenkonzentration des Moleküls $[A]$ und nicht von den Teilchenkonzentrationen anderer Molekülspezies abhängt.

2.2.1 Bestimmung des aktinischen Flusses und der Photolysefrequenzen

Um die Werte der Photolysefrequenzen zu bestimmen, muss die Gleichung (8) aus den physikalischen Größen und Gesetzen der atmosphärischen Strahlung abgeleitet werden (Seinfeld and Pandis, 2016; Madronich, 1987). Ausgangspunkt ist eine Schicht in der Atmosphäre von infinitesimaler vertikaler Dicke dz , die von oben bestrahlt wird. Die durch die Strahlung auf eine Fläche treffende Energie Q hängt von der Wellenlänge der Strahlung λ und von der Einfallrichtung ab. Die Einfallrichtung kann durch den Zenitwinkel θ bezogen auf die Normale der Oberfläche der betrachteten Schicht und den Azimutwinkel ϕ beschrieben werden. Die Abhängigkeit der einfallenden Strahlungsenergie von der Wellenlänge und der Einfallrichtung kann als spektrale Strahldichte $L = L(\lambda, \theta, \phi)$ angegeben werden. Die spektrale Strahldichte L ist dabei definiert als inkrementelle Strahlungsenergie d^4Q , die aus dem Wellenlängenintervall $d\lambda$ stammend, pro Zeitinkrement dt aus dem Raumwinkelinkrement $d\Omega = d\Omega(\theta, \phi)$ kommend, auf eine Flächeninkrement da einwirkt, das normal zu Zenitrichtung $\theta = 0^\circ$ orientiert ist.

$$L = \frac{d^4Q}{dt da \cos\theta d\Omega d\lambda} \quad (9)$$

Die Einheit der spektralen Strahldichte ist $[\text{J s}^{-1} \text{m}^{-2} \text{sr}^{-1} \text{nm}^{-1}]$. In der Literatur zur Photochemie der Atmosphäre wird diese z.T. auch mit $[\text{Photonen s}^{-1} \text{cm}^{-2} \text{sr}^{-1} \text{nm}^{-1}]$ angegeben. (Seinfeld und Pandis, 2016; Madronich, 1987). Da nach der Planckschen Hypothese (7) die Energie gequantelt ist, entspricht eine Änderung der Strahlungsenergie einer festen Anzahl von Photonen. Ist die spektrale Strahlstärke bekannt, dann lässt sich die Anzahl der Photonen, die in eine Schicht pro Oberflächeninkrement da aus dem Raumwinkelinkrement $d\Omega$ kommend während des Zeitinkrementes dt und bezogen auf das Wellenlängeninkrement $d\lambda$ eindringen nach Gleichung (9) schreiben als:

$$d^4Q = L(\lambda, \theta, \phi) \cos\theta da d\Omega dt d\lambda \quad (10)$$

Nach dem Eindringen in die Schicht wechselwirken die Photonen mit den Molekülen, die sich in der Schicht befinden, und können dabei von den Molekülen absorbiert werden.

Angenommen, es befinden sich N_A Moleküle vom Typ A in der Schicht der Dicke dz . Diese sind dabei gleichmäßig im Volumen $V = a dz$ der Schicht verteilt, so dass sich eine einheitliche Teilchenanzahldichte $[A] := N_A / V$ ergibt.

Da die Schicht dz von infinitesimaler vertikaler Dicke ist, lässt sich analog zum Beer-Lambert Gesetz die Anzahl der absorbierten Photonen als Produkt aus spektralen Absorptionsquerschnitt $\sigma_a(\lambda)$ [m^2], der Teilchenanzahldichte $[A]$, der im Absorptionsmedium zurückgelegte Wegstrecke $ds = (\cos \theta)^{-1} dz$ und der absorbierten Strahlungsenergie d^4Q schreiben (Madronich, 1987):

$$\sigma_a(\lambda) [A] d^4Q \frac{dz}{\cos \theta} \quad (11)$$

Für jedes absorbierte Photon gibt es eine relative Wahrscheinlichkeit, dass das so angeregte Molekül in zwei Bestandteile dissoziiert. Dies wird durch die Quantenausbeute $\varphi_{A,I}$ angegeben, die in der Regel wellenlängenabhängig ist: $\varphi_{A,I} = \varphi_{A,I}(\lambda)$.

Wird Gleichung (10) in der Relation (11) verwendet, dann ergibt sich mit der Beachtung der Quantenausbeute für die Dissoziation die Anzahl der dissoziierten Moleküle:

$$\begin{aligned} dN_{diss} &= \varphi(\lambda) \sigma(\lambda) [A] L(\lambda, \theta, \phi) \cos\theta da d\Omega dt d\lambda \frac{dz}{\cos \theta} \\ dN_{diss} &= \varphi(\lambda) \sigma(\lambda) [A] L(\lambda, \theta, \phi) da dz d\Omega dt d\lambda \end{aligned} \quad (12)$$

Die Gesamtanzahl, der in der infinitesimalen Schicht dissoziierten Moleküle, erhält man durch die Integration von Gleichung (12) über alle Raumwinkel, über die gesamte Oberfläche der Schicht und über alle Wellenlängen, für die der Integrand nicht oder nicht nahe Null ist:

$$N_{diss} = - \left(dz \int_a da \right) ([A] dt) \int_\lambda \varphi(\lambda) \sigma(\lambda) \left(\int_\Omega L(\lambda, \theta, \phi) d\Omega \right) d\lambda \quad (13)$$

Der erste Faktor auf der rechten Seite von Gleichung (12) ergibt das Volumen der Schicht V . Beide Gleichungsseiten lassen sich dann durch das Volumen und das Zeitinkrement teilen. Da die Photolysefrequenz als Reaktionsratenkonstante erster Ordnung für eine unimolekulare Reaktion definiert wurde, ist die Änderung von (N_{diss} / V) gleich der Änderung von (N_A / V) , so dass folgt:

$$\frac{d[A]}{dt} = -[A] \int_\lambda \varphi(\lambda) \sigma(\lambda) \left(\int_\Omega L(\lambda, \theta, \phi) d\Omega \right) d\lambda \quad (14)$$

Ein Vergleich der Gleichungen (8) und (14) liefert die sogenannte ‘‘Auswertgleichung’’ für die Photolysefrequenzen [s^{-1}], die aber nicht mit ihrer Definitionsgleichung (8) verwechselt werden darf.

$$J_A = \int_\lambda \left[\varphi(\lambda) \sigma(\lambda) \left(\int_\Omega L(\lambda, \theta, \phi) d\Omega \right) \right] d\lambda \quad (15)$$

Das innere Integral über den Raumwinkel wird als spektrale aktinische Fluss(dichte) [Photonen $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{nm}^{-1}$] bezeichnet:

$$F(\lambda) = \int_{\Omega} L(\lambda, \theta, \phi) d\Omega = \int_{\phi} \int_{\theta} L(\lambda, \theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi \quad (16)$$

Die spektrale aktinische Flussdichte gibt an, wie viel Energie (Photonen) einer Wellenlänge pro Zeiteinheit auf einen Punkt einwirkt. Dabei spielt die Richtung aus der die Energie (Photonen) kommt keine Rolle. Dieses unterscheidet die spektrale aktinische Flussdichte von der spektrale Strahlungsflussdichte $E(\lambda)$ [$\text{J s}^{-1} \text{m}^{-2} \text{nm}^{-1}$]. Die spektrale Strahlungsflussdichte $E(\lambda)$ ist definiert als Strahlungsenergie pro Zeitinkrement dt , pro Wellenlängeninkrement $d\lambda$ und pro Flächeneinheit da aus einer zu dieser Flächeneinheit normalen Richtung:

$$E = \frac{d^3Q}{dt da d\lambda} \quad (17)$$

bzw. in der integralen Form:

$$E(\lambda) = \int_{\Omega} L(\lambda, \theta, \phi) \cos \theta d\Omega = \int_{\phi} \int_{\theta} L(\lambda, \theta, \phi) \cos \theta \sin \theta d\theta d\phi \quad (18)$$

Ein Vergleich der Gleichungen (16) und (18) zeigt, dass dem aktinischen Fluss die Wichtung mit dem Kosinus des Zenitwinkels im Integranden fehlt, da die Richtung, aus der die Energie kommt, für Photolyse irrelevant ist.

Um die Photolysefrequenz nach Gleichung (15) zu berechnen, werden die Quantenausbeuten und Absorptionsquerschnitte als Funktion der Wellenlänge gebraucht, die auch noch vom Luftdruck p , der Temperatur T und der spezifischen Feuchte q abhängen können (Madronich und Flocke, 1999):

$$\varphi_A = \varphi_A(\lambda, p, T, q) \quad \sigma_A = \sigma_A(\lambda, p, T, q)$$

Diese Werte werden für verschiedene Molekülspezies, Spektralbereiche, Druck-, Temperatur- und Feuchtwerte in Labormessungen bestimmt und in aktualisierter Form regelmäßig veröffentlicht (Burkholder et al., 2015; Sander et al., 2011; Sander et al., 2009; ... ; Hudson, 1977)

Um den aktinischen Fluss in Gleichung (16) zu berechnen, muss die spektrale Strahldichte L für den entsprechenden Ort \mathbf{r} und Zeitpunkt t : $L(\lambda, \theta, \phi, \mathbf{r}, t)$ bekannt sein. Analytisch ergibt sich die spektrale Strahldichte als Lösung der Strahlungsübertragungsgleichung (SÜG). Die instationäre Form der SÜG kann für die folgenden Prozesse:

- (i) Austausch von Photonen mit der Umgebung des Kontrollvolumens
- (ii) Absorption von Photonen mit der Wellenlänge λ und der Flugrichtung Ω
- (iii) Streuung von Photonen mit der Wellenlänge λ und der Flugrichtung Ω in eine andere Flugrichtung Ω'
- (iv) Streuung von Photonen mit der Wellenlänge λ aus der beliebigen Richtung Ω' in die Richtung Ω
- (v) Emission von Photonen der Wellenlänge λ in die Richtung Ω

für ein dreidimensionales inhomogenes Medium hergeleitet werden (Zdunkowki et al., 2007):

$$\frac{1}{c} \frac{\partial L}{\partial t} + (\Omega \cdot \nabla) L = -(k_{abs} + k_{sca}) L + \frac{k_{sca}}{4\pi} \int_{4\pi} P(\Omega' \rightarrow \Omega) L(\Omega') d\Omega' + J_{emi} \quad (19)$$

Bis auf die Lichtgeschwindigkeit c sind alle Größen in Gleichung (19) spektrale Größen, d.h. sie hängen von der Wellenlänge λ ab. Um die Prozesse von Absorption, Streuung und Emission der Photonen in einem Medium anzugeben, wurden folgende physikalische Größen eingeführt:

i.) Volumenabsorptionskoeffizient k_{abs} [m^{-1}] mit $\frac{d\tau_{abs}(\mathbf{r},t)}{ds} = k_{abs}(\mathbf{r}, t)$ (20)

Die differentielle optische Dicke bezüglich Absorption $d\tau_{abs}$ ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, dass ein Photon, welches die Wegstrecke ds zurücklegt, absorbiert wird.

ii.) Volumenstreuoeffizient k_{sca} [$\text{m}^{-1} \text{sr}^{-2}$] mit $\frac{d\tau_{sca}(\mathbf{r},\boldsymbol{\Omega}'\rightarrow\boldsymbol{\Omega},t)}{ds d\Omega} = k_{sca}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\Omega}' \rightarrow \boldsymbol{\Omega}, t)$ (21)

Die differentielle optische Dicke bezüglich Streuung $d\tau_{sca}$ ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, dass ein Photon mit seiner Ursprungsflugrichtung $\boldsymbol{\Omega}'$, welches die Wegstrecke ds zurücklegt, in die Flugrichtung $\boldsymbol{\Omega}$ gestreut wird.

iii.) Phasenstreuungsfunktion $P(\boldsymbol{\Omega}' \rightarrow \boldsymbol{\Omega})$

Die Phasenstreuungsfunktion P ist $(\boldsymbol{\Omega}' \rightarrow \boldsymbol{\Omega})$ die Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung von einer Streuung aus der Ausgangsrichtung $\boldsymbol{\Omega}'$ in die Richtung $\boldsymbol{\Omega}$. Für sie gilt:

$$k_{sca}(\mathbf{r}, \boldsymbol{\Omega}' \rightarrow \boldsymbol{\Omega}, t) = \frac{1}{4\pi} k_{sca}(\mathbf{r}, t) P(\mathbf{r}, \boldsymbol{\Omega}' \rightarrow \boldsymbol{\Omega}, t) \quad (22)$$

und sie ist normiert mit:

$$\frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} P(\mathbf{r}, \boldsymbol{\Omega}' \rightarrow \boldsymbol{\Omega}, t) d\Omega = 1 \quad (23)$$

iv.) Quellfunktion für die Emission J_{emi}

Die Quellfunktion beschreibt die Wahrscheinlichkeit der Emission von Photonen, die eine Funktion der absoluten Temperatur T des emittierenden Mediums, ist.

Da die Strahlungsübertragungsgleichung für spektrale Größen gilt, muss sie monochromatisch, d.h. entsprechend den Abhängigkeiten in den einzelnen Wellenlängeninkrementen gelöst werden. Erst dann kann eine spektrale Integration über die für das jeweilige Phänomen relevante Wellenlängenspektrum erfolgen. Es gibt keine allgemeine Lösung für die spektrale Strahlungsübertragungsgleichung (Liou, 2002). Im Laufe der Entwicklung der Astro- und Atmosphärenphysik wurden für verschiedene Vereinfachungen des Problems der Strahlungsübertragung, verschiedene approximative Lösungsmethoden gefunden. Auch ist eine Feststellung aller relevanten optischen Eigenschaften der Atmosphäre für Raumskalen der Luftverschmutzungsmodellierung durch Messungen kaum möglich, so dass der aktinische Fluss immer nur approximativ bestimmt werden kann (Madronich und Flocke, 1999). Um eine approximative Lösung für die SÜG zu finden, ist es erforderlich die Prozesse der Strahlungsübertragung in der Atmosphäre zu kennen, die für den betrachteten Abschnitt des elektromagnetischen Spektrums relevant sind. Im Fall der Photochemie beinhaltet das relevante Spektrum die Ultraviolette (UV) Strahlung mit den Strahlungsklassen: UV-C (100-280 nm), UV-B (280-315 nm), UV-A (315-400nm) und den sichtbaren Spektralbereich (VIS: 400-760 nm) (Seinfeld und Pandis, 2016; Madronich und Flocke, 1999; Ruggaber, 1994). Der Spektralbereich von 100 bis 760 nm macht 60 % der solaren Einstrahlung aus. Die restlichen 40 % entfallen auf das nahe Infrarot (NIR: 760 – 5000 nm) (Vardavas und Taylor, 2007). Bei Strah-

lung mit Wellenlängen größer als 760 nm reicht die Energie nicht mehr aus, um Molekülbindungen zu trennen und braucht daher für die Fragestellung nicht beachtet werden. Sie ist aber für die Strahlungsenergiebilanz der Atmosphäre wichtig.

Für eine detaillierte Darstellung der komplexen Prozesse der Wechselwirkung der elektromagnetischen Strahlung mit den verschiedenen Materiestrukturen (Gasmoleküle, Wassertropfen, Eiskristalle, Aerosole) innerhalb der Erdatmosphäre und mit der Beschaffenheit der Erdoberfläche sei auf Fachbücher zur atmosphärischen Strahlung verwiesen (Stamnes et al., 2017; Box und Box, 2016; Wendisch und Yang, 2012; Zdunkowski et al., 2007; Bohren and Clothiaux, 2006; Vardavas and Tylor, 2007, Marshak und Davis, 2005; Liou, 2002). Im Folgenden sollen die wesentlichen Prozesse soweit sie für die Berechnung des aktinischen Flusses relevant sind, kurz erläutert werden:

2.2.1.1 *Astronomische Faktoren*

Die Sonne weist einen rund 11-jährigen Sonnenfleckenzyklus auf. Dabei korrelieren Zeiten mit höherer Sonnenfleckenaktivität mit starker solarer Ausstrahlung. Die Variabilität ist für kürzere Wellenlängen ausgeprägter als für längere. Sie beträgt für Wellenlängen von 200 bis 205 nm 9%, für 245-250nm 6-8% (Kerr und Fioletov, 2008) und für 200-300 nm 1.1% (Calbo et al., 2005). Hingegen ist die Variabilität für die UV-A und UV-B Strahlung mit unter 1% geringer (Kerr und Fioletov, 2008). Die erhöhte UV-C Strahlung führt zu einem Anstieg der Ozonkonzentration in der Stratosphäre, was eine vermehrte Absorption von UV-B Strahlung zur Folge hat, so dass diese in ihrer Strahlstärke reduziert die Troposphäre durchstrahlt und zur Erdoberfläche gelangt (Kerr und Fioletov, 2008).

Die spektrale solare Strahlungsflussdichte ist am Atmosphärenoberrand abhängig von der Entfernung der Erde zur Sonne. Die Erde hat um die Sonne eine elliptische Umlaufbahn mit einer mittleren Exzentrizität von 0.0167. Sie erreicht ihren sonnennächsten Abstand am 3. Januar (Perihel) und ihren sonnenentferntesten am 4. Juli (Aphel). Die Abstandsänderung führt zu einer Änderung der spektralen Strahlungsflussdichte von fast 7% für alle Wellenlängen (Kerr und Fioletov, 2008).

Die Bewegung der Erde um die Sonne, die Rotation um ihre eigene Achse und die Änderung der Rotationsachsenneigung der Erde gegenüber der Ekliptik (auch Deklination der Sonne δ), führen dazu, dass sich die Position der Sonne für jeden Punkt auf der Erdoberfläche an jedem Tag und für jede Zeit ändert. Die Position der Sonne am Himmel kann durch zwei Winkel beschrieben werden: Den Zenitwinkel der Sonne θ und den Sonnenazimut ϕ (s. Abbildung 3). Der Zenitwinkel ist definiert als Winkel zwischen der Normalen zur Tangentenfläche an dem Ort, der durch seine geographische Breite Φ und geographische Länge Ψ beschrieben ist. Für $\theta = 0^\circ$ steht die Sonne im lokalen Zenit und für $\theta = 90^\circ$ ist die Sonne am Horizont (Sonnenaufgang und -untergang). Der Sonnenazimut ist der Winkel zwischen einer Referenzrichtung auf der Tangentenfläche (z.B. Süden) und der Position der Sonne auf der Tangentenfläche. Die Anwendung sphärischer Trigonometrie ergibt (Iqbal, 1983):

$$\cos \theta = \sin \delta \sin \Phi + \cos \delta \cos \Phi \cos \omega_{hour} \quad (24)$$

$$\cos \phi = \frac{(\sin(90^\circ - \theta) \sin \Phi - \sin \delta)}{\cos(90^\circ - \theta) \cos \Phi} \quad (25)$$

Der Stundenwinkel ω_{hour} beschreibt die Zeit seit dem letzten Meridiandurchgang der Sonne und ist eine Funktion der geographischen Breite Ψ und der Zeitgleichung (Madronich und Flocke, 1999). Der Zenitwinkel der Sonne ist auch ein Maß für die Weglänge, den die Strahlung in der Atmosphäre zurücklegt. Er ist am kürzesten für $\theta = 0^\circ$ und am längsten für $\theta = 90^\circ$. Eine größere Weglänge ist mit mehr Absorptions- und Streuprozessen verbunden. Nahe dem Sonnenauf- bzw. -untergang muss auch noch der Effekt durch die Krümmung der Erde beachtet werden (Box und Box, 2016).

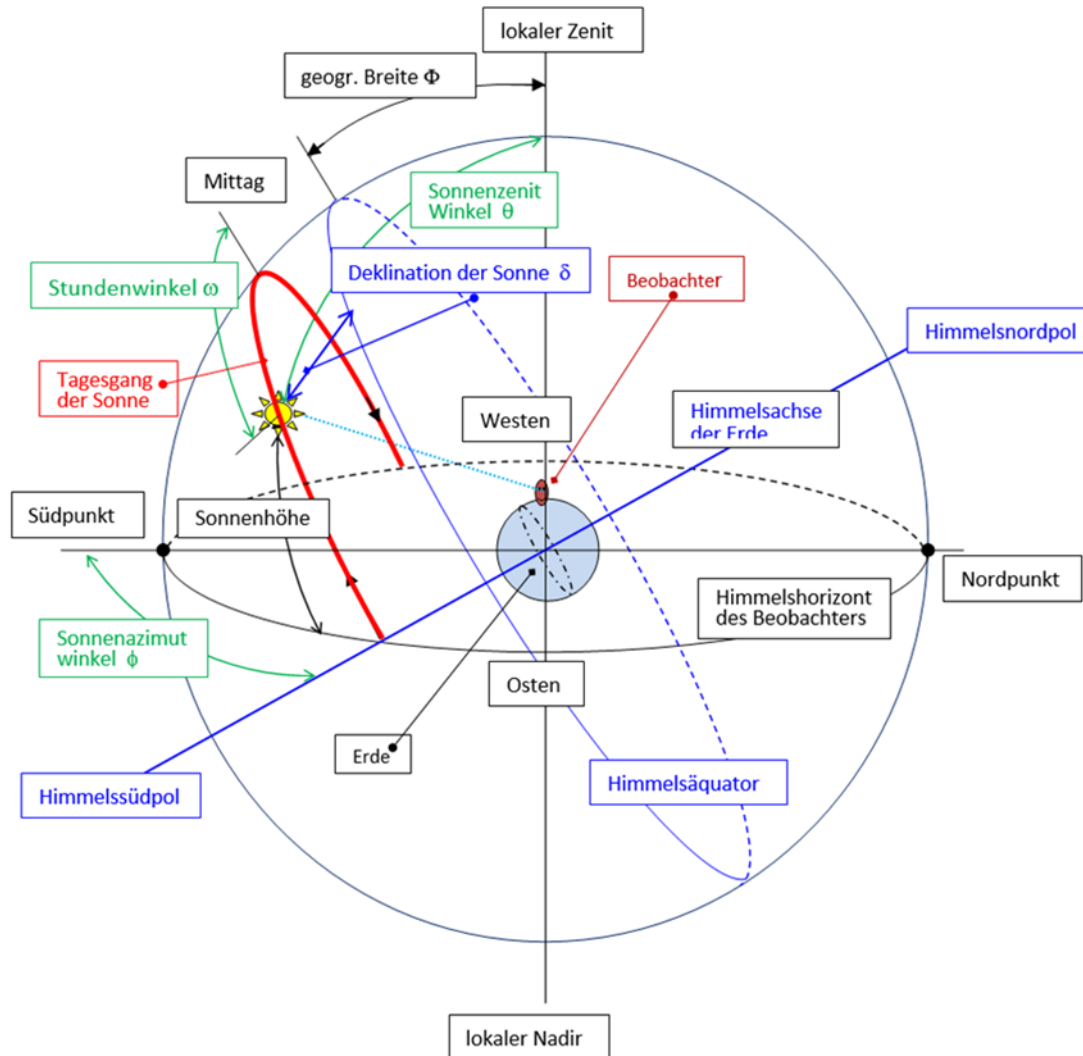


Abbildung 3: Beschreibung der Sonnenposition durch sphärische Koordinaten: Sonnenzenitwinkel θ , Sonnenazimutwinkel ϕ , Stundenwinkel ω_{hour} .

2.2.1.2 Absorption durch Gase und Aerosole

Neben der kinetischen Translationsenergie kann ein Gasmolekül in Abhängigkeit von der Art und Anordnung seiner Atome verschiedene festbestimmte Energiezustände für Rotation, Vibration und seiner Elektronen in den Orbitalen aufweisen. Elektromagnetische Strahlung einer bestimmten Wellenlänge bzw. einer bestimmten Energie kann dann von einem Gasmolekül absorbiert werden, wenn diese Energie dem Energieunterschied zwischen zwei dieser quantisierten Energiezustände entspricht. Änderung der Orbitalenergien der Elektronen führen dabei

zu Absorption im Ultravioletten, sichtbaren und nahen Infrarotspektrum. Änderungen in Vibrationsenergiezuständen führen zu Absorption von Infrarotstrahlung und Änderung der Rotationsenergiezustände führen zu Absorption im fernen Infrarot- und Mikrowellenbereich.

Vor allem molekularer Sauerstoff und Ozon führen in den oberen Schichten der Erdatmosphäre zu einer signifikanten Absorption von solarer Strahlung aus dem UV-Spektrum (s. Tabelle 1). Die stärkste Absorption durch Ozon findet in der Hartley Bande von 200 bis 310 nm statt, die stärkste durch molekularen Sauerstoff im Schumann-Runge Kontinuum. Die Zuordnung der begrenzenden Wellenlängen zu den einzelnen Absorptionsbanden unterscheiden sich zum Teil in der Literatur, so wird als obere Grenze für die Huggins Bande bei Madronich und Flocke (1999) < 340 nm, bei Box und Box (2016) 360 nm und bei Liou (2002) 400 angegeben. Molekularer Stickstoff absorbiert solare Strahlung in scharf begrenzten Banden zwischen 85 bis 100 nm, in der Lyman-Birge-Hopfield Bande von 112 bis 145 nm und in Vegard-Kaplan-Bande von 230 bis 340 nm (Wendisch und Yang, 2012; Liou 2002). Die UV-Absorption durch molekularen Stickstoff wird allgemein als unbedeutend angesehen (Liou, 2002). Extreme UV-Strahlung führt bei molekularem Stickstoff unterhalb von 80 nm und für molekularen Sauerstoff unterhalb von 103 nm in den oberen Atmosphärenschichten zur Ionisierung.

Tabelle 1: Übersicht über Spektralbereiche mit Absorption durch atmosphärische Gase (nach Box und Box (2016), Wendisch und Yang (2012) und []Liou (2002)).*

Wellenlänge [nm]	Absorber	Ort
100 - 175	O ₂ Schumann-Runge Kontinuum	Thermosphäre
	O ₂ 121.6 nm H-Lyman α Linie	Mesosphäre
175 - 200	O ₂ Schumann-Runge Bande	Mesosphäre
200 - 242	O ₂ Herzberg Kontinuum	Stratosphäre
	O ₃ Hartley Bande: O(¹ D)-Bildung	
242 - 310	O ₃ Hartley Bande: O(¹ D)-Bildung	Stratosphäre
310 – 360/400*	O ₃ Huggins Bande: O(³ P)-Bildung	Stratosphäre
400*/~430 – ~850	O ₃ Chappuis Bande	Troposphäre
628	O ₂ - γ Band	Thermosphäre
688	O ₂ -B Band	bis
762	O ₂ -A Band	Stratosphäre

Außerdem absorbieren einige Spurengase im Ultravioletten Bereich (s. Tabelle 2). Aufgrund ihrer geringen Konzentrationen oder da sie bereits in den oberen Atmosphärenschichten dissoziiert sind, absorbieren sie insgesamt nur sehr wenig UV-Strahlung (Liou, 2002). Entsprechend kann ihr Beitrag gegenüber der Absorption durch molekularen Sauerstoff und Ozon vernachlässigt werden (Jacobson, 2005; Liou, 2002; Ruggaber, 1994). Insgesamt bewirkt die Gasabsorption, dass Solarstrahlung mit Wellenlängen kleiner als 290 nm bis zum Eintritt in die Troposphäre fast vollständig absorbiert ist (Kerr und Fioletov, 2008; Jacobson, 2005).

Tabelle 2: Absorption von ultravioletter und sichtbarer Strahlung durch Spurengase (nach Wendisch und Yang (2012) und [*] Jacobson (2005)).

Absorber	Chemisch Summenformel	Absorptionswellenlängen [nm]
Wasserdampf	H ₂ O	< 210, 600 – 720 nm
Kohlenstoffdioxid	CO ₂	< 210
Chlormethan	CH ₃ Cl	< 220
CFC-12	CF ₂ Cl ₂	< 230
CFC-11	CFCl ₃	< 230
Distickstoffmonoxid	N ₂ O	< 240
Peroxyacetylnitrat	CH ₃ CO ₃ NO ₂	< 300
Salpetersäure	HNO ₃	< 330
Peroxosalpetersäure	HO ₂ NO ₂	< 330
Acetaldehyd	CH ₃ CHO	< 345
Wasserstoffperoxid	H ₂ O ₂	< 350
Formaldehyd	HCHO	250-360, < 360*
Distickstoffpentoxid	N ₂ O ₅	< 380
Salpetrige Säure	HONO	< 400 nm, < 380*
Stickstoffdioxid	NO ₂	< 600, < 710*
Nitratradikale	NO ₃	410-670, < 670*

Auch das UV-B Spektrum der solaren Strahlung wird bis zum Eintritt in die Troposphäre bereits stark absorbiert. Ist der troposphärische Ozonsäulengehalt entsprechend groß, kann dieser die solare Strahlung im UV-B Spektrum noch weiter reduzieren, so dass sich dieses direkt in den Photolysefrequenzen z.B. für die Reaktion (R1a/b) zeigt (Madronich und Flocke, 1999). Hohe Konzentrationen von Stickstoffdioxid, Schwefeldioxid oder organischen Verbindungen in stark verschmutzter Luft können auch relevant zur Absorption von UV-A und UV-B Bestandteilen des solaren Spektrums führen, die für bestimmte photolytische Reaktionen von Bedeutung sind. (Madronich und Flocke, 1999).

Der sichtbare Spektralbereich (400-760 nm) ist weitgehend transparent in Bezug auf Absorption, nicht aber auf Streuung durch Luftmoleküle, Aerosole und Wolkentröpfchen. Schwache Absorption findet durch Ozon in der Chappuis Bande (450 – 750 nm), durch Nitratradikale unterhalb 670 nm, durch molekularen Sauerstoff (628 nm, 688 nm, 762 nm) und durch Wasserdampf (600-720 nm) statt. Lediglich die Absorption durch Stickstoffdioxid (450-649 nm) in verschmutzter Luft kann für die Strahlungstransportberechnung von Bedeutung sein (Jacobson, 2005; Madronich und Flocke, 1999).

Neben Gasen können auch Aerosole und Wolkentropfen, auf die im Abschnitt zur Streuung weiter eingegangen wird, solare Strahlung absorbieren. Der schwarze Kohlenstoff in Rußpartikeln, der bei der unvollständigen Verbrennung entsteht, dominiert die Absorption solarer Strahlung durch Aerosole (Wang, 2013, Schwarz et al., 2008). Organische Aerosole, die hauptsächlich Huminsäuren enthalten (nitrierte Aromate, polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), Benzaldehyde, Benzoesäuren, aromatische Polycarbonsäuren, Phenole) werden als brauner Kohlenstoff bezeichnet. Sie absorbieren pro Masseneinheit weniger als schwarzer Kohlenstoff, jedoch ist ihr Effekt nicht vernachlässigbar (Wang, 2013). Einige dieser Verbindungen finden sich in teerklumpenartigen Aerosolen (Jacobson, 2012). Ebenfalls absorbiert Boden bzw. Mineralstaub solare Strahlung (Wang, 2013; Jacobson 2012).

Die Absorptionseigenschaften der Aerosole werden durch ihre chemische Zusammensetzung, den Mischungszustand der Komponenten und durch ihre Größenverteilung bestimmt. So kann schon ein Masseanteil von 10 bis 30 % von schwarzem Kohlenstoff in einem Aerosol dazu führen, dass die Absorption einem nur aus schwarzem Kohlenstoff bestehendem Aerosol ähnelt (Wang, 2013). Absorption und die noch zu besprechende Streuung durch Aerosole bezeichnet man als direkten Aerosoleffekt bzw. Aerosol-Strahlungs-Interaktion (Kuniyal und Guleria, 2019). Die Absorption durch schwarzen Kohlenstoff nimmt schwach mit zunehmender Wellenlänge ab. Für braunen Kohlenstoff und Mineralstaub ist die spektrale Abnahme wesentlich ausgeprägter (Kinne, 2018; Jacobson, 2012, Kirchstetter et al., 2004).

Für Wolkentropfen, die sich aus nicht absorbierenden Aerosolen als Kondensationskeim gebildet haben, findet Absorption nur im für die Photolyse nicht relevanten nahen infraroten Spektralbereich der solaren Strahlung statt (Stephens, 1978; Wood, 2012).

Absorbierende Aerosole, die entweder „frei“ in einer Wolkentropfenschicht oder in den Wolkentropfen als Kondensationskeime vorhanden sind, beeinflussen die Mikrophysikalischen- und Strahlungseigenschaften der Wolke. Unter der Annahme eines konstanten Flüssigwassergehaltes führen Aerosole zu mehr und kleineren Wolkentropfen. Dies führt zu einer Erhöhung der (Rück)streuung durch die Wolke (erster indirekter Aerosoleffekt bzw. Twomey Effekt). Kleinere Wolkentropfen führen zu weniger Nieseltröpfchenbildung und reduzieren so die Niederschlagseffizienz. So kann der Flüssigwassergehalt und die Wolkenhöhe zunehmen und es kommt insgesamt zu einer Verlängerung der Wolkenlebensdauer (zweiter indirekter Aerosoleffekt bzw. Albrecht Effekt). Die Absorption von solarer Strahlung durch absorbierende Aerosole führt zu lokaler Erwärmung, Reduktion der relativen Feuchte und Zunahme der thermodynamischen Schichtungsstabilität. Dies wiederum führt zur Evaporation von Wolkentropfen und einer Reduzierung der Wolkenlebensdauer (semi-direkter Aerosoleffekt) (Forster et al., 2007; Lohmann und Feichter, 2005). Es gibt weitere Aerosol-Wolken Wechselwirkungen (Boucher et al., 2013; Lohmann und Feichter, 2005). Die erhöhte Streuung durch indirekten Aerosoleffekt erhöht durch verlängerte Interaktionswege insgesamt die Absorption solarer Strahlung in der Wolke. Dabei wird die Absorption von solarer Strahlung durch in Wolkentropfen gelöste absorbierende Aerosole als Wolkenabsorptionseffekt I und die Absorption durch absorbierende Aerosole zwischen Wolkentropfen bei der relativen Feuchte innerhalb der Wolken als Wolkenabsorptionseffekt II bezeichnet. Die höhere relative Feuchte in der Wolke lässt die absorbierenden Aerosole aufquellen, so dass diese durch optische Fokussierung stärker absorbieren (Jacobson, 2012).

Daraus folgt für den aktinischen Fluss, dass er mit mehr durchstrahltem Atmosphärenvolumen bzw. größerem Sonnenzenitwinkel abnimmt. Besonders der Einfluss des stratosphärischen Ozons kann im Wellenlängenbereich unter 330 nm den aktinischen Fluss deutlich reduzieren und damit auch die Größe der Photolysefrequenzen (Madronich und Flocke, 1999). Wegen der verschiedenen Temperatur- und Druckabhängigkeiten des Absorptionsquerschnittes und der Quantenausbeute sind die vertikalen Profile der Photolysefrequenzen unterschiedlich. Besonders sensitiv auf die Absorption durch stratosphärisches Ozon ist die Photolyse von Ozon in der Troposphäre (R1b), welche die Grundlage der OH-Radikalbildung ist, während sich die Photolyse von NO₂ kaum ändert (Madronich und Flocke, 1999).

2.2.1.3 Streuung

Solare Strahlung kann aus ihrer ursprünglichen Propagationsrichtung (θ', ϕ') in eine andere Ausbreitungsrichtung (θ, ϕ) an Gasmolekülen, Hydrometeoren (Wolkentröpfchen, Niederschlagstropfen, Eis-, Graupel- und Schneepartikel) und an Aerosolen (flüssige und/oder feste Schwebeteilchen) gestreut werden. Die Wellenlänge der einfallenden Strahlung, die Größe (z.B. gegeben durch den Radius des streuenden Teilchen r_{Teilchen}) und Form des Streukörpers und die komplexen Brechungsindizes seiner chemischen Zusammensetzung bestimmen die Art der Streuung (Macke, 2018). Beim komplexen Brechungsindex n beschreibt dessen Realteil die Streueigenschaften, während der Imaginärteil die Absorptionsfähigkeit angibt. Anhand des sogenannten Größen- oder Mie Parameters ($X_{\text{Mie}} \equiv 2 \pi r_{\text{Teilchen}} / \lambda$) werden drei Arten von Streuung oder genauer Streuungsbeschreibungen unterschieden: Rayleigh-Streuung, Mie-Streuung und Streuung nach den Regeln der geometrischen Optik. Abbildung 4 zeigt welche Streubeschreibung bei vorgegebenem Spektralabschnitt und Streukörpergröße Anwendung findet. Nachfolgend werden einige Größen beschrieben, die die optischen Eigenschaften von Teilchen bezüglich ihres Streuverhalten angeben (Wendisch und Yang, 2012).

Die Fähigkeit eines individuellen Teilchens solare Strahlung, also eine elektromagnetische Welle einer bestimmten Wellenlänge, zu absorbieren, zu streuen und der kombinierte Effekt, d.h. zu extingieren, wird durch seinen Absorptionsquerschnitt σ_{abs} , durch seinen Streuquerschnitt σ_{sca} und durch seinen Extinktionsquerschnitt σ_{ext} beschrieben. Diese optischen Querschnitte sind als Verhältnis von absorbiertem, gestreutem oder extingiertem Strahlungsfluss Φ_i ($i=\text{abs}, \text{sca}, \text{ext}$) zur einfallenden Strahlungsflussdichte E_{inc} definiert und haben die Einheit [m²]:

$$\sigma_{\text{abs}} = \frac{\Phi_{\text{abs}}}{E_{\text{inc}}} \quad \sigma_{\text{sca}} = \frac{\Phi_{\text{sca}}}{E_{\text{inc}}} \quad \sigma_{\text{ext}} = \frac{\Phi_{\text{ext}}}{E_{\text{inc}}} \quad (26)$$

Die Summe aus Absorptions- und Streuquerschnitt ergibt den Extinktionsquerschnitt:

$$\sigma_{\text{ext}} = \sigma_{\text{abs}} + \sigma_{\text{sca}} \quad (27)$$

Es sei A_{proj} die mittlere Projektionsfläche des Teilchens, d.h. sein geometrischer Querschnitt bezogen auf eine Ebene senkrecht zur Einfallrichtung, dann lassen sich Absorptionseffizienz, Streueffizienz und Extinktionseffizienz definieren:

$$Q_{\text{abs}} = \frac{\sigma_{\text{abs}}}{A_{\text{proj}}} \quad Q_{\text{sca}} = \frac{\sigma_{\text{sca}}}{A_{\text{proj}}} \quad Q_{\text{ext}} = \frac{\sigma_{\text{ext}}}{A_{\text{proj}}} \quad (28)$$

Die Einfachstreueralbedo ω eines Teilchens wird nun definiert als Verhältnis von Streu- zu Extinktionsquerschnitt bzw. Streu- zu Extinktionseffizienz:

$$\omega = \frac{\sigma_{sca}}{\sigma_{ext}} = \frac{Q_{sca}}{Q_{ext}} \quad (29)$$

Für $\omega = 0$ findet nur Absorption und für $\omega = 1$ nur Streuung statt.

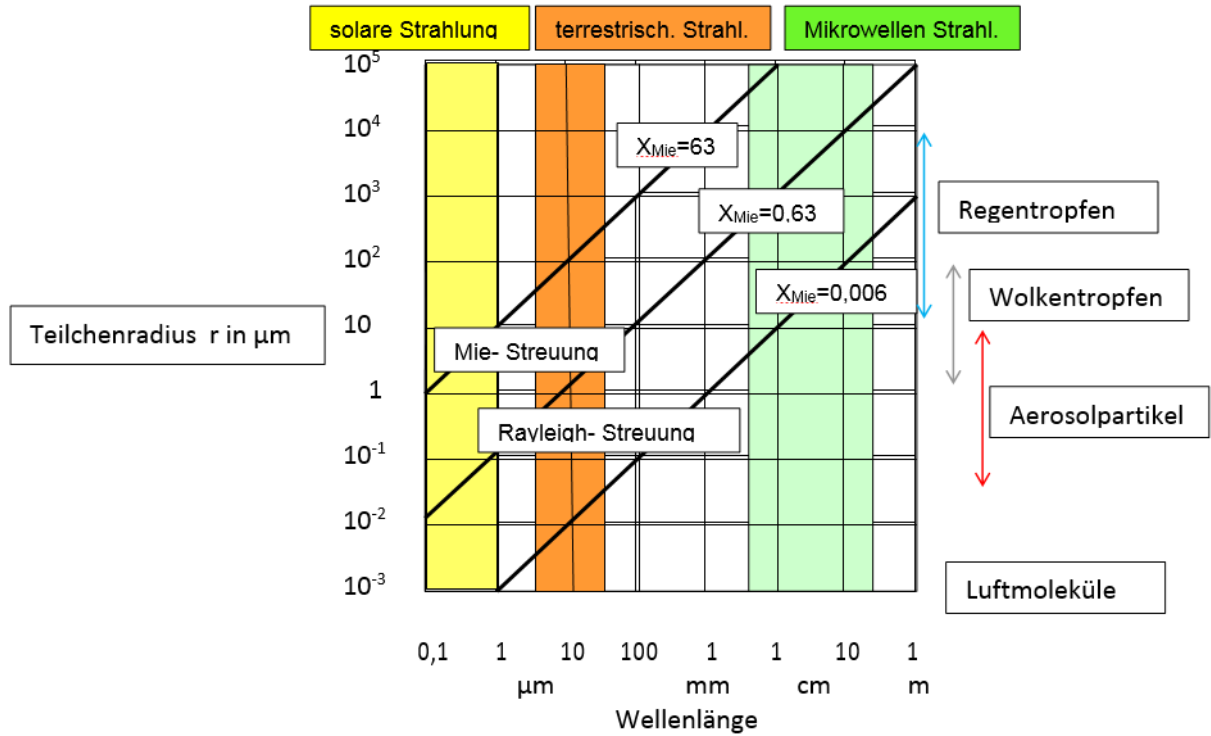


Abbildung 4: Anwendungsbereiche verschiedener Streutheorien, getrennt über den Mieparameter X_{Mie} , für Teilchen in der Atmosphäre mit verschiedenen Radien (nach Wallace and Hobbs, 2006; Petty, 2006; Köpke, 2012)

Eine exakte Beschreibung der Streuung erfolgt über die Vektorwellengleichungen der einfallenden und gestreuten elektrischen Welle. Da die Vektorwellengleichungen einen realen und imaginären Anteil aufweisen und sich diese Darstellungsform als ungünstig bezüglich real messbarer physikalischer Größen erweist, werden die einfallende und gestreute elektrische Welle durch zwei Stokes-Vektoren S_{inc} und S_{sca} beschreiben. Der Stokes-Vektor $S = (F, Q, U, V)$ beschreibt über seine 4 Komponenten nicht nur die Intensität der elektrischen Welle F , sondern auch die Polarisationszustände (Q, U, V) . Das Streuproblem lässt sich dann als lineare Transformation durch die reale Müller-Matrix $IS = (S_{ij})_{i,j=1,\dots,4}$ beschreiben (Wendisch und Yang, 2012):

$$S_{sca} = \left(\frac{1}{kR}\right)^2 \cdot IS \cdot S_{inc} \quad (30)$$

Die Elemente der Müller-Matrix S_{ij} mit $i \in \{1,2,3,4\}$ und $j \in \{1,2,3,4\}$ sind dimensionslos, k ist die modifizierte Wellenzahl und R die radiale Entfernung vom streuenden Teilchen. Diese mathematische Darstellung des Streuproblems gilt im Fernfeld der streuenden Teilchen. Die Elemente der Müller-Matrix S_{ij} können auf das Matrixelement in der ersten Spalte und Zeile normiert werden S_{11} :

$$P_{ij} = \frac{P_{11}}{S_{11}} S_{ij} \quad \text{für } i,j = 1,2,3,4 \quad (31)$$

mit
$$P_{11} = \frac{S_{11}}{\frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} S_{11} d^2\Omega}$$

Die so normierte Matrix $IP = (P_{ij})_{i,j=1,\dots,4}$ wird Streu(phasen)matrix genannt. Sie beschreibt die Winkelverteilung der Intensität und Polarisation der gestreuten Strahlung. Als (Streu)Phasenfunktion P bezeichnet man das Element der ersten Spalte und Zeile der Streuphasenmatrix P_{11} (Macke, 2018; Wendisch und Yang, 2012). Sie beschreibt die Wahrscheinlichkeit der Streuung von unpolarisiertem Licht aus seiner ursprünglichen Propagationsrichtung (θ', ϕ') in eine neue bestimmte Streurichtung (θ, ϕ) und ist dimensionslos. Die Änderung der Propagationsrichtung wird durch den Streuwinkel Θ beschrieben. Mithilfe der sphärischen Geometrie kann der Streuwinkel Θ als Funktion der Zenit- und Azimutwinkel der einfallenden und gestreuten Strahlung geschrieben werden (Liou, 2002).

$$\cos \Theta = \mu\mu' + (1 - \mu^2)^{1/2}(1 - \mu'^2)^{1/2} \cos(\phi' - \phi) \quad (32)$$

$$\text{mit } \mu \equiv \cos \theta \quad \text{und} \quad \mu' \equiv \cos \theta' \quad (33)$$

Da die Gesamtwahrscheinlichkeit für alle Richtungen eins ist, gilt für die Phasenfunktion:

$$\int_{4\pi} P(\Theta) d\Omega = 4\pi \quad (34)$$

Eine weitere oft benutzte Größe ist der Asymmetriefaktor g der die Anisotropie der gestreuten Strahlung angibt:

$$g = \int \frac{1}{4\pi} P(\Theta) \cos \Theta d\Omega \quad (35)$$

Der Asymmetriefaktor kann Werte zwischen $g = +1$ (reine Vorwärtsstreuung) und $g = -1$ (reine Rückwärtsstreuung) annehmen. Für $g = 0$ wird zu gleichen Anteilen nach vorne und rückwärts gestreut. Um die Extinktionseigenschaften eines konkreten Atmosphärenvolumens zu bestimmen, erfolgt der Übergang von den optischen Eigenschaften einzelner Teilchen zu den optischen Eigenschaften von charakteristischer Teilchenpopulationen in diesem Volumen. Dies wird durch die Anwendung von parameterabhängigen Verteilungsfunktionen erreicht, die die jeweiligen Größenspektren festlegen (Wendisch und Yang, 2012; Hess et al., 1998). Ist $dN / d \log D$ (D') eine solche Größenverteilungsfunktion, die angibt wie viele Teilchen mit dem Radius D' es im betrachteten Volumen gibt, dann können durch eine verteilungsgewichtete Mittelung volumenbezogene optische Größen aus den teilchenbezogenen optischen Größen errechnet werden:

Volumenabsorptionskoeffizient:

$$k_{abs}(\lambda) = \int_0^\infty \sigma_{abs}(\lambda, D') \cdot \frac{dN}{d \log D}(D') d \log D' \quad (36a)$$

Volumenstreuoeffizient:

$$k_{sca}(\lambda) = \int_0^\infty \sigma_{sca}(\lambda, D') \cdot \frac{dN}{d \log D}(D') d \log D' \quad (36b)$$

Volumenextinktionskoeffizient:

$$k_{ext}(\lambda) = \int_0^\infty \sigma_{ext}(\lambda, D') \cdot \frac{dN}{d \log D}(D') d \log D' \quad (36c)$$

Alle drei Koeffizienten haben die Einheit $[m^{-1}]$. Auch lassen sich eine volumenbezogene Einfachstreuabsorbedo, ein Asymmetriefaktor und die Phasenfunktion berechnen:

$$\omega(\lambda) = \frac{\int_0^\infty \omega(\lambda, D') \cdot \sigma_{abs}(\lambda, D') \cdot \frac{dN}{d \log D}(D') d \log D'}{k_{ext}(\lambda)} \quad (37a)$$

$$g(\lambda) = \frac{\int_0^\infty g(\lambda, D') \cdot \sigma_{sca}(\lambda, D') \cdot \frac{dN}{d \log D}(D') d \log D'}{k_{sca}(\lambda)} \quad (37b)$$

$$P(\Theta, \lambda) = 4\pi \frac{\int_0^\infty p(\Theta, \lambda, D') \cdot \sigma_{sca}(\lambda, D') \cdot \frac{dN}{d \log D}(D') d \log D'}{k_{sca}(\lambda)} \quad (37c)$$

Mithilfe der eingeführten optischen Größen sollen die drei Streuarten für die solare Strahlung halbquantitativ beschrieben werden.

Rayleigh-Streuung (Streuung an Gasmolekülen): $X_{Mie} < 0.02 / 0.1$

Diese Näherung gilt für den Fall der Molekülstreuung, bei der der Durchmesser der Teilchen wesentlich kleiner ist als die Wellenlänge der einfallenden solaren Strahlung. Nach Rayleigh kann der Streuvorgang beschrieben werden, in dem die einfallende Strahlung im Gasmolekül ein oszillierendes Dipolmoment erzeugt, das seinerseits als Hertzscher Dipol wieder elektromagnetische Strahlung aussendet. Für das Fernfeld der Streuung, d.h. in einem Abstand der viel größer als die einfallende Wellenlänge ist, ergibt sich dann (Wendisch and Yang, 2012; Liou, 2002) die Rayleigh-Phasenfunktion $P_{Rayleigh}$ zu:

$$P(\Theta)_{Rayleigh} = \frac{3}{4} \cdot (1 + \cos^2 \Theta) \quad (38a)$$

und der Rayleigh-Streuquerschnitt $\sigma_{Rayleigh}$ zu:

$$\sigma_{sca, Rayleigh} = \pi \cdot r^2 \cdot Q_{sca, Rayleigh} \sim \frac{r^6}{\lambda^4} \quad (38b)$$

Die Rayleigh-Streuung ist für Vorwärts- und Rückwärtsrichtung symmetrisch und sie ist mit λ^{-4} wellenlängenabhängig. Kurze Wellenlängen (bzw. energiereichere Photonen) werden stärker gestreut als längere Wellenlängen (bzw. energieärmere Photonen). An der Erdoberfläche beträgt der Anteil an nur durch Rayleigh-Streuung generierter diffuser Strahlung zum gesamten aktinischen Fluss 40% oder mehr. Er nimmt mit abnehmender Wellenlänge und mit größer werdendem Sonnenzenitwinkel zu und kann für den UV-Bereich und Sonnenzenitwinkel ab 60° bis zu 65% oder mehr betragen (Madronich und Flocke, 1999).

Lorenz-Mie Streutheorie (Streuung an sphärischen Wolkentröpfen und Aerosolen) : $0.02/ 0.1 \leq X_{Mie} \leq 63 / 50$

Auch bei ähnlicher Größe vom Teilchendurchmesser und Wellenlänge lassen sich für bestimmte Formen exakte Lösungen der Streutheorie finden. Gustav Mie und Ludvig Lorenz entwickelten unabhängig voneinander exakte Lösungen der Maxwell'schen Gleichungen für die Streuung einer ebenen elektromagnetischen Welle an homogenen sphärischen Streukörpern bei radialsymmetrischen Randbedingungen unter Verwendung von Kugelwellenfunktionen. Aus den Lösungen lassen sich Phasenstromatrix IP , Streuquerschnitt σ_{sca} und Absorptionsquerschnitt σ_{abs} als konvergierende Summen von sogenannten Mie-Koeffizienten schreiben (Macke, 2018; Wendisch and Yang, 2012). Generell gilt, dass die Zunahme des Größenparameters X_{Mie} zu einer stärkeren Vorwärtsstreuung führt. Außerdem nimmt die Asymmetrie und Komplexität der Phasenfunktion zu. Auch die Einfachstreueralbedo und der Asymmetriefaktor sind Funktionen des Größenparameters X_{Mie} und des komplexen Brechungsindex n (Wendisch und Yang, 2012; Liou, 2002). Basierend auf der Lorenz-Mie-Theorie lassen sich

nun Extinktionskoeffizienten σ_{ext} , Einfachstreuquerschnitt ω und Asymmetriefaktoren g für als kugelförmig approximierten einzelnen Wolkentropfen und Aerosole herleiten und über den Weg der größenverteilungsgewichteten Mittelung (36a-c) und (37a-c) schließlich volumenbezogene optische Eigenschaften angeben (Hess et al., 1998).

Wolken sind Ansammlungen von Wassertropfen, die einen Durchmesser von 1 bis 100 μm aufweisen können. Sie können sich chemisch durch ihren Kondensationskeim und in ihnen gelöste chemische Verbindungen unterscheiden. Neben den mikrophysikalischen Eigenschaften der Tropfenansammlung wie Größenverteilung, Brechungsindex und Tropfenform, ändern sich auch ihre Teilchenanzahldichte und damit der Flüssigwassergehalt. Somit sind die Eigenschaften von Wolken höchst variabel in Raum und Zeit und können für die in der Chemie-Transport-Modellierung betrachteten Raum- und Zeitskalen nicht exakt bestimmt werden. Deshalb benutzt man Modellannahmen über die typischen mikrophysikalischen Eigenschaften bestimmter Wolkengattungen um ihre optischen Eigenschaften zu bestimmen (Hess et al., 1998)

Als Größenverteilungsfunktion von Wassertropfen kann z.B. eine modifizierte Gamma-Verteilung bezüglich des Tropfenradius D' nach Deirmendjian (1969) genommen werden:

$$\frac{dN}{dD'} = NaD'^{\alpha} \cdot \exp\left[-\frac{\alpha}{\gamma}\left(\frac{D'}{r_{mode}}\right)^{\gamma}\right] \quad (39a)$$

Dabei ist N die Gesamtteilchenanzahl [Tropfen m^{-3}], r_{mode} der Modusradius [μm], α und γ sind Konstanten, die die Steigung der Verteilung beschreiben und a ist eine Normierungskonstante, die sicherstellt, dass das Integral über die Verteilungsfunktion N ergibt.

Nach Hansen und Travis (1974) wird der sogenannte effektive Radius eingeführt, der sich als Verhältnis vom dritten zum zweiten Moment der Größenverteilung ergibt:

$$r_{eff} = \frac{1 \int_0^{\infty} \frac{dN}{dD'} \cdot D'^3 dD'}{2 \int_0^{\infty} \frac{dN}{dD'} \cdot D'^2 dD'} \quad (39b)$$

Sei ρ_{lw} die Partialdichte des Flüssigwassers in dem Volumen mit N Wolkentropfen, die der Verteilungsfunktion dN/dD' genügen, dann lässt sich der Flüssigwassergehalt LWC [g m^{-3}] berechnen aus:

$$LWC = \frac{\pi}{6} \cdot \rho_{lw} \int_0^{\infty} \frac{dN}{dD'} D'^3 dD' \quad (39c)$$

Die Parameter der Größenverteilungsfunktionen (r_{mode} , α , γ , a) können an Messungen des Flüssigwassergehaltes und Gesamtteilchenzahl angepasst werden, so dass sie diese in guter Näherung wiedergeben (Hess et al., 1998). Tabelle 3 fasst die mikrophysikalischen und optischen Eigenschaften für fünf Wasserwolkenmodelle und ein Nebelmodell zusammen. Allgemein gilt, dass Wolken über den Ozeanen breitere Verteilungsfunktionen haben als Wolken über den Kontinenten. Wolken über den Ozeanen weisen geringere Gesamtteilchenzahlen auf als Wolken über den Kontinenten. Hingegen ist der effektive Radius von maritimen Wolken größer als der von kontinentalen Wolken, da über Land mehr Kondensationskeime zur Verfügung stehen (Wendisch und Yang, 2012). Luftverschmutzung führt allgemein zu kleineren Wolkentropfen (Hess et al., 1998).

Aufgrund der Rückstreuung werden Photolysefrequenzen oberhalb von Wolken vergrößert und durch Absorption und Mehrfachstreuung in Wolken unterhalb dieser in der Regel (aber

nicht immer) reduziert. Innerhalb der Wolke können die Photolysefrequenzen komplex modifiziert werden, d.h. abgeschwächt oder verstärkt, besonders kurz unterhalb der Wolkenobergrenze (Ervens et al., 2015; Madronich und Flocke, 1999). Mehrfachstreuung zwischen einzelnen Wolken kann sogar zu einer Erhöhung der Photolysefrequenzen unterhalb führen (Madronich und Flocke, 1999). Die hohe räumliche und zeitliche Variabilität von Wolken und damit ihre optischen Eigenschaften macht ihre genaue Modellierung durch Strahlungstransportmodelle extrem schwierig und aufwendig. Eigentlich müssten 3D-Strahlungsmodellierungen durchgeführt werden, diese sind aber sehr rechenzeitintensiv. Daher sind die meisten Strahlungsmodelle für Meteorologie und Chemie-Transport-Modelle 1D-Modelle, die die Strahlung einer Säule in der Atmosphäre für jedes Bodengitter berechnen, aber keine richtigen 3D-Effekte erlauben.

*Tabelle 3: Mikrophysikalische und optische Eigenschaften von Wasserwolken und Nebel. Angegeben sind Werte für den effektiven Radius r_{eff} , die Gesamtteilchenzahl N , den Flüssigwassergehalt LWC , den Volumenextinktionskoeffizienten σ_{ext} , die Einfachstreuabede ω und den Asymmetriefaktor g . Die drei Strahlungseigenschaften sind wellenlängenabhängig und hier für $\lambda = 550 \text{ nm}$ angegeben. * Cumulus in sauberer Luft, ** Cumulus in verschmutzter Luft (nach Hess et al., 1998).*

Wolkenart	r_{eff} [μm]	N [cm^{-3}]	LWC [g m^{-3}]	σ_{ext} [km^{-1}]	ω [dim'los]	g [dim'los]
Stratus (kontinental)	7.33	250	0.28	59.500	1.0	0.865
Stratus (maritim)	11.30	80	0.30	41.800	1.0	0.867
Cumulus (kontinental)*	5.77	400	0.26	72.200	1.0	0.866
Cumulus (kontinental)**	4.00	1300	0.30	121.800	1.0	0.850
Cumulus (maritim)	12.68	65	0.44	53.900	1.0	0.868
Nebel	10.70	15	0.058	8.400	1.0	0.866

Als Aerosole bezeichnet man heterogene Gemische von festen und flüssigen Teilchen in der Luft, deren Sinkgeschwindigkeit aufgrund der Schwerkraft zu vernachlässigen ist und die nicht zur Gruppe der Hydrometeore (Wolken- und Niederschlagsteilchen) gehören. Aerosole werden direkt in die Atmosphäre emittiert (Ruß, Mineralstaub, Seesalz, Pollen) oder bilden sich in der Atmosphäre durch die Gas-Partikel Konversion (Sulfat- und Nitrataerosole aus Verbrennungsprozessen oder Vulkanausbrüchen, organische Verbindungen als Abbauprodukt

des Algenstoffwechsels in den Ozeanen). Die chemische Zusammensetzung, ihre Form und Größe sowie ihre Konzentration in einem Luftvolumen bestimmen die Strahlungseigenschaften von Aerosolen. Allerdings weisen diese Parameter auch eine sehr hohe raumzeitliche Variabilität auf (Kuniyal und Guleria, 2019). Aerosolen weisen Durchmesser von wenigen Nanometern bis tausend Nanometer auf. Typisch ist die Einteilung in vier Größenklassen nach ihrem Durchmesser: Nucleation-Mode (2 – 30 nm), Aitken-Mode (30 – 100 nm), Accumulation-Mode (100 – 1000 nm) und der Coarse-Mode (>1000 nm). Wegen ihrer geringen Querschnittsflächen können Aerosole des Nucleation-Modes und des Aitken-Modes für Strahlungstransportberechnungen vernachlässigt werden (Kinne, 2018).

Um die Variabilität der Aerosole in Bezug auf Größe und chemischer Zusammensetzung einfacher zu erfassen, werden Aerosole nach der Herkunft der sie bildenden chemischen Komponenten eingeteilt. Bei den Accumulationmode-Aerosolen absorbieren Rußaerosole im sichtbaren Spektralbereich stark, während organische Kohlenstoffverbindungen nur schwach absorbieren und Sulfat- und Nitrataerosole überhaupt nicht. Bei den Coarse-Mode Aerosolen wird zwischen dem leicht absorbierenden Mineralstaub und dem nicht absorbierenden Seesalz unterschieden. Die unterschiedliche chemische Zusammensetzung der Aerosole wird für ihre optischen Eigenschaften durch ihren komplexen Brechungsindex n angegeben. Die Berechnung der optischen Parameter für Aerosole (optische Dicke τ , Einfachstreueralbedo ω und Asymmetriefaktor g) kann aufgrund ihrer Werte für den Größenparameters X_{Mie} und da Aerosole größtenteils kugelförmig sind oder ohne größere Fehler als solche approximiert werden können, über die Anwendung der Lorenz-Mie Theorie aus ihren Brechungsindizes erfolgen (Tabelle 4). Als Modell für die Größenverteilung dient häufig eine Lognormal-Verteilung (Kinne, 2018; Hess et al., 1998).

Tabelle 4: Effektive Größe und optische Eigenschaften von verschiedenen Aerosolkomponenten. Angegeben sind Werte für den effektiven Radius r_{eff} , den Brechungsindex mit Real- und Imaginärteil n_r und n_i , die Aerosol optische Dicke AOD, die Einfachstreueralbedo ω und den Asymmetriefaktor g . Die optischen Eigenschaften sind wellenlängenabhängig und hier für $\lambda = 550$ nm angegeben. Die AOD-Werte entsprechen typischen globalen Mittelwerten. (nach Kinne, 2018).

Aerosolart	r_{eff} [μm]	n_r [dim'los]	n_i [dim'los]	AOD [dim'los]	ω [dim'los]	g [dim'los]
Ruß	0.06	1.70	0.700	0.004	0.25	0.32
organ. Aerosole	0.12	1.53	0.005	0.022	0.96	0.6
Sulfate, Nitrate	0.16	1.43	0.000	0.037	1.0	0.675
Seesalz	2.0	1.50	0.000	0.028	1.0	0.75
Mineralstaub	1.5	1.53	0.001	0.031	0.925	0.77
Mineralstaub, quellenähe	4.0	1.53	0.001	0.031	0.84	0.825

Da in der Atmosphäre Aerosolschichten oft aus verschiedenen Aerosolkomponenten bestehen, können diese als externe Mischungen zu verschiedenen Aerosoltypen (kontinental nicht-verschmutzte Luft, kontinental verschmutzte Luft, urbane Luft, Wüstenluft, maritim nicht-verschmutzte Luft, maritim verschmutzte Luft, u.a.) zusammengefasst werden (Hess et al, 1998). Durch chemische und physikalische Prozesse z.B. in Wolken entstehen aber auch Aerosole, die wieder aus verschiedenen Aerosolkomponenten bestehen. Um ihre optischen Eigenschaften zu bestimmen braucht es ein Modell für diese interne Mischung. Hier kann entweder der Ansatz gewählt werden, dass eine Komponente die strahlungsrelevante äußere Schicht bildet oder es werden die optischen Eigenschaften entsprechend der Masseanteile aus denen der Einzelkomponenten bestimmt (Box und Box, 2016). Des Weiteren ist das hygroscopische Wachstum vieler Aerosolkomponenten mit ansteigender relativer Feuchte zu beachten. Dabei verändern sich neben der Größenverteilung auch die optischen Eigenschaften der Aerosole. Dies kann durch einen anderen Modusradius für die Lognormalverteilung und eine volumengewichtete Mittelung der Brechungsindizes von Aerosolkomponenten und Wasser berücksichtigt werden (Box und Box, 2016).

Streuung nach den Regeln der geometrischen Optik (Streuung an Eiskristallen): $X_{Mie} > 63 / 50$

Bei Teilchen, deren Abmessungen deutlich größer sind als die Wellenlänge des einfallenden Lichtes kann ihre begrenzende Oberfläche als Trennfläche zwischen zwei optischen Medien angesehen werden. Der Einfallswinkel zur Trennfläche und die Brechungsindizes von Luft und Wasser bestimmen über Reflexion und Brechung an der Trennfläche entsprechend den Gesetzen der geometrischen Optik. Die Streueigenschaften eines Eiskristalls lassen sich dann ermitteln, indem das Reflexions- und Brechungsverhalten vieler Einzelstrahlen bestimmt werden. Hess et al. (1998) berechnen die optischen Eigenschaften für Cirruswolken aus hexagonalen Säulenkristallen für verschiedene Größenverteilungen bei unterschiedlichen Temperaturen (Tabelle 5). Da Cirruswolken im Vergleich zu Wasserwolken viel geringere Gesamtteilchenzahlen, Volumenextinktionskoeffizienten und geringere vertikale Ausdehnungen haben, ergeben sich für sie wesentlich geringere optische Dicken für die solare Strahlung.

Tabelle 5: Mikrophysikalische und optische Eigenschaften von Eiswolken. Angegeben sind Werte für den effektiven Radius r_{eff} , die Gesamtteilchenzahl N , den Eiswassergehalt LWC, den Volumenextinktionskoeffizienten σ_{ext} , die Einfachstreualbedo ω und den Asymmetriefaktor g . Die drei Strahlungseigenschaften sind wellenlängenabhängig und hier für $\lambda = 550 \text{ nm}$ angegeben. Spalte 1 gibt die minimale Größe der Eiskristalle an (nach Hess et al., 1998).

Wolkenart	r_{eff} [μm]	N [cm^{-3}]	IWC [g m^{-3}]	σ_{ext} [km^{-1}]	ω [dim'los]	g [dim'los]
Cirrus 1: (-25°C, ab 20 μm)	91.7	0.107	0.0260	0.662	1.0	0.783
Cirrus 2: (-50°C, ab 20 μm)	57.4	0.0225	0.00193	0.072	1.0	0.769
Cirrus 3: (-50°C, ab 2 μm)	34.3	0.578	0.00208	0.130	1.0	0.757

2.2.1.4 Reflexion und Absorption am Erdboden

Verschiedene Oberflächen unterscheiden sich bezüglich ihrer Reflexions- und Absorptionseigenschaften. Laepple et al. haben aus Satellitendaten des Moderate-Resolution Imaging Spectroradiometers (MODIS) das UV (280-400 nm)-Reflexionsvermögen, auch Albedo genannt, von verschiedenen Oberflächentypen bestimmt (Laepple et al., 2005). Wiesen, Wälder, Savannen, Ackerland weisen UV-Albeden von 0.01-0.07 auf, Städte und bebauten Gebiete von 0.03-0.06, offene Buschlandschaften von 0.02-0.11, Wasserflächen und Ozeane von 0.07 und mehr, je nach Einstrahlwinkel. Nicht-vegetationsbedeckte Flächen wie Wüsten haben von allen nicht-schneebedeckten Oberflächen die größten Albeden mit 0.06-0.15. Ebene Oberflächen, die völlig mit frischem Schnee bedeckt sind, weisen mit bis zu 0.96 die größten UV-Albedos auf. Verunreinigungen der Schneedecken führen in der Regel zu geringeren Werten von im Mittel 0.84. Schneefall kann auch die UV-Albedo von Vegetationsflächen erhöhen. So steigt die von Wiesen und Ackerland auf 0.6 – 0.7 und die von immergrünen Nadelwäldern im Mittel auf 0.3, da hier Abschattungseffekte der Waldoberkante der Albedoerhöhung entgegenwirken. Auch arktisches und antarktisches Seeis weist sehr hohe UV-Albeden von 0.78-0.89 auf. Die UV-Albedo ist von der Wellenlänge abhängig (Laepple et al., 2005), sie nimmt für längere Wellenlängen zu. Beim Übergang in den sichtbaren Spektralbereich bleibt die Albedo von Schnee konstant, während sie für Vegetationsflächen weiterhin ansteigt (Köpke, 2012). Der Einfluss einer hohen Oberflächenalbedo auf Photolysefrequenzen und Ozonbildung konnte in Modellsimulationen gezeigt werden (Edwards et al., 2014; Schnell et al., 2009).

2.2.1.5 Messungen des aktinischen Flusses

Die Spektrometrie ist eine der geeignetsten Methoden zur Bestimmung der Photolysefrequenzen ist. Dabei wird die spektrale aktinische Flussdichte des photolyselevanten Spektralbereiches gemessen oder aus Daten für die molekularen Parameter (Absorptionsquerschnitt, Quantenausbeute) bestimmt (Hofzumahaus et al., 1999). Andere Verfahren haben Nachteile da sie prozessspezifisch wie z.B. die chemische Aktinometrie oder die Filtrerradiometrie. Sie können jedoch vorteilhaft sein wegen ihrer absoluten Genauigkeit und Wartungsfreundlichkeit für den Langzeitbetrieb (Hofzumahaus, 2006). Ein weiterer Vorteil der Spektrometrie besteht darin, dass die Temperatur- und Druckabhängigkeiten der Photolysefrequenzen mitbestimmt werden, indem die Abhängigkeit der molekularen Parameter von diesen Zustandsgrößen mit einbezogen wird. Dies ist besonders wichtig für Flugzeugmessungen, bei denen die Umgebungsbedingungen sich sehr stark in Raum und Zeit ändern können (Bohn und Lohse, 2008).

2.2.2 Ansätze zur Berechnung von Photolysefrequenzen bei Wolken

Die in Abschnitt 2.2 aufgeführten Prozesse sind z.T. stark wellenlängenabhängig. Auch die Werte für Absorptionsquerschnitt und Quantenausbeute hängen von der Wellenlänge der Strahlung ab, die mit dem betroffenen Molekül interagiert. Deshalb ist ein erster Schritt auf dem Weg zu Berechnung der Photolysefrequenzen, die Umwandlung des spektralen Integrals

$$J_A = \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} \left[\varphi(\lambda) \sigma(\lambda) \left(\int_{\Omega} L(\lambda, \theta, \phi) d\Omega \right) \right] d\lambda \quad (15)$$

in eine endliche Summe, die sich wie folgt bilden lässt:

- i.) Der für die Molekülspezies A relevante Wellenlängenbereich $[\lambda_{min}, \lambda_{max}]$ wird in N Intervalle eingeteilt mit den Stützstellen $\lambda_{min} = \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_{N+1} = \lambda_{max}$
- ii.) Für jedes Wellenlängenintervall $\Delta\lambda_i := \lambda_{i+1} - \lambda_i$ wird ein durchschnittlicher Wert für die Quantenausbeute $\bar{\varphi}_{A,i}(\Delta\lambda_i)$, für den Absorptionsquerschnitt $\bar{\sigma}_{A,i}(\Delta\lambda_i)$ und den aktinischen Fluss $\bar{F}_i(\Delta\lambda_i)$ bestimmt.
- iii.) Die Photolysefrequenz J_A ergibt sich dann als endliche Summe der Produkte von Quantenausbeute, Absorptionsquerschnitt und aktinischem Fluss über alle N Wellenlängenintervallinkremente:

$$J_A = \sum_{i=1}^N \bar{\varphi}_{A,i}(\Delta\lambda_i) \bar{\sigma}_{A,i}(\Delta\lambda_i) \bar{F}_i(\Delta\lambda_i) \quad (40)$$

Für die spektralen Werte der Absorptionsquerschnitte und Quantenausbeuten gibt es entsprechende Datenbanken (Burkholder et al., 2014) aus denen sich für das Wellenlängenintervall $\Delta\lambda_i$ geeignete Werte berechnen lassen. Wesentlich schwieriger ist die Bestimmung der spektralen aktinischen Flüsse \bar{F}_i .

Ändert sich der chemische und thermodynamische Zustand der Atmosphäre durch den die spektralrelevante Strahlung propagiert, besonders auf Zeitskalen, die kurz sind im Vergleich der Zeitskala eines herrschenden Chemieregimes, wie z.B. Bildung und Veränderung von konvektiven Wolken, dann ändern sich die optischen Eigenschaften der Atmosphäre und damit die spektralen aktinischen Flüsse. Diese können nun zu Änderungen im Chemieregime führen. Zusätzlich kann die zeitliche Änderung der optischen Eigenschaften räumlich unterschiedlich ausfallen, so dass für eine adäquate Beschreibung der aktinischen Flüsse neben der spektralen Auflösung auch noch eine hohe räumliche und zeitliche Auflösung wichtig werden kann.

Um einen Überblick über die Lösungsansätze für die Berechnungsmethoden für Photolysefrequenzen in atmosphärischen Chemie-Transport-Modellen (CTMs) zu erhalten, wurden ausgehend von der steckbriefmäßigen Beschreibung verschiedener Chemie-Transport-Modelle in der Modelldatenbank des COST-Projektes 728 und der Sichtung von Modellvergleichsstudien (Sherma et al., 2017; Im et al., 2015; Marecal et al., 2015; Baklanov et al., 2014; Solazzo et al., 2013; Kukkonen et al., 2012; Solazzo et al., 2012) die aktuell in der Luftschadstoffmodellierung gängigen Modelle ermittelt (Anhang 8.1). Die ständige Weiter- und Neuentwicklung von Chemie-Transport-Modellen für die verschiedenen atmosphärischen Skalen, lässt keine abschließende Auflistung aller relevanter Modelle zu. Die Sichtung ist abgeschlossen worden im August 2018.

Für die ausgewählten Modelle wurden sämtliche über das Internet verfügbare Dokumentationen bzw. Artikel auf Angaben über die Berechnung der Photolysefrequenzen und des Effektes von simulierten Wolken auf die Photolyse durchsucht. Dabei stellte sich ein sehr unterschiedlicher Dokumentationsgrad der verschiedenen Modelle heraus. Während für einige Modelle umfassende Dokumentationen der benutzten Methoden sowie deren genaue Integration in die jeweilige Modellphysik und -struktur vorliegen (z.B. CAM, CHIMERE), existieren für andere Modelle (DEHM, MUSCAT, SILAM) nur Veröffentlichungen zu speziellen Aspekten der Modellphysik. Als problematisch ist dabei auch die Verwendung von Internetadressen als Literaturquelle zur Dokumentation zu sehen, da diese gelegentlich nicht mehr existieren oder keine Weiterleitung zur aktuellen Webseite erfolgt. Soweit in mehreren gegebenen Veröffentlichungen keine Information zur Photolysefrequenzberechnung bzw. zum Wolkeneffekt auf die Photolyse gefunden werden konnte, wurde die entsprechenden Modellentwickler kontaktiert und um eine Beschreibung gebeten. Nicht alle Anfragen wurden beantwortet.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- i) 20 Modelle bzw. Modellversionen nutzen oder nutzten eine Vorabberechnung der Photolysefrequenzen in Abhängigkeit einer ausgewählten Anzahl von Parametern. Der Sonnenzenitwinkel θ wurde von allen als Parameter benutzt. Bis auf vier Modelle (AQUM, p-TOMCAT CTM(alt), DEHM, EMEP) erfolgt die Berechnung für den wolkenfreien Fall. Die errechneten Photolysefrequenzen werden in Nachschlagtabellen gespeichert. Das Chemie-Transport-Modell nutzt die Wertetabellen während der eigentlichen Simulation.
- ii) Von den 20 Modellen, die eine Vorabberechnung der Photolysefrequenzen vornehmen, benutzen sieben Modelle (CAMx5.20, CMAQ4.7, Enviro-HIRLAM, FARM4.11, MECTM¹, MOCAGE, Polyphemus(alt)) eine Parametrisierung in Abhängigkeit des Sonnenzenitwinkels, der Position relativ zur Wolke (oberhalb, innerhalb und unterhalb) und der optischen Dicke der Wolke (sog. RADM Ansatz: Chang et al., 1990). Vier Modelle (CAMx6.50, COSMO-ART, MECTM, MATCH) benutzen eine Skalierung der Photolysefrequenzen für den nicht-bewölkten Fall basierend auf dem Verhältnis der Strahlungsflussdichten bzw. der Gesamtstrahlung für den tatsächlich bewölkten Fall zum wolkenfreien Fall, vier Modelle (FARM4.11, LOTOS-EUROS, MUSCAT, SILAM) eine Parametrisierung in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad, zwei Modelle (DEHM, EMEP) haben Wolken als einen Parameter der Vorabberechnung, zwei Modelle (AQUM(alt), p-TOMCAT CTM (alt)) berechnen ihre Photolysefrequenzen explizit für eine zeitlich konstante Bewölkung, zwei Modelle (AURAMS, GEM-MACH) weisen keine Information über die Berücksichtigung der Wolken auf und ein Modell (CHIMERE2013b) weist eine Parametrisierung in Abhängigkeit von der optischen Dicke der Wolke auf.

1) MECTM wurde im Rahmen dieser Dissertation um diese Parametrisierung erweitert.

- iii) 6 Modelle (AQUM, CHIMERE, CMAQ, EURAD-IM, Polyphemus, p-TOMCAT-CTM) haben von einer Vorabberechnung der Photolysefrequenzen zu einer Online-Berechnung gewechselt. Der Grund ist die Steigerung der Rechnerleistung von Computern in den letzten Jahren.
- iv) 10 Modelle nehmen eine Online-Berechnung der Photolysefrequenzen vor, d.h. für ausgewählte Zeitschritte werden die zu den jeweilig simulierten atmosphärischen Bedingungen passenden optischen Strahlungseigenschaften bei der Berechnung aktinischer Flüsse im Strahlungsmodell berücksichtigt. Aus den berechneten aktinischen Flüssen werden die Photolysefrequenzen ermittelt. Das Modell Fast-JX wird am meisten genutzt, andere Modelle wie TUV und FTUV nur zweimal.
- v) Die 7 Modelle mit einer Online-Photolysefrequenzberechnung durch Fast-JX unterscheiden sich im Detail darin, wie Ergebnisse des Meteorologiemodells (Bedeckungsgrad, Flüssigwassergehalt, effektiver Radius der Wolkentropfen und Eiskristalle) für die Berechnung der Streuwirkung durch Wolken im Strahlungsmodell benutzt werden.

Beide Ansätze, eine Vorabberechnung für ausgewählte Parameter und die Online-Berechnung der Photolysefrequenzen haben ihre individuellen Vor- und Nachteile. Der Vorteil der Vorabberechnungsmethode ist, dass bei der eigentlichen CTM-Simulation die errechneten Werte hier nur noch in Abhängigkeit der Auswahl- und Interpolationsmethode aus der Datentabelle gelesen werden müssen. Dieses Vorgehen spart teure Rechenzeit. Der Nachteil des Verfahrens ist, dass die Variabilität in den atmosphärischen Bedingungen nur entsprechend der Auswahl und Anzahl der Parameter wiedergegeben werden kann. Diese muss beschränkt werden, wenn diese Vorbereitung der Datenbank und ihr Speicherplatzbedarf bezogen auf Rechenzeit und Datenmenge die eigentliche Chemiesimulation nicht übertreffen soll. Oft werden zur Berechnung Normprofile wie die US- Standard-Atmosphäre oder zeitlich gemittelte Werte, z.B. monatlich für den Ozongehalt der jeweiligen Luftsäule, verwendet. Zum Teil wurden auch Einflussgrößen fest vorgegeben, wie die Bodenalbedo oder die Trübung durch Aerosole (Stern, 2009). Nach Wild et al. (2000) weisen allein Wolken und Aerosolschichten eine solche hohe Anzahl an Freiheitsgraden in ihren Eigenschaften auf, dass sie die Ergebnisse von genauen und komplexen Strahlungstransfermodellen nicht in geeigneter Weise parametrisieren lassen. Erfolgt die Berechnung der Photolysefrequenzen hingegen online, so ist es möglich aus Meteorologie- und Chemiemodell die jeweils für den Zeitpunkt simulierten Werte zu benutzen um die optischen Eigenschaften der Atmosphäre passend abzubilden. Das ist konsistenter mit den aktuellen Modelleigenschaften, allerdings nur dann, wenn die Berechnung räumlich und zeitlich so hoch aufgelöst erfolgt, dass alle relevanten Änderungen berücksichtigt werden können. Eine numerische Lösung der Strahlungsübertragungsgleichung, die die komplexen Zusammenhänge bei Mehrfachstreuung durch Wolken und Aerosole beachtet, ist sehr rechenzeitintensiv. Durch eine zeitlich und räumlich hochaufgelöste online Berechnung kann sich die Rechenzeit des Chemie-Transport-Modells so stark erhöhen, dass sie nicht praktikabel für die Standardanwendungen ist. Dieses hat historisch zu einer Bevorzugung der Vorabberechnungsmethode geführt (Wild et al., 2000; Stern, 2009).

Wegen ihrer häufigen Verwendung und da sie verschiedene konzeptionelle Ansätze zur Berechnung der Photolysefrequenzen darstellen, sollen zwei Modelle, das Tropospheric Ultraviolet and Visible (TUV) Modell von Madronich und das Fast-JX Modell von Prather bezüglich einiger ausgewählter Aspekte vorgestellt werden. Im Abschnitt 3.3.2 wird dann das System for Transfer of Atmospheric Radiation (STAR) von Ruggaber vorgestellt.

Tabelle 6: Vergleich der Photolysefrequenzberechnungsmodelle TUV und Fast-J.

Tropospheric Ultraviolet and Visible (TUV) (Madronich 1987, Madronich und Weller, 1990, Madronich et al., 2002; Madronich et al., 2018).	Fast-JX (Wild et al. 2000; Bian und Prather, 2002; Neu et al., 2007; Prather, 2015)
Verwendung als offline Modell	Verwendung als online Modell
spektrale Auflösung: 145 nicht äquidistante Intervalle zwischen 120 und 735 nm	spektrale Auflösung: 18 nicht äquidistante Intervalle zwischen 185 und 860 nm
Lösung der Strahlungsübertragungsgleichung: 1) pseudosphärische Zwei-Strom Lösung nach der Delta-Eddington Methode 2) pseudosphärische N-Strom Lösung nach der Methode der Diskreten. 8 Strahlen ausreichend für J-Berechnung. Für niedrige Sonnenstände Beachtung der sphärischen Geometrie durch Korrektur von $\tau(O_2)$.	Lösung der Strahlungsübertragungsgleichung: anisotropen Feautrier Methode: Lösung der SÜG für die Terme nullter Ordnung der Strahldichte (= spezifische Intensität) für eine Anzahl von Zenitwinkeln, die Gaußschen Quadraturpunkten (d. h. diskreten Ordinaten) entsprechen in einer vorzugebenden Anzahl horizontaler Schichten. Für die Berechnung des aktinischen Flusses reichen 4 Quadraturpunkten entsprechend 8 Zenitwinkeln (21°, 48°, 71°, 86°, jeweils nach oben und unten gerichtet). sphärisches Raytracing für niedrigen Sonnenstände
Berücksichtigte Prozesse: - Rayleighstreuung - O ₂ -, O ₃ -, NO ₂ -, SO ₂ -Absorption - Wolken (unendl. horizontal homog. Schicht) Einfachstreualbedo $\omega_{Wolke} = 0.9999$ Asymmetriefaktor $g_{Wolke} = 0.85$ - Aerosole Wellenlängenabhängigkeit der Größen τ , ω und g wäre durch die Mie-Theorie möglich - Bodenalbedo (Erdoberfläche Lambertscher Strahler), wellenlängenabhängig	Berücksichtigte Prozesse: - Rayleighstreuung (als Pseudo-Absorption behandelt) - O ₂ -, O ₃ -Absorption - Wolken (unendl. horizontal homog. Schicht) relative Extinktionseffizienz (8. Entw.-Terme) Phasenstreuungsfunktion (8. Entw. -Terme) Zusatzschichten bei opt. dicken Wolken - Aerosole relative Extinktionseffizienz (8. Entw.-Terme) Phasenstreuungsfunktion (8. Entw. -Terme) - Bodenalbedo des jeweiligen CTMs

Tabelle 6: Fortsetzung.

TUV	Fast-JX
Berechnung der Komponenten - direkte solare Strahlungsflussdichte - diffuse solare Strahlungsflussdichte n.oben - diffuse solare Strahlungsflussdichte n.unten	Berechnung der Komponenten - aktinischer Fluss - Strahldichtefeld nur um die 4π Integration bezügl. für den aktinischen Fluss durchzuführen
Anzahl der Photolysereaktionen: - 109	Anzahl der Photolysereaktionen: kann passend zum CTM gesetzt werden
Spezielles: Online Modell Version Fast TUV (FTUV) (Tie et al., 2003), nur 17 Spektralintervalle bzw. 7 Spektralintervalle (Binkowski et al., 2007).	Spezielles: Überdeckungsmodelle für subskalige Wolken in regionalen und globalen CTMs (Neu et al., 2007; Prather, 2015)

Die Berücksichtigung des Einflusses von Wolken auf die Photolysefrequenzen bei der Vorabrechnung ist aufgrund der Vielzahl von Freiheitsgraden der Wolken und ihrer strahlungsmodifizierenden Wirkung nicht sinnvoll möglich. Deshalb wurden verschiedene online Parametrisierungen des Wolkeneffektes entwickelt (Nielsen et al., 1981; Chang et al., 1987; Besagnet et al., 2004; Schaap et al., 2005; Pour Biazar et al. (2007); Schrödner, 2018). Wegen seiner vielfachen Verwendung in Chemie-Transportmodell wurde der sogenannte RADM-Ansatz (Chang et al., 1987; Pour Biazar et al. 2007) als ein Beispiel für eine einfache Parametrisierung des Wolkeneffektes in MECTM implementiert. Details werden in Abschnitt 3.2.2 erläutert.

2.3 Abhängigkeiten der Ozonkonzentrationen in Chemie-Transport-Simulationen

Die Ergebnisse von Chemie-Transport-Modellen sind von vielen Faktoren abhängig. Dazu zählen externe Faktoren wie die simulierte Meteorologie, die benutzten Emissionsdaten, Anfangs- und Randwerte für die Meteorologie und die Chemie, verwendete Antriebsdaten (z.B. beim Nudgingverfahren) und der im Modell implementierte Chemiemechanismus. Müller et al. (2000) fasst diese Faktoren zur Gruppe der externen Parameter für Luftqualitätsmodelle zusammen. Ihr gegenüber stehen die internen Modellparameter, wie die benutzten numerischen Verfahren, die Auflösung des Modellgitters, Parametrisierungen, verwendeten Konstanten in den Parametrisierungen und im Chemiemechanismus (dort als Geschwindigkeitskonstanten). In ihrer Modellevaluierungsstudie für bodennahes Ozon schlussfolgern Im et al., (2015), dass Unterschiede in den Modellergebnissen und Modellgüten in Teilen des jeweils verwendeten Chemiemechanismus, der Vorbearbeitung der VOC-Emissionen, den verschiedenen biogenen Emissionen und Unterschiede in der implementierten Mikrophysik für Wolken und Niederschläge (und damit in Bewölkung, Temperatur und Photolyse) liegen. Es gibt

eine Vielzahl an Studien, die die Auswirkung der unterschiedlichsten Faktoren auf das vorhergesagte bodennahe Ozon untersuchen. Eine komplette Zusammenfassung alle Befunde ist außerhalb der Zielsetzung dieser Arbeit. Deshalb sollen in diesem Abschnitt die Faktoren besprochen werden, die in dieser Arbeit untersucht wurden bzw. einen Einfluss auf die Ergebnisse hatten. Das sind die räumliche Auflösung des Modells durch das verwendete Modellgitter, die meteorologischen Bedingungen, die Emission von Vorläuferstoffen und Randwerte bzw. die Nestung der Chemiesimulationen.

2.3.1 Abhängigkeit bezüglich der räumlichen Auflösung

Je feiner ein Modellgebiet räumlich diskretisiert wird, d.h. je geringer der Abstand der horizontalen und vertikalen Gitterpunkte ist, desto mehr können räumliche Unterschiede in meteorologischen Größen und Stoffkonzentrationen abgebildet werden. Auch lassen sich Emissionen genauer einem bestimmten Gitterpunkt bzw. Gitterpunkten zuordnen. Eine feinere Auflösung führt zu kleineren Volumina der Gitterboxen und vermindert so die künstliche Anfangsverdünnung eines emittierten Stoffes. Da die Ozonbildung abhängig vom jeweiligen Ozonbildungsregime (NO_x-sensitiv vs. VOC-sensitiv) ist, können Veränderungen in den jeweiligen Mischungsverhältnissen zu höherer bzw. zu niedrigerer Ozonbildung führen. Quellnah kommt es mit sinkender Modellauflösung künstlich zu großen Anfangsverdünnungen. Diese jetzt zu niedrigen NO_x-Mischungsverhältnisse bewirken dann eine zu hohe Ozonbildungsrate (Liu et al., 1987).

Alle meteorologischen und chemischen Prozesse, die Raumskalen haben, welche nicht durch die Modellauflösung wiedergegeben werden können, müssen, sofern sie berücksichtigt werden sollen, parametrisiert werden. Die Parametrisierungen bauen auf verschiedenen Annahmen auf, die immer nur für bestimmte Situation gelten. Nichtlineare Effekte, die außerhalb der gemachten Annahmen liegen, können somit nicht berücksichtigt werden und führen zu Fehlern in den Modellergebnissen. Hinzu kommt, dass meteorologische und chemische Prozesse auf verschiedenen räumlichen (und zeitlichen) Skalen ablaufen und diese untereinander wechselwirken. Gegen eine zu hohe räumliche Auflösung spricht allerdings die quadratische oder kubische Zunahme des Rechenaufwandes für die Chemiesimulation.

Nach Tie et al. (2010) gibt es drei Aspekte für die Ozonbildung bezüglich der Auflösung des Modellgitters und des Emissionsinventars:

- 1) die Auflösung der meteorologischen Feldgrößen,
- 2) räumlich Auflösung der oberflächennahen Emissionen und
- 3) die Nichtlinearität in der Ozonchemie und besonders der Ozonbildungsraten.

Tie et al. (2010) untersuchten die Auswirkung von verschiedenen Modellauflösungen (3, 6, 12, 24 km) und den Fall einer hohen Modellauflösung (6 km) in der Emission in einer niedrigeren Auflösung (24 km) benutzt werden. Die Modellergebnisse für das bodennahe Ozon waren in der 3- und 6-km Auflösung akzeptabel. In der 12-km Auflösung kam es zu einer leichten Unterschätzung der Konzentrationen im Vergleich zu den Messungen. Die Modellgüte in der 24 km Auflösungen hingegen war sehr schlecht. Aus dem Verhältnis der horizontalen Ausdehnung von Mexico City (70 km) und der 12 km Modellauflösung, die noch eine hinrei-

chende Modellgüte aufwies, leiten Tie et al. (2010) ein Verhältnis von 6 zu 1 ab. Nur bei Verhältnissen die größer und gleich diesem Wert sind, kann die Meteorologie und der Stofftransport angemessen aufgelöst werden. Ein Vergleich der Fälle mit 6 km, 24 km und 6 km mit grob aufgelösten Emissionen ergab in dem hier betrachteten Fall, dass die Auflösung für die Berechnung der Meteorologie wichtiger ist als die Auflösung der Emissionen.

Schaap et al. (2015) untersuchten die Simulationsgüte von fünf verschiedenen CTMs für ein Europamodellgebiet in Abhängigkeit von der horizontalen Modellauflösung (7, 14, 28, 56 km). Die aus Vergleichen mit Messwerten ermittelten Güteparameter RMSE, Bias und Korrelationskoeffizient (Anhang 8.7) der Modellergebnisse verbesserten sich für alle Modelle bei reiner Erhöhung der Auflösung von 56 auf 7 km. Die Verbesserung war für städtische Gebiete mit lokaler Emissionsbelastung sehr ausgeprägt. Für ländliche Gebiete ohne lokale Emissionsbelastung war sie kaum relevant. Die höhere Auflösung konnte räumliche Gradienten in Emissionsgebieten besser reproduzieren. Die Nachbildung des zeitlichen Verlaufes wurde nicht signifikant durch die höhere Auflösung verbessert. Ungefähr 70% der Abhängigkeit der Modellergebnisse von der Modellauflösung stammt aus Unterschieden in der räumlichen Verteilung der Emissionen. Aber auch die Auflösung der Meteorologieeingabedaten ist für die Modellgüte wichtig.

Stock et al. (2014) untersuchten die Auflösungsabhängigkeit in einem globalen CTM ebenfalls für ein Europegebiet in zwei Auflösungen (40, 150 km). Die höhere Auflösung (40 km) konnte deutlich besser den Tagesgang der Ozonkonzentrationen nachsimulieren als die niedrigere Auflösung. Die Modellergebnisse in den beiden Auflösungen wurden im Winter durch ein sich unterscheidendes Chemieverhalten aufgrund der verschiedenen Emissionen und im Sommer durch Unterschiede in der Meteorologie bedingt

Valari und Menut (2008) untersuchten für Paris die Auflösungsabhängigkeit der Modellergebnisse (6 bis 48 km) und verglichen diese mit Messungen. Mit Zunahme der Auflösung verbesserte sich zuerst die Güte der Modellergebnisse. Ab einer Auflösung von 12 km wurden diese aber wieder schlechter. Diese Ergebnisse wurden auf Fehler in den Eingabedaten für die Meteorologie und die Emissionen zurückgeführt. Besonders die Emissionen von NO_x sollen für die Auflösungsabhängigkeit verantwortlich sein, da NO_x sowohl zur Ozonbildung als auch über die Titration zum Ozonabbau beitragen kann.

