

TEXTE

61/2014

# Modellierung und Kartierung atmosphärischer Stoffeinträge und kritischer Belastungs- schwellen zur kontinuierlichen Bewertung der ökosystem- spezifischen Gefährdung der Biodiversität in Deutschland - PINETI (Pollutant INput and EcosysTem Impact).

Teilbericht 2

Weiterentwicklung der Modellierung der nassen  
Deposition im Chemie-Transport-Modell REM-Calgrid



TEXTE 61/2014

Umweltforschungsplan des  
Bundesministeriums für Umwelt,  
Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit

Forschungskennzahl 3710 63 246  
UBA-FB 002007/2

# **Modellierung und Kartierung atmosphärischer Stoffeinträge und kritischer Belastungsschwellen zur kontinuierlichen Bewertung der ökosystemspezifischen Gefährdung der Biodiversität in Deutschland - PINETI (Pollutant INput and EcosysTEM Impact)**

## **Teilbericht 2 Weiterentwicklung der Modellierung der nassen Deposition im Chemie-Transport-Modell REM-Calgrid**

von

Roy Wichink Kruit, Martijn Schaap, Arjo Segers, Dick Heslinga, Peter Bultjes  
Netherlands Organisation for Applied Scientific Research TNO,  
Utrecht, The Netherlands

Sabine Banzhaf  
Freie Universität Berlin, FB Geowissenschaften, Institut für Meteorologie,  
Berlin, Germany

Thomas Scheuschner  
Gesellschaft für Ökosystemanalyse und Umweltdatenmanagement mbH  
(ÖKO-DATA), Strausberg, Germany

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

# Impressum

**Herausgeber:**

Umweltbundesamt  
Wörlitzer Platz 1  
06844 Dessau-Roßlau  
Tel: +49 340-2103-0  
Fax: +49 340-2103-2285  
info@umweltbundesamt.de  
Internet: www.umweltbundesamt.de

 /umweltbundesamt.de

 /umweltbundesamt

**Durchführung der Studie:**

Netherlands Organisation for Applied Scientific Research TNO  
P.O.Box 80015  
3508 TA Utrecht  
The Netherlands

**Abschlussdatum:**

2014

**Redaktion:**

Fachgebiet II 4.3 Luftreinhaltung und terrestrische Ökosysteme  
Dr. Jakob Frommer, Markus Geupel

Publikationen als pdf:

<http://www.umweltbundesamt.de/publikationen/modellierung-kartierung-atmosphaerischer>

ISSN 1862-4804

Dessau-Roßlau, Dezember 2014

Das diesem Bericht zu Grunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit unter der Forschungskennzahl 3710 63 246 gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen und Autoren.

## Kurzbeschreibung

Das hier beschriebene Teilprojekt dient der Weiterentwicklung der Modellierung der nassen Deposition im Chemie Transport Model REM-Calgrid (RCG). Die operationelle Version von RCG berücksichtigt bei der Berechnung der nassen Deposition nur die Auswaschung von Schadstoffen unterhalb der Wolke. Bereits innerhalb des Vorgängerprojektes MAPESI wurde die Modellierung durch die Einführung der Auswaschung innerhalb der Wolke weiterentwickelt. Die Modellentwicklungen wurden innerhalb des PINETI Projektes daher zunächst im RCG fortgeführt.

Die Auswaschung von Gasen und die Sulfatbildung in Wolkenwasser sind vom pH-Wert des Regen- bzw. Wolkentropfens abhängig. Während in der bisherigen Modellversion ein konstanter Tropfen-pH-Wert in der Modellatmosphäre angenommen wird, wird dieser in der neuen hier präsentierten Modellversion modelliert und ist somit variabel. Nach Einführung des modellierten Tropfen-pH-Wertes wird die Sensitivität der neuen Modellversion auf Änderungen des pH-Wertes untersucht. Des Weiteren wird das Modell anhand von Messungen evaluiert.

In einem letzten Schritt werden die anhand der Modelle RCG (oben beschriebene Modellversion) und LOTOS-EUROS berechneten Konzentrationen im Niederschlag von  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  und  $\text{NH}_4^+$  für das Jahr 2009 mit Messungen an 191 Stationen in Deutschland evaluiert. Die Ergebnisse des RCG Modells werden außerdem mit den anhand des Kriging Verfahrens erstellten Karten der nass deponierten Frachten von  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_y$  und  $\text{NH}_x$  des PINETI Projektes verglichen.

## Abstract

Within this subproject the description of wet deposition modeling in the chemistry transport model REM-Calgrid (RCG) has been improved. In the operational version of RCG only below-cloud scavenging is considered while in-cloud scavenging, which was found to contribute the major part of the scavenged material is neglected. A discrimination of below-cloud and in-cloud scavenging was already implemented in RCG within the MAPESI project. Thus the model development within PINETI was also performed within RCG.

The scavenging of gases and aqueous phase sulfate formation is dependent on droplet pH, which is not yet accounted for in RCG. So far, a constant droplet pH is used. Within this subproject a modeled, variable droplet pH is implemented. The sensitivity of modeled concentrations and deposition fluxes to changes in droplet pH are investigated. Furthermore, the improved model version is evaluated against observations.

The concentrations in precipitation of  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{NH}_4^+$  of the improved model version of RCG and those calculated using the LOTOS-EUROS model are compared to observations at 191 measurement sites spread over Germany for the year 2009. Moreover, the RCG model results are compared to  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_y$  and  $\text{NH}_x$  PINETI wet deposition maps for the year 2009 that were generated using a Kriging method.

## Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	7
Tabellenverzeichnis.....	10
Abkürzungen .....	11
1 Zusammenfassung .....	12
2 Einführung.....	13
3 Das Chemie Transport Model REM-Calgrid (RCG) .....	15
4 Beschreibung der Modellentwicklungen .....	16
4.1 Parametrisierung der nassen Deposition und Sulfatbildung in Wolkenwasser in MAPESI .....	16
4.2 Einführung eines variablen Tropfen-pH-Wertes.....	18
4.3 Nasse Deposition und Sulfatbildung in Wolkenwasser mit variablen Tropfen- pH-Wert .....	21
5 Evaluierung der neuen Modellversion.....	24
5.1 Modellkonfiguration .....	24
5.2 Modellläufe.....	24
5.2.1 Juli/August 2005 .....	24
5.2.2 March/April 2009 .....	25
5.3 Messungen.....	25
5.4 Ergebnisse.....	27
5.4.1 Sensitivitätsläufe .....	27
5.4.2 Modelllauf mit variablem Tropfen-pH-Wert.....	29
5.4.3 Emissionsszenarien.....	34
6 Evaluierung der modellierten Konzentrationen im Niederschlag und Vergleich der modellierten nassen Depositionsflüsse mit den PINETI-Karten für das Jahr 2009 .....	39
7 Ausblick.....	45
Literatur.....	46

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1. (a) $\text{SO}_4^{2-}$ Konzentration im Niederschlag der Modelle EMEP, LOTOS-EUROS und RCG gemittelt über das Jahr 2001 aufgetragen gegen Messungen (Kerschbaumer und Stern, 2005) und (b) $\text{SO}_2$ Luftkonzentrationen für Februar/März 2003 der Modelle RCG, LOTOS-EUROS, EURAD, CHIMERE und LM-MUSCAT im Vergleich zu Messungen (Stern et al., 2008).....	14
Abbildung 2. Schematische Abbildung der Auswaschkoeffizienten für Gase und Partikel innerhalb der Wolke ( $\lambda_{ic}$ ) und unterhalb der Wolke ( $\lambda_{bc}$ ) zur Berechnung der nassen Deposition innerhalb der operationellen RCG Routine (linke Seite) und der neu entwickelten RCG Forschungsversion (rechte Seite). ....	17
Abbildung 3. Kollektionseffizienz in Abhängigkeit des Aerosoldurchmessers (Tost et al. 2005).....	18
Abbildung 4. Oxidationsrate in der Flüssigphase von gelöstem $\text{SO}_2$ durch $\text{O}_3$ und $\text{H}_2\text{O}_2$ als Funktion des pH-Wertes bei 298K und (b) effektive Henrykonstante für $\text{SO}_2$ als Funktion des pH-Wertes bei 298K (aus Seinfeld and Pandis, 1998).....	19
Abbildung 5. Täglich beobachteter pH-Wert des Niederschlags an den 3 UBA Stationen Schauinsland, Neuglobsow und Waldhof für das Jahr 2008 (Banzhaf et al., 2012).....	20
Abbildung 6. Tropfen pH-Wert in Abhängigkeit der $\text{NH}_3$ und $\text{SO}_2$ Konzentration (Wichink Kruit et al., 2012). Die $\text{CO}_2$ Konzentration wird mit 320 ppm als konstant angenommen. ....	21
Abbildung 7. Mit dem RCG Single-Column-Model simulierter Fluss der nassen Deposition von $\text{SO}_2$ und $\text{NH}_3$ in Abhängigkeit des pH-Wertes (Banzhaf et al., 2012). ....	22
Abbildung 8. Oxidationsfraktion von $\text{SO}_2$ für die Oxidation durch Ozon in Abhängigkeit des pH-Wertes der Wolkentropfen und der Temperatur (Wichink Kruit et al., 2012).....	23
Abbildung 9. Modelldomäne des RCG Europalaufes (linke Seite) und des Basislaufes (rechte Seite). ....	24
Abbildung 10. Modelldomäne und verwendete UBA Messstationen für Juli/August 2005 (Banzhaf et al., 2012).....	26
Abbildung 11. Modelldomäne und verwendete UBA Messstationen für March/April 2009. ....	26
Abbildung 12. Über die Domäne gemittelte Sulfatkonzentration in der Vertikalen für alle pH-Wert Läufe für Fall 1 (a) und Fall 3 (c) und die Abweichung des über die Domäne summierten nassen Depositionsflusses von dem des Basislaufes ( $\rightarrow \text{pH}=5$ ) für alle Tropfen-pH-Wert Läufe für Fall 2 (b) und Fall 3 (d) (Banzhaf et al., 2012). ....	28

Abbildung 13. Über den Monat Juli gemittelter modellierter Tropfen-pH-Wert in 1000m Höhe (a) und am Erdboden (b) aufgetragen gegen den gemittelten gemessenen pH-Wert des Niederschlags (Banzhaf et al., 2012).	29
Abbildung 14. Tagesmittel der $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentration an den Station Melpitz (a) (Banzhaf et al., 2012) und der $\text{SO}_2$ -Konzentration an den Station Waldhof (b) der Messung (schwarze Linie), des Modelllaufes mit modelliertem Tropfen-pH-Wert (blaue Linie) und des Modelllaufes mit einem konstantem pH-Wert von 5 (rote Linie).	31
Abbildung 15. Tagesmittel der Sulfatkonzentrationen der Modellläufe (modellierter Tropfen-pH-Wert: blau; konstanter Tropfen-pH-Wert: rot) gegen die Messungen an den verfügbaren UBA Stationen (Banzhaf et al., 2012).	32
Abbildung 16. TRAMPER Modellniederschlag aufgetragen gegen Niederschlagsmessungen an 17 UBA Stationen (Banzhaf et al., 2012).	33
Abbildung 17. Summe der nasse Deposition von $\text{SO}_x$ (a) und $\text{NH}_x$ (b) über die Untersuchungsperiode aufgetragen gegen Messungen an 17 UBA Stationen (Banzhaf et al., 2012).	33
Abbildung 18. Abweichung des TRAMPER Niederschlags vom gemessenen Niederschlag (blaue Balken) und dazugehörige Abweichung der RCG $\text{NH}_x$ nassen Deposition von der gemessenen nassen Deposition (braune Balken) in (a) für den Modelllauf mit modelliertem Tropfen-pH-Wert und in (b) für den Modelllauf mit konstantem Tropfen-pH-Wert (Banzhaf et al., 2012).	34
Abbildung 19. Tagesmittel der SIA Konzentrationen (a) und Summe der nassen Deposition (b) des Modelllaufes mit modelliertem Tropfen-pH-Wert (blau) und mit konstantem Tropfen-pH-Wert (rot) im Vergleich zu UBA Messungen (Banzhaf et al., 2013).	36
Abbildung 20. Abweichung der über die Domäne gemittelten SIA Luftkonzentration der Modellläufe mit modelliertem (-) und mit konstantem (-) Tropfen-pH-Wert vom jeweiligen Basislauf für alle Ammoniak-Emissionsszenarien (Banzhaf et al., 2013).	37
Abbildung 21. Wie Abbildung 20, für $\text{SO}_x$ , $\text{NO}_y$ und $\text{NH}_x$ Gesamtdeposition (Banzhaf et al., 2013).	38
Abbildung 22. Zur Evaluierung verwendete Messstationen.	39
Abbildung 23. Mit RCG (blau) und LOTOS-EUROS (rot) modellierte und gemessene mittlere Konzentration im Niederschlag von $\text{SO}_4^{2-}$ an 191 PINETI Messstationen für das Jahr 2009.	41
Abbildung 24. Mit RCG (blau) und LOTOS-EUROS (rot) modellierte und gemessene mittlere Konzentration im Niederschlag von $\text{NO}_3^-$ an 191 PINETI Messstationen für das Jahr 2009.	41

Abbildung 25. Mit RCG (blau) und LOTOS-EUROS (rot) modellierte und gemessene mittlere Konzentration im Niederschlag von $\text{NH}_4^+$ an 191 PINETI Messstationen für das Jahr 2009. ....	42
Abbildung 26. Räumliche Verteilung der Niederschlagssumme für das Jahr 2009: COSMO-EU Model mit einer horizontalen Auflösung von ca. $7 \times 7 \text{ km}^2$ (links) und Interpolation von Messungen durch den DWD mit einer horizontalen Auflösung von $1 \times 1 \text{ km}^2$ (rechts). ....	43
Abbildung 27. Räumliche Verteilung der nassen Deposition von $\text{SO}_x$ für das Jahr 2009: RCG Model mit einer horizontalen Auflösung von ca. $7 \times 7 \text{ km}^2$ (links) und PINETI Kriging Ergebnis mit einer horizontalen Auflösung von $1 \times 1 \text{ km}^2$ (rechts). ....	44
Abbildung 28. Räumliche Verteilung der nassen Deposition von $\text{NO}_y$ für das Jahr 2009: RCG Model mit einer horizontalen Auflösung von ca. $7 \times 7 \text{ km}^2$ (links) und PINETI Kriging Ergebnis mit einer horizontalen Auflösung von $1 \times 1 \text{ km}^2$ (rechts). ....	44
Abbildung 29. Räumliche Verteilung der nassen Deposition von $\text{NH}_x$ für das Jahr 2009: RCG Model mit einer horizontalen Auflösung von ca. $7 \times 7 \text{ km}^2$ (links) und PINETI Kriging Ergebnis mit einer horizontalen Auflösung von $1 \times 1 \text{ km}^2$ (rechts). ....	44

## **Tabellenverzeichnis**

Tabelle 1: Emissionsszenarien. ....	25
Tabelle 2: Statistik Tropfen-pH-Wert (Banzhaf et al., 2012). ....	30
Tabelle 3: Statistik Luftkonzentrationen (Banzhaf et al., 2012). ....	31
Tabelle 4: Statistik nasse Deposition (Banzhaf et al., 2012) ....	32
Tabelle 5: Statistik mittlere Konzentration im Niederschlag PINETI Stationen versus RCG und LOTOS-EUROS (LE) für das Jahr 2009. ....	40

## **Abkürzungen**

RCG	REM-CALGRID
LE	LOTOS-EUROS
CLRTAP	Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution
UN/ECE	United Nations Economic Commission for Europe
SIA	Secondary inorganic aerosol (= Sekundäre anorganische Aerosole)
RMSE	Root Mean Square Error

# 1 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Studie ist eine Verbesserung der Modellierung der nassen Deposition. Die operationelle Version von RCG berücksichtigt bei der Berechnung der nassen Deposition nur die Auswaschung von Schadstoffen unterhalb der Wolke. Innerhalb des MAPESI-Projektes wurde die Modellierung bereits durch die Einführung der Auswaschung innerhalb der Wolke weiterentwickelt. Die Modellentwicklungen wurden innerhalb des PINETI Projektes daher zunächst im RCG fortgeführt. Aufgrund der ähnlichen Modellstruktur ist ein Einbau der entwickelten Routinen in das Chemie Transport Modell LOTOS-EUROS möglich.

Innerhalb des PINETI-Projektes wurde nun zusätzlich die Modellierung des Tropfen-pH-Wertes eingeführt. Die Auswaschung von Gasen und die Sulfatbildung in Wolkenwasser sind abhängig vom pH-Wert des Regen- bzw. Wolkentropfens. Während in MAPESI noch mit einem konstanten Tropfen-pH-Wert gerechnet wurde, ist dieser in der neuen Modellversion nun variabel.

Die Sensitivität der neuen Modellversion zu Änderungen des pH-Wertes wurde untersucht und das Modell wurde anhand von Messungen evaluiert. Die Evaluation zeigt, dass die Modellgüte durch die Einführung des modellierten Tropfen-pH-Wertes erneut verbessert werden konnte. Ein Vergleich der anhand von RCG und LOTOS-EUROS berechneten Konzentrationen im Niederschlag mit Messungen hat gezeigt, dass RCG die Messungen besser wiedergeben kann als LOTOS-EUROS. Die Weiterentwicklungen der Modellierung der nassen Deposition innerhalb MAPESI und PINETI wurden bisher nur für das RCG durchgeführt, ließen sich aber auch in das LOTOS-EUROS integrieren.

Ein Vergleich der RCG Ergebnisse (Auflösung  $7 \times 7 \text{ km}^2$ ) mit den anhand des Kriging Verfahrens erstellten Karten der nass deponierten Frachten von  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_y$  und  $\text{NH}_x$  des PINETI Projektes (Auflösung  $1 \times 1 \text{ km}^2$ ) haben gezeigt, dass das Modell die räumliche Verteilung der Frachten im Rahmen der geringeren horizontalen Auflösung gut wiedergeben kann.

## 2 Einführung

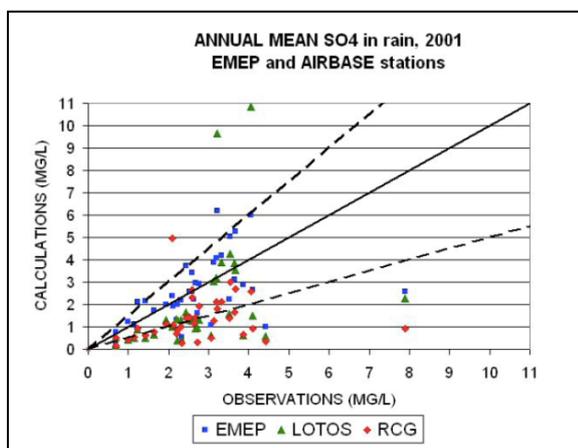
Die Deposition von Schwefel- und Stickstoffverbindungen führt zu Versauerung und Eutrophierung von Böden und Gewässern und bedroht somit unsere Ökosysteme. Bereits im Jahre 1979 wurde das UN/ECE (United Nations Economic Commission for Europe) Übereinkommen über weiträumige grenzüberschreitende Luftverunreinigung (Convention on Long-range Transboundary Air Pollution, CLRTAP) in Genf geschlossen, auf dessen Basis das Göteborg-Protokoll zur Vermeidung von Versauerung und Eutrophierung sowie des Entstehens von bodennahem Ozon erarbeitet und 1999 verabschiedet wurde. Die Mitgliedstaaten sind verpflichtet, regelmäßig Emissionen versauernder, eutrophierender und ozonbildender Luftschadstoffe an die CLRTAP zu berichten. In diesem Zusammenhang ist auch eine Überprüfung der vereinbarten Ziele zur Überschreitung von Critical Loads auf nationaler Ebene von Bedeutung. Dazu ist die Kartierung von Depositionsflüssen für Deutschland notwendig. Die Kartierung der trockenen Deposition erfolgt mit Hilfe eines Chemie Transportmodells für die unterschiedlichen Landnutzungsklassen. Anders als der Fluss der trockenen Deposition, ist der Fluss der nassen Deposition anhand eines flächendeckenden Monitoringsystems erfassbar. Die Kartierung kann daher auch anhand der Messungen über das Kriging-Verfahren erfolgen. Wozu wird dennoch auch die Modellierung der nassen Deposition benötigt?

Da die trockene Deposition auf Modellrechnungen basiert und die nasse Deposition auf Messungen, führt die Addition zur Gesamtdosition zu physikalischer Inkonsistenz. Daher basiert die Kartierung der nassen Deposition innerhalb von PINETI bereits auf einer Kombination aus Messungen und Modellberechnungen. Des Weiteren dienen Szenarienrechnungen als wichtiges Mittel zur Entwicklung und Prüfung von Emissionsminderungsmaßnahmen. Eine hohe Güte der modellierten nassen Deposition ist für diesen Zweck Voraussetzung. Dentener et al. (2006) hat die Güte der nassen Depositionsflüsse von Schwefel- und Stickstoffverbindungen von 23 Modellen verschiedener chemischer und physikalischer Komplexität evaluiert. Der Vergleich mit Messungen zeigt, dass nur 60-70% der für Europa und Nord-Amerika berechneten nassen Depositionsflüsse innerhalb des  $\pm 50\%$  Intervalls lagen. Die Studie zeigt die Notwendigkeit der Verbesserung der nassen Depositionsmodellierung innerhalb der „State of the Art“ Modellsysteme.

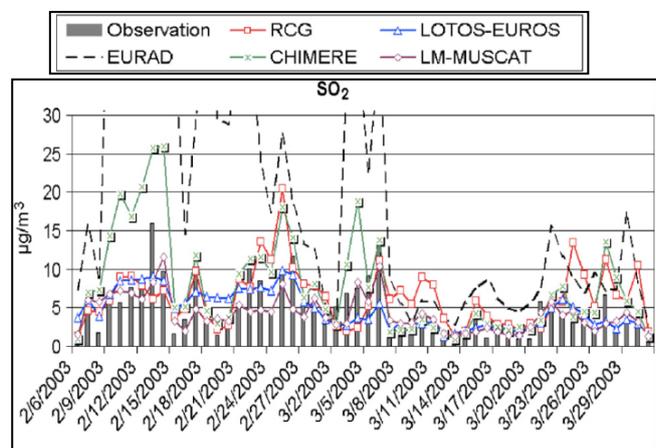
Abbildung 1a zeigt aus einer Untersuchung aus dem Jahr 2005 (Kerschbaumer und Stern, 2005) die berechneten  $\text{SO}_4^{2-}$  Konzentration im Niederschlag der Modelle EMEP, LOTOS-EUROS und RCG gemittelt über das Jahr 2001 aufgetragen gegen Messungen. Die  $\text{SO}_4^{2-}$  Konzentrationen im Niederschlag werden von RCG unterschätzt. Stern et al. (2008) zeigt, dass die  $\text{SO}_2$  Konzentrationen in der Luft hingegen von RCG überschätzt werden ( $\rightarrow$  Abbildung 1b). Aufgrund der komplexen nichtlinearen chemischen und physikalischen Wechselwirkungen in der Atmosphäre können Modellfehler innerhalb des Schwefelbudgets zu einer Reihe von Verschiebungen der chemischen Gleichgewichte und somit zu Modellfehlern innerhalb des gesamten modellierten Schadstoffbudgets führen. Die Ursachen für die Ergebnisse aus den oben genannten Untersuchungen liegen zum Teil innerhalb der Prozessbeschreibung der nassen Deposition selbst und zum Teil innerhalb der Prozessbeschreibung der Nassphasenchemie (Sulfatbildung). Die Beschreibung der Prozesse der Sulfatbildung in Wolkenwasser und der nassen Deposition beruhen in der RCG Standardversion auf stark vereinfachten Ansätzen. Bereits innerhalb des MAPESI-Projektes (FKZ 370764200) wurde die Modellbeschreibung der nassen Deposition durch die Einführung der Unterscheidung zwischen der Auswaschung innerhalb der Wolke (in-cloud-scavenging) und der Auswaschung unterhalb der Wolke (below-cloud-scavenging) für Gase und Partikel erweitert. Die Ergebnisse zeigten eine Verbesserung der Modellgüte und wiesen bereits die Richtung für mögliche

Weiterentwicklungen der Prozessbeschreibungen ( Bultjes et al., 2011). Die Modellentwicklungen wurden daher innerhalb des PINETI-Projektes zunächst im RCG fortgeführt. Innerhalb der hier präsentierten Arbeit wurde die Prozessbeschreibung der Sulfatbildung in Wolkenwasser und der nassen Deposition durch die Einführung eines modellierten Tropfen-pH-Wertes erweitert. Die Ergebnisse zeigen eine erneute Verbesserung der Modellgüte bezüglich Luftkonzentrationen und Depositionen von Schwefel- und Stickstoffverbindungen. Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass aufgrund der ähnlichen Modellstruktur ein Einbau der entwickelten Routinen in das Chemie Transport Modell LOTOS-EUROS möglich ist.

Abbildung 1. (a)  $\text{SO}_4^{2-}$  Konzentration im Niederschlag der Modelle EMEP, LOTOS-EUROS und RCG gemittelt über das Jahr 2001 aufgetragen gegen Messungen (Kerschbaumer und Stern, 2005) und (b)  $\text{SO}_2$  Luftkonzentrationen für Februar/März 2003 der Modelle RCG, LOTOS-EUROS, EURAD, CHIMERE und LM-MUSCAT im Vergleich zu Messungen (Stern et al., 2008).



a



b

### 3 Das Chemie Transport Model REM-Calgrid (RCG)

Das RCG-Modell ist ein Eulersches Gittermodell an dessen Knotenpunkten die Massenkonzentrationen der Spurengase und Partikel durch die numerische Lösung der dreidimensionalen Advektions-Diffusions-Gleichung berechnet werden. Eine ausführliche Beschreibung des RCG ist in Stern (2010) zu finden. Das Modell wird off-line betrieben, d.h. eine Rückkopplung der chemischen Prozesse auf die meteorologischen Eingangsfelder ist nicht möglich. Die numerische Lösung der horizontalen Advektion erfolgt mit Hilfe einer Weiterentwicklung des flusserhaltenden Walcek-Verfahrens (Walcek, 2000). Bei der Simulation des Vertikaltransportes und der Massenverlagerung durch Schichtbewegung wird vollständige Massenerhaltung gewährleistet. Zur Behandlung der Gasphasenchemie wird die aktuellste Version des CBM-IV photochemischen Reaktionsschemas verwendet. Das CBM-IV-Schema des RCG-Modells entspricht der im CMAQ-Modellsystem der US EPA verwendeten Form (Gipson and Young, 1999). Das Modul zur Behandlung sekundärer anorganischer Aerosole, ISORROPIA (Nenes et al., 1998), bestimmt die thermodynamischen Gleichgewichtsreaktionen der Sulfat-, Nitrat-, Ammonium-Aerosolkomponenten, sowie von Natrium und Chlor in Abhängigkeit von Temperatur, Feuchte und den Gasphasenkonzentrationen von Salpetersäure und Schwefelsäure. Zur Behandlung sekundärer organischer Aerosole wird das Modul SORGAM (Schell et al., 2001) verwendet. Die trockene Deposition wird mit Hilfe eines Widerstandsmodells nach Erisman et al. (1994) simuliert. RCG wurde innerhalb mehrerer urbaner und regionaler Anwendungen (z.B. Stern et al., 2006; Beekmann et al., 2007) und europäischen Modellvergleiche (z.B. Van Loon et al., 2004; Stern et al., 2008; Vautard et al., 2007, 2009) evaluiert.

Innerhalb der operationellen Version von RCG wird die Sulfatbildung in Wolken über zwei verschiedene Reaktionswege simuliert - über die Oxidation von gelöstem  $\text{SO}_2$  durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  und über die Oxidation von gelöstem  $\text{SO}_2$  durch Ozon- wobei bei der Berechnung der Reaktionsraten ein konstanter Wolkenwassergehalt von  $0.15 \text{ g/m}^3$  und ein konstanter pH-Wert von 5 vorausgesetzt werden. Des Weiteren basiert die Beschreibung der nassen Deposition auf einem Ansatz, in welchem die Auswaschung von Gasen und Partikeln aus der Atmosphäre mit Hilfe der Regenrate und simpler Auswaschkoeffizienten bestimmt wird. Letztere setzen einen konstanten pH-Wert von 5 voraus und es wird lediglich „below-cloud scavenging“ betrachtet. Innerhalb des Vorgängerprojektes MAPESI und des hier präsentierten Projektes wurde eine Forschungsversion von RCG entwickelt, welche eine erweiterte Prozessbeschreibung der Sulfatbildung und der nassen Deposition, wie im folgenden Kapitel beschrieben, enthält.

## 4 Beschreibung der Modellentwicklungen

### 4.1 Parametrisierung der nassen Deposition und Sulfatbildung in Wolkenwasser in MAPESI

Bereits innerhalb des MAPESI Projektes wurde die Modellbeschreibung der nassen Deposition erweitert (→ Bultjes et al., 2011). In der Natur unterscheiden sich die Auswaschprozesse innerhalb und unterhalb der Wolke fundamental. Die Auswaschung innerhalb der Wolke ist deutlich effektiver, als die Auswaschung unterhalb der Wolke (Asman et al. 1995). Während in der operationellen Version des RCG bei der Berechnung der nassen Deposition lediglich das below-cloud scavenging betrachtet wird, unterscheidet die Routine der RCG Forschungsversion zwischen der Auswaschung innerhalb der Wolke und der Auswaschung unterhalb der Wolke für Gase und Partikel (→ Abbildung 2). Innerhalb eines Chemie-Transportmodells wird der Prozess der nassen Deposition anhand sogenannter Auswaschkoeffizienten  $\lambda$  parametrisiert. Vereinfacht gilt für die Änderung der Konzentration  $C_i$ :

$$\frac{dC_i}{dt} = -\lambda_i \cdot C_i \quad [1]$$

Das entwickelte Schema zur Berechnung der nassen Deposition in der RCG Forschungsversion basiert auf der Beschreibung von Seinfeld und Pandis (1998) und ENVIRON (2010). Die neue Parametrisierung zur Beschreibung der nassen Deposition wird hier kurz wiederholt, da die Details im Folgenden zum Verständnis der weiteren Modellentwicklungen von Nöten sind.

Der in-cloud Auswaschkoeffizient  $\lambda_{icg}$  für Gase setzt sich aus einem Auswaschkoeffizient in der flüssigen Phase  $\lambda_{aq}$  und einem Auswaschkoeffizienten für das, die Wolkentropfen umgebende, Gas  $\lambda_g$  zusammen.

$$\lambda_{icg} = \lambda_{aq} + \lambda_g \quad [2]$$

mit

$$\lambda_{aq} = \frac{4.2 \cdot 10^{-7} \cdot E_c \cdot P \cdot H^*(T, pH) \cdot c_g \cdot L_c}{d_d \cdot c \cdot \rho_w} \quad [3]$$

und

$$\lambda_g = 1.67 \cdot 10^{-6} \frac{K_c P}{d_d v_d} \quad [4]$$

$\lambda_g$ : Auswaschkoeff. Gasphase

$\lambda_{aq}$ : Auswaschkoeff. flüssige Phase

$E_c$ : Collection Efficiency (Wolke)

$P$ : Regenrate

$H^*$ : effectiver Henry Koeff.

$c_g$ : Gaskonzentration

$c$ : total grid cell concentration

$L_c$ : Wolkenflüssigwassergehalt

$d_d$ : Durchmesser Tropfen

$v_d$ : mittlere Tropfenfallgeschw.

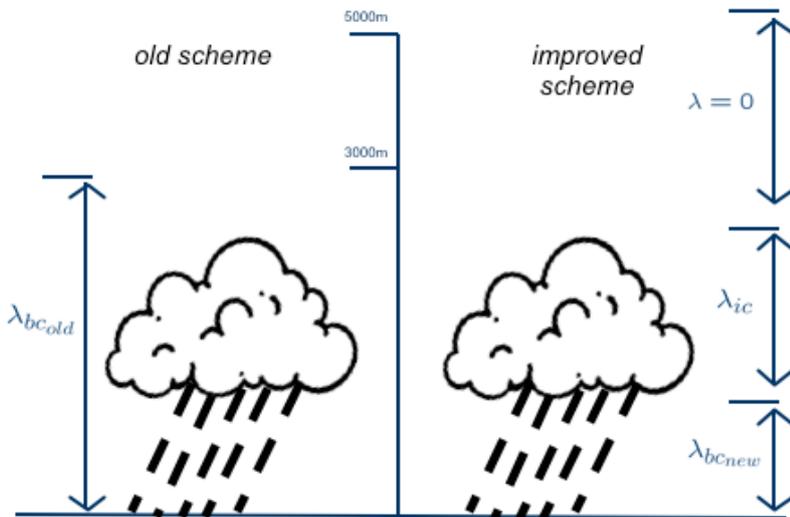
$\rho_w$ : Dichte Wasser

$K_c$ : Massentransferkoeffizient

$c_{eq}$ : max. mögliche Gaskonzentration

$c_0$ : existierendes Gas in Lösung

Abbildung 2. Schematische Abbildung der Auswaschkoeffizienten für Gase und Partikel innerhalb der Wolke ( $\lambda_{ic}$ ) und unterhalb der Wolke ( $\lambda_{bc}$ ) zur Berechnung der nassen Deposition innerhalb der operationellen RCG Routine (linke Seite) und der neu entwickelten RCG Forschungsversion (rechte Seite).



Unterhalb der Wolke wird nur den fallenden Tropfen umgebendes Gas ausgewaschen.

Der below-cloud Auswaschkoeffizient für Gase  $\lambda_{bcg}$  errechnet sich somit aus:

$$\lambda_{bcg} = \lambda_g \quad [5]$$

Die Konzentrationsänderung berechnet sich dann aus:

$$\Delta c = (c_{eq}(H^*) - c_0) [1 - \exp(-\lambda_{icg/bcg} \Delta t)] \quad [6]$$

Hierbei ist  $c_{eq}$  die maximal mögliche Gaskonzentration im Tropfen und  $c_0$  die bereits im Tropfen vorhandene Gaskonzentration. Ist  $c_0$  gleich  $c_{eq}$  so ist der Tropfen gesättigt und es wird im weiteren Fall des Tropfens kein Gas mehr in den Tropfen aufgenommen.