Es gibt eine Vielzahl weiterer Untersuchungen bezüglich der Auflösungsabhängigkeit des simulierten bodennahen Ozons. Diese unterscheiden sich in den benutzten Modellen (mit unterschiedlicher Modellphysik und -chemie), den verwendeten Eingangsdaten (Emissionen, Meteorologie, Topographie), den betrachteten Skalen (lokal bis global), den Variationen der Modellauflösungen und den analysierten Auswertegrößen (von Stundenwerten bis jährliche Mittelwerte, Punktwerte bis räumliche Mittel über ganze Kontinente). Weiter konnten mehrere Studien zeigen, dass eine Erhöhung der Modellauflösung nicht linear zu besseren Modellergebnissen führt. Vielmehr kommt es nach Erreichen einer 'optimalen' Auflösung bezüglich der Güte der Ergebnisse wieder zu einer Verschlechterung (Li, 2019; Sharma et al., 2017; Valari und Menut, 2008). Sharma et al. haben die Güte der Vorhersagen von 50 Ozonmodellierungsstudien in drei Klassen für die horizontale Auflösung gruppiert (<10 km, 10-36 km, > 36 km). Für jede Auflösungskategorie wurden die Gütemaße der Vorhersage gemittelt. Dabei zeigt sich eine Verbesserung der Vorhersage der mittleren Auflösungskategorie verglichen

mit der größten. Allerdings führte die weitere Verfeinerung der Auflösung nicht zu noch besseren Vorhersagen. Die meisten Güteindizes verschlechtern sich wieder, nur der mittlere normalisierter Biasfehler verbessert sich weiter (Sharma et al., 2017). Es wird angenommen, dass dieses durch Eingangsdaten für die Meteorologie bzw. Emissionen verursacht wird, die gröber aufgelöst sind als die benutzte Modellauflösung (Schaap et al., 2015) bzw. aus Abweichungen in diesen Daten von Messungen, die sich in feineren Auflösungen stärker auswirken (Valari und Menuet et al., 2008).

2.3.2 Sensitivität bezüglich der Meteorologie und Modelltopographie

Die Meteorologie bestimmt durch den mittleren Wind und durch thermisch bzw. mechanisch induzierte Turbulenz den Transport und die Vermischung von Stoffkonzentrationen. Chemischen Reaktionen können über die eingehenden Stoffe (bzw. ihren jeweiligen Mischungsverhältnissen) auch noch von der Temperatur, dem Druck, der relativen Feuchte als meteorologische Größen abhängen. Auch die verfügbare solare Strahlung kann über ihren aktinischen Fluss chemischen Reaktionen starten. Des Weiteren ist die biogene Emission z.B. von Isopren temperaturabhängig. Nach einer Expertenbefragung ergab eine Reihenfolge der Wichtigkeit von meteorologischen Größen für die Luftqualitätsmodellierung: Ausbildung und Höhe der atmosphärischen Grenzschicht, Windrichtung, Stabilität bzw. Labilität der atmosphärischen Schichtung, kurzwellige Strahlung, Niederschlag, Bewölkung, Temperatur, Windrichtung, Luftfeuchte (relativ, spezifisch oder als Taupunkt) und der Luftdruck auf Meeressniveau.

Meteorologische bzw. Chemie-Transport Modelle können aufgrund ihrer jeweiligen Modellphysik bzw. Modellchemie verschiedene Umweltsituationen unterschiedlich gut abbilden. Sharma et al. (2017) berichten, dass das CMAQ Modell bessere Konzentrationsvorhersagen in Hochdruckwetterlagen bei wolkenfreien Verhältnissen als in Tiefdruckwetterlagen mit entsprechend hohem Bewölkungsanteil macht. Sharma et al. (2017) berichten für das gleiche CTM eine schlechtere Vorhersagegüte im bergigen Gelände, da das Modell den Einfluss der Orographie auf die Konzentrationsentwicklung nur unvollständig berücksichtigen konnte. Ebenfalls zeigte sich weniger gute Vorhersagen für den täglichen maximalen 8 h Mittelwert in Tälern und auf Bergen bei einer Studie von Kim et al. aus dem Jahr 2010 zitiert Sharma et al. (2017). Hier führte die nicht ausreichend modellierte Mikrometeorologie des Berg-Tal Systems zu Unterschätzungen des Mittelwertes. In einer multi Modellevaluation fanden Im et al., dass das jährliche und Modellgebiets gemittelte stündliche Bodenozone um 18% für Europa und 22% für Nordamerika unterschätzt wird. Sie schlussfolgern, dass die simulierten Ozonkonzentrationen stark von der benutzten meteorologischen und chemischen Modellkonfiguration abhängt (Im et al., 2015). Nach Tie et al. (2010) ist die Meteorologie für die Ozonsimulation wichtiger als die Modellauflösung (Gitter und Emissionen).

2.3.3 Sensitivität bezüglich der Emission von Vorläuferstoffen des Ozons

Die Ozon Neubildung aus Vorläuferstoffemissionen hängt stark davon ab, in welchem Ozonbildungsregime (NO_x vs. VOC sensitiv) sich die Chemie für die jeweilige Gitterzelle befindet. Unsicherheiten in den Emissionen und unterschiedliche Freisetzung in einer Gitterzelle (z.B. aufgrund der räumlichen und zeitlichen Auflösung) können sich so stark auf die Chemieentwicklung auswirken. Travis et al. (2016) untersuchten, warum CTMs für den Südosten der Vereinigten Staaten das bodennahe Ozon zu hoch simulierten. Als Ursache fanden Sie zu

hohe NO_x-Emissionen in den Emissionsdaten der amerikanischen Umweltbehörde. Diese müssten für mobile und industrielle Quellen um 30 bis 60 % reduziert werden. Allerdings ergaben auch die Modellrechnungen mit reduzierten NO_x-Emissionen immer noch einen Bias von 6 ± 4 ppb.

3 Genutztes Modellsystem M-SYS

Um die meteorologischen und chemischen Prozesse, die zu Bildung und Abbau von Ozon führen und die Veränderungen der Photochemie durch Wolken zu beschreiben, wurde das Chemie Transport Modellsystem M-SYS (Schlünzen et al., 2012; Meyer und Schlünzen, 2011; Schlünzen et al., 2010; Trukenmüller et al., 2004) verwendet. Es besteht aus dem dreidimensionalen mesoskaligen Transport- und Strömungsmodell METRAS (Abschnitt 3.1) und dem mesoskaligen Chemie-Transport-Modell MECTM (Abschnitt 3.2) sowie Präprozessoren für notwendige Rand- und Antriebsdaten (Abschnitt 3.3), die z.T. selbst wieder Ergebnisse aus vorherigen Modellsystemprogrammen benötigen (Abbildung 5). Die für die Modellrechnungen gewählten Einstellungen werden in Abschnitt 3.4 vorgestellt.

Abbildung 5 zeigt den prinzipiellen Aufbau der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Sensitivitätsstudien. Zur Simulation der Meteorologie wurde für den ausgewählten Zeitraum vom 22. bis 26. Juni 2005 eine abgestufte Nestungskette gewählt. Mit dem Gebiet Europa (Gitterweite $\Delta x = 12$ km) als äußerstes Nest, als Zwischennest das höher aufgelöste (Gitterweite $\Delta x = 4$ km) Gebiet Benelux und Deutschland (Benelux-DE) und Nordrhein-Westfalen (NRW) als Kerngebiet (Gitterweite $\Delta x = 1$ km). Die Modellergebnisse aller drei Nester werden nachher mit Messdaten für NRW validiert. Die Meteorologiesimulation mit METRAS wurde für Wind, Temperatur und Feuchte durch Analysedaten des Europäischen Zentrum für mittelfristige Wettervorhersage (ECMWF) und durch Meeresoberflächentemperaturdaten des Hadley Centre des britischen Wetterdienstes (HadISST) angetrieben (Abschnitt 3.3.1).

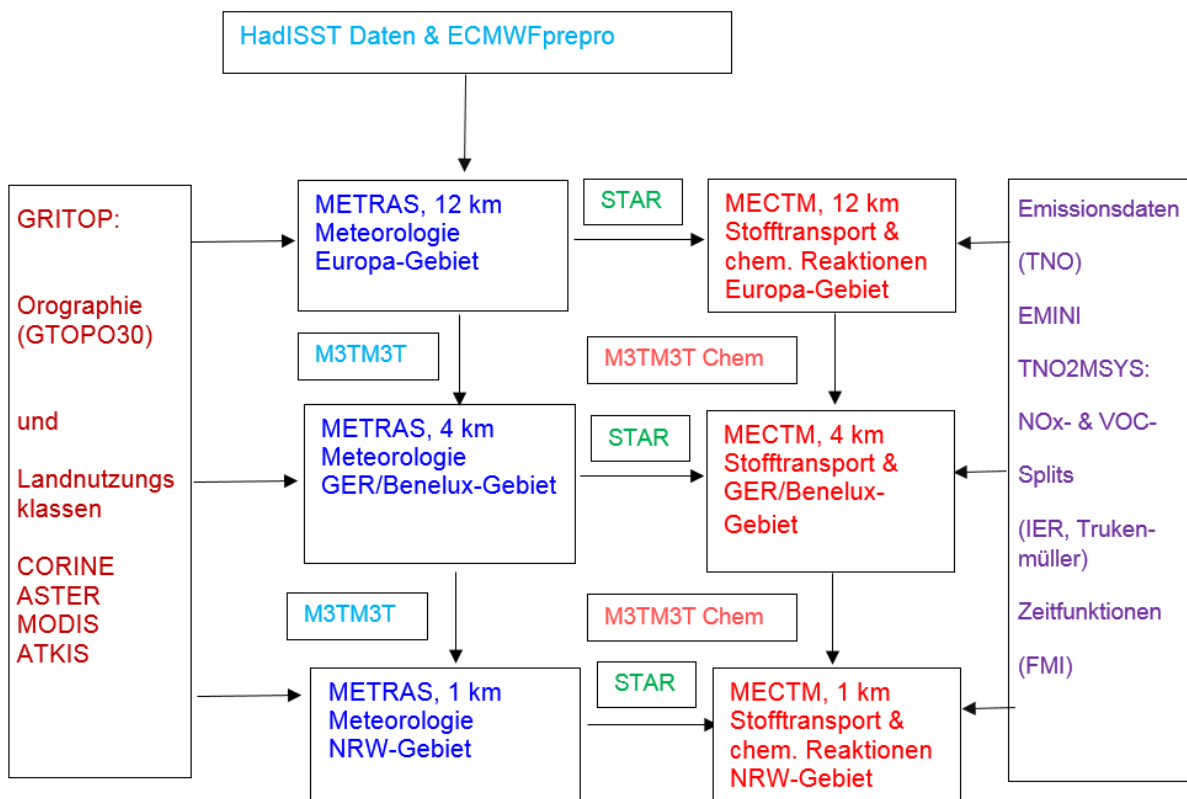


Abbildung 5: Komponenten des Modellsystem M-SYS und benutzte Eingangsdaten

Die drei Modellgebiete für Europa (12 km), Benelux-DE (4 km) und NRW (1 km) wurden mit der jeweiligen horizontalen Gitterweite mit dem Präprozessor GRITOP (Abschnitt 3.3.4) erstellt. Die Modellergebnisse des jeweils gröber aufgelösten Gitters wurden genutzt, um mit dem Präprozessor M3TM3T neue Antriebsdaten für das feinere Nest Benelux-DE zu erzeugen (Abschnitt 3.3.1), Photolysefrequenzen mit dem Präprozessor STAR zu berechnen (Abschnitt 3.3.2) und als Antriebsdaten für die Chemiesimulation mit MECTM im gleichen Modellgebiet. Ebenso wurden die Meteorologieergebnisse des Modellgebietes Benelux-DE verwendet, um die entsprechende Chemiesimulation und die Meteorologiesimulation des Gebietes NRW anzutreiben. Die anthropogenen Punkt- und Flächenquellen wurden mit den Präprozessoren EMIINI bzw. TNO2MSYS basierend auf Daten der Niederländischen Organisation für Angewandte Naturwissenschaftliche Forschung (TNO) für jedes Chemienest erstellt. Biogene Emissionen werden online während der Chemiesimulation von MECTM selbst berechnet (Abschnitt 3.3.3).

3.1 Meteorologiemodell METRAS

Das MESoskalige TRANsport und Strömungsmodell METRAS (Schlünzen et al., 2012; Schlünzen et al., 1996; Schlünzen, 1988) wurde entwickelt um Phänomene der Mesoskalen γ bis β zu untersuchen. Es wurde bereits in zahlreichen Studien erfolgreich benutzt z.B. für Modellgebiete in den mittleren Breiten (Hoffmann et al., 2018; Boettcher et al., 2015; Grawe et al., 2013; Buschbom et al., 2012; Meyer und Schlünzen, 2011, sowie darin befindliche Literaturangaben). Im folgenden Abschnitt werden die Modelleigenschaften von METRAS vorgestellt und die benutzten Parametrisierungen für Turbulenz und Wolkenmikrophysik. Auf die Parametrisierung der solaren Strahlung und ihrer Erweiterung zur Berechnung der aktinischen Flüsse wird gesondert in Abschnitt 3.1.2 eingegangen.

3.1.1 Modellcharakteristiken

Das Vorhersagegleichungssystem von METRAS wurde aus den Erhaltungsgleichungen für Impuls, Masse und Energie, der allgemeinen Bilanzgleichung einer skalaren Größe, der Zustandsgleichung für ideale Gase und der Definition der potentiellen Temperatur entwickelt. Die drei Windkomponenten, die potentielle Temperatur, die spezifische Feuchte, Wolken- und Regenwasser sind prognostische Größen, während Luftdruck, Luftdichte und Realtemperatur diagnostisch daraus abgeleitet werden. Zur genaueren Berücksichtigung orographischer Effekte wurden die Gleichungen in ein geländefolgendes Koordinatensystem transferiert. Entsprechend der Anwendung für die Mesoskalen γ bis β (2.5 km bis 250 km horizontale Erstreckung) werden die prognostischen und diagnostischen Größen einer zeitlichen und räumlichen Mittelung unterzogen. Lokale und instantane Abweichungen von diesen Mittelwerten bilden turbulente Größen. Die Mittelwerte ihrerseits werden in einen makroskaligen, zeitunabhängigen Grundzustand und eine zeitabhängige mesoskalige Abweichung zerlegt. Die mesoskalige Druckkomponente wiederum in einen hydrostatischen und dynamischen Anteil. Außerdem werden für die Skalen gültige Approximationen benutzt, um die Gleichungen mathematisch zu vereinfachen. Explizit werden folgende Approximationen verwendet: Anelastische Approximation, Boussinesq Approximation, Geostrophie und Hydrostasie für den makroskaligen Druckanteil, Vernachlässigung molekularer Flüsse, das Gasgemisch trockene Luft und der Wasserdampf verhalten sich wie ideale Gase, konstante Erdrotationsgeschwindigkeit,

Schwerebeschleunigung und extraterrestrische solare Strahlungsflussdichte, konstanter gebietsrepräsentativer Coriolisparameter, Wassertropfen bzw. Eiskristalle befinden sich immer im instantanen thermodynamischen Gleichgewicht mit ihrer Umgebung. Die Zerlegung der Modellvariablen in Mittelwert und turbulente Größe und die Mittelung der Gleichungen lässt zusätzliche turbulente Flussterme entstehen, die die Wirkung der subskaligen turbulenten Flüsse beschreibt. Mathematisch werden sie durch einen Schließungsansatz erster Ordnung bestimmt, d.h. die turbulenten Flüsse sind proportional zu den Gradienten der Hauptströmungsgrößen. Die Proportionalitätskonstanten werden als Diffusionskoeffizienten K bezeichnet und es wird vereinfachend angenommen, dass alle horizontalen und alle vertikalen Diffusionskoeffizienten jeweils für die Windkomponenten und für die skalaren Größen (Temperatur, spez. Feuchte, etc.) gleich sind. Für die 12 km, 4 km und 1 km horizontale Modellauflösung überwiegt die numerische Diffusion der turbulenten Diffusion, so dass für diese Auflösungen keine explizite Berechnung des horizontalen Diffusionskoeffizienten erfolgt. Das mit 1 km horizontalen Gitterpunktabstand aufgelöste Modellnest NRW stellt dabei die Anwendungsgrenze dieser Vereinfachung dar (Schlünzen et al., 2012). Die Bestimmung der vertikalen Diffusionskoeffizienten erfolgt für die bodennahe Prandtlschicht ($z \leq 10$ m) und die darüberliegende Ekman-schicht getrennt. Die Flüsse werden in 10 m Höhe einander angepasst.

Die Diffusionskoeffizienten der Prandtlschicht werden aus der Ähnlichkeitstheorie unter bestimmten Annahmen abgeleitet. Nach Tennekes (1982) lassen sie sich als Funktion der Wandschubspannungsgeschwindigkeit u_* , der Höhe z und einer Profilkfunktion Φ_m für die Windkomponenten und Φ_s für skalare Größen nach Dyer (1974) schreiben als:

$$K_{vert,m} = \frac{\kappa u_* z}{\Phi_m(z/L_M)} \quad (41)$$

$$K_{vert,s} = \frac{\kappa u_* z}{\Phi_s(z/L_M)} \quad (42)$$

In den obigen Gleichungen bezeichnet $\kappa = 0.4$ die Von Karman Konstante. Die Profilkfunktionen selbst sind Funktionen der Höhe z und der sog. Monin-Obukhov Länge L_M , die ein Maß für die atmosphärische Stabilität ist. Sowohl die Wandschubspannungsgeschwindigkeit u_* als auch die Skalenparameter für die potentielle Temperatur θ_* und für die spezifische Feuchte q_* , die ebenfalls Argumente der Monin-Obukhov Länge L_M sind, werden für jede Gitterzelle pro Landnutzungsklasse mit dem Blendhöhenverfahren nach einem Ansatz von Claussen (1991), Hermann (1994) und von Salzen et al. (1996) berechnet. Anschließend werden die Skalenparameter entsprechend den Flächenanteilen der einzelnen Landnutzungsklassen je Gitterzelle gemittelt. Dieses Verfahren wird als Flussmittelung bezeichnet.

An dieser Stelle wird darauf hingewiesen, dass bestimmte Formelsymbole je nach Kontext verschiedene Bedeutungen haben können. Im zweiten Kapitel bezeichnete θ den Zenitwinkel der Sonne, in diesem Kapitel wird mit θ sowohl der Zenitwinkel der Sonne als auch die potentielle Temperatur bezeichnet. Dass eine solche Doppelbelegung eines Formelzeichens vorkommt, folgt aus dem Versuch die typische Notation eines Teilbereiches der atmosphärischen Physik und Chemie möglichst so zu übernehmen, damit der Leser eine gewisse Vertrautheit mit der Notation hat. Da diese Arbeit sich mit sehr vielen Teildisziplinen beschäftigt, kann es zu Überschneidungen kommen. Es wird aber jeweils angeführt für welche physikalische Größe das Formelsymbol verwendet wird.

Für die Diffusionskoeffizienten der Ekmanschicht ($z \geq 10$ m) wird für stabile und neutrale Schichtungen ein Mischungswegansatz nach Herbert und Kramm (1985) verwendet und für instabile Schichtungen ein nicht-lokaler Countergradient-Ansatz nach Lüpkes und Schlünzen (1996). Bei dem Mischungswegansatz ergeben sich die vertikalen Diffusionskoeffizienten als Funktionen des Betrages des vertikalen Windgeschwindigkeitsgradienten $|\partial v / \partial z|$, der lokalen Richardsonzahl Ri und der Mischungsweglänge bei neutraler Schichtung l_n :

$$K_{vert,m} = \begin{cases} l_n^2 b \left| \frac{\partial v}{\partial z} \right| (1 - 5 Ri)^2 & \text{für } 0 \leq Ri \leq 0.15 \\ l_n^2 \left| \frac{\partial v}{\partial z} \right| (1 - 16 Ri)^{1/2} & \text{für } -2 \leq Ri \leq 0 \end{cases} \quad (43)$$

$$K_{vert,s} = \begin{cases} l_n^2 b \left| \frac{\partial v}{\partial z} \right| (1 - 5 Ri)^2 & \text{für } 0 \leq Ri \leq 0.15 \\ l_n^2 \left| \frac{\partial v}{\partial z} \right| (1 - 16 Ri)^{1/4} & \text{für } -2 \leq Ri \leq 0 \end{cases} \quad (44)$$

Der Ansatz (44) und die Grenzen für die lokale Richardsonzahl, wurden so gewählt, dass die turbulenten Flüsse für die unterste Modellschicht, d.h. der Übergang von der Prandtl- in die Ekmanschicht übereinstimmen. Die lokale Richardsonzahl wurde zusätzlich auf den Maximalwert von 0.15 limitiert, um Schwerewellen durch nichtlineare Welleninteraktion bei starker nächtlicher Bodenabkühlung herauszufiltern (Hoffmann, 2012). Da die turbulente Diffusion bei instabiler Schichtung wesentlich größer ist und es durch den obigen Mischungswegansatz zur Unterschätzung kommen kann, wird sie mit dem nicht-lokalen Countergradient-Ansatz nach Lüpkes und Schlünzen (1996) berechnet:

$$K_{vert,s} = \frac{\kappa u_* z_p}{\left(\Phi_s - \frac{\kappa z_p}{\Theta_*} \Gamma|_{z_p} \right)} \left(\frac{z_i - z}{z_i - z_p} \right)^2 \cdot c \frac{\kappa u_* z + w_f z_i (z/z_i)^{4/3}}{\kappa u_* z_p + w_f z_i (z/z_i)^{4/3}} \quad \text{für } z_i \geq z \geq z_p \quad (45)$$

$$K_{vert,m} = \left[\frac{\Phi_s|_{z_p}}{\Phi_m|_{z_p}} + 3 \frac{w_f \kappa u_* z_p}{\Phi_m|_{z_p} w'^2|_{z_p z_i}} \right] \cdot K_{vert,s} \quad (46)$$

In den obigen Gleichungen bezeichnet z die Höhe, z_p die Höhe der Prandtlschicht und z_i die Gesamthöhe der konvektiven Grenzschicht. Die Profilfunktion Φ_m und Φ_s sind beim Ansatz für die Prandtlschicht bereits eingeführt. Der Countergradientterm ist $\Gamma|_{z_p}$. Die Varianz der vertikalen turbulenten Geschwindigkeiten $\overline{w'w'}$, die konvektive Geschwindigkeitsskala w_f ergeben sich ihrerseits als Funktion von Höhe, Wandschubspannungsgeschwindigkeit, turbulenten Wärme und Feuchteflüsse.

Zwar können hochaufgelöste mesoskalige Modelle Wolken als Bereiche in denen Wolkenwasser existiert skalig vorhersagen, allerdings nicht die wolkenmikrophysikalischen Prozesse, die zur Entstehung und zum Abbau von Wolkenwasser führen. Diese subskaligen Prozesse bedürfen ähnlich den turbulenten Flüssen einer Parametrisierung (Schlünzen, 1996). Wolkenbildung und -auflösung wird in METRAS basierend auf dem Kessler-Schema (Kessler, 1969) parametrisiert. Dem Schema liegt die Idee zugrunde, das Wasser in der flüssigen Phase entweder als Wolkenwasser, d.h. Wassertropfen mit einem mittleren Radius von $r_c \sim 10$ μm , oder als Regenwasser, d.h. Wassertropfen mit einem mittleren Radius von $r_r \sim 100$ μm , vorliegt. Diese bimodale Verteilung wird bei einem Tropfenradius $r = 40$ μm getrennt. Die Größenverteilung des Regenwassers wird durch eine Marshall-Palmer Verteilung beschrieben. Das Kessler-Schema beschreibt die Physik des warmen Regens, d.h. Regentropfen entstehen

nur aus der Flüssigphase des Wassers. Die Physik des kalten Regens, d.h. Regentropfen bilden sich über die Eisphase, die auch als Bergeron-Findeisen-Prozess bekannt ist, wird ebenso wie Schnee- und Graupelbildung nicht betrachtet. Der Vorteil dieser einfachen Parametrisierung liegt darin, dass nur zwei zusätzliche prognostische Gleichungen für Wolken- und Regenwassergehalt gelöst werden müssen, die mit den Vorhersagegleichungen für die potentielle Temperatur und spezifische Feuchte gekoppelt sind. Komplexere Parametrisierungen, die z.B. explizit das Tropfenspektrum auflösen, einen Eisphasenanteil haben und Krümmungs- und Lösungseffekte auf den Wasserdampfdruck beachten, waren bei der feuchtthermodynamischen Erweiterung von METRAS aufgrund der benötigten Rechenzeit- und Speicherplatzeffizienz für hochaufgelöste mesoskaligen Anwendungen nicht zielführend (Köhler, 1990).

Zur Berechnung der Phasenumwandlungen wird die Methode der Sättigungsadjustierung (Asai, 1965) verwendet. Zunächst wird die Advektion und turbulente Diffusion für die spezifische Feuchte q_v , den spezifischen Wolkenwassergehalt q_c und die potentielle Temperatur θ berechnet und auf provisorischen Variablen ($\hat{q}_v, \hat{q}_c, \hat{\theta}$) gespeichert. Die Änderung durch die Phasenumwandlung erfolgt dann in einem weiteren Schritt ($\Delta q_v, \Delta q_c, \Delta \theta$) entsprechend den im Folgenden beschriebenen Prozessen, die das Kessler-Schema beinhaltet:

- (i) Kondensation von Wasserdampf zu Wolkenwassertropfen &
- (ii) Evaporation von Wolkenwasser zu Wasserdampf

$$\Delta q_v = \begin{cases} 0 & \text{für } \hat{q}_v < \hat{q}_{v,sat}(\hat{\theta}) \text{ und } \hat{q}_c = 0 \\ \min \left\{ -\frac{1}{\beta} (\hat{q}_v - \hat{q}_{v,sat}(\hat{\theta})), \hat{q}_c \right\} & \text{für } \hat{q}_v \geq \hat{q}_{v,sat}(\hat{\theta}) \end{cases} \quad (47)$$

$$\Delta q_c = -\Delta q_v \quad (48)$$

$$\Delta \theta = -\frac{l_{21} \Delta q_v}{c_p \Pi_0} \quad (49)$$

In den obigen Gleichungen ist $q_{v,sat}$ der Sättigungsdampfdruck bei der Temperatur θ , l_{21} die spezifische Verdampfungswärme, Π_0 die Exnerfunktion und c_p die spezifische Wärmekapazität von Wasserdampf bei konstantem Druck. Die Funktion β ihrerseits hängt ab vom Sättigungsdampfdruck $q_{v,sat}$, der potentiellen Temperatur θ und der Exnerfunktion Π_0 und wurde aus der Tetens'schen Formel abgeleitet. Aus Gleichung (47) und durch Vernachlässigung der Kondensation von Wasserdampf zu Regenwasser folgt, dass erst bei Erreichen des Sättigungsdampfdrucks Wolken entstehen. Es wird weiterhin angenommen, dass in der Wolke Übersättigung herrscht.

- (iii) Autokonversion von Wolkenwasser zu Regenwasser durch Koagulation von Wolkentropfen. Es wird angenommen, dass das Wolkentropfenspektrum erst ab einem bestimmten Wolkenwassergehalt Tropfen solcher Größe enthält, so dass Kollisionswachstum möglich ist. Dieser kritische Wolkenwassergehalt sei $q_{c,crit} = 1.0 \text{ g kg}^{-1}$. Für größere Wolkenwassergehalte nimmt die Autokonversionsrate linear zu.

Mit der Zeitkonstante k , das reziproken Autokonversionsintervall, von 0.001 s ergibt sich dann die Autokonversionsrate zu:

$$\left. \frac{\partial q_r}{\partial t} \right|_{Au} = \begin{cases} k (q_c - q_{c,crit}) & \text{für } q_c \geq q_{c,crit} \\ 0 & \text{für } q_c < q_{c,crit} \end{cases} \quad (50)$$

$$\Delta q_c = -\Delta q_r \quad (51)$$

- (iv) Akkreszenz von Wolkenwasser zu Regenwasser durch Koaleszenz von Wolkentropfen. Die Wahrscheinlichkeit, dass Regentropfen Wolkentropfen einfangen und sich einverleiben wird durch die Einsammeleffizienz E beschrieben, die in der Regel von den Radien der Regentropfen bzw. Wolkentropfen und den Fallgeschwindigkeiten der Regentropfen abhängt. Nach Doms und Herbert (1985) kann für den Prozess des warmen Regens eine konstante Einsammeleffizienz von $E = 1$ angenommen werden. Dann ergibt sich eine Akkreszenzrate von:

$$\left. \frac{\partial q_r}{\partial t} \right|_{Ac} = \sqrt{\frac{\rho_s}{\rho_0}} \cdot 934.63 \cdot q_c \cdot (10^{-3} \cdot \rho_0 \cdot q_r)^{0.875} \quad (52)$$

$$\Delta q_c = -\Delta q_r \quad (53)$$

Der Vorfaktor $(\rho_s / \rho_0)^{1/2}$ mit der Referenzdichte $\rho_s = 1.29 \text{ kg m}^{-3}$ stellt dabei sicher, dass Gleichung (52) auch bei tiefer Konvektion anwendbar ist.

- (v) Sedimentation von Regenwasser ist abhängig von der Fallgeschwindigkeit der Regentropfen v_{tr} und des spezifischen Regenwassergehaltes q_r . Mit der angenommenen Marshall-Palmer Größenverteilung der Regentropfen ergibt sich die Fallgeschwindigkeit zu:

$$v_{tr} = \sqrt{\frac{\rho_s}{\rho_0}} \cdot 29.13 \cdot (10^{-3} \cdot \rho_0 \cdot \hat{q}_r)^{0.125} \quad (54)$$

Daraus ergibt sich dann die Sedimentationsrate für Regentropfen von

$$\Delta q_r = \frac{\Delta t}{\rho_0} \cdot \frac{\partial}{\partial z} (v_{tr} \cdot \rho_0 \cdot \hat{q}_r) \quad (55)$$

- (vi) Evaporation von Regentropfen: Fallen Regentropfen durch eine Luftschicht unterhalb einer Wolke, die nicht bezüglich der spezifischen Feuchte gesättigt ist, dann können diese verdunsten. Die Evaporationsrate ist bei Vernachlässigung von Krümmungs- und Lösungseffekten eine Funktion der Untersättigung S , der Regentropfenverteilung A_t und der Fallgeschwindigkeit, die hier über einen Ventilationsfaktor F_v ausgedrückt wird. Für die Evaporationsrate ergibt sich dann:

$$\Delta q_r = -\max \left\{ \hat{q}_r \frac{10^3 \cdot \Delta t}{\rho_0} \cdot A_t \cdot \sqrt{10^{-3} \rho_0 \hat{q}_r} \cdot F_v \cdot S \right\} \quad (56)$$

$$\Delta q_v = -\Delta q_r \quad (57)$$

Wobei die Funktionsargumente A_t und F_v wie folgt berechnet werden:

$$A_t = \frac{2.623 \cdot 10^{-3} \cdot (10^{-3} \cdot \rho_0 \cdot \hat{q}_{v,sat}(\hat{\theta}))}{1 + 1.282 \cdot 10^{10} \cdot (10^{-3} \cdot \rho_0 \cdot \hat{q}_{v,sat}(\hat{\theta})) \cdot \hat{r}^{-2}} \quad (58)$$

$$F_v = 0.78 + 80.73 \cdot (10^{-3} \cdot \rho_0 \cdot \hat{q}_r)^{0.225} \quad (59)$$

und die Untersättigung S ergibt sich aus:

$$S = \frac{\hat{q}_{v,sat}(\theta) - \hat{q}_v}{\hat{q}_{v,sat}(\theta)} \cdot 100 \quad (60)$$

Die für den Phasenübergang benötigte Energie führt zu einer Änderung in der potentiellen Temperatur gemäß:

$$\Delta\theta = -\frac{l_{21}\Delta\hat{q}_r}{c_p\Pi_0} \quad (61)$$

Die Abbildung 6 fasst die beinhalteten wolkenmikrophysikalischen Prozesse zusammen. Zusätzliches Wachstum der Regentropfen durch weitere Kondensation von Wasserdampf an ihrer Oberfläche bzw. Reduzierung des Wolkenflüssigwasserghaltes durch Sedimentation an Landoberflächen bei Staubewölkung und Nebel wird im Kessler-Schema vernachlässigt. Eine bekannte Schwäche dieses einfachen Ansatzes ist, dass bei beginnendem Regen, die Niederschlagsbildung durch Autokonversion und Akkreszenz überschätzt wird, da die kleinen Tropfen aufgrund der angenommenen Marshall-Palmer Verteilung wie große Tropfen behandelt werden (Köhler, 1990). Dieser Fehler hat aber in Simulation, die ja längere Zeiträume betrachten, insgesamt keinen wesentlichen Einfluss (Hofmann, 2009; Köhler, 1990).

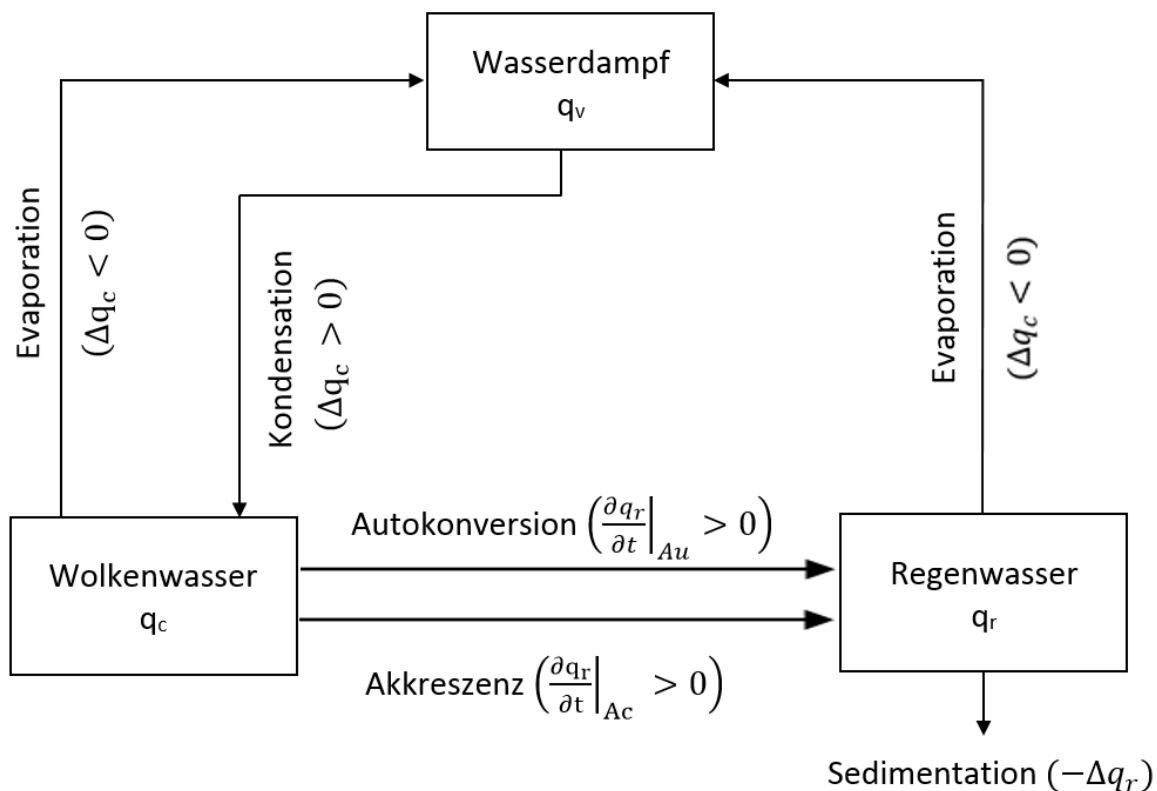


Abbildung 6: Kessler-Schema. Wasser kann in drei Reservoirs vorliegen: als Wasserdampf, als Wolkenwasser bzw. Regenwasser, diese sind durch Rechtecke gekennzeichnet. Die Pfeile zeigen die Umwandlungen zwischen den Reservoirs bezüglich der verschiedenen mikrophysikalischen Prozesse an, nach Köhler (1990).

Da das in METRAS verwendete Vorhersagegleichungssystem nicht analytisch lösbar ist, erfolgt die Lösung numerisch. Dazu werden die Modellgleichungen zeitlich und räumlich diskretisiert. Die räumliche Diskretisierung erfolgt auf einem Arakawa-C-Gitter, bei dem die Gitterpunkte für die drei Windkomponenten jeweils eine halbe Gitterweite gegenüber den skalaren Gitterpunkten versetzt sind. Bei der zeitlichen Diskretisierung werden die prognostischen Modellvariablen für einen bestimmten Zeitschritt aus ihren alten Werten plus einer mit dem Zeitschrittwert multiplizierten Tendenz vorwärts in der Zeit integriert. Der Zeitschritt muss dabei mehreren Anforderungen genügen u.a. dem Courant-Friedrich-Lewy Kriterium für numerische Stabilität. In METRAS wird er in gewissen Intervallen den Anforderungen entsprechend neu berechnet und weist dann Werte zwischen 1 s und 60 s auf. Die Advektion für die Windkomponenten in den Vorhersagegleichungen wird durch ein Schema zentraler Differenzen 2. Ordnung berechnet, die Advektion der Vorhersagegleichungen skalarer Größen durch ein Upstream-Verfahren. Für die vertikale Diffusion werden in Abhängigkeit vom Zeitschritt entweder ein explizites Adam-Bashforth-Verfahren oder ein implizites Crank-Nicholsen-Verfahren benutzt. Die Windkomponenten werden in zwei Schritten berechnet. Zunächst werden Änderungen aufgrund von Advektion, Diffusion, Auftriebskraft, p_1 -Druckgradientkraft und Corioliskraft berechnet und daraus ein temporäres neues Geschwindigkeitsfeld. Dieses Geschwindigkeitsfeld wird durch die Tendenz der p_2 -Druckgradientkraft so modifiziert, dass das finale Feld der anelastischen Kontinuitätsgleichung genügt. Somit dient die anelastische Kontinuitätsgleichung auch als determinierende Differentialgleichung für den mesoskaligen dynamischen Druckanteil p_2 . Numerisch wird sie über das BiCGStab (BiConjugate Gradient Stabilized) Schema gelöst (van der Vorst, 1992). Durch nichtlineare Wechselwirkungen der benutzten numerischen Verfahren können artifizielle Wellen der Wellenlänge $2 \times \Delta x$ in den Ergebnisfeldern für die Windkomponenten und skalaren Größen entstehen. Deshalb werden die Felder gefiltert. Für die im Rahmen dieser Arbeit gemachten Simulationen würde ein 3-Punkt Filter verwendet, da es bei Anwendung der sonst empfohlenen 7-Punkt Filters in den beiden größeren Modellnestern zu Lösungsfehlern kam. Randwerte unterliegen keinen Filterungen. Auf sie wird im Abschnitt 3.1.3 zusammen mit der Nestung eingegangen.

3.1.2 Strahlungsparametrisierung und notwendige Erweiterungen

In METRAS gibt es zwei verschiedene Strahlungsparametrisierungen. Befindet sich im gesamten Modellgebiet kein Wolken- und/oder Regenwasser, wird die Oberflächentemperatur durch eine Bilanzgleichung berechnet in der die solaren und terrestrischen Strahlungsflussdichten über einfache integrale Ansätze bestimmt werden. Ist hingegen Wolken- bzw. Regenwasser im Modellgebiet vorhanden, dann wird der Beitrag der Nettostrahlungsbilanz zur Temperaturänderung explizit durch ein Zwei-Strom-Verfahren berechnet. Diese erlaubt auch eine in der vertikalen Dimension aufgelöste Strahlungsflussberechnung und beschränkt sich nicht darauf, den Einfluss der Atmosphäre auf die Strahlung durch einen vertikal integrierten Wert zu erfassen. Dadurch bietet sie die Möglichkeit für die Berechnung des aktinischen Flusses und den Einfluss des Wolkeneffektes innerhalb des Meteorologiemodells METRAS.

Strahlungsparametrisierung unbewölkter Himmel

Aus der Energiebilanzgleichung für die Erdoberfläche lässt sich mit der Force-Restore Methode nach Deardorff (1978), bei der angenommen wird, dass die Atmosphäre zeitliche Änderungen der Bodenoberflächentemperatur T_s antreibt (force), diese Änderungen aber durch die Wärmeleitfähigkeit hinsichtlich einer Temperatur tieferer Bodenschichten T_{deep} gedämpft werden (restore), eine prognostische Gleichung für T_s entwickeln:

$$\frac{\partial T_s}{\partial t} = \frac{2\sqrt{\pi}k_s}{\kappa_s h_{deep}} \left(S_{net} + L_{net} + Q_{sen} + Q_{lat} - \sqrt{\pi}\kappa_s \frac{T_s - T_{deep}}{h_{deep}} \right) \quad (62)$$

Eine Änderung der Bodenoberflächentemperatur T_s erfolgt nach (62) über die nicht ausgeglichenen Nettostrahlungsbilanzen am Boden für die solare Strahlung S_{net} und für die terrestrische Strahlung L_{net} , aufgrund turbulenter Wärme- und Feuchteflüsse (Q_{sen} und Q_{lat}) und aufgrund des Bodenwärmestroms (letzter Term). Dieser wirkt so, dass er T_s wieder an T_{deep} anzugleichen versucht. Die thermischen Eigenschaften des Bodens werden durch seine Temperaturleitfähigkeit k_s , seine Wärmeleitfähigkeit κ_s und die Eindringtiefe der täglichen Temperaturwelle h_{deep} beschrieben. Die turbulenten Wärme- und Feuchteflüsse lassen sich aus den Skalenparametern der Prandtlschicht u_* , θ_* und q_* bestimmen (Schlünzen et al., 2012). Für die solare Nettostrahlungsbilanz ist der Zenitwinkel θ der Sonne und die Bodenalbedo a entscheidend. In METRAS wird diese aus dem folgendem einfachen Ansatz berechnet:

$$S_{net} = \sum_{j=0}^9 f_j S_{net,j} = \sum_{j=0}^9 f_j \left\{ (1 - a(j)) \cdot Tr \cdot \cos\theta_{cor} E_{toa} \right\} \quad (63)$$

Die am Oberrand der Atmosphäre (top of the atmosphere ((toa)) eintreffende solare Strahlflussdichte wird durch die Solarkonstante $E_{toa} = 1370 \text{ W m}^{-2}$ angegeben. An dieser Stelle sei vermerkt, dass es sich dabei nicht um eine richtige physikalische Konstante handelt, sondern eine Größe, die wegen des Sonnenaktivitätszyklus und der variablen Erde-Sonne Entfernung leichten Änderungen unterworfen ist. Auch liefern verschiedene Messverfahren (satellitengebundene vs. bodengebundene) verschiedene Messwerte (Liou, 2002). Deshalb sind in der Literatur verschiedene Werte zu finden. Der Zenitwinkel der Sonne lässt sich gemäß Gleichung (24) berechnen. Der Aufpunkt des Modellgebietes bestimmt die geographische Breite Φ . Die Deklination δ der Sonne wird über eine trigonometrische Reihenentwicklung nach Pielke (1984) als Funktion des julianischen Tages d_0 bestimmt:

$$\begin{aligned} \delta = & 0.006918 - 0.399912 \cos(d_0) + 0.070257 \sin(d_0) - 0.006758 \cos(2d_0) \\ & + 0.000907 \sin(2d_0) - 0.002697 \cos(3d_0) + 0.001480 \sin(3d_0) \end{aligned} \quad (64)$$

Der Stundenwinkel ω_{hour} ergibt sich aus:

$$\omega_{hour} = 180^\circ - t_{sec} \cdot \frac{15^\circ}{3600} \quad (65)$$

Dabei ist t_{sec} die Zeit in Sekunden nach Mitternacht des betreffenden julianischen Tages. Bei der Berechnung des Zenitwinkels θ_{cor} , werden Abschattungseffekte durch die Orographie oder aufgrund einer möglichen (hier aber nicht verwendeten) Rotation des Koordinatensystems mit berücksichtigt. Die Extinktion der solaren Strahlung durch Absorption und Rayleigh-Streuung wird durch einen Transmissionsfaktor Tr beschrieben, der nach Schlünzen et al.

(2012) mit Bezug auf Golchert (1981) für Norddeutschland mit $Tr = 0.75$ approximiert werden kann. Die Bodenalbedo $a(j)$ nimmt für verschiedene Landnutzungsklassen, die anteilig f_j eine Gitterzelle belegen, verschiedene Werte an (siehe auch Abschnitt 3.3.4). Diese liegen zwischen 0.10 für einen Nadelwald und 0.20 für Sand, gemischte Landnutzung, Weiden und Büsche. Die Albedo von Wasser ist eine Funktion des Zenitwinkels der Sonne und kann einen Bereich von 0.03 bis 0.99 umfassen.

Die Berechnung der terrestrischen Nettostrahlungsbilanz erfolgt nach einer Ansatzidee wie sie in de Jong (1973) basierend auf dem Stefan-Boltzmann Gesetz vorgestellt wird:

$$L_{net} = \sum_{j=0}^9 f_i L_{net,j} = \sum_{j=0}^9 f_j \varepsilon \sigma_{SBK} (\gamma \cdot T_a^4 + [T_s^4 - T_a^4]) \quad (66)$$

Die langwellige Emission des Bodens ist nach dem Stefan-Boltzmann Gesetz das Produkt aus Stefan-Boltzmann-Konstante $\sigma_{SBK} = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2}$ und der vierten Potenz der Realtemperatur, die hier nach de Jong gleich der Summe der Temperatur der untersten Luftschicht T_a und einem Korrekturterm, der die Differenz zur Bodenoberflächentemperatur T_s berücksichtigt. Da die Erdoberfläche kein perfekter Schwarzkörper ist, wird eine mittlere Emissivität von $\varepsilon = 0.95$ berücksichtigt. Befindet sich über der Erdoberfläche eine Wasserdampfschicht, so emittiert diese auch langwellige Strahlung Richtung Erdboden und reduziert somit die effektive Ausstrahlung. Um diesen Effekt zu berücksichtigen wird der Gegenstrahlungskoeffizient γ eingeführt. Nach Geiger et al. (1995) hat Ångström eine Parameterformel hierfür entwickelt und im Modell werden die Parameterwerte benutzt wie sie Bolz und Falckenberg aus Messungen bestimmt haben:

$$\gamma = 0.18 + 0.25 \cdot 10^{-0.126 e} \quad (67)$$

Der Wasserdampfgehalt wird hier über seinem Dampfdruck e angegeben.

Strahlungsparametrisierung bewölkter Himmel

Die in der vertikalen Dimension aufgelöste Strahlungsflussberechnung ist für den solaren und den terrestrischen Spektralbereich verschieden parametrisiert. Zuerst werden die Eigenschaften der für das terrestrische Spektrum verwendeten Parametrisierung vorgestellt und anschließend der solare Strahlungsansatz sowie der Ansatz für die Berechnung der aktinischen Flüsse.

a) Langwellige Strahlungsflüsse

Jede Modellschicht emittiert Wärmestrahlung gemäß ihrer Temperatur. Die Modellschichten der Atmosphäre absorbieren wiederum Wärmestrahlung, wenn sie Wasserdampf bzw. Flüssigwasser beinhalten. Bakan (1994) leitet durch eine Zweistromapproximation aus der Strahlungsübertragungsgleichung für den langwelligen Spektralbereich Formeln für die nach oben und unten austretenden Strahlungsflussdichten ab. Da die Temperatur und folglich auch die Planckfunktion auf den skalaren Gitterpunkten definiert ist und da diese wiederum die Divergenzen der Strahlungsflussdichten benötigen, werden die nach oben und unten austretenden Strahlungsflussdichten bezüglich Hilfsschichten berechnet, die sich in der Mitte des Abstandes zweier skalarer Gitterpunkte befinden. An der oberen Hilfsschichtgrenze tritt der nach unten gerichtete Strahlungsfluss $L_{\downarrow}(jk+1)$ ein und der nach oben gerichtete Strahlungsfluss $L_{\uparrow}(jk)$ aus und an der unteren Hilfsschicht tritt entsprechend $L_{\downarrow}(jk)$ nach unten aus und $L_{\uparrow}(jk-1)$ nach oben ein. Die Planckfunktionen B^+ der oberen bzw. B^- der unteren Hilfsschicht

ergeben sich als Mittelwert der Planckfunktionen auf den skalaren Gitterpunkten:

$B^+ = 1/2(B(jk) + B(jk+1))$ und $B^- = 1/2(B(jk-1) + B(jk))$. Sei Δz die Schichtdicke der skalaren Gitterzelle, dann ergeben sich die vertikalen Gradienten der Planckfunktion mit $\Delta B/\Delta z = ((B(jk+1) - B(jk))/1/2(\Delta z(jk+1) + \Delta z(jk)))$ und $\Delta B^-/\Delta z = ((B(jk) - B(jk-1))/1/2(\Delta z(jk) + \Delta z(jk-1)))$. Die halbe Schichtdicke sei mit Δz^* bezeichnet. Um die Wellenlängenabhängigkeit der Emission und vor allem der Absorption durch Wasserdampf und Flüssigwasser zu erfassen, werden die Planckfunktionen und die Absorptionskoeffizienten für verschiedene Abschnitte i im terrestrischen Spektrum als konstant angenommen und bestimmt. Die beiden Volumenabsorptionskoeffizienten werden für jede Modellschicht jk berechnet, addiert, mit einem Wegverlängerungsfaktor multipliziert und als Gesamtvolumenabsorptionskoeffizient σ dargestellt. Damit ergibt sich die Gleichung für die nach oben gerichtete Strahlungsflussdichte an der oberen Hilfsschicht:

$$L_i \uparrow (jk) = L_i \uparrow (jk - 1)e^{-\sigma_i \Delta z} + B_i^+ - B_i^- e^{-\sigma_i \Delta z} - \frac{(1 - e^{-\sigma_i \Delta z^*})}{\sigma_i} \left(\frac{\Delta B_i}{\Delta z} - \frac{\Delta B_i}{\Delta z} e^{-\sigma_i \Delta z^*} \right) \quad (68)$$

Der an der unteren Hilfsschicht nach unten gerichtete Strahlungsfluss folgt aus:

$$L_i \downarrow (jk) = L_i \downarrow (jk + 1)e^{-\sigma_i \Delta z} + B_i^- - B_i^+ e^{-\sigma_i \Delta z} - \frac{(1 - e^{-\sigma_i \Delta z^*})}{\sigma_i} \left(\frac{\Delta B_i^-}{\Delta z} + \frac{\Delta B_i}{\Delta z} e^{-\sigma_i \Delta z^*} \right) \quad (69)$$

Die Parametrisierung verwendet momentan sechs Spektralbereiche für Wasserdampf und Flüssigwasser ($i=1$ bis 8), davon repräsentiert einer ($i=8$) das atmosphärische Fenster, das sich zwischen $8.33 \mu\text{m}$ und $11.11 \mu\text{m}$ befindet. Für die Emission von Wärmestrahlung gibt es noch zwei weitere für Wasserdampf und eine weitere für Kohlendioxid. Im atmosphärischen Fenster wird die Kontinuumsabsorption durch Wasserdampf berücksichtigt. Sie wird nach Bakan (1994) beziehungsweise auf persönliche Kommunikation mit Hollweg (1989) wie folgt berechnet:

$$\sigma_{v,i=8} = 1.38 \cdot \rho \cdot q_v^2 \cdot \left(\frac{p}{p_{sfc}} \right) \cdot e^{\left(\frac{1800}{T} - 6.08 \right)} \quad (70)$$

Das Verhältnis von Druck p in der Modellschicht jk zum Bodendruck p_{sfc} soll die Druckabhängigkeit der Absorption berücksichtigen. In allen sechs Spektralbereichen des Wasserdampfes soll auch eine einheitliche Absorption durch Flüssigwasser, als Summe von Wolken- und Regenwasser, erfolgen. Der dazugehörige Volumenabsorptionskoeffizient lässt sich nach Bakan (1994) beziehungsweise auf Buikov and Khvorost'yanov (1977) ermitteln aus:

$$\sigma_{c+r} = 50\rho(q_c + q_r) \quad (71)$$

Die Wasserdampfabsorption ist außerhalb des atmosphärischen Fensters stark wellenlängenabhängig (Rodgers und Walshaw, 1966). Um ihre Parametrisierung zu vereinfachen wird die dazugehörige Transmissionsfunktion durch eine Summe von Exponentialtermen dargestellt, die aus einem Wichtungsfaktor f_i und im Exponenten aus einem Massenabsorptionskoeffizient β_i und der Absorbermasse m bestehen. Mit der Bedingung, dass die Ableitung der Transmissionsfunktion nach der Absorbermasse minimal quadratische Abweichungen zeigt, und zusätzlichen Bedingungen, die ein korrektes Funktionsverhalten bei kleinen Absorbermassen berücksichtigen, können Wichtungsfaktor f_i und Massenabsorptionskoeffizient β_i bestimmt werden (Bakan, 1994) (s. Tabelle 7). Der Summand mit dem Index $i=8$ wird wegen seines gerin-

gen Gewichtes und niedrigen Absorptionskoeffizienten in der Parametrisierung vernachlässigt. In Bakan (1994) wird keine explizite Zuordnung der Wichtungsfaktoren bzw. Massenabsorptionskoeffizienten zu Wellenlängenintervallen angegeben. Allerdings wird Bezug genommen auf die in Rodgers und Walshaw (1966) beschriebenen Bandenmodelle für Wasserdampf zwischen 4.5 μm bis 8.3 μm und 11.1 μm bis 250 μm .

Tabelle 7: Wichtungsfaktoren f_i und Massenabsorptionskoeffizienten β_i für die in einer Exponentialreihe entwickelte Wasserdampfabsorption (nach Bakan, 1994)

i	f_i	β_i [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]
1	0.0137	4.2850
2	0.0319	0.6053
3	0.0994	0.0855
4	0.1512	0.01208
5	0.1655	0.001706
6	0.0922	0.0002410
7	0.4456	0.00003404
8	0.0005	0,000004808

Für die Wasserdampfabsorption werden nur die Spektralbereiche drei bis sieben und das atmosphärische Fenster berücksichtigt, während für die Ausstrahlung alle sieben Spektralbereiche und das atmosphärische Fenster berücksichtigt werden.

$$\sigma_{v,i} = \rho \cdot q_v \cdot \frac{p}{p_{sfc}} \cdot \beta_i \quad \text{mit } i = 3 \text{ bis } 7 \quad (72)$$

Der in den Gleichungen (68) und (69) verwendete Gesamtvolumenabsorptionskoeffizient σ_i ergibt sich je Spektralbereich aus der Summe der Absorptionskoeffizienten von Wasserdampf und Flüssigwasser sowie eines Wegverlängerungsfaktors, der nach Bakan (1994) beziehend auf Elsasser (1942) mit 1.66 angegeben wird und die höhere Absorption durch nicht-flächennormalen Absorberdurchgang beschreibt:

$$\sigma_i = 1.66 \cdot (\sigma_{v,i} + \sigma_{c+r}) \quad (73)$$

Die Planckfunktionen für die Spektralbereiche eins bis sieben aus Tabelle 7 ergeben sich zu:

$$B_i(jk) = f_i \cdot \sigma_{SBK} \cdot T^4(jk) - B_8(jk) - B_9(jk) \quad (74)$$

Die Planckfunktionen für das atmosphärische Fenster lautet nach Bakan (1994):

$$B_8(jk) = \pi \cdot (88.75 - 0.9706 \cdot T(jk)) \cdot \{1 - 0.002851 \cdot T(jk)\} \quad (75)$$

Da eine detaillierte Berechnung der CO_2 -Absorption für den gedachten Einsatz der Parametrisierung zu komplex wäre, sie aber im Spektralbereich von 13 μm bis 18 μm derartig gegenüber der H_2O -Absorption dominant ist, muss sie berücksichtigt werden. In der Parametrisie-

nung wird dazu der Spektralabschnitt 9 zwischen 13.5 μm und 17.0 μm eingeführt, in der angenommen wird das Kohlendioxid wie ein Schwarzkörper strahlt, wobei keine Absorption und keine Divergenz auftreten soll.

Dann lässt sich die Planckfunktionen für diesen Spektralbereich angeben mit (Bakan, 1994):

$$B_9(jk) = \pi \cdot (10.63 - 0.1679 \cdot T(jk)) \cdot \{1 - 0.004025 \cdot T(jk)\} \quad (76)$$

Insgesamt ergeben sich damit die Strahlungsflussdichten zu

$$L \uparrow (jk) = \sum_{i=3}^8 L_i \uparrow (jk) + B_1^+ + B_2^+ + B_9(jk) \quad (77)$$

$$L \downarrow (jk) = \sum_{i=3}^8 L_i \downarrow (jk) + B_1^- + B_2^- + B_9(jk - 1) \quad (78)$$

Die Strahlungsflussdichte am Modelloberrand $L \downarrow (nx3p1)$ ergibt sich als Summe der Planckfunktionen B_i für die Temperatur $T(nx3p1)$. Am Modellunterrand $L \uparrow (0)$ entsprechend Gleichung (68), wobei als Argument für die Planckfunktionen hier die Bodenoberflächentemperatur T_s verwendet wird. Aus der Divergenz der terrestrischen Strahlungsflussdichte für die Modellschicht jk ergibt sich dann die Änderung in der potentiellen Temperatur $\Delta\theta|_{LW}$ in dieser Schicht zu:

$$\Delta\theta|_{LW}(jk) = \frac{L \downarrow (jk) - L \downarrow (jk+1) + L \uparrow (jk) - L \uparrow (jk-1)}{c_p \cdot \rho \cdot \Delta z} \quad (79)$$

b) kurzweilige Strahlungsflüsse

Die Strahlungsflussberechnung für die solare Strahlung wird getrennt für zwei verschiedene Spektralbereiche durchgeführt. Nach Stephens (1978) wird das ultraviolette und sichtbare Spektrum (0.3 – 0.75 μm), in dem Wolkenwasser nur streut aber nicht absorbiert, getrennt von dem nahen Infrarotbereich (0.75 – 4.0 μm) in dem es auch zur Absorption durch Flüssigwasser kommt. Auch für die beiden solaren Spektralbereiche wird ein Zwei-Strom-Verfahren benutzt mit einer nach unten gerichteten Strahlungsflussdichte $S \downarrow$ und einer nach oben gerichteten $S \uparrow$. Für die Strahlungsflussberechnung wurde folgendes Modell zur Vereinfachung der komplexen Strahlungsvorgänge in der Atmosphäre erdacht (Bakan, 1994): Für einen gegebenen julianischen Tag und eine Tageszeit und entsprechend der geographischen Breite Φ der jeweiligen atmosphärischen Luftsäule, fällt die extraterrestrische Strahlungsflussdichte der Sonne, die durch die Solarkonstante ausgedrückt wird, unter einem bestimmten Zenitwinkel θ am Oberrand der atmosphärischen Luftsäule ein. Diese direkte Sonnenstrahlung wird durch Absorption und Streuung modifiziert. Während die UV- und sichtbare Strahlung durch Absorption von Ozon, Rayleighstreuung, und Wolkenstreuung modifiziert wird, findet im nahen Infrarot vor allem Absorption durch Wasserdampf und Wolkenwasser statt, sowie Streuung durch Wolken. Streuung und Absorption durch Aerosole werden gegenwärtig nicht berücksichtigt. Dies liegt zu einem Teil daran, dass eine solche Parametrisierung Information über die Aerosolverteilung und Zusammensetzung benötigt, die zur simulierten Episode passen und verfügbar sein müssen und zum anderen aus der Entwicklungsgeschichte des Modells. So stammt die Parametrisierung aus den späten 1980ziger Jahren (Köhler, 1990) in der sowohl der Kenntnisstand zu Strahlungseigenschaften der Aerosole als auch die Rechen- und Speicherressourcen limitiert waren. Über einen geeigneten Ansatz für eine Transmissionsfunktion,

kann die hier vorgestellte Parametrisierung erweitert werden. An der Erdoberfläche findet entsprechend der Bodenbedo der Gitterzelle eine Reflexion der direkten Sonnenstrahlung statt. Diese verstärkt die nach oben gerichtete diffuse Strahlung, wird aber ebenfalls durch die beschriebenen Absorptions- und Streuvorgänge modifiziert. Dabei kommt es zu Mehrfachstreuungen nach oben und unten. Der Ansatz wird im Folgenden mathematisch beschrieben. Der am Oberrand der Atmosphäre eindringende solare Strahlungsfluss wird durch die Solarkonstante beschrieben. Für die Parametrisierung wird die Solarkonstante mit 1370 W m^{-2} angesetzt. Diese wird wegen der vorgenommenen Einteilung des solaren Spektrums entsprechend ihres energetischen Anteils zum Gesamtspektrum aufgeteilt: $E_{toa,1} = 707 \text{ W m}^{-2}$ für das ultraviolette und sichtbare Spektrum ($0.3 - 0.75 \mu\text{m}$) und $E_{toa,2} = 660 \text{ W m}^{-2}$ für den nahen Infrarotbereich. Für jede Atmosphärensäule im Modellgebiet wird zuerst die Transmission der direkten Sonnenstrahlung zur Erdoberfläche hin berechnet. Nach Somieski et al. (1988) kann die Strahlungsflussdichte der direkten (dort der Global-) Strahlung in der Modellschicht jk geschrieben werden als Produkt aus den einzelnen Transmissionsfunktionen Tr_j , des Kosinus des Zenitwinkels $\mu = \cos \theta$ und der spektralen Solarkonstante $E_{toa,i}$:

$$E_{dir,i}(jk) = \underbrace{Tr_{E,i}(jk) \cdot Tr_{V,i}(jk) \cdot Tr_{L,i}(jk) \cdot Tr_{A,i}(jk)}_{Tr_{v,i}^{toa}(jk)} \cdot \mu \cdot E_{toa,i} \quad (80)$$

Die Extinktion durch Absorption solarer Strahlung durch Gase wie Ozon und molekularem Sauerstoff in hohen Atmosphärenschichten und durch die Streuung von solarer Strahlung an Luftmolekülen (Rayleighstreuung) wird nach einem Ansatz von Atwater und Brown (1974) bestimmt. Da diese Prozesse weitgehend im UV- und sichtbaren Spektralbereich stattfinden, die empirische Funktion von Atwater und Brown sich aber auf das gesamte solare Spektrum bezieht, muss sie zur Verwendung entsprechend gewichtet werden (s. Anhang 8.4) und ergibt sich final zu:

$$Tr_{E,1}(jk) = 1.041 - 0.16 \left(\sqrt{\frac{0.962(p(jk) \cdot p_{sfc}^{-1}) + 0.051}{\mu}} \right) \quad (81)$$

Da die Absorption durch Ozon und Sauerstoff im nahen Infrarot gegenüber Wasserdampf, Kohlenstoffdioxid und anderen Absorbern sehr gering ausfällt und die Rayleighstreuung mit λ^{-4} abnimmt, wird diese Transmissionsfunktion für den Infrarotbereich zu eins gesetzt ($Tr_{E,2} = 1$), d.h. es soll keine Extinktion stattfinden. Umgekehrt verhält es sich mit der Absorption durch Wasserdampf. Vernachlässigt man die schwache Absorptionsbande bei $0.72 \mu\text{m}$, so absorbiert dieser ausschließlich im nahen Infrarot, so dass $Tr_{V,1} = 1$. Aus den vielen möglichen empirischen Ansätzen zur Wasserdampfabsorption wurde der in Somieski et al. (1988) beschriebene verwendet. Wieder muss dieser für die Verwendung in nur einem Spektralanteil entsprechend gewichtet werden:

$$Tr_{V,2}(jk) = 1.0 - 0.193 \left(\frac{W_v(jk)}{\mu} \right)^{0.37} \quad (82)$$

Die Menge des Wasserdampfes wird über die durchstrahlte Wasserdampfsäule W_v von der Modellobergrenze bis zur Modellschicht jk in g cm^{-2} angegeben:

$$W_v(jk) = \sum_{jk}^{n \times 3} W_v(jk + 1) + 0.1 \cdot \rho \cdot q_v \cdot \Delta z \quad (83)$$

Sowohl die reine Streuung im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich als auch die Streuung und Absorption im nahen Infrarotbereich durch Flüssigwasser wird nach Stephens (1978) berechnet. Diese Parametrisierung übernimmt die Ansätze für nicht-absorbierende und absorbierende Materie von Coakley und Chylek (1975) zur Beschreibung der Reflexion Re , Transmission Tr und Absorption Ab . Für den ersten Spektralabschnitt ergibt sich folgende Transmissionsfunktion zu:

$$Tr_{L,1} = 1 - Re_1(\mu) = \frac{1}{1 + \beta_1(\mu) \cdot \tau_{L,1} \cdot \mu^{-1}} \quad (84)$$

Die Transmission ist also abhängig vom Zenitwinkel μ , vom Rückstreuoeffizienten β_1 und von der optischen Dicke $\tau_{L,1}$. Nach Bakan (1994) ergibt sich der Rückstreuoeffizient näherungsweise zu:

$$\beta_1 = 0.008\sqrt{\mu} \quad (85)$$

Für die Bestimmung der optische Dicke hat Stephens (1978) diese für verschiedene Wolkentypen als Funktion des durchstrahlten vertikalen Flüssigwassergehaltes über die Mie-Theorie ermittelt und über eine Regression nach der Methode der kleinsten Quadrate folgende empirische Formel ermittelt:

$$\tau_{L,1}(jk) = 1.8336 \cdot \left(\log_{10} (W_L(jk)) \right)^{3.963} \quad (86)$$

Die vom Oberrand bis zur Modellschicht jk durchstrahlte Flüssigwassersäule $W_L(jk)$ in g m^{-2} ergibt sich durch Addition zu:

$$W_L(jk) = \sum_{jk}^{n \times 3} W_L(jk + 1) + 1000 \cdot \rho \cdot (q_c + q_r) \cdot \Delta z \quad (87)$$

Die numerische Implementierung der Berechnung der optischen Dicke $\tau_{L,1}$ macht es notwendig, dass der Logarithmus in Gleichung (86) immer positiv ist. Dieses wird durch eine Initialisierung des Feldes der durchstrahlten Flüssigwassersäule mit $W_L(jk+1) = 1.0 \text{ g m}^{-2}$ erreicht. Für die Berechnung der Divergenzen der Strahlungsflüsse ist diese nicht physikalische Annahme irrelevant. Die Transmissionsfunktion im nahen Infrarot ergibt sich nach Stephens (1978) basierend auf Coakley und Chylek (1975) für ein absorbierendes Medium zu:

$$Tr_{L,2}(jk) = \frac{4u}{r(jk)} \quad (88)$$

Dabei ist u eine Funktion der Einfachstreueralbedo ω und des Rückstreuoeffizienten β_2 und berechnet sich aus:

$$u = \sqrt{\frac{(1-\omega) + 2\beta_2(\mu) \cdot \omega}{(1-\omega)}} \quad (89)$$

und die Funktion r ist eine Funktion von u und der effektiven optischen Dicke τ_{eff} :

$$r = (u + 1)^2 e^{\tau_{eff}} - (u - 1)^2 e^{-\tau_{eff}} \quad (90)$$

In Gleichung (90) wurde der Übersicht halber die Modellschichtabhängigkeit jk weggelassen. Sie ergibt sich aufgrund der Höhenabhängigkeit der jeweils durchstrahlten Flüssigwassersäule W_L und daraus folgend der optischen Dicke $\tau_{L,2}$. Die effektive optische Dicke τ_{eff} folgt aus der 'normalen' optischen Dicke $\tau_{L,2}$, dem Kosinus des Zenitwinkel μ und den Streuparametern ω und β_2 :

$$\tau_{eff} = \sqrt{(1 - \omega) \cdot (1 - \omega + 2\beta_2(\mu)\omega)} \cdot \frac{\tau_{L,2}}{\mu} \quad (91)$$

Die Rückstreuparameter, Einfachstreueralbedo und der Rückstreukoeffizient ergeben sich aus der Phasenstreuungsfunktion (Bakan, 1994) genähert zu:

$$\omega = 1 - 0.004 \cdot \mu^2 \cdot \ln\left(\frac{500}{\tau_{L,2,ges}}\right) \quad (92)$$

$$\beta_2 = 0.12 \frac{\sqrt{\mu}}{\ln(3+0.1\tau_{L,2,ges})} \quad (93)$$

Die optische Dicke für das nahe Infrarot wurde von Stephens (1978) in gleicher Weise ermittelt wie für den UV- und sichtbaren Spektralbereich:

$$\tau_{L,2}(jk) = 2.2346 \cdot \left(\log_{10}(W_L(jk))\right)^{3.8034} \quad (94)$$

Die durchstrahlte Flüssigwassersäule ergibt sich wieder gemäß Gleichung (87). Die Transmissionsfunktion Tr_A ist für beide Spektralbereiche zu eins gesetzt, da vorerst keine Absorption und Streuung durch Aerosole berücksichtigt wird. Die aus der direkten Sonnenstrahlung gestreute Strahlung bildet die diffuse Sonnenstrahlung. Sie wird entsprechend der Ansätze für die Reflektivität einer Wolke nach Stephens (1978) für beide Spektralabschnitte berechnet. Dabei wird der Beitrag der Rayleighstreuung an Luftmolekülen für den ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich durch Verwendung der Gesamttransmissionsfunktionen mitberücksichtigt:

$$Re_1(jk) = 1 - Tr_{\downarrow,1}^{toa}(jk) - \alpha_1 \quad (95)$$

$$Re_2(jk) = \frac{(u^2-1) \cdot (e^{\tau_{eff}} - e^{-\tau_{eff}})}{r} - \alpha_2 \quad (96)$$

Die Terme α_1 und α_2 subtrahieren die Reflektivitäten der Modellschichten über der Modellschicht jk . Dieses ist notwendig, da die Transmissionsfunktionen für jede Schicht unabhängig, die gesamte Transmission vom Oberrand der Atmosphäre bis zur Schicht jk beinhalten. Dieses Vorgehen trägt somit auch dazu bei, die starke Extinktion der nach unten gerichteten Strahlungsflussdichte durch Ozon- und Sauerstoffabsorption, die oberhalb der Modellobergrenze stattfindet (~ -19 bis -28 %), aus der eigentlichen Berechnung in der Modellluftsäule herauszurechnen. Für die Gesamtreflexion in einer Modellschicht ergibt sich dann als Summe aller Schichtreflexionen vom Erdboden bis zur jeweiligen Schicht:

$$E_{dif,a,\uparrow,i}(jk) = \sum_1^{jk} (Re_i(jk) \cdot \mu \cdot E_{toa,i}) \quad (97)$$

Ein Teil der direkten Sonnenstrahlung erreicht die Erdoberfläche. Dort wird die Strahlung gemäß der Bodenalbedo a in der Gitterzelle reflektiert. Die Bodenalbedo errechnet sich aus den Einzelalbeden der verschiedenen Landnutzungsklassen entsprechend ihres Flächenanteils (vgl. Abschnitt 3.3.4 Tabelle 12). Diese am Boden reflektierte Strahlung $a E_{dir,i}$ trägt zu der nach oben gerichteten diffusen Strahlung der einzelnen Modellschichten bei. Allerdings wird sie bei ihrer Propagation aufwärts selbst wieder absorbiert und reflektiert. Diese wird mit den gleichen Transmissionsfunktionen und Reflexionsansätzen beschrieben wie für die nach unten gerichtete direkte Strahlung:

$$E_{dif,s,\uparrow,i}(jk) = Tr_{\uparrow,i}^{sf^c}(jk) \cdot a \cdot E_{dir,i}(1) \quad (98)$$

$$E_{difs,\downarrow,i}(jk) = \sum_1^{jk} (Re_i(jk) \cdot a \cdot E_{dir,i}(1)) \quad (99)$$

Die durchstrahlten Wasserdampf- bzw. Flüssigwassersäulen wird jetzt vom Erdboden ($jk=1$) bis in die Modellschicht jk berechnet werden. Der durch Streuprozesse an Wolken und Luftmolekülen nach unten reflektiert Anteil $E_{difs,\downarrow,i}$ wird nun seinerseits an der Erdoberfläche mit a reflektiert um anschließend wieder durch weitere Streuprozesse nochmals zum Erdboden gestreut zu werden.

Diese wiederholte Folge von Reflektion und Rückstreuung kann durch eine geometrische Reihe approximiert werden:

$$\sum_{n=0}^{\infty} (aRe_i(1))^n = \frac{1}{1-aRe_i(1)} \quad (100)$$

Die rechte Seite von Gleichung (100) wird als Vorfaktor zu dem Anteil der diffusen Strahlung aus der Bodenreflexion $E_{difs,\uparrow,i}$ bzw. $E_{difs,\downarrow,i}$ multipliziert, um den Effekt der Mehrfachreflexion und -streuung zu beachten. Insgesamt ergeben sich dann folgende Strahlungsflüsse: Die spektrale nach unten gerichtete direkte Strahlung $E_{dir,i}$, die spektrale nach unten gerichtete diffuse Strahlung $E_{dif,\downarrow,i}$, die gesamte nach unten gerichtete Strahlung S_{\downarrow} , die spektrale nach oben gerichtete diffuse Strahlung $E_{dif,\uparrow,i}$ und die gesamte nach oben gerichtete Strahlung S_{\uparrow} :

$$E_{dir,i}(jk) = Tr_{\downarrow,i}^{toa}(jk) \cdot \mu \cdot E_{toa,i} \quad (80)$$

$$E_{dif,\downarrow,i}(jk) = \frac{1}{1-aRe(1)} E_{difs,\uparrow,i}(jk) \quad (101)$$

$$S_{\downarrow}(jk) = \sum_{i=1}^2 E_{dir,i}(jk) + E_{dif,\downarrow,i}(jk) \quad (102)$$

$$E_{dif,\uparrow,i}(jk) = E_{difa,\uparrow,i}(jk) + \frac{1}{1-aRe(1)} E_{difs,\uparrow,i}(jk) \quad (103)$$

$$S_{\uparrow}(jk) = \sum_{i=1}^2 E_{dif,\uparrow,i}(jk) \quad (104)$$

Aus der Divergenz der solaren Strahlungsflussdichten für die Modellschicht jk ergibt sich analog zu Gleichung (79) die Änderung in der potentiellen Temperatur $\Delta\theta|_{sw}$ in dieser Schicht zu:

$$\Delta\theta|_{sw}(jk) = \frac{S_{\downarrow}(jk+1) - S_{\downarrow}(jk) + S_{\uparrow}(jk-1) - S_{\uparrow}(j)}{c_p \cdot \rho \cdot \Delta z} \quad (105)$$

c) Bestimmung des aktinischen Flusses:

Zur Bestimmung des aktinische Fluss F durch die solare Strahlungsparametrisierung in METRAS muss dieser als Funktion der Strahlungsflussdichten ausgedrückt werden. Die Herleitung geschieht in Anlehnung an Ruggaber et al. (1993). Für einen Raumpunkt ergibt sich der aktinische Fluss aus der Integration der Strahldichte L über den gesamten Raum, d.h. über alle Zenit- und Azimutwinkel. Die Strahldichte L wird jetzt in einen Anteil durch die direkte Sonnenstrahlung aus der Raumrichtung θ_s und ϕ_s und einen Anteil durch die diffuse Strahlung aus allen möglichen Raumrichtungen (θ, ϕ) aufgeteilt. Die Abhängigkeit vom Zenitwinkel soll über seinen Kosinus $\mu = \cos \theta$ beschrieben werden. Dann ergibt sich:

$$F(\lambda) = \int_0^{2\pi} \int_{-1}^{+1} (L_{dir}(\tau, \lambda, \phi_s, \mu_s) + L_{dif}(\tau, \lambda, \phi, \mu)) d\mu d\phi \quad (106)$$

Die diffuse Strahldichte $L_{dif}(\tau, \lambda, \phi, \mu)$ kann bezüglich ihrer Azimutabhängigkeit in einer Fourierreihe entwickelt werden. Da der aktinische Fluss als Funktion der Strahlungsflussdichten

ausgedrückt werden soll, vereinfacht die folgende Eigenschaft die Berechnung. Aufgrund der Orthogonalitätsbeziehungen höherer Fourierreihenglieder ergeben diese bei der Flussdichtenintegration null und nur das erste Reihenglied L_0 , das die azimutalunabhängige - da radial-symmetrisch - diffuse Strahldichte beschreibt, liefert einen Anteil. Damit lässt sich Gleichung (106) schreiben:

$$F(\lambda) = \underbrace{\int_{-1}^{+1} L_{dir}(\tau, \lambda, \phi_s, \mu_s) d\mu}_{F_{dir}(\tau, \lambda)} + 2\pi \int_{-1}^{+1} L_{0,dif}(\tau, \lambda, \mu) d\mu \quad (107)$$

Die Strahlungsflussdichte ergibt sich nach Gleichung (18) aus einer Integration der Strahldichte, die mit dem Kosinus des Zenitwinkel gewichtet ist. Analog zu Gleichung (107) kann sie geschrieben werden als:

$$E(\lambda) = \underbrace{\int_{-1}^{+1} L_{dir}(\tau, \lambda, \phi_s, \mu_s) \mu d\mu}_{E_{dir}(\tau, \lambda)} + \underbrace{2\pi \int_{-1}^{+1} L_{0,dif}(\tau, \lambda, \mu) \mu d\mu}_{E_{dif}(\tau, \lambda)} \quad (108)$$

Ein Vergleich der Gleichungen liefert für den aktinischen Fluss

$$F(\lambda) = \frac{1}{\mu_s} E_{dir}(\tau, \lambda) + \frac{1}{r_d} E_{dif}(\tau, \lambda) \quad (109)$$

Das Verhältnis der normalen und kosinusgewichteten Integration der diffusen Strahldichte wird durch die sog. Diffuse Ratio r_d angegeben:

$$r_d = \frac{\int_{-1}^{+1} L_{0,dif}(\tau, \lambda, \mu) \mu d\mu}{\int_{-1}^{+1} L_{0,dif}(\tau, \lambda, \mu) d\mu} \quad (110)$$

Sie beschreibt die Verteilung der diffusen Strahldichte über alle Zeniteinfallswinkel. Für eine isotrope Verteilung folgt $r_d = 0.5$ und kommen alle Strahlen parallel mit den Zenitwinkel $\theta = 0^\circ$ so ergibt sich $r_d = 1.0$. Die diffuse Ratio r_d kann aber auch kleiner als 0.5 sein, wenn das diffuse Licht mit einem sehr großen Zenitwinkel, also quasi horizontal einfällt. Nach Rug-gaber et al. (1993) benutzen viele Studien $r_d = 0.5$ und dieser Wert soll auch hier verwendet werden. Mit denen in der solaren Strahlungsparametrisierung zur Verfügung stehenden Strahlungsflussdichten (80,101 bis 104), lässt sich der aktinische Fluss gemäß Gleichung (109) schreiben als:

$$F = \frac{1}{\mu} E_{dir,1} + 2 (E_{dif,\downarrow,1} + E_{dif,\uparrow,1}) \quad (111)$$

Da für den aktinischen Fluss energetisch nur der ultraviolette und sichtbare Spektralbereich relevant ist, wird für die Berechnung der erste Spektralabschnitt benutzt. Diese starke Vereinfachung bei der Flussberechnung ergibt sich, wenn in METRAS keine komplett neue, spektral und bezüglich der Einfallrichtung höher aufgelöste solare Strahlungsparametrisierung benutzt werden soll. Die Implementierung einer neuen Parametrisierung würde eine vollständige Modellevaluierung notwendig machen, um den Einfluss auf die Modellergebnisse und deren geänderte Belastbarkeit zu bestimmen. Da das Ziel der Arbeit in der Bestimmung des Wolkeneffektes liegt, ist auch nicht der absolute Wert des aktinischen Flusses, sondern die relative Änderung durch Wolken entscheidend. Die aktinischen Flüsse für den bewölkten Himmel F_{cloudy} und für den wolkenfreien Fall F_{clear} lassen sich durch die Gleichung (111) berechnen, wobei für den wolkenfreien Fall, die Transmissionsfunktion aufgrund von Flüssigwasser $Tr_{L,1} = 1$ gesetzt wird. Die Änderung der Photolysefrequenzen durch Wolken ergibt sich dann zu:

$$J_{cloudy} = \frac{F_{cloudy}}{F_{clear}} J_{clear} \quad (112)$$

Die Berechnung ist so implementiert, dass neben den normalen Gesamttransmissionsfunktionen $Tr_{\downarrow, I}^{toa}$ und $Tr_{\uparrow, I}^{sfc}$, die eine Extinktion durch Flüssigwasser beinhalten, auch eine reduzierte Gesamttransmissionsfunktion gerechnet wird, die wegen $Tr_{V, I}=1$ und $Tr_{A, I}=1$, gleich $Tr_{E, I}$ ist. Wie bereits geschildert beginnt die Berechnung der durchstrahlten Flüssigwassersäule mit $W_L(jk+1) = 1.0 \text{ g m}^{-2}$ und wird für jede Modellschicht separat vom Modelloberrand ausgeführt. Daraus folgt:

- 1) Bezüglich der durchstrahlten Flüssigwassersäule in der Strahlungsparametrisierung ist immer ein fiktiver Bedeckungsgrad von 100% gegeben, der sich aber nicht in einer Änderung der optischen Dicke durch Wolken bemerkbar macht: $\text{Log}(1) = 0$.
- 2) Kleine Wolkenwassergehalte können aufgrund der großen Modellschichtdicken ($\Delta z = 500 \text{ m}$ bis 1000 m ab $z_{\text{skalar}} = 3200 \text{ m}$ Höhe) zu relevanten Änderungen in den optischen Dicken der Modellschichten führen, so dass die Strahlungsflussdichten bzw. aktinischen Flüsse sich vom wolkenfreien Fall unterscheiden und somit einen von eins verschiedene Modifizierungsfaktor in Gleichung (112) ergeben.
- 3) Die jeweils am Oberrand des Modells beginnende Berechnung der durchstrahlten Flüssigwassersäule für eine beliebige Modellschicht führt dazu, dass es bezogen auf die Änderung der optische Dicke durch Wolken keine wolkenfreien Zwischenschichten gibt, selbst wenn diese Schicht kein (zusätzliches) Wolkenwasser enthält. Dieses schränkt leider die vertikale Auflösungsmöglichkeit der Methode zur Parametrisierung des Wolkeneffektes ein.

Die Nutzung des Verhältnisses der aktinischen Flüsse im Chemie-Transport-Modell wird in Abschnitt 3.2.2 beschrieben.

3.1.3 Randwerte, Initialisierung und Nestung von METRAS

Die in dieser Arbeit verwendeten Modellgebiete (Europa, Benelux & Deutschland, Nordrhein-Westfalen) haben mit Ausnahme des Erdbodens künstliche Modellgebietsgrenzen sowohl für die seitlichen Ränder als auch für den oberen Modellrand. In der Realität können meteorologische Prozesse aller Skalen durch die Ränder in die Gebiete eindringen oder sie verlassen. Um dieses im Modell zu beschreiben, werden geeignete Randbedingungen verwendet. Diese sind auch so gewählt, dass sie zum verwendeten Nestungsverfahren passen, bei dem die Lösungen des Modells in den Randregionen durch die Vorgabe einer bestimmten Lösung abgeändert werden.

An der Modellgebietsuntergrenze gilt für den Wind die Haftbedingung, d.h. seine Komponenten sind hier zu Null gesetzt. Die Randwerte für die Temperatur und die spezifische Feuchte ergeben sich als Lösung einer Bilanzgleichung nach der Force-Restore-Methode von Deardorff (1978) (s. Gleichung 62). Für das Wolken- und Regenwasser gilt die Gradient-Null-Bedingung. Für den Modelloberrand sind die vertikalen Gradienten der randparallelen Windgeschwindigkeiten, der Temperatur, der spezifischen Feuchte und von Wolken- und Regenwasser zu Null gesetzt. Für die randnormale Windgeschwindigkeit wird ein großskaliger Wert vorgegeben. Um zu verhindern, dass dieses zu Reflexionen führt, gibt es eine absorbierende Schicht in der die Modellgleichungen um einen zusätzlichen sog. Rayleigh-Dämpfungsterm

erweitert sind. Die randnormale Windgeschwindigkeitskomponente wird für die seitlichen Modellränder so weit wie möglich berechnet. Dafür wird bei der Advektionsberechnung am Einströmrand eine auf Orlanski (1976) basierende Strahlungsrandbedingung verwendet, während am Ausströmrand die Diskretisierung des Advektionsterms durch Gegenstromdifferenzen erfolgt. Für die wandparallele Windgeschwindigkeit, die Temperatur und die spezifische Feuchte werden die Gradient-Null Form der Neumann-Randbedingung verwendet. Wolken- und Regenwasser werde nicht direkt forciert, sondern über eine um Wolkenwasser und Wolkeneis erweiterte relative Feuchte. Am Ausströmrand sollen die Gradienten wieder Null ergeben.

Um die Meteorologie für die Simulationsperiode vom 21. bis 26. Juni 2005 nachzubilden wurden die Simulationen in gröber aufgelöste Daten genestet. Diese stammen vom Europäischen Zentrum für mittelfristige Wettervorhersage (ECMWF) und vom Hadley Centre des britischen Wetterdienstes bzw. aus den Modellergebnissen der größeren Modellgebiete selbst. Auf die Erstellung dieser Antriebsdaten wird in Abschnitt 3.3.1 weiter eingegangen. Hier wird das für die Ein-Wege-Nestung benutzte Nudging-Verfahren (Bungert, 2008; Schlünzen, 1996, Davies, 1976) vorgestellt.

Die Charakteristik der numerischen Lösung von METRAS kann durch einen zusätzlichen Term in den prognostischen Gleichungen für Horizontalwind, potentielle Temperatur und spezifische Feuchte verändert werden. Sei Ψ_M die numerische Lösung des nicht-forcierten METRAS und Ψ_L die Lösung des gröber skaligen Datensatzes, dann ergibt sich eine forcierte Lösung Ψ_F zu:

$$\Psi_F = \Psi_M - \alpha(\Psi_M - \Psi_L) \quad (113)$$

Wie stark die Lösung des gröber skaligen Datensatzes zur forcierten Lösung beiträgt, wird über den Wichtungsfaktor α festgelegt. Der Beitrag verschwindet für $\alpha = 0$ und wird maximal für $\alpha = 1$. Dann entspricht die forcierte Lösung dem des grobskaligen Datensatzes. Das Nudging der horizontalen Windgeschwindigkeit erfolgt, nachdem die Änderungstendenzen durch Advektion, Diffusion und weitere Kräfte mit Ausnahme der Druckgradientenkraft des mesoskaligen dynamischen Druckanteils p_2 berechnet wurden. Die dann folgende Bestimmung des mesoskaligen dynamischen Druckfeldes stellt sicher, dass dieses an die forcierte Lösung der Windgeschwindigkeiten angepasst ist und die anelastische Approximation erfüllt wird. Der Wichtungsfaktor α ist für die Impulsgleichungen eine Funktion des Zeitschritts Δt und des sog. Nudgingkoeffizienten ν :

$$\alpha_m = \Delta t \cdot \nu \quad (114)$$

Für skalare Größen ist er um den Faktor fünf größer und soll am Modellunterrand null sein und linear mit dem vertikalen Gitter jk zunehmen. Sei $nx3$ die Gesamtanzahl der Gitterpunkte in der vertikalen Richtung, dann gilt:

$$\alpha_s = 5 \cdot \frac{jk}{nx3} \Delta t \cdot \nu \quad (115)$$

Da das Nudging-Verfahren eine Methode ist, die ungestörte Modelllösung an zeitabhängige vorgegebene Randwerte heranzuführen, wird der Nudgingkoeffizient ν als Funktion vom Abstand zum Modellrand eingeführt (Bungert, 2008):

$$v = v_0 \cdot \left(1 - \tanh\left(\frac{a_f}{N_f - 3} i\right) \right) \quad (116)$$

Dabei ist i die Anzahl der Gitterpunkte vom Rand des Modellgebietes, wobei hier immer der geringste Abstand zu einem der Ränder genommen wird. Für die Rechnungen in der Arbeit wurde $a_f = 0.4$ und $N_f = 4$ benutzt. Nach Bungert (2008) kann für eine angemessen genestete Simulation kein konstanter Nudgingkoeffizient verwendet werden, sondern dieser muss sich zeitabhängig entwickeln. Dies wird in den Ausführungen zur Modellinitialisierung weiter ausgeführt.

Um das Vorhersagegleichungssystem von METRAS numerisch zu lösen braucht es neben Randwerten auch geeignete Anfangswerte. Dazu werden bei der Erstellung der Nestungsantriebsdaten (Abschnitt 3.3.1) für den Oberflächengitterpunkt des Modellgebietes, der die höchste Rauigkeitslänge hat und nur maximal 1 m über der niedrigsten geographischen Höhe des Modellgebietes liegt, vertikale Profile des Horizontalwindes, der Temperatur und der relativen Feuchte ermittelt. Außerdem wird ein Flächenmittel der Oberflächentemperatur für die Land- und die Seegitterpunkte berechnet. Diese dienen als Eingangsdaten für eine eindimensionale Modellversion, die dann ein vertikales Profil für die Grundzustandsgrößen berechnet. Die Berechnung erfolgt dabei so lange, bis ein ausbalanciertes Wind- und Temperaturprofil entsteht, das als stationär angesehen werden kann (Schlünzen et al. 2012). Diese stationären Initialisierungsprofile werden dann zu Beginn der dreidimensionalen (3D) Simulation homogen im Modellgebiet verteilt. Zu Beginn der 3D-Simulation ist noch keine Orographie vorhanden. Diese wächst nach dem Konzept der Diastrophie erst in der ersten Simulationsminute in das Modellgebiet hinein. Die Grundzustandsgrößen werden für jeden Zeitschritt auf die aktuell bodenfolgenden Gitterhöhen interpoliert, so dass sie bezogen auf das Meeresniveau horizontal homogen sind. Die mesoskaligen Abweichungen werden durch Lösen der prognostischen Gleichungen dem aktuellen Vertikalkoordinatensystem angepasst. Diese dynamische Initialisierung verursacht hochfrequente Störungen, die mit Fortschreiten der Simulation abnehmen. Als Erfahrungswert bis die Störungen zu vernachlässigen sind, hat sich eine Modellzeit von drei Stunden nach dem Start der Modellinitialisierung bei stabiler und neutraler Schichtung und acht Stunden bei instabiler Schichtung ergeben (Schlünzen, 1996; Schlünzen et al., 1996).

Zu Beginn der Simulation wurde für einen Zeitraum von 40 Modellminuten mit einer erhöhten Rechengenauigkeit gerechnet. Erst danach nimmt der Nudgingkoeffizient linear innerhalb der nächste 50 Modellminuten von Null bis $v_0 = 0.001$ zu und gilt zunächst im gesamten Modellgebiet, so dass dieses den inhomogen Lösungsfeldern der grobskaligen Daten aufgeprägt werden kann. In der darauffolgenden Modellstunde nimmt der Nudgingkoeffizient gemäß der Gleichung (116) für Modellpunkte innerhalb des Modellgebietes ab. So beträgt er für Gitterpunkte, die 10 Gitterpunkte von einem seitlichen Rand entfernt sind bereits nur noch $7 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$. Dieses entspricht einer Anpassungszeit von 17 Tagen an die Lösung des grobskaligen Datensatzes. Weiter ins Modellgebiet hinein wird die Anpassungszeit unendlich groß und die nicht-forcierte METRAS Lösung ist das finale numerische Ergebnis.

Die grobskaligen Datensätze weisen eine andere zeitliche Diskretisierung auf als der Zeitschritt in METRAS. Diese reicht von einem 15-minütigen Intervall für die aus METRAS-Simulationen ermittelten Antriebsdaten bis alle sechs Stunden für die ECMWF-

Reanalysedaten. Entsprechend werden die Antriebsdaten zeitlich interpoliert im Modell genutzt. Die grobe zeitliche Auflösung der ECMWF-Reanalysedaten kann sicherlich nicht schnelle meteorologische Prozesse wiedergeben und den Tagesgang gut auflösen. Dies ist ein wesentlicher Grund für die Benutzung einer Mehrfachnestungskette, die es erlaubt für die kleinste simulierte Skala Antriebsdaten zur Verfügung zu stellen, die meteorologische Prozesse gut bezüglich der zeitlichen und räumlichen Auflösung ins Gebiet hineinforcieren und auch besser zur Modellphysik passen als ein externer Datensatz.

Wasseroberflächentemperaturen von Flüssen und Seen im Binnenland werden über eine horizontale Interpolation aus umliegenden Meeresoberflächentemperaturen ermittelt und höhenkorrigiert durch Anwendung des trockenadiabatischen Temperaturgradienten (Bungert, 2008). Da in den ECMWF-Reanalysedaten die Bodentemperaturdaten fehlen bzw. Datenlücken aufweisen, werden von METRAS die Bodentemperaturen aus den Meeresoberflächentemperaturen bestimmt.