Für Partikel wird angenommen, dass sich innerhalb der Wolke alle Partikel im Wolkenwasser befinden. Für den Auswaschkoeffizienten für Partikel innerhalb der Wolke  $\lambda_p$  folgt daher:

$$\lambda_{icp} = \frac{4.2 \cdot 10^{-7} \cdot E_c \cdot P}{d_d} \quad [7]$$

$E_c$ : Collection Efficiency (Wolke)  
 $E_p$ : Collection Efficiency (Partikel)  
 $P$ : Regenrate  
 $d_d$ : Durchmesser Tropfen

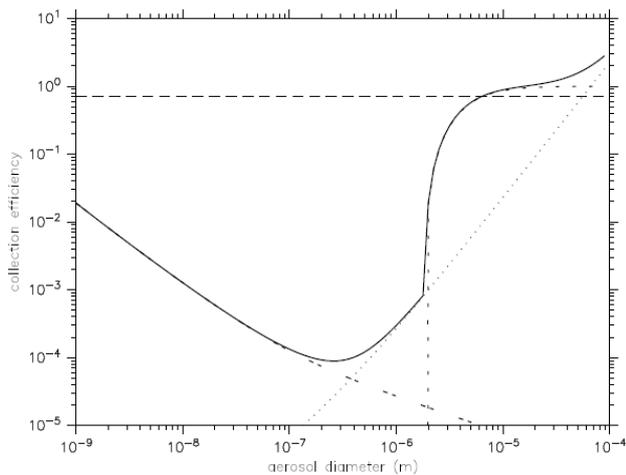
Unterhalb der Wolke ist der Auswaschkoeffizient für Partikel  $\lambda_{bcp}$  :

$$\lambda_{bcp} = \frac{4.2 \cdot 10^{-7} \cdot E_p \cdot P}{d_d} \quad [8]$$

$E_p$  ist die Kollektionseffizienz. Sie ist abhängig vom Partikeldurchmesser. Abbildung 3 zeigt die Abhängigkeit.

Innerhalb der Parametrisierung der Sulfatbildung in Wolken wird in der operationellen Version von RCG für die Berechnung der Reaktionsraten ein konstanter Wolkenwassergehalt von  $0.15 \text{ g/m}^3$  verwendet. Innerhalb von MAPESI wurde der konstante Wolkenflüssigwassergehalt durch den stündlich aufgelösten Flüssigwassergehalt des meteorologischen Treibers ersetzt, d.h. der Wolkenflüssigwassergehalt ist innerhalb der RCG Forschungsversion variabel.

Abbildung 3. Kollektionseffizienz in Abhängigkeit des Aerosoldurchmessers (Tost et al. 2005).



## 4.2 Einführung eines variablen Tropfen-pH-Wertes

In der operationellen Version von RCG und innerhalb der MAPESI-Forschungsversion des RCG wird innerhalb der Parametrisierung der Sulfatbildung in Wolken zur Bestimmung der Reaktionsraten der Oxidation von gelöstem  $\text{SO}_2$  durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{O}_3$  ein konstanter Wolkentropfen pH Wert von 5 angenommen. Abbildung 4a zeigt die aus Experimenten entnommenen Reaktionsraten beider in RCG enthaltenen Oxidationswege (hier am Beispiel der Konzentrationen:  $\text{H}_2\text{O}_2$  Konzentration= 1 ppb;  $\text{O}_3$  Konzentration= 30 ppb) in Abhängigkeit des Wolkentropfen-pH-Wertes. Während der Oxidationsweg über  $\text{H}_2\text{O}_2$  annähernd keine Abhängigkeit vom pH-Wert des Wolkenwassers aufweist ist die Oxidationsrate über Ozon stark abhängig vom Tropfen-pH-Wert. Für Tropfen-pH-Werte bis 5 dominiert der Oxidationsweg über  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Ab einem pH-Wert von 5 aufwärts ist der Oxidationsweg über  $\text{O}_3$  mitbestimmend und dominiert gar für Wolkentropfen pH-Werte größer 6.

Das in Abbildung 4 gezeigte pH-Wert Intervall liegt durchaus innerhalb der atmosphärischen Variabilität. Abbildung 5 zeigt den, an den 3 UBA Stationen Schauinsland, Neuglobsow und Waldhof, täglich gemessenen pH-Wert des Niederschlags für das Jahr 2008. pH-Werte von 4 bis über 7 wurden gemessen. Hierbei ist die zeitliche und räumliche Variabilität groß. Letzteres zeigten auch Feldstudien zum Wolkentropfen-pH-Wert (Brantner et al., 1994; Kalina and Puxbaum, 1994). Der Vergleich zwischen Konzentrationen in Wolken- und Regenwasser hat gezeigt, dass die Konzentrationen aller Komponenten im Wolkenwasser höher sind als die im Regenwasser (Collett et al., 1993).

Auch die Auswaschung von Gasen aus der Atmosphäre wird innerhalb der RCG Forschungsversion, anders als in der operationellen Version von RCG, vom Tropfen-pH-Wert abhängig parametrisiert ( $\rightarrow$  Gleichung [3] und [6]). Abbildung 4b zeigt die Effektive Henrykonstante ( $H^*$ ), welche die Löslichkeit eines Gases beschreibt, von  $\text{SO}_2$  bei einer Temperatur von 298K aufgetragen gegen den pH-Wert. Die Löslichkeit steigt bei 298K von pH-Wert 4 zu pH-Wert 6 um das 100fache an.

Abbildung 4. Oxidationsrate in der Flüssigphase von gelöstem  $\text{SO}_2$  durch  $\text{O}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  als Funktion des pH-Wertes bei 298K und (b) effektive Henrykonstante für  $\text{SO}_2$  als Funktion des pH-Wertes bei 298K (aus Seinfeld and Pandis, 1998).

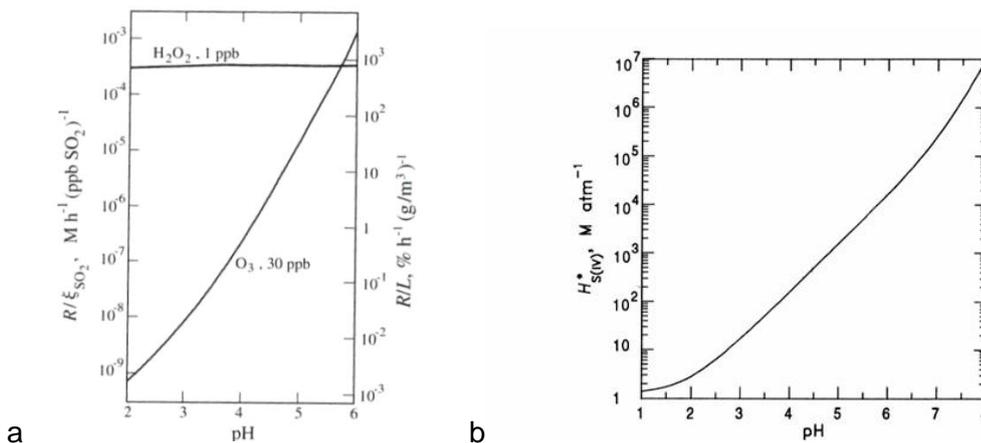
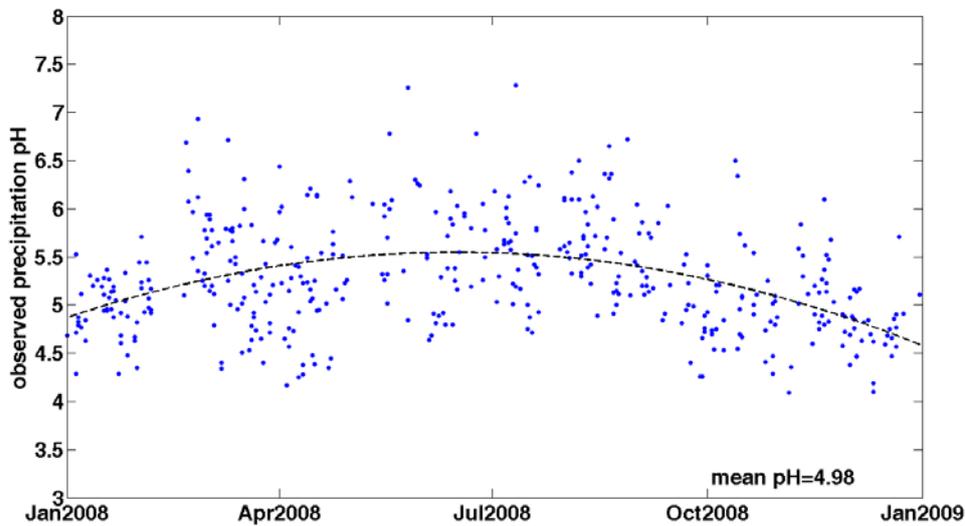


Abbildung 5. Täglich beobachteter pH-Wert des Niederschlags an den 3 UBA Stationen Schauinsland, Neuglobsow und Waldhof für das Jahr 2008 (Banzhaf et al., 2012).



Berechnung des pH-Wertes:

Der pH-Wert atmosphärischer Tropfen wird anhand der gelösten Spezieskonzentrationen modelliert (Banzhaf et al., 2012). Zur Berechnung einer ersten Abschätzung des Tropfen pH-Wertes werden zunächst nur die starken Säuren betrachtet:

$$[H^+] = 2 [SO_4^{2-}] + [NO_3^-] - [NH_4^+] \quad (\text{in ppb}) \quad [9]$$

Mit Hilfe der idealen Gasgleichung und des Flüssigwassermischungsverhältnisses werden [ppb Luft] zu [Mol/Liter Wasser] umgerechnet. Es gilt:

$$pH = -\log_{10} (a_{H^+}) \quad [10]$$

Mit der Annahme einer stark verdünnten Lösung gilt:

$$pH = -\log_{10} [H^+] \quad [11]$$

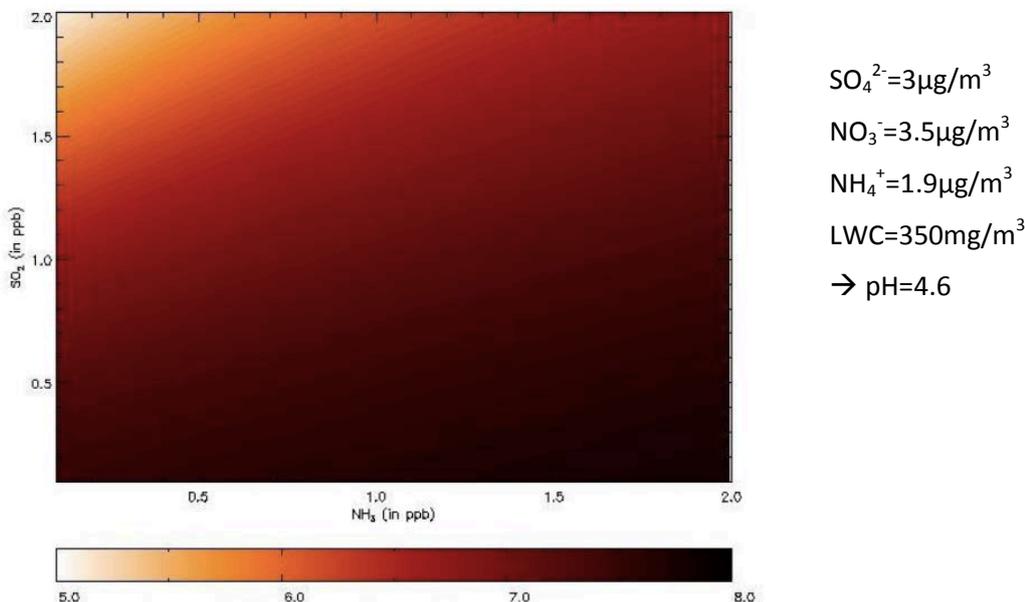
Ist der so ermittelte pH-Wert größer 4,5, muss die Pufferung durch gelöstes CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub> berücksichtigt werden.

$$[H^+] = 2 [SO_4^{2-}] + [NO_3^-] + [HCO_3^-] + [HSO_3^-] + 2 [SO_3^{2-}] - [NH_4^+] \quad [12]$$

Da die einzelnen Konzentrationen in Gleichung 12 wiederum von der  $H^+$  Konzentration abhängen wird der pH-Wert iterativ bestimmt.

Abbildung 6 zeigt ein Beispiel der Bestimmung des pH-Wertes mit den Anfangsbedingungen  $SO_4^{2-}=3\mu g/m^3$ ,  $NO_3^-=3.5\mu g/m^3$  und  $NH_4^+=1.9\mu g/m^3$ . Der Flüssigwassergehalt beträgt  $LWC=350mg/m^3$ . Das Einsetzen in die Gleichungen 9 und 11 führt zu einem pH-Wert von 4.6. Dies liegt oberhalb des Grenzwertes von 4.5. Daher wird Gleichung 12 zur Bestimmung des pH-Wertes verwendet. Die  $CO_2$  Konzentration wird hierbei mit 320 ppm als konstant angenommen. Abbildung 6 zeigt den pH-Wert in Abhängigkeit der  $SO_2$  und  $NH_3$  Konzentration. Je höher die  $SO_2$  Konzentration, desto niedriger der pH-Wert bzw. je höher die  $NH_3$  Konzentration, desto höher der pH-Wert.

Abbildung 6. Tropfen pH-Wert in Abhängigkeit der  $NH_3$  und  $SO_2$  Konzentration (Wichink Kruit et al., 2012). Die  $CO_2$  Konzentration wird mit 320 ppm als konstant angenommen.



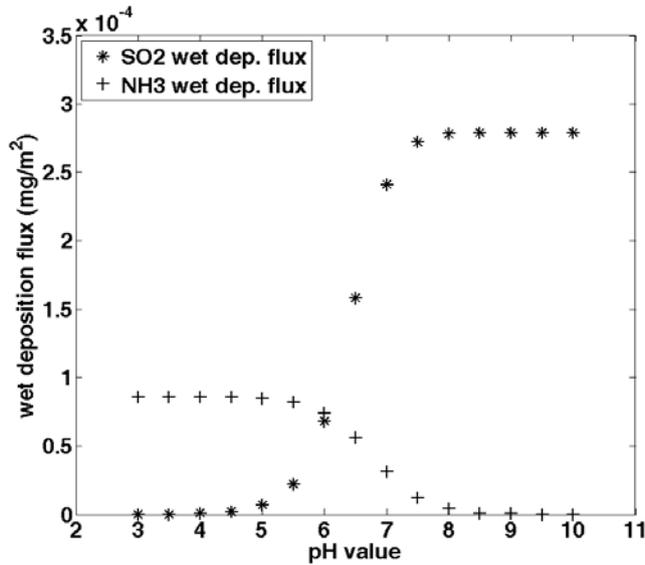
### 4.3 Nasse Deposition und Sulfatbildung in Wolkenwasser mit variablen Tropfen-pH-Wert

Die Abbildung 7 und Abbildung 8 demonstrieren den Einfluss der pH-Wert Abhängigkeit auf die modellierte nasse Deposition und Sulfatbildung in Wolken.

Abbildung 7 zeigt das Ergebnis einer Single-Column-Model Version des RCG nassen Depositionsmoduls. Hierbei wurden die Anfangskonzentrationen von  $SO_2$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $HNO_3$ ,  $NH_3$  und  $NH_4^+$  auf allen Flächen auf 0.2 ppb gesetzt. Eine Wolke mit einem Flüssigwassergehalt von  $0.3 g/m^3$  wurde von 1000-1500m in die Modellatmosphäre integriert. Niederschlagsrate, Druck, Dichte und Temperatur wurden auf allen Modellflächen auf 20mm/h, 1000hPa,  $1kg/m^3$  und 284K festgelegt. Es wurde keine Gasphasen-Chemie oder vertikale Durchmischung simuliert. Abbildung 7 zeigt den modellierten nassen Depositionsfluss von  $SO_2$  und  $NH_3$  in Abhängigkeit des pH-Wertes. Mit steigendem pH-Wert steigt die effektive Henrykonstante von  $SO_2$  und damit erhöht sich auch die Auswaschung von  $SO_2$  innerhalb der Wolke (Gleichung 3). Daher steigt der nasse Depositionsfluss von  $SO_2$  mit steigendem pH-Wert. Die effektive

Henrykonstante von  $\text{NH}_3$  sinkt hingegen mit steigendem pH-Wert. Somit verringert sich auch die Auswaschung innerhalb der Wolke und der Fluss der nassen Deposition von  $\text{NH}_3$  sinkt.

Abbildung 7. Mit dem RCG Single-Column-Model simulierter Fluss der nassen Deposition von  $\text{SO}_2$  und  $\text{NH}_3$  in Abhängigkeit des pH-Wertes (Banzhaf et al., 2012).



In Wolken kommt es durch die Oxidation von gelöstem  $\text{SO}_2$  durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{O}_3$  zur Sulfatbildung. Der Reaktionsweg über  $\text{O}_3$  ist abhängig vom pH-Wert des Wolkenwassers. Man kann den Verlust von  $\text{SO}_2$  pro Zeitschritt durch die Oxidation durch  $\text{O}_3$  wie folgt schreiben:

$$dC[\text{SO}_2] = -C[\text{SO}_2] \cdot R \cdot dt \quad [11]$$

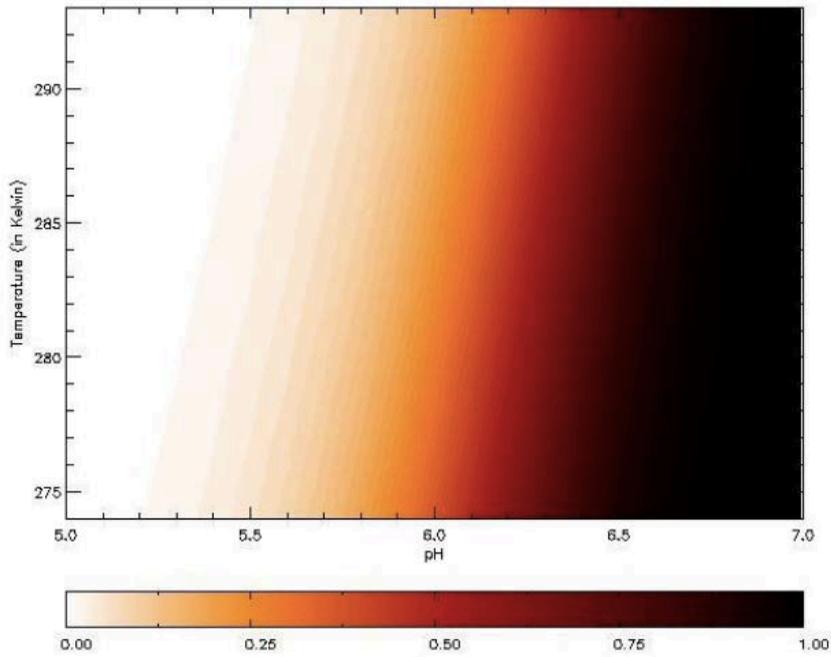
C: Konzentration  
R: Reaktionsrate  
dt: Zeitschritt

Daraus folgt die Oxidationsfraktion von  $\text{SO}_2$  als:

$$-\frac{dC[\text{SO}_2]}{C[\text{SO}_2]} = R \cdot dt \quad [12]$$

Abbildung 8 zeigt die Oxidationsfraktion von  $\text{SO}_2$  für die Oxidation durch Ozon für einen Zeitschritt von 10 Minuten, einen Flüssigwassergehalt von  $0.3\text{g/m}^3$  und einer Ozonkonzentration von 20 ppb in Abhängigkeit von Temperatur und pH-Wert. Die Abbildung zeigt, dass die Abhängigkeit vom pH-Wert innerhalb des atmosphärischen Bereiches (hier 5-7) deutlich stärker ist als die Abhängigkeit von der Temperatur innerhalb des untersuchten Bereiches (hier 274K-293K). Mit zunehmenden pH-Wert nimmt die  $\text{SO}_2$  Oxidationsfraktion stark zu. Hingegen nimmt die Oxidationsfraktion mit steigender Temperatur leicht ab.

Abbildung 8. Oxidationsfraktion von  $\text{SO}_2$  für die Oxidation durch Ozon in Abhängigkeit des pH-Wertes der Wolkentropfen und der Temperatur (Wichink Kruit et al., 2012).



dt=10 min

LWC=300mg/m<sup>3</sup>

O<sub>3</sub>=20 ppb

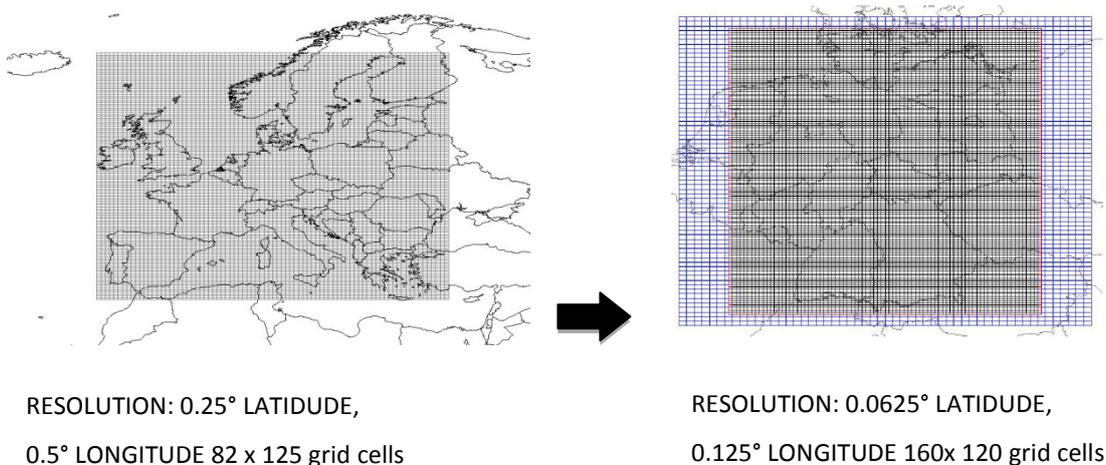
## 5 Evaluierung der neuen Modellversion

Ausführliche Beschreibungen der im Folgenden beschriebenen Ergebnisse sind in Banzhaf et al. (2012) und Banzhaf et al. (2013) dargelegt.

### 5.1 Modellkonfiguration

Die Modelldomäne der durchgeführten Modellläufe ist in Abbildung 9 auf der rechten Seite dargestellt. Die Domäne bedeckt Deutschland mit einer horizontalen Auflösung von ca.  $7 \times 7 \text{ km}^2$  und 20 vertikalen Schichten bis auf 5000m. Zur Bestimmung der Randbedingungen dient ein RCG Europaufauf mit einer horizontalen Auflösung von ca.  $30 \times 30 \text{ km}^2$  ( $\rightarrow$  Abbildung 9 linke Seite). Die verwendeten Emissionsdaten sind eine Kombination aus einer nationalen Datenbasis (Jörß et al., 2010) und einer europäischen Datenbasis von TNO (Denier van der Gon et al., 2010). Für die LOTOS-EUROS Modellläufe innerhalb PINETI wurden diese Emissionsdaten des Jahres 2005 anhand von Faktoren, die auf den gemeldeten Emissionssummen der Länder des UNECE/EMEP Emissionskatasters für 2012 beruhen, für die Jahre 2008 und 2009 skaliert.

Abbildung 9. Modelldomäne des RCG Europaufaufes (linke Seite) und des Basislaufes (rechte Seite).



### 5.2 Modellläufe

#### 5.2.1 Juli/August 2005

Um den Einfluss eines sich ändernden Tropfen-pH-Wertes auf die Modellergebnisse zu untersuchen, wurde zunächst eine Sensitivitätsstudie über 4 Wochen im Sommer 2005 (05.07.-02.08.2005) durchgeführt. Die meteorologischen Daten für diese Untersuchung lieferte das Analyse-System TRAMPER (Reimer und Scherer, 1992). Der Basislauf wurde mit einem konstanten Tropfen-pH-Wert von 5 durchgeführt. Anschließend wurde der Tropfen-pH-Wert für folgende Fälle auf 4.5, 5.5, 6.0 und 6.5 variiert:

Fall 1: pH-Wert Variation nur für Sulfatbildung; konstanter pH-Wert=5 für Auswaschung und Deposition von Gasen

Fall 2: pH-Wert Variation nur für Auswaschung und Deposition von Gasen; konstanter pH-Wert=5 für Sulfatbildung

Fall 3: pH-Wert Variation für Sulfatbildung und Auswaschung und Deposition von Gasen

Schließlich wurde innerhalb eines vierten Laufes der pH-Wert wie in Paragraph 4.2. beschrieben berechnet und für Sulfatbildung und Auswaschung und Deposition von Gasen verwendet:

Fall 4: Modellierter pH-Wert für Sulfatbildung und Auswaschung und Deposition von Gasen

### 5.2.2 March/April 2009

Um den Einfluss eines sich ändernden Tropfen-pH-Wertes auf die Ergebnisse bei Variation der Ammoniak-Emissionen und die damit verbundenen nichtlinearen Wechselwirkungen zu untersuchen, wurden für den Zeitraum 24.03.-28.04.2009 Emissionsszenarien wie in Tabelle 1 beschrieben durchgeführt. Der Basislauf und alle Emissionsszenarien wurden sowohl mit konstantem pH-Wert als auch mit modelliertem pH-Wert ausgeführt. Die meteorologische Daten für diese Untersuchung lieferte COSMO-EU (Doms et al., 2008) des DWD.

Tabelle 1: Emissionsszenarien.

Emissionsszenarien	pH variabel	pH konstant
-60% NH3	x	x
-40% NH3	x	x
-20% NH3	x	x
base	x	x
+20% NH3	x	x
+40% NH3	x	x

### 5.3 Messungen

Zur Evaluierung der Modellergebnisse wurden Daten aus dem UBA-Messnetz verwendet. Abbildung 10 zeigt für die Untersuchungsperiode Juli/August 2005 die verwendeten Stationen mit Messungen des nassen Depositionsflusses von  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_y$  und  $\text{NH}_x$  und des pH-Wertes des Niederschlags und die Stationen mit Messungen der Luftkonzentrationen von  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_2$  und  $\text{NH}_3$ .

Abbildung 11 zeigt die für die Untersuchungsperiode März/April 2009 verwendeten Stationen mit Messungen des nassen Depositionsflusses von  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_y$  und  $\text{NH}_x$  und die Stationen mit Messungen der Luftkonzentrationen von  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  und  $\text{NH}_4^+$ .

An allen UBA Stationen werden die nassen Depositionsflüsse anhand von „wet-only Sammlern“ (Firma Eigenbrodt) gemessen. Zur Modellevaluierung standen wöchentliche Messungen an 17 Stationen für die Juli/August 2005 Periode und 11 Stationen für die März/April 2009 Periode zur Verfügung.

Abbildung 10. Modelldomäne und verwendete UBA Messstationen für Juli/August 2005 (Banzhaf et al., 2012).

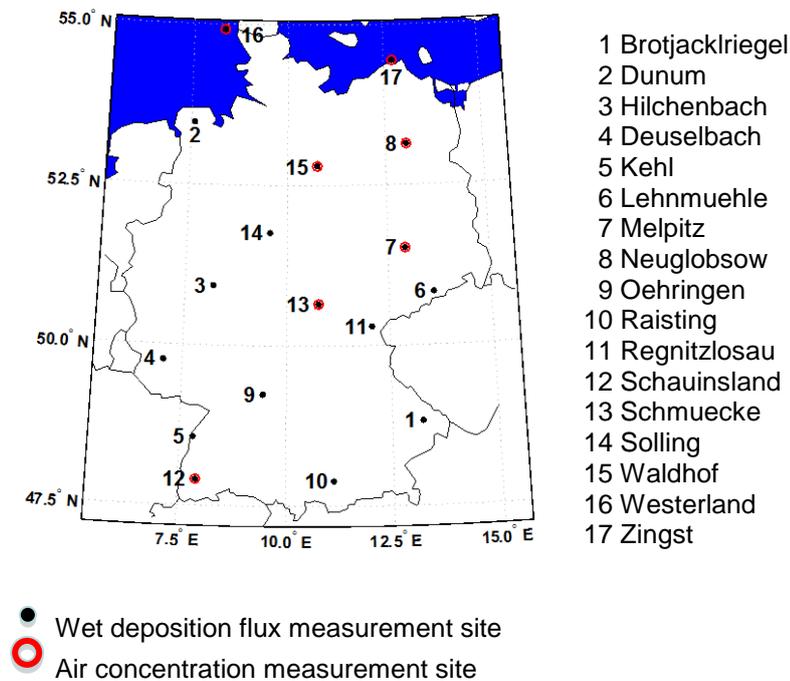
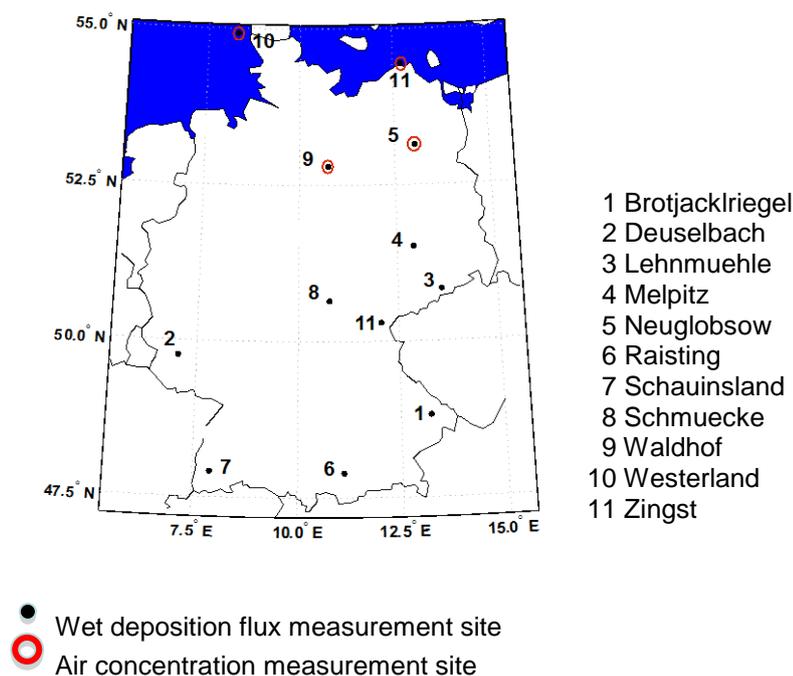


Abbildung 11. Modelldomäne und verwendete UBA Messstationen für March/April 2009.



Die Luftkonzentrationen von  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{NH}_3$  werden anhand der „filter pack“ Methode gemessen (EMEP, 1996). Die Luftkonzentrationsdaten standen in Form von Tagesmitteln an 6 ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), 5 ( $\text{SO}_2$ ) bzw. 4 ( $\text{NH}_3$ ) Stationen für die Juli/August 2005 Periode und 4 ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) Stationen für die März/April 2009 Periode zur Verfügung.

## 5.4 Ergebnisse

### 5.4.1 Sensitivitätsläufe

Abbildung 12 zeigt die Ergebnisse der Sensitivitätsläufe Fall 1 bis Fall 3. Die Ergebnisse aus Fall 1 sind in Abbildung 12a dargestellt. Für Fall 1 wurde der Tropfen-pH-Wert innerhalb der Routine zur Sulfatbildung variiert, während der Tropfen-pH-Wert innerhalb der nassen Depositionsroutine konstant gehalten wurde. Die vertikale Verteilung der über die Domäne gemittelten Sulfatkonzentration ist für die verschiedenen pH-Wert Läufe abgebildet. Die Sulfatkonzentration steigt mit steigendem Tropfen-pH-Wert, da die Sulfatproduktion in Wolken über die Oxidation von  $\text{SO}_2$  durch Ozon mit steigendem pH-Wert zunimmt. Bei einem Tropfen pH-Wert von 6.5 nimmt die gemittelte Sulfatkonzentration im Vergleich zum Basislauf mit einem pH-Wert von 5 um bis zu 46% zu. Die Erhöhung der Sulfatkonzentration ist besonders sichtbar für Tropfen-pH-Werte über 5, da für pH Werte unter 5 bei der Sulfatbildung der Reaktionsweg über  $\text{H}_2\text{O}_2$  dominant ist und dieser nicht vom pH-Wert abhängt (→ Abbildung 4a). Mit steigendem pH-Wert wird der Reaktionsweg über Ozon und damit auch die pH-Wert Abhängigkeit der Sulfatbildung immer dominanter. Da die Sulfatproduktion eine  $\text{SO}_2$ -Senke ist, nimmt die  $\text{SO}_2$  Konzentration mit steigendem pH-Wert ab (hier nicht gezeigt).

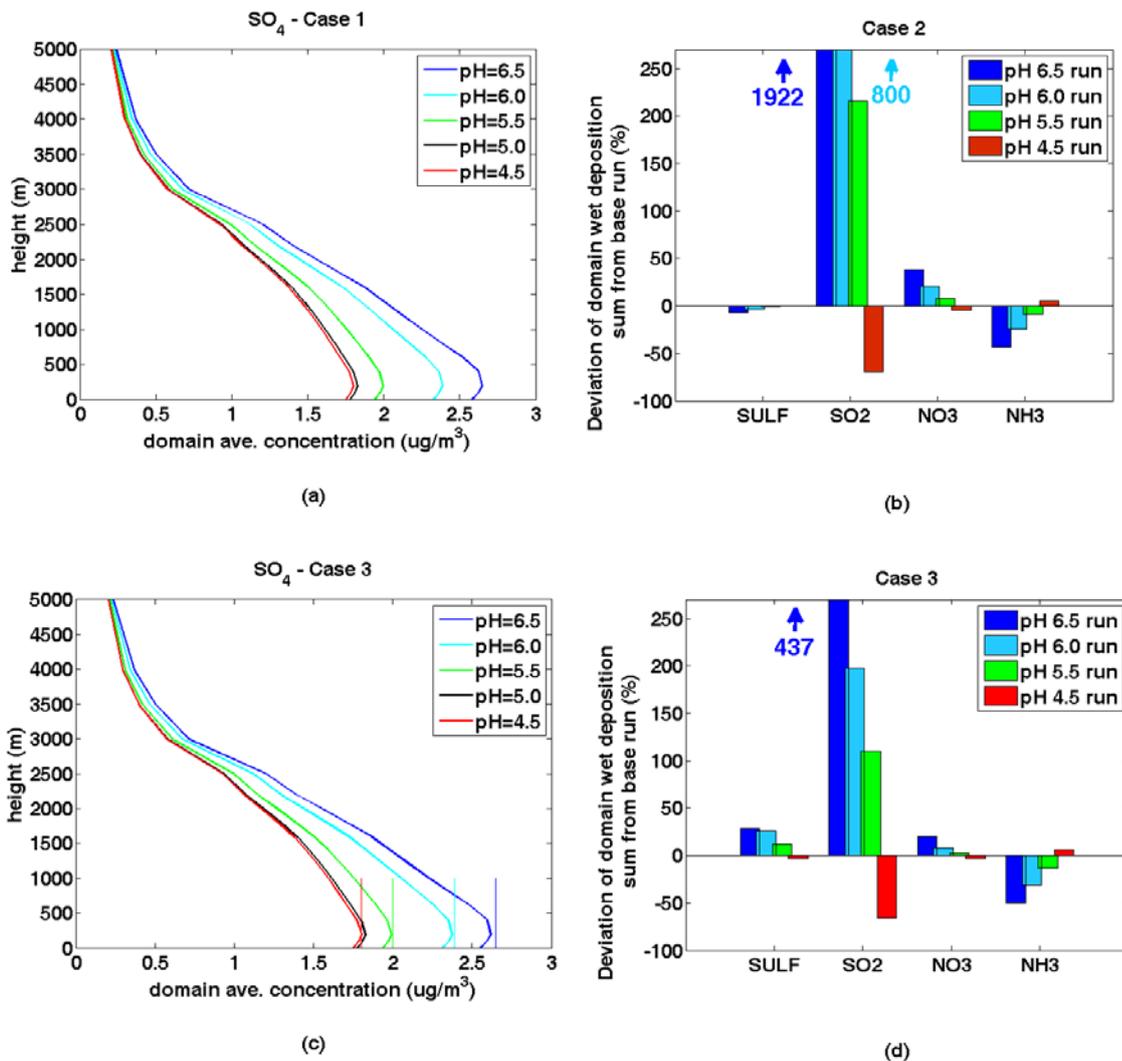
In Abbildung 12b sind die Ergebnisse des 2. Falls dargestellt. Hier wurde der Tropfen-pH-Wert innerhalb der nassen Depositionsroutine variiert, während der Tropfen-pH-Wert innerhalb der Routine zur Sulfatbildung konstant gehalten wurde. Gezeigt ist die Abweichung des über die Domäne summierten nassen Depositionsflusses vom Depositionsfluss des Basislaufes (→ pH=5) für alle Tropfen-pH-Wert Läufe. Besonders auffällig ist die Zunahme des nassen Depositionsflusses von  $\text{SO}_2$  mit steigendem Tropfen-pH- Wert (Zunahme um einen Faktor von ca. 20 für den pH 6.5 Lauf). Wenn der pH-Wert der Tropfen steigt, kann mehr  $\text{SO}_2$  im Tropfen gelöst werden. Gleichzeitig nimmt der nasse Depositionsfluss von  $\text{NH}_3$  bei steigendem Tropfen-pH-Wert ab. Die Abnahme des nassen Depositionsflusses von  $\text{NH}_3$  ist weniger signifikant als die Zunahme des  $\text{SO}_2$  Flusses, da  $\text{NH}_3$  eine hohe Löslichkeit hat. Die Abnahme des nassen Depositionsflusses von  $\text{NH}_3$  führt zu einer Zunahme der  $\text{NH}_3$  Luftkonzentration und damit zu einer Zunahme der Bildung von Ammoniumnitrat. Daher nimmt der nasse Depositionsfluss von  $\text{NO}_3^-$  zu, wenn der Tropfen-pH-Wert erhöht wird.