3.2 Chemie-Transport-Modell MECTM

Die Komponenten des Modellsystem M-SYS, METRAS und das MESoskaligen Chemie-Transport-Modell (MECTM) werden entkoppelt gerechnet, d.h. erst erfolgt die Berechnung der meteorologischen Größen mit METRAS und anschließend die der Stoffkonzentrationen mit MECTM. In diesem Abschnitt soll MECTM vorgestellt werden, die für die Untersuchungen implementierten Erweiterungen erläutert und die Benutzung des CTMs inklusive Initialisierung und Nestung der Chemiesimulationen beschrieben werden.

3.2.1 Grundlegende Modelleigenschaften

In MECTM kann sich die lokale Stoffkonzentration durch folgende Prozesse ändern: Horizontaler und vertikaler Transport durch mittleren Wind (Advektion), vertikale Diffusion durch die Turbulenz, chemische Reaktionen inklusive Photochemie, Emissionen und trockene Deposition:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \underbrace{-u \frac{\partial c_i}{\partial x_j}}_{\text{Advection}} + \underbrace{\frac{\partial}{\partial x_j} K_{jj} \frac{\partial c_i}{\partial x_j}}_{\text{Diffusion}} + \left. \frac{\partial c_i}{\partial t} \right|_{\text{chem react.}} + \left. \frac{\partial c_i}{\partial t} \right|_{\text{emissions}} + \left. \frac{\partial c_i}{\partial t} \right|_{\text{dry depos.}} \quad (117)$$

Im Modell wird angenommen, dass die Atmosphäre inkompressibel ist. Molekulare Diffusion wird gegenüber der turbulenten vernachlässigt. Die Koordinatenachsen des Modellgitters fallen zusammen mit den Hauptachsen des Diffusionskoeffiziententensors. Der Einfluss von subskaligen Konzentrationsfluktuationen auf die chemischen Reaktionsraten wird ebenfalls vernachlässigt. Die chemischen Reaktionen der Stoffe untereinander werden durch einen Chemiemechanismus beschrieben. MECTM nutzt dabei eine modifizierte Version des second generation Regional Acid Deposition Model (RADM2) (Stockwell et al., 1990), der für mit Schadstoffen belastete Luft entwickelt wurde. Dieser beinhaltet 63 Stoffe (s. Anhang 8.1). Atomarer Sauerstoff in seinem Grundzustand $O(^3P)$ und seinem elektronisch angeregten Zustand $O(^1D)$ reagieren so schnell, dass sie immer als im chemischen Gleichgewicht befindlich angenommen werden. Einige Stoffe sind künstlich, da sie mehrere reale Stoffe, die ein ähnliches Reaktionsverhalten zeigen, zusammenfassen (sog. lumped species). Dies sind die Alkane

der Form C_nH_{2n+2} . Ein solche Zusammenfassung hat den Vorteil, dass der Chemiemechanismus weniger Stoffe und Reaktionen beinhalten muss und damit auch numerisch besser zu lösen ist. Es gibt die Möglichkeit die Bildung, die chemische Veränderung und Abbau von Aerosolen mit dem integrierten sektionalen Multikomponenten-Aerosolmodell SEMA zu berechnen (von Salzen und Schlünzen 1999), das in dieser Arbeit nicht benutzt wurde. Die modifizierte Version des RADM2 beinhaltet 201 chemische Reaktionen, die jeweils unterschiedliche Stoffe bilden (s. Anhang 8.2). Dabei reagieren die Stoffe so, dass ein chemisches Gleichgewicht unter ihnen angestrebt wird. Die anderen Prozesse wie Advektion, Emission, Diffusion und Deposition führen zu immer wieder neuen Störungen dieses dem Gleichgewicht zustrebenden Systems. Mathematisch koppelt der Chemiemechanismus die prognostischen Differentialgleichungen. Um das Gleichungssystem zu lösen wird die Methode des Operator Splitting (Marchuk, 1975) benutzt, d.h. die Lösung ergibt sich als Reihenfolge von Zwischenlösungen für die einzelnen Teilprozesse (Müller et al., 2000). So wird die Advektion der Stoffe durch den mittleren Wind getrennt über ein Upstream-Verfahren berechnet. Dazu nutzt MECTM die reynoldsgemittelten Windgeschwindigkeiten aus der METRAS Simulation.

Die verschiedenen Stoffe reagieren unterschiedlich schnell und weisen demzufolge verschiedene Zeitkonstanten auf. Dieses führt beim numerischen Lösen des gekoppelten Differentialgleichungssystems mit einem expliziten Verfahren dazu, dass wenn der Zeitschritt nicht entsprechend der kürzesten Zeitskala gewählt wird, sich die Rundungsfehler immer mehr vergrößern. Das Differentialgleichungssystem wird als steif bezeichnet. Für solche Systeme existieren spezielle numerische Löser, wie z.B. der Hybrid-Löser von Young und Boris (1977). Die lokalen Änderungsterme bis auf den Advektionsterm werden in eine für den Hybrid-Löser passende Form gebracht (Müller et al., 2000):

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = P(c_i, t) - L(c_i, t)c_i \quad (118)$$

Der Term $P(c_i, t)$ beschreibt die Zunahme des Stoffes und der Term $L(c_i, t)c_i$ seinen Abbau. Dabei kann $L(c_i, t)$ als Inverses einer Abbauezeit t_{dec} verstanden werden. Der Hybrid-Löser löst dann das System, indem er die Beiträge der chemischen Reaktionen, der Emissionen, der Diffusion und der Randwerte samt Deposition zu den Termen P und L berechnet und anhand von vorgegebenen Kriterien überprüft, ob die numerisch ermittelte Lösung konvergiert. Konvergiert die Lösung nicht, dann wird der Zeitschritt reduziert und die Integration erneut durchgeführt. Die Adaption der Konvergenzparameter des Hybrid-Lösers an den benutzten Chemicalgorithmus wurde durch Frank Müller durchgeführt. Ursprünglich war auch der QSSA (Quasi Steady State Approximation)-Löser nach Hesstedt et al. (1978) im Modell implementiert. Sensitivitätsstudien zeigten aber ein besseres Lösungsverhalten des Hybrid-Lösers für die Vorhersage von Stickoxiden und folglich auch für Ozon (Müller et al., 2001).

Die vertikale Diffusion wird aus den in METRAS errechneten Diffusionskoeffizienten ermittelt. Die Berechnung der Depositionsgeschwindigkeiten erfolgt nach dem Widerstandskonzept (Chang et al., 1987). Danach ergibt sich die Depositionsgeschwindigkeit v_{depo} als inverse Summe aus aerodynamischen Widerstand r_a , Oberflächenwiderstand r_o und molekularen Widerstand r_m :

$$v_{depo} = \frac{1}{r_a + r_o + r_m} \quad (119)$$

Als Zeitschritt für den Hybrid-Löser wird anfangs der Zeitschritt aus dem Meteorologiemodell übernommen, der zwischen 2 s und 40 s und für die Advektionsberechnung dem CFL-Kriterium genügt. Sollte das Lösungskonvergenzverhalten es erfordern, kann der Hybrid-Löser seinen Zeitschritt auf bis zu 10^{-7} s reduzieren.

MECTM benutzt jeweils für ein Modellnest die gleiche Topographiedatei wie METRAS, d.h. die Flächennutzungsanteile und der Aufbau des Arakawa-C-Gitters ist identisch.

MECTM wurde bisher eingesetzt um die Abhängigkeit der Ozon- und Stickoxidentwicklung vom numerischen Löser (Müller et al., 2001; Müller et al., 2000) und vom gewählten Nestungsverfahren (Lenz et al., 2000) zu untersuchen, den Einfluss atmosphärischer Prozesse und chemischer Umwandlungen zur Stickstoffablagerung in Küstenregionen (Meyer und Schlünzen, 2011; Schlünzen und Meyer, 2007; Meyer, 2006; Klein, 2002) und als Modellsystem zur Luftqualitätsbestimmung nach der EU Direktive 96/62/EC (Trukenmüller et al., 2004). Eine mikroskalige Version des Modells (MICTM) wurde genutzt, um den Transport und die chemischen Reaktionen biogener Emissionen in einem Waldbestand zu untersuchen (Schlüter, 2006) und den Einfluss von Stadtcharakteristika auf die Konzentrationsentwicklung in einer Straßenschlucht zu ermitteln (Grawe, 2019).

3.2.2 Implementierung von Ansätzen zur Berechnung des Wolkeneinflusses auf die Photolysefrequenzen

Die Reaktionsratenkonstanten für die im benutzten Chemiemechanismus beinhalteten photochemischen Reaktionen (s. Anhang 8.2 Reaktionen 1 bis 22) sind die jeweiligen Photolysefrequenzen. Sie werden durch den Präprozessor STAR für den wolkenfreien Fall berechnet (s. Abschnitt 3.3.2). Bisher wurde in MECTM der Einfluss der Bewölkung auf die Photolysefrequenzen nicht berücksichtigt. Ziel dieser Arbeit ist die Erweiterung des Modells um geeignete Parametrisierungen und ein Vergleich der Effektstärke der Parametrisierungen mit der Änderung der horizontalen Gitterweite als ein bekannter bedeutender Simulationsparameter (Cuvelier et al., 2013). Um eine mögliche Bedeutung der Komplexität der Parametrisierung für die Effektstärke zu bestimmen, wurden zwei Parametrisierungen mit unterschiedlicher Komplexität in MECTM integriert, die im Folgenden erläutert werden.

Einfacher Ansatz nach Chang et al. (1987) und Pour-Biazar et al. (2007)

In dieser Parametrisierung wird angenommen, dass es nur eine Wolkenschicht in der vertikalen Luftsäule über einem Bodengitterpunkt gibt. Die vertikale Ausdehnung der Wolke kann sich aber von Luftsäule zu Luftsäule respektive von Bodengitterpunkt zu Bodengitterpunkt unterscheiden. Die Photolysefrequenzen für den wolkenfreien Fall werden dann durch einen Korrekturfaktor modifiziert. Oberhalb und in der höchsten Wolkenschicht, welche die Wolkenobergrenze darstellt, wird die Photolysefrequenz erhöht, unterhalb der Wolkenuntergrenze reduziert. In der Wolke wird zwischen den beiden Werten linear interpoliert. Zur Bestimmung der vertikalen Lage der Wolkenschicht, wird je Bodengitterpunkt das vertikale Profil des Wolkenwassers analysiert.

Da dieser Parametrisierungsansatz nur eine Wolkenschicht zulässt, ist es wichtig die Wolkenober- und -untergrenze deutlich zu erfassen. Dazu werden nur die vertikalen Modellschichten als Wolkenschicht gezählt, die einen Wolkenflüssigwassergehalt von $q_v \geq 0.1 \text{ g m}^{-3}$ haben.

Typische Wolkenflüssigwassergehalte reichen von $q_v = 0.26 \text{ g m}^{-3}$ für eine kontinentale Cumuluswolke in Reinfluft bis $q_v = 3.00 \text{ g m}^{-3}$ für eine vertikale mächtige kontinentale Cumulonimbuswolke (Hess et al., 1998). Cirruswolken und Nebel können auch Flüssigwassergehalte von weniger als 0.1 g m^{-3} aufweisen.

Da der Parametrisierungsansatz davon ausgeht, dass mindestens immer eine Modellschicht ober- und unterhalb der Wolke ist, muss bei der Implementierung gefordert werden, dass in der Luftschicht über dem Erdboden (10 m) und am Modelloberrand (11021 m) keine Wolke existiert. Somit ist die Vernachlässigung sehr schwacher flüssigwasserhaltiger Cirren und Nebel quasi inhärent enthalten. Dazwischen bestimmt der höchste und niedrigste vertikale Gitterpunkt mit $q_v \geq 0.1 \text{ g m}^{-3}$ die Wolkenober- und -untergrenze. Es ist möglich, dass Schichten mit einem Wolkenflüssigwassergehalt $q_v < 0.1 \text{ g m}^{-3}$ in der Wolkenschicht liegen. Da METRAS keine subskaligen Wolken berechnet, ist eine Gitterzelle in dem Meteorologieantriebsdatensatz für MECTM immer vollständig wolkenfrei oder bewölkt. Dies vereinfacht den Ansatz von Chang et al. (1987), bei dem der Korrekturfaktor um den Bedeckungsgrad in der Gitterzelle modifiziert wird. Da Chang et al. diesen Ansatz für das Regional Acid Deposition Model (RADM) erstellt haben wird er in der Literatur auch als RADM-Ansatz bezeichnet. Der Korrekturfaktor oberhalb der Wolkenschicht und in der Wolkenobergrenze ergibt sich als Funktion der Wolkentransmissivität Tr_{cld} und des Kosinus des solaren Zenitwinkels $\cos \theta$:

$$K_{above} = 1 + \alpha_i(1 - Tr_{cld})\cos\theta \quad (120)$$

Außerdem wird über den Faktor α_i eine reaktionsabhängige weitere Modifizierung ermöglicht (Tabelle 8). In der Veröffentlichung (Chang et al., 1987) wird keine Begründung bzw. Ermittlungsmethode für die Werte angegeben. Wahrscheinlich spielt die unterschiedliche spektrale Abhängigkeit der Photolysefrequenzen eine Rolle. Warum aber nur die Modifizierung oberhalb der Wolke davon betroffen ist, wird nicht weiter ausgeführt.

Tabelle 8: Reaktionsbezogener Modifizierungsfaktor für den Wolkenkorrekturterm des RADM-Ansatzes (Chang et al., 1987)

Stoff	α_i
Ozon \rightarrow O(¹ D)	0.7
Aldehyde	0.9
Wasserstoffperoxid	1.0 / 1.1.
Formaldehyd	1.0
Organische Peroxide	1.0
Peroxiacetylsäure	1.0
Stickstoffdioxid	1.2
Nitradikal	1.3

Da diese Modifizierungsfaktoren nicht für alle in MECTM berücksichtigten photochemischen Reaktionen vorliegen und da nur zwei Reaktion mit 0.7 bzw. 1.3 'größere' Abänderungen erfahren, wurde α_i für alle Reaktionen in der MECTM-Implementierung zu 1.0 gesetzt. Unterhalb der Wolkenschicht ergibt sich der Korrekturfaktor zu:

$$K_{below} = 1.6 \cdot Tr_{cld} \cdot \cos\theta \quad (121)$$

Dem modifizierten RADM-Ansatz von Pour-Biazar et al. (2007) folgend wird für den Korrekturfaktor innerhalb der Wolke eine lineare Interpolation zwischen der Erhöhung (120) und der Erniedrigung (121) über die vertikale Ausdehnung der Wolke verwendet. Dieses ist eine Änderung gegenüber der ursprünglichen Parametrisierung von Chang et al. (1987). Der Kosinus des Zenitwinkels wird gemäß Gleichung (24) als Funktion des Datums, der Uhrzeit und der geographischen Länge und Breite für jeden horizontalen Gitterpunkt bestimmt. Für solare Zenitwinkel $\theta \geq 60^\circ$ wird der Kosinuskwert von $\theta = 60^\circ$ genutzt. Die Wolkentransmissivität Tr_{cld} wurde über eine delta-Eddington Approximation der Strahlungsübertragungsgleichung nach Joseph et al. (1976) für einen senkrecht einfallenden Strahl ermittelt (Chang et al., 1987):

$$Tr_{cld} = \frac{5 - e^{-\tau_{cld}}}{4 + 3\tau_{cld}(1-g)} \quad (122)$$

Sie ist eine Funktion der optischen Dicke der Wolke τ_{cld} und dem Asymmetriefaktor der Phasenstreuungsfunktion g . Nach Hansen und Travis (1974) wird für den Asymmetriefaktor $g = 0.86$ angenommen. Für die Berechnung der optischen Dicke der Wolke τ_{cld} wird die empirische Formel von Stephens (1978) genommen:

$$\tau_{cld} = 10^{(0.2633 + 1.7095 \ln(\log W_L))} \quad (123)$$

Damit wird für die Berechnung der optischen Dicke von Wolken in METRAS und MECTM die gleiche Basis verwendet. Dies stellt eine weitere Abänderung des ursprünglichen RADM Ansatzes dar und wurde auch von Pour-Biazar et al. (2007) verwendet. Die durchstrahlte Flüssigwassersäule der Wolkenschicht ergibt sich analog zu Gleichung (87) von der Wolkenobergrenze zur Wolkenuntergrenze. Um sinnvolle Korrekturwerte unterhalb der Wolke zu bekommen, werden Wolkenschichten nur dann berücksichtigt, wenn ihre integrale Flüssigwassersäule $W_L \geq 34 \text{ g m}^{-2}$ bzw. ihre optische Dicke $\tau_{cld} \geq 9.81$ beträgt. Die Wolkenflüssigwassergehalte werden den mit METRAS erzeugten Antriebsdaten entnommen. Diese Daten liegen viertelstündlich vor. Dazwischen wird der Wert zeitlich linear interpoliert. Insgesamt wird die Photolysefrequenz des wolkenfreien Falls durch diesen Ansatz folgendermaßen korrigiert: Oberhalb der Wolkenschicht und in der Wolkenobergrenze:

$$J_{cloudy} = K_{above} \cdot J_{clear} = [1 + (1 - Tr_{cld})\cos\theta] \cdot J_{clear} \quad (124)$$

innerhalb der Wolken:

$$J_{cloudy} = \left[\left(\frac{z_{schicht} - z_{cldbse}}{z_{cldtop} - z_{cldbse}} \right) K_{above} + \left(1 - \left(\frac{z_{schicht} - z_{cldbse}}{z_{cldtop} - z_{cldbse}} \right) \right) K_{below} \right] \cdot J_{clear} \quad (125)$$

und unterhalb der Wolke:

$$J_{cloudy} = K_{below} \cdot J_{clear} = [1.6 \cdot Tr_{cld} \cdot \cos\theta] \cdot J_{clear} \quad (126)$$

Komplexer Ansatz über das Verhältnis der aktinischen Flüsse

Die Strahlungsberechnung in METRAS wurde so erweitert, dass sie das Verhältnis der aktinischen Flüsse bei Bewölkung und im wolkenfreien Fall berechnet (s. Ende von Abschnitt 3.1.2). Der Verhältniswert (F_{cloudy}/F_{clear}) wird zur Skalierung der Photolysefrequenzen für den bewölkten Fall benutzt:

$$J_{cloudy}(jk) = \left[\frac{F_{cloudy}(jk)}{F_{clear}(jk)} \right] J_{clear}(jk) \quad (112)$$

Dieser Modifizierungsfaktor liegt für jede Luftsäule und alle vertikalen Schichten vor. So kann die vertikale Variation des Wolkeneffektes wesentlich besser abgebildet werden als durch den Ein-Wolkenschicht Ansatz nach Chang et al. (1987) und Pour-Biazar et al. (2007). Die Werte sind in den Meteorologieantriebsdaten für MECTM bereits enthalten und müssen von MECTM nicht weiter berechnet werden.

3.2.3 Initialisierung und Nestung von MECTM

Für die Lösung der prognostischen Gleichungen erfordert es wieder geeignete Randbedingungen, da die chemischen Stoffe über die Advektion in das jeweilige Modellgebiet hinein- und heraustransportiert werden können. Da kein globaler Randwertedatensatz zur Verfügung stand, wurde das Europegebiet nicht durch externe Daten angetrieben. Stattdessen fungiert es selbst als Randwertegenerator für das nächst kleinere Modellnest, hier Benelux-DE. Dieses Nestungsverfahren zur Randwertgenerierung ist üblich (Lenz et al., 2000). Konzentrationsänderungen aufgrund von interkontinentalen Stofftransporten werden somit nicht berücksichtigt. Als Randbedingung für die seitlichen und oberen Modellgebietsgrenzen wurde die Gradient-Null-Bedingung gewählt. Die Randbedingung am Boden folgt aus dem Stofffluss basierend auf den errechneten Depositionen. Durch den Präprozessor M3TM3T (Abschnitt 3.3.1) werden aus den Ergebnissen der Europasimulation zeitabhängige Randwerte für das Modellgebiet Benelux-DE ermittelt, dessen Ergebnisse dann selbst wieder zur Randwertberechnung des Modellnestes Nordrhein-Westfalen (NRW) genutzt werden. Die räumliche Auflösung der 12 km Randwerte erlaubt zwar nicht lokale Konzentrationsspitzen wiederzugeben, liefert aber hinreichende Stofftransporte über die Grenzen der inneren Modellnester (Trukenmüller et al., 2004). Die Randwerte haben eine zeitliche Auflösung von 15 Minuten. Sie werden zeitlich linear interpoliert für den Einströmrand benutzt. Am Ausströmrand gilt die bekannte Gradient-Null-Bedingung.

Um im Europegebiet zu realistischen Anfangswerten zu kommen, werden die Simulation mit monatlichen gemittelten Vertikalprofilen von Reinluftkonzentrationen versehen. Für Ozon zum Beispiel wurden diese Daten aus einer globalen 3D-Ozon-Klimatologie nach der "Mace Head"-Adjustierungsmethode gewonnen (Trukenmüller et al. 2004). Der erste Simulationstag dient dann dazu, durch die Emissionen passende Konzentrationswerte für belastete Luftgebiete zu reproduzieren, so dass diese als Anfangswerte für den zweiten Modelltag genutzt werden können. Während der Zeitintegration von MECTM werden meteorologischen Größen und chemische Randwerte alle 15 Minuten und Photolysefrequenzen (s. Abschnitt 3.3.2), anthropogenen Punkt- und Flächenquellen sowie biogene Emissionen (s. Abschnitt 3.3.3) stündlich aktualisiert. Diese werden dann zeitlich linear interpoliert vom Modell genutzt.

3.3 Erstellung von Eingabedaten

3.3.1 Meteorologische und chemische Antriebsdaten

Wie bereits in Abschnitt 3.2.1 erläutert sind die verwendeten Modellgebiete physikalisch am Rand offen für Impuls-, Energie- und Stoffflüsse. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit für die numerische Lösung der prognostischen Gleichungen geeignete Randwerte zu verwenden. Durch das Nudging-Verfahren (Abschnitt 3.1.3) ist es möglich, über die zeitabhängigen Randwerte die Lösungscharakteristik so abzuändern, dass METRAS entsprechend zu einer gröber skalig vorgegebenen Wetterlage passende Berechnungen durchführt. So kann eine bestimmte meteorologische Situation nachsimuliert werden. Die für die Anwendung des Nudging-Verfahrens erforderlichen Randwerte wurden aus Reanalyse-Daten des Europäischen Zentrum für mittelfristige Wettervorhersage (ECMWF) bestimmt. Der Datensatz Ecana wurde vom Institut für Geophysik und Meteorologie der Universität Köln bereitgestellt und technisch vom deutschen Klimarechenzentrum (DKRZ) bezogen. Die Reanalysedaten liegen in einer Auflösung für ein reduziertes Gaußsches Gitter N256 vor, d.h. die geographische Breite von -90° bis $+90^\circ$ wird zu 512 Breitenstützstellen und die geographische Länge von -180° bis $+180^\circ$ durch 1024 Längenstützstellen aufgelöst. Es gibt die Erdoberflächenwerte und Werte auf 21 Druckflächen von 1000 hPa bis 1 hPa. In einer Vorbearbeitungsstufe werden aus den ECMWF-ECANA Daten für einen Zeitraum, der die Simulationsperiode beinhaltet, folgende meteorologische Größen (Tabelle 9) extrahiert und auf ein normales Gaußsches Gitter mit der gleichen Auflösung transferiert.

Tabelle 9: Aus den ECMWF-ECANA Rohdaten entnommene meteorologische Größen und ihre physikalischen Einheiten.

Druckflächendaten	Erdoberflächendaten
Zonal Windgeschwindigkeit [m s^{-1}]	Zonalwind in 10 m Höhe [m s^{-1}]
Meridionale Windgeschwindigkeit [m s^{-1}]	Meridionalwind in 10 m Höhe [m s^{-1}]
Vertikale Windgeschwindigkeit [Pa s^{-1}]	-
Geopotential der Druckflächen [$\text{m}^2 \text{s}^{-2}$]	-
Logarithmus des Bodendrucks [Pa]	Bodendruck [Pa]
Temperatur [K]	Temperatur in 2 m Höhe [K]
Relative Feuchte [%]	Taupunkt in 2 m Höhe [K]
Spezifische Feuchte [kg kg^{-1}]	Erbodentemperatur 1 [K]
Wolkenflüssigwassergehalt [kg kg^{-1}]	Erbodentemperatur 2 [K]
Wolkeneisgehalt [kg kg^{-1}]	-

Für die Meeresoberflächentemperaturen werden die Daten des Hadley Centres des britischen Wetterdienstes (HadISST) benutzt. Diese weisen eine 1° Auflösung auf. Mit den Präprozessor ECMWFPrepro erfolgt die Interpolation der Daten auf das in METRAS verwendete Gitter. Dazu werden zuerst zusätzliche vertikale Schichten zwischen der ECMWF-Erdoberfläche und

der ECMWF 925hPa-Druckfläche eingeführt. Dieses geschieht so, dass die Orographie des ECMWF mitberücksichtigt wird und die Zusatzschichten zwischen 10 m Höhe und der niedrigsten ECMWF-Druckfläche liegen. Dann werden die Datenfelder auf die Zusatzschichten interpoliert. In einem zweiten Schritt werden die Felder horizontal bilinear interpoliert. Schließlich werden die Datenfelder der ECMWF-Erdoberfläche, der ECMWF-Druckflächen und den eingeführten Zusatzschichten auf das METRAS Gitter vertikal interpoliert (Ries, 2010). Wolken bzw. Wolkenwasser werden nicht direkt forciert. Stattdessen wird das ECMWF-Wolkenwasser und -Wolkeneis der spezifischen Feuchte zugerechnet, so dass deutliche Übersättigungen entstehen, die in METRAS sofort eine Wolkenbildung auslösen. Die ECMWF-ECANA-Daten haben eine zeitliche Auflösung von 6 Stunden (00, 06, 12, 18 UTC). Sie werden zeitlich linear interpoliert in METRAS genutzt.

Der ECMCFPrepro Präprozessor liefert für den METRAS-Gitterpunkt mit der höchsten Rauheitslänge und maximal 1 m über der niedrigsten METRAS Orographie liegenden Höhe vertikale Profile von Horizontalwind, Temperatur und relativer Feuchte und die Erdbodentemperatur für die Gewinnung des 3D-Initialisierungsprofils herausgeschrieben. Dafür wird auch noch die mittlere Meeresoberflächentemperatur aller Wasserflächen im Modellgebiet bestimmt.

Die Erstellung der Antriebsdaten aus METRAS Simulationsergebnissen erfolgt mit dem Präprozessor M3TM3T (METRAS-3d To METRAS-3d). Dieser interpoliert die meteorologischen Felder einer gröber aufgelösten METRAS Simulation auf ein feiner aufgelöstes Modellgitter. Dazu wird die Interpolation nach Press et al. (1988) genutzt. Diese geht davon aus, dass ein Gitterpunkt des feiner aufgelösten Gitters von 8 Gitterpunkten des gröber aufgelösten Gitters umgeben ist. Dabei befinden sich die Grobgitterpunkte auf horizontalen Flächen oberhalb und unterhalb des Feingitterpunktes. Durch Projektion der Lage des Feingitterpunktes in die horizontalen Flächen des Grobgitters entstehen zwei Hilfspunkte. In einem ersten Schritt werden entsprechend den Entfernungen der Hilfspunkte zu den Grobgitterpunkten durch Interpolation die Werte der Hilfspunkte bestimmt. Anschließend wird der Wert des Feingitterpunktes vertikal aus den Werten der zwei Hilfspunkte ermittelt. Liegt ein Feingitterpunkt unterhalb des niedrigsten Hilfspunktes, so wird der Wert des Hilfspunktes genommen (Bungert, 2008; Schlünzen et al., 1996).

3.3.2 Bestimmung der Photolyse-Frequenzen bei unbewölktem Himmel

Der modifizierte RADM2 Chemiemechanismus beinhaltet 22 photochemische Reaktionen. Die Reaktionsratenkonstanten für die Reaktionen sind die Photolysefrequenzen. Da sie wesentlich komplexere Funktionen von atmosphärischen und Bodengrößen sind als die übrigen Reaktionsratenkonstanten im Chemiemechanismus, werden sie nicht online während der MECTM-Simulation berechnet, sondern vorher offline berechnet und dem Chemiemodell in Form von stündlichen Werten zur Verfügung gestellt. Diese Trennung ist im Wesentlichen auf die Entstehung von MECTM zurückzuführen, denn zu dieser Zeit machten Rechnerressourcen eine Onlineberechnung nicht praktikabel. Von der Integration einer neuen Onlineberechnung zu Anfang des Forschungsprojektes, aus dem diese Arbeit entstand, wurde abgese-

hen, da die Struktur des Forschungsprojektes schnell ein operatives Modell und belastbare Ergebnisse benötigte. Eine Veränderung der Modellphysik hätte umfangreiche Validierungen erfordert.

Für die Offline-Berechnung der Photolysefrequenzen wird das System for Transfer of Atmospheric Radiation (STAR) (Ruggaber et al., 1994) benutzt. Es besteht aus einem Initialisierungsmodell und einem Strahlungsmodell. Das Initialisierungsmodell berechnet die notwendigen Eingabedaten für das Strahlungsmodell aus physikalischen Größen, die den Zustand der Atmosphäre beschreiben. Das Strahlungsmodell löst die Strahlungsübertragungsgleichung mit der Matrix Operator Methode von Nakajima und Tanaka (1986). In diesem werden die azimutabhängigen Strahldichten diskretisiert und die optischen Eigenschaften einer Gesamtschicht ergeben sich additiv aus den optischen Eigenschaften der Teilschichten. Deshalb wird dies im Englischen auch als 'discrete order and adding'-Methode bezeichnet. Außerdem wird eine Delta-Approximation benutzt, die verschiedene begrenzte Reihenentwicklungen der Phasenfunktionen beinhaltet (Nakajima und Tanaka, 1986).

Als optische Größen benötigt das Modell die optischen Dicken und die gemischten Phasenfunktionen bzw. die gemischten Asymmetriefaktoren der Teilschichten. Die gemischte Phasenfunktion ergibt sich als normierte Summe der Produkte von Phasenfunktion und Streukoeffizient für Aerosole, Wolken und Moleküle (Ruggaber et al., 1994). Die Berechnung der optischen Dicke umfasst: Rayleigh-Streuung, temperaturabhängige Ozonabsorption und temperaturunabhängige NO₂-Absorption, Streuung und Absorption durch Aerosolpartikel als Funktion der relativen Feuchte und Streuung und Absorption durch Wolken. Die Berechnung der Ozonabsorption basiert auf Daten von Cacciani et al., (1989), Molina und Molina (1986), der Weltorganisation für Meteorologie (1985). Die NO₂-Absorption auf Daten von Schneider (1987). Streuung und Absorption wird für 3 Aerosoltypen (average continental, clean continental und stratospheric), die jeweils bei fünf relativen Feuchten (50%, 80%, 90%, 95%, 99%) existieren können, für neun Wellenlängen (300, 320, 350, 400, 450, 500, 550, 600, 700 nm) mittels Mie-Theorie aus Daten von d'Almeida et al. (1991) berechnet. Aerosole in Wolkenschichten werden in ihrer Größenverteilung bei 1 µm beschränkt.

Wolken werden in sechs Typen basierend auf der Kategorisierung von Tampieri und Tomasi (1976) erfasst: Strahlungsnebel 1, 2, 3 und 4, Stratus 2, Cumulus 2 und Cumulus 5. Diese bestimmen zusammen mit dem Wolkenflüssigwassergehalt die Wolkentropfenverteilung. Wie schon für die Aerosole werden optische Daten nach d'Almeida et al. (1991) und die Mie-Theorie benutzt, um die Extinktionskoeffizienten, Phasenfunktionen und Asymmetriefaktoren der Wolkentypen bezüglich der neun Wellenlängen zu berechnen. Die Werte für alle anderen Wellenlängen ergeben sich dann durch lineare Interpolation.

STAR unterscheidet 7 Landnutzungsklassen bezüglich ihrer Albedo. Es wird angenommen, dass die Reflexion am Erdboden isotrop erfolgt. Da die Matrix Operator Methode für horizontal homogene und planparallele Schichten gilt, muss der Effekt der Erdkrümmung gesondert berücksichtigt werden. Dies geschieht über eine Korrektur des Sonnenzenitwinkel. Als solares Eingangsspektrum benutzt STAR Daten von Mentall et al. (1981) für $\lambda \leq 330$ nm in einer 0.2 nm Auflösung und von Neckel und Labs (1983) für $\lambda > 330$ nm mit einer 1.0 nm bzw. 2.0 nm Auflösung. Diese und die spektrale Auflösung der Absorptionsgrößen bestimmen die spekt-

rale Auflösefähigkeit von STAR. Allerdings werden die aktinischen Flüsse nur für 23 ausgesuchte Wellenlängen (s. Tabelle 10) für einen auf 1 normierten solaren Strahlungsfluss berechnet.

Tabelle 10: Ausgewählte Wellenlängen (nm), für die STAR die aktinischen Flüsse berechnet (Ruggaber et al., 1994)

290	296	298	300	302
304	306	309	311	314
318	321	323	325	327
329	334	350	400	450
500	600	700	-	-

Diese errechneten spektralen aktinischen Flüsse F_i werden auf das spektrale Gitter, das durch die Auflösung des solaren Flusses gegeben ist (375 Wellenlängen), interpoliert. Die Photolysefrequenzen ergeben sich dann als Summe aus dem Produkt des spektralen Absorptionsquerschnitts $\sigma_{i,A}$, der spektralen Quantenausbeute $\varphi_{i,A}$ eines Stoffes A und dem aktinischen Fluss gemäß der spektral diskretisierten Gleichung (15) zu:

$$J_A = \sum_{i=1}^{375} \varphi_{i,A} \cdot \sigma_{i,A} \cdot F_i \quad (113)$$

Die von STAR benutzten spektralen Absorptionsquerschnitte und spektrale Quantenausbeuten stammen von Stockwell et al. (1990) mit Ausnahme von Ozon und Stickstoffdioxid. Für diese werden die bei der jeweiligen Gasabsorption genutzten Daten verwendet. Da einige Absorptionsquerschnitte temperaturabhängig sind und einige Quantenausbeuten sowohl temperatur- als auch druckabhängig, werden ihre Werte pro vertikaler Modellschicht entsprechend der dortigen Druck- und Temperaturwerte korrigiert.

Innerhalb des Modellsystems M-SYS werden mit STAR Photolysefrequenzen für eine wolkenfreie Situation berechnet. Als Ozonsäulengehalt wurde ein Wert von 330 DU (Dobson Unit) und für die optische Dicke der Aerosole bei 550 nm 0.05 verwendet. Diese Werte entsprechen der Empfehlung zur Berechnung der Photolysefrequenzen für Deutschland und wurden von der Arbeitsgruppe zur Erstellung der entsprechenden VDI-Richtlinie ermittelt (Trukenmüller, 2012; VDI, 2017). Die Berechnung erfolgt für einen als repräsentativ ausgewählten Punkt. Dies stellt natürlich eine sehr starke Vereinfachung da. Sie ist erforderlich, da die Berechnung der Photolyse für jeden horizontalen Gitterpunkt als Funktion von Höhe und Zeit einen sehr großen Rechen- und Speicheraufwand bedeuten würde. Für die hier erfolgten Untersuchungen wurde ein Punkt im Südwesten von Essen genommen. Um die Bodenalbedo aus der METRAS/MECTM Topographiedatei zu bestimmen, werden die zehn METRAS Landnutzungsklassen in die acht STAR Landnutzungsklassen überführt (s. Anhang 8.6).

Für den repräsentativen Punkt werden STAR die vertikalen Profile von Temperatur, Druck und relativer Feuchte vorgegeben. Da Wolken ein höchst transientes Phänomen in Raum und Zeit sind, ist ihre Berücksichtigung für nur einen Bezugspunkt nicht sinnvoll. STAR berech-

net dann für die in der Topographiedatei vorgegebenen Höhen, stündliche Werte der Photolysefrequenzen im Zeitraum mit relevanter Sonnenaktivität. Diese werden vom Chemiemodell eingelesen und zeitlich linear interpoliert genutzt.

3.3.3 Emissionsdaten

Anthropogene Emissionen erfolgen für 17 Stoffe (s. Anhang 8.4) aus den Bereichen Industrie, Landwirtschaft, Wohnen und Verkehr. Die Daten stammen von der Niederländischen Organisation für Angewandte Naturwissenschaftliche Forschung (TNO) und wurden im Rahmen des EU Projektes MEGAPOLI für das Basisjahr 2005 in einer 7 km Auflösung erstellt (van den Gon et al., 2009). In einem ersten Schritt wurden durch den Präprozessor EMIINI (Wosik et al., 1994) die Daten auf das horizontale Modellgitter des jeweiligen Modellgebietes durch die flächengewichtete Interpolation horizontal interpoliert. Für Punktquellen erfolgt eine zusätzliche Verteilung der Emissionen in die untersten Modellschichten nach einem Schornstein-Ansatz der im Rahmen des European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP) entwickelt wurde (Simpson et al., 2003). In einem zweiten Schritt werden die Stickoxidemissionen mittels eines NO_x -Splittes auf die Stoffe NO und NO_2 verteilt. Der NO_x -Splitt wurde von Alfred Trukenmüller in Kooperation mit dem Institut für Energiewirtschaft und Rationelle Energieanwendung (IER) ermittelt. Dabei wird zwischen verkehrsbedingten Emissionen und Emissionen aus anderen Sektoren unterschieden. Die Emissionen von flüchtigen organischen Verbindungen werden auf die im modifizierten RADM2 Chemiemechanismus implementierten, organischen Verbindungen entsprechend einem VOC-Splitt verteilt wie von Trukenmüller aus Middleton et al. (1990) ermittelt. In einem finalen Schritt werden die Jahresemissionen durch die Anwendung von Zeitfunktionen, die von der SILAM-Arbeitsgruppe des Finnischen Meteorologischen Institutes (FMI) bereitgestellt wurden, für jede Woche im Jahr, Tag und Stunde zeitabhängig als Emissionen in kg h^{-1} berechnet. Abbildung 7 zeigt die räumliche Verteilung der NO- und CH_4 -Emissionen für den 21. Juni 2005 als Beispiel.

Biogene Emissionen von Isopren, Alpha-Pinen, Beta-Pinen und anderen flüchtigen organischen Verbindungen biogenen Ursprungs werden in MECTM selbst berechnet. Dazu wird ein von Frank Müller für MECTM modifizierter Ansatz von Vogel und Kollegen (Vogel et al., 1995; Guenther et al., 1993, McKeen et al., 1991) verwendet. Abhängig von der Landnutzungsaufteilung einer Gitterzelle ergibt sich ein stoffbezogener Emissionsfaktor. Aus diesem ergeben sich durch Multiplikation mit einem zeitabhängigen Aktivitätsfaktor die Emissionen. Der Aktivitätsfaktor ist eine Funktion der Blatttemperatur und der photosynthetischen aktiven Strahlung. Diese werden in MECTM durch die Erdoberflächentemperatur und die kurzweilige Strahlungsbilanz am Erdboden approximiert. Die biogenen Emissionen werden im Modell als Flächenquellen behandelt.

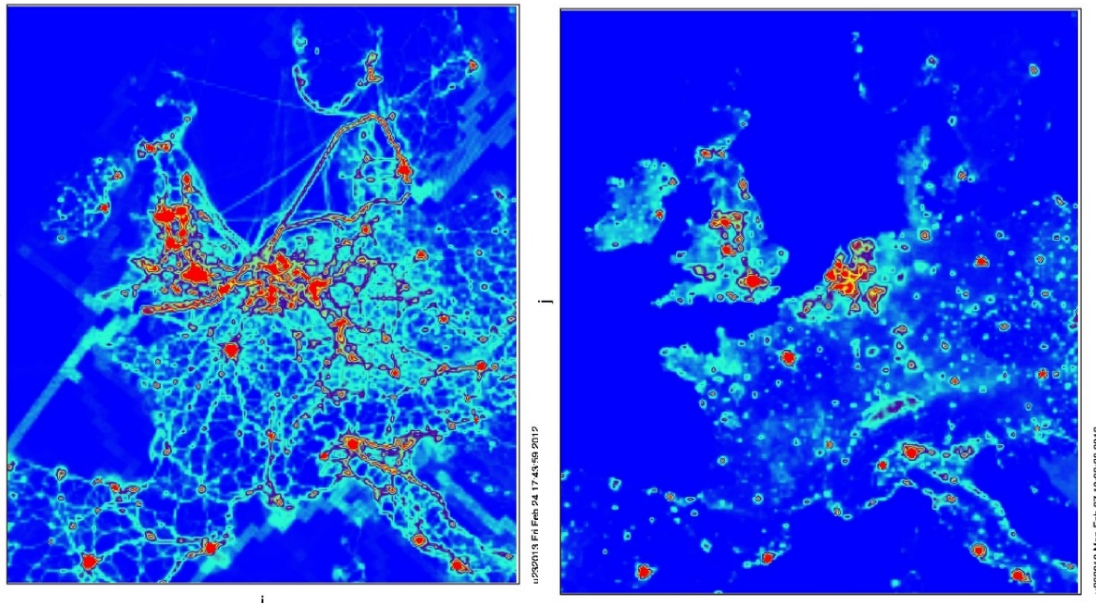


Abbildung 7: Emissionen von Stickstoffmonoxid (links) (Verkehr) und Methan (rechts) (urbane Zentren) für den 21. Juni 2005.

3.3.4 Topographiedaten

Die Modellgebiete wurden mit dem Präprozessor GRITOP (Spensberger und Schlünzen, 2010) erzeugt. Für jedes Modellgebiet wird ein Bezugspunkt, die westliche, östliche, nördliche, südliche und obere Grenze des Modellgebietes angegeben, sowie die Angabe der Gitterweite in Nordsüd- und Westost-Richtung, die minimale und maximale Gitterweite in der Vertikalen und der vertikale Spreizungsfaktor. GRITOP erzeugt ein kartesisches Koordinatensystem, in dem jeder horizontale Gitterpunkt durch eine Georeferenzierung einer geographischen Breite und Länge zugeordnet wird. Des Weiteren werden die vertikalen Modellschichten durch Angabe der Höhe der Vektorpunkte bestimmt. Diese sind für die ersten fünf Modellschichten mit dem angegebenen minimalen einheitlichen Abstand versehen und werden dann über den Spreizungsfaktor bis zum maximalen vertikalen Gitterpunktabstand über die vorgegebene Modellgebietshöhe vergrößert.

Alle drei Modellgebiete weisen den gleichen Bezugspunkt ($\Phi = 51^\circ\text{N}$ und $\Psi = 7^\circ\text{E}$) und die gleiche Anordnung der Modellschichten bezüglich der vertikalen Achse auf. Ihre Auflösung und Gebietsgrenzen kann der Tabelle 11 entnommen werden. Abbildung 8 zeigt die Gebiete mit Ihrer Orographie. Allen horizontalen Gitterpunkten werden geographische Höhen zugewiesen. Diese wurden durch flächengewichtete Interpolation aus einem Eingangsdatensatz für die Orographie ermittelt. In dieser Arbeit wurde dafür der GTOPO30 Datensatz des U.S. Geological Survey, der eine Auflösung von 30 Bogensekunden (etwa 1 km) hat und das digitale Geländemodell mit einer Auflösung von 25 m verwendet. Jeder Gitterpunkt weist für die Landfläche, die er repräsentiert, eine aus zehn Klassen bestehende Landnutzung auf (Tabelle 12). Die auf die Landnutzungsklassen entfallenden Anteile wurden aus Flächennutzungsdaten ermittelt, die ebenfalls Eingangsdaten in GRITOP sind und von Peter Kirschner aus mehreren Quellen zusammengestellt wurden. Zu diesen zählen CORINE (Coordination of Information on the Environment)-Daten, SRTM (Shuttle Radar Topography Mission)-Daten, MODIS (Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer)-Daten, Daten von Gerhard Smiatek von

IMK-IFU der Universität Karlsruhe und für Deutschland zusätzlich ATKIS (Amtliche Topographisch-Kartographische Informationssystem)-Daten. Die horizontale Auflösung der Datensätze ist dabei unterschiedlich. Für jedes Modellgebiet wurde die feinste Auflösung gewählt, die eine möglichst komplette Gebietsabdeckung gewährleistet.

Table 11: Benutzte Modellgebiete. Richtungen: N Nord, O Ost, S Süd, W West.

Gebietsname	Europa	BRD & Benelux	Nordrhein-Westfalen
Anzahl Gitterpunkte WO	177	121	205
Anzahl Gitterpunkte NS	200	176	205
Anzahl vertik. Gitterpunkte	34	34	34
horizontale Gitterweite	12 km	4 km	1 km
NW-Grenze	-16°05' W, 60°01'N	3°39' W, 54°10'N	5°19' W, 52°14'N
NO-Grenze	22°21' E, 61°02'N	11°04' W, 54°09'N	8°18' W, 52°14'N
SW-Grenze	-7°40' W, 39°14'N	4°05' W, 47°53'N	5°23' W, 50°24'N
SO-Grenze	16°38' E, 39°53'N	10°29' W, 47°52'N	8°15' W, 50°24'N

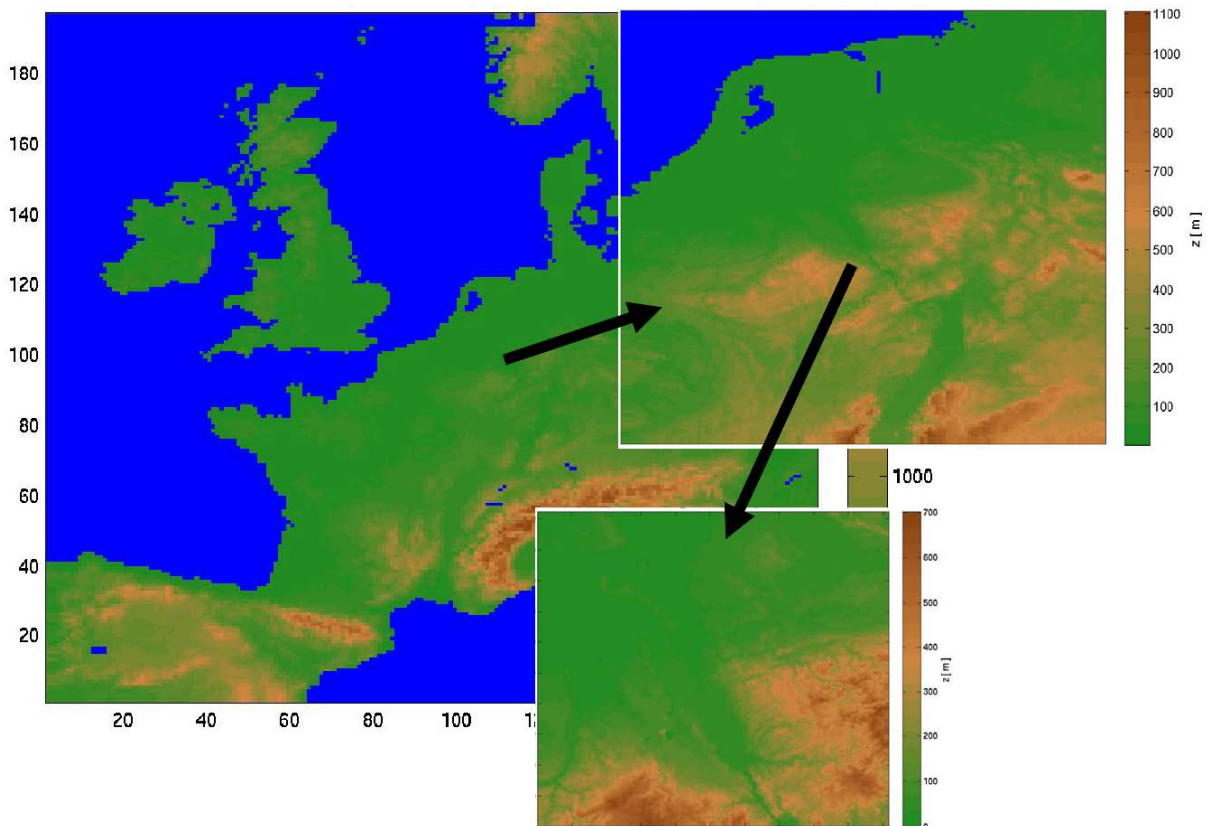


Abbildung 8: Modellgebiete der Nestungskette: Europa (links), Deutschland & Benelux (rechts oben), Nordrhein-Westfalen (rechts unten)

Tabelle 12: Oberflächeneigenschaften für die 10 Oberflächenklassen: Albedo A_o , Wärmediffusivität k_s , Wärmeleitfähigkeit v_s , Bodenwasserverfügbarkeit α_q (Startwert), Sättigungswert für Wassergehalt W_k , Rauigkeitslänge z_0 und städtischer Schalter $\delta_{j,urb}$. Die Tiefe der Temperaturwelle h_0 ist kein Eingangswert, sondern wird im Modell berechnet und nur zur Information angegeben. Die Werte werden für die Verwendung mit einer Netzgröße von 1 km und mehr für die Domäne Nordwesteuropa empfohlen (aus Schlünzen et al., 2011)

Type	Class j	A_o	k_s ($10^{-6}m^{-1}s^{-1}$)	v_s ($JK^{-1}m^{-1}s^{-1}$)	α_q	W_k [m]	z_0 [m]	h_0 [m]	$\delta_{j,urb}$
Wasser	0	$f(Z(t))$	0.15	100.0	0.98	100.0	$f(u^*)$	0.11	0
Wattenmeer	1	0.10	0.74	2.20	0.98	0.322	0.0004	0.25	0
Sand	2	0.20	0.57	1.05	0.10	0.026	0.0012	0.22	0
gemischte Landnutzung	3	0.20	0.52	1.33	0.20	1.38	0.04	0.21	0
Wiesen	4	0.20	0.52	1.33	0.40	0.15	0.02	0.21	0
Heide Sträucher	5	0.15	0.24	0.30	0.10	0.423	0.05	0.14	0
Gebüsch	6	0.20	0.52	1.33	0.30	0.081	0.10	0.21	0
Mischwald	7	0.15	0.80	2.16	0.30	0.121	1.00	0.26	0
Nadelwald	8	0.10	0.80	2.16	0.30	1.61	1.20	0.26	0
Stadtgebiet	9	0.15	1.40	2.93	0.05	0.968	0.70	0.45	1

3.4 Durchgeführte Simulationsexperimente

Die Simulationsperiode wurde nach Analyse ausgewählter Messstationsreihen für das Gebiet Nordrhein-Westfalen (NRW) gewählt. Geeignet erschien die Ozonperiode vom 19. bis 26. Juni 2005 (Abbildung 9), um ausgewählte Einflüsse auf simulierte Ozonkonzentrationen zu untersuchen.

Die Modellrechnungen wurden mit ineinander genesteten Modellgebieten durchgeführt (Abbildung 8). In das Gebiet von Europa (Gitterweite $\Delta x = 12$ km) wird das höher aufgelöste (Gitterweite $\Delta x = 4$ km) Gebiet Benelux und Deutschland (Benelux-DE) gelegt und darin das Gebiet von NRW (Gitterweite $\Delta x = 1$ km) genestet. Aus Reanalysedaten des ECMWF und Meeresoberflächendaten des Hadley Centres wurden mit dem Präprozessor ECMWFprepro Antriebsdaten für die Simulation der Meteorologie mit METRAS erzeugt. Die Simulationen wurden für den 19. Juni 2005 initialisiert. Die Simulationen wurde tageweise mit der METRAS Version Revision 1.3 vom August 2011 (Schlünzen et al., 2011 a/b) gerechnet. Dazu wurde der Großrechner des DKRZ, die IBM Power 6 p375, genutzt. Der nullte Tag (19.06.2005) ab 18:00 Uhr und erste Tag werden durchgehend gerechnet. Der Abend und die erste Nacht dienen dem Modell zur Adaption der Bodenwerte und der Meteorologie an die Orographie und Antriebsdaten. Die Simulation der Folgetage erfolgte mit den Endwerten des Vortages als Anfangswerte. Letzter gerechneter Simulationstag war der 26. Juni 2005.

Da METRAS bezüglich der Massen- und Energiebilanzen für Simulationszeiträume von mehr als 5 Tagen nicht optimiert ist, fand ein vollständiger Neustart des Modells für den dritten Simulationstag (22. Juni 2005) um 18 statt. Die folgenden Simulationstage wurden dann als Weiterrechnung dieses Laufes durchgeführt. Um die Ergebnisse zeitlich anzugleichen, wurde

eine gewichtete Mittelung der Ergebnisse der beiden sich überlappenden Simulationsabschnitte so durchgeführt, dass diese in der vierten Modellnacht in einem Zeitraum von sechs Stunden von der Lösung des ersten Simulationsabschnittes auf die Lösung des zweiten Simulationsabschnittes übergeht. Aus den Ergebnissen der Europasimulation (12 km) wurden mit dem Präprozessor M3TM3T Antriebsdaten für die Meteorologiesimulation mit dem Modellgebiet Benelux-DE (4 km) erzeugt. Der Simulationszeitraum für dieses mittlere Nest erstreckt sich vom 21. Juni bis 26. Juni 2005. Die Simulation erfolgte wieder tageweise und die Endergebnisse des jeweiligen Vortages dienen als Anfangswerte des Folgetages. Auch in diesem Modellnest fand eine Neuinitialisierung und Überführung der Lösungen für die Nachtstunden des 24. Juni statt. M3TM3T wurde abermals zur Erzeugung von Antriebsdaten für das innere Modellnest NRW (1 km) benutzt. Die tageweise Meteorologiesimulation für dieses Modellgebiet erstreckte sich vom 22. Juni bis einschließlich 26. Juni.

Für jeden gerechneten Tag in der Meteorologie wurden in allen drei Auflösungen mit dem Präprozessor STAR Photolysefrequenzen für den Bezugspunkt, der südwestlich der Stadt Essen liegt, als stündliche Werte berechnet. Dieser Punkt entspricht dem Zentrum der Modellgebiete und diente auch schon im Meteorologiemodell zur Berechnung der Sonnenzenitwinkel bzw. Sonnenhöhen. Mit den Präprozessoren EMIINI und TNO2MSYS wurden stündliche Emissionen für anthropogene Punkt- und Flächenquellen für die jeweiligen Modellgebiete und Tage erzeugt. Die Chemiesimulation für das Europegebiet begann am 20. Juni um 0 Uhr. Sie wurden tageweise mit der MECTM Version von 2012 bis einschließlich 26. Juni 2005 berechnet.

Die Chemiesimulation des Europegebietes wurden an den seitlichen Rändern mit der Gradient-Null Bedingung gerechnet. Die Vorgabe eines Hintergrundprofils und die Simulation der zwei Tage vor dem Start der eigentlichen Analyseperiode sollen realitätsnahe Mischungsverhältnisse im gesamten Modellgebiet erzeugen. Die Endergebnisse der Vortage dienen als Anfangswerte für die nachfolgenden Simulationstage. Mit dem Präprozessor M3TM3Tchem wurden die Randwerte für die Nestung des Benelux-DE Modellgebietes aus der 12 km Chemiesimulation ohne Wolkeneffektparametrisierung ermittelt. Die Simulationsergebnisse ohne Wolkeneffektparametrisierung wurden deshalb gewählt, damit nicht über Randwerte Parametrisierungseffekte auf die Stoffkonzentrationen in das neue Modellnest gelangen und die Wirkung der Parametrisierung in der neuen Auflösung des Modellnestes sauber bestimmt werden kann. Die Chemiesimulation für dieses Modellnest erstreckte sich vom 21. bis 26. Juni 2005. Für das Modellgebiet NRW erfolgt die Randwertbestimmung ebenfalls mit M3TM3Tchem aus der 4 km-Chemiesimulation ohne Wolkeneffekt. In diesem Modellnest wurde der Zeitraum vom 22. bis 26. Juni 2005 simuliert. Die Verschiebungen der Anfangstage der Simulationen in den drei Modellnestern war nötig, damit jeweils von einer vollständig adaptierten Meteorologie bzw. Chemie Antriebsdaten erzeugt werden konnten. Dadurch ergibt sich eine zeitliche Beschränkung des zu untersuchenden Zeitraumes der Ozonperiode vom 22. Juni bis 26. Juni.

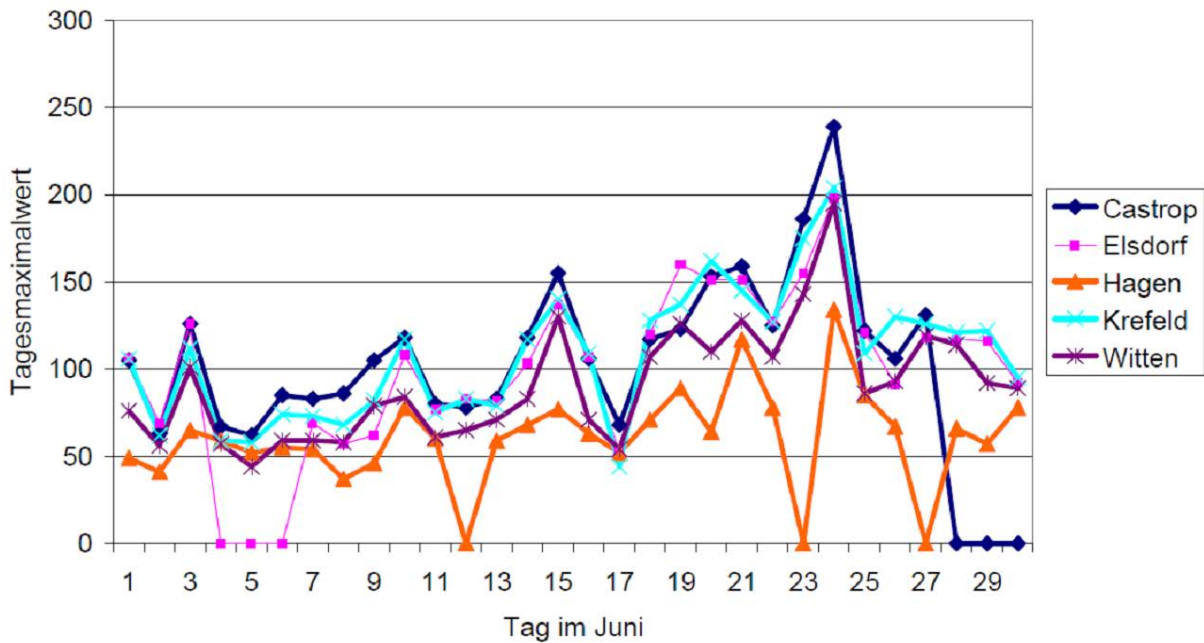
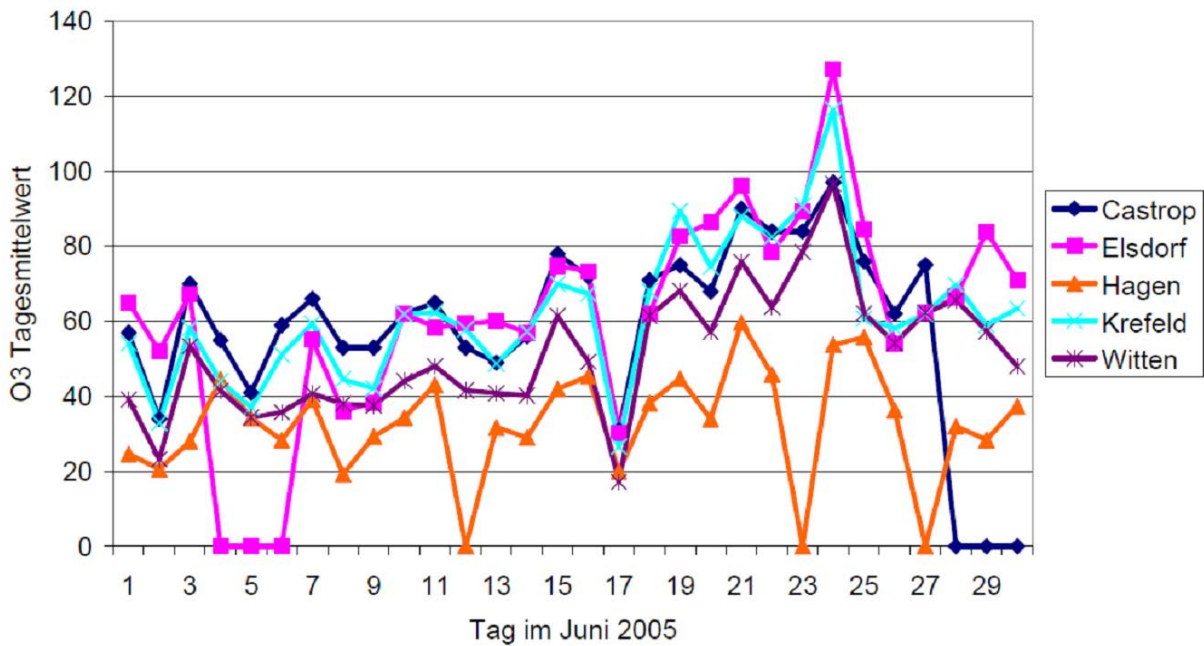


Abbildung 9: Zeitliche Änderung der Tagesmittelwerte und der Tagesmaximalwerte der Ozonkonzentration [$\mu\text{g m}^{-3}$] für ausgewählte Luftqualitätsmessstationen in Nordrhein-Westfalen im Juni 2005.

Um die Beschreibung der Simulationsergebnisse einheitlich darzustellen, wird der 22. Juni als erster Tag der Ozonperiode bezeichnet. Die Folgetage 23. bis 26. Juni als zweiten bis fünften Tag. Für die Darstellung der Tagesgänge von meteorologischen und chemischen Größen für die gesamte Ozonperiode wird eine Laufzeit in Stunden (von 0 h bis 24 h, 24 h bis 48 h, 48 h bis ... 120 h) verwendet, die am 22. Juni um 0 Uhr beginnt. Tabelle 13 gibt die Relationen der Tagesnumerierungen in den Simulationen der verschiedenen Modellnester an und zeigt die für die Auswertung verwendeten Zeiten. Um den Text lesbarer zu gestalten, werden die Simulationen mit den Horizontalgitterauflösungen vom 12 km, 4 km und 1 km mit M12, M04 und M01 bezeichnet und für die Chemie entsprechend mit C01, C04 und C12. Die 'einfachere'

Wolkeneffektparametrisierung auf die Photolysefrequenzen (Abschnitt 3.2.2) soll als Parametrisierung P1 und die ‘komplexere’ Wolkeneffektparametrisierung (Ende von Abschnitt 3.1.2 und Abschnitt 3.2.2) als Parametrisierung P2 bezeichnet werden.

Tabelle 13: Übersicht über die verwendeten Tageszählungen und Zuordnung zu ihrem jeweiligen Datum. M12, M04 und M01 bezeichnet die Simulation mit 12 km, 4 km bzw. 1 km Modellgitterauflösung und Periode, die benutzte Nummerierung der Tage im Ergebniskapitel sowie die Zuordnung der dazugehörigen durchgehenden Laufzeit in Stunden.

Datum	19.06	20.06	21.06	22.06	23.06	24.06	25.06	26.06
M12	0.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
M04	-	0.	1.	2.	3.	4.	5.	6.
M01	-	-	0	1	2	3	4	5
Periode	-	-	-	1	2	3	4	5
Laufzeit	-	-	-	0 - 24	24 - 48	48 - 72	72 - 96	96 - 120

4 Zeitliche Entwicklung von Meteorologie und bodennahem Ozon

In diesem Kapitel wird die meteorologische und chemische Entwicklung der nachsimulierten Ozonperiode vom 22. bis 26. Juni 2005 vorgestellt. Des Weiteren werden die Ergebnisse mit Messdaten verglichen, um eine Aussage zu treffen, wie genau die Ozonperiode im Modell abgebildet werden konnte. Die Ausführungen beschränken sich hier auf Entwicklungen im Modellgebiet des NRW-Nestes (Abbildung 10), da nur für dieses Gebiet Simulation in allen drei Gitterauflösungen vorliegen und Messdaten zur Validierung genutzt werden konnten. Auf Modellergebnisse die außerhalb dieses Gebietes liegen wird dann verwiesen, wenn sie relevant für meteorologische und chemische Vorgänge im NRW-Modellgebiet sind. Das NRW-Modellgebiet beinhaltet auch Teile von Belgien und den Niederlanden. Es ist geprägt durch die Zweiteilung zwischen Flachland im nördlichen Teil des Gebietes und den Mittelgebirgen Sauerland, Westerwald, Eifel und Ardennen im Süden (Abbildung 10). Im äußeren Nordosten ist ein Teil des Teutoburger Waldes noch berücksichtigt. In die Kette der hier südlichen Mittelgebirge ragt die Kölner Bucht als Flachland hinein.

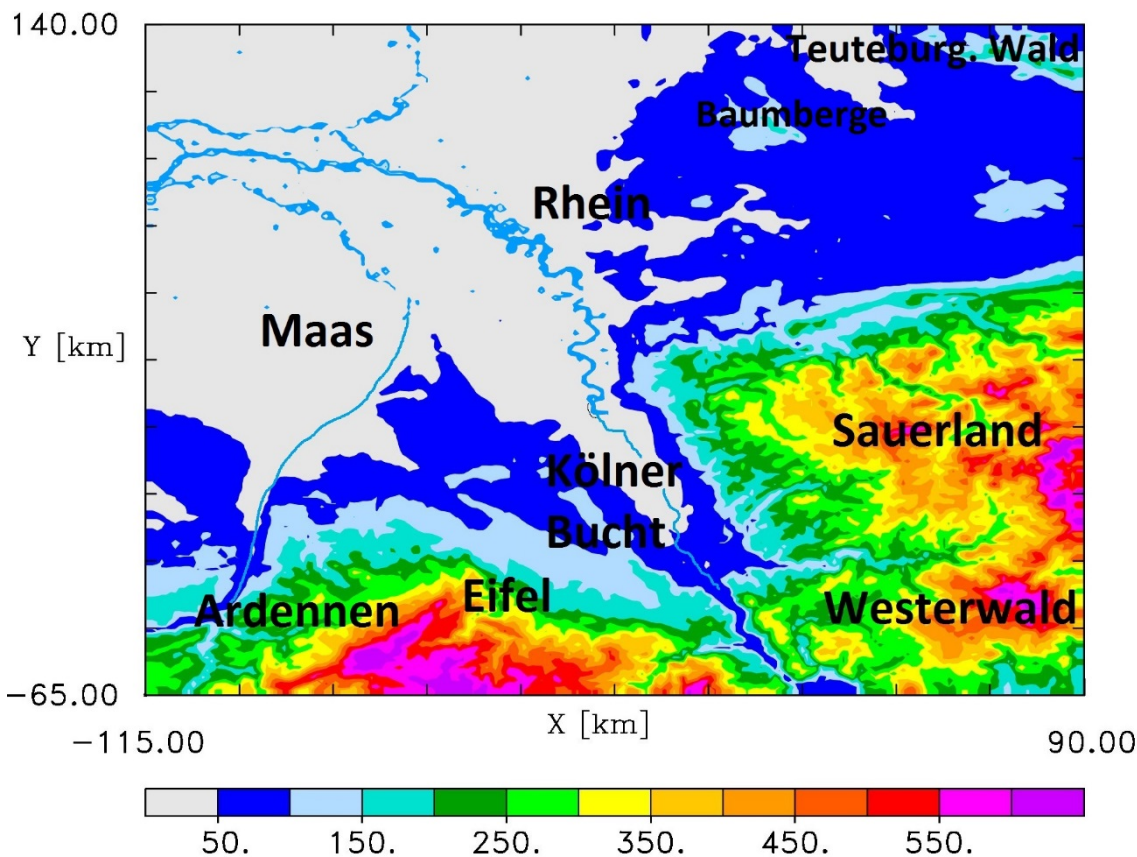


Abbildung 10: Orographie des Nordrhein-Westfalen Modellgebietes. Dargestellt sind die geographischen Höhen über Normalnull [m]. Die Höhenfarbskala betrifft nicht die eingezeichneten Flüsse (Rhein, Maas)

An dieser Stelle wird nochmal darauf hingewiesen, dass die Modellsimulationen in 12 km, 4 km und 1 km horizontaler Gitterauflösung auch mit M12, M04 und M01 abgekürzt werden.

4.1 Zeitliche Entwicklung der Meteorologie

Die Analyseperiode ist meteorologisch durch eine sich einstellende schwachwindige sommerliche Hochdruckwetterlage geprägt. Die Simulationen in den verschiedenen Modellauflösungen (M01, M04, M12) sind bezüglich der Parameter Wind (Richtung und Geschwindigkeit), Temperatur, Bedeckungsgrad, Wolkenhöhe und Wolkendicke ähnlich (Tabelle 14, Abbildungen 14, 15, 17-22). Besonders in Teilgebieten kann es aber zu relevanten Abweichungen zwischen verschiedenen aufgelösten Simulationen kommen.

In Tabelle 14 wird die zeitliche Entwicklung des Windes, der Temperatur, beide bezogen auf das unterste Modellhöheniveau (10 m über Grund) und des Bedeckungsgrades für alle drei Modellauflösungen gegenübergestellt. Die Wind- und Temperaturwerte gelten überwiegend in einem großen Teil des Modellgebietes. Die Hauptwindrichtungen sind mit N (Nordwind), O (Ostwind), S (Südwind) und W (Westwind) gekennzeichnet. Kombinationen zweier Hauptwindrichtungen gibt eine Zwischenrichtung, z.B. NW (Nordwestwind) an. Eine in Klammer angegebene Windrichtung besagt, dass ein größeres Untergebiet eine von der vorherrschenden Windrichtung abweichende Komponente hat. Die angegebene Spanne für Windgeschwindigkeit und Temperatur deckt den aufgetretenen Wertebereich im NRW-Modellgebiet ab. Sollte es kleine Teilgebiete geben, die Werte unter- bzw. oberhalb der Spanne aufweisen, so ist die Intervallgrenze kursiv gesetzt. Das Sonderzeichen (*) deutet auf einen Bergwind an den Rändern der Ardennen, der Eifel und des Sauerlandes hin. Das Sonderzeichen (#) weist auf eine Drehung der Windrichtung von NW über W nach SW über die Nord-Süd-Ausdehnung des Modellgebietes hin. Der Bedeckungsgrad ist aus der Anzahl der Gitterpunkte, die in jeder Modellauflösung im NRW-Modellgebiet liegen und einen integralen Wolkenflüssigwasserweg von $W_L > 0 \text{ g m}^{-2}$ aufweisen, errechnet. Die Intervallzeitpunkte 3 Uhr und 21 Uhr wurden der Übersicht halber in Tabelle 14 weggelassen, da sie für die Photochemie nicht relevant sind. Die im Folgenden gemachten Aussagen zur Meteorologie in den drei Auflösungen dienen dem Verständnis der zeitlichen Entwicklung. Die Wiedergabe jeder einzelnen Aussage durch eine Abbildung wäre nicht zielführend für das Thema der Arbeit. Für alle gemachten Aussagen gibt es entsprechende Abbildungen, die der Leser vom Autor beziehen kann.

In der Nacht des 22. Juni (1. Tag) nimmt die Bewölkung im NRW Modellgebiet aufgrund eines Frontdurchganges zu, bis sich am Morgen eine fast vollständige Bedeckung einstellt (Abbildungen 12 – 14). Unterhalb der Schicht aus niedrigen Stratuswolken (Abbildung 21) bleibt die Temperatur zunächst niedrig (15°C). Am späten Vormittag sorgt der schwache Westwind durch Advektion wärmerer Luft (bis 18°C) aus Westen in das Modellgebiet für eine leichte Temperaturerhöhung. Abends kommt es durch die langwellige Ausstrahlung zur Abkühlung.

Am 23. Juni (2. Tag) kommt es nach Durchgang der Front zur Auflösung der Bewölkung wobei dieses in M12 innerhalb der Nacht abgeschlossen ist, in M04 am Morgen und in M01 bis zum Mittag dauert (Abbildungen 12, 13 und 15). Durch die ungehinderte Sonneneinstrahlung kommt es zur stärkeren Erwärmung der bodennahen Luft (Abbildung 16). Die Tagesmaximaltemperatur erreicht 27°C in M12 und M04 bzw. 24°C in M01. In Simulation M12 weisen nur die Höhenzüge der Ardennen, der Eifel und des Sauerlandes eine niedrigere Maximaltempera-

tur auf, während in den Simulationen M04 und M01 sich das Gebiet des Temperaturmaximums westlich bzw. südlich des Rheinverlaufes befindet. Bei Windstille bis sehr schwachen Wind dreht dieser von West auf S(O).

Der 24. Juni (3. Tag) ist in M04 und M01 vollständig wolkenfrei, nur in M12 werden am späten Abend mittelhohe Wolken in den Südwesten des Modellgebietes hineinadvehiert, die zu einem Gewittertiefsystem über Frankreich gehören. Bei weiterhin wolkenfreiem Himmel und fast Windstille kommt es zur weiteren Erwärmung der bodennahen Luftmassen im Modellgebiet. Für M12 und M04 ist dies der wärmste Tag in der Analyseperiode mit einer Maximaltemperatur von 30°C bzw. 27°C für die Höhenlagen der südlichen Mittelgebirge (Ardennen,

Tabelle 14: Qualitativer Vergleich von Windrichtung, Windgeschwindigkeit und Temperatur des unteren Modellhöheniveaus (10 m über Grund) und des Bedeckungsgrades für die verschiedenen Modellauflösungen (M12, M04, M01) im NRW-Gebiet für den 22.06 bis 26.06.2005. Die angegebene Werte gelten für den Großteil des NRW-Modellgebietes.

Zeit	Wind: Richtung, Geschwindigkeit [ms ⁻¹]			Temperatur [°C]			Bedeckung [%]		
	M12	M04	M01	M12	M04	M01	M12	M4	M1
22.06.									
0	NW 2	NW 3-5	N(W) 1-4	12-18	12-18	12-18	61	65	70
6	NW 2	NW 1-4	(N)W ½-4	9-15	9-15	9-15	86	100	99
9	NW 2	(N)W 1-4	(S)W ½-4	9-15	9-15	9-15	94	100	98
12	(N)W 3	(N)W 2-5	(S)W ½-5	12-18	9-18	9-18	100	99	98
15	(N)W 3	(N)W 2-5	W 1-4	12-18	12-18	12-18	100	99	94
18	(N)W 2	(N)W 2-5	W ½-3	12-18	12-18	12-18	96	96	87
23.06.									
0	W ½	(N)W ½-2	W(#) ½-2	12-18	12-18	9-15	92	86	84
6	SO 1	S(O) ½-2	S(O) ½-2	9-15	12-18	9-15	0	69	79
9	S(O) 1	S 1-3	S(O) 1-4	18-21	12-18	12-18	0	11	62
12	S(W) ½	S(W) 1-2	S 1-4	21-27	18-24	15-21	0	0	7
15	S(O) ½	S ½	S ½-2	21-27	18-27	18-24	0	0	0
18	SO ½	SO ½	S(O) 2-4	21-27	21-27	15-21	0	0	0
24.06.									
0	SO 2	SO ½-2	SO/*, 1-3	12-21	21-27	12-18	0	0	0
6	SO 1	S(O) ½-3	S(O)/* 1-3	12-18	12-18	9-15	0	0	0
9	S(O) 1-2	SO ½	S(O)/* ½-2	18-24	18-24	12-18	0	0	0
12	(S)O ½	(N)O ½	S(O) ½-1	21-27	21-27	21-27	0	0	0
15	N(O) ½	NO ½	N(O) ½-2	24-30	24-30	18-24	0	0	0
18	N ½-2	N(O) ½-3	N(O) ½-1	24-30	24-30	18-24	0	0	0
25.06.									
0	N ½-2	N(O) ½-4	N(W) ½-5	15-21	15-21	18-24	35	0	0
6	NW 1-3	N(W) 1-5	N(W) ½-5	12-18	12-18	12-18	5	13	5
9	N 1-3	N 1-5	N(W) ½-5	15-21	15-21	15-21	14	64	30
12	N 2-6	N 2-6	N(W) ½-5	15-21	15-21	15-24	33	60	35
15	N 2-6	N 2-6	N/* ½-6	15-21	15-27	15-27	35	31	28
18	N 2-6	N 2-7	N/* ½-7	18-24	15-27	15-27	34	24	19
26.06.									
0	N 2-5	N(O) 2-5	N(O) 1-4	12-18	12-18	9-15	55	56	51
6	N(O) 2-4	N 3-4	N 1-2	9-15	9-15	9-15	98	100	96
9	N(O) 2-3	N(O) 2-4	N(O) ½-3	9-15	9-15	9-15	100	100	100
12	N 2	N 2-3	N 1	12-18	12-18	12-18	97	98	88
15	N 2	N 1-2	N ½	12-18	12-18	12-18	93	55	69
18	N(W) 2	N(W) ½-2	W(N) ½-2	12-18	12-21	12-21	87	33	56
24	NW 2	NW ½-3	W(#) ½-3	9-15	9-15	9-15	88	18	35

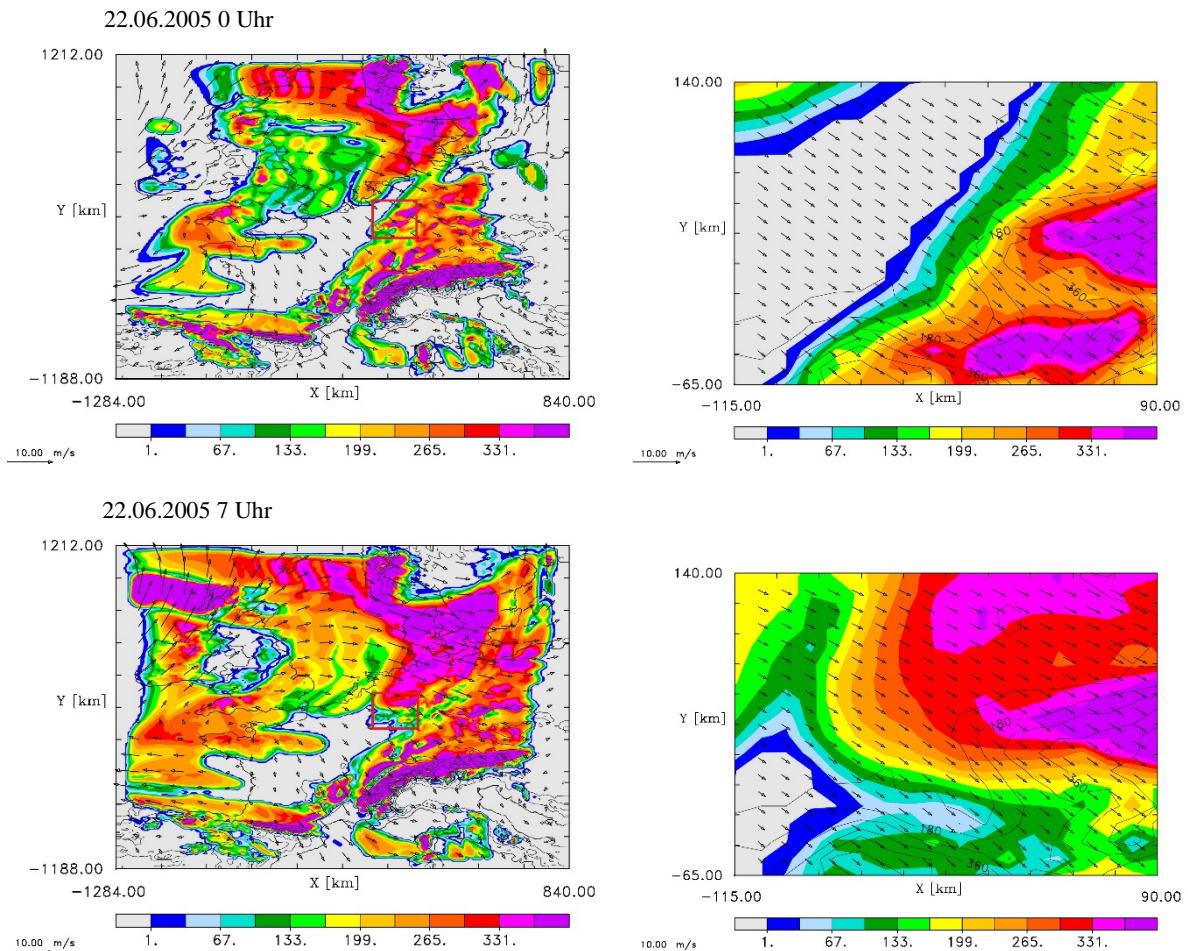


Abbildung 11: Integraler Wolkenflüssigwasserweg [$g\ m^{-2}$] der 12 km-Simulation (M12) am 22.06.2005 für das ganze Europa-Modellgebiet (links) und das NRW-Gebiet als Ausschnitt (rechts) um 0 Uhr (oben) und 7 Uhr (unten).

Eifel, Sauerland und Westerwald). In M01 ist dies der zweitwärmste Tag, wobei die Tagesmaximaltemperatur von $27^{\circ}C$ sich auf einem Streifen im Vorland der Mittelgebirge, ihren Rändern und die Kölner Bucht beschränkt. In M12 und M04 stellt sich zum Abend eine nördliche Strömung und Zunahme der Windgeschwindigkeit ein, die in M01 später einsetzt und bezogen auf das Gesamtgebiet geringer ausfällt.

In der ersten Nachhälfte des 25. Juni (4. Tag) löst sich die mittelhohe Bewölkung in M12 wieder auf. Ab 4:30 Uhr kommt es in M04 und M01 bzw. ab 5:45 Uhr in M12 zu neuer Wolkenbildung auf der in Luv befindlichen Nordseite der Ardennen und der Eifel durch Hebung und entsprechende Abkühlung feuchter Luft. In M12 kommt es ab 7:15 Uhr auch auf der Nordseite des Sauerlandes zur Wolkenbildung, während in M04 und M01 sich die Bewölkung mit der Zeit lateral an der Achse Eifel-Sauerland ausbreitet. In M12 und M04 wird über den westlichen Rand des NRW-Modellgebietes auch etwas Bewölkung, die sich im Westen außerhalb des Modellgebietes gebildet hat, hineinadvehiert (Abbildung 17). In M12 kommt es um 12:30 Uhr zu einer Vereinigung der beiden Bewölkungen. In M04 breitet sich die Bewölkung weiter ins nördliche Vorland aus als in M12 und M01, so dass der Gesamtbedeckungsgrad für das NRW-Modellgebiet steigt (Abbildungen 12, 13 und 18). Am späten Nachmittag geht in allen drei Simulationen diese Hebungsbewölkung zurück. Nur im M01 entsteht ausgehend von den

Beckumer Bergen und dann auf die Nordseite des Sauerlandes übergreifend neue Hebungsbe-
wölkung. Gegen 20:30 Uhr kommt es in M12 und M04 zur Advektion niedriger Stratusbe-
wölkung aus Norden, die bis Mitternacht das nördliche NRW-Modellgebiet dominiert. In
M01 fehlt diese Wolkenadvektion, stattdessen kommt es im gesamten Gebirgsbereich lokal zu
neuer Wolkenbildung.

Die von der Bewölkung betroffenen Gebiete zeigen einen reduzierten Temperaturtagesgang
mit einem Maximum von 18°C. Nur im M12 kommt es am Vormittag am Rhein in Lee der
Mittelgebirge zu einer stärkeren Erwärmung bis 27°C, die am Nachmittag mit Ausdehnung
der Bewölkung nach Süden zurückgeht. Nördlich der Bewölkung kommt es zu einem ausge-
prägteren Temperaturanstieg auf bis zu 27°C in M01 und M04 bzw. 24°C in M12. In M01 ist
dies der wärmste Tag innerhalb des untersuchten Zeitraumes. Diese wärmere Luft wird durch
den Nordwind im Laufe des Nachmittages an die Nordseite von Eifel und Sauerland heranad-
vehiert (Abbildung 19). Der Wind weht relativ konstant aus Norden, wobei er durch die Ge-
birge in seiner Geschwindigkeit am Vormittag reduziert wird. Gegenüber M12 und M04
kommt es in M01 auch zu einer lokal deutlichen Richtungsmodifizierungen des Windfeldes
aufgrund der Orographie. So entwickelt das Windfeld am Nordrand der Ardennen, der Eifel
und des Sauerlandes eine nach Osten wehende Komponente. Dies führt zu einer Einströmung
in die Kölner Bucht. In den Mittelgebirgen ist die Windgeschwindigkeit gegenüber M12 und
M04 deutlich reduziert bis windstill. Aufgrund der Temperaturgesetze zwischen dem re-
lativ warmen Flachland und den relativ kalten Mittelgebirgen, stellt sich am Nachmittag ein
Bergwind ein (Abbildung 19).

Am 26. Juni (5. Tag) vereinigen sich um 3:15 Uhr (M04) bzw. 6:15 Uhr (M12) die aus dem
Norden hineintransportierte Stratusbewölkung mit der südlich über den Mittelgebirgen be-
findlichen Restbewölkung, sodass für das NRW-Modellgebiet ein Bedeckungsgrad von 100%
erreicht wird. Am Nachmittag kommt es in M12 nur im Rheinverlauf und in der Kölner Bucht
zur Wolkenauflösung, während in M04 zusätzlich eine Wolkenauflösung vom nördlichen Mo-
dellgebietsrand einsetzt. Die Bedeckungsgrad für das Modellgebiet geht zurück (Abbildungen
12 und 20), bis am Abend nur noch die Höhenlagen der Ardennen, der Eifel und des Sauer-
landes bewölkt sind. In der M01 Simulation weitet sich die Bewölkung über den Mittelgebir-
gen auch auf das nördliche Flachland aus. In dieser Auflösung fällt die Advektion von Bewöl-
kung über den nördlichen Modellgebietsrand deutlich geringer aus. Auch in dieser Simulation
setzt am Nachmittag eine im Norden beginnende Wolkenauflösung ein, die ebenfalls zu ei-
nem deutlichen Rückgang des Gesamtbedeckungsgrades führt (Abbildungen 13 und 20). Die
vollständige Bewölkung am Vormittag bewirkt einen deutlichen Rückgang der Temperaturen
auf maximal 21°C. Durch die Wolkenauflösung im Flachland für M01 und M04 steigt in die-
sem Teilgebiet die Temperaturen stärker als in M12 (hier maximal 15°C). Der Wind weht
weiterhin aus nördlicher Richtung, verliert über den Tag aber an Windstärke. In M01 kommt
es ab der zweiten Nachmittaghälfte zu einer Drehung auf West und einer stärkeren Reduk-
tion der Windgeschwindigkeit bis z.T. auf Windstille.

Besonders an den beiden letzten Tagen zeigen sich Unterschiede in der meteorologischen Ent-
wicklung zwischen den Simulationen der verschiedenen Modellauflösungen. Die Unter-
schiede der Wolken-, Temperatur- und Windfeldentwicklung können die Chemiesimulation in

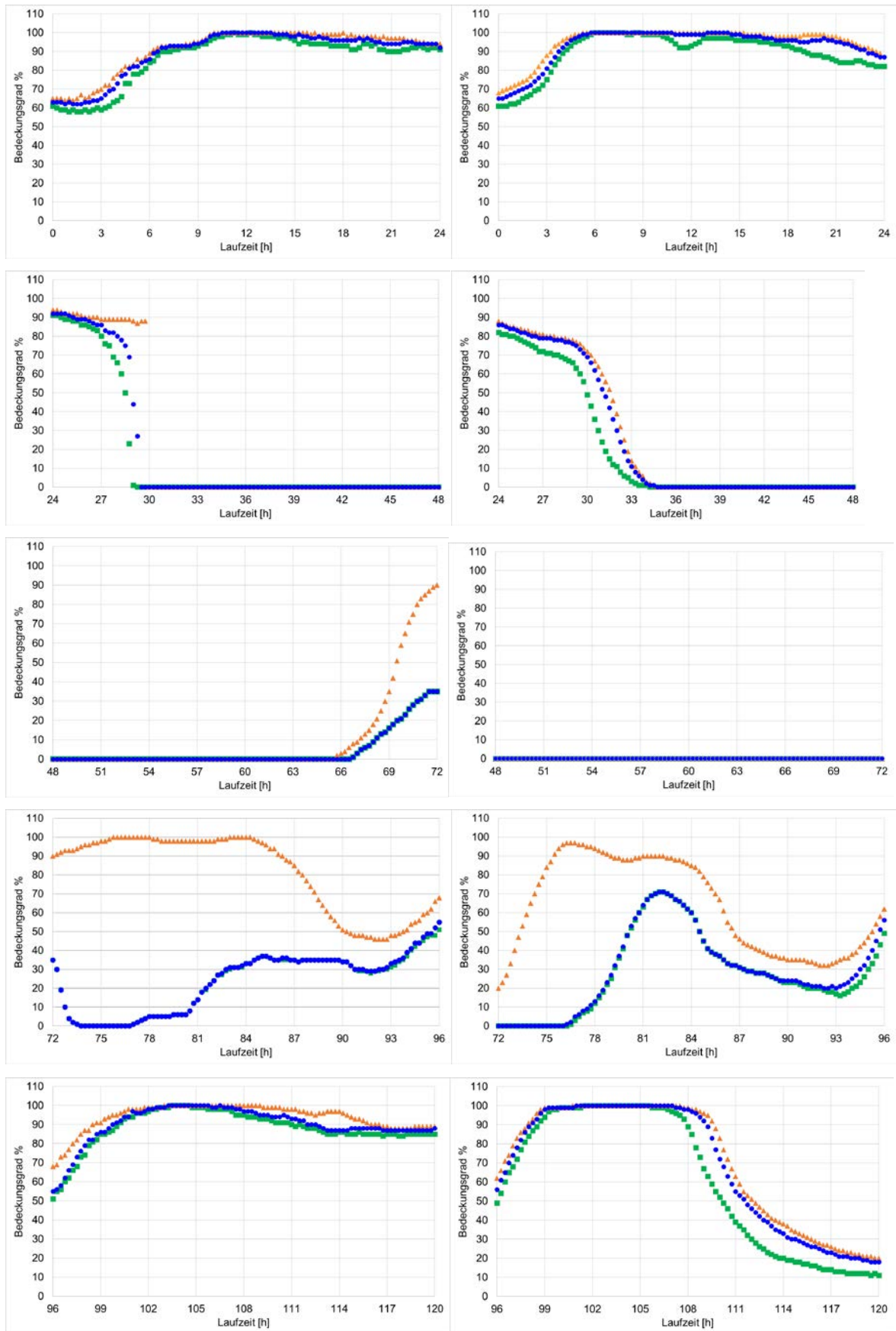


Abbildung 12: Zeitliche Änderung des Bedeckungsgrades [%] für das NRW-Gebiet aus dem integralen Wolkenflüssigwasserweg von METRAS (blaue Kreise), der Wolkenparametrisierung P1 in MECTM (grüne Quadrate) u. der Wolkenparametrisierung P2 in MECTM (orange Dreiecke) für M12 u. M04.