Abbildung 12(c,d) zeigt die Ergebnisse für Fall 3. Hier wird der Tropfen-pH-Wert innerhalb beider Routinen, der Sulfatbildung und der nassen Deposition, variiert. Im Vergleich zu Abbildung 12(a,b) sieht man nun die Kopplung der Sulfatbildung mit der Auswaschung von Gasen. Die Erhöhung der gemittelten Sulfatkonzentration bei steigendem pH-Wert ist mit 43% in Fall 3 leicht abgeschwächt im Vergleich zu Fall 1, da der steigende pH-Wert auch zu einem Anstieg der  $\text{SO}_2$  Auswaschung führt und somit weniger  $\text{SO}_2$  zur Sulfatbildung zur Verfügung steht. Der Anstieg des nassen Depositionsflusses von  $\text{SO}_2$  mit steigendem pH-Wert ist für Fall 3 deutlich geringer als für Fall 1. Der Einfluss des variierenden Tropfen-pH-Wertes auf die

Modellerggebnisse wird durch die Sulfatbildung dominiert. Daher steigt der  $\text{SO}_4^{2-}$  nasse Depositionsfluss mit steigendem pH-Wert. Des Weiteren ist durch die verstärkte Bildung von Ammoniumsulfat bei steigendem pH-Wert aufgrund der verstärkten Sulfatbildung in Fall 3 weniger  $\text{NH}_3$  zur Bildung von Ammoniumnitrat vorhanden als in Fall 2. Daher ist die Erhöhung des  $\text{NO}_3^-$  nassen Depositionsflusses in Fall 3 geringer als in Fall 2. Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass der Fluss der nassen Deposition und der Fluss der trockenen Deposition in Wechselwirkung stehen und dies zu Gleichgewichtsverschiebungen innerhalb der Bildung, der Lebensdauer und der Deposition der Komponenten führt.

Die Auswertung der Sensitivitätsläufe hat gezeigt, dass die Variation des pH-Wertes der Wolken- und Regentropfen einen starken Einfluss auf die Prozesse der Sulfatbildung und der Auswaschung von Gasen hat und somit die Modellergebnisse stark beeinflusst.

Abbildung 12. Über die Domäne gemittelte Sulfatkonzentration in der Vertikalen für alle pH-Wert Läufe für Fall 1 (a) und Fall 3 (c) und die Abweichung des über die Domäne summierten nassen Depositionsflusses von dem des Basislaufes ( $\rightarrow$  pH=5) für alle Tropfen-pH-Wert Läufe für Fall 2 (b) und Fall 3 (d) (Banzhaf et al., 2012).



### 5.4.2 Modelllauf mit variablem Tropfen-pH-Wert

Operationelle Messungen der Vertikalverteilung des Wolken- und/oder Regentropfen-pH-Wertes stehen nicht zur Modellevaluierung zu Verfügung. Eine Möglichkeit zur Evaluierung des modellierten pH-Wertes bietet die operationelle Messung des pH-Wertes des Niederschlags. Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass der pH-Wert von Wolkentropfen und Regentropfen sich deutlich unterscheiden kann (Collett et al., 1993). Die Konzentrationen der Komponenten sind im Wolkenwasser höher als im Regenwasser (Beudert et al., 2012). Dennoch zeigt der hier angeführte Vergleich, ob der modellierte Tropfen-pH-Wert innerhalb des gemessenen atmosphärischen Bereiches liegt. Abbildung 13 zeigt den über den Monat Juli gemittelten modellierten Tropfen-pH-Wert in 1000m Höhe (→ Abbildung 13a) bzw. am Erdboden (→ Abbildung 13b) aufgetragen gegen den gemittelten gemessenen pH-Wert des Niederschlags an den verfügbaren UBA Stationen. Es sei erwähnt, dass sowohl für die Modelergebnisse als auch für die Messergebnisse die  $H^+$  Konzentration gemittelt wurde, um das Monatsmittel des pH-Wertes zu bestimmen. Die zugehörigen RMSE und BIAS sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Abbildung 13a und der zugehörige BIAS zeigen, dass der modellierte Tropfen-pH-Wert in 1000m Höhe geringer ist als der gemessene Niederschlags-pH-Wert. Das Vertikalprofil von Ammoniak zeigt am Erdboden die höchsten Konzentrationen. Diese nehmen mit der Höhe schnell ab. Während seines Falls zum Erdboden wird der Tropfen das bodennahe Ammoniak aufnehmen was zu einer Erhöhung seines pH-Wertes führen wird. Daher war zu erwarten, dass modellierte Tropfen in 1000 m Höhe einen geringeren pH-Wert aufweisen, als der am Boden gemessene Niederschlag.

Abbildung 13b und der zugehörige BIAS in Tabelle 2 zeigen, dass der Tropfen-pH-Wert am Erdboden vom Modell überschätzt wird. Der RMSE beträgt 0.9. Ein möglicher Grund für die Überschätzung ist eine leichte Überschätzung der  $NH_3$  Konzentrationen in den unteren Modellschichten. Untersuchungen haben gezeigt, dass der modellierte pH-Wert sehr sensitiv auf Variationen der Ammoniak Konzentrationen reagiert.

Abbildung 13. Über den Monat Juli gemittelter modellierter Tropfen-pH-Wert in 1000m Höhe (a) und am Erdboden (b) aufgetragen gegen den gemittelten gemessenen pH-Wert des Niederschlags (Banzhaf et al., 2012).

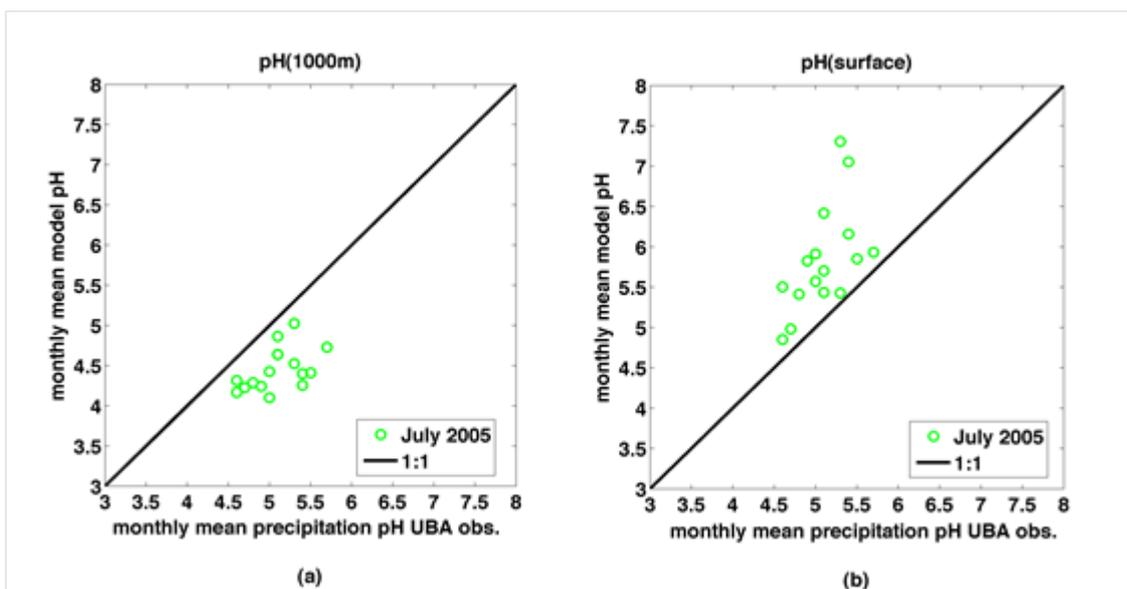


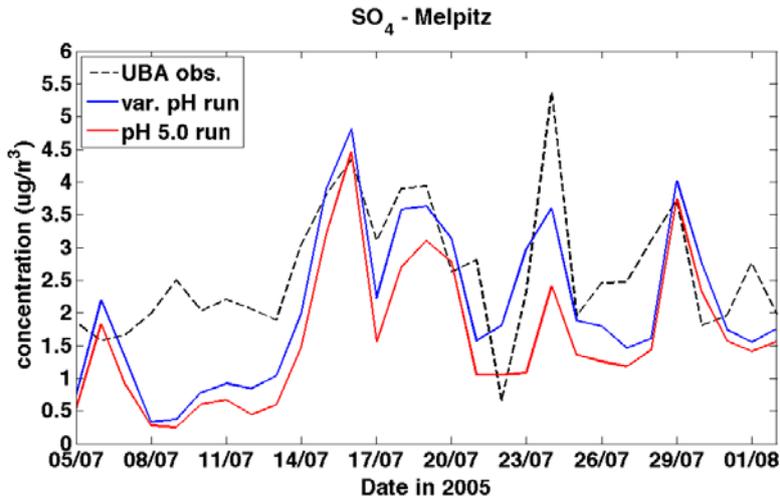
Tabelle 2: Statistik Tropfen-pH-Wert (Banzhaf et al., 2012).

Tropfen-pH-Wert	Mittelwert (Beobachtung)	RMSE 1000m Höhe	BIAS 1000m Höhe	RMSE Boden	BIAS Boden
July	5.27	0.7	-0.64	0.9	0.74

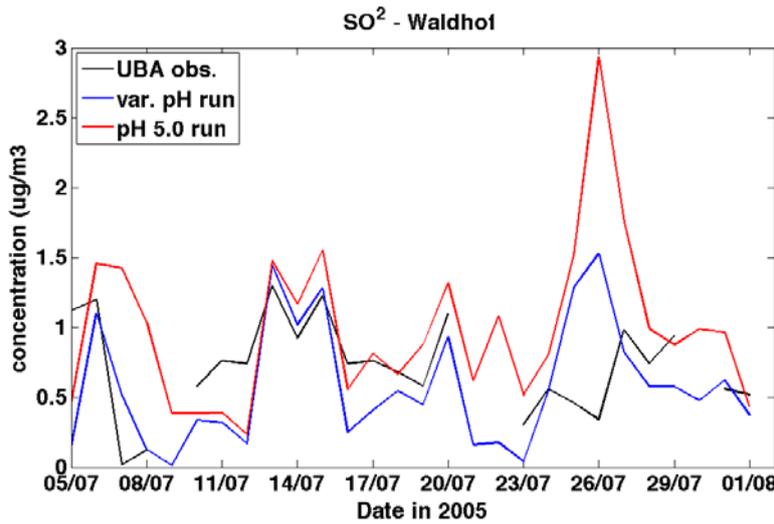
Des Weiteren wird bei der Berechnung des Tropfen-pH-Wertes in RCG die Pufferkapazität durch Seesalz, Mineralstaub und organische Stoffe nicht betrachtet. Außerdem können organische Stoffe zu organischen Säuren oxidieren und so den pH-Wert der Tropfen verringern (Deguillaume et al., 2009). Letztere Effekte dürften allerdings gegenüber dem Einfluss der Ammoniak Konzentration auf den Tropfen-pH-Wert vernachlässigbar sein.

Abbildung 14 zeigt Tagesmittel der  $\text{SO}_4^{2-}$  und  $\text{SO}_2$  -Konzentrationen an den Stationen Melpitz bzw. Waldhof für die Untersuchungsperiode. Die schwarze Linie repräsentiert die Messung, die blaue Linie den Modelllauf mit modelliertem Tropfen-pH-Wert und die rote Linie den Modelllauf mit einem konstantem pH-Wert von 5. Das Modell simuliert den zeitlichen Verlauf der gemessenen Konzentrationen sehr gut. Des Weiteren ist der Modelllauf mit modelliertem Tropfen-pH-Wert sowohl für  $\text{SO}_4^{2-}$  als auch für  $\text{SO}_2$  näher an den Messungen als der Modelllauf mit konstantem pH-Wert. Die Evaluation der Luftkonzentrationen von  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_2$  und  $\text{NH}_3$  an mehreren UBA Stationen bestätigt, dass der Modelllauf mit modelliertem Tropfen-pH-Wert besser abschneidet als der Modelllauf mit konstantem pH-Wert (→ Tabelle 3). Als Beispiel ist in Abbildung 15 das Tagesmittel der Sulfatkonzentrationen der Modellläufe gegen die Messungen an den verfügbaren UBA Stationen abgebildet. Wird das Modell mit modelliertem Tropfen-pH-Wert statt mit konstantem pH-Wert laufen gelassen sinkt der RMSE um 8%. Der BIAS ist um 43% geringer. Dennoch unterschätzt RCG die Sulfatkonzentration auch innerhalb des Modelllaufes mit modelliertem pH-Wert. Die Statistik in Tabelle 3 zeigt, dass auch für  $\text{SO}_2$  und  $\text{NH}_3$  das Modell durch die Modellierung des Tropfen-pH-Wertes verbessert wird. Für  $\text{SO}_2$  sinkt der RMSE um 16% bei Verwendung des modellierten Tropfen-pH-Wertes. Für  $\text{NH}_3$  ist die Verbesserung bezüglich des RMSE vernachlässigbar, allerdings ist eine Verbesserung des BIAS zu verzeichnen. Auch bezüglich der nassen Depositionen von  $\text{SO}_x$  und  $\text{NH}_x$  zeigt die Evaluierung der Modellläufe, dass die Version mit modelliertem Tropfen-pH-Wert besser abschneidet als die Modellversion mit konstantem pH-Wert. Dies zeigt Abbildung 17 und die dazugehörige Statistik in Tabelle 4. Die nasse Deposition von  $\text{NO}_y$  wird hier nicht gezeigt, da diese eine vernachlässigbar geringe Abhängigkeit vom Tropfen-pH-Wert aufweist. In Abbildung 17a ist die Summe der nassen Deposition von  $\text{SO}_x$  über die Untersuchungsperiode gegen Messungen an 17 UBA Stationen aufgetragen. Die Ergebnisse der Modellversion mit modelliertem Tropfen-pH-Wert sind wieder in blau dargestellt und die Ergebnisse der Modellversion mit konstantem pH-Wert in rot. RCG unterschätzt die nasse Deposition von  $\text{SO}_x$  in beiden Modellläufen. Die Verwendung des modellierten pH-Wertes führt jedoch zu einer Verbesserung des BIAS um 23% und einer Verbesserung des RMSE um 16%. Die nasse Deposition von  $\text{NH}_x$  wird von RCG gut simuliert (→Abbildung 17b). RCG tendiert dazu den Fluss der nassen Deposition an Stationen mit hoher Deposition zu unterschätzen und an Stationen mit geringer Deposition zu überschätzen. Abbildung 16 zeigt den an den UBA Stationen gemessenen Niederschlag aufgetragen gegen den Modellniederschlag.

Abbildung 14. Tagesmittel der  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentration an den Station Melpitz (a) (Banzhaf et al., 2012) und der  $\text{SO}_2$ -Konzentration an den Station Waldhof (b) der Messung (schwarze Linie), des Modelllaufes mit modelliertem Tropfen-pH-Wert (blaue Linie) und des Modelllaufes mit einem konstantem pH-Wert von 5 (rote Linie).



a



b

Tabelle 3: Statistik Luftkonzentrationen (Banzhaf et al., 2012).

Mittelwert (Beobachtung)	$\text{SO}_2$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	$\text{SO}_4^{2-}$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	$\text{NH}_3$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
Juli	0.72	2.29	1.56

JULI Luftkonzentration	$\text{SO}_2$ RMSE ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	$\text{SO}_2$ BIAS ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	$\text{SO}_4^{2-}$ RMSE ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	$\text{SO}_4^{2-}$ BIAS ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	$\text{NH}_3$ RMSE ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	$\text{NH}_3$ BIAS ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
Variabler Tropfen-pH-Wert	0.56	-0.14	1.15	-0.44	0.93	0.06
Konstanter Tropfen-pH-Wert pH=5	0.67	1.17	1.25	-0.77	0.92	-0.14

Abbildung 15. Tagesmittel der Sulfatkonzentrationen der Modellläufe (modellierter Tropfen-pH-Wert: blau; konstanter Tropfen-pH-Wert: rot) gegen die Messungen an den verfügbaren UBA Stationen (Banzhaf et al., 2012).

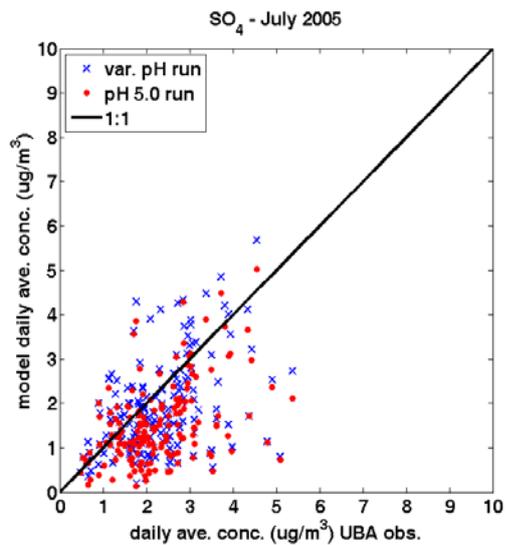


Tabelle 4: Statistik nasse Deposition (Banzhaf et al., 2012)

Mittelwert (Beobachtung)	SO <sub>x</sub> (mg/m <sup>2</sup> )	NH <sub>x</sub> (mg/m <sup>2</sup> )
Juli	130.3	66.9

JULI Nasse Deposition	SO <sub>x</sub> RMSE (mg/m <sup>2</sup> )	SO <sub>x</sub> BIAS (mg/m <sup>2</sup> )	NH <sub>x</sub> RMSE (mg/m <sup>2</sup> )	NH <sub>x</sub> BIAS (mg/m <sup>2</sup> )
Variabler Tropfen-pH-Wert	64.8	-52.2	26.5	-14.4
Konstanter Tropfen-pH-Wert pH=5	77.5	-68.1	28.0	-5.9

Abbildung 16. TRAMPER Modellniederschlag aufgetragen gegen Niederschlagsmessungen an 17 UBA Stationen (Banzhaf et al., 2012).

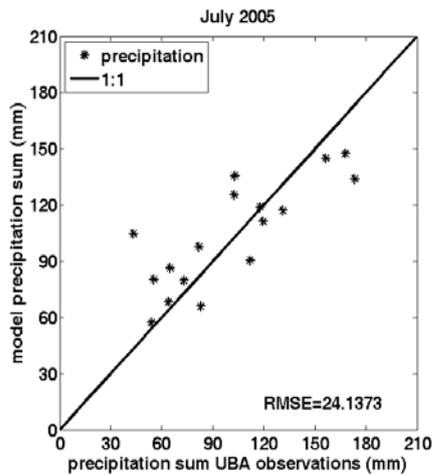
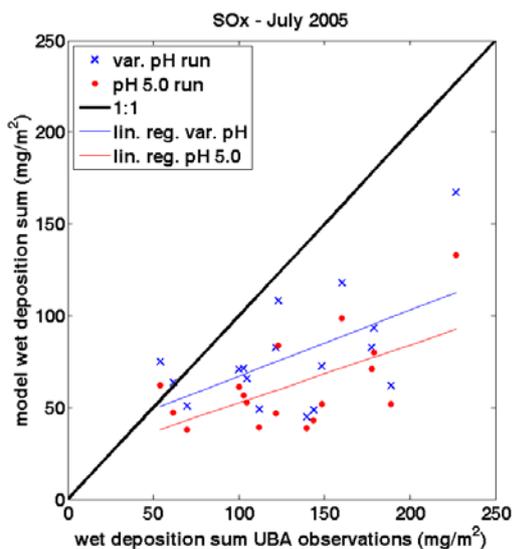
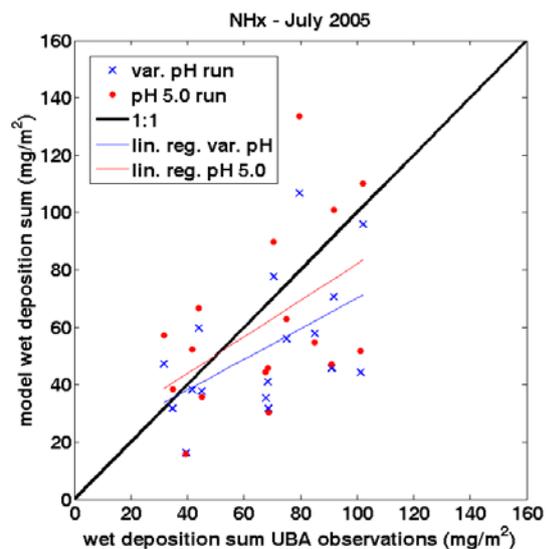


Abbildung 17. Summe der nasse Deposition von  $\text{SO}_x$  (a) und  $\text{NH}_x$  (b) über die Untersuchungsperiode aufgetragen gegen Messungen an 17 UBA Stationen (Banzhaf et al., 2012).



a



b

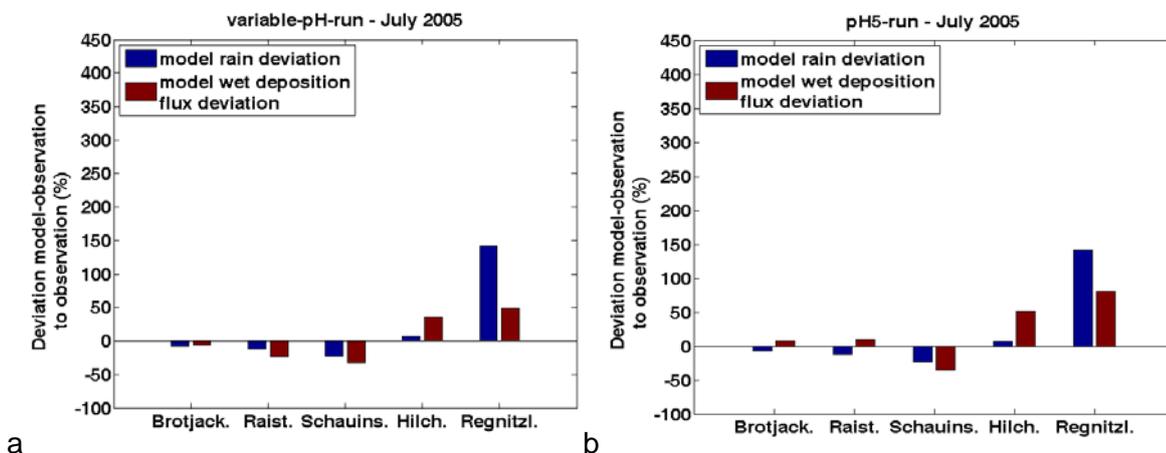
Der Niederschlag wird vom meteorologischen Treiber gut simuliert. Der RMSE beträgt 24.1 mm (Mittel aus Messungen: 100.2mm). Man sieht jedoch, dass TRAMPER dazu tendiert, an Stationen mit viel Niederschlag diesen zu unterschätzen und an Stationen mit geringem Niederschlag diesen zu überschätzen. Dies resultiert aus der in TRAMPER verwendeten „Optimalen Interpolation“ von Messungen, die zur einer leichten Glättung der Felder führt. Diese Tendenz im Modellniederschlag beeinflusst die modellierte nasse Deposition und führt auch hier zu einer Unterschätzung an Stationen mit hohen Niederschlägen und einer Überschätzung an Stationen mit geringeren Niederschlägen.

Abbildung 18 zeigt die Abweichung des TRAMPER Niederschlags vom gemessenen Niederschlag (blaue Balken) an 5 UBA Stationen und die dazugehörigen Abweichungen der RCG  $\text{NH}_x$  nassen Deposition von der gemessenen nassen Deposition (braune Balken). In

Abbildung 18a sind die Ergebnisse der Modellversion mit modelliertem Tropfen-pH-Wert dargestellt und in Abbildung 18b die Ergebnisse der Modellversion mit konstantem pH-Wert. Aus dem physikalischen Zusammenhang heraus erwartet man, dass eine Unterschätzung des Niederschlages auch zu einer Unterschätzung des nassen Depositionsflusses führt und umgekehrt. In der Modellversion mit modelliertem pH-Wert (→Abbildung 18a) ist dies gegeben und eine Unterschätzung des Niederschlages führt zu einer Unterschätzung des nassen Depositionsflusses (hier den Stationen Brotjackriegel, Raisting und Schauinsland) und eine Überschätzung des Niederschlages zu einer Überschätzung des nassen Depositionsflusses (hier an den Stationen Hilchenbach und Regnitzlosau).

Im Gegensatz dazu sieht man in Abbildung 18b, dass dieser Zusammenhang in der Modellversion mit konstantem pH-Wert nicht durchgängig gegeben ist. Zum Beispiel an der Station Raisting wird der Niederschlag von TRAMPER unterschätzt, die nasse Deposition von  $\text{NH}_x$  hingegen wird überschätzt. Die Ergebnisse zeigen, dass die Verwendung eines konstanten Tropfen-pH-Wertes zu physikalischen Inkonsistenzen im Modell führen kann.

Abbildung 18. Abweichung des TRAMPER Niederschlages vom gemessenen Niederschlag (blaue Balken) und dazugehörige Abweichung der RCG  $\text{NH}_x$  nassen Deposition von der gemessenen nassen Deposition (braune Balken) in (a) für den Modellauf mit modelliertem Tropfen-pH-Wert und in (b) für den Modellauf mit konstantem Tropfen-pH-Wert (Banzhaf et al., 2012).



Zusammenfassend hat die Untersuchung gezeigt, dass die Verwendung eines modellierten Tropfen-pH-Wertes im Modell der Verwendung eines konstanten Tropfen-pH-Wertes vorzuziehen ist, da dies zu einer verbesserten Modellgüte und zu physikalischer Konsistenz innerhalb der Sulfatbildung und der Auswaschungsprozesse führt.

Eine ausführliche Diskussion der Ergebnisse und die Untersuchung und Auswertung der Ergebnisse einer Winterperiode kann in Banzhaf et al. (2012) nachgelesen werden.

### 5.4.3 Emissionsszenarien

Die physikalischen und chemischen Prozesse und deren Wechselwirkungen in der Atmosphäre sind komplex. Emissionsänderungen von Vorläuferstoffen wie  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  oder  $\text{NH}_3$  von sekundären anorganischen Aerosolen ( $\text{SIA} = \text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+$ ) führen zu nichtlinearen

Verschiebungen der Gleichgewichte in der Atmosphäre. Somit führt zum Beispiel eine Reduktion von SO<sub>2</sub> Emissionen um 50% nicht zu einer Reduktion von SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> um 50%, obwohl SO<sub>2</sub> der direkte Vorläuferstoff von SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ist.

Innerhalb der Untersuchung, die in Paragraph 5.4.2 vorgestellt wurde, haben die Ergebnisse gezeigt, dass der Tropfen-pH-Wert sehr sensibel auf Variationen in der Ammoniak Konzentration reagiert und somit die Modellergebnisse beeinflusst. Gleichzeitig bestimmt die Verfügbarkeit von Ammoniak die Bildung von SIA, welches eine bedeutende Fraktion von PM10 bildet. Letztere Fraktion ist in ländlichen Gebieten besonders groß. Daher wird Ammoniak basierend auf Modellergebnissen ein großes SIA- und damit auch PM10-Minderungspotential zugesprochen. Durch den Zusammenhang zwischen Ammoniak und Tropfen-pH-Wert dürfte daher die Einführung des modellierten Tropfen-pH-Wertes die Reaktion des Modells auf Ammoniak Emissionsänderungen und damit das berechnete SIA-Minderungspotential beeinflussen.

Um den Einfluss des modellierten Tropfen-pH-Wertes auf das berechnete SIA Minderungspotential zu quantifizieren, wurden Ammoniak Emissionsszenarien wie in Tabelle 1 beschrieben durchgeführt. Die Szenarien wurden sowohl mit der Modellversion mit modelliertem Tropfen-pH-Wert als auch mit der Modellversion mit konstantem pH-Wert durchgeführt. Die Untersuchungsperiode war 24.03.-28.04.2009. Zunächst wurde das Model für den besagten Zeitraum evaluiert. Die ausführliche Evaluation und Beschreibung der Ergebnisse kann in Banzhaf et al. (2013) nachgelesen werden.

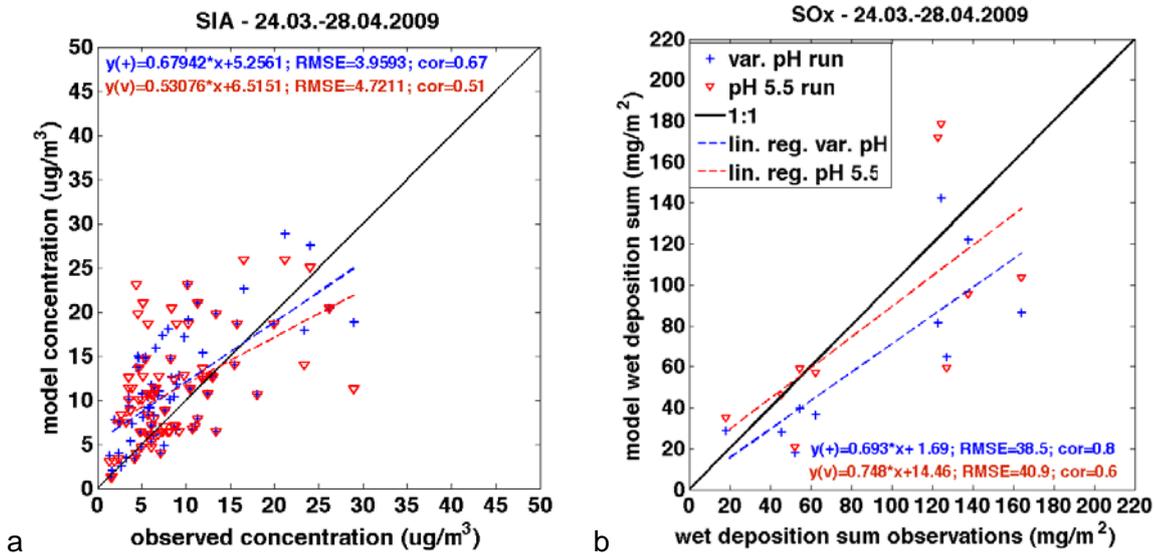
Abbildung 19a zeigt die Evaluation der Tagesmittel der SIA Konzentrationen. Das Model simuliert die SIA Konzentrationen zufriedenstellend gut. Die Modellversion mit modelliertem Tropfen-pH-Wert (blau) schneidet mit einem RMSE von 3.96 µg/m<sup>3</sup> (beobachtetes Mittel: 8.53 µg/m<sup>3</sup>) und einer zeitlichen Korrelation von 0.67 besser ab, als die Modellversion mit konstantem pH-Wert (rot) mit einem RMSE von 4.72 µg/m<sup>3</sup> und einem Korrelationskoeffizienten von 0.51.

Abbildung 19b zeigt die Evaluation der modellierten Summe der nassen Deposition von SO<sub>x</sub> an 11 UBA Stationen über den Untersuchungszeitraum. Die Modellergebnisse bezüglich der nassen Deposition von SO<sub>x</sub> sind sehr zufriedenstellend. Die Modellversion mit modelliertem Tropfen-pH-Wert (blau) schneidet gemessen an RMSE und Korrelation erneut besser ab (RMSE=38.5mg/m<sup>2</sup>; Korrelation=0.8), als die Modellversion mit konstantem pH-Wert (rot) (RMSE=40.9mg/m<sup>2</sup>; Korrelation=0.6).

In Abbildung 20 ist für beide Modellversionen die Abweichung der über die Domäne gemittelten SIA Luftkonzentration vom Basislauf für alle durchgeführten Ammoniak-Emissionsszenarien dargestellt. Eine polynomiale Funktion wurde an die Ergebnisse beider Modellversionen gefittet. Die durchgezogene Linie zeigt die Abweichungen vom Basislauf der Modellversion mit modelliertem Tropfen-pH-Wert und die gestrichelte Linie die Abweichungen vom Basislauf der Modellversion mit konstantem pH-Wert. Die Abbildung präsentiert den nichtlinearen Zusammenhang zwischen Ammoniak Emissionsreduktion und SIA Konzentration. Je größer die Emissionsminderung von Ammoniak ist, desto effektiver wird die daraus resultierende Minderung der SIA Konzentrationen. Eine Ammoniak-Emissionsminderung von 60% führt für den Modelllauf mit modelliertem Tropfen-pH-Wert zu einer Minderung der SIA Konzentration um 2.7 µg/m<sup>3</sup> bei einer mittleren SIA Konzentration des Basislaufes von 12.6 µg/m<sup>3</sup>. Dies entspricht einer Minderung um 21.4%. Für den Modelllauf mit konstantem pH-Wert führt die Ammoniak-Emissionsminderung von 60% zu einer Minderung um 2.3 µg/m<sup>3</sup> bei einer mittleren SIA Konzentration des zugehörigen Basislaufes von 12.8 µg/m<sup>3</sup> und fällt damit mit 17.9% geringer aus als für den Modelllauf mit modelliertem pH-Wert. Der Unterschied

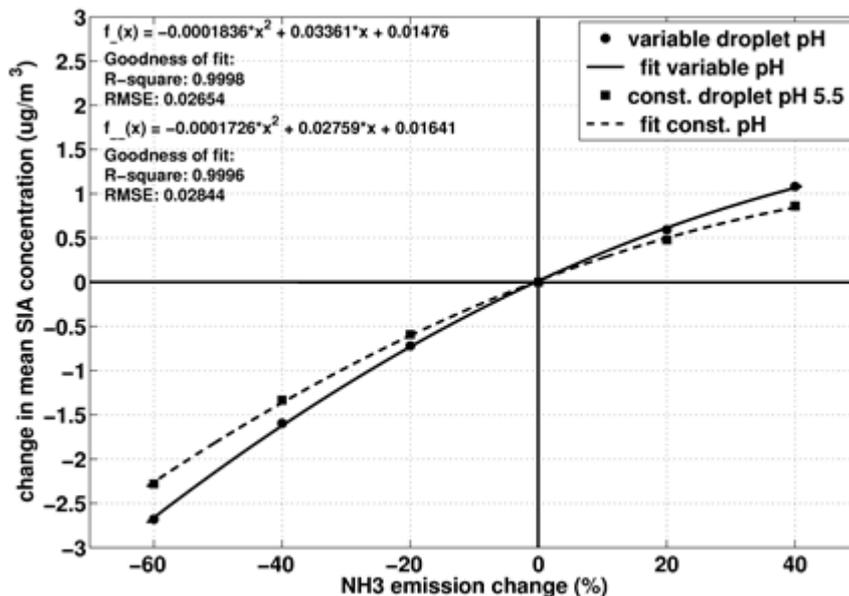
zwischen den Läufen resultiert hauptsächlich aus einer abweichenden Minderung der Sulfatkonzentration (hier nicht gezeigt).