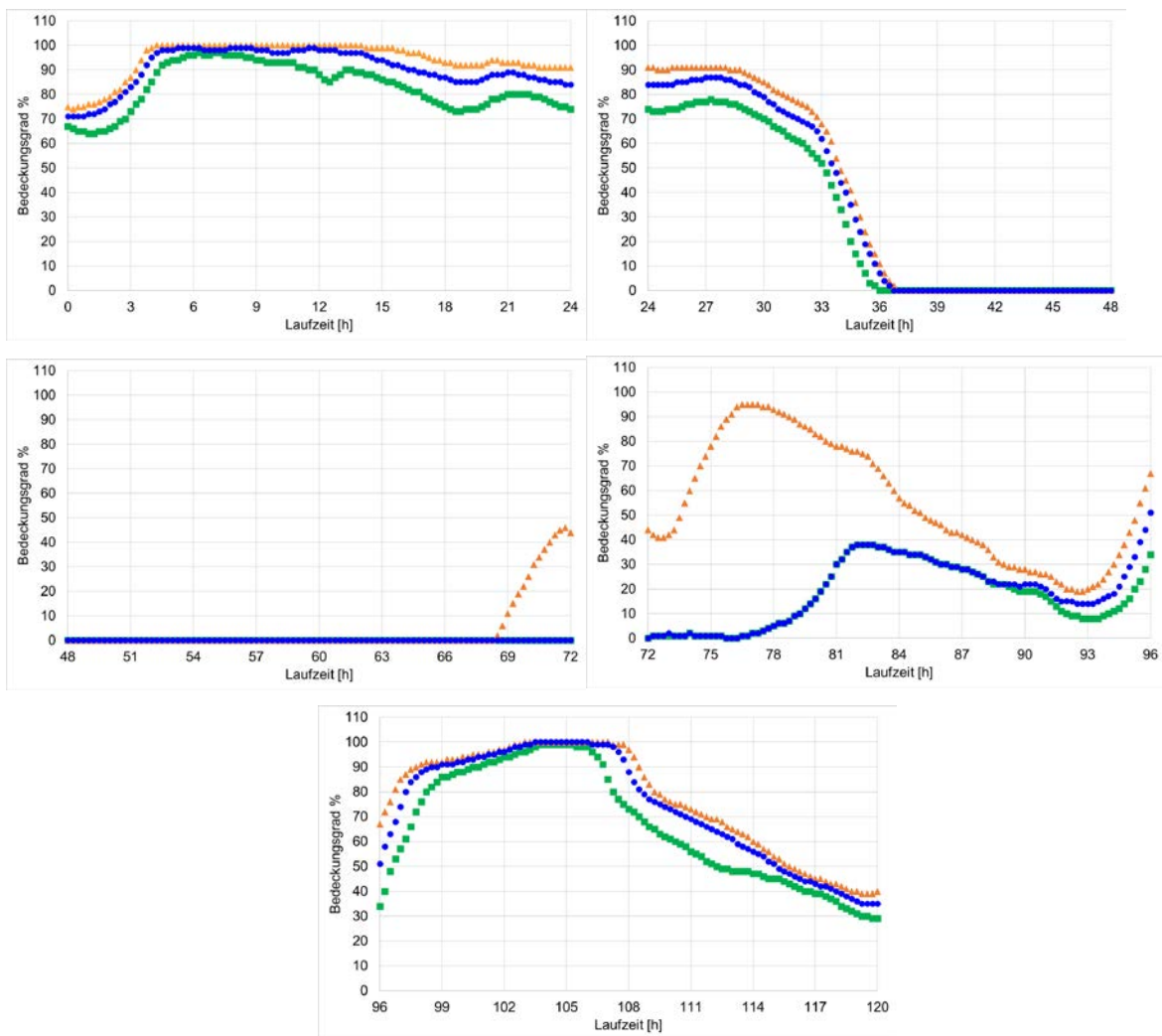


Abbildung 13: Wie Abbildung 12, aber für M01.

den verschiedenen Auflösungen beeinflussen. Ob die jeweilige Meteorologie oder die unterschiedliche räumliche Auflösung der Emissionen für den hier betrachteten Analysezeitraum ausschlaggebend ist wird in Abschnitt 5.2 geklärt.

Vergleicht man die vertikale Position, Ausdehnung und Wert des Flüssigwasserweges pro Modellschicht der Wolken in den drei Modellgitterauflösungen, so ergeben sich für tiefe (Schicht)Wolken sehr ähnliche Wolkengrenzen und Flüssigwasserwege (Abbildung 21). Bei mittelhohen Wolken kommt es aufgrund der feineren horizontalen Auflösung und ausgeprägteren Maxima im Wolkenflüssigwasserweg in der M01-Simulation gegenüber der M04 und diese gegenüber der M12. Auch unterscheidet sich die Wolkenuntergrenze bzw. Wolkenobergrenze in M01 gegenüber M04 und M12. Sie ist in M01 höher, was z.T. auch durch eine stärker ausgeprägte Orographie und deren Strömungsbeeinflussung verursacht wird.

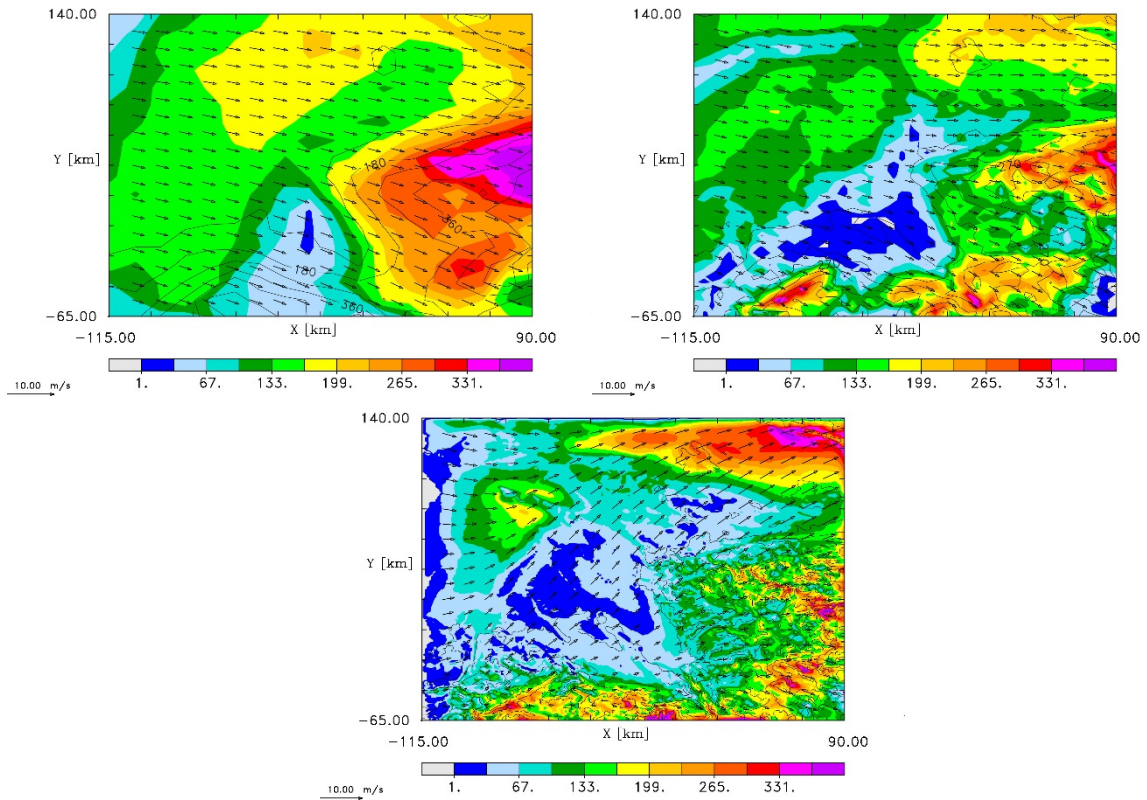


Abbildung 14: Integraler Wolkenflüssigwasserweg [g m^{-2}] des NRW-Gebietes für den 22.06.2005 um 12 Uhr für die Modellauflösungen M12 (oben links), M04 (oben rechts) und M01 (unten).

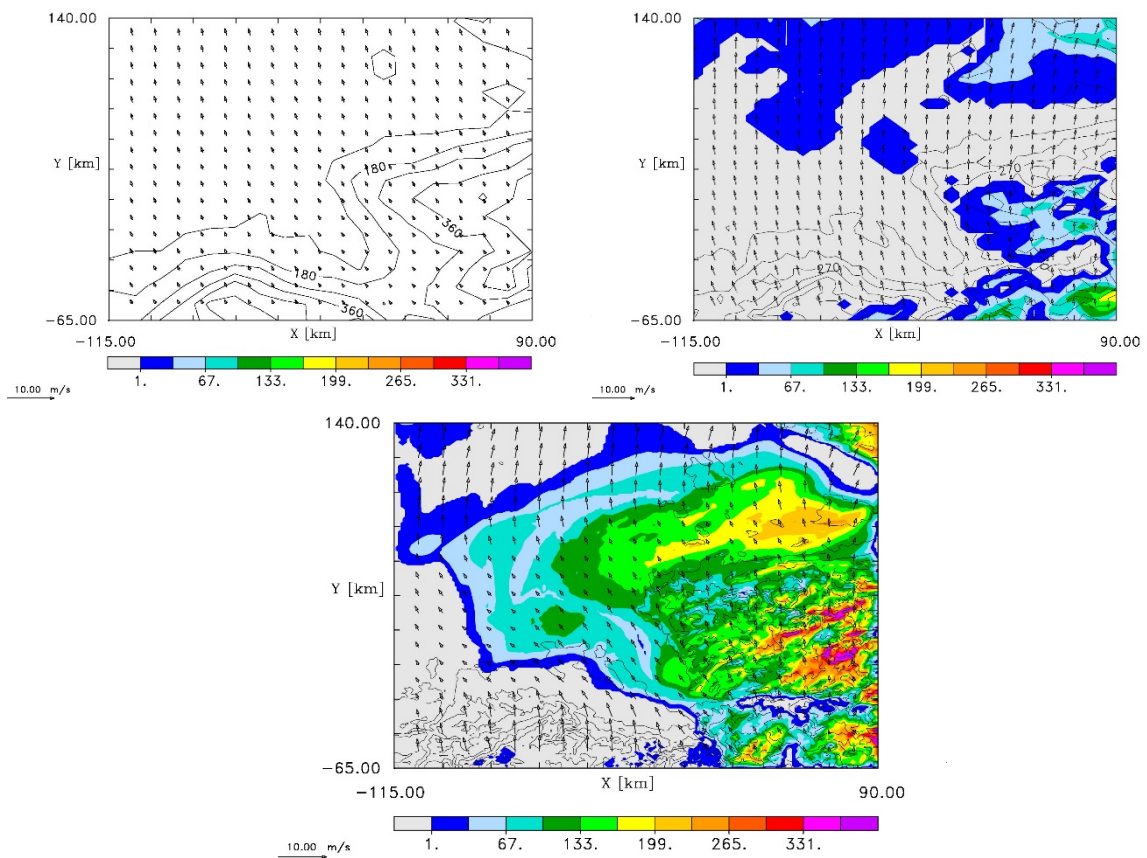


Abbildung 15: Wie Abbildung 14, aber für den 23.06.2005 um 8 Uhr.

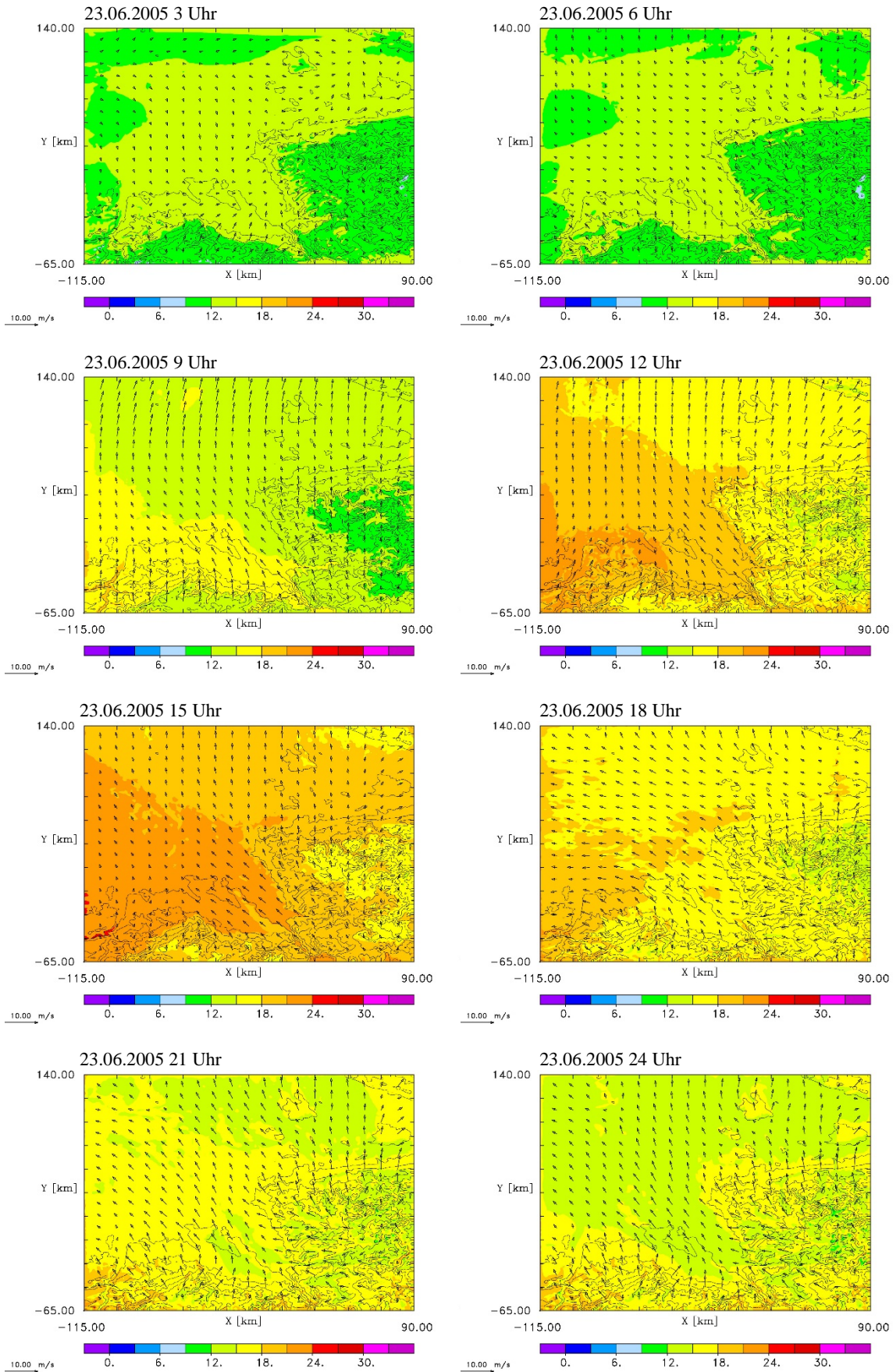


Abbildung 16: Temperatur [$^{\circ}\text{C}$] und Wind [m s^{-1}] in der untersten Modellschicht (10 m) der Simulation M01 für den 23.06.2005 zu den angegebenen Zeiten.

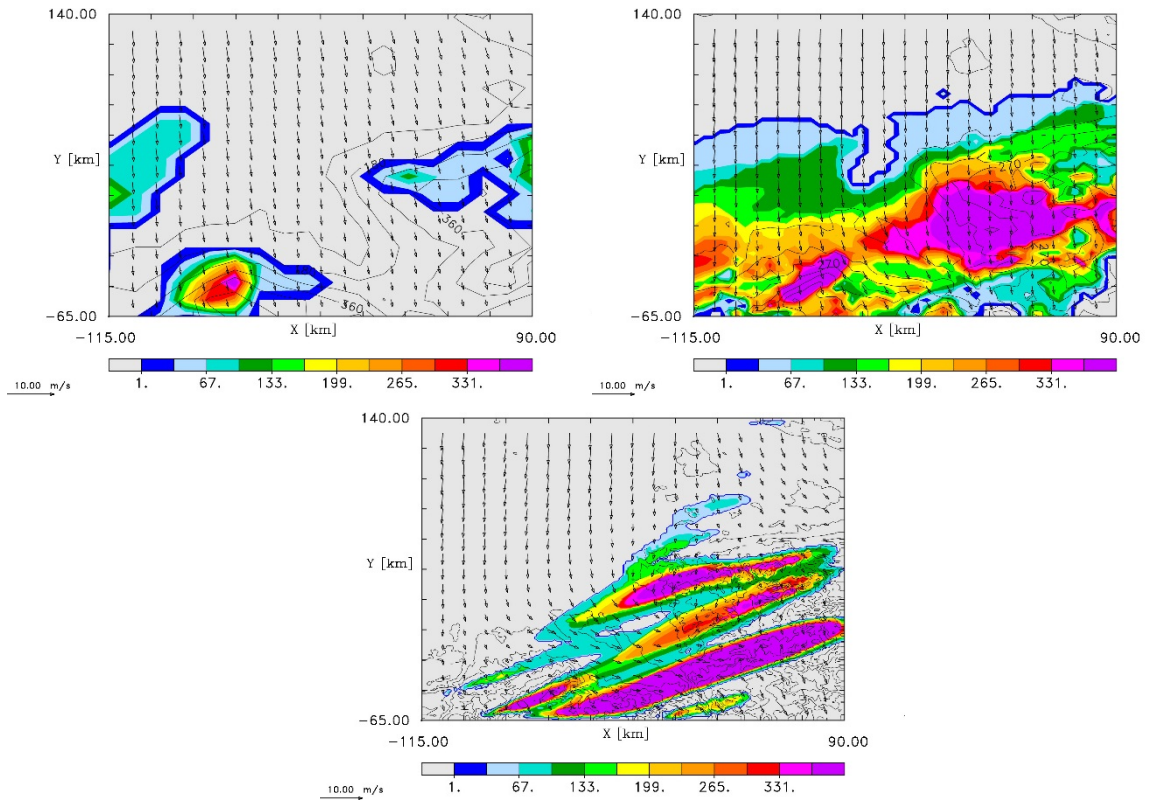


Abbildung 17: Wie Abbildung 14, aber für den 25.06.2005 um 9 Uhr.

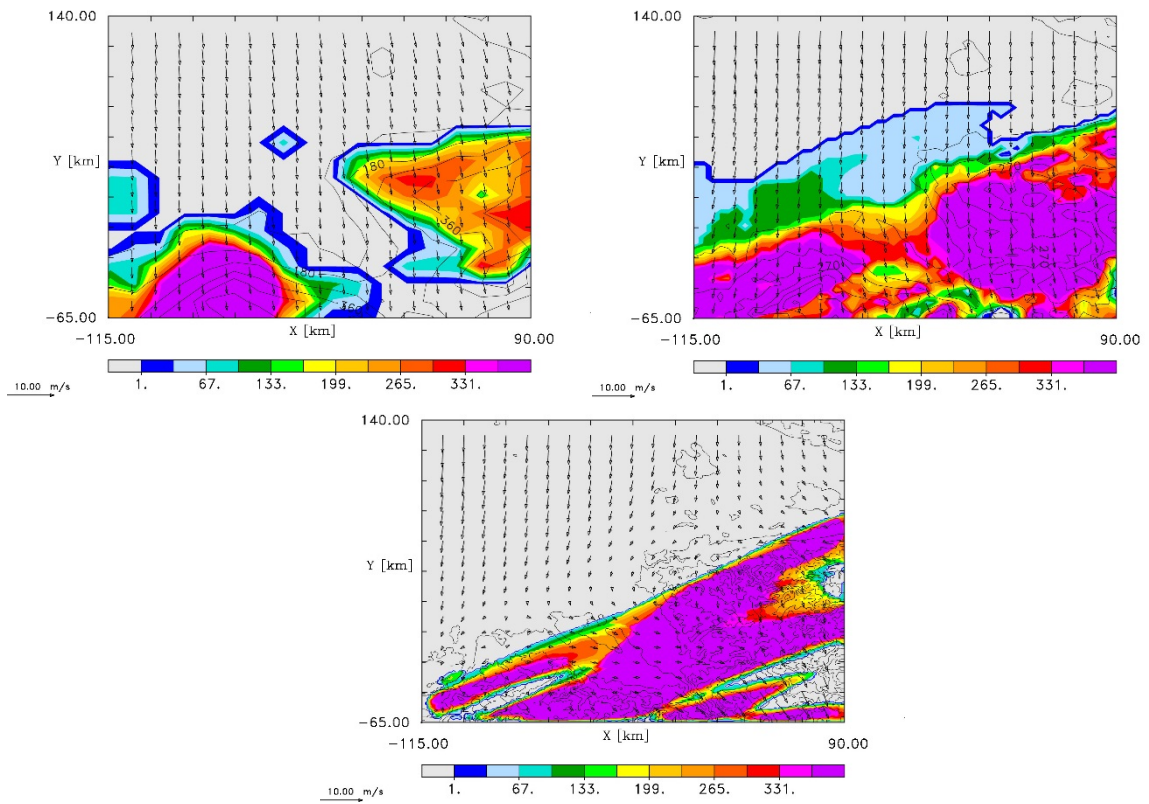


Abbildung 18: Wie Abbildung 14, aber für den 25.06.2005 um 12 Uhr.

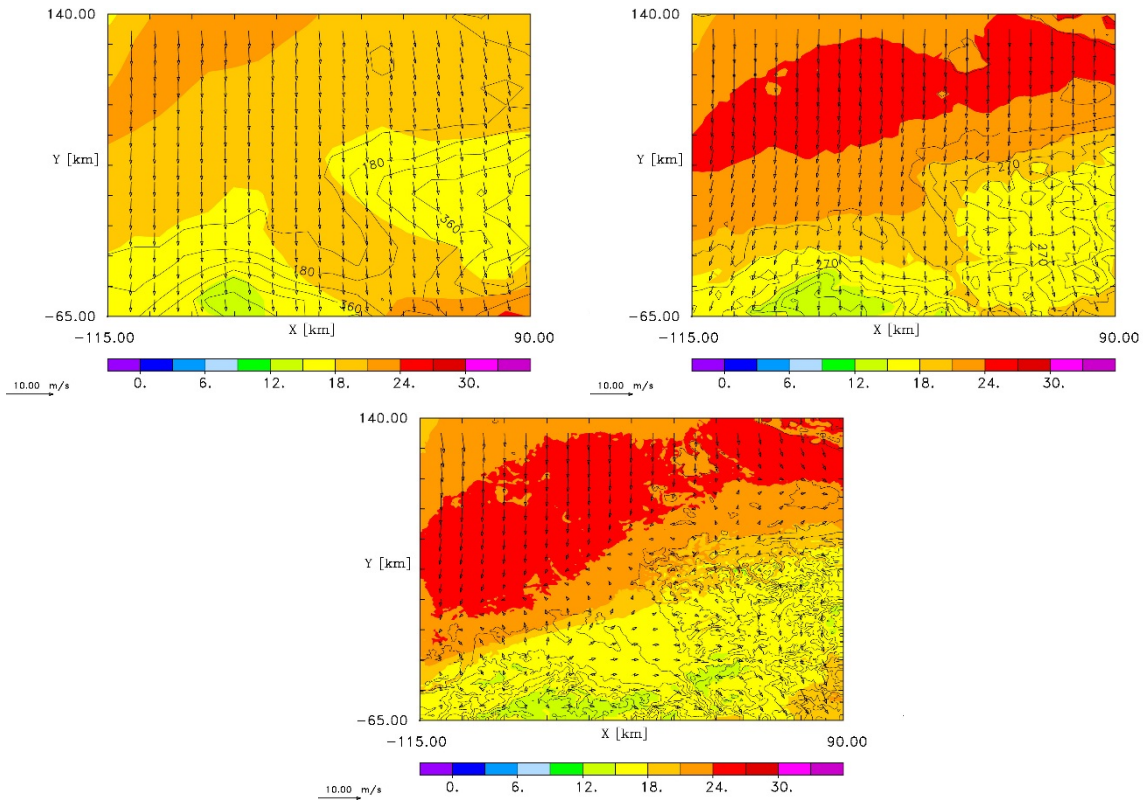


Abbildung 19: Temperatur [$^{\circ}\text{C}$] und Wind [m s^{-1}] in der untersten Modellschicht (10 m) für den 25.06.2005 um 15 Uhr in den Modellauflösungen M12 (oben links), M04 (oben rechts) und M01 (unten).

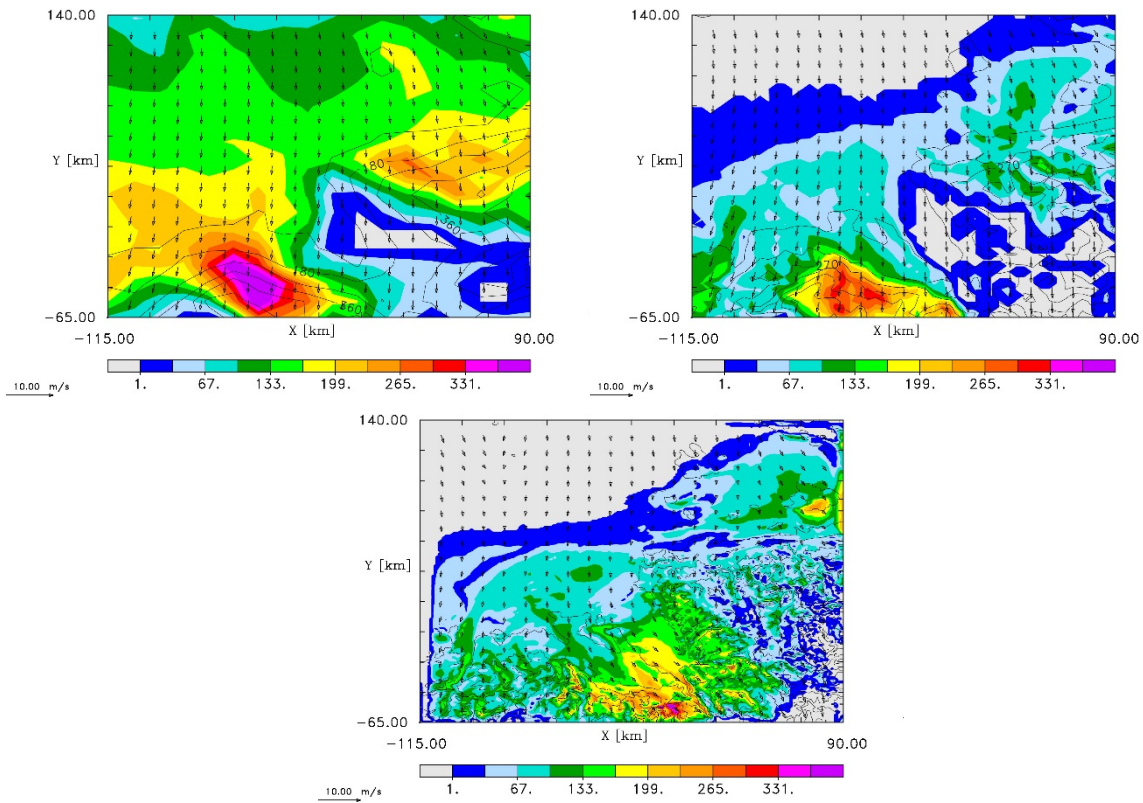


Abbildung 20: Wie Abbildung 14, aber für den 26.06.2005 um 14 Uhr.

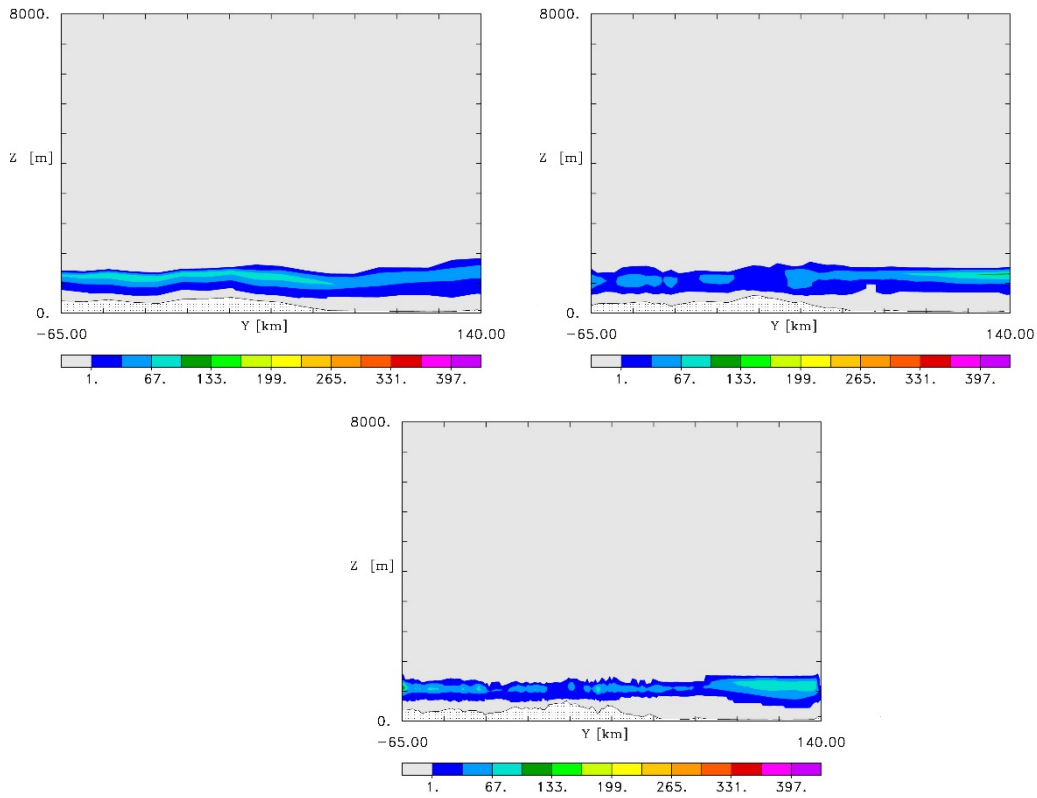


Abbildung 21: Wolkenflüssigwasserweg [$g\ m^{-2}$] pro Modellschicht für einen Vertikalschnitt entlang der Süd-Nord-Ausdehnung des NRW-Modellgebiet für eine West-Ost-Position 41 km westlich der östlichen Modellgebietsgrenze um 12 Uhr am 22.06.2005 für M12 (oben links), M04 (oben rechts) und M01 (unten)

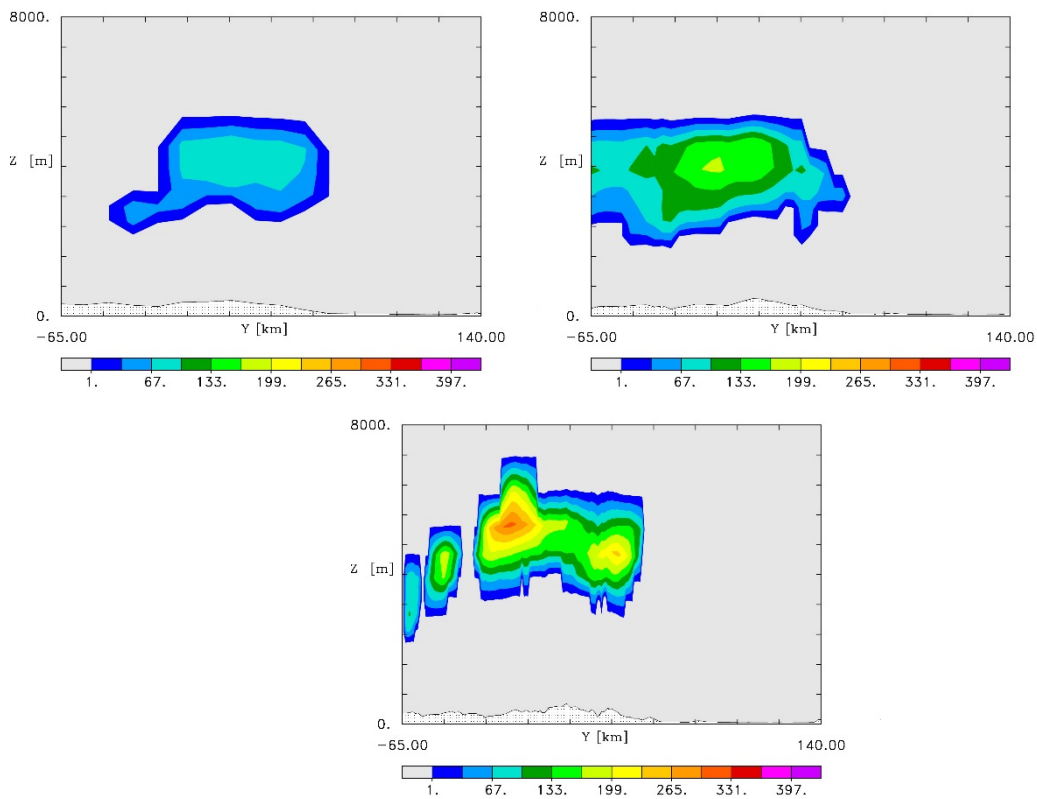


Abbildung 22: Wie Abbildung 21, aber für den 25.06.2005 um 12 Uhr.

4.2 Validierung der Modellmeteorologie mit Messungen

Die Ergebnisse der Meteorologiesimulationen mit METRAS wurden für alle drei Modellauflösungen mit Routinemessdaten des Deutschen Wetterdienstes (DWD) verglichen, um die Güte der Nachbildung der meteorologischen Situation zu bestimmen. Im betrachteten NRW-Modellgebiet liegen 23 Messstationen des DWDs. Die Modellergebnisse wurden auf die geographischen Koordinaten der Messstationen interpoliert. Die Anzahl der Vergleichszeitpunkte hängt von der untersuchten meteorologischen Größe ab, da es in den verschiedenen Messungen zu unterschiedlichen Ausfallzeiten bzw. Fehlmessungen kam. Temperatur und Taupunkt haben mit 523 die meisten und die Windrichtung mit 394 die wenigsten Vergleichszeitpunkte.

Zum Vergleich wurden für jeden Simulationstag in jeder Auflösung (M12, M04, M01) ein Satz statistischer Kenngrößen für Windrichtung, Windgeschwindigkeit, Temperatur, Luftdruck, spezifische Feuchte und Taupunkt berechnet. Diese wurden auch für die aus den ECMWF Reanalysedaten (F12) gewonnenen Antriebsdaten bestimmt. Für jeden meteorologischen Parameter wurden die statistischen Kenngrößen Mittelwert, Standardabweichung, Wiedergabefähigkeit der Varianz (SKVAR), Wurzel aus der mittleren Fehlerquadratsumme (RMSE), mittlere Abweichung (Bias), Korrelationskoeffizient (r) und Trefferquote (H). Ihre Berechnung wird in Anhang 8.7 dargelegt. Die Werte der einzelnen Tage wurden anschließend über die Analyseperiode vom 22. bis 26. Juni zeitlich gemittelt (Tabellen 15 - 17). Die Tabellen enthalten in der Spalte TG Ergebnisse zur wenigstens anzustrebenden Modellgüte, die von Schlünzen et al. (2016) ermittelt wurden. Sie beruhen auf der statistischen Analyse von Modellevaluierungsstudien, die seit dem Jahr 2000 veröffentlicht worden sind. Für die Größen RMSE und Korrelationskoeffizient geben sie den Median der in den Studien erreichten Modellgüte an. Für den Bias wird als untere Grenze das 25 Perzentil und als obere Grenze das 75 Perzentil angegeben. Für die Trefferquote wurden die in Cox et al. (1998) veröffentlichten Schrankenwerte benutzt.

Tabelle 15: Validierung der Meteorologiesimulationen der verschiedenen Gitterauflösungen (M12, M04, M01) und der Antriebsdaten des ECMWF (F12) für Windrichtung und Windgeschwindigkeit, verglichen bezüglich Routinemesswerten des Deutschen Wetterdienstes. Angegeben ist das zeitliche Mittel über die Simulationsperiode 22. bis 26.06.2005. Zum Vergleich sind in der Spalte TG typische Modellgüten angegeben, wie sie Schlünzen et al. (2016) ermittelte. Die Größen r und SKVAR sind dimensionslos und die Trefferquote ist in [%].

Stat. Größe	Windrichtung [°]					Windgeschwindigkeit [m s ⁻¹]				
	TG	F12	M12	M04	M01	TG	F12	M12	M04	M01
Bias	-13 +10	18	49	49	37	- 0.2 + 0.7	0.4	0.7	0.5	0.4
RMSE	71	43	69	73	80	1.8	1.1	1.3	1.3	1.3
r	0.47	0.40	0.15	0.11	0.13	0.62	0.2	0.17	0.13	0.14
SKVAR	-	0.8	0.8	0.9	0.9	-	0.6	0.5	0.7	0.8
H	-	61	35	32	31	-	64	58	55	58

Der systematische Fehler (Bias) für die Windrichtung (Tabelle 15) liegt zwischen 18° (F12) und 37° (M01) bzw. 49° (M04, M12). Dies ist bei den Modellergebnissen mehr als eine Verdoppelung des Bias der ECMWF-Antriebsdaten. Übliche Biaswerte für die Windrichtung liegen allerdings niedriger, bei -13° bis 10° (Schlünzen et al., 2016). Somit sind für die Windrichtung bereits die Antriebsdaten von schlechter Qualität, da sie außerhalb der 50%-besten Modellergebnisse liegen, die durch das 25-70 Perzentil beim Bias angegeben werden. Für die einzelnen Tage ergeben sich: 1. Tag zu westliche, 2. Tag zu südliche, 3 Tag zu östliche., 4 Tag zu südliche bzw. westliche (1 km) und 5 Tag zu südliche Windrichtungen.

Der Bias in der Windgeschwindigkeit beträgt bei den Antriebsdaten und den 1 km -Modellergebnissen (M01) 0.4 m s⁻¹, ist aber für die größeren Modellauflösungen höher: 0.5 m s⁻¹ beim M04 bzw. 0.7 m s⁻¹ bei M12. Nach Schlünzen et al. (2016) ist für 50% der in den Evaluierungsstudien dargestellten Modellergebnisse ein Bias zwischen -0.2 m s⁻¹ und 0.7 m s⁻¹ typisch. D.h., die Windgeschwindigkeit wird zufriedenstellend simuliert.

Die Temperatur (Tabelle 16) ist in den Simulationsergebnissen mit einem Bias von -3.9 K (M04) bis -5.4 K (M01) deutlich zu niedrig, wobei bereits die Meteorologie des äußersten Modellnestes M12 eine starke systematische Abweichung von -4.1 K zeigt. Nach Schlünzen et al. (2016) weisen die besten 50% aus den Modellevaluierungsstudien Biaswerte zwischen 1.1 K und 0.3 K auf. Die Antriebsdaten des ECMWF haben einen Bias von 0.1 K, d.h. sie sind wahrscheinlich nicht die Ursache für die zu niedrig simulierten Temperaturen.

Der Luftdruck wird nicht zum Antreiben des Modells mit dem Nudgingverfahren genutzt, da er im ECMWF eine andere physikalische Rolle spielt als in dem Gleichungssystem von METRAS. Deshalb haben die Modellergebnisse bezüglich des Luftdruckes keinen Bezug zu den ECMWF-Werten. Der Bias in der spezifischen Feuchte ist mit -0.7 g kg⁻¹ in allen Modellauflösungen gleich groß. Abweichungen der spezifischen Feuchte von -0.2 k kg⁻¹ bis 0.3 k kg⁻¹ gelten nach Schlünzen et al. (2016) als gut.

Der Bias für den Taupunkt nimmt zum feinsten Modellnest von -0.7 K in M12 über -0.8 K in M04 auf -1.1 in M01 zu. Es gab nicht genügend Evaluierungsstudien um für den Taupunkt, das 25 bis 75 Perzentil-Intervall für den Bias zu bestimmen. Zusammenfassend folgt daraus, dass die Modellsimulationen zu trocken waren.

Tabelle 16: Wie Tabelle 15, aber für Temperatur und Luftdruck.

Stat.	Temperatur [K]					Luftdruck [hPa]				
	TG	F12	M12	M04	M01	TG	F12	M12	M04	M01
Bias	- 1.1 + 0.3	0.1	-4.1	-3.9	-5.4	-	-19.3	-1.5	-3.8	-1.8
RMSE	2.5	1.6	5.0	5.1	6.5	-	26.0	4.9	6.7	6.7
r	0.89	0.93	0.65	0.57	0.62	-	0.26	0.16	-0.11	-0.22
SKVAR	-	0.8	0.7	0.7	0.8	-	12.2	1.5	1.9	2.1
H	-	80	22	24	18	-	0	18	17	16

Außer für den Luftdruck ist der RMSE für Modellergebnisse M12, M04, M01 höher als für die Antriebsdaten (F12). Der RMSE nimmt mit Ausnahme der Windgeschwindigkeit von der 12 km-Auflösung zur 1 km-Auflösung zu. Für die Windgeschwindigkeit ist der RMSE für alle Modellauflösungen gleich groß. Für die Windrichtung zeigen die 12 km-Ergebnisse RMSE-Werte wie 50% der 75 untersuchten Güten mesoskaliger Modelle (RMSE < 71°, Schlünzen et al., 2016), während die 4 km- und 1 km-Ergebnisse etwas stärker abweichen. Der RMSE für die Windgeschwindigkeit ist mit 1.3 m s⁻¹ sogar geringer als typische Werte (1.8 m s⁻¹). Hingegen weicht die Temperatur, wie nach den hohen Biaswerten zu erwarten, mit einem RMSE von 5.0 K (M12) bis 6.5 K (M01) deutlich höher als 50% der 132 analysierten Modellergebnisse (2.5 K) ab. Für die Größen Luftdruck, spezifische Feuchte und Taupunkt konnten keine typischen Werte aus der Literatur abgeleitet werden (Schlünzen et al., 2016).

Tabelle 17: Wie Tabelle 15, aber für spezifische Feuchte und Taupunkt.

Stat. Größe	spezifische Feuchte [g kg ⁻¹]					Taupunkt [K]				
	TG	F12	M12	M04	M01	TG	F12	M12	M04	M01
Bias	- 0.2 + 0.3	0.2	-0.7	-0.7	-0.7	-	-0.1	-0.7	-0.8	-1.1
RMSE	-	0.8	1.3	1.3	1.4	-	1.4	2.1	2.1	2.4
r	0.87	0.67	0.37	0.30	0.22	-	0.65	0.32	0.30	0.22
SKVAR	-	0.7	0.7	0.6	0.7	-	0.8	0.7	0.7	0.7
H	-	94	81	81	77	-	88	65	67	61

Die Korrelation zwischen Modellergebnissen und Messwerten ist insgesamt nicht besonders hoch (Tabelle 15 - 17). Sie ist mit Ausnahme der Temperatur für Antrieb und Modellergebnis unterhalb der Güte von 50% der analysierten Modelle bei Schlünzen et al. (2016). Lediglich die Antriebsdaten der Temperatur weisen mit $r = 0.93$ eine höhere Korrelation als 50% der 188 analysierten Modellgüten in Schlünzen et al. (2016) [dort $r = 0.89$] auf. Die Modellergebnisse für die Temperatur sind am besten mit den Messungen korreliert ($r = 0.57$ bis $r = 0.76$), während die Korrelation für die Windrichtung am geringsten ist. ($r = 0.11$ bis $r = 0.13$).

Die Trefferquote gibt den prozentualen Anteil der Modellergebnisse an, die einen vorgegebenen Abstand zu Messwerten haben, der kleiner bzw. kleiner gleich als ein gewählter Schrankenwert ist. Für die in dieser Arbeit errechneten Trefferquoten wurden die Schrankenwerte von Cox et al. (1998) verwendet: Windrichtung $\pm 30^\circ$, Windgeschwindigkeit $\pm 1 \text{ ms}^{-1}$, Temperatur $\pm 2^\circ\text{K}$, Luftdruck $\pm 1.7 \text{ hPA}$, spezifische Feuchte $\pm 1.7 \text{ g/kg}$ und Taupunkt $\pm 2^\circ\text{K}$. Nach Abschluss der Meteorologieevaluierung wurden neuere Empfehlungen für die Schrankenwerte publiziert (Schlünzen et al., 2016), die geringere Abweichungen vorschlagen und somit zu niedrigeren Trefferquoten führen.

Mit den Schrankenwerten aus Cox et al. (1998) ergaben sich als mittlere Modellgüte über vier Modelle bei 36h-Vorhersagen (h bedeutet Stunde(n)) Werte von 65% für die Windrichtung,

53% für die Windgeschwindigkeit, 57% für die Temperatur und 22% für den Taupunkt. Wie schon durch die anderen Fehlermaße deutlich wurde, werden die Windrichtung und die Temperatur schlechter berechnet. Die Berechnung der Windgeschwindigkeit hat etwa die gleiche Güte oder eine leicht bessere. Die Vorhersage des Taupunkts ist besser als die aus der Modellergebnisanalyse ermittelten Trefferquote. Die Wolkenbildung hängt vom Sättigungsdefizit ab. Dafür ist sowohl der Taupunkt als auch die Temperatur entscheidend. Die Validierung der simulierten Wolken an Beobachtungen erfolgte nicht, da aus der synoptischen Wolkenbeobachtung sich keine Vergleichsparameter ergeben, die notwendig wären. Es fehlen die genauen Wolkenpositionen und Angaben zum Wolkenflüssigwassergehalt.

Insgesamt wird die Meteorologie der ausgewählten Ozonperiode insbesondere hinsichtlich Windrichtung und Temperatur nicht besonders gut nachsimuliert. Bezogen auf die Windrichtung liefern schon die Antriebsdaten eine relevante Abweichung von den Messungen. Eine Ursache hierfür konnte nicht gefunden werden. Eine mögliche Ursache für die großen Temperaturabweichungen kann in den Bodentemperaturen selbst liegen. Diese wurden aus den Meeresoberflächendaten für alle Gitterpunkte durch Horizontalinterpolation mit einem exponentiellen Wichtungsfunktion ermittelt (Bungert, 2008). Die großen Entfernungen einiger Landgitterpunkte zu den Ozeangitterpunkten und die Tatsache, dass es sich um Monatsmittelwerte handelt, mag nicht zu sinnvollen Interpolationsergebnissen geführt haben. Außerdem wurden durch das Hadley Centre erst 2016 auf Probleme mit dem Datensatz der Meeresoberflächendaten hingewiesen, die auch das Europamodellgebiet betreffen. Bungert (2008) konnte zeigen, dass verschiedene Interpolationsmethoden und die Definition des Gebietes, das zur Interpolation genutzt wird, zu verschiedenen Lösungen führen.

Die Abweichungen in Windrichtung und Temperatur von den tatsächlichen Bedingungen der Analyseperiode können die Lösung der Chemiesimulation entscheidend beeinflussen. Die Windrichtung bestimmt welche Emissionen wohin advehiert werden und welche Stoffeinträge es über die Modellränder gibt. Die Temperatur ist ein Argument einiger Reaktionsratenkonstanten im benutzen Chemiemechanismus RADM2, insbesondere einiger zu Ozonbildung beitragender Reaktionen. Außerdem bestimmt die Temperatur die Emissionsrate biogener VOCs wie z.B. Isopren. Eine zu niedrig errechnete Temperatur führt zu weniger Isoprenemissionen als in der Realität. Dieses kann sich auf das Ozonbildungsregime auswirken, das oft als Quotient NMVOC/NO_x angegeben wird. Auch die turbulente Vermischung in der atmosphärischen Grenzschicht wird durch den Wind und die Temperatur mitbestimmt. Nach Tie et al. (2010) ist die möglichst realitätsnahe Berechnung der meteorologischen Größen wichtiger für eine realitätsnahe Chemiesimulation als die räumliche Auflösung der Emissionen.

4.3 Zeitliche Entwicklung der bodennahen atmosphärischen Chemie

Unter der Annahme, dass die feinste Modellauflösung von 1 km (C01) und die komplexeste Wolkenparametrisierung (-P2) im Chemiemodell, die realitätsnächste Modellversion darstellt, wird diese Simulation mit diesen Modellparametern in dieser Arbeit als Basislauf (C01-P2) definiert. In Abschnitt 5.4 wird diese Annahme überprüft. In diesem Abschnitt wird Anhand des Basislaufes die zeitliche Entwicklung des bodennahen Ozons für den Zeitraum der Analyseperiode beschrieben. Alle nachfolgenden ozonbezogenen Aussagen beziehen sich auf die jeweiligen Tagesverläufe in den Abbildungen 23, 27, 29, 35, 39. und 25.

Die Ausgangssituation um Mitternacht des 22. Juni (1. Tag, Abbildung 23) bilden ausgeprägte Ozonminima (< 10 ppb) im Rheinverlauf, dem Gebiet der Ruhrmündung und der Region Lütich-Maastricht (LM) (Abbildung 23). Diese O_3 -Minima korrelieren mit ausgeprägten NO_x -Maxima, die aufgrund von Emissionen in der niedrigen nächtlichen Grenzschicht entstehen (Abbildung 24). Die Ozon-Minima werden im Laufe der Nacht und des frühen Vormittages durch den NW-Wind Richtung SO advehiert, bis sie das Modellgebiet verlassen. Die Minima im nördlichen Rheinverlauf und der LM-Region werden durch immer neue NO_x -Emissionen aufrechterhalten. Im Laufe des Vormittages führt die zunehmende vertikale Durchmischung in der Grenzschicht dazu, dass Ozon aus höheren Schichten zum Erdboden heruntergemischt wird (Abbildung 26). Dadurch steigen die Bodenwerte an. Diese ozonhaltigere Luftmasse wurde aus Westen durch den NW-Wind in das Modellgebiet advehiert. Über den Vormittag und Mittag setzt auch die photochemische Ozon Neubildung ein. In Lee und an starken NO_x -Quellen bleiben die Ozonmischungsverhältnisse aber niedrig (Abbildungen 23 und 24). Die höchsten Ozonmischungsverhältnisse finden sich im deutsch-niederländischen Grenzraum und am nördlichen Rand der Eifel. Es werden Mischungsverhältnisse von 72 ppb erreicht. Durch den zunehmenden, mehr aus Richtung Westen wehenden Bodenwind wird die ozonhaltigere Luft ostwärts advehiert.

Zum Abend geht die photochemische Ozonbildung zurück. Dafür nehmen die NO_x -Emissionen im Raum Köln und Düsseldorf sowie im Ruhrgebiet zu. Innerhalb der Grenzschicht kommt es zu vermehrtem Ozonabbau durch Titration (Reaktion R6). Oberhalb, der sich abbauende Schicht mit vertikaler Durchmischung, entkoppelt sich die Entwicklung von den Bodenemissionen. Diese nicht vom Boden beeinflusste Schicht wird als Reservoirschicht bezeichnet und bildet ein Ozonreservoir. Im Verlauf des Abends nehmen auch die NO_x -Mischungsverhältnisse entlang des nördlichen Rheinverlaufes und in der LM-Region aufgrund der geringen vertikalen Durchmischung zu, so dass in diesen Gebieten besonders stark Ozon abgebaut wird. Um Mitternacht gibt es ein Minimalgebiet ($\xi(O_3) < 10$ ppb) von der LM-Region über Köln, Düsseldorf, Duisburg, entlang des Ruhrgebietes bis zum östlichen Modellrand, welches nur im Jülicher Raum Mischungsverhältnisse von über 10 ppb aufweist.

In der Nacht des 23. Junis (2. Tag, Abbildung 27) sorgt der schwache, lokale in unterschiedlichen Richtungen wehende Wind für eine leichte Ausbreitung des Minimalgebietes (Abbildung 27). Auch das Ozon in der Reservoirschicht wird im Verlauf der Nacht abgebaut. Die nach Sonnenaufgang einsetzende photochemische Neubildung von Ozon führt zu einem langsamen Anstieg der Ozonmischungsverhältnisse. Im Laufe der Vormittages nimmt der Wind an Stärke zu und weht aus südlicher Richtung (bzw. SO-Richtung in der Kölner Bucht).

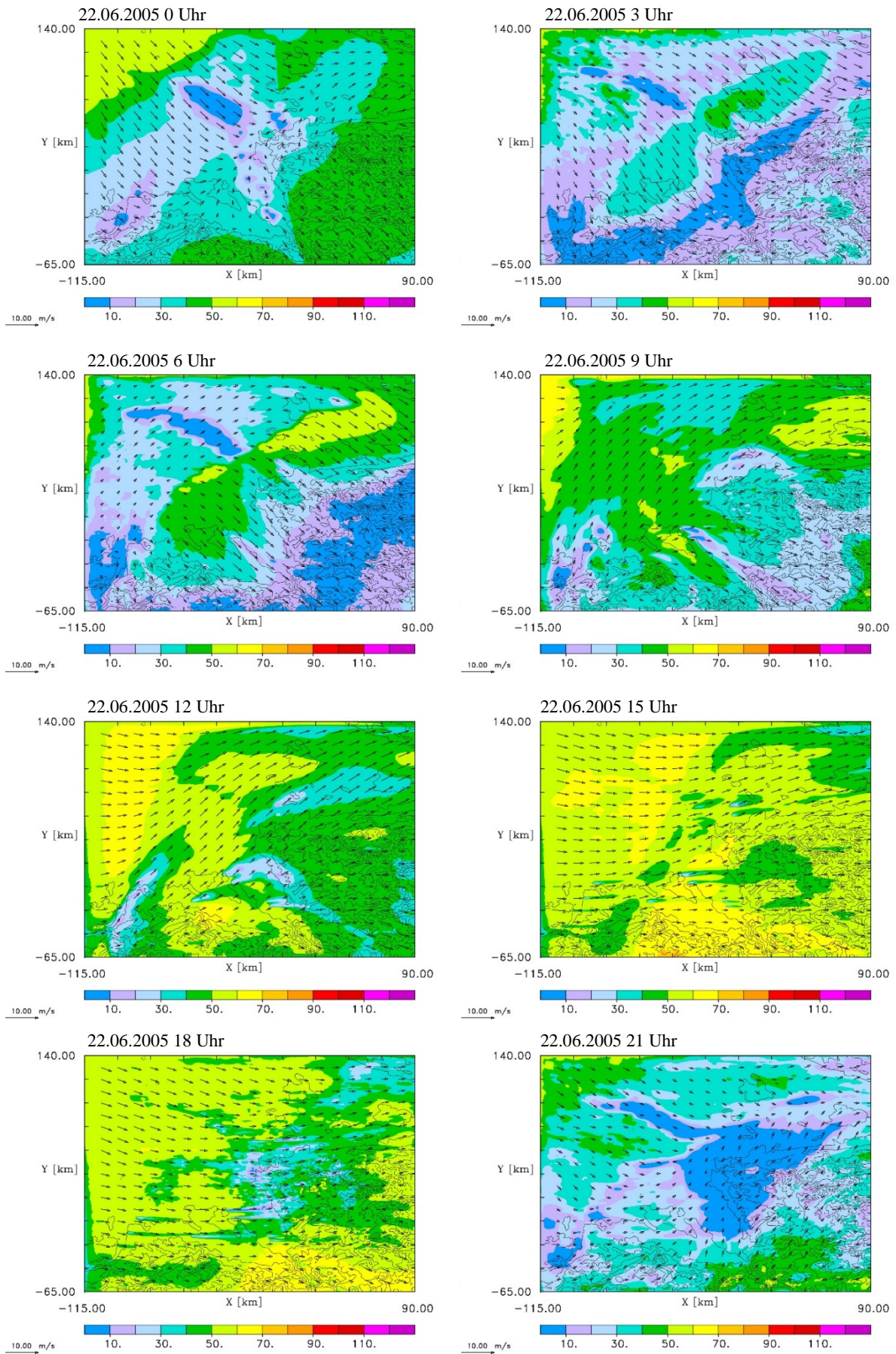


Abbildung 23: Entwicklung des Ozonmischungsverhältnisses in [ppb] für das niedrigste Modellniveau (10 m) am 22.06.05 für die 1 km-Simulation und komplexe Wolkenparametrisierung (C01-P2).

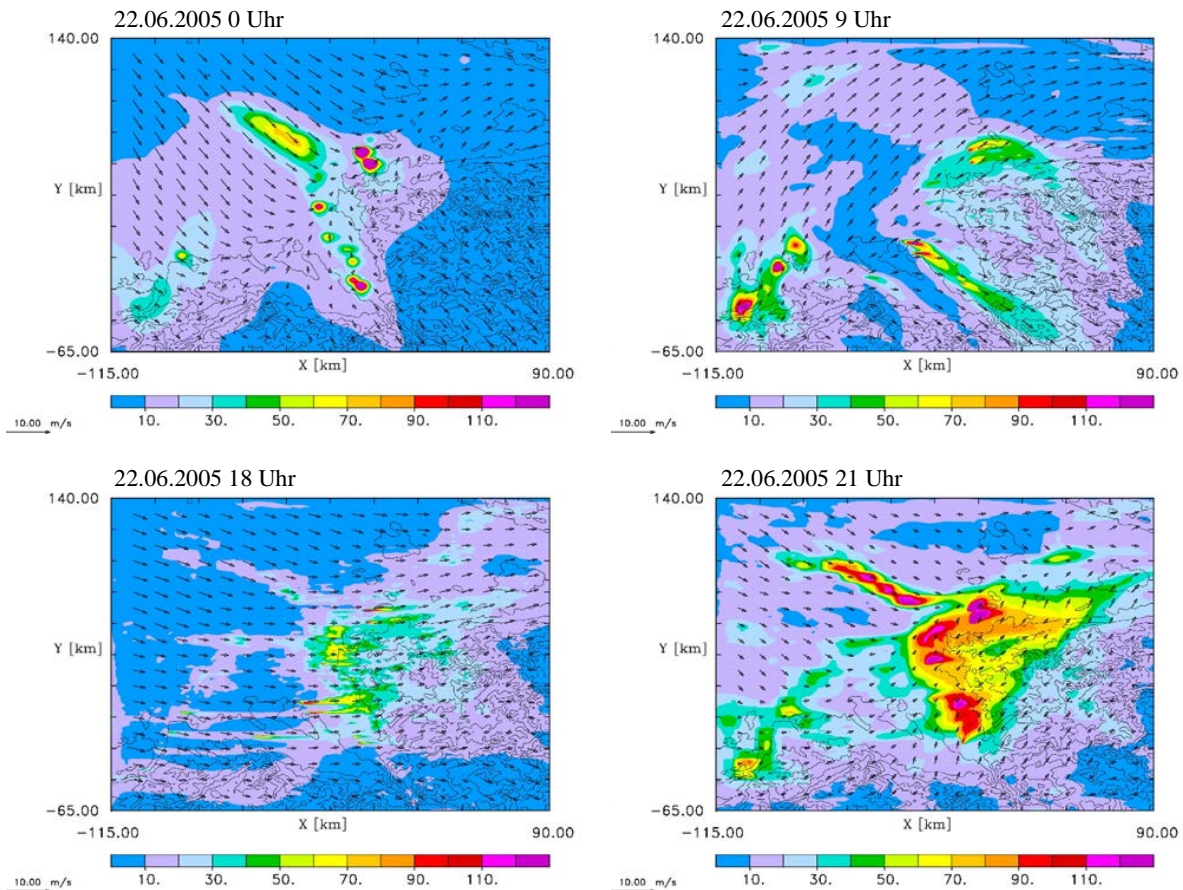


Abbildung 24: Entwicklung des NO_x-Mischungsverhältnisses in [ppb] für das niedrigste Modellniveau (10 m) am 22.06.05 für die 1 km-Simulation und komplexe Wolkenparametrisierung (C01-P2).

Dadurch steigen auch die Ozonwerte im Rheinverlauf und Ruhrgebiet, während die Minima nach Norden advehiert werden. Ab Mittag ist diese Ozonneubildung besonders am nördlichen Ardennen- und Eifelrand und im Sauerland deutlich ausgeprägt (bis zu 60 ppb). Im nordwestlichen Modellgebiet steigen die Ozonmischungsverhältnisse aufgrund des Heruntermischens aus dem Ozonreservoir, das sich am Vorabend in der Reservoirschicht gebildet hatte. Der Südwind advehiert diese stärker mit Ozon belasteten Luftmassen in den Jülicher Raum bzw. für die Sauerlandquellregion ins Ruhrgebiet. An starken NO_x-Quellen und in deren Lee kommt es zu lokalen Ozonminima (Abbildungen 27 und 28).

In der ersten Nachmittagshälfte kommt es am nördlichen Rand der Eifel und im zentralen Sauerland zu starker Ozonneubildung. Es werden Mischungsverhältnisse von bis zu 70 ppb erreicht. In der zweiten Nachmittagshälfte geht die Ozonneubildung zurück. Die NO_x-Emissionen nehmen tageszeittypisch an den Verkehrsadern zu, besonders entlang der Flüsse Maas, Rhein und Ruhr (Abbildung 28). Dies führt lokal zu einem deutlichen Rückgang der Ozonmischungsverhältnisse. Durch den Rückgang der atmosphärischen Grenzschicht und die mit ihr assoziierte vertikale Durchmischung und durch die abnehmende Photochemie, erhöhen sich die NO_x-Mischungsverhältnisse und breiten sich auch räumlich vor allem in NW-Richtung aus. Es kommt im ganzen Modellgebiet zu einem starken Ozonabbau. Bezogen auf das Gebietsmittel und die Maximalwerte im NRW-Gebiet ähneln sich die Tagesgänge vom 22. und 23. Juni. Die Zeiten der Höchstwerte sind etwas verschoben (Abbildung 25).

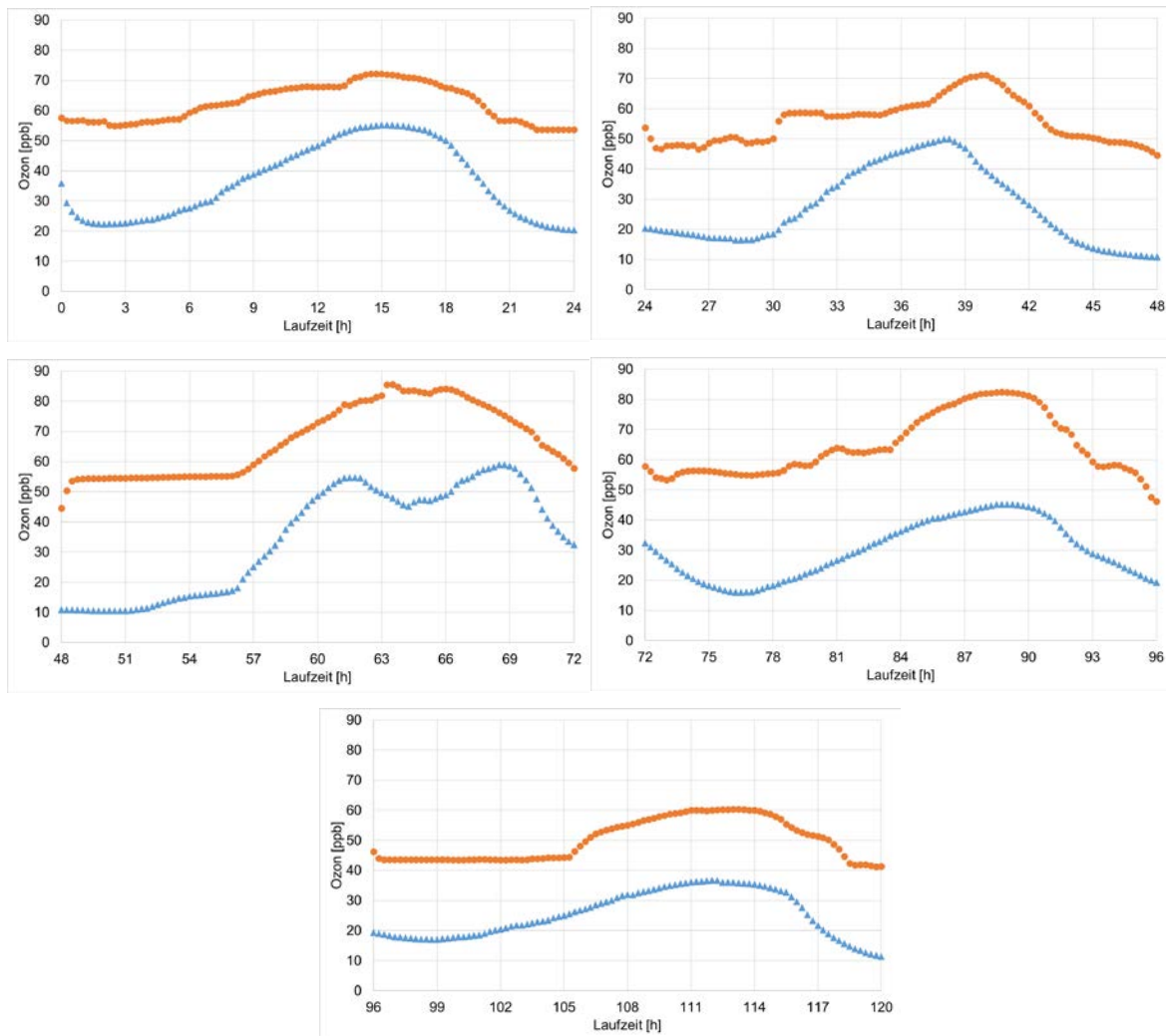


Abbildung 25: Ozonkonzentration als Gebietsmittel (blaue Dreiecke) und Maximalwerte (orange Punkte) im NRW-Gebiet für den Basislauf (C01-P2). Jede Teilabbildung umfasst einen Tag: 22.06.2005 (Laufzeit 0 – 24), 23.06.2005 (Laufzeit 24 – 48), 24.06.2005 (Laufzeit 48 – 72), 25.06.2005 (Laufzeit 72 – 96) und 26.06.2005 (Laufzeit 96 – 120).

Zu Beginn des 24. Juni (3. Tag, Abbildung 29) liegen die Ozonmischungsverhältnisse fast in der ganzen westlichen Modellgebiethälfte unter 10 ppb (Abbildung 29). Lediglich im Teutoburger Wald, im Sauerland und am südlichen Modellrand im Bereich der Eifel existieren höhere Ozonwerte bis 40 ppb bzw. bis 50 ppb. In der ersten Nachthälfte wird auch das Ozon über dem Sauerland weiter abgebaut. Nur in der Eifel nimmt das Ozonmischungsverhältnis durch Advektion ozonhaltigerer Luft über den südlichen Modellrand zu (Abbildung 30). Diese Luftmasse unterscheidet sich auch in ihrem NMVOC/NO_x-Regime. Während das Regime fast im ganzen Modellgebiet VOC-limitiert ist, ist die einströmende Luftmasse z.T. stark NO_x-limitiert (Abbildung 30). Nach Sonnenaufgang beginnt im gesamten Modellgebiet die photochemische Neubildung von Ozon. Diese ist in den emissionsärmeren Gebieten der Mittelgebirge Eifel, Westerwald und Sauerland effektiver als im Flachland des Modellgebietes, das aufgrund von tageszeitabhängigen Emissionen (morgendliche Verkehrswelle) und der Windrichtung höhere NO_x- und NMVOC-Mischungsverhältnisse aufweist (Abbildung 31).

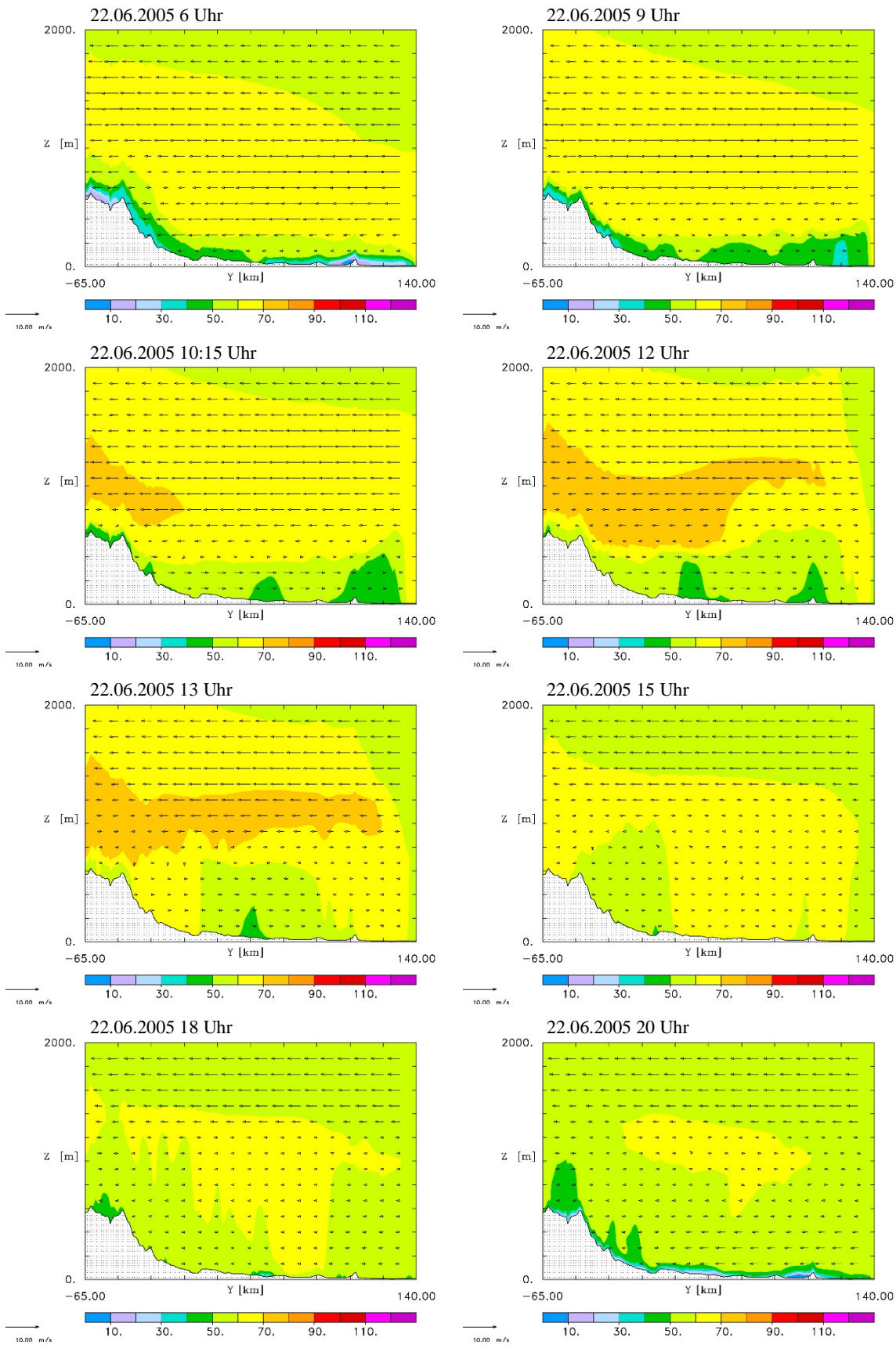


Abbildung 26: Vertikalschnitt des Ozonmischungsverhältnisses in [ppb] entlang der Süd-Nord-Ausdehnung des NRW-Modellgebiet für eine West-Ost-Position 61 km östlich des westlichen Modellgebietsrandes für die Simulation C01-P2 am 22.06.2005 für die angegebenen Zeiten.

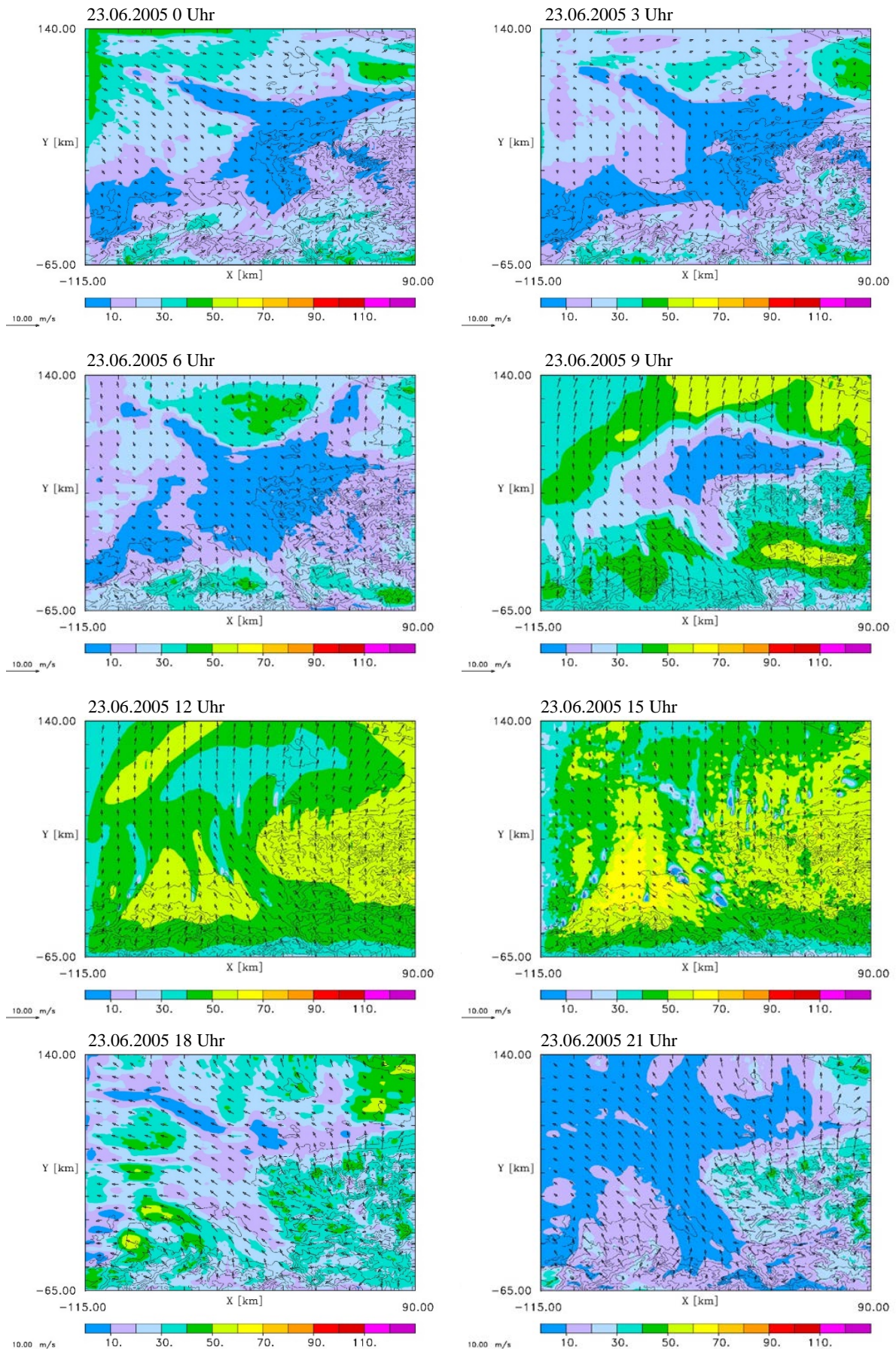


Abbildung 27: Wie Abbildung 23, aber für den 23.06.05.

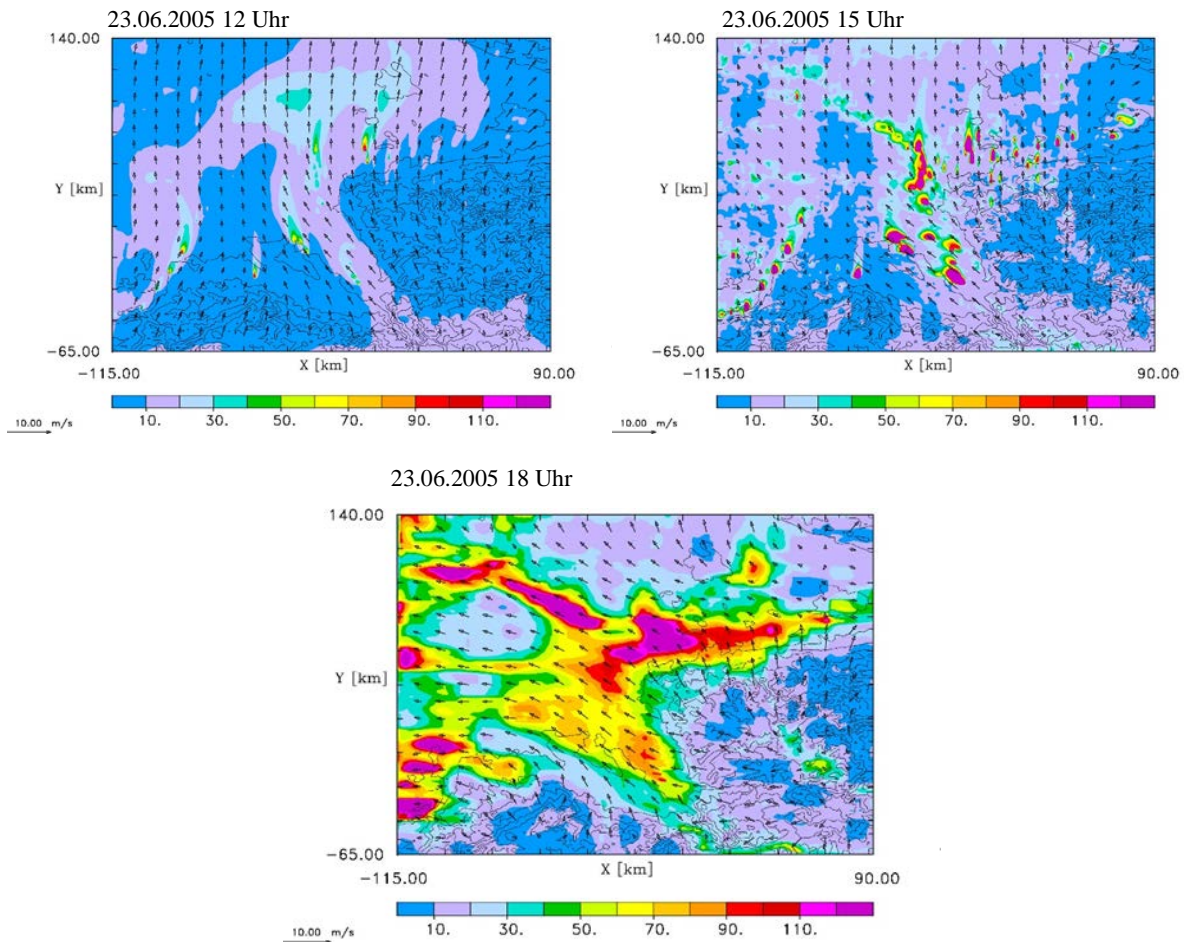


Abbildung 28: Wie Abbildung 24, aber für den 23.06.05

Am späten Vormittag und frühen Nachmittag nimmt die Ozon Neubildung weiter zu. Da der Wind sehr schwach ist (bis max. 2 m s^{-1}), führt vor allem die photochemische Neubildung lokal zu höheren Ozonwerten. Besonders ausgeprägt ist die Ozonbildung am Nordrand der Ardennen und der Eifel und im nördlichen Westerwald. Hier werden Mischungsverhältnisse bis 85 ppb erreicht. Das Gebiet des nördlichen Rheinverlaufes, die Region Lüttich-Maastricht und Gebiete um starke NO_x -Quellen, weisen die niedrigsten Ozonwerte auf z.T. unter 10 ppb bzw. 20 ppb. Das Modellgebietsmittel des Ozonmischungsverhältnisses verzeichnet nach seinem Höhepunkt (55 ppb) um 13:30 Uhr einen Rückgang bis 16:15 Uhr auf 45 ppb und dann eine atypische Wiederzunahme auf 59 ppb um 20:30 Uhr (Abbildung 25). Es gibt zwei Faktoren die zu diesem zweiten Anstieg beitragen: 1) In der Region Eindhoven und im Münsterland steigen die Ozonmischungsverhältnisse am Boden aufgrund des Heruntermischens von stärker mit Ozon belasteten Luftmassen aus höheren Modellschichten (Abbildungen 32 und 33). Ursache hierfür ist eine nicht tageszeittypische Zunahme des vertikalen Diffusionskoeffizienten. Diese korreliert mit einer neuen Temperaturzunahme in den untersten Modellschichten, die in Teilen auf die Nestung zurückzuführen ist, und so zu einer instabilen Schichtung führt. 2) Die stärkere vertikale Durchmischung reduziert auch die quellnahen NO_x -Mischungsverhältnisse (Abbildung 34), so dass es zu weniger Ozontitration kommt. Nachdem die Phase der abendlichen vertikalen Durchmischung (nach 21 Uhr) beendet ist, gehen auch die bodennahen Ozonmischungsverhältnisse zurück und die Stickoxidmischungsverhältnisse nehmen in ihren quellnahen Gebieten wieder zu.

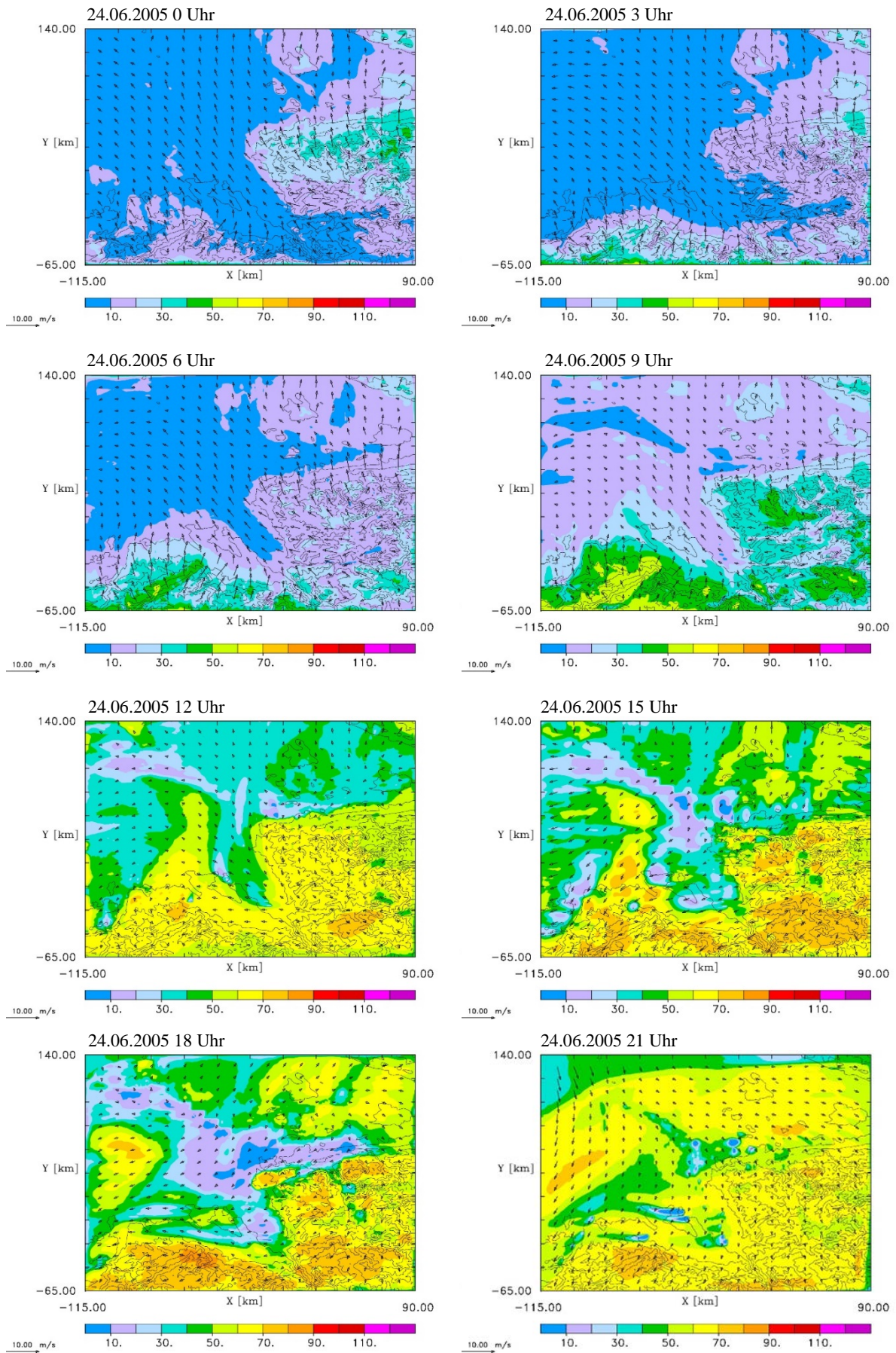


Abbildung 29: Wie Abbildung 23, aber für den 24.06.05.

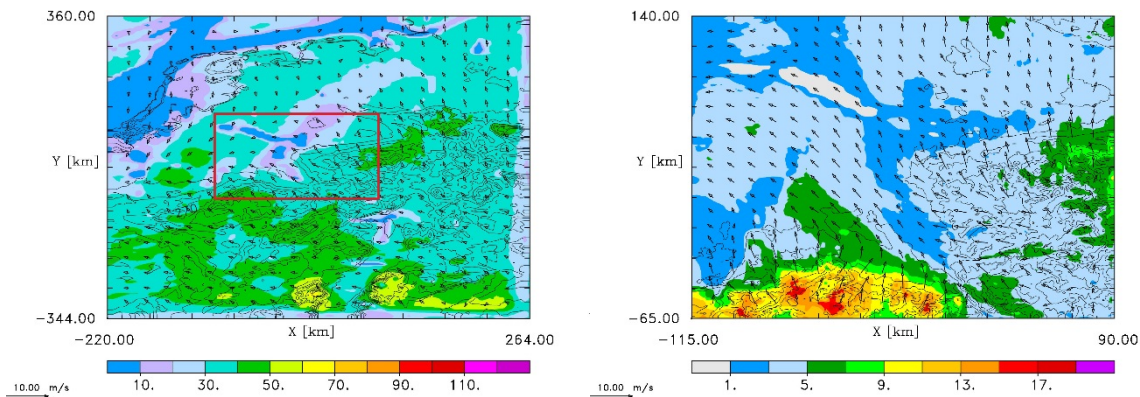


Abbildung 30: Ozon-Mischungsverhältnisse in [ppb] der 4 km-Simulation ohne Wolkeneffektparametrisierung (C04) für den 24.06.05 um 1:15 Uhr (links) und das NMVOC/NO_x-Verhältnis für die 1 km-Simulation und komplexe Wolkenparametrisierung (C01-P2) für den 24.06.05 um 3:00 Uhr (rechts).

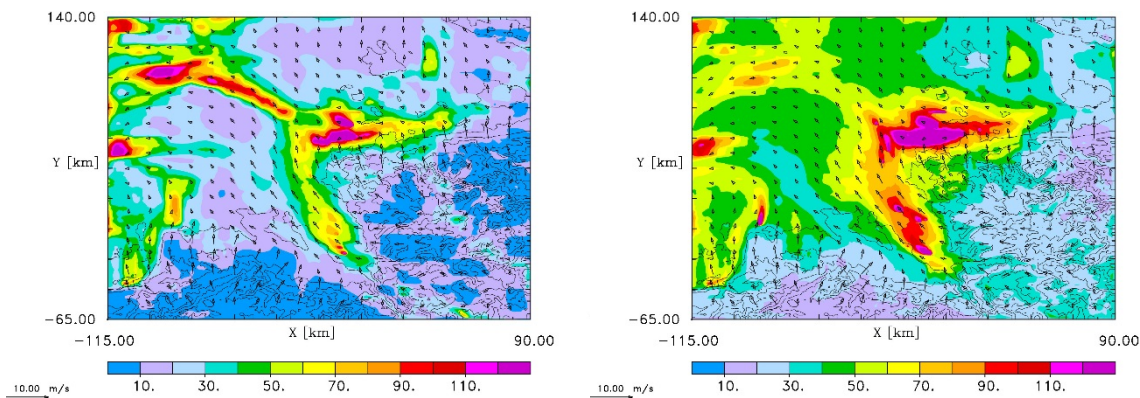


Abbildung 31: NO_x-Mischungsverhältnisse (links) und NMVOC-Mischungsverhältnisse (rechts) in [ppb] für das niedrigste Modellniveau (10 m) am 24.06.05 um 9 Uhr für die 1 km-Simulation und komplexe Wolkenparametrisierung (C01-P2).

In der Nacht des 25. Juni (4. Tag, Abbildung 35) baut sich das Ozon im ganzen Modellgebiet ab. Vielerorts liegen Mischungsverhältnisse von weniger als 20 ppb vor. Nur im Sauerland und Westerwald gibt es Ozonwerte von bis zu 50 ppb. Der Nordwind wird an den Ardennen, an der Eifel und dem Sauerland ostwärts abgelenkt. Dadurch kommt es auch zu einer Einströmung in die Kölner Bucht. Diese Windrichtungsmodifikation hat zur Folge, dass NO_x-Emissionen in die Ardennen, in die Kölner Bucht und ins westliche Sauerland transportiert werden (Abbildung 36). Ab dem frühen Morgen wird eine ozonhaltigere Luftmasse über den westlichen Teil der nördlichen Modellgebietsgrenze hineinadvehiert. Die sich bildende Grenzschicht führt über ihre vertikale Durchmischung dazu, dass mehr Ozon aus den höheren Luftschichten zum Boden transportiert wird (Abbildung 37). So steigen die Ozonmischungsverhältnisse am Boden an. Im Laufe des Vormittages intensiviert sich die photochemische Ozonbildung. Am Vormittag kommt es über dem östlichen Sauerland und Westerwald zur Ozonreuebildung. Es werden vereinzelt Ozonwerte bis zu 67 ppb erreicht. Aufgrund der hohen NO_x-Mischungsverhältnisse und der starken Bewölkung (Abbildungen 17 und 18 in Abschnitt 4.1) ist die Ozonreuebildung über den Ardennen, der Eifel und dem westlichen Sauerland sehr stark reduziert.

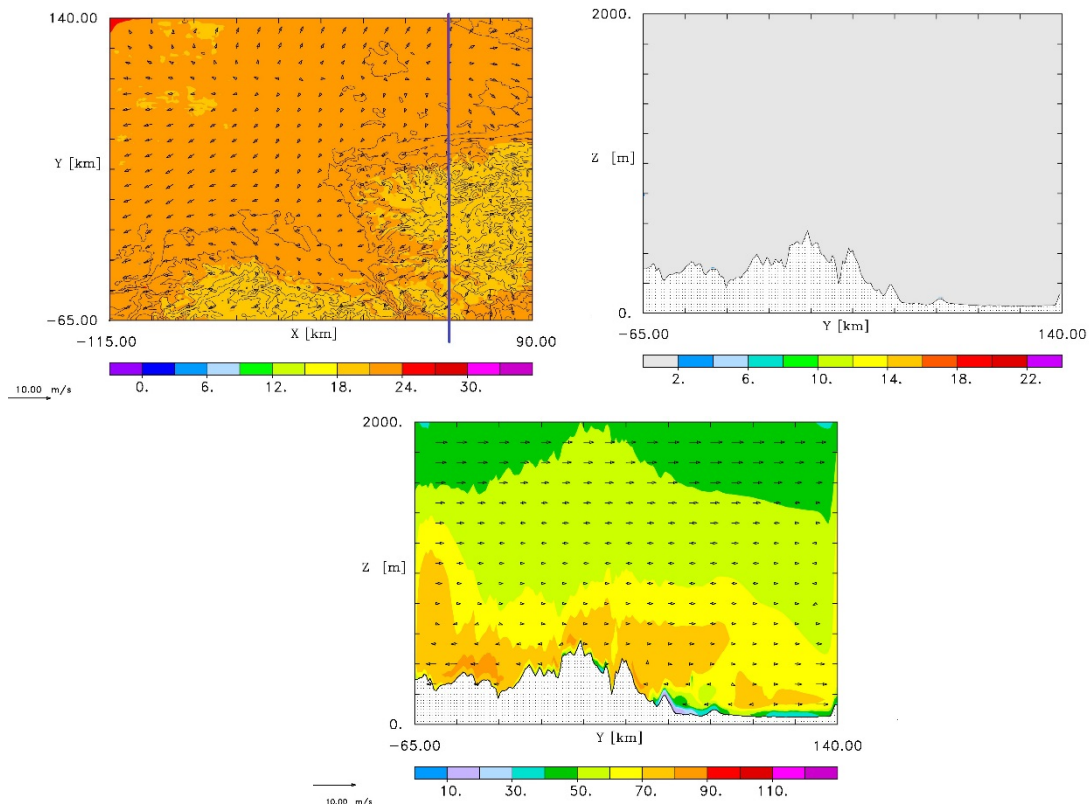


Abbildung 32: Zustand vor dem Heruntermischen höherer ozonhaltiger Luft. Horizontalschnitt der Temperatur in $^{\circ}\text{C}$ in der untersten Modellschicht (10 m) (oben links), vertikale Diffusionskoeffizient in $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ als Vertikalschnitt bis 2000 m Höhe entlang der blauen Linie in der Temperaturkarte (oben rechts), Ozonmischungsverhältnis in ppb für den selben Vertikalschnitt für den 24.06.05 um 17:00.

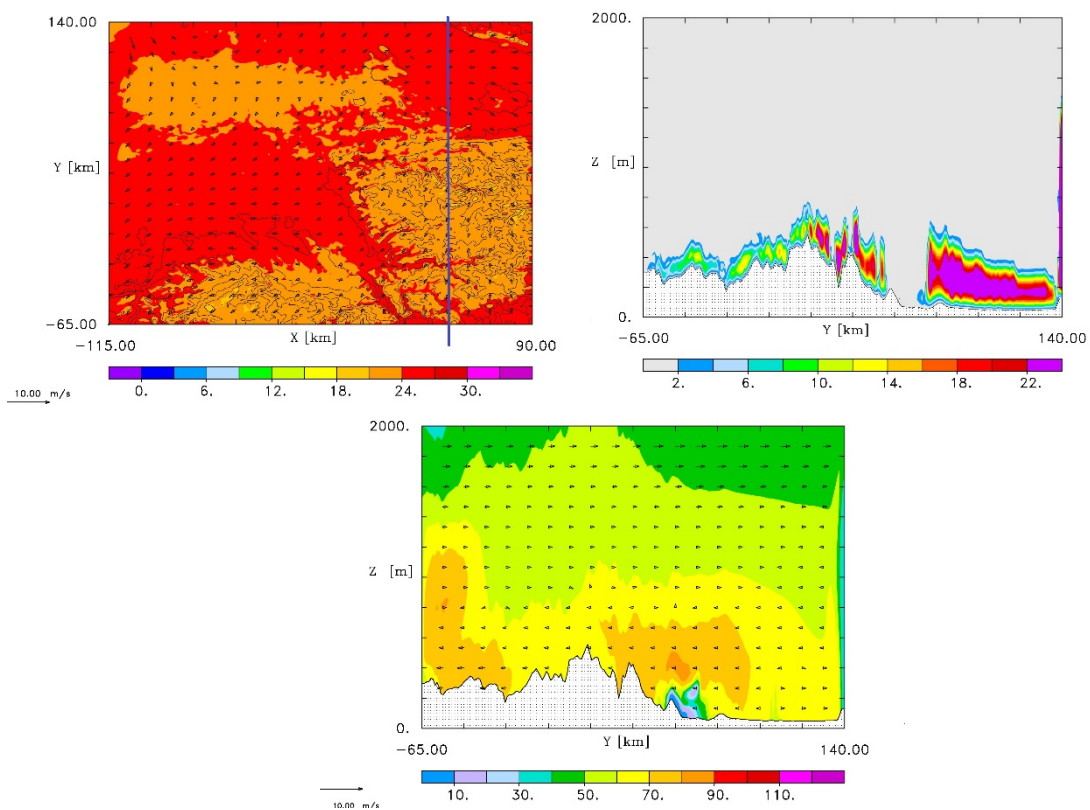


Abbildung 33: Zustand nach Einsetzen des Heruntermischens höherer ozonhaltiger Luft. Alle Abbildung wie in Abbildung 32 nur für den 24.06.05 um 19:00 Uhr.

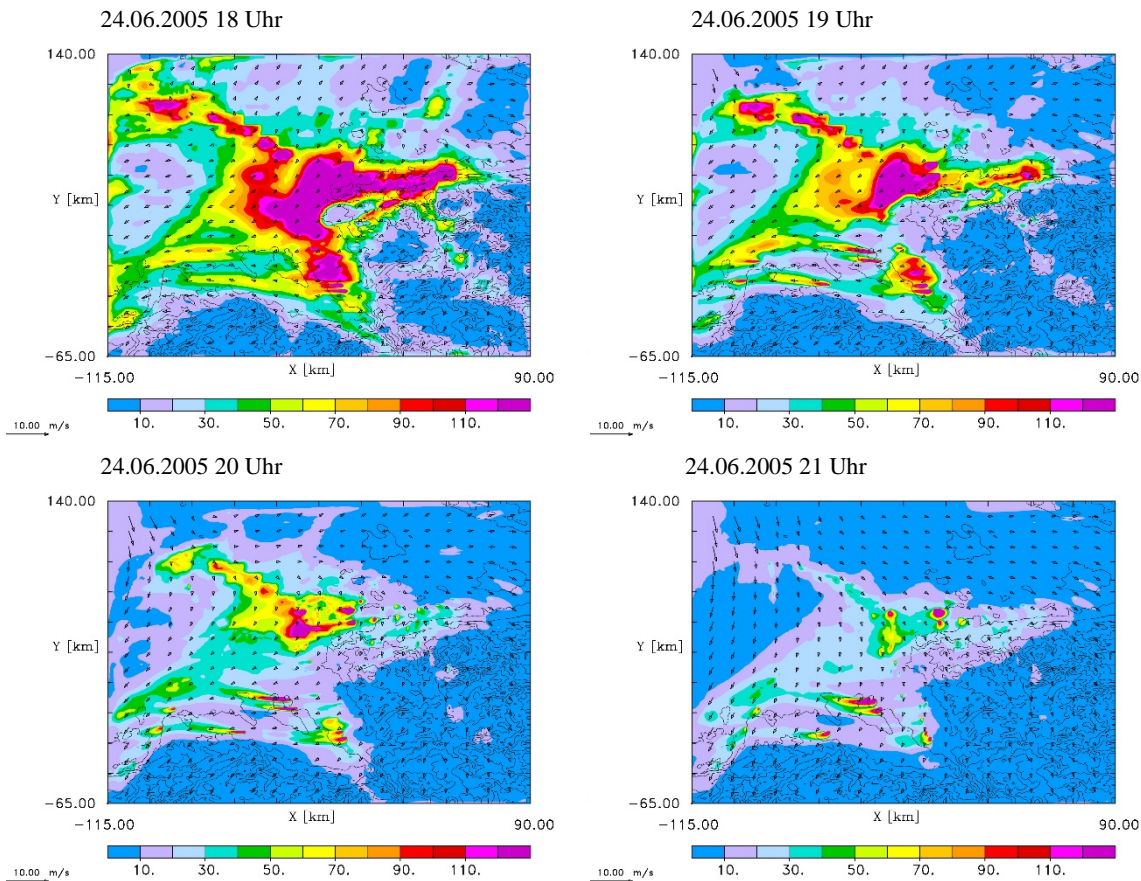


Abbildung 34: Wie Abbildung 24, aber für den 24.06.05

Auch gibt es keinen vertikalen Austausch mit höheren Luftschichten die ozonhaltiger sind. Damit entsprechen die Ozonwerte in diesen Gebieten im Wesentlichen den 6 Uhr-Werten. Ab dem frühen Nachmittag befinden sich höhere Ozonwerte (ab 40 ppb) fast im gesamten Flachland mit Ausnahme der Kölner Bucht und im nördlichen Sauerland und Westerwald. Im Verlauf des Nachmittages entsteht ein Streifen vom Teutoburger Wald über die Westfälische Bucht, das niederrheinische Tiefland bis in die niederländische Provinz Limburg mit erhöhten Ozonmischungsverhältnissen bis zu 89 ppb. Photochemischen Ozonneubildung und erhöhte vertikale Durchmischung innerhalb der Grenzschicht führen am Boden zu diesen höheren Ozonwerten (Abbildung 38: 14 und 16 Uhr). Mit Einsetzen der zweiten Verkehrswelle nehmen insbesondere die NO_x -Mischungsverhältnisse im Rhein-Ruhrgebiet und in der Region Lüttich-Maastricht zu (Abbildung 36). Sie verursachen eine erhöhte Ozontitration. Die photochemische Neubildung von Ozon kommt am Abend zum Erliegen. Zusammen mit dem Rückgang der vertikalen Durchmischung aufgrund der Abnahme der Grenzschicht nimmt das Ozonmischungsverhältnis am Boden deutlich ab (Abbildung 38: 21 Uhr).

Die nächtliche Entwicklung des bodennahen Ozons am 26. Juni (5. Tag, Abbildung 39) ist durch den Nordwind mit einer Strömungskomponente in die Kölner Bucht und den Orten erhöhter NO_x -Mischungsverhältnisse als Senke für das Restozon geprägt (Abbildung 39). In den zweiten Nachhälfte wird eine Luftmasse mit höheren Ozonmischungsverhältnissen von Norden in das Modellgebiet hineinadvehiert. Die photochemische Ozonneubildung ist bis zum späten Vormittag durch die fast vollständige Bewölkung im Modellgebiet sehr reduziert.

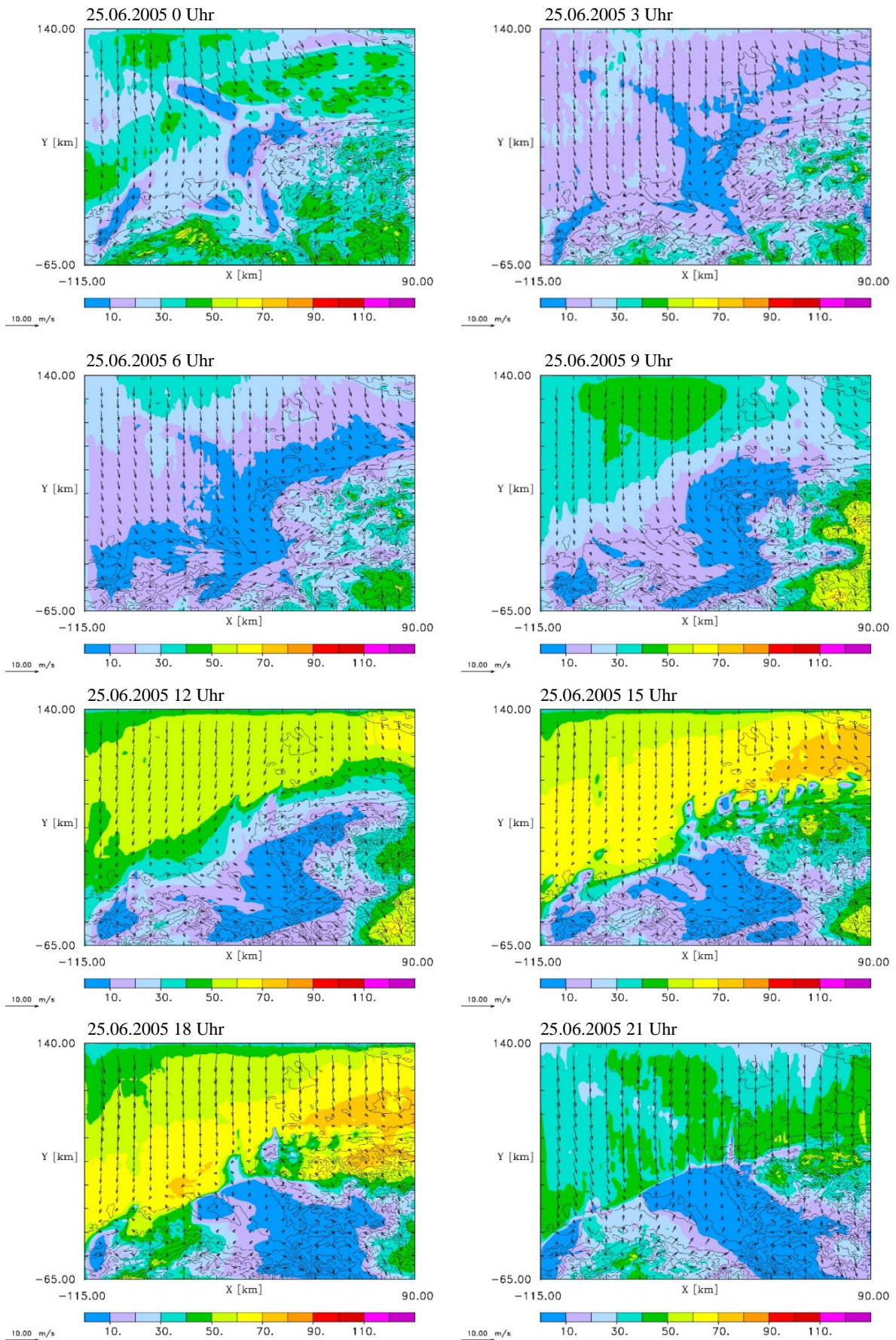


Abbildung 35: Wie Abbildung 23, aber für den 25.06.05.

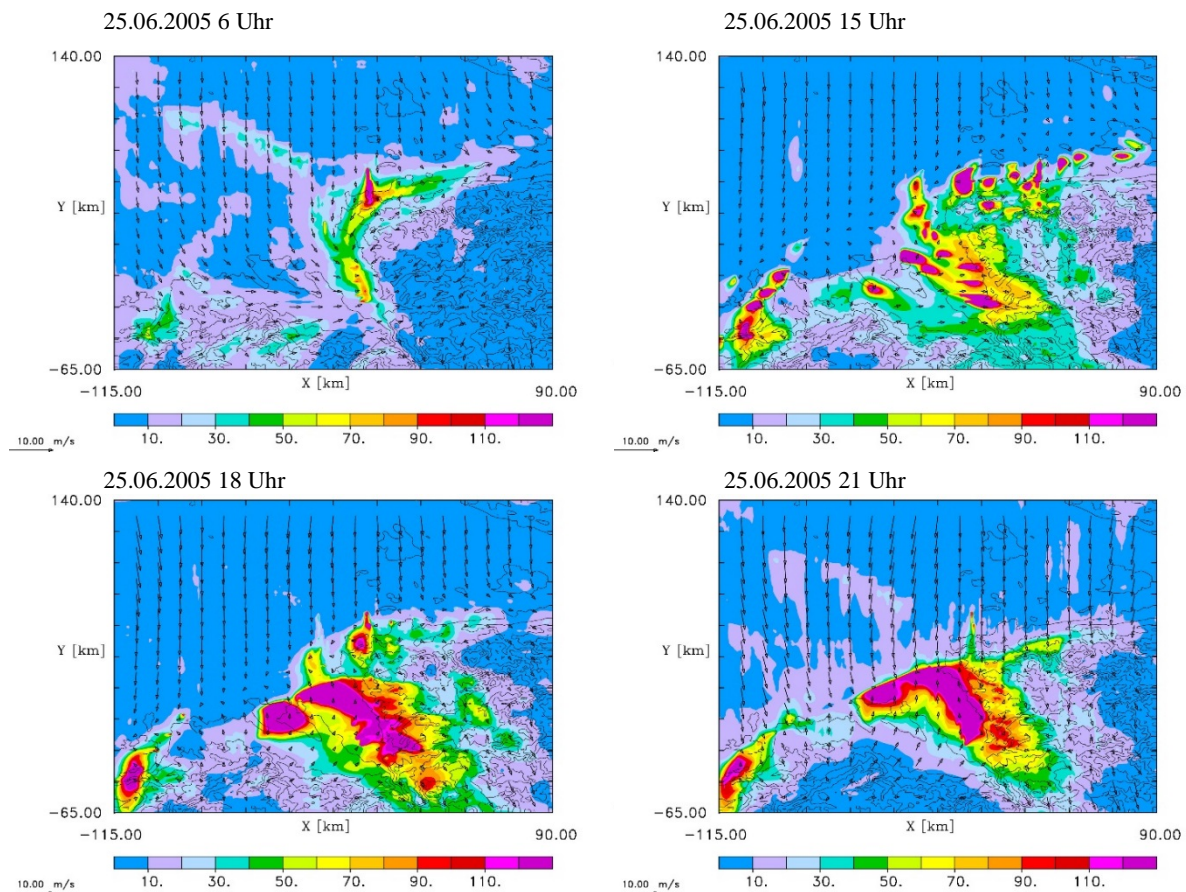


Abbildung 36: Wie Abbildung 24, aber für den 25.06.05 und den angegebenen Zeiten.

Die am Nachmittag über dem Münsterland und dem Sauerland auftretenden höheren Ozonwerte entstehen durch das Heruntermischen ozonhaltigerer Luft aus höheren Luftschichten (Abbildung 40a). Der Abbau der atmosphärischen Grenzschicht zum Abend reduziert den vertikalen Austausch immer stärker. Es kommt bodennah zu einer Zunahme der NO_x -Mischungsverhältnisse und verstärkter Ozontitration. Dieses ist besonders in Nähe von NO_x -Emissionsquellen der Fall.

Die Entwicklung des Ozonmischungsverhältnisses über die Zeitspanne der Analyseperiode zeigt deutlich, wie wichtig das Zusammenspiel aus den Emissionen, dem mittleren Wind, den vertikalen Austauschprozessen und den chemischen Reaktionen ist. Die Lage und Höhe der Ozonmaxima können so von Tag zu Tag variieren. Die Ozonminima hingegen sind immer in der Nähe hoher NO_x -Mischungsverhältnisse. Diese finden sich an Stickoxidemissionsquellen und in Lee der Quellen. Die Analyse des Ozonbildungsregimes mittels des Verhältnisses aus NMVOC zu NO_x ergab, dass Großteile des Modellgebietes VOC-limitiert sind (Abbildung 40b). Einige Teilgebiete weisen einen Übergang zum NO_x -limitierten Regime auf. Häufig, aber nicht immer, sind diese in den nicht stark mit Emissionen belasteten Gebieten im Sauerland und der Eifel zu finden. Nur in einigen kleinen Bergregion der Eifel (3. Tag) und des Westerwaldes (4. Tag) wurden kurzfristig NO_x -limitierte Ozonbildungsregime erreicht.

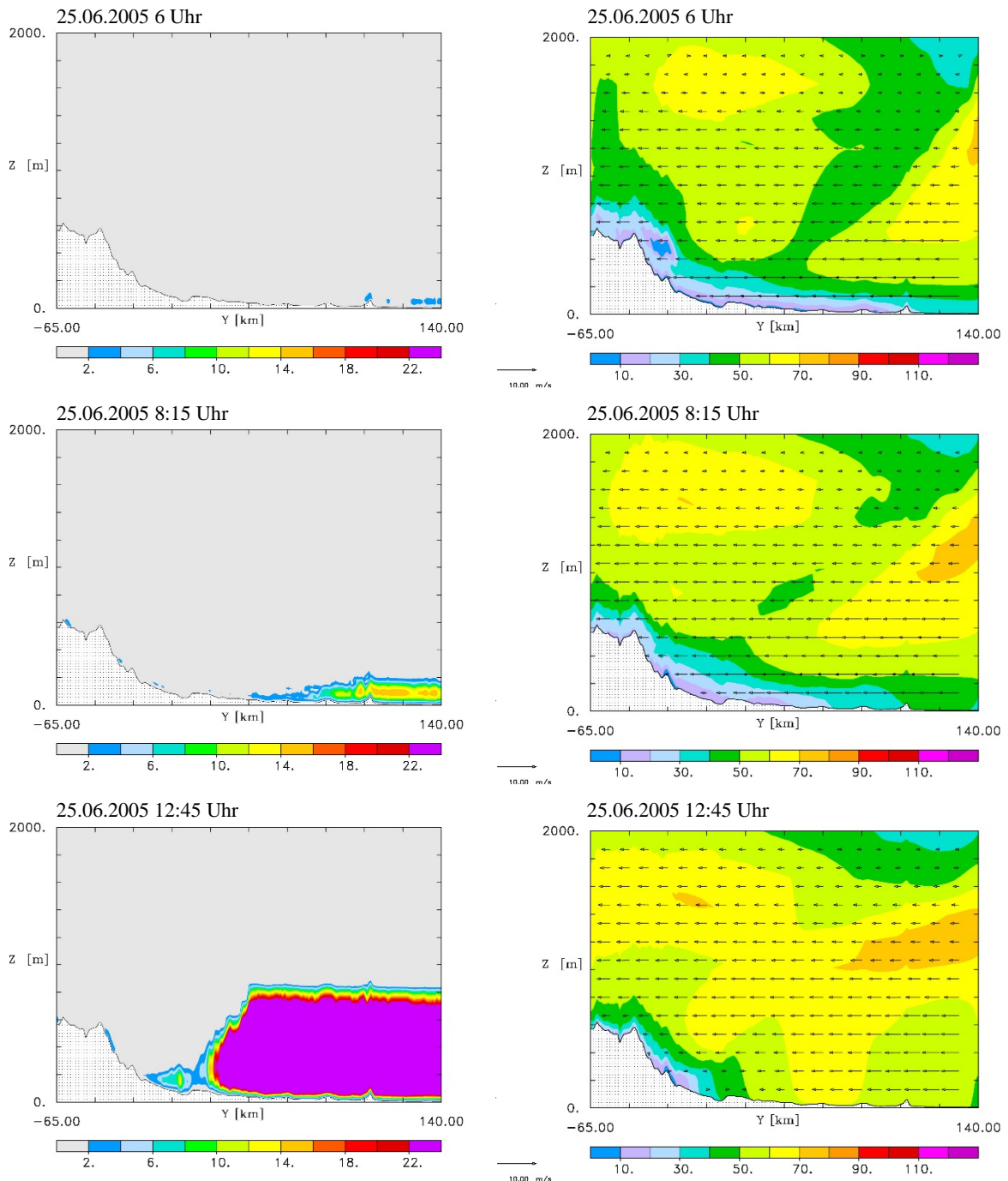


Abbildung 37: Vertikalschnitt des vertikalen Diffusionskoeffizienten in $[m^2 s]$ bis 2000 m Höhe entlang der Nord-Süd-Achse des Modellgebietes 62 km vom westlichen Modellrand (links). Ozonmischungsverhältnis in $[ppb]$ für den gleichen Vertikalschnitt (rechts) für den 25.06.05 zu den angegebenen Zeiten.

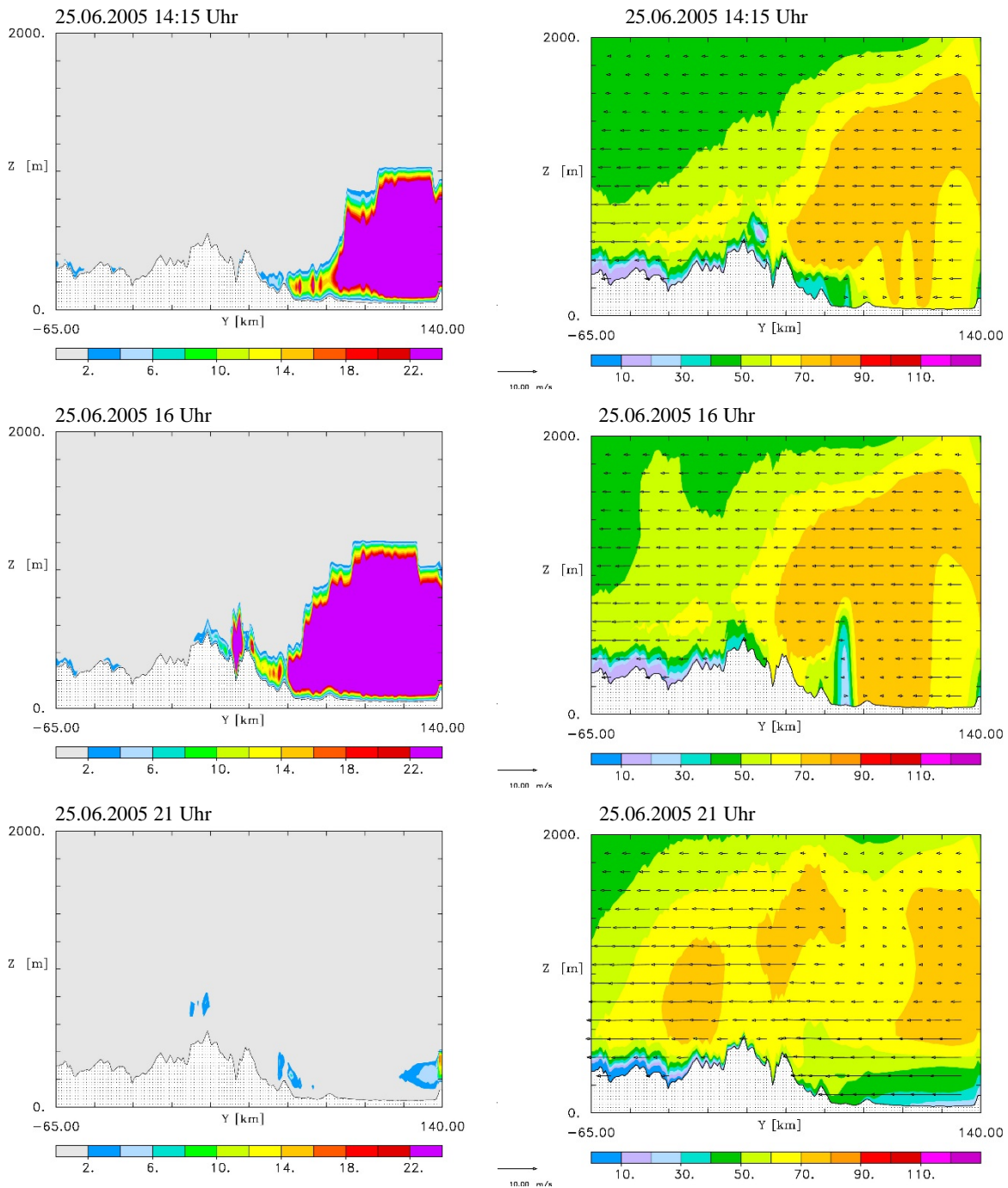


Abbildung 38: Wie Abbildung 37, allerdings 21 km vom östlichen Modellrand und zu den hier angegebenen Zeiten.

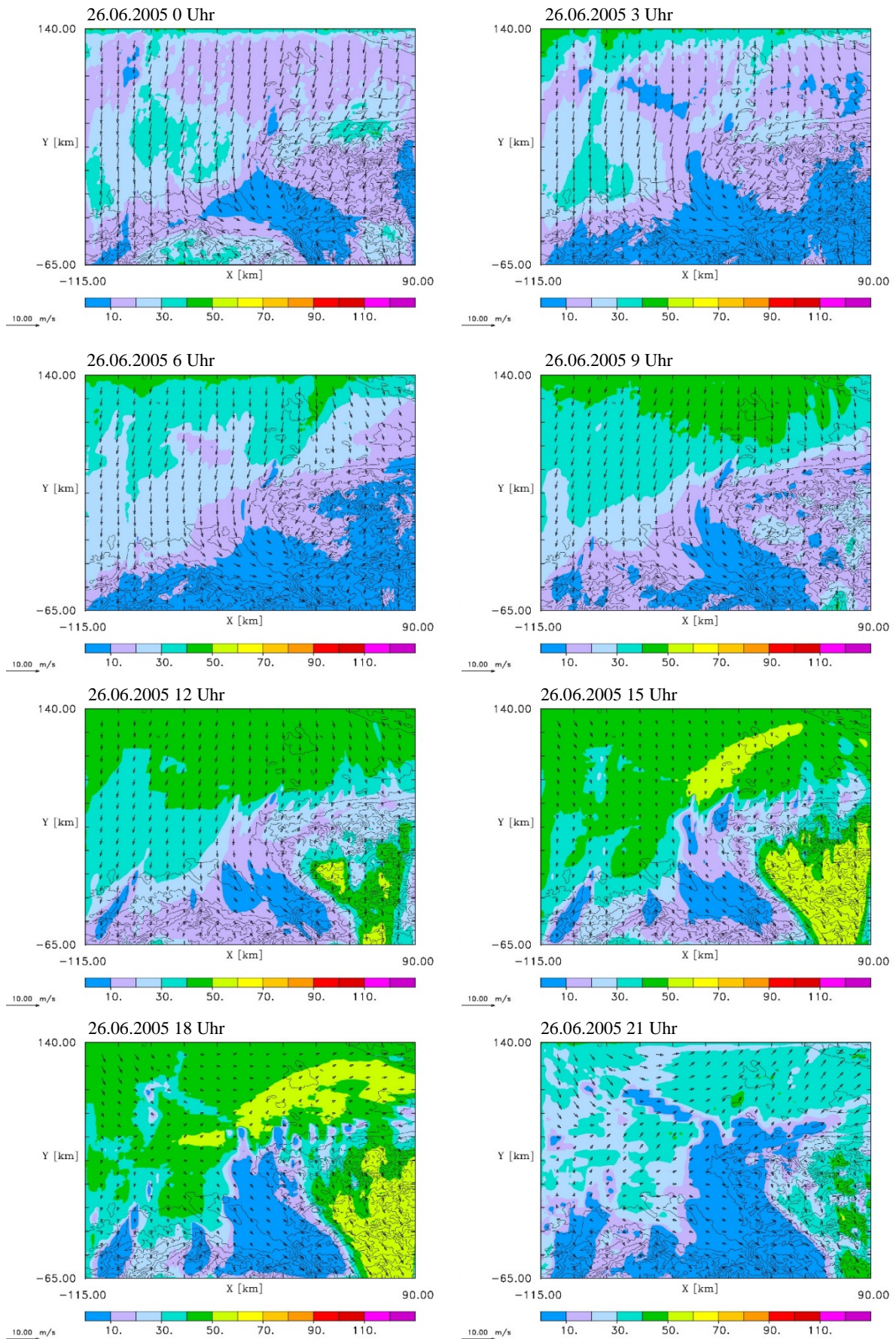


Abbildung 39: Wie Abbildung 23, aber für den 26.06.05.

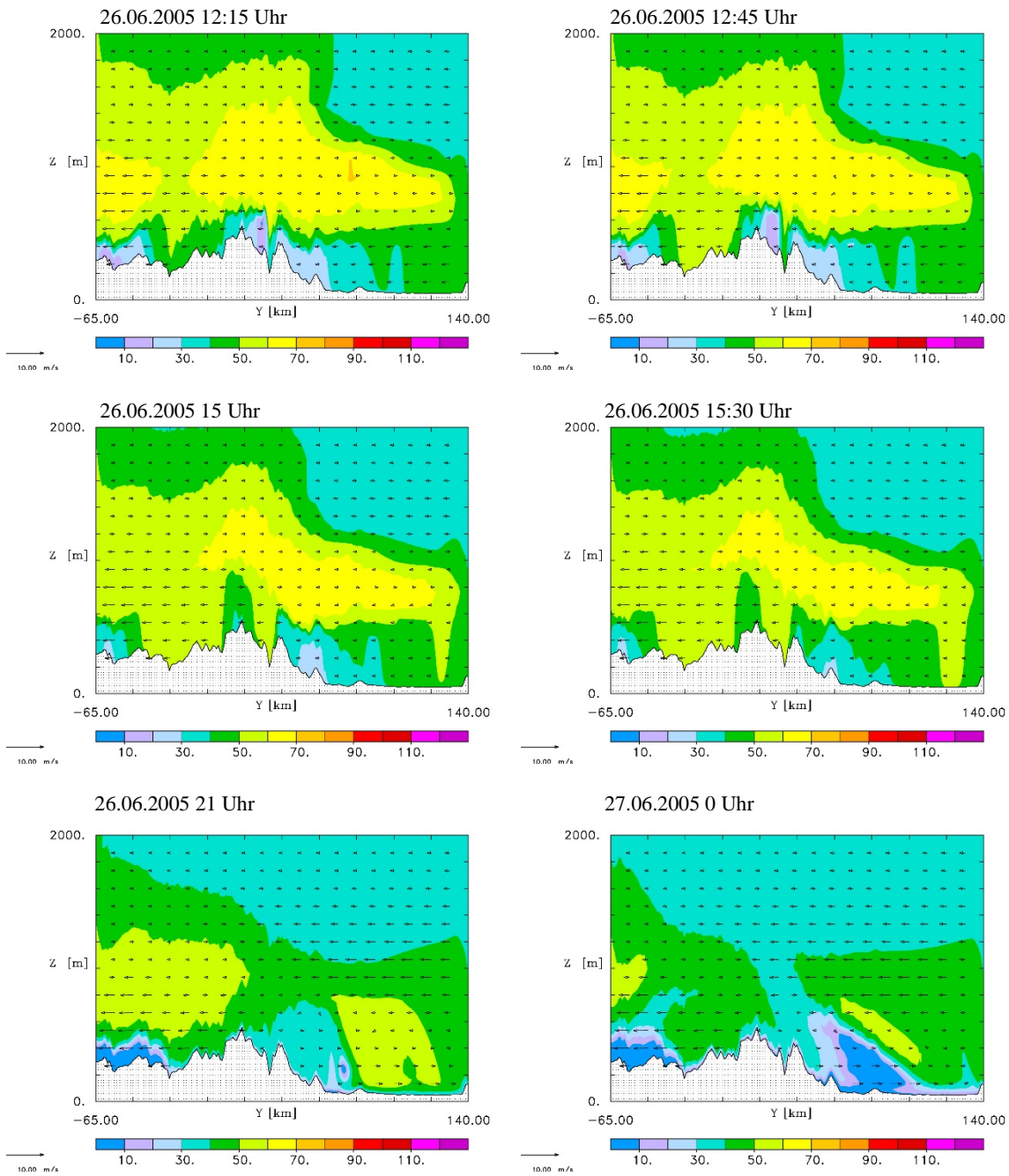


Abbildung 40a: Wie Abbildung 26, aber für den 26.06.05 zu den angegebenen Zeiten.

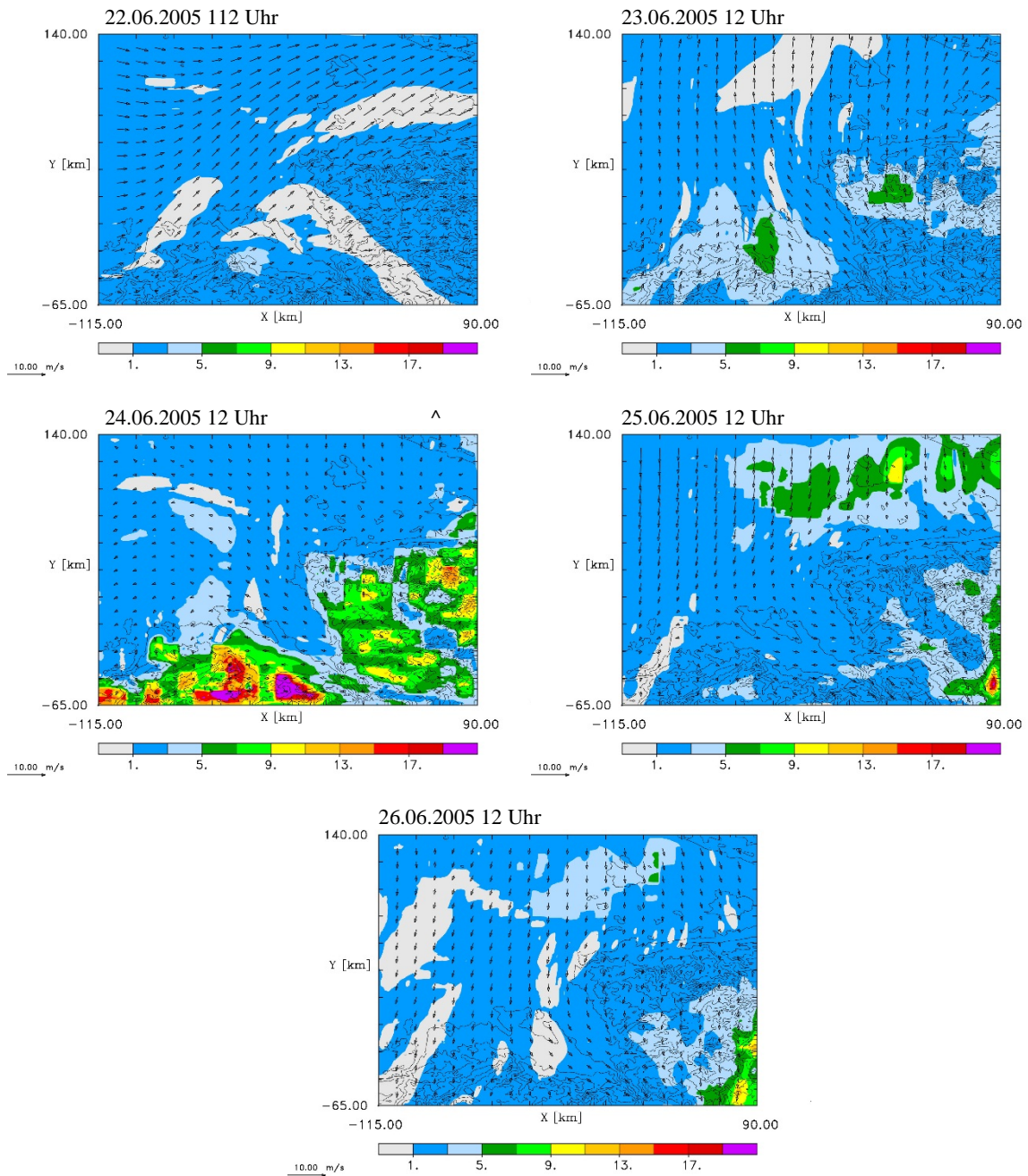


Abbildung 40b: Das Verhältnis NMVOC/NO_x [dimensionslos] für alle fünf Analysetage um 12 Uhr der 1 km-Simulation mit komplexer Wolkenparametrisierung (C01-P2). Werte < 5 zeigen ein VOC-limitiertes Ozonbildungsregime, Werte > 15 ein NO_x -limitiertes Regime. Der Bereich zwischen 5 und 15 stellt einen Übergangsbereich dar, in dem sowohl NO_x als auch VOC die Ozonbildung kontrollieren.

4.4 Validierung der bodennahen atmosphärischen Chemie mit Messungen

Die Güte des Basislaufes (C01-P2) soll in diesem Abschnitt anhand von Messdaten bestimmt werden. Zum Vergleich wurden Messdaten des vom Nordrhein-Westfälischen Landesamtes für Natur, Umwelt- und Verbraucherschutz (LANUV) betriebenen Luftqualitätsüberwachungssystems (LUQS) aus dem Juni 2005 verwendet. Als kontinuierliche Messungen lagen die Stundenmittelwerte für die Stoffe Ozon, Stickstoffmonoxid, Stickstoffdioxid und Schwefeldioxid für die einzelnen Messstationen in Tabellenform vor. Für Stoffe aus der Gruppe der flüchtigen organischen Verbindungen (VOCs) liegen keine kontinuierlichen Messungen vor, die für die Auswertung geeignet waren. Die Messdaten wurden aufbereitet, um fehlende Messzeitpunkte in den Zeitserien der Messstation bei der Analyse nicht zu berücksichtigen. Das LANUV hat keine konkreten Angaben über die Messgenauigkeit ihrer Stundenmittelwerte gemacht. Es wurde darauf hingewiesen, dass es zu diesem Punkt eine kontroverse Debatte gibt und die Messgenauigkeit der Daten schwankt, u.a. unterschiedliche Messgerätetypen und Mittelungszeiträume (Friesel, 2017). Außerdem haben Umweltfaktoren wie Lage der Messstation, die jeweils herrschenden meteorologischen Bedingungen und die Art der technischen Pflege der Geräte einen Einfluss auf die Messunsicherheiten. Das Landesamt für Umwelt des Bundeslandes Brandenburg hat die Messunsicherheiten ihrer Messstationen für das Jahr 2017 ermittelt (Landesamt für Umwelt (BB), 2019). Für Ozon bezüglich des 1-h-Alarmwertes von $240 \mu\text{g m}^{-3}$ ergab sich eine relativ erweiterte Messunsicherheit W der Messstationen im Mittel von $W_{O_3} = 10.35 \%$ ($W_{O_3, \min} = 5.25 \%$ bis $W_{O_3, \max} = 14.36 \%$). Das Umweltbundesamt schätzt die Messunsicherheit bezüglich des 8-h-Zielwertes von $120 \mu\text{g m}^{-3}$ auf $\pm 10 \%$ ab (Umweltbundesamt, 2019). Die Stickstoffdioxidmessungen bezüglich des 1-h-Grenzwertes von $200 \mu\text{g m}^{-3}$ wiesen im Mittel über alle Messstationen eine Unsicherheit von $W_{NO_2} = 10.87 \%$ ($W_{NO_2, \min} = 4.74 \%$ bis $W_{NO_2, \max} = 14.49 \%$) auf. Die relativ erweiterten Messunsicherheiten für Schwefeldioxid bezogen auf den 1-h-Grenzwert von $350 \mu\text{g m}^{-3}$ lagen im Mittel über alle Messstationen bei $W_{SO_2} = 9.32 \%$ ($W_{SO_2, \min} = 5.00 \%$ bis $W_{SO_2, \max} = 11.67 \%$).

Für den Vergleich zwischen Modellergebnissen und Messdaten wurden die Modellergebnisse auf die geographischen Koordinaten der LUQS-Messstationen interpoliert. Es ergeben sich 1426 Vergleichszeitpunkte pro Stoff, da nur diejenigen Zeitpunkte berücksichtigt werden, in denen alle vier Messwerte vorliegen. Folgende statistischen Kenngrößen wurden berechnet: Mittelwert, Standardabweichung, Wiedergabefähigkeit der Varianz (SKVAR), Wurzel aus der mittleren Fehlerquadratsumme (RMSE), mittlere Abweichung (Bias), Korrelationskoeffizient (r) und Trefferquoten (H) (Anhang 8.7).

Um die erzielten Werte einzuordnen, werden diese mit typischerweise erzielten Modellgüten verglichen. Schlünzen und Haller (Hrsg.) (2011) ermittelten typische Modellgüten von Chemie-Transport-Modellen. Soweit möglich wurden für die Stoffe NO_2 , SO_2 , O_3 , $PM1$ _Sulfat, Nitrate und $PM_{2.5}$ der Mittelwert und die 10, 50 und 90 Perzentile vom Bias, vom mittleren absoluten Fehler, vom RMSE und vom Übereinstimmungsindex (IOA) angegeben. Für einige Kombinationen aus chemischen Stoffen und statistischen Kenngrößen lagen keine oder nicht genügend Veröffentlichungen vor. Für Ozon wurde von Im et al. (2015) eine neuere Modellvergleichsstudie durchgeführt. Für jedes der 16 beteiligten Modelle werden u.a. die jährlichen Gebietsmittelwerte für Europa und Nordamerika (ohne Nordkanada) für den Korrelationsko-

effizienten, normalisierter mittlerer Standardfehler (NMSE), die normalisierte mittlere Abweichung (NMB) und den RMSE angegeben. Schaap et al. (2015) geben für alle 5 Modelle in ihrer Sensitivitätsstudie den RMSE, den Bias und den Korrelationskoeffizienten für NO₂, O₃ und PM₁₀ bezüglich der größten und feinsten Modellauflösung an. Die drei statistischen Kenngrößen werden dabei für drei Klassen von Messstationen (ländlicher Hintergrund, städtischer Hintergrund (Vorstadt), städtische Messstationen mit Primärbelastung) angegeben. Emery et al. (2017) ermittelten aus 38 veröffentlichten Studien typische Modellgüten für Ozon bezüglich des 1-h- und 8-h-Mittelwertes und für PM_{2.5}, SO₄, NH₄, NO₃, organische und elementare Kohlenstoffe bezüglich des Tagesmittelwertes. Als statistische Maße werden der NMB, der normalisierte mittlere Fehler (NME) und der Korrelationskoeffizient benutzt. Diese werden für zwei Modellgüteklassen angegeben: Das beste Drittel aller Modelle (Goal-Wert) sowie Gütwerte, die von zwei Drittel aller Modelle erfüllt wurden (Criteria-Wert). Sharma et al. (2017) ermitteln aus 50 Studien zur Ozonmodellierung Mittelwert, Standardabweichung, Maximum, Minimum und die 25, 50 und 75 Perzentile für die statistischen Kenngrößen IOA, mittlerer Bias, NMB, Korrelationskoeffizienten, RMSE, normalisierter mittlerer Fehler (NME) und den mittleren Fehler (ME). Die gefundenen Modellgüten bezüglich der in diesem Abschnitt betrachteten Stoffe und Kenngrößen werden in den Tabellen 18 und 19 mit angegeben. Die erzielten Modellgüten werden oft für verschiedene Zeiträume (z.B. Tagesmittelwerte oder Jahresmittelwerte) angegeben. Die dafür erforderliche zeitliche Mittelung kann die Modellgüte auch noch beeinflussen.

Der systematische Fehler (Bias) für die Ozonmischungsverhältnisse liegt zwischen -3 ppb und 13 ppb (Tabelle 18). An bewölkten Tagen (22., 25. und 26. Juni) wird zu viel Ozon (3-13 ppb) simuliert und an wolkenfreien Tagen (23. und 24. Juni) zu wenig (-3 bis -2 ppb). Bis auf den ersten Tag mit einem Bias von 13 ppb sind die Ergebnisse im Rahmen typischer Modellgüten. Für das Mischungsverhältnis von Stickstoffdioxid ergibt sich ein systematischer Fehler von 3 ppb bis 12 ppb. Im Unterschied zu den in Schlünzen und Haller (Hrsg.) (2011) und Schaap et al. (2015) gefundenen Unterschätzungen der Mischungsverhältnisse von Stickstoffdioxid, kommt es im Basislauf (C01-P2) zu einer Überschätzung. Bei Stickstoffmonoxid liegt der Bias zwischen -5 ppb und 8 ppb, wobei der negative Bias am ersten gerechneten Tag der Simulation in 1 km auftritt. Für Schwefeldioxid liegt der Bias zwischen 4 ppb und 12 ppb, so dass es auch für SO₂ zu einer Überschätzung kommt. Dies weicht deutlich von den in Schlünzen und Haller (Hrsg.) (2011) gefundenen Ergebnissen ab, die nur eine geringe Unterschätzung ermittelt haben.

Der RMSE ist für alle Stoffe tagesabhängig (Tabelle 18). Er ist für Ozon und Stickstoffmonoxid im zeitlichen Mittel über die Analyseperiode am größten mit 27 ppb und für Stickstoffdioxid und Schwefeldioxid geringer (21 ppb und 17 ppb). Damit liegen die RMSE-Werte über den Modellfehlern, die in Schlünzen und Haller (Hrsg.) (2011), Im et al. (2015), Schaap et al. (2015) und Sharma et al. (2017) veröffentlicht worden sind. Nur der RMSE für Schwefeldioxid an der ersten gerechneten Simulation in der 1 km Auflösung liegt in dem 50 Perzentil der Modelle.

Die Korrelation zwischen Modellergebnissen und Messwerten ist insgesamt nicht besonders hoch (Tabelle 19). Sie schwankt für alle Stoffe zwischen den einzelnen Tagen der Analyseperiode. Im zeitlichen Mittel sind NO und SO₂ kaum korreliert (0.02, 0.04), während O₃ und

NO₂ etwas 'besser' (0.26, 0.21) getroffen wurden. Die Korrelation liegt deutlich unter den Modellgüten bezüglich des Korrelationskoeffizienten die von Im et al. (2015), Schaap et al. (2015), Emery et al. (2015) und Sharma et al. (2015) ermittelt wurden. Im Mittel über die Analyseperiode ist der Korrelationskoeffizient von NO₂ nur etwas unterhalb des Wertebereiches, der sich in den Studien von Schaap et al. (2015) ergab.

Tabelle 18: Validierung der Chemiesimulation für den Basislauf (C01-P2) mit kontinuierlichen Messungen aus dem LUQS des LANUVs. Für O₃, NO₂ und SO₂ werden zusätzlich typische Modellgüten (TG) angegeben. Der RMSE bei Schlünzen und Haller (Hrsg.) (2011) und Sharma et al. (2017) bezieht sich auf das 50 Perzentil. Für die Grenzen des Bias verwendet Sharma et al. (2017) das 25 und das 75 Perzentil, während bei Schlünzen und Haller (Hrsg.) (2011) das 10 und 90 Perzentil verwendet. Für Emery et al. (2017) sind die Goal-(G-) und Criteria(C)-Werte angegeben. Für Im et al. (2015) und Schaap et al. (2015) die kleinsten und größten Bias- und RMSE-Werte. Im et al. (2015) und Emery et al. (2017) benutzen den normalisierten mittleren Bias in [%].

Datum, Literatur	BIAS [ppb]				RMSE [ppb]			
	O ₃	NO ₂	NO	SO ₂	O ₃	NO ₂	NO	SO ₂
22. Juni 2005	13	4	-5	4	27	18	23	8
23. Juni 2005	-3	8	0	7	28	21	28	12
24. Juni 2005	-2	3	3	8	34	30	32	18
25. Juni 2005	3	9	8	12	27	19	27	23
26. Juni 2005	3	12	4	12	19	18	23	25
Mittel	3	7	2	9	27	21	27	17
TG Schlünzen und Haller (2011)	-10 bis 8	-14 bis 1	-	-1 bis 0	17	15	-	10
TG Schaap et al. (2015)	-4 bis 9	1 bis -11	-	-	8 bis 12	5 bis 14	-	-
TG Im et al. (2015)	-22% bis 2%	-	-	-	2 bis 9	-	-	-
Emery et al. (2017)	± 5 %, ± 15 %	-	-	-	-	-	-	-
Sharma et al. (2017)	1 bis 10	-	-	-	12	-	-	-

Die Wiedergabefähigkeit der Varianz fällt für die einzelnen Stoffe sehr unterschiedlich aus. Während für Ozon die Varianzen in den Messwerten bis auf den 4. Tag der Analyseperiode nicht vollständig erreicht werden, kommt es beim Schwefeldioxid zu viel großen Standardabweichungen bezüglich des täglichen Gebietsmittelwertes der Modellergebnisse im Vergleich zu den Standardabweichungen der Messwerte. Für die Stickoxide nimmt die Varianz mit der Dauer der Analyseperiode zu. Sie ist mit Ausnahme der ersten zwei Simulationstage für NO erst leicht erhöht. Am letzten Analysetag werden die Varianzen der Messwerte für NO₂ um das Doppelte und für NO um das Dreifache übertroffen.

Die Trefferquote gibt den prozentualen Anteil der Modellergebnisse an, die einen vorgegebenen Abstand zu Messwerten haben, der kleiner gleich als ein gewählter Schrankenwert ist. Für die Mischungsverhältnisse wurden zwei Schrankenwerte ausgewählt: 10% Abweichung vom jeweiligen Messwert und 100% Abweichung von diesem Messwert. Die 10 % Abweichung berücksichtigt die im Mittel 10 % Messunsicherheit für Ozon, Stickstoffdioxid und Schwefeldioxid. Modellergebnisse die weniger als 10% von dem jeweiligen Messwert abweichen, können daher nicht von dem Messwert unterschieden werden und müssen als Treffer gelten. Die 100 % Abweichung beruht auf der historisch in der Evaluierung von Chemiemodellergebnissen verwendeten Angabe von Ergebnissen, die sich mehr als den Faktor 2 von den Messwerten unterscheiden. (Schaller et al., 2001).

Tabelle 19: Validierung der Chemiesimulation für den Basislauf (C01-P2) mit kontinuierlichen Messungen aus dem LUQS des LANUVs. Für Im et al. (2015) und Schaap et al. (2015) die kleinsten und größten Bias- und RMSE-Werte. Für Emery et al. (2017) sind die Goal(G-) und Criteria(C)-Werte angegeben und für Sharma et al. (2017) das 50 Perzentil.

Datum, Literatur	Korrelationskoeffizient [dimensionslos]				Skill Variance [dimensionslos]			
	O ₃	NO ₂	NO	SO ₂	O ₃	NO ₂	NO	SO ₂
22. Juni 2005	0.25	0.19	-0.04	0.01	0.75	1.16	0.43	3.24
23. Juni 2005	0.37	0.14	0.06	0.06	0.63	1.04	0.59	8.13
24. Juni 2005	0.35	-0.01	0.16	0.16	0.57	1.22	1.03	15.49
25. Juni 2005	0.08	0.35	-0.01	-0.01	0.99	1.21	2.74	18.57
26. Juni 2005	0.23	0.39	-0.02	-0.02	0.75	2.25	2.90	16.45
Mittel	0.26	0.21	0.02	0.04	0.74	1.38	1.54	12.38
TG Schaap et al. (2015)	0.65 bis 0.76	0.23 - 0.32	-	-	-	-	-	-
TG Im et al. (2015)	0.68 bis 0.88	-	-	-	-	-	-	-
Emery et al. (2017)	> 0.75, > 0.50	-	-	-	-	-	-	-
Sharma et al. (2017)	0.66	-	-	-	-	-	-	-

Die Trefferquoten weisen für alle vier Stoffe tagesabhängige Werte auf (Tabelle 20). Sie erreichen an verschiedenen Tagen ihre jeweiligen Höchstwerte. Die Trefferquoten von Ozon und Stickstoffdioxid bezüglich der 10%-Abweichung sind mit 10% bzw. 13% der Modellergebnisse im zeitlichen Mittel über die Analyseperiode niedrig. Schwefeldioxid ist mit 21% der Modellergebnisse etwas besser und Stickstoffmonoxid mit 51% wesentlich besser simu-

liert worden. Mehr als die Hälfte der Modellergebnisse von Ozon und Schwefeldioxid unterscheiden sich weniger als der Faktor 2 von den Messwerten. Für Stickstoffdioxid sind es 62% der Modellergebnisse. Die Trefferquote für Stickstoffmonoxid ist mit 79% die höchste aller vier Stoffe. Da Trefferquoten in der Evaluierung von Modellergebnissen aus Chemie-Transport-Simulationen bisher kaum verwendet wurden, fehlen hier Vergleichswerte typischer Modellgüten. Seine Anwendung wird aber empfohlen (Schlünzen et al.2018b)

Die zeitliche Entwicklung der Mischungsverhältnisse von Ozon, Stickstoffdioxid, Stickstoffmonoxid und Schwefeldioxid im NRW-Modellgebiet konnte nicht besonders realitätsnah simuliert werden. Ein wesentlicher Grund hierfür ist die von der Realität abweichende Meteorologie bezüglich Windrichtung und Temperatur (Abschnitt 4.2), mit der das Chemie-Transport-Modell MECTM angetrieben wurde. Im letzten Abschnitt (4.3) wurde deutlich wie sensitiv die Ozonentwicklung auf die Veränderung in den meteorologischen Verhältnissen reagiert. Welchen Beitrag die Emissionen und die Randwerte zu den Abweichungen leisten bleibt an dieser Stelle offen. Dazu müsste eine bessere Antriebsmeteorologie vorliegen und weitere Sensitivitätsuntersuchung bezüglich dieser beiden Einflussgrößen durchgeführt werden.

Tabelle 20: Validierung der Chemiesimulation für den Basislauf (C01-P2) bezüglich kontinuierlicher Messungen des LANUV.

Datum	Trefferquote für $\Delta\xi \leq 10\%$ [%]				Trefferquote $\Delta\xi < 100\%$ [%]			
	O3	NO2	NO	SO2	O3	NO2	NO	SO2
22. Juni 2005	14	9	63	23	50	64	95	62
23. Juni 2005	11	13	40	13	63	63	74	45
24. Juni 2005	4	12	39	23	52	70	72	59
25. Juni 2005	8	13	52	20	57	60	72	41
26. Juni 2005	12	18	61	26	61	52	81	49
Mittel	10	13	51	21	57	62	79	51

5 Sensitivität bezüglich verschiedener Simulationsparameter

In diesem Kapitel werden Sensitivitäten der Simulationsparameter: Photolysefrequenzen für den wolkenfreien Fall bezüglich der in M-SYS möglichen Eingabeparameter (Abschnitt 5.1), bodennahe Ozonkonzentrationen bezüglich der Modellauflösung (Abschnitt 5.2) und bezüglich des Wolkeneffektes auf die Photolysefrequenzen (Abschnitt 5.3) untersucht. Abschnitt 5.4 vergleicht die Kombination der Simulationsparameter, Auflösung und Wolkeneffektparametrisierung, auf die Güte der Simulation des bodennahen Ozons im Vergleich zu Messwerten. Durch den Vergleich mit dem Basislauf (C01-P2) wird der Einfluss der zwei Simulationsparameter auf die erzielten Modellergebnisse des Modellsystems untersucht.

5.1 Sensitivität der berechneten Photolysefrequenzen auf Eingangsparameter

In diesem Abschnitt soll die Sensitivität der Berechnung der Photolysefrequenzen bezüglich der Eingabeparameter untersucht werden, die in der Version vom System for Transfer of Atmospheric Radiation (STAR) (Abschnitt 3.3.2) möglich sind, welches gegenwärtig im Modellsystem M-SYS enthalten ist. Dies geschieht, um die in Abschnitt 5.3 beschriebene Änderung der Photolysefrequenzen durch den Wolkeneffekt in ihrer Wichtigkeit zu vergleichen. Es werden nur die Eingangsparameter für die Berechnung der Photolysefrequenzen untersucht, die sich im Modellsystem M-SYS ergeben. Für eine vollständige Untersuchung aller möglichen Eingangsparameter der Photolysefrequenzberechnung mit dem Programm STAR wird auf (Ruggaber, 1994; Ruggaber et al., 1994) verwiesen.

In die Berechnung der Photolysefrequenzen mit STAR fließen die stündlich vorliegenden vertikalen Profile der Temperatur, des Luftdruckes und der relativen Feuchte bezüglich des als repräsentativ ausgewählten Bezugspunktes ein. Die Bodenalbedo des Bezugspunktes bezogen auf die STAR Landnutzungsklassen wird über eine Zuordnungsmatrix aus den METRAS Landnutzungsklassen bestimmt. (Anhang 8.6). Im Rahmenprogramm, das die Anwendung von STAR für die Berechnung der stündlichen Photolysefrequenzen steuert, kann der Ozonsäulengehalt in Dobson-Einheiten (DU) und die aerosoloptische Dicke (AOD) für 550 nm (dimensionslos) gesetzt werden. Eine Dobson-Einheit entspricht $0.4462 \text{ mmol m}^{-2}$ bzw. der Höhe [in $10 \mu\text{m}$] einer reinen Ozonsäule, wenn alle Ozonmoleküle in der auf den Quadratmeter bezogenen atmosphärischen Luftsäule für die Standardwerte von Druck und Temperatur ($T_{\text{std}}=273.15 \text{ K}$, $p_{\text{std}}=10^5 \text{ Pa}$) komprimiert werden. Diese sechs Eingabeparameter werden einzeln verändert und die Photolysefrequenzen neu für den 20. Juni um 12:00, das ist die Uhrzeit des höchsten Sonnenstandes, berechnet. Die Analyse beschränkt sich auf drei ausgewählte Photolysefrequenzen: $J(\text{O}_3)$ in Reaktion R1b, $J(\text{NO}_2)$ in Reaktion R5 und $J(\text{HCHO})$ in Reaktion R16. Diese photochemischen Reaktionen sind einerseits wichtig für die Ozonbildung und andererseits sind die Absorptionsspektren der drei Moleküle an verschiedenen Stellen des solaren Spektrums aktiv (Ruggaber et al., 1994). Aufgrund der Absorptionsprozesse in der Atmosphäre nehmen die Photolysefrequenzen in der Regel zur Erdoberfläche ab (Abbildungen 41, 42, 44, 45, 46).

Für die Untersuchung der Sensitivität bezüglich des Ozonsäulengehaltes wurden zwei Extremwerte verglichen die in Mitteleuropa zu verschiedener Zeit im Jahr auftreten können (450 DU im Frühjahr und 220 DU im Spätherbst / Winteranfang) (Ruggaber, 1994). Abbildung 41 und Tabelle 21 zeigen die unterschiedliche Sensitivität der Photolysefrequenzen von O_3 und

NO₂ auf die Änderung des Ozonsäulengehaltes. Für J(O₃) kommt es zu einer 69 % – 77 % Reduktion bei der Zunahme des Ozonsäulengehaltes von 220 DU auf 450 DU. Diese bewirkt bei J(NO₂) nur eine 1 % – 2 % Reduktion. Eine Zunahme des Ozonsäulengehaltes verstärkt die Absorption vor allem bis 335 nm, für NO₂ ist aber das solare Spektrum von 290 – 420 nm entscheidend (Ruggaber et al., 1994). Zur Photolyse von Formaldehyd tragen beide Spektralbereiche bei, deshalb ist hier die Reduktion mit 26-27 % weniger ausgeprägt.

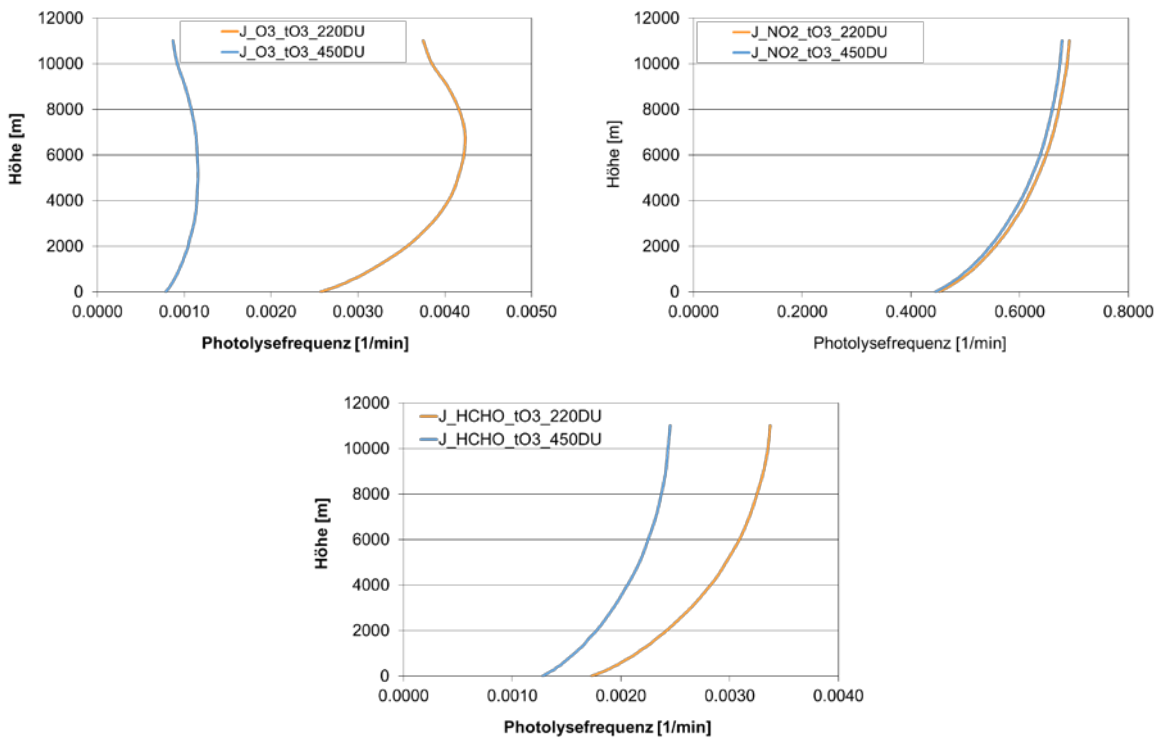


Abbildung 41: Vertikale Profile der Photolysefrequenz für Ozon (oben links), Stickstoffdioxid (oben rechts) und Formaldehyd (unten) für 12:00 Uhr am 20.06 für einen Ozonsäulengehalt von 450 DU (blau) und 220 DU (orange). (In Teilen aus Uphoff et al. (2014). Mit Genehmigung der Springer International Publishing Switzerland).

Tabelle 21: Prozentuale Veränderung der Photolysefrequenzen von Ozon(O₃), Stickstoffdioxid (NO₂) und Formaldehyd (HCHO) für ausgewählte geographische Höhen bei Zunahme des Ozonsäulengehaltes von 220 DU auf 450 DU.

Höhe [m]	$\Delta J(O_3)$ [%]	$\Delta J(NO_2)$ [%]	$\Delta J(HCHO)$ [%]
11000	-77	-2	-27
5000	-72	-2	-27
1000	-70	-2	-27
500	-70	-1	-26
200	-70	-1	-27
0	-69	-2	-26

Die Sensitivität der Photolysefrequenzberechnung bezüglich der aerosoloptischen Dicke bei 550 nm wurde für Werte von 0.05, was einer gering mit Aerosolen belasteten Luftmasse entspricht und mit 0.40 für eine stark belastete Luftmasse, berechnet. Diese AOD-Werte finden auch in der VDI-Richtlinie 3783 Blatt 18 Anwendung (VDI, 2017). Aerosole wirken über Streuung und Absorption auf die solare Strahlung ein. Die Photolysefrequenz von Ozon wird durch die erhöhte Aerosolabsorption bei einer AOD = 0.40 leicht ($\Delta J(\text{O}_3)$: -7%) zur Erdoberfläche zunehmend reduziert (Tabelle 22), während die Photolysefrequenzen von Stickstoffdioxid und Formaldehyd in der freien Troposphäre aufgrund der erhöhten Reflexion zunehmen ($\Delta J(\text{NO}_2)$: +8%, $\Delta J(\text{HCHO})$: +4%) und erst in der atmosphärischen Grenzschicht durch die Absorption reduziert werden ($\Delta J(\text{NO}_2)$: -1%, $\Delta J(\text{HCHO})$: -4%).

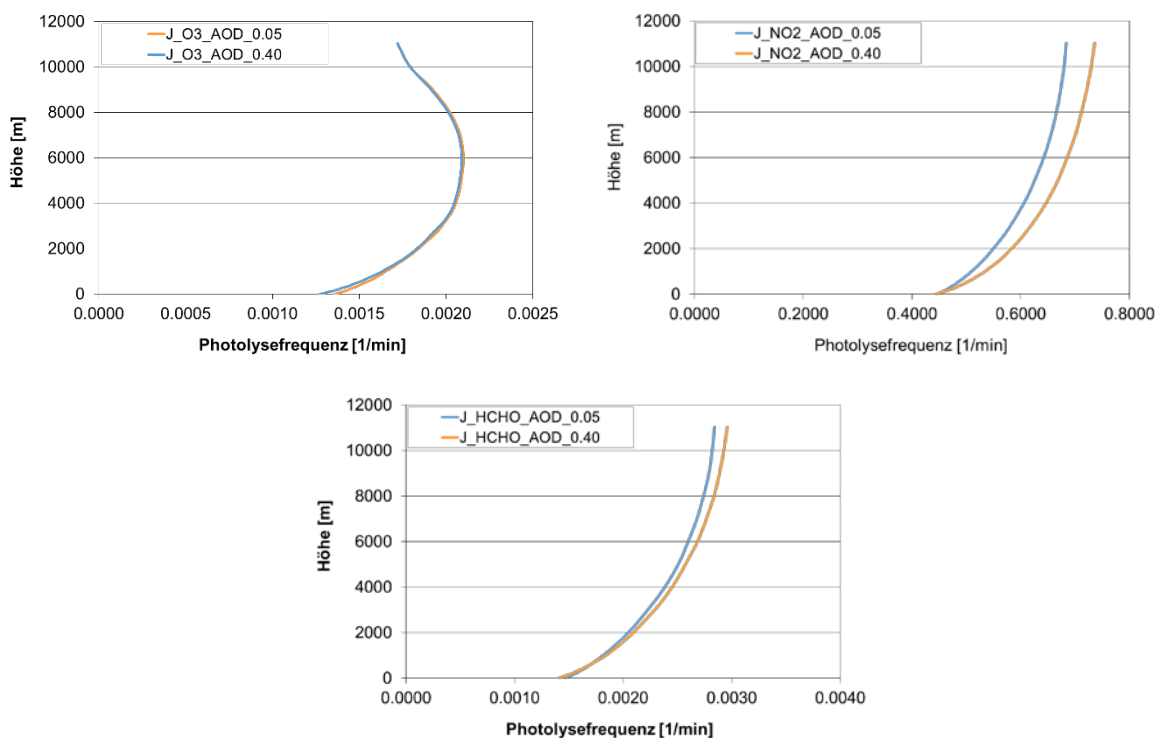


Abbildung 42: Wie Abbildung 41, aber für zwei verschiedene aerosoloptische Dicken: AOD=0.4 (blau) und AOD=0.05 (orange). (In Teilen aus Uphoff et al. (2014). Mit Genehmigung der Springer International Publishing Switzerland).

Tabelle 22: Wie Tabelle 21, aber für die Änderung der aerosoloptischen Dichte von AOD = 0.05 auf AOD = 0.40.

Höhe [m]	$\Delta J(\text{O}_3)$ [%]	$\Delta J(\text{NO}_2)$ [%]	$\Delta J(\text{HCHO})$ [%]
11000	0	8	4
5000	0	7	3
1000	-1	5	2
500	-3	3	-1
200	-4	1	-2
0	-7	-1	-4

Die Sensitivität der Photolysefrequenzen bezüglich der Änderung der Bodenalbedo würde für sommerliches Gras und frisch gefallenden Schnee untersucht. Die Bodenalbedo ist spektral abhängig (Abschnitt 2.2.4). Sie nimmt im Allgemeinen für größer werdende Wellenlängen zu. In der benutzten Version von Star hat Gras eine Bodenalbedo von 0.031 bis 0.059 und frisch gefallender Schnee von 0.860 und 0.911. Die Erhöhung der Bodenalbedo führt zu erheblichen Zunahmen in allen Photolysefrequenzen aufgrund der erhöhten Bodenreflexion und der reduzierten Absorption (Tabelle 23). Sie führt sogar dazu, dass die sonst zum Erdboden abnehmenden Photolysefrequenzen, jetzt zum Erdboden zunehmen (Abbildung 43). Die Photolysefrequenzen am Erdboden nehmen für Ozon um 240%, für Stickstoffdioxid um 221% und für Formaldehyd um 250% zu. In 1000 m Höhe beträgt die Zunahme 162% für O₃, 179% für NO₂ und 207% für HCHO. In der oberen Troposphäre ist die Erhöhung von Ozon mit 34 bis 71% etwas geringer als für NO₂ und HCHO mit 85-116% bzw. 59-95%.

Ob die sehr hohen Zunahmen der Photolysefrequenzen realitätsnah sind bleibt offen. Die Sensitivitätsstudien für STAR durch Ruggaber (1994) und Ruggaber et al (1994) sind bezüglich der Bodenalbedo nicht für diese extreme Änderung durchgeführt worden. Laepple et al. (2005) errechneten neue Bodenalbedodaten und korrigierte die bis dahin im Modell MOZART-2 verwendeten. Die Schneeralbedo wurde dabei in Teilen von 0.55 auf 0.94 bzw. 0.98 geändert. Dies brachte Änderungen von über einem Faktor zwei (bis zu 150%) mit sich. Für die Berechnung der Photolysefrequenzen in der unteren Troposphäre ist die Bodenalbedo einer der wichtigsten Parameter (Ruggaber et al, 1994).

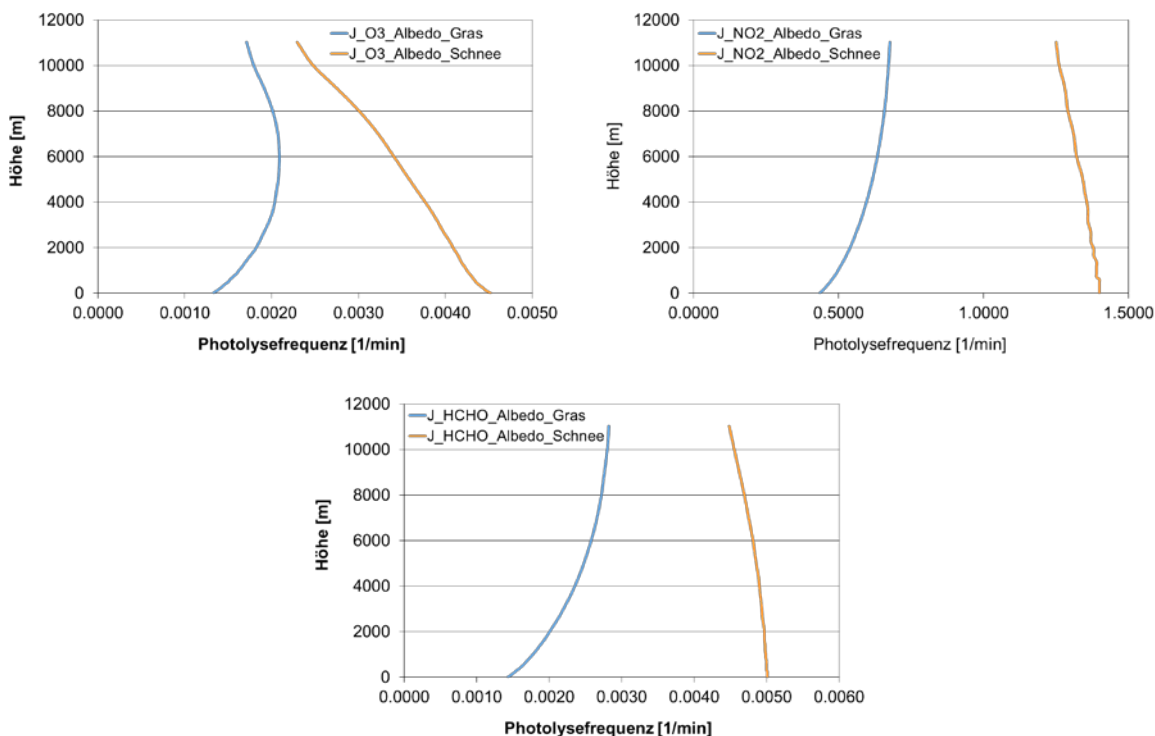


Abbildung 43: Wie Abbildung 41, aber für zwei verschiedene Bodenalbeden: sommerlichen Grass (0.031-0.059) (blau) und frisch gefallender Schnee (0.860-0.911) (orange). (In Teilen aus Uphoff et al. (2014). Mit Genehmigung der Springer International Publishing Switzerland).

Tabelle 23: Wie Tabelle 21, aber für die Änderung der Bodenabbedo von sommerlichen Grass (0.031-0.059) auf frisch gefallenden Schnee (0.860-0.911).

Höhe [m]	$\Delta J(\text{O}_3)$ [%]	$\Delta J(\text{NO}_2)$ [%]	$\Delta J(\text{HCHO})$ [%]
11000	34	85	59
5000	71	116	95
1000	162	179	182
500	190	197	207
200	217	210	230
0	240	221	250

Um die Sensitivität der Photolysefrequenzberechnung bezüglich des Temperaturprofils zu ermitteln, wurde das Temperaturprofil des in den Chemiesimulationen verwendeten Bezugspunktes (südwestlich von Essen) und ein Temperaturprofil, das einer deutlich kühleren Luftmasse entspricht, verwendet. Es wurde aus der Meteorologiesimulation für Europa (M12) für eine Position südwestlich der Färöer-Inseln entnommen. Die Abweichung vom 'Essener'-Profil ist in Tabelle 24 für ausgewählte Höhen für 12 Uhr angegeben.

Die Temperaturdifferenz der beiden Vertikalprofile nimmt von der Erdoberfläche bis zur höchsten Modellschicht ab. Die Ozonphotolysefrequenz weist eine stärkere Temperaturabhängigkeit auf als $J(\text{NO}_2)$ und $J(\text{HCHO})$ (Tabelle 24 und Abbildung 44). In den untersten 1000 m nimmt sie zwischen -7% und -9% ab, während sich die Photolysefrequenzen von NO_2 und HCHO kaum verändern ($\Delta \pm 1\%$). Die Ursache hierfür liegt primär in der Temperaturabhängigkeit der Quantenausbeute von Ozon, aber auch der Absorptionsquerschnitt ist temperaturabhängig (Ruggaber et al., 1994).

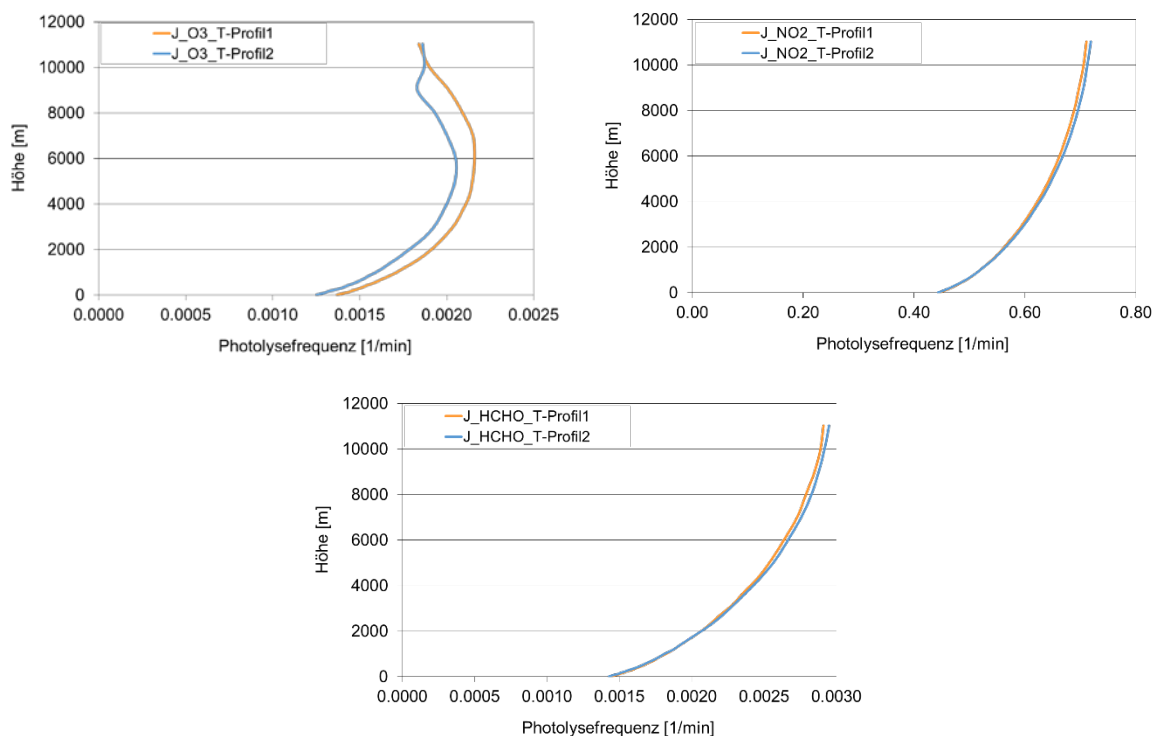


Abbildung 44: Wie Abbildung 41, aber für zwei Temperaturprofile einer warmen Luftmasse (orange) und einer kalten Luftmasse (blau).

Tabelle 24: Wie Tabelle 21, aber für die Änderung des Temperaturprofils von einer warmen Luftmasse in eine kalte Luftmasse. Die Änderung des Temperaturprofils ist mit Δ Temperatur für ausgewählte Höhen angegeben.

Höhe [m]	Δ Temperatur [K]	Δ J(O ₃) [%]	Δ J(NO ₂) [%]	Δ J(HCHO) [%]
11000	-0.06	1	1	1
5000	-8.87	-5	1	1
1000	-10.99	-7	0	-1
500	-10.32	-7	0	-1
200	-12.57	-8	0	-1
0	-13.39	-9	-1	-1

Den Einfluss des Profils der relativen Luftfeuchte auf die Berechnung der Photolysefrequenzen wurde mit einem ‘trockenen’ Profil (46-58%) und einem bezüglich der Luftfeuchte ‘gesättigtem’ Profil (74-100%) untersucht. Das ‘trockene’ Luftfeuchteprofil entspricht wieder einem Profil des Bezugspunktes südwestlich von Essen und das gesättigte wurde einem Gitterpunkt nordwestlich von Bergen entnommen. Tabelle 25 zeigt für ausgewählte Höhen die Differenz in den Luftfeuchten. Die Zunahme der Luftfeuchte führt dazu, dass bei vorhandener Aerosolbelastung diese aufquellen, dadurch erhöht sich ihr Absorptionskoeffizient und ihre Einfachstreueralbedo. Dies führt zu mehr Reflexion in der Aerosolschicht und Extinktion in den darüberliegenden Schichten. Die Photolysefrequenzen aller drei Stoffe weisen kaum eine Änderung auf ($\Delta \pm 1\%$). Ruggaber et al. (1994) hat für alle drei Stoffe eine Zunahme der Photolysefrequenzen um 10% oberhalb 1000 m und für die Erdoberfläche eine geringe Abnahme um 2-4% festgestellt.

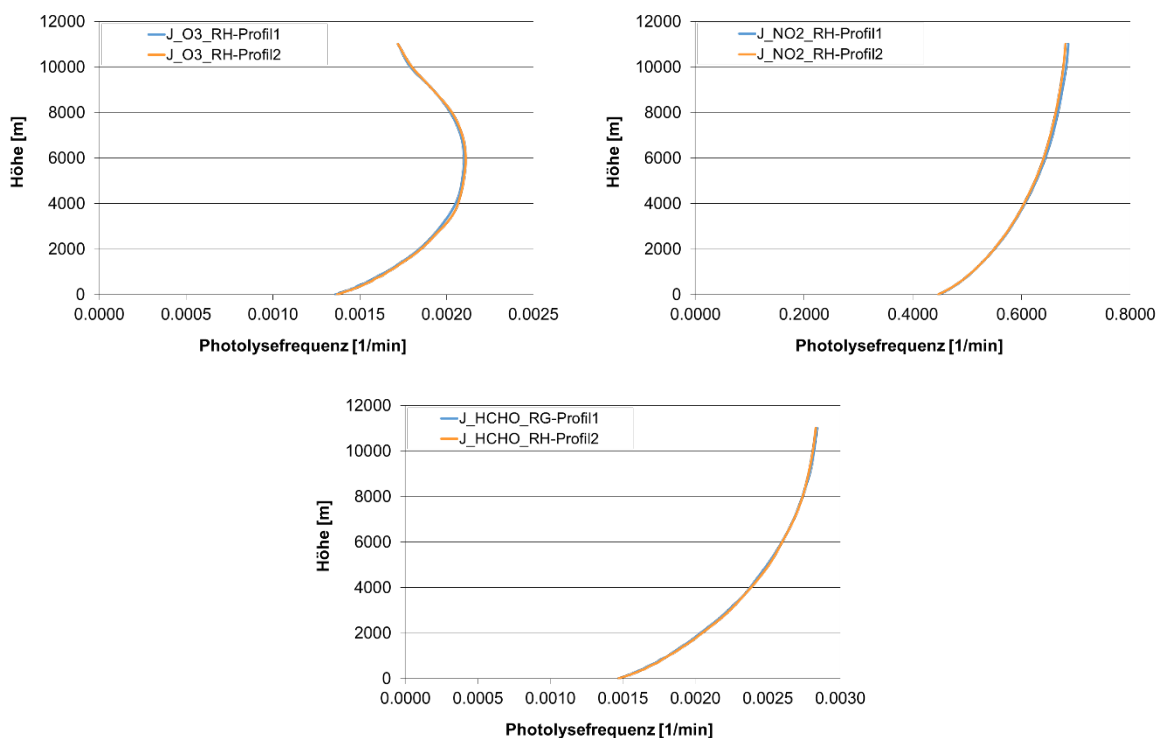


Abbildung 45: Wie Abbildung 41, aber für ein ‘trockenes’ relatives Luftfeuchteprofil (46-58%) und ein ‘gesättigtes’ Profil (74-100%). (In Teilen aus Uphoff et al. (2014). Mit Genehmigung Springer I.P.S.)

Die Ursache für diesen Unterschied, konnte nicht abschließend geklärt werden. Die Ursache kann in Unterschieden der weiteren Aerosolparameter begründet sein (vertikales Profil der Aerosolverteilung, benutze Aerosolmodell und die sich daraus ergebende Einfachstreu-albedo).

Tabelle 25: Wie Tabelle 22, aber für die Änderung des Profils der relativen Luftfeuchte von 'trocken' (46-58%) zu 'gesättigt' (74-100%). Die Änderung des Luftfeuchteprofils ist mit Δ rel. Feuchte für ausgewählte Höhen angegeben.

Höhe [m]	Δ rel. Feuchte [%]	Δ J(O ₃) [%]	Δ J(NO ₂) [%]	Δ J(HCHO) [%]
11000	28.48	0	-1	0
5000	59.89	0	0	0
1000	60.24	1	0	0
500	41.05	1	0	1
200	46.34	1	0	0
0	48.21	1	0	1

Änderungen des Luftdruckes können sich über die Druckabhängigkeit der Absorptionsquerschnitte und der Quantenausbeuten auf die Photolysefrequenzen auswirken. Die Sensitivität der Photolysefrequenzen von O₃, NO₂ und HCHO auf Änderungen im Druckprofil wurde untersucht indem das mittlere Druckprofil mit einem Bodendruck von 999 hPa für den Bezugspunkt aus den Chemiesimulationen durch ein Profil mit einem niedrigeren Bodendruck von 925 hPa ersetzt wurde, das ebenfalls den Modellergebnissen des Europalaufes entnommen wurde. Die Druckdifferenz der beiden Profile nimmt zu den oberen Modellschichten ab. Es zeigt sich eine leichte Druckabhängigkeit der Photolysefrequenzen aller drei Stoffe von -5% für NO₂ am Oberrand und 7% für O₃ an der Erdoberfläche (Tabelle 26 und Abbildung 46). Dabei nehmen die Photolysefrequenzen bezüglich eines jeweils stoffabhängige Niveaus oberhalb von diesem ab und unterhalb von diesem zu.

Tabelle 26: Wie Tabelle 22, aber für die Änderung des Luftdruckprofils von einem mittleren Bodendruck ausgehend (999 hPa) auf ein Profil, das von einem niedrigen Bodendruck (925 hPa) beginnt. Die Änderung des Druckprofils ist mit Δ Luftdruck für ausgewählte Höhen angegeben.

Höhe [m]	Δ Luftdruck [hPa]	Δ J(O ₃) [%]	Δ J(NO ₂) [%]	Δ J(HCHO) [%]
11000	-9.14	-1	-5	-4
5000	-31.49	0	-4	-3
1000	-64.64	2	-2	0
500	-69.54	3	-1	1
200	-72.63	5	0	3
0	-74.64	7	1	4

Der wichtigste Parameter für die Photolysefrequenzberechnung ist der Zenitwinkel der Sonne θ . Sein Minimum kennzeichnet des Tageshöchststand der Sonne. Das Minimum ist eine Funktion des Datums (julianischer Tag im Jahr) und der geographischen Position. In

Deutschland kann er von um die 25° für Juni/Juli bis 70° im Dezember variieren. Überschreitet der Zenitwinkel 90° befindet sich die Sonne unter dem Horizont. Für kleinere Sonnenzenitwinkel (im Idealfall eine sich im Zenit befindenden Sonne: $\theta = 0^\circ$) ergeben sich kürzere Extinktionswege in der Erdatmosphäre und damit geringer Reduktionen des aktinischen Flusses. Für tiefere Sonnenstände, also relativ hohen Zenitwinkel, kann vor allem die Ozonabsorption in der Stratosphäre im UV-Bereich zunehmen und die Photolyse von Ozon und Formaldehyd in den Troposphäre reduzieren. Die prozentuale Änderung der Photolysefrequenzen mit den Zenitwinkel der Sonne ist für jeden chemischen Stoff für jeden Tag gleich (0 % für $\theta \geq 90^\circ$ und 100% für $\theta = \theta_{min}$). Ebenfalls ist der Zenitwinkel als Funktion des Datums, der Tageszeit und der geographischen Breite voll bestimmt. Deswegen wird die Sensitivität der Photolysefrequenzen bezüglich θ nicht weiter untersucht und auf die Angabe dazu z.B. von Ruggaber (1994) verwiesen.

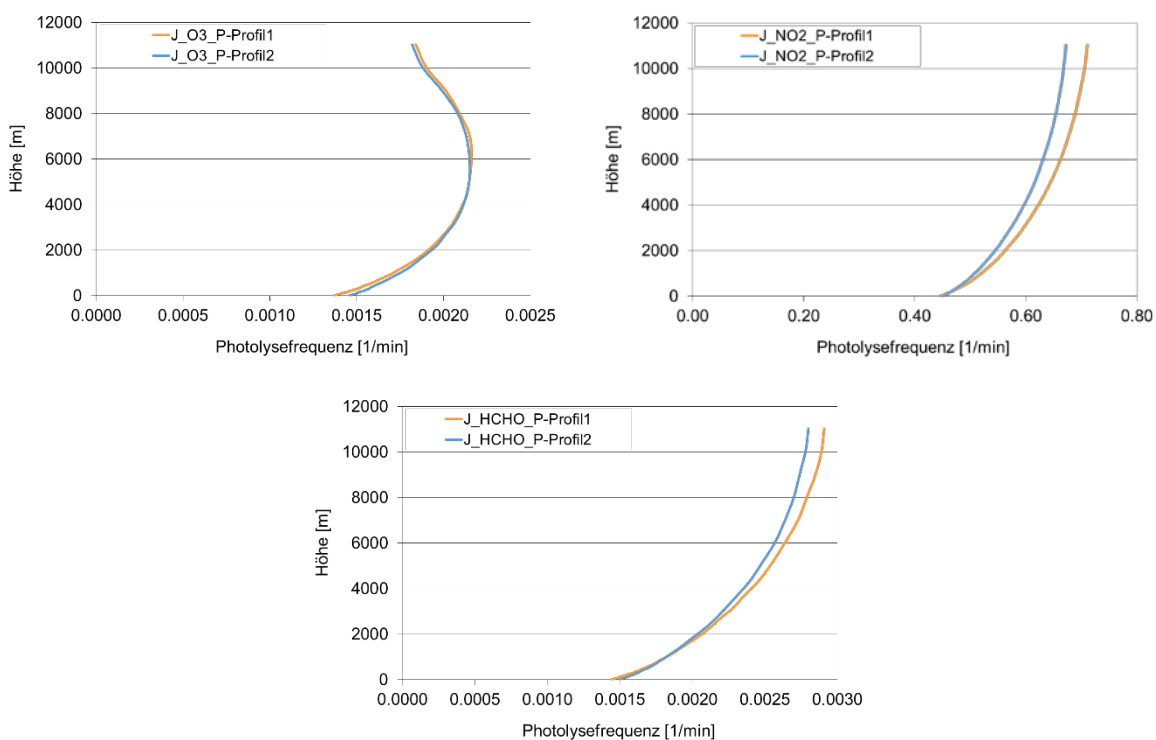


Abbildung 46: Wie Abbildung 41, aber für zwei verschiedene Lufruckprofile ausgehend von einem mittleren Bodendruck (999 hPa) (orange) und von einem tiefen Bodendruck (925 hPa) (blau).

5.2 Einfluss der Modellauflösung auf bodennahes Ozon

In diesem Abschnitt wird die Abhängigkeit der bodennahen Ozonmischungsverhältnisse von der Modellauflösung untersucht. Dafür werden die Chemiesimulationen ohne Wolkeneffekt-parametrisierung verwendet (C01, C04, C12). Dieser wird im nächsten Abschnitt (5.3) vorgestellt.

Die Chemiesimulationen unterscheiden sich in jeder Auflösung durch die Meteorologie, die Emissionen, die Topographie und die benutzten Randwerte. Die Topographie ist für jede Modellauflösung aus den Ursprungsdaten für Orographie und Landnutzung errechnet worden. Die Ursprungsdaten hatten für die Orographie mindestens dieselbe horizontale Auflösung wie die der höchsten Modellauflösung (M01, C01). Die Meteorologie ist für jede Modellauflösung simuliert und nicht von einer Simulationsauflösung auf andere Modellauflösungen interpoliert worden. Daraus ergibt sich, dass die Meteorologie und die Topographie passend zueinander sind. Die Emissionen für Punkt- und Flächenquellen wurden aus den Ursprungsdaten, die eine 7 km Auflösung hatten, auf die Gitter der drei Modellauflösungen (C01, C04, C12) interpoliert. Als seitliche Randbedingung für die C12 Simulationen ist der Gradient dort zu null gesetzt. Die C12 Simulationen wurden nicht in globale Daten für die Mischungsverhältnisse der Stoffe des Chemiemechanismus genestet, sondern mit Hintergrundprofilen für die Stoffe versehen. Die untere Randbedingung ergibt sich aus den Depositionsgeschwindigkeiten und am oberen Modellrand ist der Gradient in den Mischungsverhältnissfeldern wieder zu null gesetzt. Die C04 und C01 Simulationen erhalten am Einströmrand die aus den Ergebnissen der C12 bzw. C04 ermittelten zeitabhängigen Randwerte. An dem jeweiligen Ausströmrand sind abermals die Stoffmengengradienten zu Null gesetzt. C01 und C04 haben dieselben unteren und oberen Randbedingungen wie C12.

Wie in Abschnitt 4.1 gezeigt sind die Meteorologien in den drei Auflösungen ähnlich, aber nicht auflösungsbereinigt identisch. Gewisse Strukturen, wie z.B. die Modifikation der Strömung durch die Orographie treten deutlich erst in der M01 Simulation auf (z.B. Abbildung 19 in Abschnitt 4.1). Das Temperaturfeld und die Schichtung der Atmosphäre kann sich für dasselbe Teilgebiet des NRW-Modellgebietes unterscheiden (Abbildung 19). Daraus folgt für die Chemie, dass es zu einem unterschiedlichen Stofftransport besonders lokal (z.B. in den Mittelgebirgsgebieten) kommen kann. Einige der Reaktionen im Chemiemechanismus hängen über ihre Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur ab. Auch die Emissionen biogener VOCs (z.B. Isopren) ist temperaturabhängig.

Bei den Emissionen einer Punktquelle wird die freigesetzte Stoffmenge instantan auf das Volumen der Gitterzelle, in der die Punktquelle liegt, verteilt. Dadurch kommt es zu einer künstlichen Anfangsverdünnung. Diese ist umso größer, je größer das Volumen der Gitterzelle ist. Die vertikale Modellauflösung ist für alle drei horizontalen Auflösungen gleich und beträgt für die untersten 5 Modellschichten (0 bis 90 m Höhe) jeweils 20 m. Für die hier benutzten horizontalen Modellauflösungen ergeben sich damit Gittervolumina von $V_{1km}=20 \cdot 10^6 \text{ m}^3$, $V_{4km}=320 \cdot 10^6 \text{ m}^3$, $V_{12km}=2880 \cdot 10^6 \text{ m}^3$. Angenommen in einem Zeitschritt wird eine Masse von 15000 g emittiert, so entstehen durch die künstliche Anfangsverdünnung Massenkonzentrationen von: $x_{1km} = 750 \mu\text{g m}^{-3}$, $x_{4km} = 47 \mu\text{g m}^{-3}$, $x_{12km} = 5 \mu\text{g m}^{-3}$. Da allerdings alle Emissionen von dieser künstlichen Anfangsverdünnung betroffen sind, bleiben die Verhältnisse ihrer

Konzentrationen erhalten, wenn auch auf einem anderen Niveau. Als Folge der Anfangsverdünnung reduzieren sich aber die räumlichen Gradienten um eine Punktquelle und dies umso mehr, je größer die Auflösung ist. Bei den Flächenquellen wird die Emissionsmenge jeweils auf die emittierende Fläche verteilt. Dadurch ist die künstliche Anfangsverdünnung quasi schon bei der Emissionsratenberechnung vorweggenommen.