Abbildung 19. Tagesmittel der SIA Konzentrationen (a) und Summe der nassen Deposition (b) des Modellaufes mit modelliertem Tropfen-pH-Wert (blau) und mit konstantem Tropfen-pH-Wert (rot) im Vergleich zu UBA Messungen (Banzhaf et al., 2013).



Selbst bei einer Reduktion der Ammoniak-Emissionen um 60% ist genug Ammoniak vorhanden, um das verfügbare SO<sub>2</sub> zu neutralisieren. Daher führt bei Verwendung eines konstanten Tropfen-pH-Wertes im Modell die Reduktion von Ammoniak-Emissionen zu keiner Reduktion der Sulfatkonzentrationen und die Abnahme der SIA Konzentration resultiert lediglich aus einer Abnahme der Ammonium- und Nitratkonzentrationen. Bei Verwendung eines modellierten Tropfen-pH-Wertes führt die Reduktion der Ammoniak-Emissionen zu einem verringerten pH-Wert im Modellwolkenwasser, was wiederum eine Abnahme der Sulfatbildung und damit eine Reduktion der Sulfatkonzentration zur Folge hat. Im Falle der Verwendung eines modellierten Tropfen-pH-Wertes resultiert die Abnahme der SIA Konzentration also aus einer Abnahme aller SIA Komponenten- Ammonium, Nitrat und Sulfat.

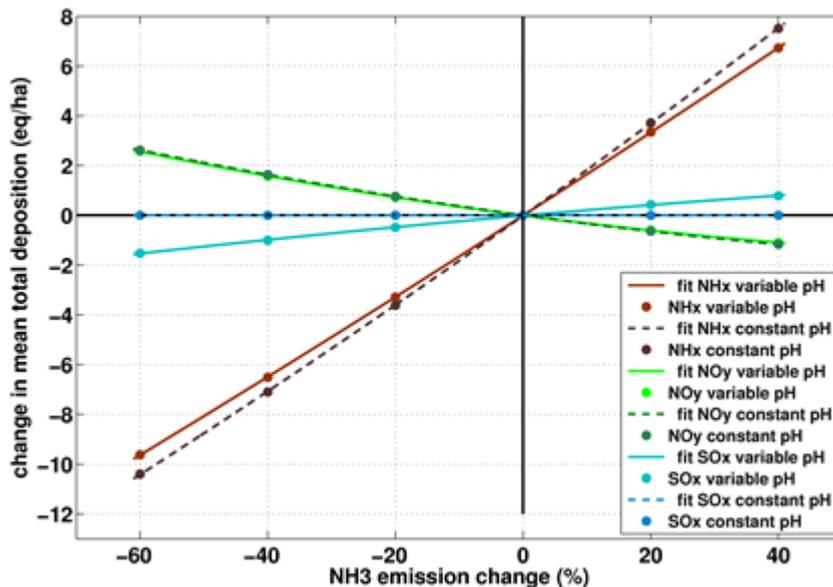
Abbildung 20. Abweichung der über die Domäne gemittelten SIA Luftkonzentration der Modellläufe mit modelliertem (-) und mit konstantem (--) Tropfen-pH-Wert vom jeweiligen Basislauf für alle Ammoniak-Emissionsszenarien (Banzhaf et al., 2013).



Das heißt zusammenfassend, dass Ammonium- und Nitratkonzentrationen sensitiv auf Ammoniak-Emissionsänderungen reagieren, jedoch eine vernachlässigbare Sensitivität gegenüber Tropfen-pH-Wert Änderungen aufweisen. Die Sulfatkonzentration reagiert hingegen sensitiv auf Tropfen-pH-Wert Änderungen und reagiert daher nur bei Verwendung eines modellierten Tropfen-pH-Wertes auch sensitiv auf Ammoniak-Emissionsänderungen. Das bedeutet, dass das RCG in der Modellversion mit modelliertem Tropfen-pH-Wert eine zusätzliche SIA Minderung bei Reduktion von Ammoniak-Emissionen durch die verringerte Neutralisation des Wolkenwassers und damit die Reduktion von Sulfat berücksichtigt.

Abbildung 21 zeigt die Abweichung der Summe über die Domäne der SO<sub>x</sub>, NO<sub>y</sub> und NH<sub>x</sub> Gesamtdeposition (= trockene Deposition + nasse Deposition) vom Basislauf für alle durchgeführten Ammoniak-Emissionsszenarien. Wie auch für die SIA Konzentrationen ist der Zusammenhang zwischen den Gesamtdepositionen und Ammoniak-Emissionsänderungen nichtlinear. Bei Verwendung eines konstanten Tropfen-pH-Wertes kommt es nur zu geringfügigen Änderungen in der SO<sub>x</sub> Gesamtdeposition bei Variation der Ammoniak-Emissionen. Wie bereits bei der Sulfatkonzentration liegt der Grund hierfür in der fehlenden Rückkopplung zwischen Ammoniak Konzentration und Tropfen-pH-Wert. Bei Verwendung eines modellierten Tropfen-pH-Wertes führt eine Reduktion der Ammoniak-Emission zu einer Minderung der SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> und SO<sub>2</sub>-Auswaschung durch den verringerten Tropfen-pH-Wert. Letzteres führt zu einer geringen Erhöhung der SO<sub>2</sub>-Konzentration und damit zu einer geringfügig erhöhten SO<sub>2</sub> trockenen Deposition. Insgesamt resultiert eine Reduktion der Ammoniak-Emissionen in einer Reduktion des SO<sub>x</sub>-Gesamtdepositionsflusses und vice versa, wenn die Ammoniak-Emissionen erhöht werden.

Abbildung 21. Wie Abbildung 20, für  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_y$  und  $\text{NH}_x$  Gesamtdeposition (Banzhaf et al., 2013).



Die  $\text{NO}_y$  Gesamtdeposition zeigt keine Sensitivität gegenüber Änderungen des Tropfen-pH-Wertes, weist jedoch eine deutliche Sensitivität gegenüber Änderungen der Ammoniak-Emission auf. Eine Reduktion der Ammoniak-Emissionen führt zu einer Erhöhung der  $\text{NO}_y$  Gesamtdeposition. Dies folgt aus der Erhöhung der  $\text{HNO}_3$  Luftkonzentration durch die verringerte Bildung von Ammoniumnitrat bei verringerter Ammoniak-Verfügbarkeit. Die Depositionsgeschwindigkeit von  $\text{HNO}_3$  ist sehr hoch und das Gas trocken-deponiert sehr schnell, was zu einer vernachlässigbaren Reduktion der nassen  $\text{NO}_y$  Deposition führt (hier nicht gezeigt). Da bei Reduktion der Ammoniak-Emission die Luftkonzentration von Ammoniumnitrat verringert wird, nimmt auch die trockene Deposition von Nitrat-Aerosol ab (hier nicht gezeigt). Der starke Anstieg der trockenen Deposition von  $\text{HNO}_3$  dominiert jedoch, was zu einem Anstieg der  $\text{NO}_y$  Gesamtdeposition bei Reduktion der Ammoniak-Emission führt.

Die Gesamtdeposition von  $\text{NH}_x$  wird bei Reduktion der Ammoniak-Emissionen verringert und vice versa bei Erhöhung der Ammoniak-Emission erhöht. Die Reduktion der Gesamtdeposition bei Reduktion der Ammoniak-Emission ist für den Modelllauf mit konstantem Tropfen-pH-Wert größer, als für den Modelllauf mit modelliertem pH-Wert. Die Reduktion der Ammoniak-Emissionen führt zu einer Reduktion des pH-Wertes und einer Erhöhung der Auswaschung von Ammoniak. Daher ist die Reduktion der  $\text{NH}_x$  Gesamtdeposition für den Modelllauf mit modelliertem Tropfen-pH-Wert weniger effektiv als für den Modelllauf mit konstantem pH-Wert. Abbildung 21 zeigt, dass trotz einer Zunahme der  $\text{NO}_y$  Gesamtdeposition, die N-Gesamtdeposition bei Reduktion der Ammoniak-Emissionen dennoch abnimmt.

## 6 Evaluierung der modellierten Konzentrationen im Niederschlag und Vergleich der modellierten nassen Depositionsflüsse mit den PINETI-Karten für das Jahr 2009

In den bisher gezeigten Modellstudien wurde das RCG jeweils nur über kurze Zeiträume evaluiert. Im Folgenden wird die Evaluation des RCG für ein ganzes Jahr anhand der für PINETI aufbereiteten Messdaten (191 Stationen; siehe PINETI Bericht Kapitel 2.5) der Konzentrationen im Niederschlag durchgeführt. Des Weiteren werden die Ergebnisse des RCG mit den Ergebnissen des PINETI LOTOS-EUROS Modellaufes verglichen. Abbildung 22 zeigt eine Karte der Orte der Messstationen. Die Modellläufe mit RCG und LOTOS-EUROS (Schaap et al., 2008) wurden mit einer horizontalen Auflösung von  $7 \times 7 \text{ km}^2$  über Deutschland durchgeführt. Die hier verwendete Forschungsversion von RCG läuft auf 20 Schichten in der Vertikalen, LOTOS-EUROS auf 5. Als meteorologische Treiber wurden das COSMO-EU des Deutschen Wetterdienstes mit einer Auflösung von ca.  $7 \times 7 \text{ km}^2$  für RCG und das ECMWF mit einer Auflösung von ca.  $28 \times 28 \text{ km}^2$  für LOTOS-EUROS verwendet.

Abbildung 22. Zur Evaluierung verwendete Messstationen.

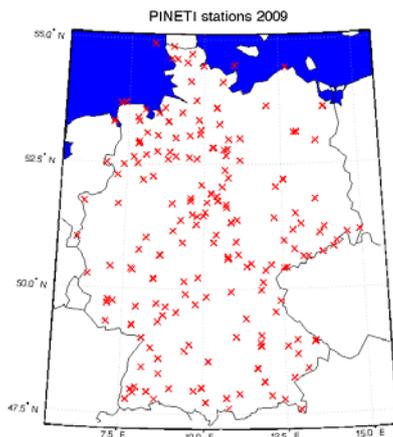


Abbildung 23 zeigt die modellierte mittlere Konzentration von  $\text{SO}_4^{2-}$  im Niederschlag der Modelle RCG (blau) und LOTOS-EUROS (rot) an 191 PINETI Messstationen für das Jahr 2009 aufgetragen gegen die verfügbaren Messungen. Die Konzentration von  $\text{SO}_4^{2-}$  wird von RCG tendenziell leicht unterschätzt, während LOTOS-EUROS die Konzentrationen deutlich stärker unterschätzt. Die Statistik in Tabelle 5 zeigt, dass RCG mit RMSE, BIAS und Steigung der Regression durch den Ursprung näher an den Messungen liegt als LOTOS-EUROS. Es sei an dieser Stelle betont, dass im Gegensatz zu RCG die für PINETI verwendete Version von LOTOS-EUROS einen konstanten Tropfen-pH-Wert für die Sulfatbildung und die Auswaschung von Gasen annimmt. Des Weiteren wird die Auswaschung von Gasen und Partikeln anhand von stark vereinfachten Auswaschkoeffizienten parametrisiert und hierbei lediglich die Auswaschung unterhalb der Wolke berücksichtigt. Der verwendete Ansatz ähnelt dem in Abbildung 2 gezeigten alten RCG-Schema. In Abbildung 23 zeigt sich, dass beide Modelle teilweise an den selben Stationen nicht vermögen, die Konzentrationen im Niederschlag zu simulieren. So z.B. den Messwert von  $2,66 \text{ mg/l SO}_4^{2-}$ , der von beiden Modellen stark

unterschätzt wird. Bei der Station handelt es sich um die Station Norderney auf der gleichnamigen Nordseeinsel in direkter Nähe zu hohen SO<sub>2</sub> Emissionen, welche durch die Schifffahrt bedingt sind. Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass auch die Messungen der Konzentrationen im Niederschlag Unsicherheiten unterliegen (siehe Teilbericht 1). Die Konzentrationen im Niederschlag von NO<sub>3</sub><sup>-</sup> und NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (siehe Abbildung 24 und Abbildung 25) werden von beiden Modellen unterschätzt. Erneut liegt RCG mit dem neu entwickelten Schema zur Modellierung der nassen Deposition, welches die Auswaschung innerhalb und unterhalb der Wolke berücksichtigt, für beide Komponenten näher an den Messungen als LOTOS-EUROS. Sowohl der RMSE als auch der BIAS fallen für RCG deutlich geringer aus und die Steigung der Regression durch den Ursprung liegt für RCG näher an der 1:1-Linie als für LOTOS-EUROS (→ Tabelle 5).

Die Ergebnisse bestätigen, dass das neu entwickelte Schema zur Berechnung der nassen Deposition und der Sulfatbildung, welches in RCG verwendet wird, zu einer Verbesserung der Modellgüte führt.

Neben der bereits präsentierten Statistik des Vergleiches der RCG Modell Ergebnisse zu Stationsmessungen soll die Fähigkeit des Modells, die räumlichen Verteilung der Stofffrachten zu simulieren überprüft werden. Daher werden im Folgenden die räumlichen Verteilungen der mit RCG simulierten nassen Depositionen von SO<sub>x</sub>, NO<sub>y</sub> und NH<sub>x</sub> mit den anhand der PINETI-Methodik erstellten Karten verglichen. Die PINETI-Methodik zur Ermittlung der nassen Deposition basiert auf dem Kriging-Verfahren, für welches ein LOTOS-EUROS Modelllauf mit den Messungen der nassen Deposition kombiniert wird. An dieser Stelle sei angemerkt, dass die horizontale Auflösung der PINETI Karten 1x1 km<sup>2</sup> beträgt, während das RCG Modell eine horizontale Auflösung von ca. 7x7 km<sup>2</sup> innehält.

Tabelle 5: Statistik mittlere Konzentration im Niederschlag PINETI Stationen versus RCG und LOTOS-EUROS (LE) für das Jahr 2009.

Konzentration im Niederschlag	Mittel aus Messung	Steigung a (y=a*x)		RMSE		BIAS	
		RCG	LE	RCG	LE	RCG	LE
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.3 mg/l	0.97	0.58	0.29 mg/l	0.61 mg/l	-0.12 mg/l	-0.60 mg/l
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2.17 mg/l	0.56	0.47	0.98 mg/l	1.18 mg/l	-0.99 mg/l	-1.19 mg/l
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.85 mg/l	0.63	0.45	0.37 mg/l	0.50 mg/l	-0.36 mg/l	-0.50 mg/l

Abbildung 23. Mit RCG (blau) und LOTOS-EUROS (rot) modellierte und gemessene mittlere Konzentration im Niederschlag von  $\text{SO}_4^{2-}$  an 191 PINETI Messstationen für das Jahr 2009.

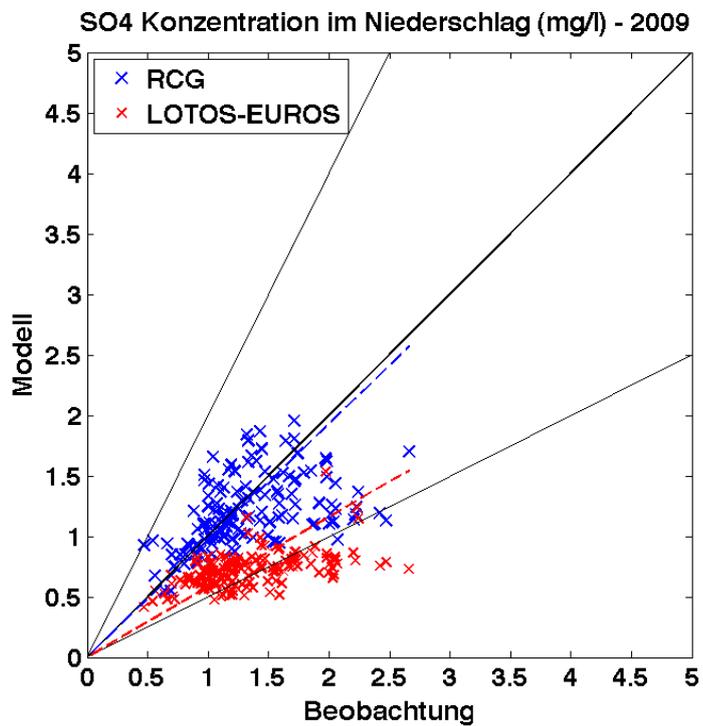


Abbildung 24. Mit RCG (blau) und LOTOS-EUROS (rot) modellierte und gemessene mittlere Konzentration im Niederschlag von  $\text{NO}_3^-$  an 191 PINETI Messstationen für das Jahr 2009.