Bezogen auf das NRW-Modellgebiet haben nur die C01 Simulationen einen Modellrand. Für C04 und C12 ist das NRW-Gebiet innerhalb der größten Modellgebiete. Es wird also nicht 'hart' an den Rändern durch notwendige Randbedingungen in seinem Lösungsspektrum begrenzt.

Um den mittleren Effekt der verschiedenen Modellauflösungen auf das bodennahe Ozon zu ermitteln wurde der zeitliche Verlauf des Gebietsmittelwertes bezogen auf das 1 km Modellgebiet in allen drei Auflösungen für die Tage der Analyseperiode berechnet (Abbildung 47). Der Einfluss der Modellauflösung ist dabei tagesabhängig. In allen Auflösungen wird der typische Tagesgang des Ozons mit einem Minimum in der Nacht und einem Maximum am Nachmittag reproduziert. Unterschiede ergeben sich bezüglich der Größe der Änderung des Gebietsmittels über den Tagesgang und des Zeitpunktes an dem das jeweilige Maximum erreicht wird. Dabei lässt sich für die fünf Tage der Analyseperiode keine Regelmäßigkeit erkennen. So ist das größte Tagesmaximum sowohl in der C01 (1. und 4.Tag), in der C04 (5. Tag) und in der C12 (2., 3. und 4. Tag) Simulation zu finden. Die größten Tagesgänge finden sich in C1 (1., 5. Tag; $\Delta_{\text{MAXmin}} = 40$ ppb, 31 ppb) und in C12 (2., 3. und 4.Tag; $\Delta_{\text{MAXmin}} = 45$ ppb, 66 ppb, 42 ppb). Für den 3. Tag ist die zeitliche Entwicklung des Gebietsmittels ab dem späten Vormittag für C04 und C12 sehr ähnlich. In beiden Modellauflösungen ist dies der wärmste Tag (Tabelle 14). Höhere Temperaturen führen zu mehr Ozonbildung, da sie einerseits zu stärkeren biogenen VOC-Emissionen führen und andererseits zu höheren Reaktionsraten bei einigen Reaktionen die zur Ozonbildung beitragen (Coates, 2016). Am 4. Tag sind C01 und C12 ab dem frühen Morgen sehr ähnlich. Das bimodale Maximum für C01 am dritten Tag ist eine Folge des Temperaturantriebes der M01 Simulation und wurde in Abschnitt 4.3 diskutiert. Am 2. und 3. Tag tritt das Maximum bzw. das sekundäre Maximum in C01 früher auf als die Maxima in C04 und C12. Die C12 Simulation weist bereits zum Beginn der Analyseperiode ein geringeres Mischungsverhältnis (20 ppb) auf als die Anfangswerte in C01 und C04 (36 ppb). In C01 kommt in der ersten Viertelstunde nach Simulationsbeginn zu einer unmittelbaren Reduktion auf 29 ppb.

Der zeitliche Verlauf des Maximums für das Ozonmischungsverhältnis im 1 km Modellgebiet ist in Abbildung 48 dargestellt. Dieses kann zu jedem Zeitpunkt an einer anderen Position im Modellgebiet zu finden sein, wobei sich die Maximalwerte räumlich in den Gebieten mit hohen Ozonbelastungen häufen. An allen fünf Tagen werden die höchsten Maximalwerte in C01 gefunden (74 ppb, 71 ppb, 86 ppb, 88 ppb, 67 ppb). Die Simulationen von C04 weisen am 1., 2. und 5. Tag höhere Maxima auf als C12. Am 3. und 4. Tag ist dies umgekehrt. Die Maxima von C01 und C12 sind am 3. Tag von 9 bis 19 Uhr sehr ähnlich.

Der Einfluss der Modellauflösung für die räumliche Verteilung des Ozons am Nachmittag ist in den Abbildungen 49 bis 53 dargestellt. Aus den Abbildungen 47 und 48 folgt, dass in dieser Zeit die Tagesmaxima der Gebietsmittelwerte für das NRW-Modellgebiet erreicht werden.

Dieses gilt auch für die Gebietsmaximalwerte. Für eine regionale Ozonvorhersage wäre das also ein wichtiger Zeitpunkt.

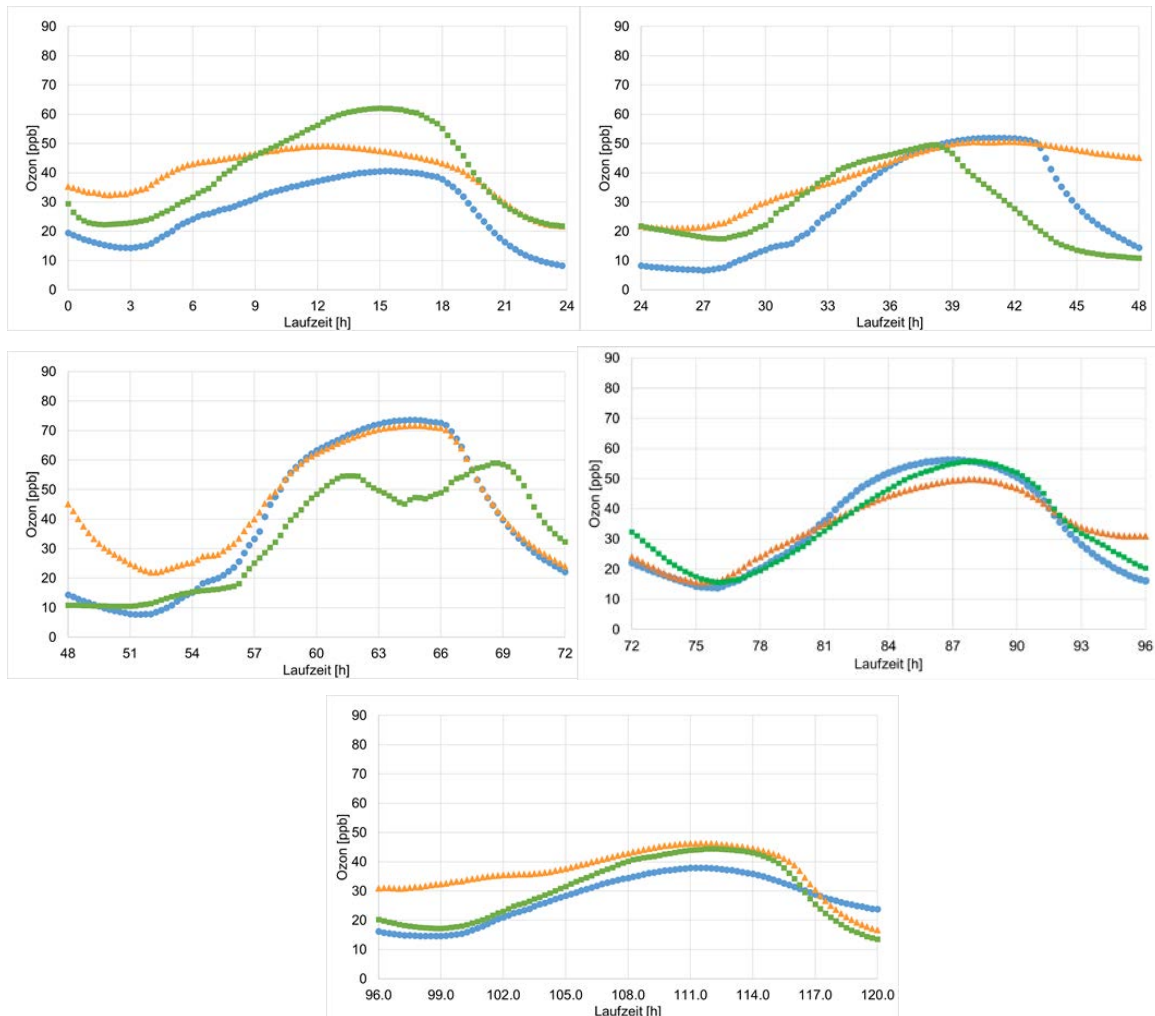


Abbildung 47: Zeitlicher Verlauf des Mischungsverhältnisses von Ozon im Mittel über das 1 km Modellgebiet für die Simulationen C12 (blaue Punkte), C04 (orange Dreiecke) und C01 (grüne Quadrate). Die Simulationen wurden ohne Anwendung einer Wolkenparametrisierung gerechnet.

In der Gesamtschau ergibt sich aus den Abbildungen 49 bis 53: Die geographischen Positionen der Ozonmaxima unterscheiden sich zwischen den einzelnen Modellauflösungen, hingegen sind die Orte mit niedrigen Ozonmischungsverhältnisse annähernd gleich lokalisiert. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich die starke Titration von Ozon an und im Lee von NO_x-Emissionsquellen. Dabei nimmt die Reduktion des Ozonmischungsverhältnisses durch die NO_x-Emission von der C01 über die C04 zur C12 Simulation ab. Passend hierzu nehmen die NO_x-Mischungsverhältnisse von der größten Auflösung zur feinsten Auflösung zu (Abbildung 54). Die räumliche Verteilung des bodennahen Ozons ist in den C04 und C12 Simulationen vom 23 bis 26. Juni ähnlich bezüglich der Höhe der Ozonbelastung und den räumlichen Gradienten. Die räumliche Ozonverteilung in den C01 Simulationen weicht von C04 und C12 stärker ab, als diese untereinander. Dieses kann z.T. eine Folge der M01 Meteorologie sein, die sich auch stärker von der Meteorologie M04 und M12 unterscheidet, besonders bezüglich des Windfeldes.

In Tabelle 27 werden die Modellergebnisse für das bodennahe Ozonmischungsverhältnis für die drei Modellauflösungen mit den Messungen des Luftqualitätsüberwachungssystems (LUQS) des LANUVs verglichen. Details zum Vorgehen finden sich in Abschnitt 4.5 und die benutzten statistischen Kenngrößen werden in Anhang 8.7 definiert. Es zeigt sich, dass die Werte von Bias, RMSE, Korrelationskoeffizient und Trefferquote in jeder Modellauflösung tagesabhängig sind. Im zeitlichen Mittel über die Analyseperiode entspricht der Bias der C01 und C12 Simulation mit 6 ppb und 4 ppb typischen in der Literatur publizierten Modellgüten. Nur die C04 liegt mit 13 ppb außerhalb. Die Gesamtfehler (RMSE) sind im Mittel über den Analysezeitraum für alle Auflösung mit 24-27 ppb sehr ähnlich und größer als die Literaturwerte zu diesem Fehlermaß. Auch die Korrelationskoeffizienten erreichen im zeitlichen Mittel mit 0.30 bis 0.48 nicht die Güte, die man erwarten würde. Die Trefferquoten bezüglich der 10% Abweichung vom Messwert sind in jeder Auflösung zwischen den Tagen der Analyseperiode unterschiedlicher als die zeitlichen Mittelwerte zwischen den drei Modellauflösungen. Dieses und starke Tagesabhängigkeit der drei weiteren statistischen Kenngrößen lässt darauf schließen, dass der Einfluss der Meteorologie wichtiger ist als die Modellauflösung (auch die Modellauflösung der Meteorologie). Ordnet man die Auflösungen nach der Anzahl des

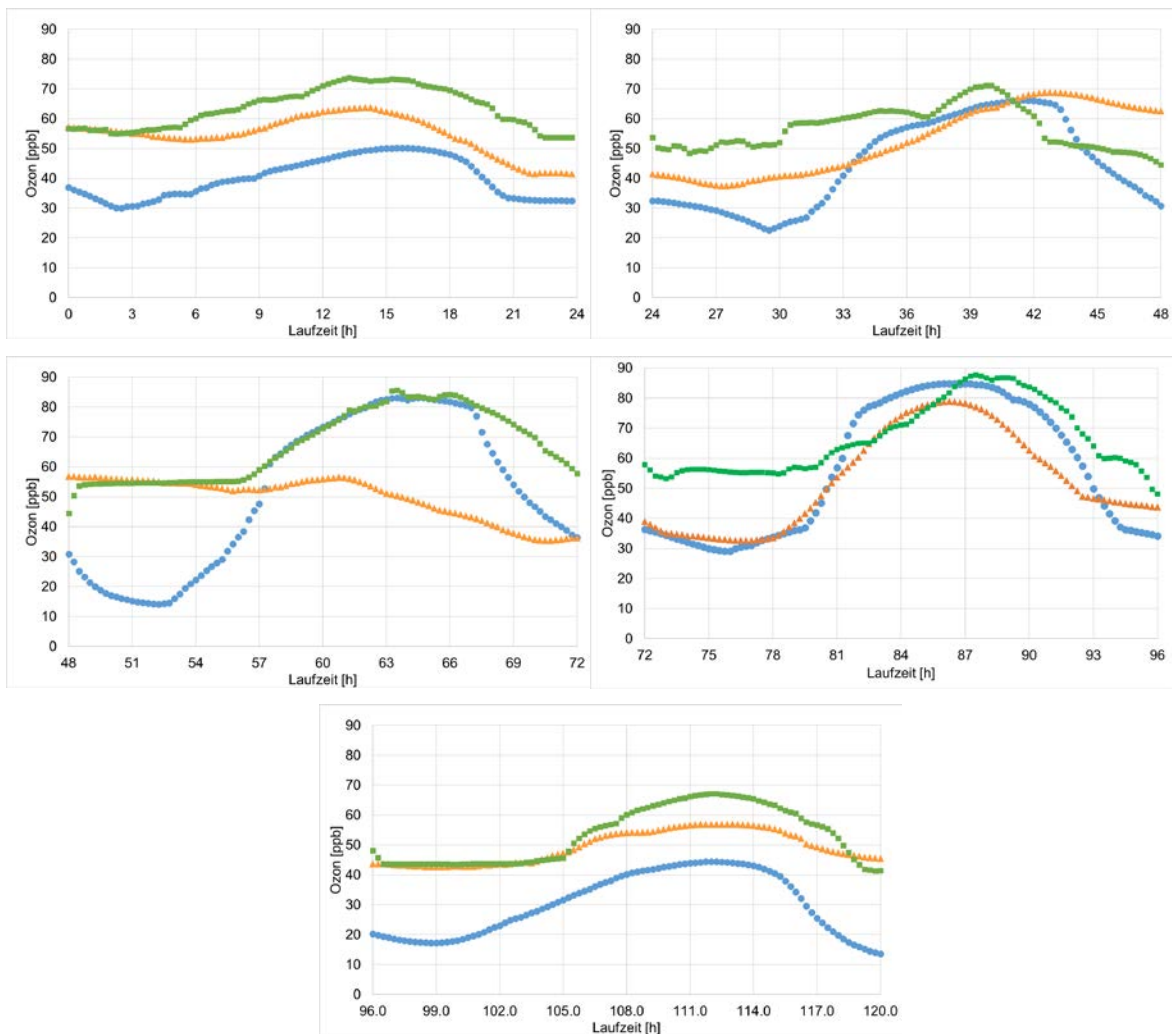


Abbildung 48: Zeitlicher Verlauf des maximalen Mischungsverhältnisses von Ozon im 1 km Modellgebiet für die Simulationen C12 (blaue Punkte), C04 (orange Dreiecke) und C01 (grüne Quadrate). Die Simulationen wurden ohne Anwendung einer Wolkenparametrisierung gerechnet.

besten Wertes für jede statistische Kenngröße pro Tag so liegt die C12 deutlich vor der C01 und der C04, die sich beide kaum unterscheiden. Trotzdem ist auch das Modellergebnis der C12 Simulation nicht zufriedenstellend.

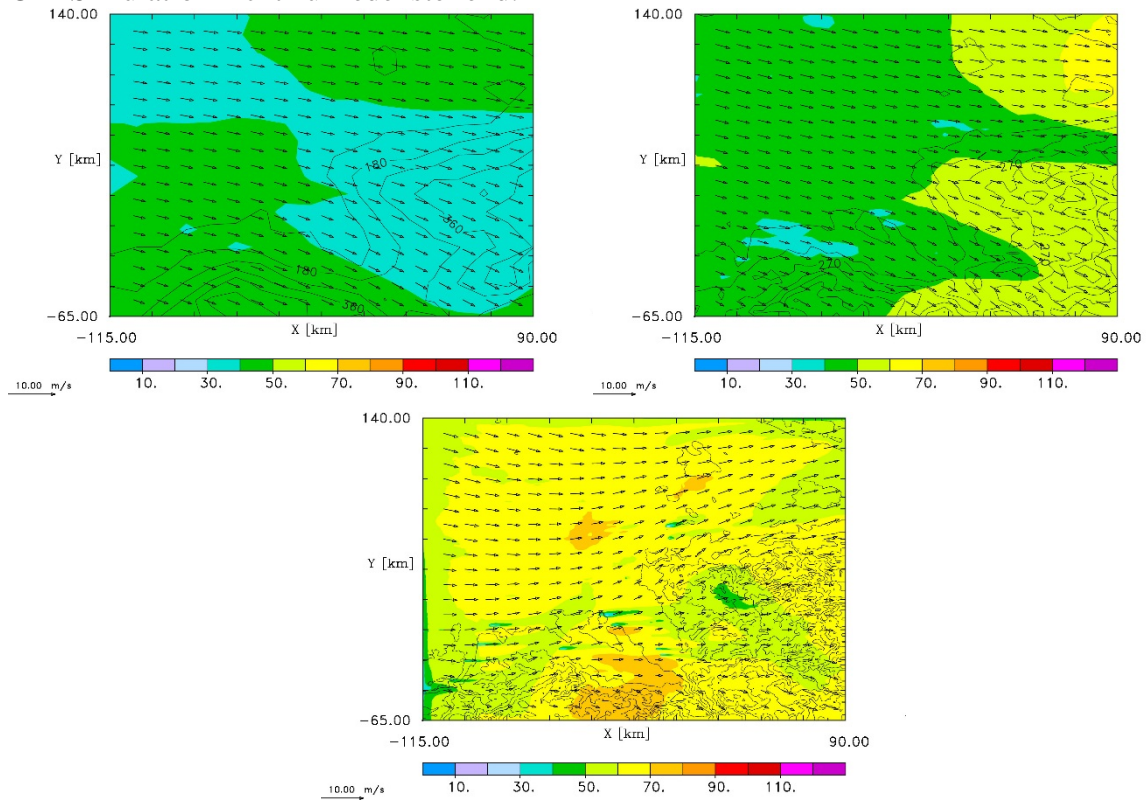


Abbildung 49: Ozonmischungsverhältnis in der untersten Modellschicht (10 m) in [ppb] am 22.06.05 um 15 Uhr für C12 (oben links), C04 (oben rechts) und C01 (unten).

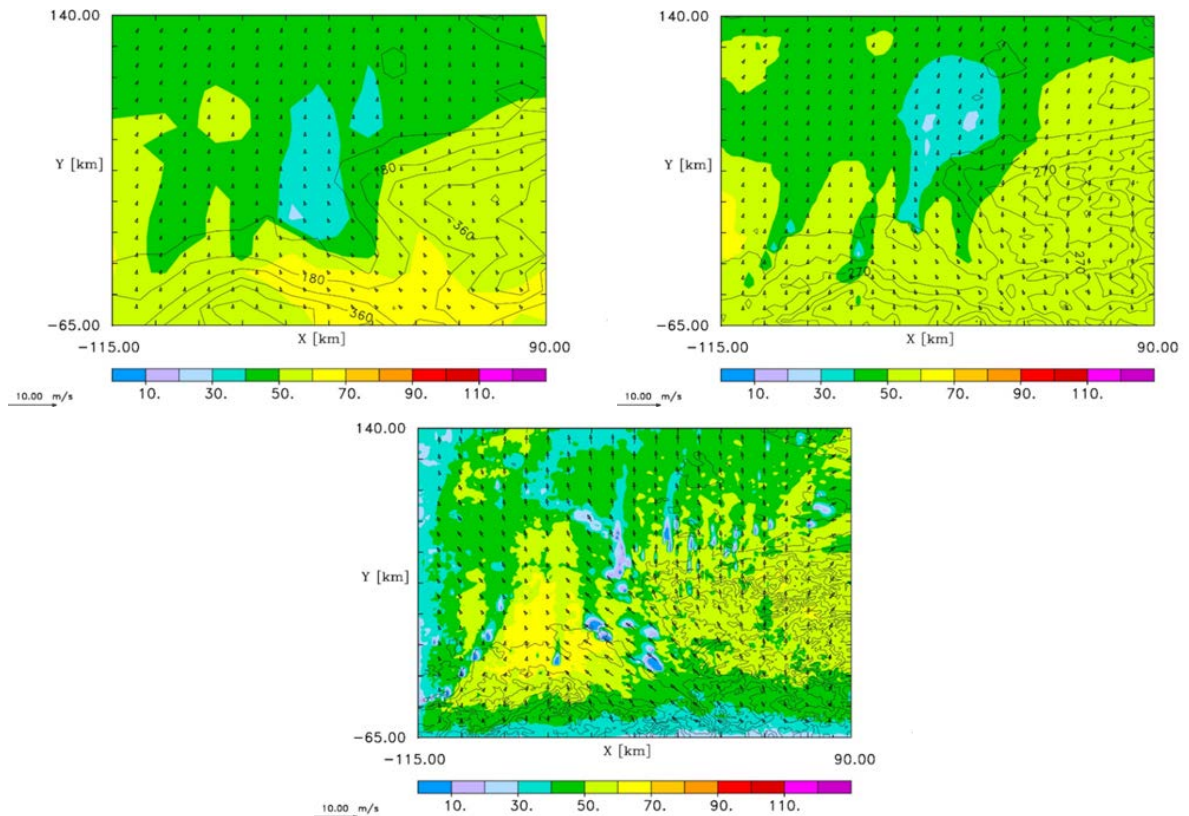


Abbildung 50: Wie Abbildung 49, aber für den 23.06.05 um 15 Uhr.

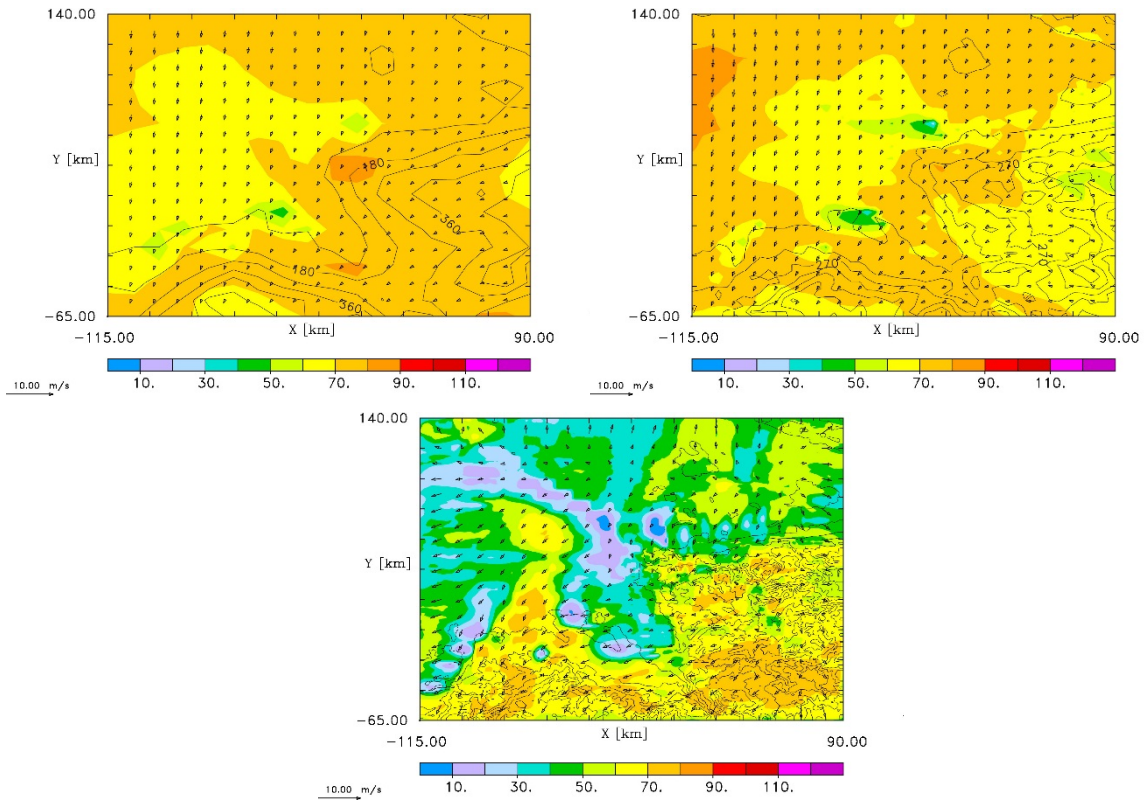


Abbildung 51: Wie Abbildung 49, aber für den 24.06.05 um 15 Uhr.

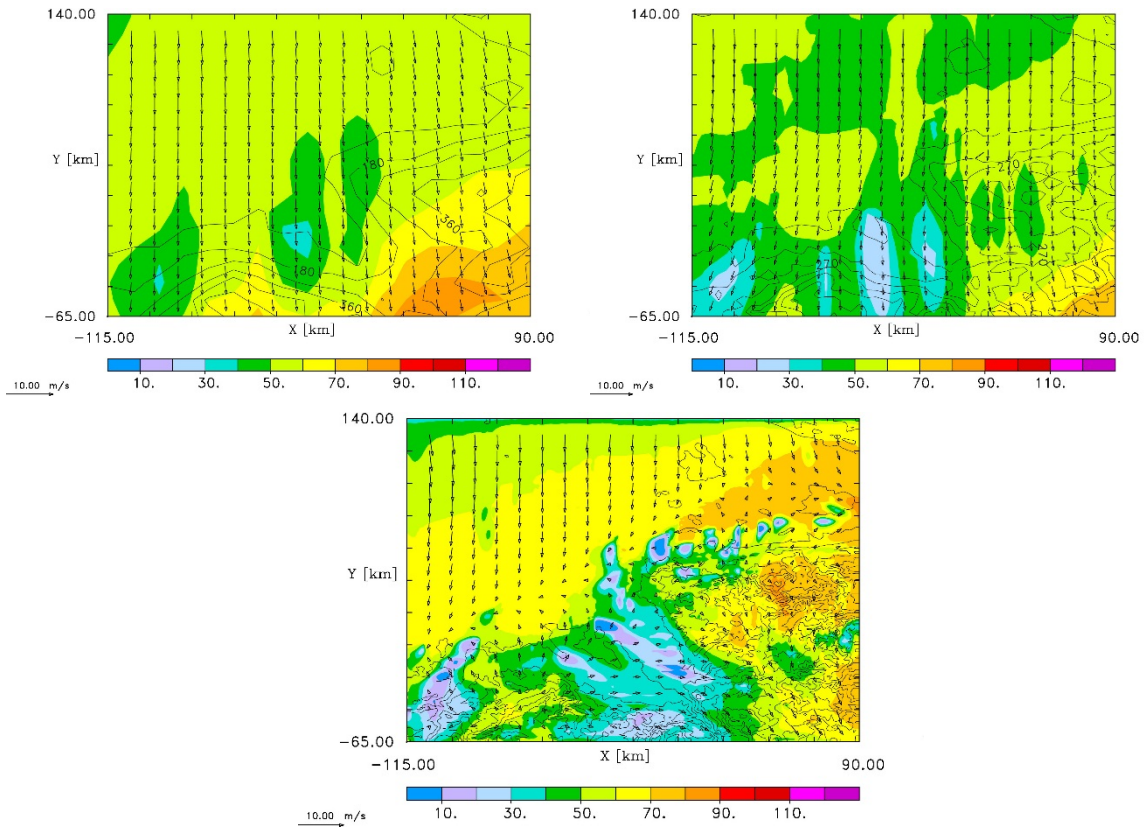


Abbildung 52: Wie Abbildung 49, aber für den 25.06.05 um 15 Uhr.

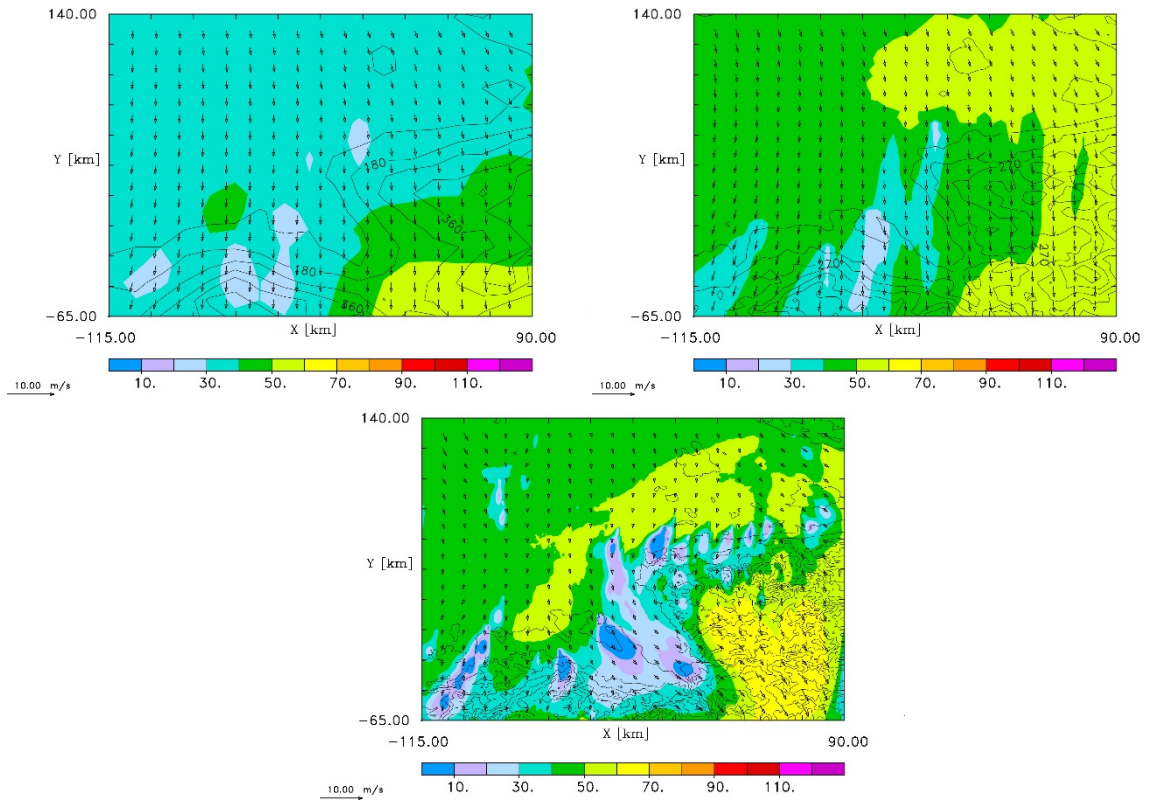


Abbildung 53: Wie Abbildung 49, aber für den 26.06.05 um 15 Uhr.

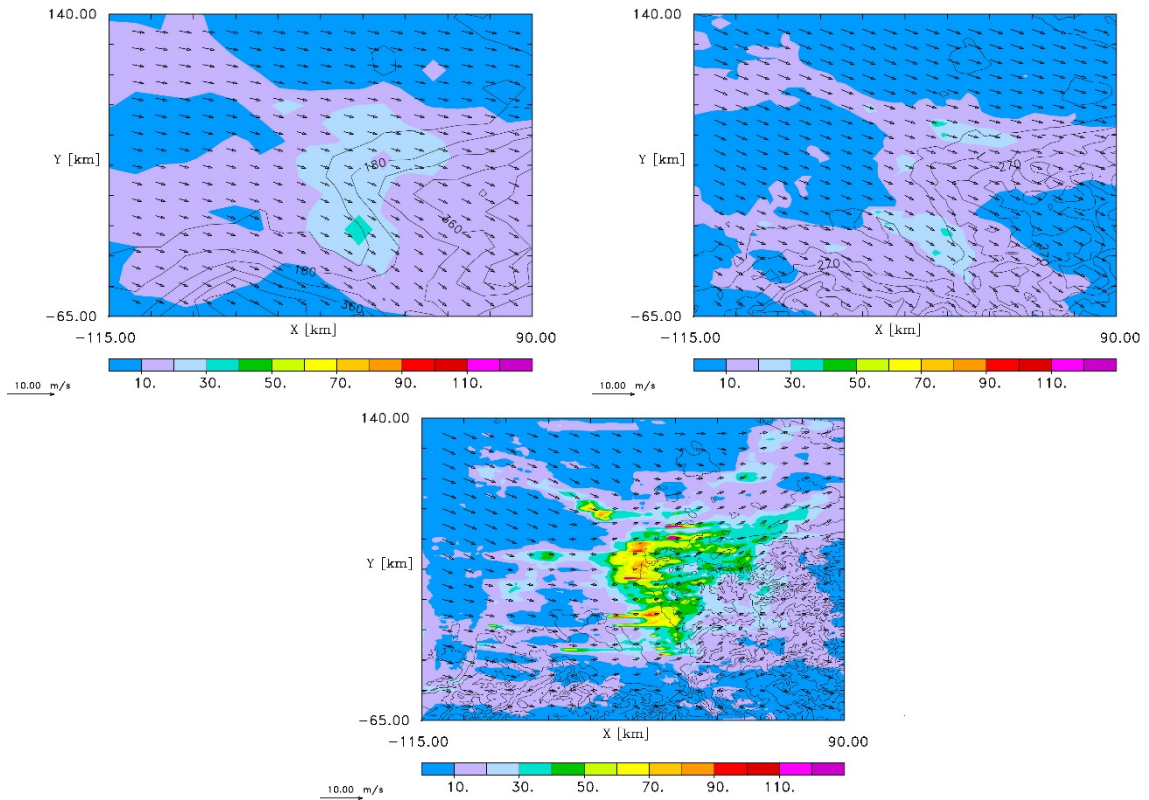


Abbildung 54: NO_x-Mischungsverhältnis in der untersten Modellschicht (10 m) in [ppb] am 22.06.05 um 18:45 Uhr für C12 (oben links), C04 (oben rechts) und C01 (unten).

Tabelle 27: Validierung der Modellergebnisse für das bodennahe Ozonmischungsverhältnis der drei Chemiesimulationen (C01, C04, C12) ohne Berücksichtigung des Wolkeneffektes auf die Photolyse.

Datum	C01	C04	C12
Bias [ppb]			
22.06.2005	19	17	2
23.06.2005	-1	8	-3
24.06.2005	-2	11	7
25.06.2005	8	11	10
26.06.2005	8	17	6
Mittelwert	6	13	4
RMSE [ppb]			
22.06.2005	30	28	21
23.06.2005	28	28	26
24.06.2005	34	33	33
25.06.2005	26	25	25
26.06.2005	20	24	17
Mittelwert	28	27	24
Korrelationskoeffizient [dimensionslos]			
22.06.2005	0.28	0.23	0.38
23.06.2005	0.35	0.38	0.47
24.06.2005	0.35	0.49	0.49
25.06.2005	0.16	0.14	0.21
26.06.2005	0.35	0.31	0.70
Mittelwert	0.3	0.31	0.45
Trefferquote für $\Delta\xi \leq 10\%$ [%]			
22.06.2005	12	10	8
23.06.2005	8	7	14
24.06.2005	4	6	10
25.06.2005	8	10	11
26.06.2005	13	11	10
Mittelwert	9	9	11

5.3 Einfluss der Wolkeneffektparametrisierung auf Photolysefrequenzen und bodennahes Ozon

Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit beiden Wolkeneffektparametrisierungen, ihren Unterschieden und ihrer Wirkung auf die Simulation des bodennahen Ozons. Die 'einfachere' Wolkeneffektparametrisierung auf die Photolysefrequenzen wurde in Abschnitt 3.2.2 beschrieben. Sie wird hier mit 'P1' gekennzeichnet. Die Erläuterung der 'komplexeren' Wolkeneffektparametrisierung erfolgte in Abschnitt 3.1.2 (Bestimmung des aktinischen Flusses) und Abschnitt 3.2.2. Sie wird mit 'P2' abgekürzt.

Die Meteorologiesimulationen in den drei Modellauflösungen sind bezüglich der Wolken nur leicht unterschiedlich. Der zeitliche Verlauf des Gesamtbedeckungsgrades im NRW-Modellgebiet ist ähnlich (Abbildung 12 und 13 in Abschnitt 4.1). Da die Photolyse nur tagsüber wirksam ist, können sich Unterschiede in der Bewölkung zwischen den Modellauflösungen auch nur in dieser Zeit bemerkbar machen. So unterscheiden sich die Wolkenauflösungen am 2. Analysetag (23. Juni) (Abbildungen 12 und 13). In M12 ist es schon um 6 Uhr morgens wolkenfrei, während es in M04 bis 9 Uhr und in M01 bis 12 Uhr dauert. Die Bewölkungszunahme am 4. Analysetag (25. Juni) ist in M04 mit 70% Bedeckung ausgeprägter als in M01 (40%) und M12 (35%). Am 5. Analysetag bleibt es in M12 vollständig bedeckt, während in M04 und M01 sich die Bewölkung ab Mittag auf 20% bzw. 35% reduziert. Die linke Seite in den Abbildungen 55 bis 56 zeigt die geographische Wolkenverteilung für das NRW-Modellgebiet für die drei Modellauflösungen um 12 Uhr durch Angabe des integralen Wolkenflüssigwasserweges W_L .

Beide Wolkenparametrisierungen unterscheiden sich ab welchem W_L -Wert sie aktiviert werden. P1 benötigt mindestens 34 g m^{-2} integralen Wolkenflüssigwasserweg, um ausgelöst zu werden. Diese Information wird in MECTM aus dem in METRAS berechneten Wolkenflüssigwasserfeld ermittelt. Der P2 Wert wird in der METRAS Strahlungsparametrisierung berechnet und im Chemiemodell nur eingelesen. Der integrale Wolkenflüssigwasserweg in der Strahlungsberechnung von METRAS wird mit 1.0 g m^{-2} initialisiert, um für die Ermittlung der optischen Dicke der Wolkenschicht durch eine Logarithmusfunktion immer definiert zu sein. Daher würde sich immer ein fiktiver Bedeckungsgrad von 100 % ergeben. Allerdings führen erst integrale Wolkenflüssigwasserwege, die größer als 1.0 g m^{-2} sind, zu einer Änderung der optischen Dicke durch Wolken. Diese modifiziert dann die Strahlungsflussdichten und gemäß Gleichung (111) auch den aktinischen Fluss. Dadurch weicht dann das Verhältnis des aktinischen Flusses bei Bewölkung zu dem Fluss bei wolkenfreien Bedingungen von eins ab und modifiziert so gemäß Gleichung (112) die Photolysefrequenzen. Durch die Initialisierung von W_L mit 1.0 g m^{-2} können aber bereits sehr kleine Wolkenflüssigwassergehalte besonders in höheren Modellschichten, die eine große vertikale Schichtdicke aufweisen (500-1000 m), einen für die Modifikation der Photolyse relevanten integralen Wolkenflüssigwasserweg ergeben. Um dieses zu berücksichtigen sind in den Abbildungen 12 und 13 in Abschnitt 4.1 auch die Bedeckungsgrade eingezeichnet, wie sie sich für die Parametrisierungen P1 und P2 ergeben. P1 unterschätzt den tatsächlichen Bedeckungsgrad, da optisch sehr dünne Wolken mit einem $W_L < 34 \text{ g m}^{-2}$ die Parametrisierung nicht auslösen. Für diese Gitterpunkte kommt es nicht zu einer Modifikation der Photolysefrequenzen. Für tiefe Wolken (Wolkenobergrenze $\leq 2 \text{ km}$) entspricht der für P2 ermittelte Bedeckungsgrad ziemlich genau dem in METRAS

aus dem integralen Wolkenflüssigwasserweg ermittelten (Abbildungen 12, 13 und 55). Für hohe und mittelhohe Wolken (Wolkenobergrenze > 2 km) wird durch den Effekt aufgrund der W_L -Initialisierung und Schichtdicke der Modellschichten in diesem Höhen ein zu hoher Bedeckungsgrad erreicht (Abbildungen 12, 13 und 56). Dies wird am Mittag des 25. Juni besonders deutlich. Während der Norden des Modellgebietes bezüglich P1 in allen drei Modellauflösungen wolkenfrei ist, ist er bezüglich P2 aus M12 auch voll bedeckt und in M04 und M01 sind 25% bzw. 20% mehr Wolken vorhanden als bezüglich P1 (Abbildungen 12, 13 und 56).

Die Wirkung der Wolkeneffektparametrisierung auf die Photolysefrequenzen ist grob eine Erhöhung über den Wolken und eine Reduzierung unterhalb. Die Abbildungen 57 und 59 zeigen die prozentuale Veränderung der Photolysefrequenzen für die unterste Modellschicht (10 m). Die Abbildungen 58 und 60 geben diese Änderungen für einen Vertikalschnitt entlang der Süd-Nord-Achse des Modellgebietes 20 km westlich seines östlichen Modellrandes wieder. Durch beide Wolkeneffektparametrisierungen werden die Photolysefrequenzen stark modifiziert. Unterhalb von Wolken sind sie im Vergleich zum wolkenfreien Fall um bis zu 90% reduziert, oberhalb von Wolken um z.T. über 90% erhöht. Kylling et al. (2005) konnten aus Flugzeugmessungen und Modellsimulationen Erhöhung von 60 – 100 % oberhalb von Wolken und Reduzierungen von 55 – 65 % unterhalb von Wolken nachweisen.

Über die vertikale Erstreckung der Wolkenschicht verändert P1 die Modifikationswerte von dem erhöhten Wert über den Wolken auf den erniedrigten darunter linear über die Wolkenschicht zurück. Da die höchsten Photolysefrequenzen in der Wolkenobergrenze gefunden werden, wird auf die Modellschicht der Wolkenobergrenze ebenfalls die errechnete Zunahme durch Reflexion angewendet. In P2 werden für jede Modellschicht zwei die aktinischen Flüsse bei Bewölkung und für den wolkenfreien Fall berechnet. Die dafür notwendige Strahlungsflussberechnung in jeder Schicht enthält bereits den integralen Wolkeneinfluss auf die Transmission der Solarstrahlung der über ihr liegenden Modellschichten.

Die räumliche Verteilung und Höhe der Photolysefrequenzreduzierung ist für die unterste Modellschicht in beiden Parametrisierungen ähnlich (Abbildungen 57 und 59). In P2 ist das Gebiet in dem die Photolysefrequenzen reduziert werden größer. Dies ist eine direkte Folge des höheren effektiven Bedeckungsgrades dieser Parametrisierung im Vergleich zu P1. Die Höhe der Reduzierung ist vom integralen Wolkenflüssigwasserweg W_L abhängig. Einfach ausgedrückt bedeutet ein hoher W_L -Wert eine hohe optische Dicke der Wolke und dies führt zu mehr Reflexion an der Wolkenobergrenze nach oben und mehr Extinktion in und unterhalb der Wolke. Während die Erhöhung der Photolysefrequenzen oberhalb der Wolken bei P1 höhenkonstant ist, kann sie für P2 aufgrund ihrer schichtweisen Berechnung mit der Höhe variieren. Die Photolysefrequenzen werden durch P2 lokal stärker erhöht als durch P1 (Abbildung 58). Der höhere effektive Bedeckungsgrad bezüglich P2 wird besonders am 25. Juni deutlich (Abbildungen 59 und 60). Ein wesentlich größerer Teil des Modellgebietes ist von dem Effekt der Wolkenparametrisierung betroffen. Dies zeigt sich auch deutlich in dem Vertikalschnitt für C12 und C04. Der Unterschied in den vom Wolkeneffekt betroffenen Gebieten zwischen Parametrisierung P1 und P2 wird mit zunehmender Modellauflösung geringer. Dies wird wesentlich durch die Abweichung der effektiven Bedeckung für P2 zum von METRAS simulierten Bedeckungsgrad verursacht. Dieser ist für C12 größer als für C04 und C01 (Abbildungen 12 und 13).

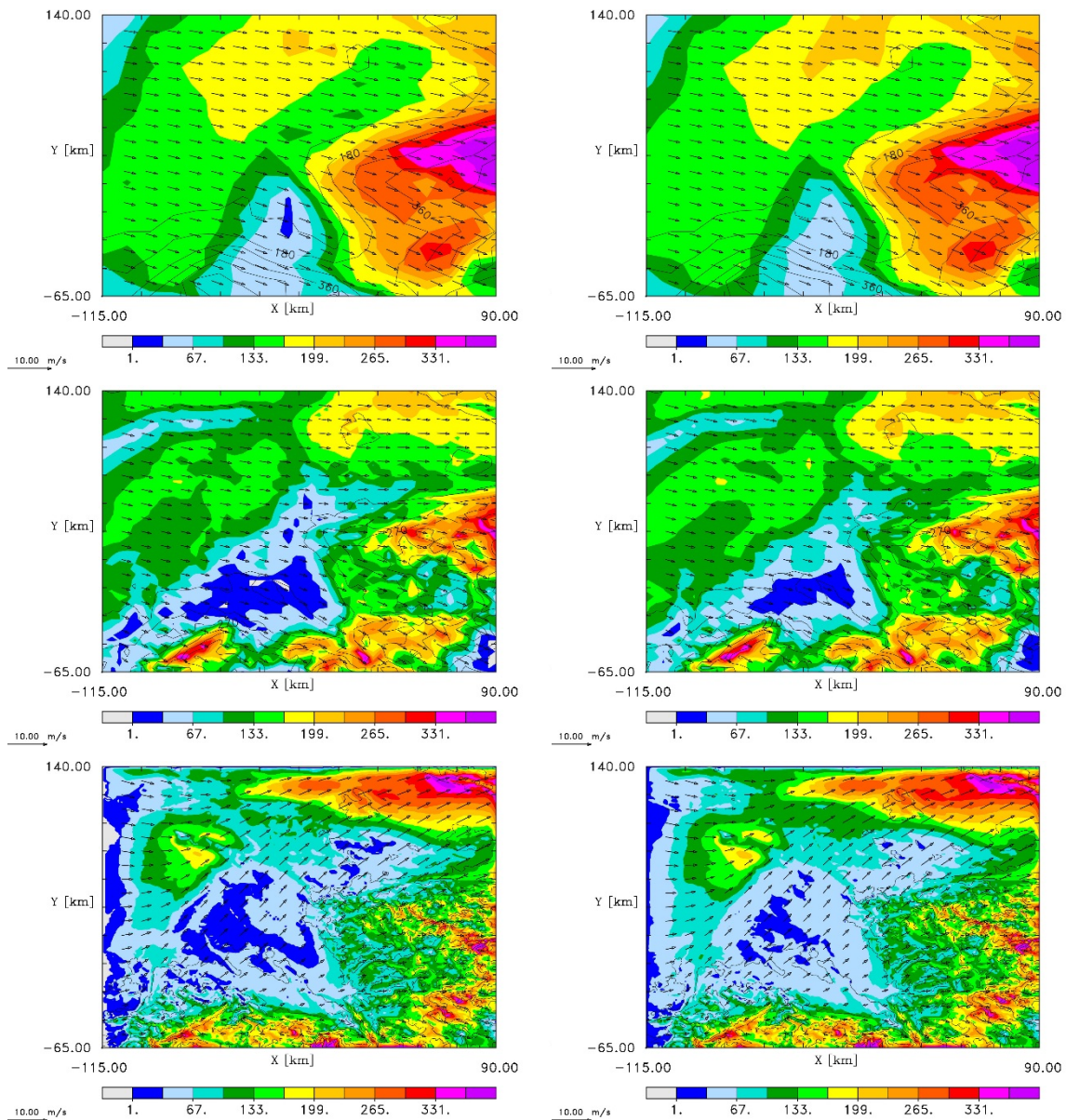


Abbildung 55: Integraler Wolkenflüssigwasserweg [g m^{-2}] des NRW-Gebietes für den 22.06.2005 um 12 Uhr bezüglich der Wolkeneffektparametrisierung P1 (links) und P2 (rechts) in den Modellauflösungen M12 (oben), M04 (Mitte) und M01 (unten).

Die Reduzierung der Photolysefrequenzen unterhalb der Wolken führt zu niedrigeren Mischungsverhältnissen des bodennahen Ozons (Abbildungen 61 bis 64). Der Prozess ist aber nicht linear. Es gibt Teilgebiete mit starker Reduzierung der Photolysefrequenzen (-70 bis -90%), in dem sich das Ozonmischungsverhältnis bezüglich der hier gewählten Skala ($\Delta\xi = 10$ ppb) kaum ändert (Abbildungen 57 und 63). Eine Änderung, die kleiner ist als das Skalenintervall ist nicht erfasst. Für den 22. Juni ist der Rückgang der NRW-Gebietsmittelwerte in C12 ausgeprägter als in C04 und C01 (Abbildung 62). Das Tagesmaximum des Gebietsmittels reduziert sich zwischen C12 und C12-P2 um 18 ppb, zwischen C01 und C01-P2 um 7 ppb und zwischen C04 und C04-P2 um 3 ppb. In allen Modellauflösungen sind die Reduktion der Gebietsmittelwerte für beide Parametrisierung bezüglich Tagesgang und Höhe der Reduktion sehr ähnlich, wobei P2 zu leicht höheren Ozonrückgängen führt. Das Tagesmaximum des Gebietsmittels für NRW wird in der 1 km und 12 km Auflösung bei P2 um 2 ppb mehr reduziert.

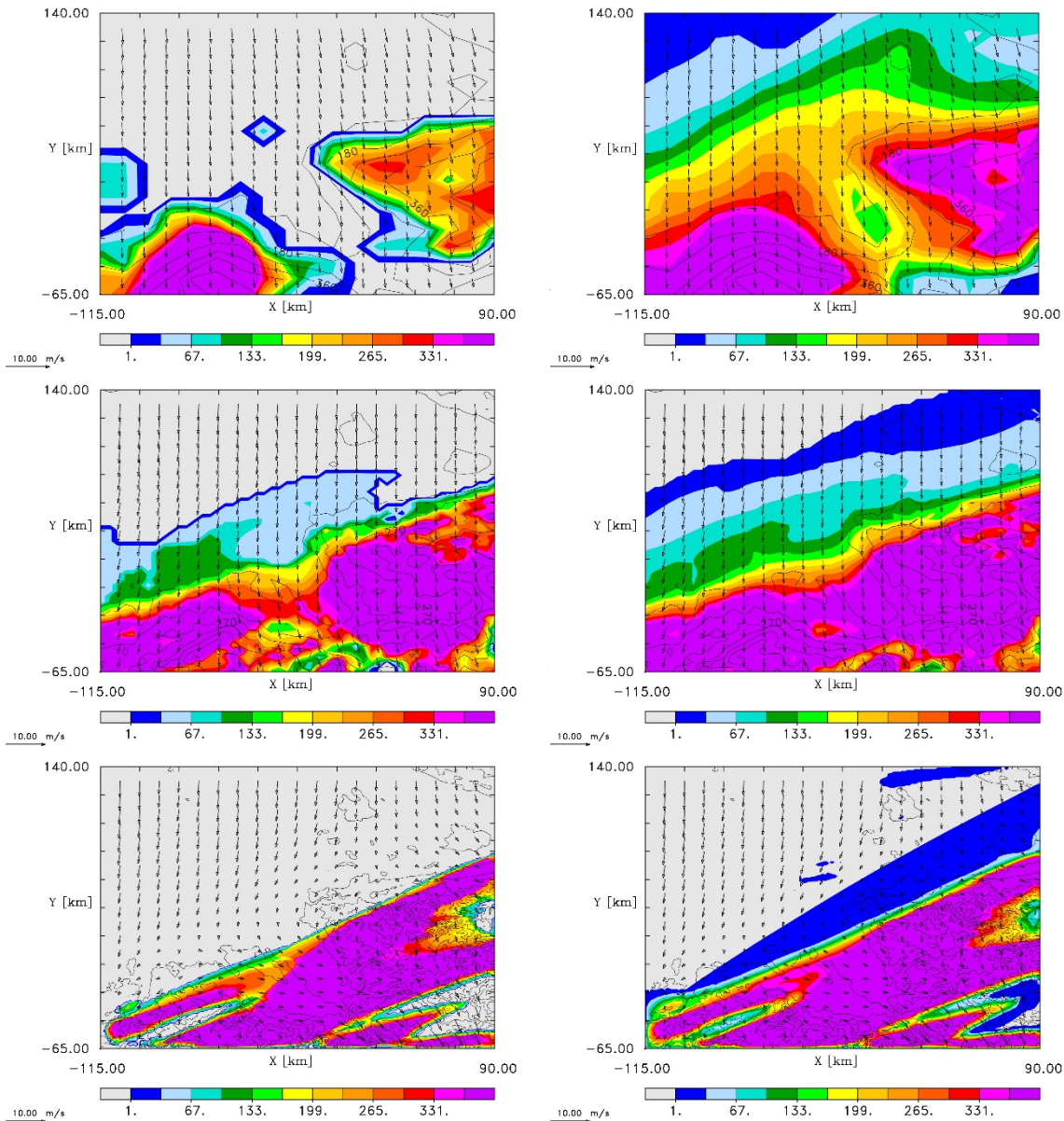


Abbildung 56: Wie Abbildung 55, aber für den 25.06.2005 um 12 Uhr.

Da sich die vom Wolkeneffekt betroffenen Teilgebiete zwischen den Parametrisierungen unterscheiden ($P2 > P1$), unterscheiden sich auch die Gebiete mit reduziertem Ozon. Diese sind bei Verwendung von P2 größer als bei Verwendung P1 (Abbildungen 61 und 63). Am 25. Juni unterscheiden sich die Parametrisierungen bezüglich der Reduktion des NRW-Gebietsmittelwertes besonders in der 12 km Auflösung deutlicher voneinander (Abbildung 64). Das Tagesmaximum des Gebietsmittelwertes wird zwischen C12 und C12-P1 um 9 ppb und zwischen C12 und C12-P2 um 21 ppb reduziert. In den beiden anderen Modellauflösungen fällt diese Reduktion geringer aus: C01 auf C01-P1 um 7 ppb, C01 auf C01-P2 um 11 ppb, C04 auf C04-P1 um 6 ppb und C04 auf C04-P2 um 9 ppb. Bezogen auf die Gebietsmittel für das NRW-Modellgebiet werden Reduktionen in den Tagesmaxima von bis zu 21 % erreicht. Dies ist im Bereich der größten Veränderungen die durch eine andere Modellauflösung hervorgerufen wurde. Änderung des Gebietsmittelwertes aufgrund der Modellauflösung ergaben Abweichungen in den Tagesmaxima von bis 22 ppb. Das führt zur Frage, welche Kombination aus

Modellauflösung und Wolkeneffektparametrisierung die höchste Modellgüte aufweist. Der folgende Abschnitt 5.4 versucht eine Antwort zu geben.

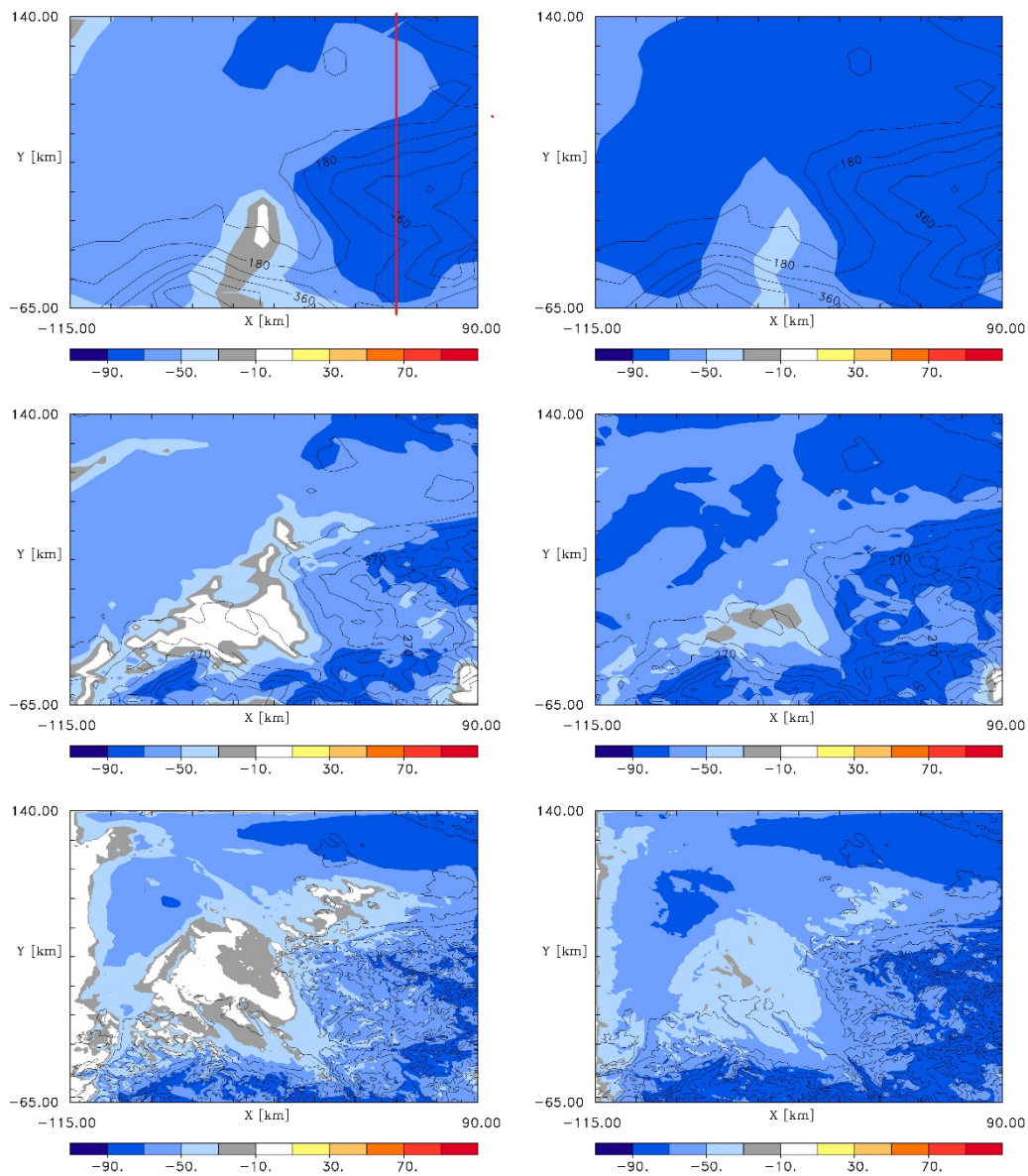


Abbildung 57: Prozentuale Änderung der Photolysefrequenzen [%] in 10 m im NRW-Modellgebiet für den 22.06.2005 um 12 Uhr durch die Wolkeneffektparametrisierung P1 (links) und P2 (rechts) in dem Modellauflösungen C12 (oben), C04 (Mitte) und C01 (unten).

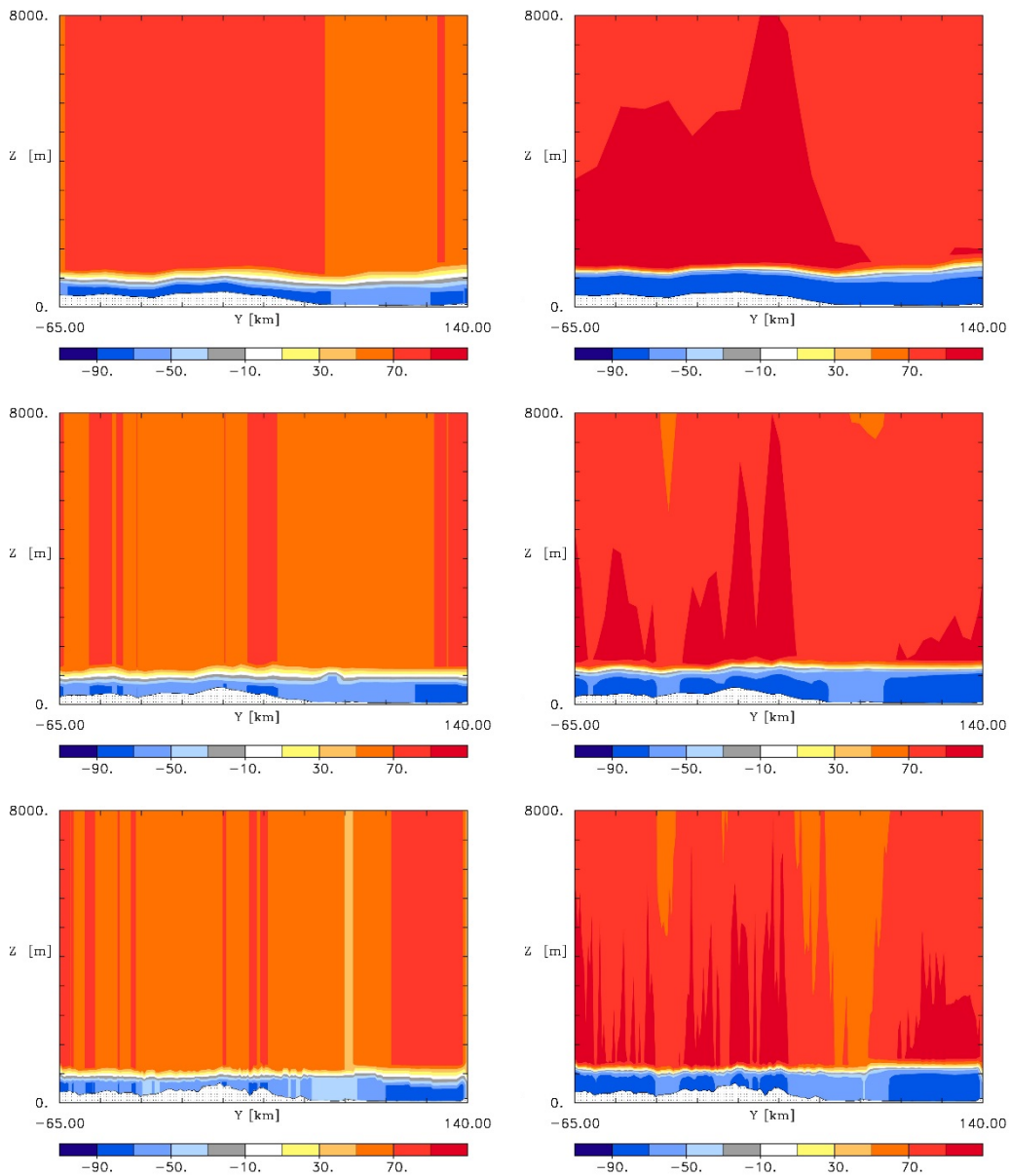


Abbildung 58: Vertikalschnitt der prozentualen Änderung der Photolysefrequenzen [%] entlang der Süd-Nord-Achse des NRW-Modellgebietes für die in Abbildung 57 eingezeichnete Position. Dargestellt ist links die durch P1 erzielte Veränderung und rechts die durch P2 jeweils für die drei Modellauflösungen C12 (oben), C04 (Mitte) und C01 (unten). Die Wolken, die diese Änderung verursachen, sind in Abbildung 21 im Abschnitt 4.1 dargestellt.

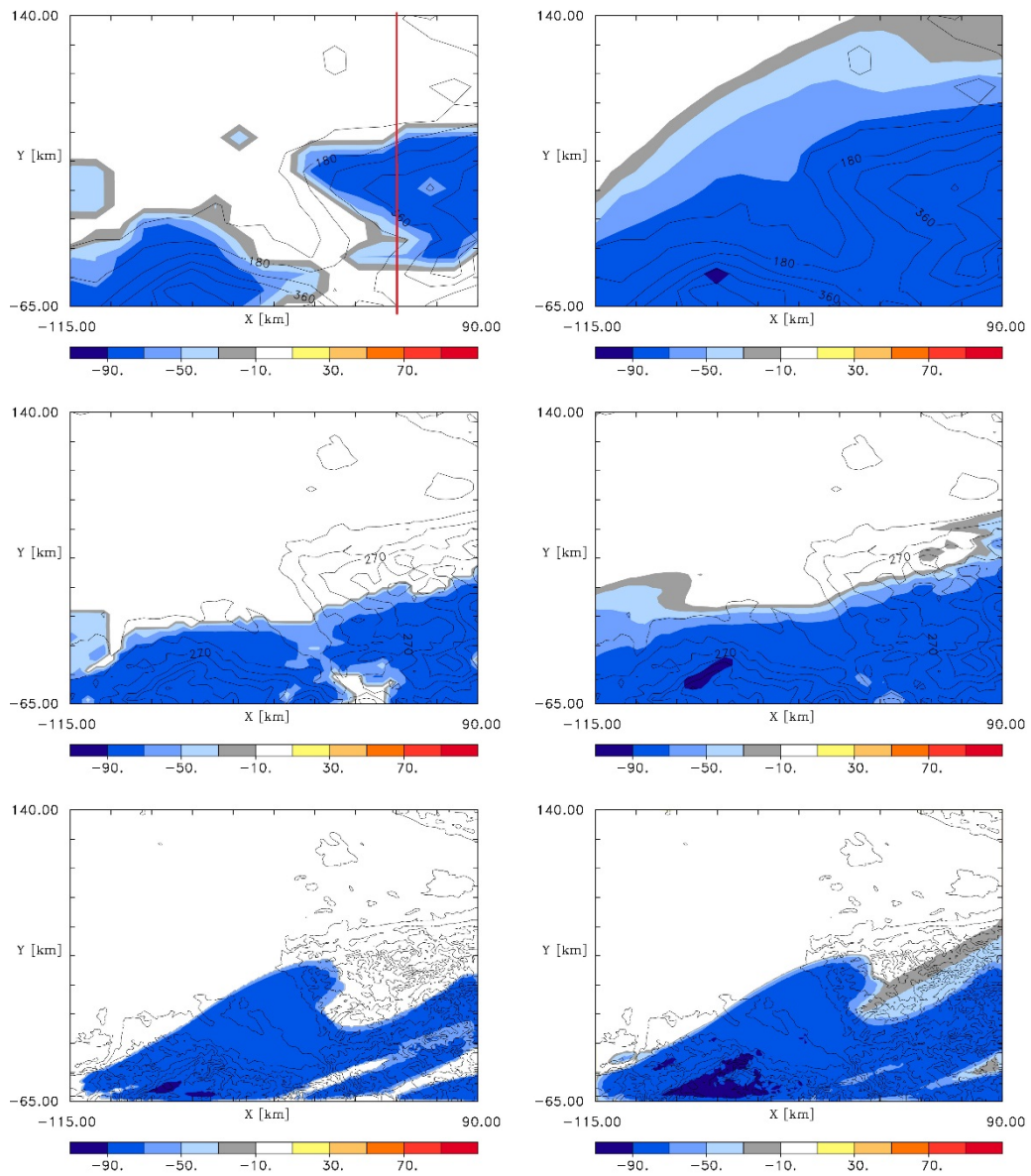


Abbildung 59: Wie Abbildung 57, aber für den 25.06.2005 um 12 Uhr.

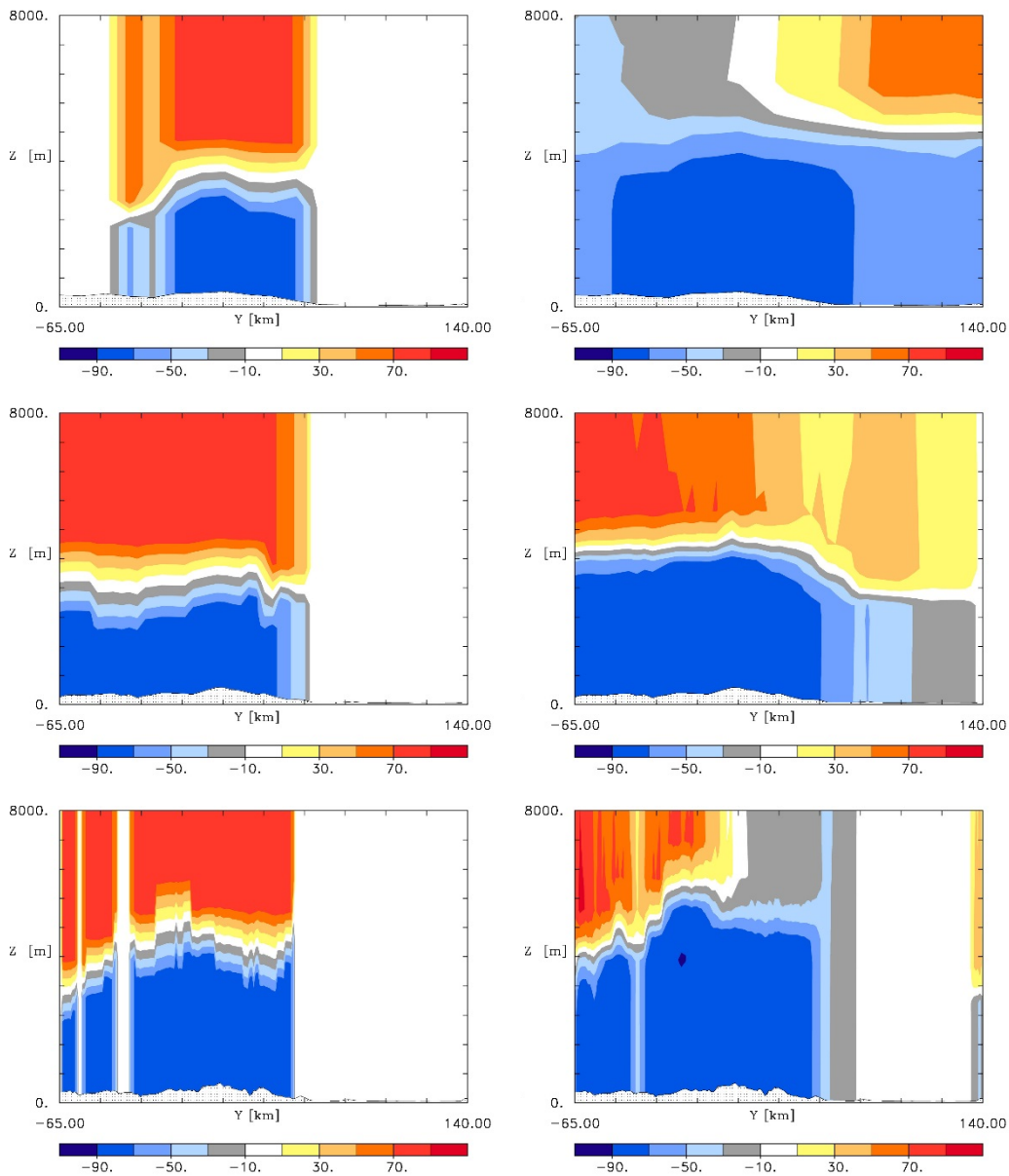


Abbildung 60: Wie Abbildung 58, aber für den 25.06.2005 um 12 Uhr. Die Position des Süd-Nord Vertikalschnittes ist identisch mit der in Abbildung 58 und zusätzlich in Abbildung 59 eingezeichnet. Die Wolken, die diese Änderung verursachen, sind in Abbildung 22 im Abschnitt 4.1 dargestellt.

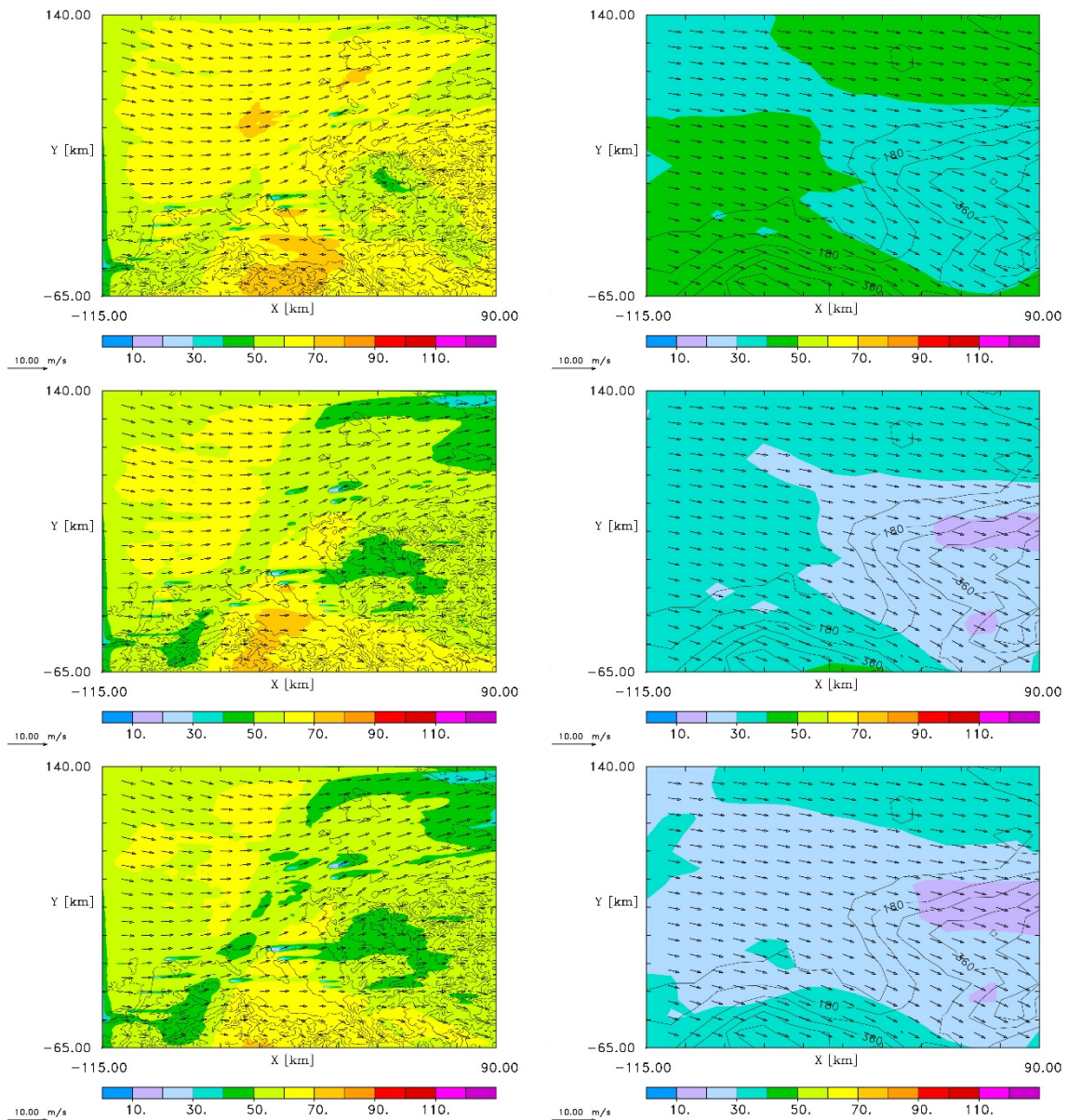


Abbildung 61: Ozonmischungsverhältnis in [ppb] für die unterste Modellschicht (10 m) des NRW-Modellgebiets am 22. Juni um 15 Uhr. Dargestellt sind links von oben nach unten die C01, C01-P1, C01-P2 Simulationsergebnisse und rechts ebenfalls von oben nach unten die Modellergebnisse aus dem Simulationen C12, C12-P1, C12-P2.

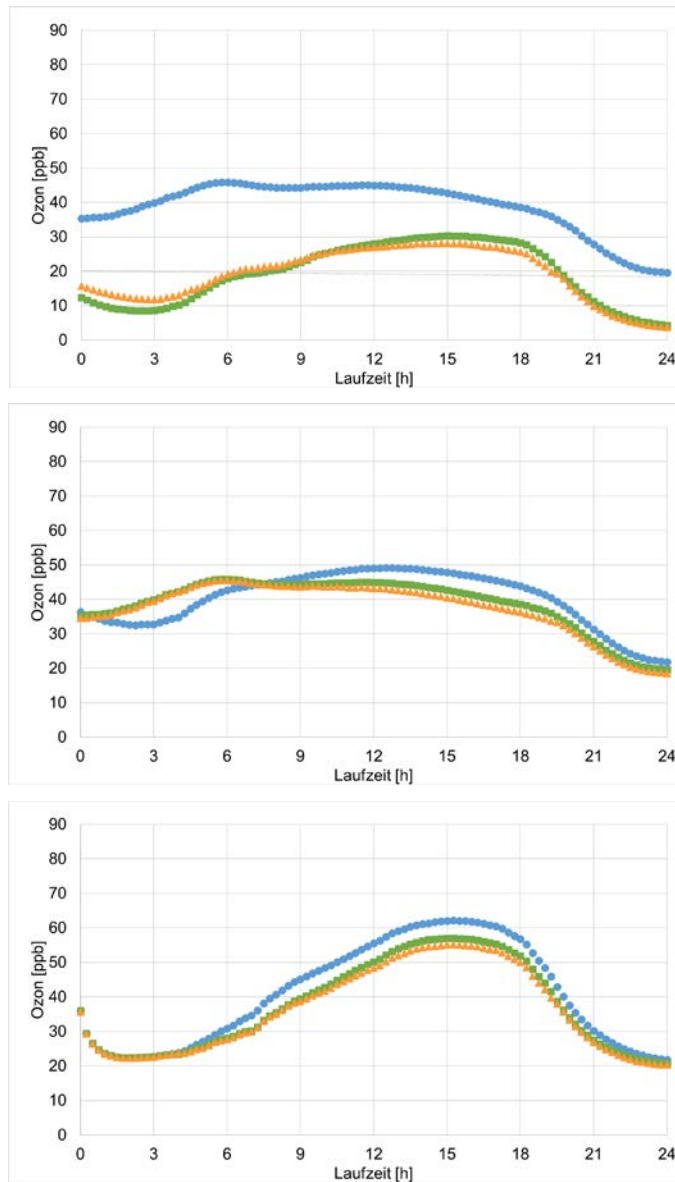


Abbildung 62: Zeitliche Änderung des Mischungsverhältnisses von Ozon im Mittel über das 1 km Modellgebiet für die Simulationen ohne Wolkenparametrisierungseffekt (blaue Punkte), mit Parametrisierung P1 (grüne Quadrate) und mit Parametrisierung P2 (orange Dreiecke) für den 22.6.2005 in den Modellauflösungen C12(oben), C04 (Mitte) und C01 (unten).

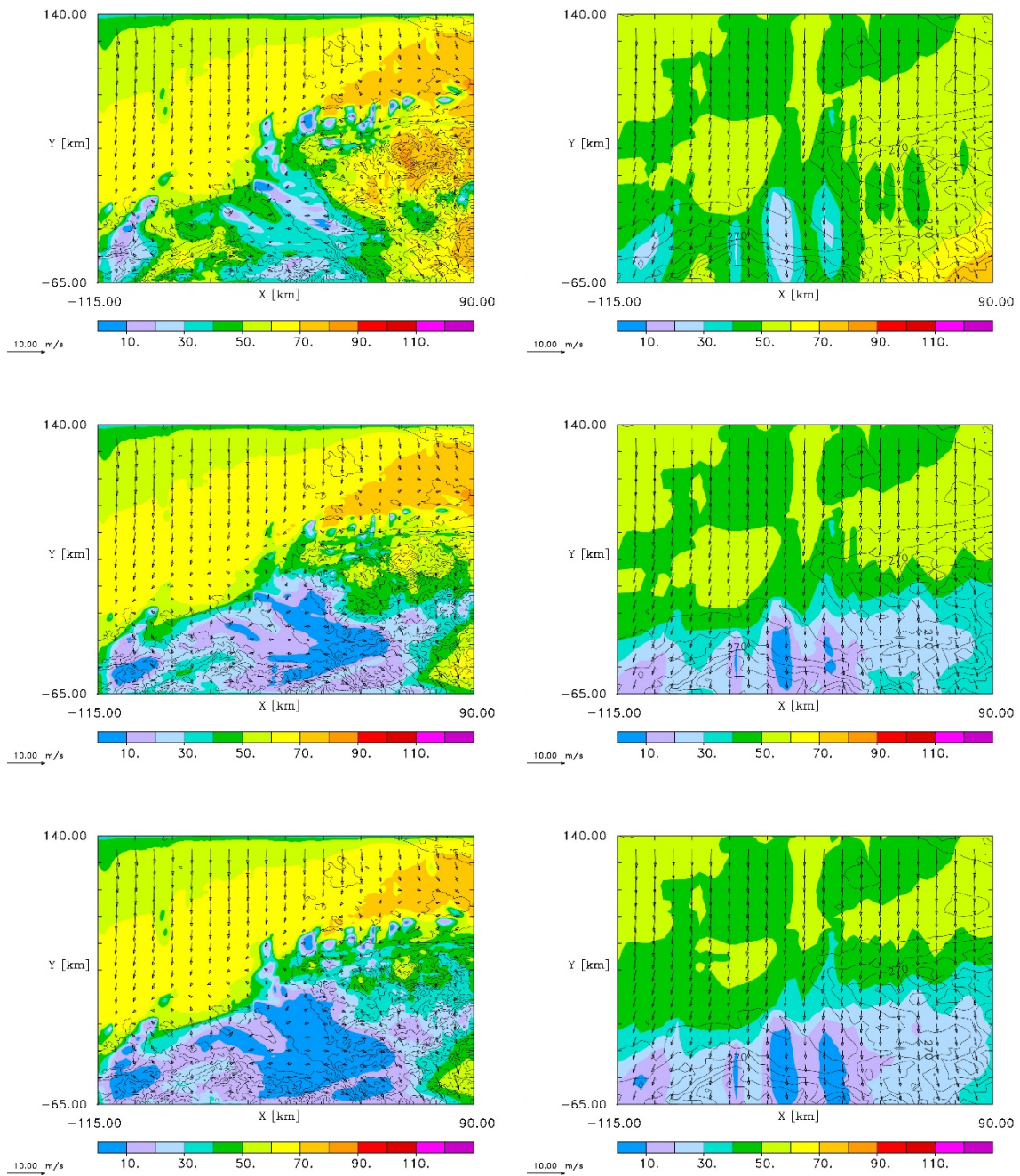


Abbildung 63: Ozonmischungsverhältnis in [ppb] für die unterste Modellschicht (10 m) des NRW-Modellgebiets am 25. Juni um 15 Uhr. Dargestellt sind links von oben nach unten die C01, C01-P1, C01-P2 Simulationsergebnisse und rechts ebenfalls von oben nach unten die Modellergebnisse aus dem Simulationen C04, C04-P1, C04-P2.

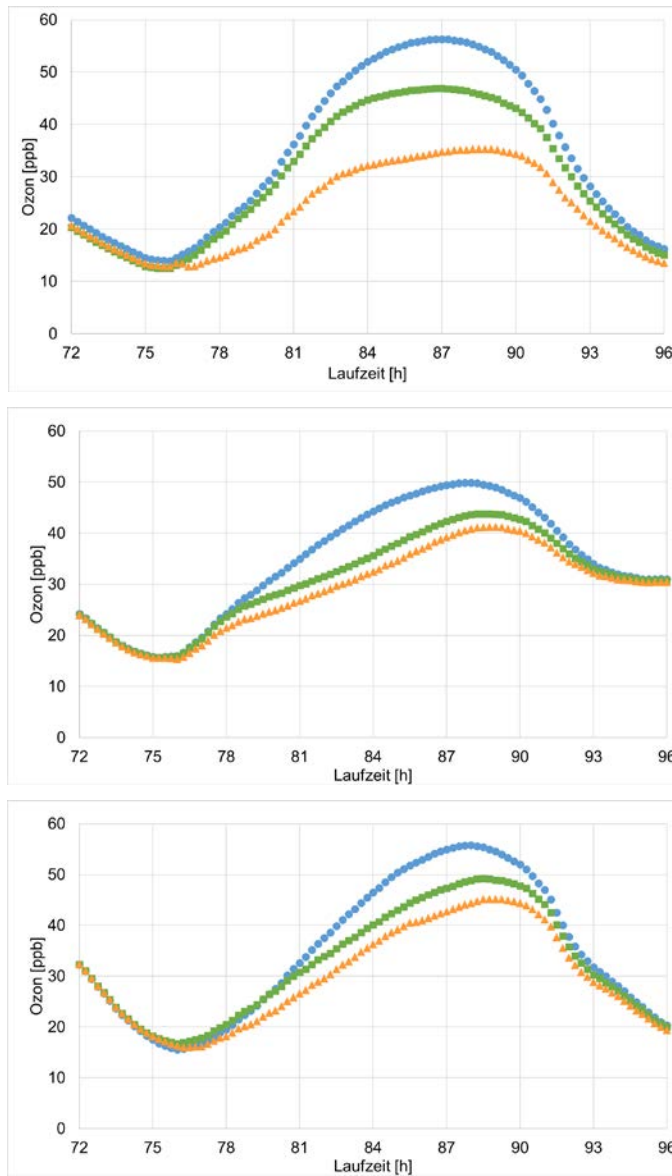


Abbildung 64: Wie Abbildung 62, aber für den 25.6.2005.

5.4 Gesamtvalidierung des Einflusses von Modellauflösung und Parametrisierung des Wolkeneffektes auf das bodennahe Ozon im Vergleich zu Messdaten und dem Basislauf

Das mit MECTM simulierte bodennahe Ozon ist sowohl von der Modellauflösung als auch von der Anwendung einer Wolkeneffektparametrisierung abhängig. Um zu untersuchen, ob es eine Kombination aus Modellauflösung und Wolkeneffektparametrisierung gibt, die systematisch bessere Modellgüten liefert als alle übrigen Kombinationen, wurden die Modellergebnisse aller gerechneten Parameterkombinationen mit den Messdaten für das bodennahe Ozon aus dem Luftqualitätsüberwachungssystem (LUQS) des LANUVs verglichen.

Die Wirkung der Modellauflösung war für jeden Tag der Analyseperiode sehr verschieden. Dieses weist auf den Einfluss der sich täglichen ändernden Entwicklung in der Meteorologie hin, die sich zwischen den Modellauflösungen leicht unterscheidet. Der Effekt der Wolkenparametrisierung führt zu einer Reduktion des bodennahen Ozons. Die tagesabhängigen Unterschiede zwischen den effektiven Bedeckungsgraden der beiden Parametrisierungen (Abbildung 12 und 13 in Abschnitt 4.1, oranger vs. grüner Kurvenverlauf) führt zu unterschiedliche ausgeprägten Reduzierungen L_{O_3} des Ozonmischungsverhältnisses, wobei immer gilt $L_{O_3}(P1) \leq L_{O_3}(P2)$. In diesem Abschnitt soll die Modellgüte für die Simulation des bodennahen Ozons durch M-SYS für alle gerechneten Kombinationen aus Modellauflösung und Wolkeneffektparametrisierung bezüglich der schon verwendeten statistischen Kenngrößen (Anhang 8.7) untersucht werden. Als Vergleichsdaten werden zuerst die Ozonmessungen des Luftqualitätsüberwachungssystem (LUQS) des LANUVs benutzt und im Anschluss die Modellergebnisse des Basislaufes (C01-P2).

Die mittlere Abweichung (Bias) entspricht im zeitlichen Mittel über die Analyseperiode bis auf die Kombinationen C04-P1 und C04 den typischen Modellgüten, d.h. ± 10 ppb (Tabelle 28). Im Mittel über den untersuchten Zeitraum überschätzen bis auf die Modellkombinationen C12-P2 und C12-P1 alle anderen Kombinationen das gemessene bodennahe Ozon systematisch. Die C01 Kombinationen überschätzen an bewölkten Tagen (22., 25. und 26. Juni) die Ozonbelastung und unterschätzen sie an wolkenfreien (23. und 24 Juni). Für die C12 Modellkombinationen nimmt der Zahl der Tage mit systematisch zu wenig simuliertem Ozon bei Wolkeneffektberücksichtigung zu, wobei für P2 das an allen bewölkten Tagen gilt. Die Überschätzung ist in den C04 Kombinationen am größten (Bias: 10-13 ppb). Er ist in jeder Modellkombination tagesabhängig. Der 22. Juni (1. Tag) weist die meisten größten Biaswerte auf, wobei die C12 Kombinationen deutlich geringer abweichen. Über die Analyseperiode weisen die Modellkombinationen C12-P1 (Bias = -1 ppb), C12-P2 (Bias = -2 ppb) und C01-P2 (Bias = 3 ppb) die geringsten systematischen Abweichungen unter den Ergebnissen auf.

Der Gesamtfehler (RMSE) weicht für alle Modellkombinationen im Mittel über die Analyseperiode von typischen Modellgüten (RMSE: 12-19 ppb) ab (Tabelle 29). Auch der Gesamtfehler ist für alle Modellkombinationen tagesabhängig. Im zeitlichen Mittel ist er für C12-P2 am geringsten (RMSE = 23 ppb) und für C01 am größten (RMSE = 28 ppb). Nur für den letzten Tag der Analyseperiode (25. Juni) weisen die RMSEs der Modellkombinationen C01-P2, C01-P1, C12, C12-P1 und C12-P2 Gesamtfehler auf, die typischen Modellgüten entsprechen.

Die Korrelation zwischen den Modellergebnissen und den Messwerten ist insgesamt niedrig (Tabelle 30). Auch der Korrelationskoeffizient ist tagesabhängig. Nur für den 26. Juni erreicht die Modellkombination C12 eine typische Modellgüte. Im zeitlichen Mittel der Analyseperiode weist C12 auch die 'höchste' Korrelation auf ($r = 0.45$), während alle C01 Kombinationen und die C04-P2 Kombination am niedrigsten ($r = 0.26$) mit den Messwerten korreliert sind.

Tabelle 28: Bias-Werte [in ppb] der Validierung aller gerechneten Kombination aus Modellauflösung und Wolkeneffektparametrisierung bezüglich LUQS-Messungen. Die zum Vergleich angegebene typische Modellgüte (TG) für den Bias wurde aus Literaturwerten abgeleitet.

	C01-P2	C01-P1	C01	C04-P2	C04-P1	C04	C12-P2	C12-P1	C12
22.06	13	14	19	14	15	17	-6	-6	2
23.06	-3	-2	-1	6	7	8	-7	-9	-3
24.06	-2	-2	-2	10	11	11	5	5	7
25.06	3	8	8	6	8	11	-1	7	10
26.06	3	4	8	12	14	17	-2	0	6
Mittel	3	4	6	10	11	13	-2	-1	4
TG	±10	±10	±10	±10	±10	±10	±10	±10	±10

Tabelle 29: RMSE-Werte [in ppb] der Validierung aller gerechneten Kombination aus Modellauflösung und Wolkeneffektparametrisierung bezüglich LUQS-Messungen. Die zum Vergleich angegebene typische Modellgüte (TG) für den RMSE wurde aus Literaturwerten abgeleitet.

	C01-P2	C01-P1	C01	C04-P2	C04-P1	C04	C12-P2	C12-P1	C12
22.06	27	28	30	27	27	28	21	21	21
23.06	28	28	28	27	27	28	26	27	26
24.06	34	34	34	33	33	33	33	33	33
25.06	27	27	26	24	25	25	21	23	25
26.06	19	19	20	21	22	24	16	16	17
Mittel	27	27	28	26	27	27	23	24	24
TG	12, 19	12, 19	12, 19	12, 19	12, 19	12, 19	12, 19	12, 19	12, 19

Die Trefferquoten bezüglich des 10% Abweichungskriteriums vom Messwert sind auch für alle Modellkombinationen niedrig und tagesabhängig. Dabei unterscheiden sie sich zwischen den Tagen (4-15 %) in jeder Modellkombination mehr als zwischen den Modellauflösungen oder den Parametrisierungen des Wolkeneffektes im zeitlichen Mittel (8-11%). Die höchsten Tagestrefferquoten waren mit 15% C01-P1 für den 22. Juni und C12-P1 für den 23. Juni.

Bezüglich des wesentlich großzügigeren Faktor-2 Kriteriums sind bis auf die Modellkombination C04 alle anderen über 50%. Die C12 Kombinationen erzielen mit 58 – 60% im zeitlichen Mittel über die Analyseperiode die höchsten Werte.

Insgesamt hat also keine der Modellkombinationen eine wirklich gute Ozonsimulation erzeugen können. Angesichts der Wichtigkeit die Meteorologie möglichst gut zu treffen und der Tatsache, dass die Meteorologien in allen drei Modellauflösungen nicht sehr realitätsnah sind, ist das Ergebnis nicht überraschend. Um die Frage nach der ‘besten’ Modellkombination im Vergleich zu den Messungen zu beantworten, wurden die besten Werte je Kenngröße und Simulationstag mit einem Punkt belohnt. Danach liegen die C12 Kombinationen vorn (mit 10 - 11 Punkten) und die C01 und C04 Kombinationen sind fast gleich auf (2-3 Punkte). C12-P1 wäre demnach ein besseres Modellsetup als C01-P2. Nicht immer ist also das komplexeste Modell das beste Modell. Untersuchungen zum Einfluss der Modellauflösung auf das simulierte bodennahe Ozon (z.B. Sharma et al., 2017; Schaap et al., 2015) ergaben, dass eine Modellauflösung zwischen 15 und 10 km die realitätsnächsten Modellergebnisse liefert und kleinere Auflösungen eher wieder zu Verschlechterungen führen.

Tabelle 30: Korrelationskoeffizienten Werte der Validierung aller gerechneten Kombination aus Modellauflösung und Wolkeneffektparametrisierung bezüglich LUQS-Messungen. Die zum Vergleich angegebene typische Modellgüte (TG) für den Korrelationskoeffizienten wurde aus Literaturwerten abgeleitet.

	C01-P2	C01-P1	C01	C04-P2	C04-P1	C04	C12-P2	C12-P1	C12
22.06	0.25	0.26	0.28	0.12	0.15	0.23	0.34	0.37	0.38
23.06	0.37	0.37	0.35	0.40	0.39	0.38	0.47	0.46	0.47
24.06	0.35	0.35	0.35	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49
25.06	0.08	0.09	0.16	0.05	0.08	0.14	0.13	0.17	0.21
26.06	0.23	0.24	0.35	0.26	0.29	0.31	0.38	0.40	0.70
Mittel	0.26	0.26	0.30	0.26	0.28	0.31	0.36	0.38	0.45
TG	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65

Tabelle 31: Trefferquotenwerte [%] der Validierung aller gerechneten Kombination aus Modellauflösung und Wolkeneffektparametrisierung bezüglich LUQS-Messungen. Ist die Abweichung Modellwert-Messung kleiner bzw. kleiner gleich als 10% des Messwertes, so zählt der Modellwert als Treffer.

	C01-P2	C01-P1	C01	C04-P2	C04-P1	C04	C12-P2	C12-P1	C12
22.06	14	15	12	8	8	10	8	8	8
23.06	11	11	8	7	7	7	14	15	14
24.06	4	4	4	5	6	6	10	11	10
25.06	8	8	8	6	8	10	5	10	11
26.06	12	11	13	12	12	11	5	6	10
Mittel	10	10	9	8	8	9	8	10	11

Tabelle 32: Trefferquotenwerte [%] der Validierung aller gerechneten Kombination aus Modellauflösung und Wolkeneffektparametrisierung bezüglich LUQS-Messungen. Ist die Abweichung Modellwert-Messung kleiner bzw. kleiner gleich als 100% des Messwertes, so zählt der Modellwert als Treffer.

	C01-P2	C01-P1	C01	C04-P2	C04-P1	C04	C12-P2	C12-P1	C12
22.06	50	50	48	44	44	46	59	61	56
23.06	63	63	58	51	50	50	69	69	65
24.06	52	52	52	48	48	48	57	57	55
25.06	57	53	54	55	54	54	58	57	55
26.06	61	59	58	52	52	49	59	58	57
Mittel	57	55	54	50	50	49	60	60	58

Um die Abweichung der Modellkombinationen untereinander zu ermitteln wurden diese an den Modellergebnissen des (zu Unrecht) definierten Basislaufes (C01-P2) validiert. Dies ergibt eine wesentlich größere Anzahl (6288) an Vergleichszeitpunkten als die LUQS-Messungen lieferten. Andererseits sollen hier auch nur die Unterschiede durch die verschiedene Kombination der Modellparameter Auflösung und Wolkeneffektparametrisierung untersucht werden, so dass die Spanne zwischen C12 und C01-P2 die größte Variabilität erwarten ließ. Die Werte in der Spalte C01-P2 stellen eine perfekte Simulation da.

Bezüglich des Basislaufes simulieren die C12 Kombinationen systematisch zu wenig (-6 bis 0 ppb) bodennahes Ozon und die C04 systematisch zu viel (5-8 ppb). In den C01 Fällen wurde durch P1 geringfügig mehr (1 ppb) und ohne Wolkeneffekt etwas mehr (3 ppb) Ozon simuliert (Tabelle 33).

Der Gesamtfehler nimmt mit weniger berücksichtigten Wolkeneffekten in der 1 km Auflösung zu (Tabelle 34). Die C04 und C12 Modellkombinationen weisen im zeitlichen Mittel fast alle den gleichen RMSE von 16 ppb auf. Für den 2., 3. und 5. Tag ist der Gesamtfehler in den C04 Kombinationen größer und für den 1. und 4. in den C12 Kombinationen.

Die Modellkombination C01-P1 ist sehr hoch ($r = 0.99$) mit C01-P2 korreliert (Tabelle 35). Ohne Wolkeneffekt, aber gleicher Modellauflösung sinkt der Wert leicht auf $r = 0.95$. Die C12 Modellkombinationen sind mit $r = 0.63$ bis $r = 0.68$ etwas mehr mit dem Basislauf korreliert als die C04 Kombinationen ($r = 0.58$). Für die letzten beide Tage der Analyseperiode, beide mit Bewölkung, erhöht die Berücksichtigung des Wolkeneffektes die Korrelation leicht.

Die Trefferquoten bezüglich des 10% Kriteriums nehmen bei gleicher Modellauflösung und P1 statt P2 Wolkeneffektparametrisierung auf 87% ab (Tabelle 36). Ohne Berücksichtigung des Wolkeneffektes nimmt die Trefferquote weiter auf 68% ab. Die Wechsel auf die 4 km Auflösung reduziert die Trefferquote weiter auf 20-22% und in der größten Modellauflösung können nur noch 12-16% der Mischungsverhältniswerte für das bodennahe Ozon so getroffen werden, dass durch typische Ozonmessungen keine Unterschiede zwischen den Ergebnissen ermittelt werden könnten. Die Berücksichtigung des Wolkeneffektes durch P1 und P2 in der 4 km und 12 km Modellauflösung erhöht die Trefferquote unwesentlich um 2% bzw. reduziert sie um 4%.

Damit verursacht die Modellauflösung die größten Unterschiede zwischen den Modellkombinationen. Allerdings deuten die Tagesschwankungen in den statistischen Kenngrößen darauf hin, dass es die sich täglich in jeder Modellauflösung ändernde Meteorologie ist, die die meiste Variabilität in den Ergebnissen verursacht. Das Ergebnis stimmt mit den Schlussfolgerungen von Tie et al. (2010) überein.

Tabelle 33: Bias-Werte der Validierung aller gerechneten Kombinationen aus Modellauflösung und Wolkeneffektparametrisierung bezüglich des Basislaufes (C01-P2).

	C01-P2	C01-P1	C01	C04-P2	C04-P1	C04	C12-P2	C12-P1	C12
22.06	0	1	4	1	2	3	-18	-18	-10
23.06	0	0	1	9	10	11	-5	-6	0
24.06	0	0	0	11	11	11	3	2	5
25.06	0	2	5	-1	1	4	-7	0	4
26.06	0	1	5	8	9	12	-6	-4	2
Mittel	0	1	3	5	6	8	-6	-5	0

Tabelle 34: RMSE-Werte der Validierung aller gerechneten Kombinationen aus Modellauflösung und Wolkeneffektparametrisierung bezüglich des Basislaufes (C01-P2).

	C01-P2	C01-P1	C01	C04-P2	C04-P1	C04	C12-P2	C12-P1	C12
22.06	0	1	6	16	15	14	21	21	15
23.06	0	2	3	19	19	19	16	16	16
24.06	0	0	0	20	21	21	17	16	18
25.06	0	4	10	11	12	15	14	15	18
26.06	0	2	8	13	14	16	13	12	12
Mittel	0	2	5	16	16	17	16	16	16

Tabelle 35: Korrelationskoeffizientenwerte der Validierung aller gerechneten Kombinationen aus Modellauflösung und Wolkeneffektparametrisierung bezüglich des Basislaufes (C01-P2).

	C01-P2	C01-P1	C01	C04-P2	C04-P1	C04	C12-P2	C12-P1	C12
22.06	1.00	1.00	0.97	0.37	0.42	0.58	0.68	0.72	0.74
23.06	1.00	0.99	0.99	0.40	0.41	0.42	0.56	0.56	0.60
24.06	1.00	1.00	1.00	0.65	0.65	0.65	0.76	0.77	0.75
25.06	1.00	0.98	0.88	0.79	0.77	0.62	0.76	0.60	0.49
26.06	1.00	0.99	0.93	0.67	0.67	0.65	0.63	0.62	0.56
Mittel	1.00	0.99	0.95	0.58	0.58	0.58	0.68	0.65	0.63

Tabelle 36: Trefferquotenwerte der Validierung aller gerechneten Kombinationen aus Modellauflösung und Wolkeneffektparametrisierung bezüglich des Basislaufes (C01-P2). Ist die Abweichung Modellwert-Messung kleiner bzw. kleiner gleich 10% des Messwertes, so zählt der Modellwert als Treffer.

	C01-P2	C01-P1	C01	C04-P2	C04-P1	C04	C12-P2	C12-P1	C12
22.06	100	97	51	20	21	22	5	5	12
23.06	100	91	81	20	21	21	13	12	16
24.06	100	99	100	16	15	15	18	19	16
25.06	100	62	60	20	20	18	13	16	18
26.06	100	87	50	33	31	25	8	10	16
Mittel	100	87	68	22	22	20	12	12	16

6 Zusammenfassung, Schlussfolgerungen und Ausblick

In dieser Arbeit ist der Einfluss von zwei Parametrisierungen des Wolkeneffektes auf die Photochemie des bodennahen Ozons untersucht wurden. Ziel war die Beantwortung von zwei Fragestellungen:

- 1) Wie komplex muss der Wolkeneinfluss in der Berechnung der photolytischen Reaktionen im Chemie-Transport-Modell berücksichtigt werden?
- 2) Wie wichtig ist der Effekt einer komplexen Modellierung des Wolkeneinflusses im Vergleich zum Einfluss der horizontalen Auflösung des Modells?

Die Bildung von Ozon als sekundärer Luftschadstoff wird durch photochemische Reaktionen bestimmt. In deren Reaktionsgleichungen ist die Photolysefrequenz die Reaktionsratenkonstante, die die Reaktionsgeschwindigkeit angibt. Photochemische Reaktionen werden durch ultraviolette und sichtbare solare Strahlung initiiert. Wolken modifizieren die solare Strahlung durch Streuung und Absorption und verändern die zur Photolyse einer chemischen Verbindung zur Verfügung stehenden Energie.

Zur Analyse des Effekts der Parametrisierung von Wolken in der Berechnung der Photolysefrequenzen und der Gitterweite auf errechnete Ozonkonzentrationen wurde das Chemie-Transport-Modell MECTM erweitert. Zwei sich in ihrer Komplexität unterscheidende Parametrisierungen des Einflusses von Wolken auf die Photolysefrequenzen wurden integriert. Um ihre Effekte auf das bodennahe Ozon im Vergleich zu einem anderen Simulationsparameter zu beurteilen, wurde eine anhand von Ozonmessungen ausgewählte Periode exemplarisch in drei horizontalen Gitterauflösungen für überlappende Modellnester gerechnet. Das Ausgangsmodellnest ist das Europegebiet, das eine horizontale Gitterauflösung von 12 km hat. Die Meteorologiesimulation für dieses Modellnest wurde mit dem Nudgingverfahren mit Reanalysedaten des ECMWFs und Meeresoberflächentemperaturdaten des britischen Wetterdienstes angetrieben. In das Europamodellnest wurde ein die Beneluxstaaten und Deutschland umfassendes Modellnest von 4 km Gitterauflösung genestet, das seine Antriebsdaten aus der Meteorologiesimulation für Europa bezog. Das innerste Modellnest umfasst Nordrhein-Westfalen und die östlichen Gebiete von Belgien und den Niederlanden und liegt in einer 1 km horizontalen Gitterauflösung vor.

Die Meteorologieergebnisse der drei Modellnester bzw. Modellauflösungen dienten als Antriebsdaten für die offline gerechneten Chemiesimulationen mit MECTM, die für die gleichen Gebiete, also auch drei Modellnester, durchgeführt wurden. Auch die Modellauflösungen sind zwischen Meteorologiesimulation und Chemiesimulation identisch. Die Chemiesimulation des Europegebietes wurde an den seitlichen Rändern mit der Gradient-Null Bedingung gerechnet. Die Vorgabe eines Hintergrundprofiles und die Simulation der zwei Tage vor dem Start der eigentlichen Analyseperiode sollen realitätsnahe Mischungsverhältnisse im gesamten Modellgebiet erzeugen. Aus der Chemiesimulation des gröber aufgelösten Modellgebietes wurden die Randwerte des jeweils feiner aufgelösten Modellnests bestimmt. Die Chemiesimulationen in jedem Modellnest wurden für drei Fälle der Wolkeneffektparametrisierung (keine Wolkeneffektberücksichtigung, einfacher Parametrisierungsansatz, komplexer Parametrisierungsansatz) durchgeführt.

Die Modellergebnisse der Meteorologie und Chemie wurden für alle Auflösungen mit Messdaten verglichen, die im kleinsten Modellgebiet (Nordrhein-Westfalen und die östlichen Gebiete von Belgien und den Niederlanden) vorhanden sind. Dadurch ist gewährleistet, dass die Statistiken zwischen den verschiedenen Auflösungen vergleichbar sind, da die gleichen Messverfahren an Stationsmessreihen verwendet wurden.

Es zeigt sich beim Vergleich mit Messungen, dass die Meteorologie nicht gut nachsimuliert wurde. Die Simulationen weisen einen negativen Bias für die Temperatur und einen positiven für die Windrichtungen auf. Auch die spezifische Feuchte und der Taupunkt sind insgesamt etwas zu niedrig. Die Simulationen weichen stärker von den Messungen ab als die benutzten Antriebsdaten für das äußere Modellnest Europa. Eine Ausnahme bildet der Luftdruck, der besser als in den Antriebsdaten errechnet wird. Zum Antreiben der Meteorologiesimulation wird in METRAS der Luftdruck aber nicht verwendet, sondern im Modell selbst implizit errechnet. Für die Windrichtung weichen allerdings schon die zum Antrieb verwendeten Reanalysedaten des ECMWF stärker von den Messdaten ab, als die besten 50% der mesoskalige Modelle in Modellevaluierungsstudien (Schlünzen et al., 2016). Eine mögliche Ursache für die großen Temperaturabweichungen kann in den Bodentemperaturen selbst liegen. Diese wurden aus den Meeresoberflächendaten für alle Gitterpunkte durch Horizontalinterpolation mit einer exponentiellen Wichtungsfunktion ermittelt (Bungert, 2008). Die großen Entfernungen einiger Landgitterpunkte zu den Ozeangitterpunkten und die Tatsache, dass es sich um Monatsmittelwerte handelte, mag nicht zu sinnvollen Interpolationsergebnissen geführt haben. Außerdem wurde durch das Hadley Centre erst 2016 auf Probleme mit dem Datensatz der Meeresoberflächendaten hingewiesen, die auch das Europamodellgebiet betreffen.

Auch die simulierte Chemie wurde mit kontinuierlichen Messungen von NO_2 , NO , O_3 und SO_2 des LUQS Messnetzes des LANUV verglichen. Für den Vergleich mit allen vier Stoffen wurden die Modellergebnisse des innersten Modellnestes (NRW) in der 1 km Gitterauflösung und Verwendung der komplexen Wolkeneffektparametrisierung genutzt. Ozon wurde an bewölkten Tagen zu hoch und an wolkenfreien Tagen zu niedrig vorhergesagt. NO_2 , NO und SO_2 wurden alle, bis auf NO für den ersten Simulationstag, zu hoch simuliert. Die erzielten Trefferquoten dieser Simulationen lagen im Mittel für die ganze Simulationsperiode für O_3 , NO_2 , NO , SO_2 bezogen auf das 10% Abweichungsziel vom Messwert bei 10%, 13%, 51% und 21%. Die Anzahl der Modellergebnisse die weniger als den Faktor 2 vom Messwerten abweichen liegen für O_3 bei 57 %, für NO_2 bei 62%, für NO bei 79% und für SO_2 bei 51%. Stickstoffmonoxid weist dieselben Bias- und RMSE-Werte auf wie Ozon. Dennoch hat NO eine viel höhere Trefferquote bezüglich des 10% Abweichungskriteriums als Ozon. Dieser Unterschied in den Trefferquoten ist wahrscheinlich auf das insgesamt höhere Mischungsverhältnis von NO (zu mindestens für einen Großteil der Messstationen) zurückzuführen, so dass die erlaubten 10%-Abweichung eine große absolute Mischungsverhältnisspanne [in ppb] ergeben. Auffällig ist die Unterschiedlichkeit der Ergebnisse für die statistischen Fehlermaße zwischen den einzelnen Simulationstagen, die den Einfluss der tagesabhängigen Meteorologie vor allem durch den mittleren Wind und die Entwicklung der atmosphärischen Grenzschicht sowie die wochentagabhängigen Emissionen zeigen.

Um die Änderung der Photolysefrequenzen durch den parametrisierten Wolkeneffekt in Relation zur Variabilität durch andere Eingangsgrößen der Photolysefrequenzberechnung abzuschätzen, wurden diese Eingangsgrößen variiert und ihr Einfluss auf drei ausgewählte Photolysefrequenzen untersucht. Die Photolysefrequenzen von Ozon (bezüglich der Reaktion R1b), Stickstoffdioxid (bezüglich R5) und Formaldehyd (bezüglich R16) sind unterschiedlich sensitiv auf Veränderungen in bestimmten Spektralabschnitten der solaren Strahlung, sodass sie auf die Variationen unterschiedlich reagieren. Die mit Abstand stärkste Veränderung (59-240%) in den Photolysefrequenzen erzeugt eine Veränderung der Bodenalbedo von Gras (geringe Albedo) zu Schnee (sehr hohe Albedo). Eine Veränderung des Ozonsäulengehaltes ist für die Photolysefrequenzen von Ozon und Formaldehyd (HCHO) von Bedeutung (26-77%), verändert hingegen die Photolysefrequenzen von Stickstoffdioxid (NO₂) kaum. Die Veränderung der Photolysefrequenzen bezüglich der Eingangsparameter für das STAR-Programm innerhalb des M-SYS (aerosoloptische Dicke, Temperatur, relative Luftfeuchte und Luftdruck) erzielen nur Veränderungen unterhalb 10%.

Der Einfluss der Modellauflösung auf das bodennahe Ozonmischungsverhältnis ist für die simulierten Tage verschieden. Bezüglich der zeitlichen Änderung des Gebietsmittelwertes konnte keine Regelmäßigkeit für den betrachteten Analysezeitraum gefunden werden. Es hängt vom Tag ab, welche Modellauflösung die höchsten Ozonwerte hat und wie die zeitliche Änderung relativ zueinander ausfällt. Die höchsten Maximalwerte für das ganze NRW-Modellgebiet finden sich in der 1 km Chemiesimulation. Die geographischen Positionen der Ozonmaxima unterscheiden sich zwischen den einzelnen Modellauflösungen stark, hingegen sind die Orte mit niedrigen Ozonmischungsverhältnissen annähernd gleich lokalisiert. Die Ursache ist die Titration von Ozon durch NO-Emissionen, die ortsbezogen sind. Die in jeder Modellauflösung sich ergebende starke lokale und tägliche Änderung der räumlichen Verteilung des bodennahen Ozons führt zusammen mit der starken Tagesabhängigkeit der statistischen Kenngrößen für die Validierung an den LUQS Messwerten, zu der Schlussfolgerung, dass der Einfluss durch die Meteorologie (Wind, Grenzschichtentwicklung, Temperaturschichtung, ...) wesentlich wichtiger ist als der Einfluss der Modellauflösung. Diese Aussage bestätigen Ergebnisse von Tie et al. (2010).

Der Effekt der Wolkenparametrisierung auf die Photolysefrequenzen ist beachtlich. Beide Parametrisierungen führen zu Reduktionen von bis zu 90% und zu Erhöhungen über 90%, in Abhängigkeit vom integralen Wolkenflüssigwasserweg. Solche Veränderungen wurden auch durch Messungen nachgewiesen (Kylling et al., 2005). Die komplexere Parametrisierung führt zu stärkeren Modifikationen in den Photolysefrequenzen als die einfache Parametrisierung, da ihr effektiver Bedeckungsgrad und ihr integraler Wolkenflüssigwasserweg größer ausfällt als derjenige der einfachen Parametrisierung. Die Ursache hierfür ist ein kombinierter Effekt aus einer Variableninitialisierung und der vertikalen Modellgitterstruktur, die dazu führt, dass kleine Wolkenflüssigwassergehalte (zu) große integrale Wolkenflüssigwasserwege ergeben. Die Reduktion der Photolysefrequenzen unterhalb der Wolken führt zu niedrigeren Ozonmischungsverhältnissen. Aufgrund der Nicht-Linearität der Ozonchemie, der Advektion und der vertikalen Vermischung können aber auch unterhalb von Wolken noch lokale Ozonmaxima auftreten. Bezogen auf die Gebietsmittel für das NRW-Modellgebiet werden Reduktionen in

den Tagesmaxima von bis zu 21% erreicht. Dies ist im Bereich der größten Veränderungen die durch eine andere Modellauflösung hervorgerufen wurden.

Um zu untersuchen, ob es eine Kombination aus Modellauflösung und Wolkeneffektparametrisierung gibt, die systematisch bessere Modellgüten liefert alle übrigen Kombinationen, wurden die Modellergebnisse aller gerechneten Modellparameterkombinationen mit den Messdaten für das bodennahe Ozon aus dem LUQS verglichen. Bis auf die mit 4 km aufgelösten Chemiesimulationen (ohne Wolkeneffekt und mit der einfachen Parametrisierung) zeigen alle Modellkombination für die mittlere Abweichung typische Modellgüten (± 10 ppb). Die Biaswerte sind aber für jede Modellkombination stark tagesabhängig und von gleicher Größenordnung wie die der zeitlichen Mittelwerte des Bias der Modellkombinationen untereinander. Bezüglich des absoluten Fehlers werden mit 23 bis 28 ppb nicht die typischen Modellgüten erreicht. Auch die Korrelation zu den Messwerten ist für alle Modellkombination gleich niedrig ($r = 0.26$ bis 0.45). Am höchsten ist sie noch für die 12 km Modellauflösung ohne Wolkeneffekt. Die Trefferquoten bezüglich des 10% Abweichungskriteriums unterscheiden sich im zeitlichen Mittel über die Analyseperiode kaum zwischen den Modellkombinationen ($H = 8 - 11\%$). Die tägliche Änderung des Korrelationskoeffizienten und der Trefferquoten sind ebenfalls ausgeprägter als die zeitlichen Mittel der Modellkombinationen untereinander. Insgesamt liefert die 12 km Modellauflösung leicht realitätsnähere Ergebnisse als die 1 km und 4 km Auflösung. Werden die Modellergebnisse an denen des Basislaufes validiert, so unterscheiden sich die beiden Wolkeneffektparametrisierungen in der 1 km Modellauflösung kaum (im zeitlichen Mittel: Bias = 1 ppb, RMSE = 2 ppb, $r = 0.99$, $H = 87\%$). Die 1 km Modellauflösung ohne Wolkeneffekt weicht schon etwas vom Ergebnis des Basislaufes ab (im zeitlichen Mittel: Bias = 3 ppb, RMSE = 5 ppb, $r = 0.95$, $H = 68\%$). Die Ergebnisse in der 4 km und 12 km weichen stärker ab (im zeitlichen Mittel, jeweils bester Wert: Bias = 0 ppb, RMSE = 65 ppb, $r = 0.65$, $H = 22\%$). Auch in diesem Vergleich tritt eine Tagesabhängigkeit in den statistischen Kenngrößen auf, hier besonders zwischen den Modellauflösungen.

Damit können die in der Einleitung zu dieser Arbeit gestellten Fragen folgendermaßen beantwortet werden:

- 1) Eine einfache Wolkeneffektparametrisierung reicht aus, um den Effekt auf die Photolysefrequenzen und auf das simulierte bodennahe Ozon zu beschreiben.
- 2) Die horizontale Gitterauflösung hat einen Einfluss auf das simulierte bodennahe Ozon. Dieser hängt wesentlich von der vorliegenden meteorologischen Situation und etwas von der Höhe der Emissionsrate ab. Bezogen auf Gebietsmittelwerte kann die Wolkeneffektparametrisierung ähnlich große Änderung in den Ozonmischungsverhältnissen verursachen wie Unterschiede in der Gitterweite von einem Faktor 12 (12 km vs. 1 km).

Bislang wurde der Wolkeneffekt auf die Photolysefrequenzen meist isoliert ohne Auswirkung auf das bodennahe Ozon untersucht (Hall et al., 2018, Ryu et al., 2017, Palancar et al., 2011; Thiel et al., 2008; Brasseur et al., 2002; Madronich et al., 1987). Oder Aspekte der Wolken auf die Ozonsimulation, wie z.B. die Lokalisierung der Bewölkung durch Nutzung von Satellitendaten, wurden nur für eine feste Modellauflösung untersucht (Ryu et al., 2018; Kim et al., 2015; Tang et al., 2015; Voulgarakis et al., 2009b). Dabei wurden oft Skalen untersucht

(global über kontinental mit minimal 12 km Auflösung), die größer sind als die hier für die Analyse verwendete NRW-Modellgebiet.

Um die Größe des Effektes in Perspektive zu anderen Aspekten der Ozonmodellierung zu setzen, wurde in dieser Arbeit bewusst eine aus mehreren Tagen bestehende Analyseperiode mit unterschiedlichen meteorologischen Entwicklungen untersucht. Außerdem wurde der Einfluss der Gitterauflösung auf die Simulation der Analyseperiode betrachtet und wie sich der Einfluss der Wolkeneffektparametrisierung in verschiedenen Modellauflösungen verhält. Dies führt zum Ergebnis, dass wichtiger als die Wahl der Wolkenparametrisierung und auch der Modellauflösung (zu mindestens bis zu dem hier realisierten Faktor 12), eine möglichst realitätsnahe Simulation der Meteorologie besonders bezüglich des mittleren Windes, Grenzschichtentwicklung und Bedeckungsgrad und Wolkenpositionen ist. Dieses deckt sich mit einer Befragung der Luftqualitätsmodellierungsgemeinde bezüglich der Wichtigkeit einzelner meteorologischer Aspekte für eine möglichst genaue Vorhersage (Schlünzen et al., 2016) und validierten Modellergebnissen von Tie et al. (2010).

Für die weitere Erforschung innerhalb des Modellsystems M-SYS wäre interessant zu klären, ob die Weiterentwicklung von METRAS bezüglich des Antreibens von Simulationen durch das Nudging-Verfahren und einer viel detaillierteren Beschreibung der Bodenparameter (Schlünzen et al., 2018) zusammen mit neueren Versionen der Reanalysedaten des ECMWF zu einer besseren Nachsimulation der Meteorologie führt und diese dann zu einer verbesserten Chemiesimulation. Die hier verwendeten Basisdaten für die Emissionen hatten eine horizontale Auflösung von 7 km. Auch diesbezüglich wird es mittlerweile bessere Datensätze geben. Es wäre zu klären, ob z.B. durch die Verwendung von Emissionsdaten in einer Auflösung von 1 km sich der Effekt der horizontalen Gitterauflösung stärker zeigt als in den in dieser Arbeit erzielten Ergebnissen.

7 Danksagungen

Ich möchte mich ganz herzlich bei meiner Promotionsbetreuerin Fr. Prof. Dr. Heinke Schlünzen für die inhaltliche, technische und moralische Unterstützung bedanken. Außerdem bin ich sehr beeindruckt von der großen Geduld, die sie während dieser Arbeit aufgebracht hat.

Dann gilt mein Dank Hr. Dr. Stephan Bakan für die inhaltliche Betreuung und die interessanten und aufschlussreichen Treffen.

Ein besonderer Dank gilt Volker Reinhardt für seine technische Hilfe rund um die IT-Aspekte der Arbeit und für seinen sehr angenehmen Umgang.

Und natürlich geht ebenso ein herzlicher Dank an Dr. David Grawe für seine technische und inhaltliche Unterstützung. Er hatte für Fragen immer eine offene Tür, und sehr oft auch eine helfende Antwort.

Bedanken möchte ich mich bei Dr. Ole Roß und Peter Kirschner für die Zuarbeit bezüglich der Emissionsdaten und Topographiedaten.

Auch sei allen MeMis (Mitglieder der Mesoskaligen Modellierungsgruppe) für die super nette Atmosphäre in der Arbeitsgruppe gedankt.

Für hilfreiche Auskünfte bei Alfred Trukenmüller, Dr. Sasha Madronich, Jürgen Friesel und Dr. Heike Hebbinghaus.

Auch gilt ein großer Dank Fr. Dr. Windler, Hr. Thiel und Fr. Richardsen

Dann möchte ich mich bei meinen Freunden Christian, Gero, Hans, Hayssam, Jakob, Jan, Patrick, Rasmus und Thomas bedanken. Die immer ein offenes Ohr hatten, Motivation gesendet haben und auch für die nötige Ablenkung gesorgt haben.

Zum Schluss kommt der wichtigste Dank:

Liebe Conny, Lieber Georg! Ohne Eure stetige Unterstützung wäre die Beendigung der Arbeit nicht möglich gewesen. Deshalb möchte ich diese Arbeit Euch widmen.

8 Anhänge

8.1 Berechnungsverfahren für die Photolysefrequenzen und den Effekt von Wolken auf die Photolyse in verschiedenen Chemie-Transport-Modellen.

Tabelle 37: Berechnungsverfahren für die Photolysefrequenzen und den Effekt von Wolken auf die Photolyse in verschiedenen Chemie-Transport Modellen. Soweit ermittelbar wird die jeweilige Modellversion angegeben. Es wird die jeweilige Modelldokumentation als Literaturquelle (linke Spalte) und die darin für das verwendete Verfahren aufgeführten Literaturquellen (rechte Spalte) angegeben. Die Beschreibung richtet sich in ihrem Detailgrad nach der Modelldokumentation. Sollten Literaturquellen in den primären Modelldokumentationen einen Zitierfehler aufweisen, so deutet ein nach der Angabe in der rechten Spalte auf eine Korrektur hin. Findet eine Vorabrechnung der Photolysefrequenzen in Abhängigkeit von ausgewählten Parametern für die Dimensionen von Nachschlagtabellen statt, so werden die verwendeten Parameter angegeben: θ Zenitwinkel, h Höhe, p Druck, sfc h Höhe der Erdoberfläche über NN, h_{wolke} Wolkenhöhe, O_3 Gesamtozonsäulengehalt, SO_2 Gesamtschwefeldioxidgehalt, NO_2 Gesamtstickstoffdioxidgehalt, a Bodenalbedo, τ_{aer} Aerosol optische Dicke (AOD), τ_{cl} Wolken optische Dicke (COD), $season$ Jahreszeit.

Chemie-Transport-Modell [Version] (Modelldokumentation)	Berechnungsverfahren für die Photolysefrequenzen
Air Quality in the Unified Model (AQUM) [OS24-26] (Savage et al., 2013) (Telford et al., 2013)	<p><u>Frühere Version:</u> für die Troposphäre Vorab-Berechnung Berechnung mit dem Zweistrom Verfahren von Hough (1988) für zeitlich konstante zonalgemittelte Wolkenbedingungen (Law et al., 1998): $J_{\text{wolke}} = J_{\text{wolkeig}}$ $(\theta(\Phi, \omega, \delta), p)$ und für die Stratosphäre: Nachschlagtabellenverfahren nach Lary und Pyle (1991) mit aktualisierten Absorptionsquerschnittsdaten (Morgenstern et al., 2009)</p> <p><u>aktuelle Version</u> Online-Berechnung mit Fast-JX (Wild et al., 2000; Bian and Prather, 2002; Neu et al., 2007) gekoppelt mit dem Flüssigwasser, Eisgehalt und Sulfataerosol des Modells. Dabei errechnet sich die gesamt-optische Dicke einer Schicht aus den optischen Dicken für Absorption- und Streuung durch Wasserwolken, Eiswolken, Sulfataerosolen, die Rayleighstreuung an Luftmolekülen und die Absorption durch Ozon und Sauerstoff. Die Berechnung wird bei 600nm durchgeführt und skaliert auf 18 Spektralintervalle zw. 177 und 850 nm. Für Wellenlängen kleiner 177 nm wird noch das Verfahren von Lary und Pyle (1991) genutzt. Details: Telford et al. (2013)</p>

<p>Air Quality in the Unified Model (AQU) [OS24-26]</p>	<p>Wolkeneinfluss: Der Wolkeneinfluss wird explizit durch die Berechnung der optischen Dicke von Wolken beachtet. Dabei wird zwischen Wasser- und Eiswolken unterschieden:</p> <p>Optische Dicke von Wasserwolken nach Slingo (1989) und (Edwards und Slingo, 1996)</p> $\tau_{\text{Wassewolke}} = \text{LWP} \{(-8.9 + 1670 \cdot r_{\text{eff,w}}^{-1}) \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}\}$ <p>LWP: Flüssigwasserweg</p> <p>$r_{\text{eff,w}}$: effektive Radius für Wolkentropfen in [m]</p> <p>$r_{\text{eff,w}}$: = 6 μm über Land und 12 μm über Wasser</p> <p>Optische Dicke von Eiswolken nach Edwards (2007)</p> $\tau_{\text{Eiswolke}} = \text{IWP} \{(-2.189 + 3.311 \cdot 10^{-3} d_{\text{eff,i}}^{-1} + 3.611 \cdot 10^{-12} d_{\text{eff,i}}^{-2}) \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}\}$ <p>IWP: Eiswasserweg</p> <p>$d_{\text{eff,i}}$: effektive Durchmesser für Eiskristalle [m]</p> <p>$d_{\text{eff,i}}$: = 100 μm</p> <p>Um die Strahlungsberechnung durchzuführen werden noch der Wolkenanteil der jeweiligen Schicht und Überlappungseigenschaften mehrerer Wolkenschichten gebraucht. Letztere folgt dem Ansatz von Briegleb (1992), bei dem die optische Dicke der jeweiligen Schicht mit dem Schichtwolkenanteil hoch 3/2 genommen wird.</p>
<p>A Unified Regional Air-quality Modelling System (AURAMS) [V1.3.2] (Kelly et al., 2012)</p>	<p>Vorab-Berechnung für den wolkenfreien Fall: $J_{\text{wolkenlos}} = J_{\text{wolkenlos}}(\theta, h)$ mit dem Strahlungsmodell von Dave (1972) unter Nutzung von Daten von Peterson (1976) und DeMore et al. (1987)</p> <p><input checked="" type="checkbox"/></p> <p>Wolkeneinfluss: keine Angaben</p>

<p>Comprehensive Air quality Model with extensions (CAMx) [5.20] (ENVIRON International Corporation, 2010)</p>	<p>Vorab-Berechnung für den wolkenfreien Fall: $J_{\text{wolkenlos}} = J_{\text{wolkenlos}}(\theta, h, O_3, a, \tau_{\text{aer}})$ mit dem Strahlungsmodell TUV (Madronich 1993, 2002)¹</p> <p>Wolkeneinfluss: RADM Ansatz (Chang et al., 1987) Dieses wird ausführlich in Abschnitt 2.2.3 erklärt</p>
<p>Comprehensive Air quality Model with extensions (CAMx) [6.50] (Ramboll Environment and Health, 2018)</p>	<p>Vorab-Berechnung für den wolkenfreien Fall: $J_{\text{wolkenlos}} = J_{\text{wolkenlos}}(\theta, h, O_3, a, \text{sfc } h)$ mit dem Strahlungsmodell TUV (NCAR, 2011)</p> <p>Wolkeneinfluss: Einfaches online TUV zur Berechnung d. Verhältnisses bewölkten / wolkenlos aktinischer Fluss als Korrekturfaktor (Emery et al., 2010)</p>
<p>CHIMERE [version 2013b] (Menut et al., 2013) (Bessagnet et al., 2004)</p>	<p>Vorab-Berechnung für den wolkenfreien Fall: $J_{\text{wolkenlos}} = J_{\text{wolkenlos}}(\theta, h)$ mit dem Strahlungsmodell TUV (Madronich, 1987; Madronich und Flocke, 1999)☑. Dabei wurden zeitlich konstante Profile von stratosphärischen und troposphärischen Ozon sowie Wasserdampf angenommen. Aerosole und variable Bodenalbedo wurden nicht berücksichtigt.</p> <p>Wolkeneinfluss: Korrekturfaktor als Funktion gesamten optischen Dicke der Wolke (nur die oberhalb der Modelobergrenze²):</p> $J_{\text{wolkig}} = J_{\text{wolkenlos}}(\theta, h) \exp(-0.11 \tau_c^{2/3})$
<p>CHIMERE [version 2017] (Mailler et al., 2017) (LMD & INERIS & LISA, 2017) (Mailler et al., 2016)</p>	<p>Online-Berechnung mit Fast-JX (v7.0b) (Wild et al., 2000; Bian und Prather, 2002) gekoppelt mit Eis- und Wasserwolken, Wasserdampf, Temperatur, Druck aus dem Meteorologie Modell und troposphärischen Ozon und Aerosolen aus dem Chemiemodell.</p> <p>Wolkeneinfluss: Die Behandlung von Eis und Wasserwolken erfolgt entsprechend den Vorgaben und Empfehlungen der Fast-JX Entwicklern (Wild et al., 2000; Bian und Prather, 2002): Der effektive Radius für Wolkentröpfchen von Wasserwolken in niedrigen Höhen (unter 810 hPa) mit 9.60 μm und mit 12.68 μm für hohe Wolken (über 610 hPa) angesetzt. Dazwischen wird li-</p>

<p>CHIMERE [version 2017]</p>	<p>near interpoliert. Für Eiskristalle wird nach Heymsfield (2003) ein effektiver Radius von $r_{\text{eff},i}$ [μm] = $164 \cdot \text{IWC}^{-0.23}$ genutzt, wobei IWC der Eisgehalt der Luft in g m^{-3} ist. Effekt der Wolken oberhalb des Modellobergrenze erfolgt durch einen Abschwächungsfaktor entsprechend der CHIMERE 2013b Version.</p>
<p>Community Multiscale Air Quality (CMAQ) [version 4.7] (Foley et al., 2010) (Byun und Schere, 2006) (Roselle et al., 1999)</p>	<p>Vorab-Berechnung für den wolkenfreien Fall: $(\theta(\Phi, \omega), h)$ mit dem Delta-Eddington Zwei-Strom Strahlungstransfermodell (Joseph et al., 1976; Toon et al., 1989). Feste Höhenprofile von O_3 und Aerosolen benutzt. Absorptionstreuerschnitte nicht Temperatur modifiziert.</p> <p>Wolkeneinfluss: RADM Ansatz (Chang et al., 1987) Input als Meteorologie-Lauf (Standardvers.), Input aus GEOD-Satellitendaten Produkten (Pour-Biazar et al., 2007) (Forschungsvers.)</p>
<p>Community Multiscale Air Quality (CMAQ) [version 5.1] (Appel et al., 2017) (CMASWIKI, 2016) (Hutzell et al., 2015) (Binkowski et al., 2007)</p>	<p>Online-Berechnung mit Delta-Eddington Zwei-Strom Strahlungstransfermodell (Toon et al., 1989; Zeng et al., 1996; Binkowski et al., 2007) und pseudosphärischer Approximation (Dahlback und Stamnes, 1991)</p> <p>für die 7 Wellenlängenintervalle aus Fast-J (Wild et al., 2000). Absorptionstreuerschnitte & Quantenausbeuten temperaturmodifiziert.</p> <p>gekoppelt mit Dichte der Luft, Wolkenkondensat, Aerosole und Spurengasen (O_3, NO_2) aus CMAQ. Für die Aerosole wird ein mit den internen Mischungsvolumina gewichtetes Mittelungsmodell verwendet (Binkowski et al., 2007). Neue Optionen um die Mie-Streuungstheorie zu lösen.³</p> <p>Wolkeneinfluss: Es werden Wolkengrößen des antreibenden Meteorologiemodells WRF benutzt. Wolken werden als inhomogene Schichten kondensierten Wassers (Wolkentröpfchen, Eiskristalle, Regentropfen, Schnee & Graupel) betrachtet. Dabei werden sowohl in WRF aufgelöste Wolken als auch in WRF subskalige Wolken betrachtet. Letztere werden aus dem Asymmetric</p>

<p>Community Multiscale Air Quality (CMAQ) [version 5.1]</p>	<p>Convective Model Version 2 (Pleim 2007a, 2007b) basierend auf den konvektiven Niederschlagsraten berechnet. Die 4 Kondensate haben folgende optische Eigenschaften (R: Radius, AS: Absorption und Streuung)</p> <p>Wolkentropfen: R abhängig von Temperatur, Landnutzungs-kategorie und Schneedeckung (Kiehl et al., 1996), AS: Hu und Stamnes (1993);</p> <p>Eiskristalle: R: temperaturabhängig (Kristjansson et al. 1999 und 2000), AS: Fu (1996)</p> <p>Regentropfen: R fest nach Chou und Suarez (1999); AS: Chou und Suarez (1999)</p> <p>Schnee & Graupel: R: Massenkonzentration soll von einer exponentiellen Größenverteilung abhängen (Ryan, 2000); AS: Rapid Radiative Transfer Model for GCMs (RRTMG) (Iacono et al., 2008, Morcrette et al., 2008, Clough et al., 2005).</p>
<p>Consortium for Small-scale Modeling (COSMO)-Aerosols and Reactive Trace gases (ART) Vogel et al. (2009)</p>	<p>Vorab-Berechnung für den wolkenfreien Fall: $J_{\text{wolkenlos}} = J_{\text{wolkenlos}}(\theta, h)$ mit Strahlungstransfermodell STAR (Ruggaber et al, 1994) und $F_{\text{wolkenlos}} = F_{\text{wolkenlos}}(\theta, h)$ mit dem Zwei-Strom-Schema GRAALS (Ritter and Geleyn, 1992; Bäumer et al., 2007). Standard Profil der Aerosol-Optischen-Dicke wird verwendet.</p> <p>Wolkeneinfluss:</p> <p>Online-Berechnung der Strahlungsflussdichten E_{dir} und E_{diff} mit GRAALS, daraus Berechnung des aktinischen Flusses für bewölkten Fall:</p> <p>$F_{\text{wolkgig}} = \mu_0^{-1} E_{\text{dir}} + 2 E_{\text{diff}}$. Skalierung der Photo-lysefrequenzen bei Bewölkung durch Verhältnis der aktinischen Flüsse zueinander:</p> $J_{\text{wolkgig}}(z) = \left(\frac{F_{\text{wolkgig}}(z)}{F_{\text{wolkenlos}}(z)} \right) J_{\text{wolkenlos}}(z)$

<p>Danish Eulerian Hemispheric Mode (DEHM) Christensen (2018) Brandt et al. (2012)</p>	<p>Vorab-Berechnung $J = J(\theta, h, O_3, a)$ und 3 Wolkentypen mit Zwei-Strom-Strahlungstransfermodell PHODIS (Kylling et al., 1995) Wolkeneinfluss: über den Parameter Wolkentyp⁴</p>
<p>European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP) Simpson et al. (2012a, 2012b) Kylling et al. (1995)</p>	<p>Vorab-Berechnung $J = J(\theta, h, O_3, a)$ und 2 Wolkentypen mit Zwei-Strom-Strahlungstransfermodell PHODIS (Kylling et al., 1995)☑ O₃-Säulengehalt von 2D-Modell (Stordal et al., 1985) skaliert mit Messungen von Dütsch (1974). Absorptionsquerschnitt und Quantenausbeute Daten (DeMore et al., 1997) Wolkeneinfluss: über den Parameter Wolkentyp Wolke 1: Wolkenbasis 1 km, Wolkendicke 1 km, Flüssigwassergehalt 0.3 g m⁻³, mittl. Tropfenradius 10 µm. Wolke 2: Wolkenbasis 1 km, Wolkendicke 3 km, Flüssigwassergehalt 0.7 g m⁻³, mittl. Tropfenradius 10 µm. Optischen Eigenschaften der Wolken nach Parametrisierung von Hu und Stamnes (1993) basierend auf Flüssigwassergehalt und mittl. Tropfenradius. Das Modell interpoliert zwischen den Werten für wolkenfrei, leichte Bewölkung (Typ1) und starker Bewölkung (Typ2)</p>
<p>Enviro-HIRLAM [v7.2] Baklanov et al. (2017)</p>	<p>Vorab-Berechnung für den wolkenfreien Fall: $J_{\text{wolkenlos}} = J_{\text{wolkenlos}}(\theta, h, O_3, SO_2, NO_2, a, \tau_{\text{aer}}, \tau_{\text{wolk}}, h_{\text{wolk}})$ mit dem Strahlungsmodell TUV (Madronich und Flocke, 1999) in der Version mit einer 8 strahligen pseudo-sphärischen diskreten Ordinate Methode (Stamnes et al., 1988). Wolkeneinfluss: RADM Ansatz (Chang et al., 1987) dabei wird die optische Dicke der Wolken nach der Random Overlap Methode von Feng et al. (2004) berechnet. oder⁵ Online-Berechnung mit Fast-J (Wild et al., 2000)</p>

<p>EUROpean Air Pollution Dispersion Inverse Model (EURAD-IM)</p> <p>Marecal et al. (2015)</p> <p>Meteo France (2015)</p>	<p>Online-Berechnung mit Fast TUV (FTUV) (Tie et al., 2003)</p> <p>Die subskalige vertikale Verteilung der Wolken wird durch das mixed random and overlap Schema mit berücksichtigt.</p>
<p>Flexible Air Quality Regional Model (FARM) [4.11]</p> <p>Calori et al. (2016)</p>	<p>Vorab-Berechnung nach empirischer Formel von Petersen (1976) um den Sonnenzenitwinkel korrigiert.</p> <p>oder</p> <p>Vorab-Berechnung für den wolkenfreien Fall: $J_{\text{wolkenlos}} = J_{\text{wolkenlos}}(\theta, h, O_3, a, \tau_{\text{aer}})$ mit dem Strahlungsmodell TUV (Madronich, 1987)☑</p> <p>Wolkeneinfluss:</p> <p>Wolkenfaktor nach (Kaiser und Hill, 1976)</p> <p>oder</p> <p>RADM Ansatz (Chang et al., 1987)</p>
<p>Global Environmental Multi-scale Modelling Air quality and Chemistry system (GEM-MACH)</p> <p>Campbell et al. (2015)</p> <p>Im et al. (2015)</p>	<p>Vorab-Berechnung für den wolkenfreien Fall: $J_{\text{wolkenlos}} = J_{\text{wolkenlos}}(\theta, h)$ mit dem Strahlungsmodell von Dave (1972) unter Nutzung von Daten von Peterson (1976) und DeMore et al. (1988)</p> <p>Wolkeneinfluss: keine Angaben</p>
<p>Goddard Earth Observing System global chemical transport model (GEOS-Chem)</p> <p>wiki.seas.harvard.edu (2017)</p> <p>Eastham et al. (2014)</p>	<p>Online-Berechnung mit FAST-JX v7.0 (Wild et al., 2000; Neu et al., 2007) wobei für Wolken eine von drei Überlappungsannahmen (linear cloud overlap, approximate random cloud overlap, maximum random overlap) ausgewählt werden kann. Die approximate random cloud overlap Einstellung ist die Standardeinstellung.</p> <p>Für sie gilt:</p> <p>$COD_{\text{Gitterbox}} = COD_{\text{inderWolke}} \cdot \text{Wolkenanteil}^{1.5}$</p>
<p>LOng Term Ozone Simulation - EUROpean Ozone Simulation (LOTOS-EUROS) [v2.0]</p> <p>Manders-Groot et al. (2016)</p> <p>Schaap et al. (2005)</p>	<p>Für den nicht bewölkten Fall: $J_{\text{wolkenlos}} = J_{\text{wolkenlos}}(\theta, A, B, C)$. Die Parameter A, B, C sind stoffabhängig. Sie wurden mit dem Roeth Flux Algorithmus ermittelt (Poppe et al., 1996), wobei A die Photolysefrequenzen für Fall $\theta = 0$ ist und C die Streuung der solaren Strahlung in der Erdatmosphäre berücksichtigt.</p>

<p>Long Term Ozone Simulation - European Ozone Simulation (LOTOS-EUROS) [v2.0]</p>	<p>Wolkeneinfluss: Abschwächung der $J_{\text{wolkenlos}}$ in Abhängigkeit von der Wolkenbedeckung nach CBM-IV und CB99.⁶</p>
<p>Multiscale Atmospheric Transport and Chemistry (MATCH)</p> <p>Andersson et al. (2015)</p> <p>Moldanova et al. (2002)</p> <p>Langner et al. (1998)</p>	<p>Vorab-Berechnung $J_{\text{wolkenlos}} = J_{\text{wolkenlos}}(\theta, h, a, \text{season})$ Zwei-Strom-Strahlungstransfermodell PHODIS (Kylling et al., 1995). Absorptionsquerschnitt und Quantenausbeute Daten (DeMore et al., 1997; Sanders et al. 2000; Atkinson et al., 1997)</p> <p>Wolkeneinfluss: Skalierung der $J_{\text{wolkenlos}}$ mit dem Verhältnis der Globalstrahlung bei Bedeckung und der Globalstrahlung im wolkenfreien Fall. Die Globalstrahlungswerte entstammen einer Messkampagne (Nielsen et al., 1981).</p>
<p>Mesoscale Chemistry Transport Model (MECTM)</p> <p>Schlünzen et al. (2012)</p> <p>Meyer (2006)</p> <p>Trukenmüller et al. (2004)</p> <p>Klein (2002)</p>	<p>Vorab-Berechnung für den wolkenfreien Fall: $J_{\text{wolkenlos}} = J_{\text{wolkenlos}}(\theta, h, \text{O}_3, a, \tau_{\text{aer}})$ mit dem Strahlungsmodell STAR (Ruggaber 1994, Ruggaber et al. 1994)</p> <p>Wolkeneinfluss: (wurde im Verlauf des Promotionsvorhabens hinzugefügt)</p> <p>RADM Ansatz (Chang et al., 1987)</p> <p>oder</p> <p>Berechnung der Strahlungsflussdichten E_{dir} und E_{diff} mit Strahlungsmodul von METRAS (Bakan 1994). Daraus Berechnung des aktinischen Flusses für bewölkten Fall: $F_{\text{wolkg}} = \mu_0^{-1} E_{\text{dir}} + 2 E_{\text{diff}}$. Skalierung der Photolysefrequenzen bei Bewölkung durch Verhältnis der aktinischen Flüsse zueinander:</p> $J_{\text{wolkg}}(z) = \left(\frac{F_{\text{wolkg}}(z)}{F_{\text{wolkenlos}}(z)} \right) J_{\text{wolkenlos}}(z)$
<p>Model Of atmospheric Chemistry At large (MOCAGE)</p> <p>Copernicus Atmosphere Monitoring Service (2016)</p> <p>Teyssedre et al. (2007)</p> <p>Dufour et al. (2005)</p>	<p>Vorab-Berechnung für den wolkenfreien Fall: $J_{\text{wolkenlos}} = J_{\text{wolkenlos}}(\theta, h, \text{O}_3, a, \tau_{\text{aer}})$ mit dem Strahlungsmodell TUV (Madronich 1987, Madronich und Flocke, 1999)</p> <p>Wolkeneinfluss: modifizierter RADM Ansatz nach (Brasseur et al., 1998; Chang et al., 1987)</p>

<p>MUiltiScale Chemistry Aerosol Transport (MUSCAT)</p> <p>Schrödner (2018)</p> <p>Wolke et al. (2004a)</p> <p>Sauders et al. (2003)</p> <p>MUiltiScale Chemistry Aerosol Transport (MUSCAT)</p>	<p>Für den nicht bewölkten Fall: $J_{\text{wolkenlos}} = J_{\text{wolkenlos}}(\theta, l, m, n)$. Die Parameter l, m, n sind stoffabhängig. Sie wurden mit dem zweistrahligem isotropischen Streumodell von Hough (1988) für den wolkenfreien Fall und eine Höhe von 0.5 km ermittelt. (Jenkin et al., 1997)</p> <p>Wolkeneinfluss: Abschwächung der $J_{\text{wolkenlos}}$ in Abhängigkeit von der Wolkenbedeckung durch einen Abschattungsfaktor der zwischen 0.6 und 1.0 liegt (Schrödner, 2018)</p>
<p>Nonhydrostatic Multiscale Model on the B-grid (NMMB)- Barcelona Supercomputing Center (BSC)-CTM bzw. Multiscale Online Nonhydrostatic Atmosphere Chemistry model (NMMB-MONARCH)</p> <p>Badia et al. (2017)</p> <p>Badia and Jorba (2015)</p> <p>Jorba et al. (2012)</p>	<p>Online-Berechnung mit Fast-J (Wild et al., 2000). Die Werte für Quantenausbeute und Absorptionsquerschnitt wurden aktualisiert (Atkinson et al., 2004; Sander et al., 2006).</p> <p>Effekte durch Aerosole werden nicht betrachtet.</p> <p>Wolkeneinfluss: Explizite Berechnung der optischen Dicke von in NMMB aufgelösten Wolken über den Bewölkungsanteil und die relative Feuchte (Fast et al., 2006).</p>
<p>Polyphemus [1.10]</p> <p>de Biasiet al. (2018)</p> <p>Real and Sartelet (2011)</p>	<p><u>früher:</u></p> <p>Vorab-Berechnung für den wolkenfreien Fall: $J_{\text{wolkenlos}} = J_{\text{wolkenlos}}(\theta(\Phi, \omega), h)$ mit dem Delta-Edington Zwei-Strom Strahlungstransfermodell (Roselle et al., 1999; Joseph et al 1976). Feste Höhenprofile von O_3 und Aerosolen benutzt.</p> <p>Wolkeneinfluss:</p> <p>RADM Ansatz (Chang et al., 1987)</p> <p>Wobei die optische Dicke der Wolke durch die empirische Formel von Stephens (1978) berechnet wird.</p> <p><u>aktuell:</u></p> <p>Online Berechnung mit Fast-JX (Wild et al., 2000, Voulgarakis et al., 2009).</p> <p>Wolkeneinfluss: explizite Berücksichtigung der Wolken bei der online Berechnung der Photolysefrequenzen. Nach Rockel et al. (1991) und Pozzoli et al. (2008) lässt sich die optische Dicke von Wasserwolken berechnen nach</p>

<p>Polyphemus [1.10]</p>	$\tau_{\text{Wassewolke}} = 1.5 \text{ LWP } r_{\text{eff,w}}^{-0.9}$ $\tau_{\text{Eiswolke}} = 1.9 \text{ IWP } r_{\text{eff,i}}^{-1.1}$ <p>LWP: Flüssigwasserweg, $r_{\text{eff,w}}$: effektive Radius für Wolkentropfen mit $r_{\text{eff,w}} := 10 \mu\text{m}$</p> <p>IWP: Eiswasserweg, $r_{\text{eff,i}}$: effektive Radius für Eiskristalle mit $r_{\text{eff,i}} := 60 \mu\text{m}$</p> <p>Dazu werden die bereits in Fast-JX implementierten wellenlängenabhängigen optischen Eigenschaften (Einfachstreuabedo, Extinktionskoeffizient und Phasenfunktion) für Wolkentropfen und Eiskristalle benutzt.</p> <p>Um die Strahlungsberechnung durchzuführen werden noch der Wolkenanteil der jeweiligen Schicht und Überlappungseigenschaften mehrere Wolkenschichten gebraucht. Letztere folgt dem Ansatz von Briegleb (1992), bei dem die optische Dicke der jeweiligen Schicht mit dem Schichtwolkenanteil hoch 3/2 genommen wird.</p>
<p>Cambridge p-TOMCAT CTM (TOMCAT = Toulouse Off-line Model of Chemistry And Transport) (Voulgarakis et al., 2009)</p>	<p><u>Früher:</u></p> <p>Vorab-Berechnung für den bewölkten Fall mit dem Cambridge 2D Modell (Law and Pyle, 1993). Dabei wird die Zweistrom Methode von Hough (1988) angewendet. $J_{\text{wolkelig}} = J_{\text{wolkelig}}(\theta(\Phi, \omega), h, \text{Bewölkung})$</p> <p>Wolkeneinfluss: Mehrfachstreuung durch Wolken wird mit berücksichtigt basierend auf zonal und jahreszeitlichen Mittelwerten.</p> <p><u>aktuell:</u></p> <p>Online Berechnung mit Fast-JX (Wild et al., 2000, Neu et al., 2007).</p> <p>Wolkeneinfluss: explizite Berücksichtigung der Wolken bei der online Berechnung der Photolysefrequenzen. Die optische Dicke der Wolken wurden nach der Methode von Slingo und Schrecker (1982) in der erweiterten Form von Del Genio et al. (1996) berechnet.</p> $\tau_{\text{Wolke}} = (3/2) \text{ WC } r_{\text{eff}}^{-1} dz$

<p>Cambridge p-TOMCAT CTM</p>	<p>WC ist der Wassergehalt in $[g\ m^{-3}]$, $r_{eff,w}$ effektive Radius von Wassertropfen $[\mu m]$, dz vertikale Schichtdicke der Wolke $[m]$. Für Wasserwolken sei der effektive Radius unabhängig vom Wassergehalt und eine lineare Funktion mit der Höhe ($10\ \mu m$ am Boden und $45\ \mu m$ at der Obergrenze der Atmosphäre). Eiswolken haben einen festgesetzten effektiven Radius von $40\ \mu m$.</p> <p>Sind mehrere Wolkenschichten vorhanden, dann muss die Art der Überlappung angegeben werden. Die einfachste Methode ist die sogenannte LIN Methode, bei der angenommen wird, Die Wolke bedecke die ganze horizontale Gitterzelle. Die gesamte optische Dicke ergibt sich aus linearer Mittelung von klaren und bewölkten Anteilen. Die zweite Möglichkeit ist die RAN Methode bei der die Wolken in übereinanderliegenden Schichten unabhängig sind und sich zufällig überlappen. Nach Briegleb (1992) und Feng et al. (2004) kann man diesem Fall durch folgende Näherung approximieren:</p> $\tau_{wolke}' = \tau_{wolke} f^{3/2}$ <p>τ_{wolke} optische Dicke ohne Überlappung und τ_{wolke}' optische Dicke mit Überlappung, f Wolkenanteil. Wegen der speziellen Ausgabe des Wassergehaltes in p-TOMCAT ergibt sich hier $f^{1/2}$.</p>
<p>System for Integrated modelLing of Atmospheric coMposition (SILAM)</p> <p>Kouznetsov (2018)</p> <p>Sofiev (2018)</p> <p>Sofiev and Vira (2009)</p> <p>Sofiev (2000)</p>	<p>Vorab-Berechnung für den wolkenfreien Fall: $J_{wolkenlos} = J_{wolkenlos}(\theta(\Phi, \text{Monat}), p, O_3, a)$ mit dem Strahlungstransfermodell PHODIS. Dabei werden Mehrfachstreuung, Absorption durch O_2 und O_3 und der Einfluss der Albedo der Erdoberfläche beachtet. (Kouznetsov, 2018; Damaski et al., 2007).</p> <p>Wolkeneinfluss: Es wird angenommen das die solare Einstrahlung proportional zur Wolkendichte abnimmt.</p>

<p>The Weather Research and Forecasting model CHEMistry (WRF-CHEM) [Version 3.9.1.1]</p> <p>Grell et al. (2018) Madronich and Hodzic (2017)</p> <p>Grell et al. (2005)</p>	<p>Es gibt 3 verschiedene Berechnungsansätze zur Auswahl:</p> <p>Onlineberechnung mit TUV (Madronich, 1987) [zwei Version]</p> <p>Onlineberechnung mit Fast-JX (Wild et al. 2000, Neu et al., 2007)</p> <p>Onlineberechnung mit Fast TUV (FTUV) (Tie et al., 2003)</p> <p>Die Onlineberechnung beachtet die Abhängigkeit von Absorptionsstreuquerschnitt und Quantenausbeute von der Temperatur und Luftfeuchte.</p> <p>Wolkeneinfluss:</p> <p>Die explizite Berechnung des Wolkeneinflusses auf die Photolyse für jeden Berechnungsansatz separat. Die optische Dicke der Wolke ist eine Funktion des Flüssigwasserweges (LWP) bzw. des Eiswasserweges (IWP) und effektiven Radien für Wolkentropfen bzw. Eiskristalle Slingo (1989). Für die Onlineberechnung mit TUV wird der effektive Radius der Wolkentropfen nach Jones et al. (1994) gewählt.</p> <p>Der SSA-Wert = 0.9999 und f_{assym}-Wert = 0.85 werden fest vorgegeben. Für Wolken, die nicht die ganze horizontale Gitterzelle ausfüllen, gibt es verschiedene Überlappungsansätze:</p> <p>Skalierung mit dem Wolkenanteil für Fast-JX</p> <p>Max Random Overlap für FTUV</p> <p>Vereinfacht: $\text{COD}_{\text{subgrid}} = \text{COD} * \text{Schichtwolkenanteil hoch } 3/2$.</p>
--	---

Abkürzungen: TUV Tropospheric Ultraviolet and Visible (model), FTUV fast TUV (model), RADM Regional Acid Deposition Model, WRF Weather Research and Forecast (model), STAR System for Transfer of Atmospheric Radiation, GRAALS General Radiative Algorithm Adapted to Linear-type Solutions, METRAS Mesoskaliges TRANsport und Strömungsmodell.

Anmerkungen: ¹ Da es keine offizielle Modeldokumentation gibt, werden verschiedene Literaturquellen für das TUV Modell zitiert, nicht alle enthalten tatsächlich Angaben über das Modell. Laut Entwickler (Madronich, 2010, 2018) finden sich die meisten Angaben im Quellcode des Modells selbst. ² CHIMERE war ursprünglich ein CTM für die atmosphärische Grenzschicht. Somit waren bis auf Nebel alle Wolken über der oberen Modellgrenze. ³ weitere Details zur Behandlung der Wolken in der online TUV Version sind bislang nicht veröffentlicht.

⁴ zu dem Parameter Wolkentyp wurde keine weiteren Angaben gemacht, Literatursuche und persönliche Anfrage blieben ergebnislos. Es ist möglich, dass die Wolkentypenteilung aus EMEP Modell benutzt wird (vgl. Brandt et al., 2012). ⁵ Der Artikel gibt beide Möglichkeiten an ohne eine Differenzierung vorzunehmen, wann die Nachschlagtabellenversion genutzt wird und wann die online Version mit Fast-J. ⁶ Genauere Informationen oder weitere Literatur zum Abschwächungsfaktor wurden in Manders-Groot et al. (2016) nicht gegeben. In Schaap et al. (2005) findet sich eine Tabelle (Bedeckungsgrad, Abschwächungsfaktor) allerdings auch ohne Quellenangabe.

8.2 Chemischen Stoffe des Chemiemechanismus in MECTM

Lf d. Nr.	Sym-bol	Summenformel	Name (Deutsch)	Name (Englisch) <i>Name IUPAC</i>
1	NO ₂	NO ₂	Stickstoffdioxid	Nitrogen dioxide <i>Nitrogen dioxide</i>
2	NO	NO	Stickstoffmonoxid	Nitric oxide <i>Nitrogen monoxide</i>
3	O ₃	O ₃	Ozon	Ozone
4	HONO	HONO ₂	Salpetrige Säure	Nitrous acid
5	HNO ₃	HNO ₃	Salpetersäure	Nitric acid
6	HNO ₄	HNO ₄	Peroxosalpetersäure	Peroxynitric acid
7	NO ₃	NO ₃	Stickstofftrioxid	Nitrogen trioxide
8	H ₂ O ₂	H ₂ O ₂	Wasserstoffperoxid	Hydrogen peroxide
9	HCHO	HCHO	Formaldehyd	Formaldehyde
10	CO	CO	Kohlenmonoxid	Carbon monoxide
11	ALD	C ₂ H ₄ O	Acetaldehyd	Acetaldehyde
12	OP1	CH ₃ OOH	Methylhydrogenperoxid	Methyl hydrogen peroxide
13	OP2	RO ₂ H	Organische Hydroperoxide	Organic hydro peroxides.
14	PAA	CH ₃ (CO)OOH	Peroxiacetylsäure	Peroxyacetic acid
15	KET	CH ₃ CO CH ₃ , u.a.	Ketone	Ketones
16	GLY	OHC-CHO	Glyoxal	Glyoxal
17	MGLY	CH ₃ C(O)CHO CH ₃ C(O)CHO	Methylglyoxal	Methylglyoxal a.o. <i>Pyruvaldehyde</i>
18	DCB	R-(CHO) ₃	Ungesättigte Dicarbonyle	Unsaturated dicarbonyls
19	ONIT	R-ONO ₂	Andere organische Nitrate	Organic nitrate
20	N ₂ O ₅	N ₂ O ₅	Distickstoffpentoxid	Dinitrogen pentoxide
21	SO ₂	SO ₂	Schwefeldioxid	Sulfur dioxide
22	SULF	H ₂ SO ₄	Schwefelsäure	Sulfur dioxide
23	CH ₄	CH ₄	Methan	Methane
24	ETH	C ₂ H ₆	Ethan	Ethane
25	HC3	C ₃ H ₈ u.a.	C ₃ - C ₅ Alkane z.B. Propan	C ₃ - C ₅ Alkenes <i>e.g. Propane</i>
26	HC5	C ₇ H ₁₆ u.a.	C ₆ - C ₈ Alkane	C ₆ -C ₈ Alkenes <i>e.g. Heptane</i>
27	HC8	C _n H _{2n+2} u.a.	Andere Alkene n ≥ 10	other Alkenes <i>e.g. Decane C₁₀H₂₂</i>
28	OL2	C ₂ H ₄	Ethen	Ethene
29	OLT	C _n H _{2n} u.a.	Alkene - terminale Doppel- bindung z.B. Propylen C ₃ H ₆	terminale Alkenes <i>e.g. Propene C₃H₆</i>
30	OLI	C _n H _{2n} u.a.	Alkene - interne Doppelbindung z.B. Buten C ₄ H ₈	Internal Alkenes <i>e.g. Buten C₄H₈</i>
31	TOL	C ₆ H ₅ CH ₃ u.a.	Toluol	Toluene and other

Lf d. Nr.	Sym-bol	Summenformel	Name (Deutsch)	Name (Englisch) <i>Name IUPAC</i>
32	CSL	HOC ₆ H ₄ CH ₃ u.a.	Kresol u.a.	Cresol and other
33	XYL	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	Xylol u.a.	Xylene and other
34	PAN	CH ₃ C(O)O ₂ NO ₂ u.a.	Peroxyacetylnitrat u.a. höhere PANs	Peroxyacetylnitrat a.o. higher natural PANs <i>Nitroethaneperoxoate</i>
35	ISO	C ₅ H ₈	Isopren	Isoprene <i>2-Methylbuta-1,3-diene</i>
36	TPAN	CHOCH = CHC(O)O ₂ NO ₂	Nicht gesättigte PANs	Unsaturated PANs
37	ORA1	HCOOH	Ameisensäure	Formic acid
38	ORA2	CH ₃ COOH, u.a. <i>C₂H₄O₂</i>	Essigsäure	Acetic and higher acids <i>Acetic acid</i>
39	HO2	HO ₂	Hydroperoxiradikal	Hydroperoxy radical <i>Hydroperoxyl</i>
40	MO2	CH ₂ O ₂ s. Nr.37	Methylperoxiradikal	Methyl peroxide radical <i>Dio-xirane</i>
41	OLN	OLN NO ₃ -Alkene-Gemisch	Produkt aus NO ₃ ⁻ -Alkenen	NO ₃ -alkenen adduct radicals <i>Nitrate</i>
42	ACO	ACO ₃ CH ₃ -CO ₃	Peroxiacetylradikal Acetylperoxiradikal	Acetyl peroxy an higher satu- rated acyl peroxy radicals
43	TCO3	TCO ₃ H(CO)CH=CHCO ₃	Ungesättigte Acylperoxiradi- kale	Unsaturated acyl peroxy radi- cals
44	HO	HO	Hydroxylradikal	Hydroxyl radical <i>Holmium</i>
45	ETHP	ETHP <i>C₂H₅O₂</i>	Peroxiradikal von ETH	Peroxy radical formed from alkane, ETH <i>Ethyldioxidanyl</i>
46	HC3P	HC ₃ P	Peroxiradikal von HC ₃	Peroxy radical formed from alkane, HC ₃
47	HC5P	HC ₅ P	Peroxiradikal von HC ₅	Peroxy radical formed from alkane, HC ₅
48	HC8P	HC ₈ P	Peroxiradikal von HC ₈	Peroxy radical formed from alkane, HC ₈
49	OL2P	OL2P <i>HOC₂H₄O₂</i>	Peroxiradikal von OL2	Peroxy radical formed from alkene, OL2
50	OLTP	OLTP <i>HOC₃H₆O₂</i>	Peroxiradikal von OLT	Peroxy radical formed from alkene, OLT
51	OLIP	OLIP <i>HOC₄H₈O₂</i>	Peroxiradikal von OLI	Peroxy radical formed from alkene, OLIP
52	TOLP	TOLP <i>HOCH₃C₆H₅O₂</i>	Peroxiradikal von TOL	Peroxy radical formed from aromatic, TOL
53	XYLP	XYLP <i>HO(CH₃)₂C₆H₄O₂</i>	Peroxiradikal von XYL	Peroxy radical formed from aromatic, XYL
54	KETP	KETP <i>R-CO-R-O₂</i>	Peroxiradikal von KET	Peroxy radical formed from ketone, KET
55	XNO2	XNO ₂	Bildung weiterer anorgan- ischer Nitrate	Additional NO to NO ₂ conversions

Lf d. Nr.	Sym-bol	Summenformel	Name (Deutsch)	Name (Englisch) <i>Name IUPAC</i>
56	XO2	XO ₂	Bildung weiterer anorganisch. Wasserstoffperoxide	Additional HO to HO ₂ conversions
57	NH3	NH ₃	Ammoniak	Ammonia <i>Azan</i>
58	HCL	HCl	Salzsäure	Hydrochloric acid <i>Hydrogen chlorid</i>
59	H2SO	H ₂ SO ₄	Schwefelsäure	Sulfuric acid
60	NH4NO3	NH ₄ NO ₃	Ammoniumnitrat	Ammonium nitrate
61	NH4SO4	(NH ₄) ₂ SO ₄ <i>NH₄HSO₄</i>	Ammoniumsulfat Ammoniumhydrogensulfat	Ammonium sulfate Ammonium bisulfate
62	O3P	O(³ P)	atomarer Sauerstoff im elektr. Grundzustand	basic state atomic oxygen
63	O1D	O(¹ D)	atomarer Sauerstoff im elektr. anregt. Zustand	excited state atomic oxygen

8.3 Chemische Reaktionen des Chemiemechanismus in MECTM

Photolyse Reaktionen

1	$\text{NO}_2 + h\nu$	\rightarrow	$\text{O}^{(3)}\text{P} + \text{NO}$	
2	$\text{O}^3 + h\nu$	\rightarrow	$\text{O}^{(1)}\text{D} + \text{O}_2$	
3	$\text{O}_3 + h\nu$	\rightarrow	$\text{O}^{(3)}\text{P} + \text{O}_2$	
4	$\text{HONO} + h\nu$	\rightarrow	$\text{HO} + \text{NO}$	
5	$\text{HNO}_3 + h\nu$	\rightarrow	$\text{HO} + \text{HO}_2$	
6	$\text{HNO}_4 + h\nu$	\rightarrow	$\text{HO}_2 + \text{NO}_2$	
7	$\text{NO}_3 + h\nu$	\rightarrow	$\text{NO} + \text{O}_2$	
8	$\text{NO}_3 + h\nu$	\rightarrow	$\text{NO}_2 + \text{O}^{(3)}\text{P}$	
9	$\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu$	\rightarrow	$\text{HO} + \text{HO}$	2HO
10	$\text{HCHO} + h\nu$	\rightarrow	$\text{H}_2 + \text{CO}$	
11	$\text{HCHO} + h\nu$	\rightarrow	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 + \text{CO}$	2 HO ₂ + CO
12	$\text{ALD} + h\nu$	\rightarrow	$\text{MO}_2 + \text{HO}_2 + \text{CO}$	
13	$\text{OP1} + h\nu$	\rightarrow	$\text{HCHO} + \text{HO}_2 + \text{HO}$	
14	$\text{OP2} + h\nu$	\rightarrow	$\text{ALD} + \text{HO}_2 + \text{HO}$	
15	$\text{PAA} + h\nu$	\rightarrow	$\text{MO}_2 + \text{CO}_2 + \text{HO}$	
16	$\text{KET} + h\nu$	\rightarrow	$\text{ACO}_3 + \text{ETPH}$	
17	$\text{GLY} + h\nu$	\rightarrow	$0.13 \text{ HCHO} + 1.87 \text{ CO}$	
18	$\text{GLY} + h\nu$	\rightarrow	$0.45 \text{ HCHO} + 1.55 \text{ CO} + 0.80 \text{ HO}_2$	
19	$\text{MGLY} + h\nu$	\rightarrow	$\text{ACO}_3 + \text{HO}_2 + \text{CO}$	
20	$\text{DCB} + h\nu$	\rightarrow	$0.98 \text{ HO}_2 + 0.02 \text{ ACO}_3 + \text{TCO}_3 + 0,02 \text{ ACO}_3$	
21-22	$\text{ONIT} + h\nu$	\rightarrow	$0.20 \text{ ALD} + 0.80 \text{ KET} + \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	

Anorganische Reaktionen

23	$\text{O}^{(3)}\text{P} + \text{O}_2$	\rightarrow	O_3
24	$\text{O}^{(3)}\text{P} + \text{NO}_2$	\rightarrow	$\text{NO} + \text{O}_2$
25	$\text{O}^{(1)}\text{D} + \text{N}_2$	\rightarrow	$\text{O}^{(3)}\text{P} + \text{N}_2$
26	$\text{O}^{(1)}\text{D} + \text{O}_2$	\rightarrow	$\text{O}^{(3)}\text{P} + \text{O}_2$
27	$\text{O}^{(1)}\text{D} + \text{H}_2\text{O}$	\rightarrow	$\text{HO} + \text{HO}$
28	$\text{O}_3 + \text{NO}$	\rightarrow	$\text{NO}_2 + \text{O}_2$
29	$\text{O}_3 + \text{HO}$	\rightarrow	$\text{HO}_2 + \text{O}_2$
30	$\text{O}_3 + \text{HO}_2$	\rightarrow	$\text{HO} + 2.00 \text{ O}_2$
31	$\text{HO}_2 + \text{NO}$	\rightarrow	$\text{NO}_2 + \text{HO}$
32	$\text{HO}_2 + \text{NO}_2$	\rightarrow	HNO_4
33	HNO_4	\rightarrow	$\text{HO}_2 + \text{NO}_2 + \text{HO}_2$
34	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2$	\rightarrow	H_2O_2
35	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	\rightarrow	H_2O_2
36	$\text{HO}_2 + \text{HO}$	\rightarrow	$\text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

37	NO + NO	→	HONO
38	NO + NO + O ₂	→	NO ₂ + NO ₂
39	O ₃ + NO ₂	→	NO ₃
40	NO ₃ + NO	→	NO ₂ + NO ₂
41	NO ₃ + NO ₂	→	NO + NO ₂ + O ₂
42	NO ₃ + HO ₂	→	HNO ₃ + O ₂
43	NO ₃ + NO ₂	→	N ₂ O ₅
44	N ₂ O ₅	→	NO ₂ + NO ₃
45	N ₂ O ₅ + H ₂ O	→	2.00 HNO ₃
46	HO + NO ₂	→	HNO ₃
47	HO + HNO ₃	→	NO ₃ + H ₂ O
48	HO + HNO ₄	→	NO ₂ + H ₂ O
49	HO + HO ₂	→	H ₂ O + O ₂
50	HO + SO ₂	→	SULF + HO ₂
51	CO + HO	→	HO ₂ + CO ₂

HO + organische Verbindungen

52	CH ₄ + HO	→	MO ₂ + H ₂ O
53	ETH + HO	→	ETHP + H ₂ O
54-55	HC ₃ + HO	→	0.83 HC ₃ P + 0.17 HO ₂ + 0.009 HCHO + 0.075 ALD + 0,025 KET + H ₂ O
56	HC ₅ + HO	→	HC ₅ P + H ₂ O
57	HC ₈ + HO	→	HC ₈ P + 0.75 XO ₂ + H ₂ O
58	OL ₂ + HO	→	OL ₂ P
59	OL _T + HO	→	OL _T P
60	OL _I + HO	→	OL _I P
61	TOL + HO	→	0.75 TOLP + 0.25 CSL + 0.25 HO ₂
62	XYL + HO	→	0.83 XYLP + 0.17 CSL + 0.17 HO ₂
63-64	CSL + HO	→	0.10 HO ₂ + 0.90 XO ₂ + 0.90 TCO ₃ - 0.90 HO
65	HCHO + HO	→	HO ₂ + CO + H ₂ O
66	ALD + HO	→	ACO ₃ + H ₂ O
67	KET + HO	→	KETP + H ₂ O
68	GLY + HO	→	HO ₂ + 2.00 CO + H ₂ O
69	MGLY + HO	→	ACO ₃ + CO + H ₂ O
70	DCB + HO	→	TCO ₃ + H ₂ O
71	OP ₁ + HO	→	0.50 MO ₂ + 0.50 HCHO + 0.50 HO
72	OP ₂ + HO	→	0.50 HC ₃ P + 0.50 ALD + 0.50 HO
73	PAA + HO	→	ACO ₃ + H ₂ O
74	PAN + HO	→	HCHO + NO ₃ + XO ₂

75	ONIT + HO	→	HC ₃ P + NO ₂
76	ISO + HO	→	OLTP

Peroxyacylnitratbildung und -zersetzung (abbau)

77	ACO ₃ + NO ₂	→	PAN
78	PAN	→	ACO ₃ + NO ₂
79	TCO ₃ + NO ₂	→	TPAN
80	TPAN	→	TCO ₃ + NO ₂

NO + organische Peroxyradikale

81	MO ₂ + NO	→	HCHO + H ₂ O + NO ₂
82-83	HC ₃ P + NO	→	0.75 ALD + 0.25 KET + 0.09 HCHO + 0.036 ONIT + 0.964 NO ₂ + 0.964 HO ₂
84-85	HC ₅ P + NO	→	0.38 ALD + 0.69 KET + 0.08 ONIT + 0.964 NO ₂ + 0.92 HO ₂
86-87	HC ₈ P + NO	→	0.35 ALD + 1.06 KET + 0.04 HCHO + 0.24 ONIT + 0.76 NO ₂ + 0.76 HO ₂
88-89	OL ₂ P + NO	→	1.6 HCHO + HO ₂ + NO ₂ + 0.2 ALD
90-91	OLTP + NO	→	ALD + HCHO + HO ₂ + NO ₂
92-93	OLIP + NO	→	HO ₂ + 1.45 ALD + 0.28 HCHO + 0.10 KET + NO ₂
94	ACO ₃ + NO	→	MO ₂ + NO ₂
95-97	TCO ₃ + NO	→	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	→	NO ₂ + HO ₂ + 0.17 MGLY + 0.16 GLY + 0.70 DCB
100-101	XYLP + NO	→	NO ₂ + HO ₂ + 0.45 MGLY + 0.806 DCB
102	ETHP + NO	→	ALD + HO ₂ + NO ₂
103	KETP + NO	→	MGLY + NO ₂ + HO ₂
104	OLN + NO	→	HCHO + ALD + 2 NO ₂

NO₃ + organische Verbindungen

105	HCHO + NO ₃	→	HO ₂ + HNO ₃ + CO
106	ALD + NO ₃	→	ACO ₃ + HNO ₃
107	GLY + NO ₃	→	HNO ₃ + HO ₂ + 2 CO
108	MGLY + NO ₃	→	HNO ₃ + ACO ₃ + CO
109	DCB + NO ₃	→	HNO ₃ + TCO ₃
110	CSL + NO ₃	→	HNO ₃ + XNO ₂ + 0.5 CSL
111	OL ₂ + NO ₃	→	OLN
112	OLT + NO ₃	→	OLN

113	OLI + NO ₃	→	OLN
114	ISO + NO ₃	→	OLN

O₃ + organische Verbindungen

115 - 116	OL2 + O ₃	→	HCHO + 0.42 CO + 0.4 ORA1 + 0.12 HO ₂
117 - 119	OLT + O ₃	→	0.53 HCHO + 0.5 ALD + 0.33 CO + 0.20 ORA1 + 0.20 ORA2 + 0.23 HO + 0.22 MO ₂ + 0.10 HO + 0.06 CH ₄
120 - 123	OLI + O ₃	→	0.18-HCHO + 0.72ALD + 0.10 KET + 0.23 CO + 0.06 ORA1 + 0.29 ORA1 + 0.09 CH ₄ + 0.26 HO ₂ + 0.14 HO + 0.31 MO ₂
124 - 126	ISO + O ₃	→	0.53 HCHO + 0.50 ALD + 0.33 CO + 0.2 ORA1 + 0.20 ORA2 + 0.23 HO ₂ + 0.22 MO ₂ + 0.10 HO

HO₂ + organische Peroxyradikale

127	HO ₂ + MO ₂	→	OP1
128	HO ₂ + ETHP	→	OP2
129	HO ₂ + HC ₃ P	→	OP2
130	HO ₂ + HC ₅ P	→	OP2
131	HO ₂ + HC ₈ P	→	OP2
132	HO ₂ + OL2P	→	OP2
133	HO ₂ + OLTP	→	OP2
134	HO ₂ + OLIP	→	OP2
135	HO ₂ + KETP	→	OP2
136	HO ₂ + ACO ₃	→	PAA
137	HO ₂ + TOLP	→	OP2
138	HO ₂ + XYLP	→	OP2
139	HO ₂ + TCO ₃	→	OP2
140	HO ₂ + OLN	→	ONIT

Methylperoxyradikale + organische Peroxyradikale

141	MO ₂ + MO ₂	→	1.5 HCHO + HO ₂
142	MO ₂ + ETHP	→	0.75 HCHO + HO ₂ + 0.75 ALD
143-144	MO ₂ + HC ₃ P	→	0.84 HCHO + HO ₂ + 0.77 ALD + 0.26 KET
145-146	MO ₂ + HC ₅ P	→	0.77 HCHO + HO ₂ + 0.41 ALD + 0.75 KET
147-148	MO ₂ + HC ₈ P	→	0.80 HCHO + HO ₂ + 0.46 ALD + 1.39 KET
149	MO ₂ + OL ₂ P	→	1.55 HCHO + HO ₂ + 0.35 ALD

150	MO ₂ + OLTP	→	1.25 HCHO + HO ₂ + 0.75 ALD
151-152	MO ₂ + OLIP	→	0.89 HCHO + HO ₂ + 0.725 ALD + 0.55 KET
153	MO ₂ + KETP	→	0.75 HCHO + HO ₂ + 0.75 MGLY
154-155	MO ₂ + ACO ₃	→	HCHO + 0.5 HO ₂ + 0.5 MO ₂ + 0.5 ORA2
156-157	MO ₂ + TOLP	→	HCHO + 2.00 HO ₂ + 0.17 MGLY + 0.16 GLY + 0.70 DCB
158-159	MO ₂ + XYLP	→	HCHO + 2 HO ₂ + 0.45 MGLY + 0.806 DCB
160-162	MO ₂ + TCO ₃	→	0.50 HCHO + 0.5 ORA2 + 0.46 HO ₂ + 0.445 GLY + 0.055 MGLY + 0.025 ACO ₃ + 0.475 CO + XO ₂
163-164	MO ₂ + OLN	→	1.75 HCHO + 0.5 HO ₂ + ALD + NO ₂
Acetylradikale + organische Peroxyradikale			
165-166	ETHP + ACO ₃	→	ALD + 0.5 HO ₂ + 0.5 MO ₂ + 0.5 ORA2
167-168	HC ₃ P + ACO ₃	→	0.77 ALD + 0.26 KET + 0.5 HO ₂ + 0.5 MO ₂ + 0.5 ORA2
169-170	HC ₅ P + ACO ₃	→	0.41 ALD + 0.75 KET + 0.5 HO ₂ + 0.5 MO ₂ + 0.5 ORA2
171-172	HC ₈ P + ACO ₃	→	0.46 ALD + 1.39 KET + 0.5 HO ₂ + 0.5 MO ₂ + 0.5 ORA2
173-174	OL2P + ACO ₃	→	0.8 HCHO + 0.6 ALD + 0.5 HO ₂ + 0.5 MO ₂ + 0.5 ORA2
175-176	OLTP + ACO ₃	→	ALD + 0.5 HCHO + 0.5 HO ₂ + 0.5 MO ₂ + + 0.5 ORA2
177-178	OL2P + ACO ₃	→	0.725 ALD + KET + 0.14 HCHO + 0.5 HO ₂ + 0.5 MO ₂ + 0.5 ORA2
179-180	KETP + ACO ₃	→	MGLY + 0.5 HO ₂ + 0.5 MO ₂ + 0.5 ORA2
181	ACO ₃ + ACO ₃	→	2 MO ₂ + ACO ₃
182-183	ACO ₃ + TOLP	→	MO ₂ + 0.17 MGLY + 0.16 GLY + 0.7 DCB + HO ₂
184-185	ACO ₃ + XYLP	→	MO ₂ + 0.45 MGLY + 0.806 DCB + HO ₂
186-188	ACO ₃ + TCO ₃	→	MO ₂ + 0.92 HO ₂ + 0.89 GLY + 0.11 MGLY + 0.05 ACO ₃ + 0.95 CO + 2 XO ₂
189-190	ACO ₃ + OLN	→	HCHO + ALD + 0.5 ORA2 + NO ₂ + 0.5 MO ₂
191	OLN + OLN	→	2 HCHO + 2 ALD + 2 NO ₂ + OLN

Operator Reaktionen

192	$XO_2 + HO_2$	→	OP2
193	$XO_2 + MO_2$	→	HCHO + HO ₂
194	$XO_2 + ACO_2$	→	MO ₂
195	$XO_2 + XO_2$	→	2 XO ₂
196	$XO + NO$	→	NO ₂
197	$XNO_2 + NO_2$	→	ONIT
198	$XNO_2 + HO_2$	→	OP2
199	$XNO_2 + MO_2$	→	HCHO + HO ₂
200	$XNO_2 + ACO_2$	→	MO ₂
201	$XNO_2 + XNO_2$	→	

8.4 Anthropogen in Punkt- und Flächenquellen emittierte Stoffe

Stoff		Definition
SO ₂	+	Schwefeldioxid
NO ₂	#	Stickstoffdioxid
NO	#	Stickstoffmonoxid
CO	+	Kohlenmonoxid
ALD	+	Acetaldehyd
HCHO	+	Formaldehyd
ORA2	+	Essigsäure
HC3	+	C ₃ – C ₅ Alkane, z.B. Propan
HC5	+	C ₆ – C ₈ Alkane
HC8	+	andere Alkane
ETH	+	Ethan
OL2	+	Ethen
OLT	+	Alkene – terminale Doppelbindung, z.B. Propylen
OLI	+	Alkene – interne Doppelbindung, z.B. Butan
TOL	+	Toluol
XYL	+	Xylol
KET	+	Ketone
CSL	+	Kresol
NH ₃	*	Ammoniak
CH ₄	*	Methan

+ Änderung des Stoffes für Emissionsszenarien mit SO₂, CO und NMVOC-Änderung

Änderung des Stoffes für Emissionsszenarien mit NO_x-Änderung

• keine Änderung in den Emissionsszenarien

8.5 Photolytische Reaktionen in STAR

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

8.6 Landnutzungsklasseneinteilung und –Zuordnung von M-SYS Komponenten

Tabelle 38: METRAS / MECTM-Landnutzungsklassen

Landnutzungsklassen	Name
1	Wasser
2	Watt
3	Sand
4	Gemischte Landnutzung
5	Wiesen
6	Heide
7	Büsche
8	Mischwald
9	Nadelwald
10	Stadtgebiet

Tabelle 39: STAR- Landnutzungsklassen (nach Ruggaber, 1994)

Landnutzungsklassen	Name
1	Gras Sommer
2	Gras Frühling
3	Wald
4	Wasser
5	Sand
6	Schnee alt
7	Neuschnee

Tabelle 40: Landnutzungsklassen für biogene Emissionsfaktoren (nach McKeen et al., 1991)

Landnutzungsklasse	Name	Landnutzungsklasse	Name
1	Eichenwald	9	Kartoffeln
2	Mais	10	Hirse
3	Laubwald	11	Gerste
4	Nadelwald	12	Hafer
5	Reis, Erdnüsse	13	Weizen
6	Tabak	14	Soja
7	Gras	15	Wasser
8	Heu	-	-

Tabelle 41: Zuordnungsmatrix für Landnutzungsklassen aus METRAS / MECTM, STAR und biogenen Emissionsfaktoren

METRAS / MECTM		STAR		für biogene Emissionen	
Nutzungs-Klasse	Name	Nutzungs-Klasse	Name	Nutzungsklasse	Name
1	Wasser	4	(Wasser)	15	(Wasser)
2	Watt	4	(Wasser)	15	(Wasser)
3	Sand	5	(Sand)	15	(Wasser)
4	Gemischte Landnutzung	3	(Wald)	$4 \frac{1}{7} * (2 + 7 + 8 + 9 + 11 + 12 + 13)$	Mais, Gras, Heu, Kartoffeln, Gerste, Hafer, Weizen)
5	Wiesen	3	(Wald)	7	(Gras)
6	Heide	1	(Gras Sommer)	7	(Gras)
7	Büsche	1	(Gras Sommer)	3	Laubwald
8	Mischwald		3 (Wald)	$\frac{1}{2} * (3 + 4)$	(Laubwald, Nadelwald)
9	Nadelwald	3	(Wald)	4	(Nadelwald)
10	Stadtgebiet	3	(Wald)	15	(Wasser)

8.7 Statistische Kenngrößen für die Modellevaluierung

Zur Evaluierung der Modellergebnisse des Meteorologiemodells METRAS und des Chemie-Transport-Modells MECTM wurden die nachfolgenden statistischen Kenngrößen verwendet. Ein Modellwert sei P_i , der dazugehörigen Messwert O_i . Die Differenz $E_i = P_i - O_i$ ergibt den Modellfehler bezüglich dieses Wertepaares.

1) mittlere Abweichung (Bias)

$$Bias = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N E_i = \bar{P} - \bar{O}$$

2) Wurzel aus der mittleren Fehlerquadratsumme (RMSE):

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (P_i - O_i)^2} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N E_i^2} = \sqrt{BIAS^2 + STDE^2}$$

STDE bezeichnet die Standardabweichung vom Modellfehler.

3) Korrelationskoeffizient:

$$r = \left[\frac{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (O_i - \bar{O})(P_i - \bar{P})}{\sigma_O \sigma_P} \right]$$

4) Wiedergabefähigkeit der Varianz (SKVAR):

$$SKVAR = \frac{\sigma_P}{\sigma_O}$$

5) Trefferquote:

$$H = \sum_{i=1}^N n_i \quad \text{with } n_i = \begin{cases} 1 & \text{für } |E_i| \leq DA \\ 0 & \text{für } |E_i| > DA \end{cases}$$

DA gibt den für die jeweilige Modellgröße benutzten Schrankenwert an.

In den Berechnungsformeln wurden folgende weitere statistische Größen verwendet:

6) Mittelwert über das Ensemble des Modellwerte:

$$\bar{P} = \sum_{i=1}^N P_i$$

7) Mittelwert über das Ensemble der Messwerte:

$$\bar{O} = \sum_{i=1}^N O_i$$

8) Standardabweichung der Modellwerte vom Ensemblemittelwert:

$$\sigma_P = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (P_i - \bar{P})^2}$$

9) Standardabweichung der Messwerte vom Ensemblemittelwert:

$$\sigma_O = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (O_i - \bar{O})^2}$$

9 Literaturverzeichnis

Andersson C, Bergström R, Bennet C, Robertson L, Thomas M, Korhonen H, Lehtinen KEJ, Kokkola H. (2015): MATCH-SALSA – Multi-scale Atmospheric Transport and CHEMistry model coupled to the SALSA aerosol microphysics model – Part 1: Model description and evaluation. *Geosci. Model Dev.* 8(2): 171-189. doi:10.5194/gmd-8-171-2015

Appel KW, Napelenok SL, Foley KM, Pye HOT, Hogrefe C, Luecken DJ, Bash JO, Roselle SJ, Pleim JE, Foroutan H, Hutzell WT, Pouliot GA, Sarwar G, Fahey KM, Gantt B, Gilliam RC, Heath NK, Kang D, Mathur R, Schwede DB, Spero TL, Wong DC, Young JO. (2017): Description and evaluation of the Community Multiscale AirQuality (CMAQ) modeling system version 5.1. *Geosci. Model Dev.* 10(4): 1703 - 1732. doi:10.5194/gmd-10-1703-2017

Asai, T. (1965): A Numerical Study of the Air-Mass Transformation over the Japan Sea in Winter. *Journal of the Meteorological Society of Japan* 43(1): 1 - 15. doi.org/10.2151/jmsj1965.43.1_1

Atkinson R, Baulch DL, Cox RA, Hampson Jr RF, Kerr JA, Rossi MJ, Troe J. (1997): Evaluated Kinetic, Photochemical and Heterogeneous Data for Atmospheric Chemistry: Supplement V. IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 26(3): 521-1011. doi.org/10.1063/1.556011

Atkinson R, Baulch DL, Cox RA, Crowley JN, Hampson Jr RF, Hynes RG, Jenkin ME, Rossi MJ, Troe J. (2004): Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I – gas phase reactions of Ox, HOx, NOx and SOx species. *Atmos. Chem. and Phys.* 4(6): 1461–1738. doi.org/10.5194/acp-4-1461-2004

Atwater MA, Brown Jr. PS. (1974): Numerical Computation of the Latitudinal Variation of Solar Radiation for an Atmosphere of Varying Opacity. *Journal of Applied Meteorology,* 13(2): 289 - 297. doi.org/10.1175/1520-0450-13.2.289

Badia A, Jorba O. (2015): Gas-phase evaluation of the online NMMB/BSC-CTM model over Europe for 2010 in the framework of the AQMEII-Phase2 project: *Atmospheric Environment.* 115: 657-669. doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.05.055

Badia A, Jorba O, Apostolos Voulgarakis A, Dabdub D, García-Pando CP, Hilboll A, Gonçalves M, Janjic Z (2017): Description and evaluation of the Multiscale Online Nonhydrostatic Atmosphere Chemistry model (NMMB-MONARCH) version 1.0: gas-phase chemistry at global scale. *Geosci. Model Dev.* 10(2): 609–638. doi.org/10.5194/gmd-10-609-2017

Bakan S. (1994): *Eine einfache Strahlungsparametrisierung für ein mesoskaliges Modell.* Report, Max-Planck-Institut für Meteorologie, Hamburg, interner Bericht. 21 pp.

Baklanov A, Schlünzen KH, Suppan P, Baldasano J, Brunner D, Aksoyoglu S, Carmichael G, Douros J, Flemming J, Forkel R, Galmarini S, Gauss M, Grell G, Hirtl M, Joffre S, Jorba O, Kaas E, Kaasik M, Kallos G, Kong X, Korsholm U, Kurganskiy A, Kushta J, Lohmann U, Mahura A, Manders-Groot A, Maurizi A, Moussiopoulos N, Rao ST, Savage N, Seigneur C, Sokhi RS, Solazzo E, Solomos S, Sørensen B, Tsegas G, Vignati E, Vogel B, Zhang Y. (2014): Online coupled regional meteorology chemistry models in Europe: current status and prospects. *Atmos. Chem. Phys.* 14(1) 317–398. doi:10.5194/acp-14-317-2014

Baklanov A, Korsholm US, Nuterman R, Mahura A, Nielsen KP, Sass BH, Rasmussen A, Zakey A, Kaas E, Alexander Kurganskiy A, Sørensen B, González-Aparicio I. (2017): Enviro-HIRLAM online integrated meteorology–chemistry modelling system: strategy, methodology, developments and applications (v7.2). *Geosci. Model Dev.* 10(8): 2971–2999. doi.org/10.5194/gmd-10-2971-2017

Bass AM, Glasgow LC, Miller C, Jesson JP, Filkin DL. (1980): Temperature dependent absorption cross sections for formaldehyde (CH₂O): The effect of formaldehyde on stratospheric chlorine chemistry. *Planetary and Space Science* 28(7): 675 – 679. doi.org/10.1016/0032-0633(80)90112-9

Bäumer B, Lohmann U, Lesins G, Li J, and Croft B. (2007): Parameterizing the optical properties of carbonaceous aerosols in the Canadian Centre for Climate Modeling and Analysis Atmospheric General Circulation Model with impacts on global radiation and energy fluxes. *Journal of Geophysical Research / D* 112(D10) D10207: 1-11. doi:10.1029/2006JD007319

Benassi M, Garcia RDM, Karp AH, Siewert CE. (1984): A high-order spherical harmonics solution to the standard problem in radiative transfer. *The Astrophysical Journal* 280 (2): 853 – 864. doi: 10.1086/162059.

Bessagnet B, Hodzic A, Vautard R, Beekmann M, Cheinet S, Honore C, Liousse C, Rouil L. (2004): Aerosol modeling with CHIMERE—preliminary evaluation at the continental scale. *Atmospheric Environment* 38 (18): 2803–2817. doi:10.1016/j.atmosenv.2004.02.034

Bian H, Prather MJ. (2002): Fast-J2: Accurate Simulation of Stratospheric Photolysis in Global Chemical Models. *Journal of Atmospheric Chemistry* 41(3): 281–296. CORRECTED June 2008. doi.org/10.1023/A:1014980619462

Biasi de MA, Mallet V, Tran P, Korsakissok I, Garaud D, Debry E, Wu L, Tombette M, Winiarek V, Briant R, Kim Y, Zhu S, Couvidat F. (2018): *Polyphemus 1.10 User's Guide*. CEREAs, Joint laboratory Ecole des Ponts ParisTech/EDF R&D, Université Paris-Est, 77455 – Champs sur Marne, France. verfügbar: <https://gforge.inria.fr/docman/view.php/1173/14015/Polyphemus-1.10-Guide.pdf>. abgerufen 31.07.2018.

Binkowski FS, Arunachalam S, Adelman Z, Pinto JP. (2007): Examining Photolysis Rates with a Prototype Online Photolysis Module in CMAQ. *Journal of Applied Meteorology and Climatology* 46(8): 1252 - 1256. doi.org/10.1175/JAM2531.1

Boettcher M, Hoffmann P, Lenhart H-J, Schlünzen KH, Schoetter R. (2015): Influence of large offshore wind farms on North German climate. *Meteorologische Zeitschrift* 24(5): 465 - 480. doi-org/10.1127/metz/2015/0652

Bohn B, Corlett GK, Gillmann M, Sanghavi S, Stange G, Tensing E, Vrekoussis M, Bloss WJ, Clapp LJ, Kortner M, Dorn H-P, Monks PS, Platt U, Plass-Dülmer C, Michalopoulos N, Heard DE, Clemitshaw KC, Meixner FX, Prevot ASH, Schmitt R. (2008): Photolysis frequency measurement techniques: results of a comparison within the ACCENT project. *Atmos. Chem. Phys.* 8(17): 5373–5391. doi.org/10.5194/acp-8-5373-2008, 2008.

Bohren CF, Clothiaux EE. (2006): *Fundamentals of atmospheric radiation: an introduction with 400 problems*. Wiley-VCH-Verlag, Weinheim. 472 pp.

Bölke G, Witt C. (2018): Auswirkungen der Luftschadstoffbelastungen: Die Lunge als Portalorgan. *CME* 15(4): 9-17. doi: 10.1007/s11298-018-6423-9

Box MA, Box GP. (2016): *Physics of Radiation and Climate*. CRC Press, Boca Raton. 495 pp.

Brandt J, Silver JD, Frohn LM, Geels C, Gross A, Hansen AB, Hansen KM, Hedegaard GB, Skjøth CA, Villadsen H, Zare A, Christensen JH. (2012): An integrated model study for Europe and North America using the Danish Eulerian Hemispheric Model with focus on intercontinental transport of air pollution. *Atmospheric Environment* 53 (SI): 156 - 176. doi:10.1016/j.atmosenv.2012.01.011

Brasseur GP, Hauglustaine DA, Walters S, Rasch PJ, Müller J-F, Granier C, Tie XX. (1998): MOZART, a global chemical transport model for ozone and related chemical tracers: 1. Model description. *Journal of Geophysical Research / D* 103(D21): 28265-28289. doi.org/10.1029/98JD02397

Brasseur GP, Orlando JJ, Tyndall GS (Hrsg.). (1999): *Atmospheric Chemistry and Global Change*. Oxford University Press, New York. 654 pp.

Brasseur A-L, Ramaroson R, Delannoy A, Skamarock W, Barth M. (2002): Three-dimensional calculation of photolysis frequencies in the presence of clouds and impact on photochemistry. *Journal of Atmospheric Chemistry* 41(3): 211 – 237. doi: 10.1023/A:1014952630482

Brasseur GP, Jacob DJ. (2017): *Modelling of Atmospheric Chemistry*. Cambridge University Press, Cambridge. 606 pp. doi.org/10.1017/9781316544754

Briegleb BP. (1992): Delta-Eddington approximation for solar radiation in the NCAR community climate model. *Journal of Geophysical Research / D* 97(D7): 7603-7612. doi.org/10.1029/92JD00291

Buikov MV, Khvorost'yanov VI. (1977): The formation and evolution of radiation fog and stratus clouds in the atmospheric boundary layer. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Fiz. Atmos. Okeana (engl. ed.)* 13 (4): 251 - 260.

Bungert U. (2008): *Einfluss der Nestung auf die Ergebnisse meteorologischer Modelle*. Dissertation, Department Geowissenschaften, Universität Hamburg, Hamburg. 134 pp.

Burkholder JB, Sander SP, Abbatt JPD, Barker JR, Huie RE, Kolb CE, Kurylo MJ, Orkin VL, Wilmouth DM, Wine PH. (2015): *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies - Evaluation Number 18*. National Aeronautics and Space Administration, Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, Pasadena, California. JPL Publication 15-10. 1392 pp.

Buschbom J, Gimmerthal S, Kirschner P, Michalczyk IM, Sebbenn A, Schueler S, Schlünzen KH, Degen B. (2012): Spatial composition of pollen-mediated gene flow in sessile oak. *Forstarchiv* 83(1): 12-18. doi.org/10.4432/0300-4112-83-12

- Byun D, Schere KL. (2006):** Review of the Governing Equations, Computational Algorithms, and Other Components of the Models-3 Community Multiscale Air Quality (CMAQ) Modeling System. *Appl. Mech. Rev.* 59(2): 51-77. doi:10.1115/1.2128636
- Cacciani M, di Sarra A, Fiocco G, Amoruso A. (1989):** Absolute determination of the cross sections of ozone in the wavelength region 339–355 nm at temperatures 220–293 K. *Journal of Geophysical Research Atmospheres* 94(D6): 8485 – 8490. doi.org/10.1029/JD094iD06p08485
- Calbó J, Pagès D, González J-A. (2005):** Empirical studies of cloud effects on UV radiation: A review. *Reviews of Geophysics* 43(2): RG2002-1 – RG2002-28. https://doi.org/10.1029/2004RG000155
- Calori G, Silibello C, Marras GF. (2016):** *FARM (Flexible Air quality Regional Model) Model formulation and user's Manual Version 4.11*. ARIANET S.r.l., 20128 Milano. 112 pp. verfügbar: <http://www.afs.enea.it/adani/FARM.pdf&usg=AOvVaw3uSthJr-aUpWlFZmgXQCyn>. abgerufen 27.7.2018.
- Calvert JG, Orlando JJ, Stockwell WR, Wallington TJ. (2015):** *The mechanisms of reactions influencing atmospheric ozone*. Oxford University Press, Oxford. 590 pp.
- Campbell P, Zhang Y, Yahya K, Wang K, Hogrefe C, Pouliot G, Knote C, Hodzic A, San Jose R, Perez JL, Guerrero PJ, Baro R, Makar P. (2015):** A multi-model assessment for the 2006 and 2010 simulations under the Air Quality Model Evaluation International Initiative (AQMEII) phase 2 over North America: Part I. Indicators of the sensitivity of O₃ and PM_{2.5} formation regimes. *Atmospheric Environment* 115: 569 - 586. doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.12.026
- Carrillo-Torres ER, Hernández-Paniagua IY, Mendoza A. (2017):** Use of Combined Observational- and Model-Derived Photochemical Indicators to Assess the O₃-NO_x-VOC System Sensitivity in Urban Areas. *Atmosphere* 8 (2): 1-22. doi: 10.3390/atmos8020022
- Carter WPL. (2000):** *Documentation of the SAPRC-99 chemical mechanism for voc reactivity assessment. Volume 1 of 2 Documentation Text*. Air Pollution Research Center and College of Engineering, Center for Environmental Research and Technology, University of California, Riverside. 00-AP-RT17-001-FR. 213 pp.
- Carter WPL. (2010):** *Development of the SAPRC-07 chemical mechanism and updated ozone reactivity scales*. Center for Environmental Research and Technology, College of Engineering, University of California, Riverside. 381 pp.
- Carter WPL, Heo G. (2013):** Development of revised SAPRC aromatics mechanisms. *Atmospheric Environment*. 77, 404 – 414. doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.05.021
- Chabrilat S, Kockarts, G. (1997):** Simple parameterization of the absorption of the solar Lyman-alpha line. *Geophysical Research Letters* 24 (21): 2659 – 2662. doi.org/10.1029/97GL52690
- Chandrasekhar S. (1950):** *Radiative Transfer*. Clarendon Press, Oxford. 393 pp.

Chang JS, Brost RA, Isaksen ISA, Madronich S, Middleton P, Stockwell WR, Walcek CJ. (1987): A three-dimensional Eulerian acid deposition model: Physical concepts and formulation. *Journal of Geophysical Research Atmospheres* 92(D12): 14681-14700. doi.org/10.1029/JD092iD12p14681

Chou MD, Suarez MJ (1999): *A Solar Radiation Parameterization for Atmospheric Studies*. In: Suarez (Hrsg.) Technical Report Series on Global Modeling and Data Assimilation Vol.15 NASA/TM-1999-104606, Vol. 15 NASA Goddard Space Flight Center, Greenbelt. 38 pp. verfügbar: <https://ntrs.nasa.gov/search.jsp?R=19990060930>. abgerufen: 06.08.2018.

Christensen JH. (2018): Persönliche Kommunikation 03.07.2018

Claussen M. (1991): Estimation of arealy-averaged surface fluxes. *Boundary-Layer Meteorology* 54(4): 387 - 410. doi.org/10.1007/BF00118868

Clough SA, Shephard MW, Mlawer EJ, Delamere JS, Iacono MJ, Cady-Pereira K, Boukabara S, Brown PD. (2005): Atmospheric radiative transfer modeling: a summary of the AER codes. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 91(2): 233-244. doi.org/10.1016/j.jqsrt.2004.05.058

CMASWIKI (2016): CMAQv5.1 In-line Calculation of Photolysis Rates. verfügbar: https://airqualitymodeling.org/index.php/CMAQv5.1_Inline_Calculation_of_Photolysis_Rates. abgerufen: 29.07.2018.

Coakley JA, Chylek P. (1975): The Two-Stream Approximation in Radiative Transfer: Including the Angle of the Incident Radiation. *Journal of Atmospheric Sciences* 32(2). 409 – 418. doi.org/10.1175/1520-0469(1975)032<0409:TTSAIR>2.0.CO;2

Coates J. (2016): *Tropospheric Ozone Production Pathways with Detailed Chemical Mechanisms*. Dissertation. Fachbereich Geowissenschaften, Freie Universität Berlin, Berlin. 149 pp.

Cooper OR, Parrish DD, Ziemke J, Balashov NV, Cupeiro M, Galbally IE, Gilge S, Horowitz L, Jensen NR, Lamarque J-F, Naik V, Oltmans SJ, Schwab J, Shindell DT, Thompson AM, Thouret V, Wang Y, Zbinden RM. (2014): Global distribution and trends of tropospheric ozone: An observation-based review. *Elementa: Science of the Anthropocene* 2, 000029. 28 pp. doi: 10.12952/journal.elementa.000029

Cox R, Bauer BL, Smith T. (1998): A Mesoscale Model Intercomparison. *Bulletin of the American Meteorological Society* 79(2): 265 – 283. doi.org/10.1175/1520-0477(1998)079<0265:AMMI>2.0.CO;2

Cuvelier C, Thunis P, Karam D, Schaap M, Hendriks C, Kranenburg R, Fagerli H, Nyiri A, Simpson D, Wind P, Schulz M, Bessagnet B, Colette A, Terrenoire E, Rouil L, Stern R, Graff A, Baldasano JM, Pay MT. (2013): ScaleDep: Performance of European chemistry-transport models as function of horizontal spatial resolution. emep technical report 1/2013. Meteorological Synthesizing Centre West, Norway Meteorological Institute, Oslo, Norwegen. 62 pp.

d'Almeida GA, Koepke P, Shettle EP. (1991): *Atmospheric aerosols: global climatology and radiative characteristics*. Deepak, Hampton, VA. 561 pp.

- Dahlback A, Stamnes K. (1991):** A new spherical model for computing the radiation field available for photolysis and heating at twilight. *Planetary and Space Science* **39**(5): 671-683. doi.org/10.1016/0032-0633(91)90061-E
- Damski J, Thölix L, Backman L, Taalas P, Kulmala M. (2007):** FinROSE — middle atmospheric chemistry transport model. *Boreal Environment Research* **12**(5): 535-550. http://hdl.handle.net/10138/235502
- Dave JV. (1972):** *Development of programs for computing characteristics of ultraviolet radiation.* Final Report under Contract NAS 5-21680, NASA Report CR-139134, National Aeronautics and Space Administration, Goddard Space Flight Center, Greenbelt, Maryland, NTIS # N75-10746/6SL: 27 pp.
- Davies HC. (1976):** A lateral boundary formulation for multi-level prediction models. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society* **102**(432): 405 – 418. doi.org/10.1002/qj.49710243210
- Deardorff JW. (1978):** Efficient prediction of ground surface temperature and moisture, with inclusion of a layer of vegetation. *Journal of Geophysical Research Ocean* **83**(C4): 1889 – 1903. doi.org/10.1029/JC083iC04p01889
- de Jong B. (1973):** *Net radiation received by a horizontal surface at the earth.* Delft University Press / Nijgh-Wolters-Noordhoff University Publishers, Rotterdam. 51 pp + Anhänge.
- DeMore WB, Sander SP, Golden DM, Hampson RF, Kurylo MJ, Howard CJ, Ravishankara AR, Kolb CE, Molina MJ. (1997):** *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling, Evaluation Number 12.* Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology Pasadena, CA. JPL Publication 97-4. 269 pp. verfügbar: http://jpldataeval.jpl.nasa.gov.
- Di Q, Wang Y, Zanobetti A, Wang Y, Koutrakis P, Choirat C, Dominici F, Schwartz JD. (2017):** Air Pollution and Mortality in the Medicare Population. *N Engl J Med.*, **376**(26): 2513 - 2522. doi: 10.1056/NEJMoa1702747
- Doms G, Herbert F. (1985):** *Fluid- und Mikrodynamik in numerischen Modellen konvektiver Wolken.* Berichte des Institutes für Meteorologie und Geophysik der Universität Frankfurt Nr.62. Institut für Meteorologie und Geophysik, Universität Frankfurt, Frankfurt a. Main. 378 pp.
- Dufour A, Amodei M, Ancellet G, Peuch V-H. (2005):** Observed and modelled “chemical weather” during ESCOMPTE. *Atmospheric Research* **74**(1–4): 161-189. doi.org/10.1016/j.atmosres.2004.04.013
- Dütsch HU. (1974):** The Ozone Distribution in the Atmosphere. *Can. J. Chem.* **52**(8): 1491 - 1504. doi.org/10.1139/v74-220
- Dyer, A.J. (1974):** A review of flux-profile relationships. *Boundary-Layer Meteorology*, **7**(3): 363 - 372. doi.org/10.1007/BF00240838

Eastham SD, Weisenstein DK, Barretta SRH. (2014): Development and evaluation of the unified tropospheric–stratospheric chemistry extension (UCX) for the global chemistry-transport model GEOS-Chem. *Atmospheric Environment*. 80: 52-63.
doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.02.001

Edwards JM, Slingo A. (1996): Studies with a flexible new radiation code. I: Choosing a configuration for a large-scale model. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society* 122(531): 689-719. doi.org/10.1002/qj.49712253107

Edwards PM, Brown SS, Roberts JM, Ahmadov R, Banta RM, deGouw JA, Dubé WP, Field RA, Flynn JH, Gilman JB, Graus M, Helmig D, Koss A, Langford AO, Lefer BL, Lerner BM, Li R, Li S-M, McKeen SA, Murphy SM, Parrish DD, Senff CJ, Soltis J, Stutz J, Sweeney C, Thompson CR, Trainer MK, Tsai C, Veres PR, Washenfelder RA, Warneke C, Wild RJ, Young CJ, Yuan B, Zamora R. (2014): High winter ozone pollution from carbonyl photolysis in an oil and gas basin, *Nature*, 514, 351–354.
doi.org/10.1038/nature13767

Elsasser WM. (1942): *Heat transfer by infrared radiation in the atmosphere*. Harvard Meteorological Studies No. 6. Harvard University Printing, Cambridge. 107 pp. verfügbar: <https://archive.org/details/ElsasserFull1942/>. abgerufen 01.07.2019.

Elterman L (1968): UV, Visible, and IR Attenuation for Altitudes to 50 km. Air Force Cambridge Research Laboratories, Hanscom AFB, Bedford, MA, USA. AFCRL-68-0153. ERP No.285. 49 pp. verfügbar: <http://www.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/671933.pdf>. abgerufen: 25.08.2018.

Emery C, Jung J, Johnson J, Yarwood G, Madronich S, Grell G, Boyer D. (2010): *Improving cloud impacts on photolysis using an on-line radiation model in CAMx*. Abstract. Presented at the 9th Annual CMAS Conference, Chapel Hill, NC, October 11-13, 2010. 6 pp. verfügbar: https://www.cmascenter.org/conference/2010/abstracts/emery_improving_cloud_2010.pdf. abgerufen: 05.10.2010.

Emery C, Liu Z, Russell AG, Odman MT, Yarwood G, Kumar N. (2017): Recommendations on statistics and benchmarks to assess photochemical model performance. *Journal of the Air & Waste Management Association* 67(5): 582 – 598.
doi.org/1080/10962247.2016.1265027

ENVIRON International Corporation. (2010): *CAMx user's guide comprehensive air quality model with extensions version 5.20*. ENVIRON International Corporation, 773 San Marin Drive, Suite 2115, Novato, California 94998, 415-899-0700. 279 pp.

European Environmental Agency (EEA). (2017): *Air quality in Europe – 2017 report*. European Environmental Agency, Copenhagen. EEA Report No.13/2017. 74 pp.

Fast JD, Gustafson WI, Easter RC, Zaveri RA, Barnard JC, Chapman EG, Grell GA, Peckham SE. (2006): Evolution of ozone, particulates, and aerosol direct radiative forcing in the vicinity of Houston using a fully coupled meteorology-chemistry-aerosol model. *Journal of Geophysical Research* / D 111(D21) D21305: 1 bis 29.
<https://doi.org/10.1029/2005JD006721>

- Feng Y, Penner JE, Sillman S, Liu X. (2004):** Effects of cloud overlap in photochemical models. *Journal of Geophysical Research / D* 109(D4) D04310: 1- 15. doi.org/10.1029/2003JD004040
- Finlayson-Pitts BJ, Pitts Jr. JN. (2000):** *Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments and applications*. Academic Press, San Diego. 969 pp.
- Foley KM, Roselle SJ, Appel KW, Bhawe PV, Pleim JE, Otte TL, Mathur R, Sarwar G, Young JO, Gilliam RC, Nolte CG, Kelly JT, Gilliland AB, Bash JO. (2010):** Incremental testing of the Community Multiscale Air Quality (CMAQ) modeling system version 4.7. *Geosci. Model Dev.* 3(1): 205–226. doi.org/10.5194/gmd-3-205-2010
- Friesel J. (2017):** Persönliche Kommunikation 11.09. und 12.09.2017
- Fu Q. (1996):** An Accurate Parameterization of the Solar Radiative Properties of Cirrus Clouds for Climate Models. *Journal of Climate.* 9(9): 2058 - 2082. doi.org/10.1175/1520-0442(1996)009<2058:AAPOTS>2.0.CO;2
- Geiger R, Aron RH, Todhunter P. (1985):** *The Climate Near the Ground* (5. Auflage). Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft, Braunschweig. 528 pp.
- Genio Del AD, Yao M-S, Kovari W, Lo KK-W. (1996:)** A Prognostic Cloud Water Parameterization for Global Climate Models. *Journal of Climate.* 9(2): 270 - 304 doi.org/10.1175/1520-0442(1996)009<0270:APCWPF>2.0.CO;2
- GEOS–Chem Wiki, (2017):** *FAST-JX v7.0 photolysis mechanism*. verfügbar:wiki.seas.harvard.edu/geos-chem/index.php/FASTJX_v7.0_photolysis_mechanism. abgerufen 21.06.2018.
- Gery MW, Whitten GZ, Killus JP, Dodge MC. (1989):** A photochemical kinetics mechanism for urban and regional scale computer modeling. *Journal of Geophysical Research / D* 94 (D10): 12925 – 12956. doi.org/10.1029/JD094iD10p12925
- Golchert HJ. (1981):** Mittlere monatliche Globalstrahlung in der Bundesrepublik Deutschland. *Meteorol. Rdsch.* 34 (3): 143 – 151.
- Grawe D, Thompson HL, Salmond JA, Caia X-M, Schlünzen KH. (2013):** Modelling the impact of urbanisation on regional climate in the Greater London Area. *International Journal of Climatology* 33(10): 2388 – 2401. doi.org/10.1002/joc.3589
- Grell GA, Peckham SE, Schmitz R, McKeen SA, Frost G, Skamarock WC, Eder B. (2005):** Fully coupled ‘‘online’’ chemistry within the WRF model. *Atmospheric Environment* 39(37): 6957-6975. doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.04.027
- Grell GA, Ahmadov R, Bela M, Wong KY, Zhang L(Kate). (2018):** *WRF-Chem Version 3.9.1.1 User’s Guide*. U.S. Department of Commerce, National Oceanic and Atmospheric Administration, Earth System Research Laboratory, Global Systems Division, Boulder, CO.,USA. 73 pp. verfügbar: ruc.noaa.gov/wrf/wrf-chem/Users_guide.pdf

Grawe D. (2019): *High resolution assessment of concentrations in the urban canopy layer.* Dissertation. Fachbereich Geowissenschaften, Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften, Universität Hamburg, Hamburg. 151 pp.

Guenther AB, Zimmerman PR, Harley PC, Monson RK, Fall R. (1993): Isoprene and monoterpene emission rate variability: Model evaluations and sensitivity analyses. *Journal of Geophysical Research Atmospheres* 98(D7): 12609 - 12617. doi.org/10.1029/93JD00527

Hall SR, Ullmann K, Prather MJ, Flynn CM, Murray LT, Fiore AM, Correa GC Strode SA, Steenrod SD, Lamarque J-F, Guth J, Josse B, Flemming J, Huijnen V, Abraham NL, Archibald AT. (2018): Cloud impacts on photochemistry: building a climatology of photolysis rates from the Atmospheric Tomography mission. *Atmos. Chem. Phys.* 18 (22): 16809 – 16828. doi.org/10.5194/acp-18-16809-2018

Hansen JE, Travis LD. (1974): Light scattering in planetary atmospheres. *Space Science Reviews* 16(4): 527 – 610. doi.org/10.1007/BF00168069

Herbert F, Kramm G. (1985): Trockene Deposition reaktionsträger Substanzen, beschrieben mit einem diagnostischen Modell der bodennahen Luftschicht. IN: Beder KH, Löbel G (Hrsg.) *Atmosphärische Spurenstoffe und ihr physikalisch-chemisches Verhalten.* Springer Verlag, Berlin. 190 – 209. doi.org/10.1007/978-3-642-70531-1_11

Herrmann K. (1994): Zum Gültigkeitsbereich des Konzepts der Blendhöhe in einem mesoskaligen Modell - Ein Beitrag zur Parametrisierung bodennaher Flüsse. Diplomarbeit, Fachbereich Physik, Universität Hamburg, Hamburg. 99 pp.

Hess M, Koepke P, Schult I. (1998): Optical Properties of Aerosols and Clouds: The Software Package OPAC. *Bulletin of the American Meteorological Society* 79(5): 831 – 844. doi.org/10.1175/1520-0477(1998)079%3C0831:OPOAAC%3E2.0.CO;2

Hesstvedt E, Hov Ö, Isaksen ISA. (1978): Quasi-steady-state approximations in air pollution modeling: Comparison of two numerical schemes for oxidant prediction. *International Journal of Chemical Kinetics* 10(9): 971 – 994. doi.org/10.1002/kin.550100907

Hoffmann P. (2009): Modifikation von Starkniederschlägen durch urbane Gebiete. Diplomarbeit. Meteorologisches Institut, Department Geowissenschaften, Universität Hamburg, Hamburg. 111 pp.

Hoffmann P. (2012): Quantifying the influence of climate change on the urban heat island of Hamburg using different downscaling methods. Dissertation, Department Geowissenschaften, Universität Hamburg, Hamburg. 130 pp.

Hoffmann P, Schoetter R, Schlünzen KH. (2018): Statistical-dynamical downscaling of the urban heat island in Hamburg, Germany. *Meteorologische Zeitschrift* 27(2): 89 – 109. doi.org/10.1127/metz/2016/0773

Hofzumahaus A. (2006): Measurement of Photolysis Frequencies in the Atmosphere. IN Heard DE (Hrsg.) *Analytical Techniques for Atmospheric Measurement.* Blackwell Publishing, London. 406–500.

Hofzumahaus A, Kraus A, Müller M. (1999): Solar actinic flux spectroradiometry: A technique for measuring photolysis frequencies in the atmosphere. *Appl. Optics* 38(21): 4443–4460. doi.org/10.1364/AO.38.004443

Hough AM. (1988): *The calculation of photolysis rates for use in global modelling studies.* Technical Report, UK Atomic Energy Authority, Harwell, Oxon., UK. 347 pp.

Hu YX, Stamnes K. (1993): An Accurate Parameterization of the Radiative Properties of Water Clouds Suitable for Use in Climate Models. *Journal of Climate.* 6 (4): 728 - 742. doi.org/10.1175/1520-0442(1993)006<0728:AAPOTR>2.0.CO;2

Hudson RD. (1977): Chlorofluoromethanes and the Stratosphere. NASA Reference Publication 1010. NASA, Washington, D.C

Hutzell WT, Wong DC, Binkowski F, Bash J, Streicher J. (2015): Updates to In-Line Calculation of Photolysis Rates. CMAS Conference. Location: Chapel Hill, Date: 5 October 2015. verfügbar: https://www.cmascenter.org/conference//2015/slides/Day1_1430_William_Hutzell_Photosynthesis_Rates_In-line_2015.ppt. abgerufen: 29.07.2018.

Iacono MJ, Delamere JS, Mlawer EJ, Shephard MW, Clough SA, Collins WD. (2008): Radiative forcing by long-lived greenhouse gases: Calculations with the AER radiative transfer models. *Journal of Geophysical Research / D* 113(D13) D13103: 1 - 8. <https://doi.org/10.1029/2008JD009944>

Im U, Bianconi R, Solazzo E, Kioutsioukis I, Badia A, Balzarini A, Baro R, Bellasio R, Brunner D, Charles Chemel C, Curci G, Flemming J, Forkel R, Giordano L, Jimenez-Guerrero P, Hirtl M, Hodzic A, Honzak L, Jorba O, Knote C, Kuenen JJP, Makar PA, Manders-Groot A, Neal L, Perez JL, Pirovano G, Pouliot G, San Jose RS, Savage N, Schroder W, Sokhi RS, Syrakov D, Torian A, Tuccella P, Werhahn J, Wolke R, Yahya K, Zabkar R, Zhang Y, Zhang J, Hogrefe C, Galmarini S. (2015): Evaluation of operational on-line-coupled regional air quality models over Europe and North America in the context of AQMEII phase 2. Part I: Ozone. *Atmospheric Environment* 115: 404 - 420. doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.09.042

Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). (2013): *Climate Change 2013: The Physical Science Basis - Working Group I Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.* Cambridge University Press, Cambridge. 1535 pp.

Iqbal M. (1983): *An Introduction to Solar Radiation.* Academic Press, Toronto, Canada. 390 pp.

Jacobsen I. (2001): Erfordernisse für eine operationelle Ozonprognose und gegenwärtiger Stand. *Promet* 27(1-2): 41 - 51.

Jacobson MZ. (2002): *Atmospheric pollution: history, science and regulation.* Cambridge University Press, Cambridge. 399 pp.

Jacobson MZ. (2005): *Fundamentals of Atmospheric Modeling* (2. Auflage). Cambridge University Press, Cambridge. 813 pp.

- Jenkin ME, Saunder SM, Pilling MJ. (1997):** The tropospheric degradation of volatile organic compounds: a protocol for mechanism development. *Atmospheric Environment* 31(1): 81-104. doi.org/10.1016/S1352-2310(96)00105-7
- Jones A, Roberts DL, Slingo A. (1994):** A climate model study of indirect radiative forcing by anthropogenic sulphate aerosols. *Nature* 370(6489): 450 - 453. doi.org/10.1038/370450a0
- Jorba O, Dabdub D, Blaszcak-Boxe C, Pérez C, Janjic Z, Baldasano JM, Spada M, Badia A, Gonçalves M. (2012):** Potential significance of photoexcited NO₂ on global air quality with the NMMB/BSC chemical transport model. *Journal of Geophysical Research / D* 117(D13) D13301: 1 bis 16. doi.org/10.1029/2012JD017730
- Joseph JH, Wiscombe WJ, Weinman JA. (1976):** The Delta-Eddington Approximation for Radiative Flux Transfer. *Journal of the Atmospheric Sciences* 33(12): 2452 - 2459. doi.org/10.1175/1520-0469(1976)033<2452:TDEAFR>2.0.CO;2
- Kaiser JAC, Hill RH. (1976):** The influence of small cloud covers on the global irradiance at sea. *Journal of Geophysical Research / D* 81(3): 395-398. doi.org/10.1029/JC081i003p00395
- Kelly J, Makar PA, Plummer DA. (2012):** Projections of mid-century summer air-quality for North America: effects of changes in climate and precursor emissions. *Atmos. Chem. Phys.* 12(12): 5367–5390. doi:10.5194/acp-12-5367-2012
- Kerr JB, Fioletov VE (2008):** Surface ultraviolet radiation. *Atmosphere-Ocean* 46(1): 159-184. doi.org/10.3137/ao.460108
- Kessler E. (1969):** On the Distribution and Continuity of Water Substance in Atmospheric Circulations. *Meteorological Monographs* 10 (32). 1 - 88. doi.org/10.1007/978-1-935704-36-2
- Kiehl JT, Hack JJ, Bonan GB, Boville BA, Briegleb BP, Williamson DL, Rasch PJ. (1996):** *Description of the NCAR Community Climate Model (CCM3), NCAR Tech. Note NCAR/TN-420+STR.* National Center for Atmospheric Research. Boulder. 152 pp. verfügbar: <http://opensky.ucar.edu/islandora/object/technotes:187>. abgerufen: 06.08.2018.
- Kim HC, Lee P, Ngan F, Tang Y, Yoo HL, Pan L. (2015):** Evaluation of modeled surface ozone biases as a function of cloud cover fraction. *Geosci. Model Dev.* 8(9): 2959 – 2965. doi: 10.5194/gmd-8-2959-2015
- Kinne S. (2018):** Aerosole und Strahlung. *Promet* 100: 21 - 29.
- Klein LM. (2002):** *Influence of Atmospheric Processes and Chemical Transformations on Nitrogen Deposition to Coastal Regions.* Dissertation, Fachbereich Geowissenschaften, Universität Hamburg, Hamburg. 96 pp.
- Köhler A. (1990):** *Parameterisierung der Wolkenmikrophysik und der Strahlung in einem mesoskaligen Transport- und Strömungsmodell.* Diplomarbeit. Fachbereich Geowissenschaften, Universität Hamburg, Hamburg. 97 pp.
- Köpke P. (2012).** Was passiert mit der Strahlung bis zum Signal am Satelliten? In: Köpke P, Sachweh M (Hrsg.). *Satellitenmeteorologie.* Verlag Eugen Ulmer, Stuttgart. 73 – 100.

Koppers, GAA and Murtagh, DP. (1996): Model studies of the influence of O₂ photodissociation parameterizations in the Schumann-Runge bands on ozone related photolysis in the upper atmosphere. *Annales Geophysicae* 14(1): 68 – 79. doi.org/10.1007/s00585-996-0068-9

Kouznetsov R. (2018): Persönliche Kommunikation 02.08.2018

Kristjánsson JE, Edwards JM, Mitchell DL. (1999): A new parameterization scheme for the optical properties of ice crystals for use in general circulation models of the atmosphere. *Physics and Chemistry of the Earth, Part B: Hydrology, Oceans and Atmosphere*. 24(3): 231-236. doi.org/10.1016/S1464-1909(98)00043-4

Kukkonen J, Olsson T, Schultz DM, Baklanov A, Klein T, Miranda AI, Monteiro A, Hirtl M, Tarvainen V, Boy M, Peuch VH, Poupkou A, Kioutsioukis I, Finardi S, Sofiev M, Sokhi R, Lehtinen KEJ, Karatzas K, San José R, Astitha M, Kallos G, Schaap M, Reimer E, Jakobs H, Eben K. (2012): A review of operational, regional-scale, chemical weather forecasting models in Europe. *Atmos. Chem. Phys.* 12(1): 1–87. doi:10.5194/acp-12-1-2012

Kylling A, Stamnes K, Tsay SC. (1995): A reliable and efficient two-stream algorithm for *Journal of Atmospheric Chemistry* 21(2): 115–150. doi.org/10.1007/BF00696577

Kylling A, Bais AF, Blumthaler M, Schreder J, Zerefos CS, Kosmidis E. (1998): Effect of aerosols on solar UV irradiances during the Photochemical Activity and Solar Ultraviolet Radiation campaign. *Journal of Geophysical Research / D* 103(D20): 26051-26060. doi.org/10.1029/98JD02350

Kylling A, Webb AR, Kift R, Gobbi GP, Ammannato L, Barnaba F, Bais A, Kazadzis S, Wendisch M, Jäkel E, Schmidt S, Kniffka A, Thiel S, Junkermann W, Blumthaler M, Silbernagl R, Schallhart B, Schmitt R, Kjeldstad B, Thorseth TM, Scheirer R, Mayer B. (2005): Spectral actinic flux in the lower troposphere: measurement and 1-D simulations for cloudless, broken cloud and overcast situations. *Atmos. Chem. Phys.* 5(7): 1975 - 1997. doi.org/10.5194/acp-5-1975-2005

Laboratoire de Météorologie Dynamique (LMD)=LMD (CNRS=Centre national de la recherche scientifique) [Lit7]. Ineris - Institut national de l'environnement industriel et des risques (INERIS). LISA (Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques), (CNRS). (2017): *Documentation of the chemistry-transport model [version chimere 2017]*. Institut Pierre-Simon Laplace, Ecole Polytechnique, INERIS, CNRS. 260 pp. verfügbar: <http://www.lmd.polytechnique.fr/chimere/>. abgerufen 28.06.2018

Laepfle T, G. Schultz MG, Lamarque JF, Madronich S, Shetter RE, Lefer BL, Atlas E. (2005): Improved albedo formulation for chemistry transport models based on satellite observations and assimilated snow data and its impact on tropospheric photochemistry *Journal of Geophysical Research* 110(D11308): 1-12. doi.org/10.1029/2004JD005463

Landesamt für Umwelt, Land Brandenburg. (2019): *Dokumentation der Berechnung von Messunsicherheiten und zur Datenqualität bei der Beurteilung der gasförmigen Luftschadstoffe Stickstoffdioxid, Ozon, Kohlenmonoxid und Schwefeldioxid im Messjahr 2017*. Landesamt für Umwelt, Land Brandenburg, Potsdam. 30 pp.

- Landgraf J, Crutzen PJ. (1998):** An efficient method for online calculations of photolysis and heating rates. *J. Atmos. Sci.* 55, 863–878.
doi.org/10.1175/1520-0469(1998)055<0863:AEMFOC>2.0.CO;2
- Langner J, Bergström R, Pleijel K. (1998):** *European scale modeling of sulfur, oxidized nitrogen and photochemical oxidants. Model development and evaluation for the 1994 growing season.* SMHI Report No.82. SMHI, Norrköping, Sweden. 71 pp.
- Lary DJ, Pyle JA. (1991):** Diffuse radiation, twilight, and photochemistry -- I. *Journal of Atmospheric Chemistry* 13(4): 373–392. doi: 10.1007/BF00057753
- Law KS, Plantevin PH, Shallcross DE, Rogers HL, Pyle JA, Grouhel C, Thouret V, Marengo A. (1998):** Evaluation of modeled O₃ using Measurement of Ozone by Airbus In-Service Aircraft (MOZAIC) data. *Journal of Geophysical Research / D* 103(D19): 25721-25737. doi.org/10.1029/98JD01482
- Law KS, Pyle JA. (1993):** Modeling trace gas budgets in the troposphere: 1. Ozone and odd nitrogen. *Journal of Geophysical Research / D* 98(D10): 18377-18400.
doi.org/10.1029/93JD01479
- Lee-Taylor J, Madronich S. (2002):** Calculation of actinic fluxes with a coupled atmosphere–snow radiative transfer model. *Journal of Geophysical Research / D* 107(D24): ACH22-1 - ACH22-10. doi.org/10.1029/2002JD002084
- Lenz C-J, Müller F, Schlünzen KH (2000):** The Sensitivity of Mesoscale Chemistry Transport Model Results to Boundary Values. In: Sokhi RJ et al. (Hrsg.) *Urban Air Quality: Measurement, Modelling and Management.* Springer, Dordrecht. 287 - 295.
doi.org/10.1007/978-94-010-0932-4_31
- Li WY. (2019):** *Atmospheric Chemistry Reactions in a Turbulent Flow: Application to an Urban Environment.* Berichte zur Erdsystemforschung 217/2019. Max-Planck-Institut für Meteorologie, Hamburg. 217 pp.
- Liou KN. (2002):** *An Introduction to Atmospheric Radiation* (2. Auflage). Academic Press, San Diego. 583 pp.
- Liu SC, Trainer M, Fehsenfeld FC, Parrish DD, Williams EJ, Fahey DW, Hübler G, Murphy PC. (1987):** Ozone Production in the Rural Troposphere and the Implications for Regional and Global Ozone Distributions, *Journal of Geophysical Research Atmosphere*, Volume 92 (D4): 4191-4207. doi.org/10.1029/JD092iD04p04191
- Lüpkes C, Schlünzen KH. (1996):** Modelling the Arctic convective boundary-layer with different turbulence parameterizations. *Bound.-Layer Meteorol.* 79(1-2): 107–130.
doi.org/10.1007/BF00120077
- Macke A. (2018):** Streuung und Absorption solarer Strahlung in der Atmosphäre. *Promet*, Heft 100: 14 – 20.

Madronich S. (1987a): Photodissociation in the Atmosphere: 1. Actinic Flux and the Effects of Ground Reflections and Clouds. *Journal of Geophysical Research / D* 92(D8): 9740-9752. doi.org/10.1029/JD092iD08p09740

Madronich S. (1987b): Intercomparison of NO₂ photodissociation and U.V. Radiometer Measurements. *Atmospheric Environment* 21(3): 569-578. doi.org/10.1016/0004-6981(87)90039-4

Madronich S. (1993): UV Radiation in the Natural and Perturbed Atmosphere. In: Tevini M (Ed.) *UV-B: radiation and ozone depletion: Effects on Humans, Animals, Plants, Microorganisms, and Materials*. Lewis Publishers, Boca Raton. 17 - 69.

Madronich S. (2002): *The Tropospheric Visible Ultra-violet (TUV) model web page*. National Center for Atmospheric Research, Boulder, CO. war verfügbar: www.acd.ucar.edu/TUV/. Webseite nicht mehr verfügbar 27.07.2018. aktuelle Webseite: www2.acom.ucar.edu/modeling/tropospheric-ultraviolet-and-visible-tuv-radiation-model

Madronich S. (2018): Persönliche Kommunikation 25.06.2018.

Madronich S, Flocke S. (1999): The Role of Solar Radiation in Atmospheric Chemistry. In: Boule P (Hrsg.) *The Handbook of Environmental Chemistry Vol.2 Part I: Environmental Photochemistry*. Springer-Verlag, Berlin, 1 - 26. doi.org/10.1007/978-3-540-69044-3

Madronich S, Hodzic A. (2017): *Photolysis The driver for photo-oxidation*. National Center for Atmospheric Research Boulder, Colorado USA. verfügbar: ruc.noaa.gov/wrf/wrf-chem/wrf_tutorial_2017/WRF_CHEM_photolysis.pdf. abgerufen 29.06.2018.

Madronich S., Weller G. (1990): Numerical Integration Errors in Calculated Tropospheric Photodissociation Rate Coefficients. *Journal of Atmospheric Chemistry* 10(3):289 – 300. doi.org/10.1007/BF00053864.

Madronich S, McKenzie L, Björn O, Caldwell M. (1998): Changes in biologically active ultraviolet radiation reaching the Earth's surface. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. 46(1–3): 5-19. doi.org/10.1016/S1011-1344(98)00182-1

Madronich S, Flocke S, Zeng J, Petropavlovskikh I, Lee-Taylor J. (2002): *Tropospheric Ultraviolet-Visible Model (TUV) version 4.1 – Manual*. war verfügbar: http://www.acd.ucar.edu/TUV/. aktuell verfügbar: http://www-personal.umich.edu/~sillman/direct/jval/TUVDocumentation.txt. abgerufen: 23.09.201.

Madronich S, Fischer C, Flocke S, Lee-Taylor J., Meyer B, Petropavlovskikh I, Tie X, Zen J (2018): *Tropospheric Ultraviolet-Visible (TUV) radiation model version 5.3.2*. Verfügbar unter: https://www2.acom.ucar.edu/modeling/tuv-download. abgerufen: 03.08.2018.

Malicet J, Daumont D, Charbonnier J, Parisse C, Chakir A, Brion J. (1995): Ozone UV spectroscopy. II. Absorption cross-sections and temperature dependence. *Journal of Atmospheric Chemistry* 21(3): 263-273. doi.org/10.1007/BF00696758

Manders-Groot AMM, Segers AJ, Jonkers S, Schaap M, Timmermans R, Hendriks C, Sauter F, Wichink Kruit R, van der Swaluw E, Eskes H, Banzhaf S. (2016): *LOTOS-EUROS v2.0 Reference Guide*. TNO Report TNO2016R10898TNO, Utrecht. 77 pp. verfügbar: lotos-euros.tno.nl/media/10360/reference_guide_v2-0_r10898.pdf

Marcuk GI. (1975): *Methods of numerical mathematics*. Springer Verlag, New York. 510 pp.

Marécal V, Peuch V-H, Andersson C, Andersson S, Arteta J, Beekmann M, Benedictow A, Bergström R, Bessagnet B, Cansado A, Chéroux F, Colette A, Coman A, Curier RL, Denier van der Gon HAC, Drouin A, Elbern H, Emili E, Engelen RJ, Eskes HJ, Foret G, Friese E, Gauss M, Giannaros C, Guth J, Joly M, Jaumouillé E, Josse B, Kadygrov N, Kaiser JW, Krajsek K, Kuenen J, Kumar U, Liora N, Lopez E, Malherbe L, Martinez I, Melas D, Meleux F, Menut L, Moinat P, Morales T, Parmentier J, Piacentini A, Plu M, Poupkou A, Queguiner S, Robertson L, Rouïl L, Schaap M, Segers A, Sofiev M, Tarasson L, Thomas M, Timmermans R, Valdebenito Á, van Velthoven P, van Versendaal R, Vira J, Ung A. (2015): A regional air quality forecasting system over Europe: the MACC-II daily ensemble production. *Geosci. Model Dev.* 8(9): 2777–2813. doi:10.5194/gmd-8-2777-2015

Marshak A, Davis AB (Herausgeber). (2005): *3 D Radiative Transfer in Cloudy Atmospheres*. Springer-Verlag, Berlin. 686 pp.

McKeen SA, Hsie E-Y, Trainer M, Tallamraju R, Liu SC. (1991): A regional model study of the ozone budget in the eastern United States. *Journal of Geophysical Research Atmospheres* 96(D6): 10809 – 10845. doi.org/10.1029/91JD00052

Mentall JE, Frederick JE, Herman JR. (1981): The solar irradiance from 200 to 330 nm. *Journal of Geophysical Research Oceans* 86(C10): 9881 – 9884. doi.org/10.1029/JC086iC10p09881

Menut L, Bessagnet B, Khvorostyanov D, Beekmann M, Blond N, Colette A, Coll I, Curci G, Foret G, Hodzic A, Mailler S, Meleux F, Monge J-L, Pison I, Siour G, Turquety S, Valari M, Vautard R, Vivanco MG. (2013): CHIMERE 2013: a model for regional atmospheric composition modelling. *Geosci. Model Dev.* 6(4): 981–1028. doi.org/10.5194/gmd-6-981-2013

Meteo France (2015): *Copernicus Atmosphere Monitoring Service Report. EURAD-IM regional forecasting system and performances Dossier #7*. verfügbar: atmosphere.copernicus.eu/sites/default/files/D_CAMS_Dossier7_EURAD_vf.pdf. abgerufen 26.07.2018.

Meyer, EMI. (2006): *Die Bedeutung atmosphärischer Prozesse für den Stickstoffeintrag in Küstengewässer*. Berichte aus dem Zentrum für Meeres- und Klimaforschung Reihe A: Meteorologie Nr.38 Dissertation, Fachbereich Geowissenschaften, Universität Hamburg, Hamburg. 121 pp.

Meyer EMI, Schlünzen KH. (2011): The influence of emission changes on ozone concentrations and nitrogen deposition into the southern North Sea. *Meteorologische Zeitschrift*, 20(1): 75 - 84. doi.org/10.1127/0941-2948/2011/0489

Middleton P, Stockwell WR, Carter WPL. (1990): Aggregation and analysis of volatile organic compound emissions for regional modeling. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* 24(5): 1107 – 1133. doi.org/10.1016/0960-1686(90)90077-Z

Moldanova J, Bergström R, Langner J. (2002): A Photolysis Scheme for Photochemical Modelling of the Troposphere and Lower Stratosphere in: Midgley PM, Reuther M (Hrsg.) *Proceedings from the EUROTRAC-2 Symposium 2002*. Margraf Verlag, Weikersheim. 1-4.

Molina LT, Molina MJ. (1986): Absolute absorption cross sections of ozone in the 185- to 350-nm wavelength range. *Journal of Geophysical Research / D* 91(D13): 14501-14508. doi.org/10.1029/JD091iD13p1450

Möller D. (2003): *Luft – Chemie, Physik, Biologie, Reinhaltung und Recht*. Walter de Gruyter, Berlin. 727 pp.

Monks PS, Archibald AT, Colette A, Cooper O, Coyle M, Derwent R, Fowler D, Granier C, Law KS, Mills GE, Stevenson DS, Tarasova O, Thouret V, Schneidemesser Evon, Sommariva R, Wild O, Williams ML. (2015) Tropospheric ozone and its precursors from the urban to the global scale from air quality to short-lived climate forcer. *Atmos. Chem. Phys.* 15(15): 8889 – 8973. doi: 10.5194/acp-15-8889-2015

Morcrette JJ, Barker HW, Cole JNS, Iacono MJ, Pincus R. (2008): Impact of a New Radiation Package, McRad, in the ECMWF Integrated Forecasting System. *Monthly Weather Review*. 136(12): 4773 - 4798. doi.org/10.1175/2008MWR2363.1

Morgenstern O, Braesicke P, O'Connor FM, Bushell AC, Johnson CE, Osprey SM, Pyle JA. (2009): Evaluation of the new UKCA climate-composition model – Part 1: The stratosphere. *Geosci. Model Dev.* 2(1): 43–57. doi.org/10.5194/gmd-2-43-2009

Müller F, Schlünzen KH, Schatzmann M. (2000): Test of two numerical solvers for chemical reaction mechanisms in a 3D-air quality model. *Environmental Modelling & Software* 15(6–7): 639 – 646. doi.org/10.1016/S1364-8152(00)00037-2

Müller F, Schlünzen KH, Schatzmann M. (2001): Evaluation of the Chemistry-Transport Model MECTM using TRACT-Measurements - Effect of Different Solvers for the Chemical Mechanism. In: Sven-Erik Gryning S-E, Schiermeier FA (Hrsg.) *Air Pollution Modeling and Its Application XIV*. Springer, Boston. 583 – 590. doi.org/10.1007/0-306-47460-3_59

Nakajima T, Tanaka M. (1986): Matrix formulations for the transfer of solar radiation in a plane-parallel scattering atmosphere. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 35(1): 13 – 21. doi.org/10.1016/0022-4073(86)90088-9

Nakajima T, Tanaka M. (1988): Algorithms for radiative intensity calculations in moderately thick atmospheres using a truncation approximation. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* 40(1): 51 – 69. doi.org/10.1016/0022-4073(88)90031-3

National Center for Atmospheric Research (NCAR). (2011): *The Tropospheric Visible and Ultraviolet (TUV) Radiation Model web page*. War verfügbar: cprm.acd.ucar.edu/Models/TUV/index.shtml. aktuelle Webseite: www2.acom.ucar.edu/modeling/tropospheric-ultraviolet-and-visible-tuv-radiation-model. abgerufen 27.07.2018.

National Research Council Committee [on Tropospheric Ozone Formation and Measurement Corporation]. (1991): *Rethinking the ozone problem in urban and regional air pollution*. National Acad. Press, Washington, DC. 500 pp.

Neckel H, Labs D. (1984): The solar radiation between 3300 and 12500 Å. *Solar Physics* **90**(2): 205–258. doi.org/10.1007/BF00173953

Neu JL, Prather MJ, Penner JE. (2007): Global atmospheric chemistry: Integrating over fractional cloud cover. *Journal of Geophysical Research / D* **112**(D11): 1 - 12. doi.org/10.1029/2006JD008007

Nicolet M. (1984): On the molecular scattering in the terrestrial atmosphere : An empirical formula for its calculation in the homosphere. *Planetary and Space Science* **32**(11): 1467-1468. doi.org/10.1016/0032-0633(84)90089-8

Nielsen LB, Prahm LP, Berkowicz R, Conradsen K. (1981): Net incoming radiation estimated from hourly global radiation and/or cloud observations. *Journal of Climatology* **1**(3): 255-272. https://doi.org/10.1002/joc.3370010305

Orlanski I. (1976): A simple boundary condition for unbounded hyperbolic flows. *Journal of Computational Physics* **21**(3): 251 – 269. doi.org/10.1016/0021-9991(76)90023-1

Palancar GG, Shetter RE, Hall SR, Toselli BM, Madronich S. (2011): Ultraviolet actinic flux in clear and cloudy atmospheres: model calculations and aircraft-based measurements. *Atmos. Chem. Phys.* **11**(11): 5457 – 5469. doi: 10.5194/acp-11-5457-2011

Peterson JT. (1976): *Calculated actinic fluxes (290–700 nm) for air pollution photochemistry applications*. US Environmental Protection Agency. Report Number EPA-600/4-76-025, 55 pp.

Petropavlovskikh, I (1995): *Evaluation of Photodissociation Coefficient Calculations for Use in Atmospheric Chemical Models*. Dissertation. Université libre de Bruxelles, Brüssel, Belgien und National Center for Atmospheric Research, Boulder, CO, USA. Cooperative Thesis No.159. 236 pp.

Petty GW. (2006): *A First Course In Atmospheric Radiation*. 2. Auflage. Sundog Publishing, Madison. 459 pp.

Pielke RA. (1984): *Mesoscale meteorological modeling* (1. Auflage). Academic Press, Orlando, FL. 612 pp.

Plass GN, Kattawar GW. (1972): Monte Carlo Calculations of Radiative Transfer in the Earth's Atmosphere-Ocean System: I. Flux in the Atmosphere and Ocean. *Journal of Physical Oceanography* **2**(2): 139 – 145. doi.org/10.1175/1520-0485(1972)002<0139:MCCORT>2.0.CO;2

Pleim JE. (2007a): A combined local and nonlocal closure model for the atmospheric boundary layer. Part I: Model description and testing. *Journal of Applied Meteorology and Climatology* **46**(9): 1383–1395. doi.org/10.1175/JAM2539.1

- Pleim JE. (2007b):** A combined local and nonlocal closure model for the atmospheric boundary layer, Part II: application and evaluation in a mesoscale meteorological model. *J. Appl. Meteor. Clim.* 46(SI): 1396–1409. doi.org/10.1175/JAM2534.1
- Poppe D, Andersson-Sköld Y, Baart A, Builtjes PJH, Das M, Fiedler F, Hov O, Kirchner F, Kuhn M, Makar PA, Milford JB, Roemer MGM, Ruhnke R, Simpson D, Stockwell WR, Strand A, Vogel B, Vogel H. (1996):** *Gas-Phase Reactions in Atmospheric Chemistry and Transport Models: a Model Intercomparison*. EUROTRAC International Scientific Secretariat, Garmisch-Partenkirchen. 115 pp.
- Pour-Biazar A, McNider RT, Roselle SJ, Suggs R, Jedlovec G, Byun DW, Kim S, Lin CJ, Ho TC, Haines S, Dornblaser B, Cameron R. (2007):** Correcting photolysis rates on the basis of satellite observed clouds. *Journal of Geophysical Research / D* 112 (D10) D10302: 1-17. doi:10.1029/2006JD007422
- Pozzoli L, Bey I, Rast S, Schultz MG, Stier P, Feichter J. (2008):** Trace gas and aerosol interactions in the fully coupled model of aerosol-chemistry-climate ECHAM5-HAMMOZ: 1. Model description and insights from the spring 2001 TRACE-P experiment. *Journal of Geophysical Research / D* 113(D7) D07308: 1 bis 24. doi.org/10.1029/2007JD009007
- Prather MJ. (2015):** Photolysis rates in correlated overlapping cloud fields: Cloud-J 7.3c. *Geosci. Model Dev.* 8(8), 2587–2595. doi.org/10.5194/gmd-8-2587-2015
- Press WH, Flannery BP, Teukolsky SA, Vetterling WT. (1988):** *Numerical recipes in C*. Cambridge University Press, Cambridge, New York. 104 - 106.
- Orlanski I. (1976):** A simple boundary condition for unbounded hyperbolic flows. *Journal of Computational Physics* 21(3): 251 – 269. doi.org/10.1016/0021-9991(76)90023-1
- Quenzel H. (1978):** Computation of luminance and color distribution in the sky. IN Nagel MR, Quenzel H, Kweta W, Wendling R (Hrsg.) *Daylight Illumination-Colour-Contrast Tables for Full-Form Objects*. Academic Press, San Diego. 1 – 48.
- Ramboll Environment and Health (2018):** *CAMx User's Guide Comprehensive air quality model with extensions, Version 6.50*. Ramboll Environment and Health, Novato, CA, USA 284 pp.
- Real E, Sartelet K. (2011):** Modeling of photolysis rates over Europe: impact on chemical gaseous species and aerosols. *Atmos. Chem. Phys.* 11(4) 1711–1727. doi.org/10.5194/acp-11-1711-2011
- Ries H. (2010):** *Influences of surface layer modelling approaches on model performance*. Dissertation. Department Geowissenschaften, Universität Hamburg, Hamburg. 110 pp.
- Ritter B, Geleyn J-F. (1992):** A comprehensive scheme for numerical weather prediction models with potential applications in climate simulations. *Mon. Weather Rev.* 120(2): 303–325. doi.org/10.1175/1520-0493(1992)120<0303:ACRSFN>2.0.CO;2
- Rockel B, Raschke E, Weyres B. (1991):** A Parametrization of Broad Band Radiative Transfer Properties of Water, Ice and Mixed Clouds. *Beitr. Phys. Atmosph.* 64(1): 1–12.

Rodgers CD, Walshaw CD. (1966): The computation of infra-red cooling rate in planetary atmospheres. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society* 92(391): 67 – 92. doi.org/10.1002/qj.49709239107

Roedel W, Wagner T. (2017): *Physik unserer Umwelt: Die Atmosphäre* (5. Auflage). Springer-Verlag, Berlin. 397 – 467 pp. doi.org/10.1007/978-3-662-54258-3

Roselle SJ, Schere KL, Pleim JE, Hanna AF. (1999): Chapter 14 Photolysis rates for CMAQ. In: Byun DW, Ching JKS (Hrsg.). *Science Algorithms of the EPA Models-3 Community Multiscale Air Quality (CMAQ) Modeling System*. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., EPA/600/R-99/030. 14-0 bis 14-7.

Ruggaber A. (1994): *Modellierung Photolytischer Prozesse in der Troposphäre*. Dissertation, Münchner Universitätschriften, Fakultät für Physik, Meteorologisches Institut. 109 pp.

Ruggaber A, Forkel R, Dlugi R. (1993): Spectral actinic flux and its ratio to spectral irradiance by radiation transfer calculations. *Journal of Geophysical Research Atmosphere* 98(D1): 1151 – 1162. doi.org/10.1029/92JD02392

Ruggaber A, Dlugi R, Nakajima T. (1994): Modelling radiation quantities and photolysis frequencies in the troposphere. *Journal of Atmospheric Chemistry* 18(2): pp 171–210. doi.org/10.1007/BF00696813

Ryu Y-H, Hodzic A, Descombes G, Hall S, Minnis P, Spangenberg D, Ullmann K, Mardronich S. (2017): Improved modeling of cloudy-sky actinic flux using satellite cloud retrievals. *Geophys. Res. Lett.* 44(3): 1592 – 1600. doi: 10.1002/2016GL071892

Ryu Y-H, Hodzic A, Barre J, Descombes G, Minnis P. (2018): Quantifying errors in surface ozone predictions associated with clouds over the CONUS: a WRF-Chem modeling study using satellite cloud retrievals. *Atmos. Chem. Phys.* 18(10): 7509–7525. doi.org/10.5194/acp-18-7509-2018, 2018.

Ryan BF. (2000): A Bulk Parameterization of the Ice Particle Size Distribution and the Optical Properties in Ice Clouds. *Journal of the Atmospheric Sciences / D* 57(9): 1436 - 1451. doi.org/10.1175/1520-0469(2000)057<1436:ABPOTI>2.0.CO;2

Sander, S. P.; Abbatt, J.; Barker, J. R.; Burkholder, J. B.; Friedl, R. R.; Golden, D. M.; Huie, R. E.; Kolb, C. E.; Kurylo, M. J.; Moortgat, G. K.; Orkin, V. L.; Wine, P. H. (2009): *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, Evaluation No. 16*. Jet Propulsion Laboratory Pasadena, JPL Publication 09-24, 2009, <http://jpldataeval.jpl.nasa.gov>.

Sander, S. P.; Abbatt, J.; Barker, J. R.; Burkholder, J. B.; Friedl, R. R.; Golden, D. M.; Huie, R. E.; Kolb, C. E.; Kurylo, M. J.; Moortgat, G. K.; Orkin, V. L.; Wine, P. H. (2011): *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, Evaluation No. 17*. Jet Propulsion Laboratory Pasadena, JPL Publication 10-6, 2011, <http://jpldataeval.jpl.nasa.gov>.

- San José R, Baklanov A, Sokhi RS, Karatzas K, Pérez JL. (2006):** W17: *Air Quality Modelling: State-of-the-Art*. International Congress on Environmental Modelling and Software. 364. verfügbar: <https://scholarsarchive.byu.edu/iemssconference/2006/all/364/>. abgerufen: 01.06.2018.
- Saunders SM, Jenkin ME, Derwent RG, Pilling MJ. (2003):** Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part A): tropospheric degradation of non-aromatic volatile organic compounds. *Atmos. Chem. Phys.* 3(1): 161–180. doi.org/10.5194/acp-3-161-2003
- Savage NH, Agnew P, Davis LS, Ordóñez C, Thorpe R, Johnson CE, O'Connor FM, Dalvi M. (2013):** Air quality modelling using the Met Office Unified Model (AQUUM OS24-26): model description and initial Ocean Science. *Geosci. Model Dev.* 6(2): 353–372. doi:10.5194/gmd-6-353-2013
- Schaap M, Roemer M, Sauter F, Boersen G, Timmermans R, Bultjes PJH, Vermeulen AT. (2005):** LOTOS-EUROS: Documentation. TNO-Report B&O-A R2005/297 TNO, Apeldoorn, NL. 107 pp.
- Schaap M, Cuvelier C, Hendriks C, Bessagnet B, Baldasano JM, Colette A, Thunis P, Karam D, Fagerli H, Graff A, Kranenburg R, Nyiri A, Pay MT, Rouil L, Schulz M, Simpson D, Stern R, Terrenoire E, Wind P. (2015):** Performance of European chemistry transport models as function of horizontal resolution. *Atmospheric Environment* 112: 90-105. doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.04.003
- Schaller E, Schlünzen KH, Ebel A. (2001):** Evaluierungsstrategien für Chemie-Transport-Modelle. *Promet* 27(1-2): 17 - 30.
- Schlünzen, K.H. (1988):** *Das mesoskalige Transport- und Strömungsmodell 'METRAS'-Grundlagen, Validierung, Anwendung*. Hamburger Geophysikalischen Einzelschriften, Reihe A, Heft 88. Geophysikalischen Institute der Universität Hamburg und des Max-Planck-Institutes für Meteorologie, Hamburg. 139 pp.
- Schlünzen, K.H. (1996):** *Validierung hochauflösender Regionalmodelle*. Berichte aus dem Zentrum für Meeres- und Klimaforschung, Reihe A Meteorologie, Nr. 23. Meteorologisches Institut, Zentrum für Meeres- und Klimaforschung der Universität Hamburg, Hamburg. 184 pp.
- Schlünzen KH, Haller M (Hrsg.). (2011):** *Evaluation of Integrated Tools: MEGAPOLI Deliverable D7.2*. Meteorological Institute, KlimaCampus, University of Hamburg, Hamburg. 51 pp.
- Schlünzen KH, Meyer EMI. (2007):** Impacts of meteorological situations and chemical reactions on daily dry deposition of nitrogen into the southern North Sea. *Atmospheric Environment* 41(2): 289 - 302. doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.08.013
- Schlünzen KH, Bigalke K, Lenz C-J, Lüpkes C, Niemeier U, von Salzen K. (1996):** *Concept and Realization of the Mesoscale Transport and Fluid Model 'METRAS'*. METRAS Technical Report 5. Meteorologisches Institut der Universität Hamburg, Hamburg. 131 pp.

Schlünzen KH, Bungert U, Fock BH, Grawe D, Kirschner P, Lüpkes C, Reinhardt V, Ries H, Spensberger C, Uphoff M. (2010): *Hints for Using the Models of the Model System M-SYS (metras, mitras, mectm, mictm)*. MEMI Technical Report 3. *Draft Version*. Meteorologisches Institut, KlimaCampus, Universität Hamburg, Hamburg. 138 pp.

Schlünzen KH, Fock BH, Gierisch A, Reinhardt V, Spensberger C. (2011a): *Scientific Documentation of the Mesoscale and Microscale Model Family (METRAS, MITRAS, MESIM, MECTM and MICTM)*, Version 24 October 2011. MEMI Technical Report 4. Meteorologisches Institut, Universität Hamburg, Hamburg. 136 pp.

Schlünzen KH, Bungert U, Fock BH, Flagg D, Gierisch A, Grawe D, Kirschner P, Lüpkes C, Reinhardt V, Ries H, Spensberger C, Uphoff M (2011b): *Technical Documentation the Models of the Model System M-SYS (METRAS, MITRAS, MECTM, MICTM, MESIM)*, Version 2011-10-24. MEMI Technical Report 3. Meteorologisches Institut, KlimaCampus, Universität Hamburg, Hamburg. 111 pp.

Schlünzen KH, Flagg DD, Fock BH, Gierisch A, Lüpkes C, Reinhardt V, Spensberger C. (2012): *Scientific Documentation of the Multiscale Model System M-SYS (METRAS, MITRAS, MECTM, MICTM, MESIM)*. MEMI Technical Report 4. Meteorologisches Institut, KlimaCampus, Universität Hamburg, Hamburg. 138 pp.

Schlünzen KH, Conrady K, Purr C. (2016): Typical Performances of Mesoscale Meteorology Models. In: Steyn DG, Chaumerliac N (Hrsg.) *Air Pollution Modeling and its Application XXIV*. Springer International, Cham. 447 – 457. doi.org/10.1007/978-3-319-24478-5_72

Schlünzen KH, Boettcher M, Fock BH, Gierisch A, Grawe D, Salim M (Hrsg.). (2018a): Scientific Documentation of the Multiscale Model System M-SYS (METRAS, MITRAS, MECTM, MICTM, MESIM). MEMI Technical Report 4. Meteorologisches Institut, Centrum für Erdsystemforschung und Nachhaltigkeit (CEN), Universität Hamburg, Hamburg. 147 pp.

Schlünzen KH, Bultjes P, Deserti M, Douros J, Galmarini S, Miranda AI, Palau JL, Schere K, Sokhi RS. (2018b): Evaluating the performance of mesoscale meteorology models used for air quality simulations. IN: Sokhi RJ, Baklanov A, Schlünzen KH (Hrsg.) *Mesoscale Modelling for Meteorology and Air Pollution Applications*. Anthem Press, London. 199 – 225.

Schlüter I. (2006): *Simulation des Transports biogener Emissionen in und über einem Waldbestand mit einem mikroskaligen Modellsystem*. Berichte aus dem Zentrum für Meeres- und Klimaforschung Reihe A: Meteorologie Nr. 39. Dissertation. Zentrum für Meeres- und Klimaforschung der Universität Hamburg, Meteorologisches Institut, Universität Hamburg, Hamburg. 97 pp.

Schmidt H, Derognat C, Vautard R, Beekmann M. (2001): A comparison of simulated and observed ozone mixing ratios for the summer of 1998 in Western Europe. *Atmospheric Environment* 35(36): 6277–6297. doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00451-4

Schnell RC, Oltmans SJ, Neely RR, Endres MS, MolenarJV, White AB. (2009): Rapid photochemical production of ozone at high concentrations in a rural site during winter, *Nat. Geosci.*, 2, 120–122. doi.org/10.1038/ngeo415

Schrödner R. (2018): Persönliche Kommunikation 05.07. / 10.08. / 15.08. 2018

Seidel T, Ruppert H, Orasche J, Schnelle-Kreis J. (2013): *Schadstoffemissionen bei der Verbrennung von Holz, Stroh und Biogas*. Fachtagung „Energie, Ernährung und Gesellschaft – die Rolle der Biomasse im Kontext einer nachhaltigen Entwicklung“, Universität Göttingen, 15.-17.10.2013. verfügbar: http://www.bioenergie.uni-goettingen.de/fileadmin/user_upload/admin/tagung_20137Praesentationen/16_10_20137Ruppert_Schnelle_Emissionen_BiS-Tagung_16_10_2013.pdf. abgerufen: 17.06.2018.

Seinfeld JH, Pandis SN. (2016): *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change* (3. Auflage). Wiley, Hoboken. 1120 pp.

Sharma S, Sharma P, Khare M. (2017): Photo-chemical transport modelling of tropospheric ozone: A review. *Atmospheric Environment* **159** (June2017). 34 – 54.
doi: /10.1016/j.atmosenv.2017.03.047

Sillman S. (2003): Tropospheric Ozone and Photochemical Smog. IN Sherwood Lollar B. (Hrsg.) *Treatise on Geochemistry Vol.9 Environmental Geochemistry*. Elsevier, Amsterdam. 407 – 431.

Sillman S. (2014): Tropospheric Ozone and Photochemical Smog. In: Holland HD, Turekin KK (Hrsg.). *Treatise on Geochemistry Vol.11 Environmental Geochemistry* (2. Auflage). Elsevier, Amsterdam. 415 – 437.

Simpson D, Fagerli H, Jonson JE, Tsyro S, Wind P, Tuovinen J-P. (2003): *Transboundary Acidification, Eutrophication and Ground Level Ozone in Europe, PART I Unified EMEP Model Description*. EMEP Report 1/2003. Norwegian Meteorological Institute, Oslo, Norwegen. verfügbar: https://www.emep.int/publ/reports/2003/emep_report_1_part1_2003.pdf

Simpson D, Benedictow A, Berge H, Bergström R, Emberson L D, Fagerli H, Flechard CR, Hayman GD, Gauss M, Jonson JE, Jenkin ME, Nyíri A, Richter C, Semeena VS, Tsyro S, Tuovinen J-P, Valdebenito Á, Wind P. (2012a): The EMEP MSC-W chemical transport model– technical description. *Atmos. Chem. Phys.* 12(16): 7825–7865.
doi:10.5194/acp-12-7825-2012

Simpson D, Benedictow A, Berge H, Bergström R, Emberson L D, Fagerli H, Flechard CR, Hayman GD, Gauss M, Jonson JE, Jenkin ME, Nyíri A, Richter C, Semeena VS, Tsyro S, Tuovinen J-P, Valdebenito Á, Wind P. (2012b): *The Unified EMEP Model - User's Guide* September2012b. verfügbar: https://wiki.met.no/_media/emep/page1/user-guide092012.pdf&usg=AOvVaw3GuXpsBj0MJWrJ207d8uK. abgerufen25.07.2018

Slingo A. (1989): A GCM Parameterization for the Shortwave Radiative Properties of Water Clouds. *Journal of the Atmospheric Sciences* 46(10): 1419 - 1427.
doi.org/10.1175/1520-0469(1989)046<1419:AGPFTS>2.0.CO;2

Slingo A, Schrecker HM. (1982): On the shortwave radiative properties of stratiform water clouds. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*. 108(456): 407-426.
doi.org/10.1002/qj.49710845607

Schneider W, Moortgat GK, Tyndall GS, Burrows JP. (1987): Absorption cross-sections of NO₂ in the UV and visible region (200 – 700 nm) at 298 K. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 40(2–3): 195 – 217. doi.org/10.1016/1010-6030(87)85001-3

Sofiev M. (2000): A model for the evaluation of long-term airborne pollution transport at regional and continental scales. *Atmospheric Environment* 34(15): 2481-2493. doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00415-X

Sofiev M. (2018): Persönliche Kommunikation 02.08.2018.

Sofiev M, Vira J. (2009): SILAM Products, Quality and Background information Regional Model Dossier 9.1 verfügbar: gmes-atmosphere.eu/documents/deliverables/r-ens/dossiers/SILAM_Dossier1.pdf. abgerufen 03.08.2010

Sofiev M, Vira J, Kouznetsov R, Prank M, Soares J, Genikhovich E. (2015): Construction of the SILAM Eulerian atmospheric dispersion model based on the advection algorithm of Michael Galperin. *Geosci. Model Dev.* 8(11): 3497–3522. doi:10.5194/gmd-8-3497-2015

Solazzo E, Bianconi R, Vautard R, Appel KW, Moran M, Hogrefe C, Bessagnet B, Brandt J, Christensen JH, Chemel C, Coll I, van der Gon HD, Ferreira J, Forkel R, Francis XV, Grell G, Grossi P, Hansen AB, Jericevic A, Kraljevic L, Miranda AI, Nopmongkol U, Pirovano G, Prank M, Riccio A, Sartelet KN, Schaap M, Silver JD, Sokhi RS, Vira J, Werhahn J, Wolke R, Yarwood G, Zhang J, Rao ST, Galmarini S. (2012): Model evaluation and ensemble modelling of surface-level ozone in Europe and North America in the context of AQMEII. *Atmospheric Environment* 53 (June 2012): 60 – 74. doi: 10.1016/j.atmosenv.2012.01.003

Somieski F, Koepke P, Kriebel KT, Meerkötter R. (1988): Improvements of Simple Radiation Schemes for Mesoscale Models: a Case Study. *Beitr. Phys. Atmosph.* 61(3): 204 – 218.

Staehelin J, Hüglin C, Brönnimann S, Künzli N. (2016): Ozon und Sommersmog: Klimawandel gefährdet heutige Erfolge. *News Analytik.* 4 pp. verfügbar: <https://www.analytik-news.de/Fachartikel/2016/48.html>. abgerufen 01.03.2018.

Stamnes K, Tsay S-C, Wiscombe W, Jayaweera K. (1988): Numerically stable algorithm for discrete-ordinate-method radiative transfer in multiple scattering and emitting layered media. *Appl. Optics* 27(12): 2502–2509. doi.org/10.1364/AO.27.002502

Stamnes K, Thomas GE, Stamnes JJ. (2017): *Radiative Transfer in the Atmosphere and Ocean* (2. Auflage). Cambridge University Press, Cambridge. 512 pp.

Spensberger C, Schlünzen H. (2010): *GRITOP - Preprozessor zur Initialisierung von Topographiedaten für das Modell METRAS*. METRAS Technical Report 8. Meteorologisches Institut, Universität Hamburg, Hamburg. 31 pp.

Stephens GL. (1978): Radiation Profiles in Extended Water Clouds. II: Parameterization Schemes. *Journal of the Atmospheric Sciences.* 35(11): 2123 - 2132. doi.org/10.1175/1520-0469(1978)035<2123:RPIEWC>2.0.CO;2

Stern R. (2009): Photolyseraten in Chemie-Transport-Modellen – Anforderungen von Seiten der Anwender. Institut für Meteorologie, Freie Universität Berlin, Berlin, Deutschland. 2 pp.

- Stock ZS, Russo MR, Pyle JA. (2014):** Representing ozone extremes in European megacities: the importance of resolution in a global chemistry climate model, *Atmos. Chem. Phys.*, 14(8), 3899–3912. doi.org/10.5194/acp-14-3899-2014
- Stockwell WR. (1986):** A homogeneous gas phase mechanism for use in a regional acid deposition model. *Atmospheric Environment* (1967) 20(8): 1615-1632. doi.org/10.1016/0004-6981(86)90251-9
- Stockwell WR, Middleton P, Chang JS, Tang X. (1990):** The second generation regional acid deposition model chemical mechanism for regional air quality modeling. *Journal of Geophysical Research / D* 95(D10) 16343-16367. doi.org/10.1029/JD095iD10p16343
- Stockwell WR, Kirchner F, Kuhn M, Seefeld S. (1997):** A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling. *Journal of Geophysical Research / D* 102(D22): 25847-25879. doi.org/10.1029/97JD00849
- Stordal F, Isaksen ISA, Horntveith K. (1985):** A diabatic circulation two-dimensional model with photochemistry: Simulations of ozone and long-lived tracers with surface sources. *J. Geophys. Res.* 90(D3): 5757–5776. doi.org/10.1029/JD090iD03p05757
- Tampieri F, Tomasi C. (1975):** Size distribution models of fog and cloud droplets in terms of the modified gamma function. *Tellus* 28(4): 333 – 347. doi.org/10.3402/tellusa.v28i4.10300
- Tang W, Cohan DS, Pour-Biazar A, Lamsal LN, White AT, Xiao X, Zhou W, Henderson BH, Lash BF. (2015):** Influence of satellite-derived photolysis rates and NO_x emissions on Texas ozone modeling. *Atmos. Chem. Phys.* 15(4):1601 - 1619. doi: 10.5194/acp-15-1601-2015
- Telford PJ, Abraham NL, Archibald AT, Braesicke P, Dalvi M, Morgenstern O, O'Connor FM, Richards NAD, Pyle JA. (2013):** Implementation of the Fast-JX Photolysis scheme (v6.4) into the UKCA component of the MetUM chemistry-climate model (v7.3). *Geosci. Model Dev.* 6(1): 161–177. doi:10.5194/gmd-6-161-2013
- Tennekes, H. (1982):** Similarity relations, scaling laws and spectral dynamics. IN: Nieuwstadt FTM und van Dop H (Hrsg.) *Atmospheric turbulence and air pollution modelling*. D. Reidel Publishing Company, Dordrecht. 37 – 68. doi.org/10.1007/978-94-010-9112-1_2
- Teyssedre H, Michou M, Clar1 HL, Josse B, Karcher F, Olivi´e D, Peuch V-H, Saint-Martin D, Cariolle D, Atti´e J-L, N´ed´elec P, Ricaud P, Thouret V, A van der R J, Volz-Thomas A, Ch´eroux F. (2007):** A new tropospheric and stratospheric Chemistry and Transport Model MOCAGE-Climat for multi-year studies: evaluation of the present-day climatology and sensitivity to surface processes. *Atmos. Chem. Phys.* 7(22): 5815–5860. doi.org/10.5194/acp-7-5815-2007
- The Royal Society. (2008):** *Ground-level ozone in the 21st century: future trends, impacts and policy implications*. The Royal Society, London. Science Policy Report 15/08. 132 pp.

- Thiel S, Ammannato L, Bais A, Bandy B, Blumthaler M, Bohn B, Engelsen O, Gobbi GP, Gröbner J, Jäkel E, Junkermann W, Kazadzis S, Kift R, Kjeldstad B, Kouremeti N, Kylling A, Mayer B, Monks PS, Reeves CE, Schallhart B, Scheirer R, Schmidt S, Schmitt R, Schreder J, Silbernagl R, Topaloglou C, Thorseth TM, Webb AR, Wendisch M, Werle P. (2008):** Influence of clouds on the spectral actinic flux density in the lower troposphere (INSPECTRO): overview of the field campaigns. *Atmos. Chem. Phys.* 8(6): 1789–1812. doi.org/10.5194/acp-8-1789-2008
- Tie X, Madronich S, Walters S, Zhang R, Rasch P, Collins W. (2003):** Effect of clouds on photolysis and oxidants in the troposphere. *Journal of Geophysical Research / D* 108(D20): AAC 5-1 - 5-11. doi.org/10.1029/2003JD003659
- Tie X, Brasseur G, Ying Z. (2010):** Impact of model resolution on chemical ozone formation in Mexico City: application of the WRF-Chem model, *Atmos. Chem. Phys.*, 10(18), 8983–8995. doi.org/10.5194/acp-10-8983-2010
- Toon OB, McKay CP, Ackerman TP, Santhanam K. (1989):** Rapid calculation of radiative heating rates and photodissociation rates in inhomogeneous multiple scattering atmospheres. *Journal of Geophysical Research / D* 94(D13): 16287-16301. doi.org/10.1029/JD094iD13p16287
- Trukenmüller A, Grawe D, Schlünzen KH. (2004):** A model system for the assessment of ambient air quality conforming to EC directives. *Meteorologische Zeitschrift.* 13(5): 387-394. doi.org/10.1127/0941-2948/2004/0013-0387
- Travis KR, Jacob DJ, Fisher JA, Kim PS, Marais EA, Zhu L, Yu K, Miller CC, Yantosca RM, Sulprizio MP, Thompson AM, Wennberg PO, Crouse JD, St. Clair JM, Cohen RC, Laughner JL, Dibb JE, Hall SR, Ullmann K, Wolfe GM, Pollack IB, Peischl J, Neuman JA, Zhou X. (2016):** Why do models overestimate surface ozone in the Southeast United States? *Atmos. Chem. Phys.* 16(21): 13561 – 13577. doi.org/10.5194/acp-16-13561-2016
- Trukenmüller A. (2012):** Persönliche Kommunikation 27.11.12.
- Turner MC, Jerrett M, Pope CA 3rd, Krewski D, Gapstur SM, Diver WR, Beckerman BS, Marshall JD, Su J, Crouse DL, Burnett RT. (2016):** Long-Term Ozone Exposure and Mortality in a Large Prospective Study. *American Journal of Respiratory and Critical Care* 193(10): 1134-1142. doi: 10.1164/rccm.201508-1633OC.
- Umweltbundesamt (UBA). (2010):** Antworten auf häufig gestellte Fragen zum Thema „Ozon“. Verfügbar: https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/pdfs/faqs_ozon_und_sommersmog.pdf. Abgerufen 17.2.2018.
- Umweltbundesamt (UBA). (2017a):** *Beurteilung der Luftqualität in Deutschland Ozonsituation Sommer 2017*. Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau. 25 pp.
- Umweltbundesamt (UBA). (2017b):** *Ozon-Belastung*. verfügbar: <https://www.umweltbundesamt.de/daten/luft/ozon-belastung#textpart-1>. abgerufen: 22.02.2018.
- Umweltbundesamt (UBA). (2018):** *Beurteilung der Luftqualität in Deutschland: Ozonsituation Sommer 2018*. Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau. 27 pp.

Umweltbundesamt (UBA). (2019): Persönliche Kommunikation 05.08.2019

Uphoff M, Grawe D, Ross O, Schlünzen KH. (2014): Relevance of Photolysis Frequencies Calculation Aspects to the Ozone Concentration Simulation. IN: Steyn D, Mathur R (Hrsg.) *Air Pollution Modeling and its Application XXIII*. Springer International Publishing Switzerland. 205 – 210. https://doi.org/10.1007/978-3-319-04379-1_33

Valari M, Menut L. (2008): Does an Increase in Air Quality Models' Resolution Bring Surface Ozone Concentrations Closer to Reality? *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 25(11): 1955 – 1968. doi.org/10.1175/2008JTECHA1123.1

van der Gon HACD, Visschedijk AJH, van der Brugh H, Dröge R, Kuenen J. (2009): A base year (2005) MEGAPOLI European gridded emission inventory (1st version), MEGAPOLI Scientific Report 09-02, MEGAPOLI Deliverable 1.2. TNO Built Environment and Geosciences, Utrecht, Niederlande. 17 pp. verfügbar: http://megapoli.dmi.dk/publ/MEGAPOLI_sr09-02.pdf

van der Vorst H. (1992): Bi-CGSTAB: A Fast and Smoothly Converging Variant of Bi-CG for the Solution of Nonsymmetric Linear Systems. *SIAM J. Sci. and Stat. Comput.*, 13(2): 631 - 644. doi.org/10.1137/0913035

Vardavas IM, Taylor FW. (2007): *Radiation and Climate*. Oxford University Press, Oxford, Vereinigte Königreich Großbritannien und Nordirland. 492 pp.

Verein Deutscher Ingenieure (VDI). (2017): *VDI Richtlinie, Umweltmeteorologie, Fotolysefrequenzen für Berechnung von Schadstoffkonzentrationen in der Troposphäre*. VDI 3783 Blatt 18. Beuth Verlag GmbH, Berlin. 40 pp.

Vogel B, Fiedler F, 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 Atmospheres* 100(D11): 22907 - 22928. doi.org/10.1029/95JD01228

Vogel B, Vogel H, Memmesheimer M, Obermeier A, Friedrich R. (2001): Anwendungen von Modellen für die Bewertung von effizienten Minderungsstrategien. *Promet* 27(1-2): 31 - 40.

Vogel B, Vogel H, Bäumer D, Bangert M, Lundgren K, Rinke R, Stanelle T. (2009): The comprehensive model system COSMO-ART – Radiative impact of aerosol on the state of the atmosphere on the regional scale. *Atmos. Chem. Phys.* 9(22): 8661–8680. doi.org/10.5194/acp-9-8661-2009

von Salzen K, Schlünzen KH. (1999): Simulation of the dynamics and composition of secondary and marine inorganic aerosols in the coastal atmosphere. *Journal of Geophysical Research Atmospheres* 104 (D23): 30201 – 30217. doi.org/10.1029/1999JD900823

von Salzen K, Claussen M, Schlünzen KH. (1996): Application of the concept of blending height to the calculation of surface fluxes in a mesoscale model. *Meteorologische Zeitschrift* 5 (2): 60 - 66. doi.org/10.1127/metz/5/1996/60

- Voulgarakis A, Savage NH, Wild O, Carver GD, Clemitsha KC, Pyle JA. (2009a):** Upgrading photolysis in the p-TOMCAT CTM: model evaluation and assessment of the role of clouds. *Geosci. Model Dev.* 2(1) 59–72. doi.org/10.5194/gmd-2-59-2009
- Voulgarakis A, Wild O, Savage NH, Carver GD, Pyle JA. (2009b):** Clouds, photolysis and regional tropospheric ozone budgets. *Atmos. Chem. Phys.* 9(21): 8235 – 8246. doi.org/10.5194/acp-9-8235-2009
- Wahner A, Moortgat GK. (2007):** Die Atmosphäre als photochemischer Reaktor. *Chem. Unserer Zeit* 41(3): 192 – 198. doi.org/10.1002/ciuz.200700429
- Wallace JM, Hobbs PV. (2006):** *Atmospheric science – an introductory survey*. 2. Auflage. Academic Press / Elsevier, Amsterdam. 483 pp.
- Wendisch M, Yang P. (2012):** *Theory of Atmospheric Radiative Transfer: A Comprehensive Introduction*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim. 321 pp.
- Wild O, Zhu X, Prather MJ. (2000):** Fast-J: Accurate Simulation of In- and Below-Cloud Photolysis in Tropospheric Chemical Models. *Journal of Atmospheric Chemistry*. 37(3): 245–282. doi.org/10.1023/A:1006415919030
- Wild RJ, Edwards PM, Dubé WP, Baumann K, Edgerton ES, Quinn PK, Roberts JM, Rollins AW, Veres PR, Warneke C, Williams EJ, Yuan B, Brown SS. (2014):** A Measurement of Total Reactive Nitrogen, NO_y, together with NO₂, NO, and O₃ via Cavity Ring-down Spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* 48 (16): 9609 – 9615. doi: 10.1021/es501896w
- Wolke R, Hellmuth O, Knoth O, Schröder W, Heinrich B, Renner E. (2004):** The Chemistry-Transport Modeling System Im-Muscat: Description and citydelta Applications. In: Carlos Borrego, Selahattin Incecik (Hrsg.) *Air Pollution Modeling and Its Application XVI*. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York. 427 - 439. doi.org/10.1007/978-1-4419-8867-6_39
- World Health Organization (WHO) (2006):** *WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide - Global update 2005 - Summary of risk assessment*. Geneva, Switzerland. 20 pp.
- World Meteorological Organization (WMO) (1985):** Atmospheric Ozone 1985. Vol I/II/III: Assessment of our understanding of the processes controlling its present distribution and change. National Aeronautics and Space Administration, Federal Aviation Administration, National Oceanic and Atmospheric Administration, United Nations Environment Programme, World Meteorological Organization (WMO), Commission of the European Communities, Bundesministerium für Forschung und Technologie. WMO Global Ozone Research and Monitoring Project Reports No.16. 1095 + R86 pp. verfügbar https://library.wmo.int/index.php?lvl=notice_display&id=6111 bis 6113. abgerufen: 25.08.2018.
- Wosik J, Schlünzen H, Bigalke K. (1994):** *EMIINI - Preprozessor zur Initialisierung von Emissionen für das Modell METRAS, Kurzbeschreibung*. METRAS Technical Report 2. Meteorologisches Institut, Universität Hamburg. Hamburg. 27 pp.
- Yarwood G, Rao S, Yocke M, Whitten GZ. (2005):** *Final report updates to the carbon bond chemical mechanism: CB05 RT-04-00675*. Yocke and Company, Novato, CA. 246 pp.

Yarwood G, Jung J, Whitten GZ, Heo G, Mellberg J, Estes M. (2010): *Updates to the carbon bond mechanism for version 6 (CB6)*. Presented at the 9th Annual CMAS Conference, Chapel Hill, NC, October 11-13, 2010. verfügbar: cmascenter.org/conference/2010/abstracts/emery_updates_carbon_2010.pdf. abgerufen 11.07.2018

Young TR, Boris JP. (1977): A numerical technique for solving stiff ordinary differential equations associated with the chemical kinetics of reactive-flow problems. *Journal of Physical Chemistry* 81(25): 2424 – 2427. doi.org/10.1021/j100540a018

Zeng J, Madronich S, Stamnes K. (1996): A note on the use of the two-stream delta-scaling approximation for calculating atmospheric photolysis rate coefficients. *Journal of Geophysical Research / D* 101(D9): 14525-14530. doi.org/10.1029/96JD01011

Zdunkowski WG, Welch RM, Korb G. (1980): An investigation of the structure of typical two-stream-methods for the calculation of solar fluxes and heating rates in clouds. *Beiträge zur Physik der Atmosphäre* 53(2): 147 – 166.

Zdunkowski W, Trautmann T, Bott A. (2007): *Radiation in the Atmosphere: A Course in Theoretical Meteorology*. Cambridge University Press, Cambridge. 482 pp.

Versicherung an Eides statt

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel: Einflüsse von Wolkeneffektparametrisierung und Modellauflösung auf simuliertes bodennahe Ozon selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel – insbesondere keine im Quellenverzeichnis nicht benannten Internet-Quellen – benutzt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus Veröffentlichungen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Ich versichere weiterhin, dass ich die Dissertation oder Teile davon vorher weder im In- noch im Ausland in einem anderen Prüfungsverfahren eingereicht habe und die eingereichte schriftliche Fassung der auf dem elektronischen Speichermedium entspricht.“

Ort und Datum.

Unterschrift