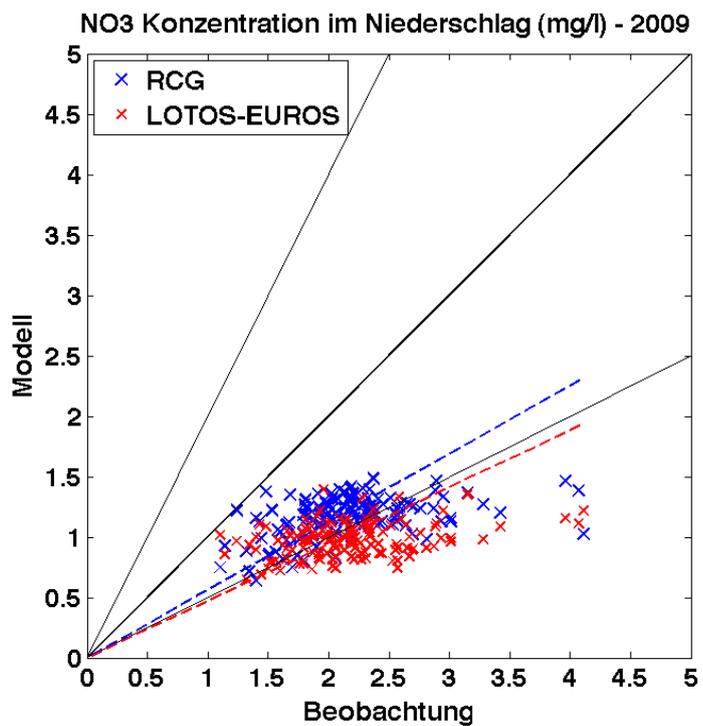


Abbildung 25. Mit RCG (blau) und LOTOS-EUROS (rot) modellierte und gemessene mittlere Konzentration im Niederschlag von  $\text{NH}_4^+$  an 191 PINETI Messstationen für das Jahr 2009.

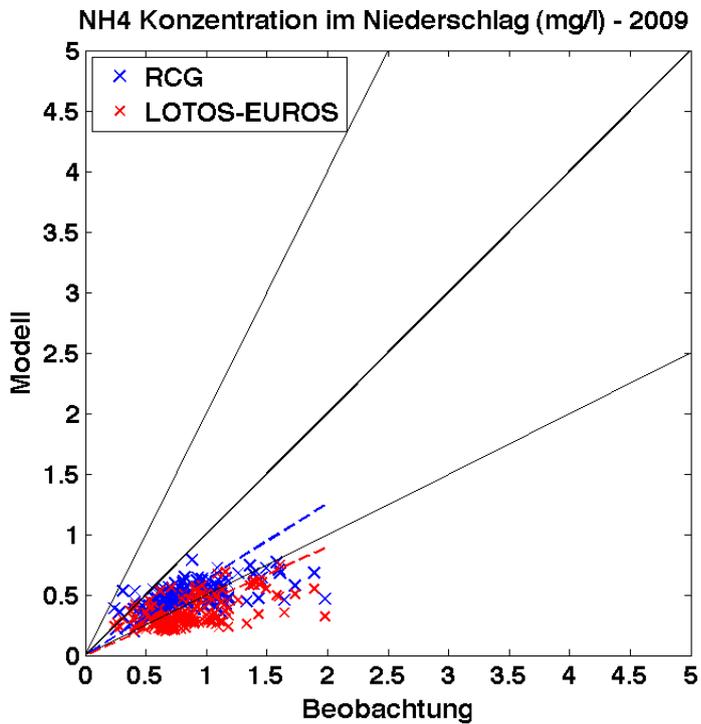


Abbildung 26 zeigt zunächst die räumliche Verteilung der Niederschlagssumme des meteorologischen Treibers COSMO-EU und einer Interpolation von Messungen durch den DWD für das Jahr 2009. Die hier dargestellten Daten des DWD wurden zur Erstellung der PINETI Karten innerhalb des Kriging-Verfahrens verwendet. Die räumliche Verteilung des Jahresniederschlages wird von COSMO-EU zufriedenstellend wiedergegeben. Die Unterschätzung des Jahresniederschlages durch das Modell in Regionen komplexer Orographie ist zum Großteil der geringeren horizontalen Auflösung geschuldet. Des Weiteren unterschätzt das Modell den Jahresniederschlag im Gebiet des Süderberglandes/Rothaargebirges (Nordrhein Westfalen/ Hessen).

Abbildung 26. Räumliche Verteilung der Niederschlagssumme für das Jahr 2009: COSMO-EU Model mit einer horizontalen Auflösung von ca. 7x7 km<sup>2</sup> (links) und Interpolation von Messungen durch den DWD mit einer horizontalen Auflösung von 1x1km<sup>2</sup> (rechts).

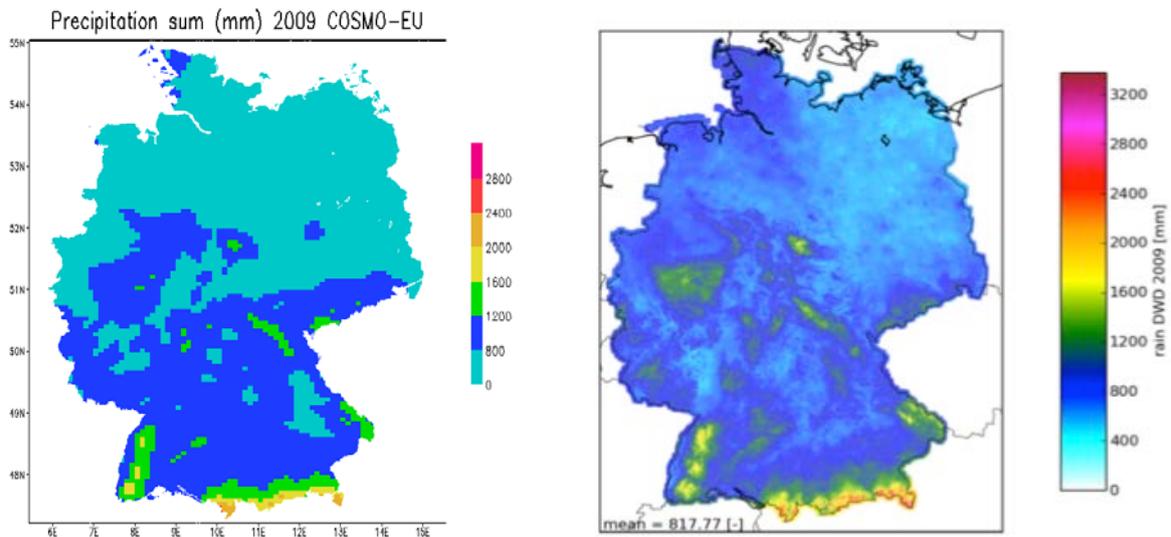


Abbildung 27, Abbildung 28 und Abbildung 29 zeigen die räumliche Verteilung der Summe der nassen Deposition für das Jahr 2009 von SO<sub>x</sub>, NO<sub>y</sub> und NH<sub>x</sub> anhand von RCG (linke Seite) und anhand der PINETI Methodik (rechte Seite) berechnet. Der Vergleich der Abbildungen zeigt die für NO<sub>y</sub> und NH<sub>x</sub> bereits anhand der Scatterplots belegte Unterschätzung der nassen Deposition durch RCG. Im Gebiet Süderberglandes/Rothaargebirges in welchem COSMO-EU den Niederschlag zu gering simuliert wird die Unterschätzung der nassen Deposition besonders deutlich. Wählt man eine geringere Skalierung der Farbskala (hier nicht gezeigt) wird jedoch deutlich, dass die räumliche Verteilung vom Modell trotz der geringeren horizontalen Auflösung gut wiedergegeben wird. Auch für die nasse Deposition von SO<sub>x</sub> ist die Übereinstimmung der räumlichen Verteilung zwischen RCG und der PINETI Karte zufriedenstellend. Auffallend ist jedoch, dass das PINETI Resultat, im Gegensatz zu RCG in der direkten Umgebung von Emissionsquellen erhöhte Depositionsflüsse aufweist. Ein möglicher Grund für diese Abweichung ist, dass RCG und LOTOS-EUROS eine unterschiedlich hohe vertikale Auflösung haben, was zu Unterschieden in der vertikalen Durchmischung führt (RCG:20 Schichten; LOTOS-EUROS: 5 Schichten).

Abbildung 27. Räumliche Verteilung der nassen Deposition von  $\text{SO}_x$  für das Jahr 2009: RCG Model mit einer horizontalen Auflösung von ca.  $7 \times 7 \text{ km}^2$  (links) und PINETI Kriging Ergebnis mit einer horizontalen Auflösung von  $1 \times 1 \text{ km}^2$  (rechts).

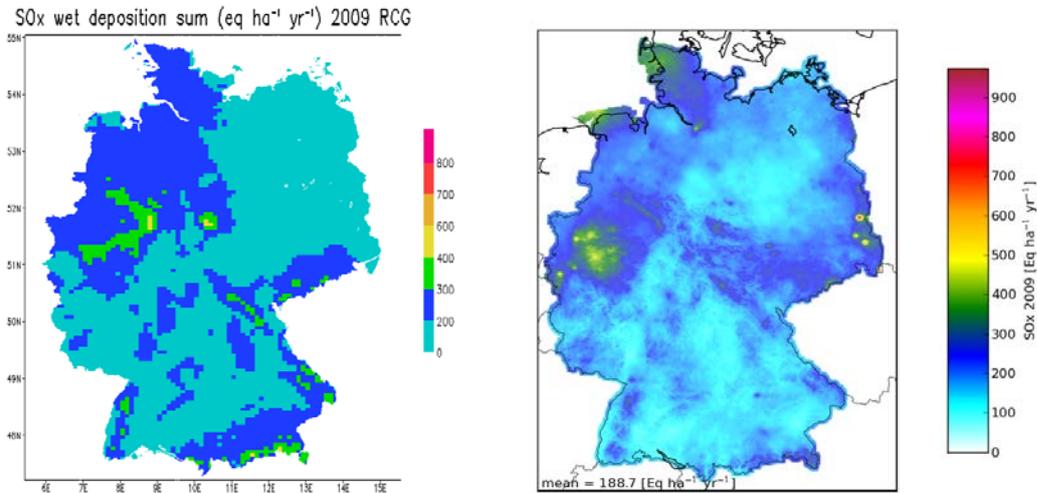


Abbildung 28. Räumliche Verteilung der nassen Deposition von  $\text{NO}_y$  für das Jahr 2009: RCG Model mit einer horizontalen Auflösung von ca.  $7 \times 7 \text{ km}^2$  (links) und PINETI Kriging Ergebnis mit einer horizontalen Auflösung von  $1 \times 1 \text{ km}^2$  (rechts).

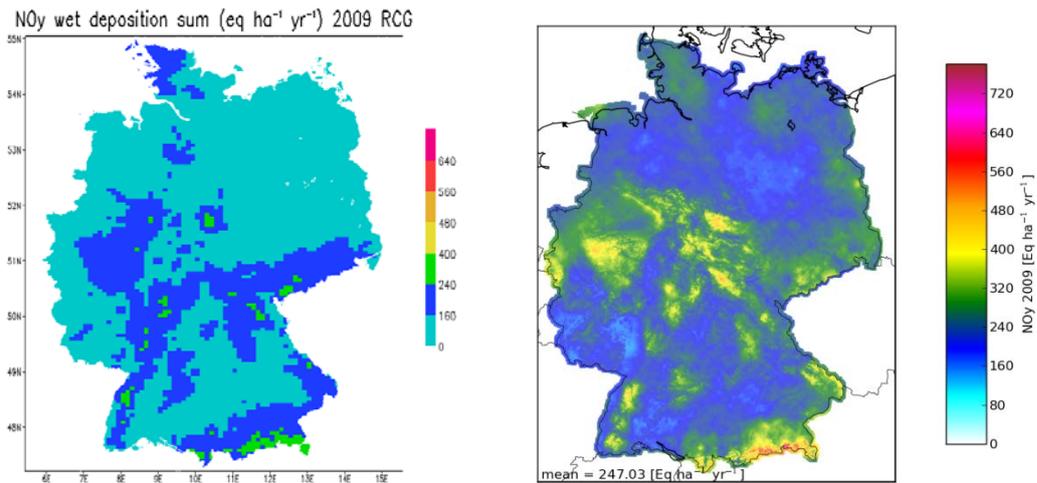
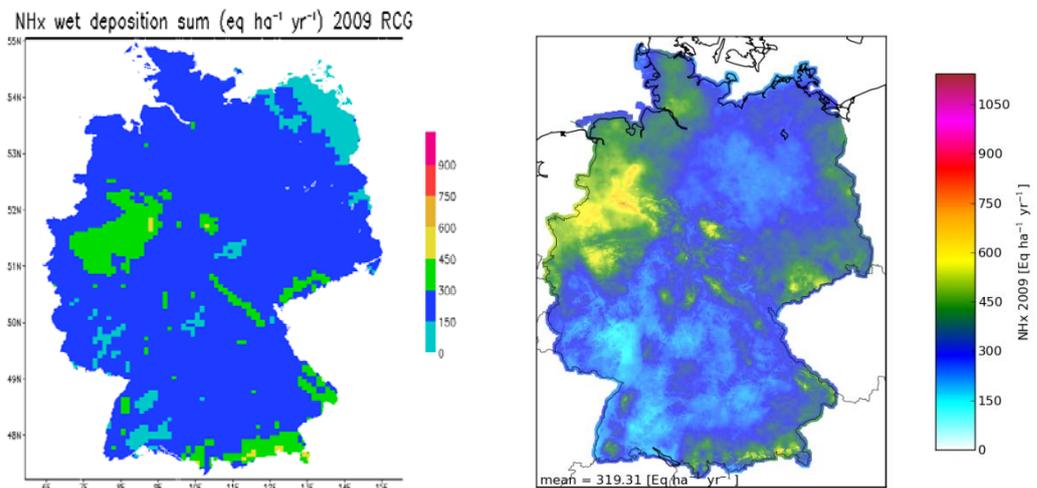


Abbildung 29. Räumliche Verteilung der nassen Deposition von  $\text{NH}_x$  für das Jahr 2009: RCG Model mit einer horizontalen Auflösung von ca.  $7 \times 7 \text{ km}^2$  (links) und PINETI Kriging Ergebnis mit einer horizontalen Auflösung von  $1 \times 1 \text{ km}^2$  (rechts).



## 7 Ausblick

Der Einbau der verbesserten Beschreibung der Sulfatbildung in Wolken und der nassen Deposition in LOTOS-EUROS ist ein nächster wichtiger Schritt, um durch die Berücksichtigung des Feedbacks zwischen Tropfen-pH-Wert und Sulfatbildung und Auswaschung von Gasen die Modellgüte zu steigern. Um die Verbesserung der Modellgüte zu quantifizieren muss eine ausführliche Modellevaluierung der neuen Modellversion durchgeführt werden. Des Weiteren sollte die Modellierung des Tropfen-pH-Wertes verfeinert werden. Die Interaktion des fallenden Regentropfens mit seiner Umgebung und der resultierende Einfluss auf den pH-Wert von Regentropfen bedarf weiterer Untersuchungen. Die Pufferkapazität durch Seesalz, Mineralstaub und organische Stoffe werden bisher nicht betrachtet. Die in der Routine bisher verwendete konstante CO<sub>2</sub> Konzentration von 320ppm muss aktualisiert, d.h. nach oben korrigiert werden.

Des Weiteren ist die Einführung des NH<sub>3</sub>-Kompensationspunktes ein wichtiger nächster Schritt zur verbesserten Beschreibung des modellierten NH<sub>3</sub>-Budgets. Auch die Co-Deposition von SO<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub> ist für das Schadstoffbudget von Bedeutung, ist jedoch in RCG und LOTOS-EUROS bisher nicht beschrieben.

## Literatur

- Asman, W. A. H. (1995): Parameterization of below-cloud scavenging of highly soluble gases under convective conditions. *Atmospheric Environment* 29, Issue 12, 1359–1368.
- Banzhaf, S., Schaap, M., Kerschbaumer, A., Reimer, E., Stern, R., van der Swaluw, E., Builtjes, P. (2012): Implementation and evaluation of pH-dependent cloud chemistry and wet deposition in the chemical transport model REM-Calgrid. *Atmospheric Environment* 49, 378-390.
- Banzhaf, S., Schaap, M., Wichink Kruit, R., Denier van der Gon, H., Stern, R., Builtjes, P. (2013): Impact of emission changes on secondary inorganic aerosol episodes across Germany. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 13, 15783-15827, doi:10.5194/acpd-13-15783-2013, 2013
- Beekmann, M., Kerschbaumer A., Reimer E., Stern R., Möller D. (2007): PM measurement campaign HOVERT in the Greater Berlin area: model evaluation with chemically specified particulate matter observations for a one year period. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 55-68.
- Beudert, B. und Breit, W. (2012): Integrated Monitoring Programm an der Messstelle Forellenbach im Nationalpark Bayerischer Wald. Horizontaler Niederschlag, nasse und feuchte Deposition im Inneren Bayerischen Wald. UBA Förderkennzeichen 351 01 012/04. Im Auftrag des Umweltbundesamtes, Juni 2012.
- Brantner, B., Fierlinger, H., Puxbaum, H., Berner, A. (1994): Cloudwater chemistry in the subcooled droplet regime at Mount Sonnblick (Salzburg, Austria). *Water, Air & Soil Pollution* 74, 363e384.
- Builtjes, P.J.H., Hendriks, E., Koenen, M., Schaap, M., Banzhaf, S., Kerschbaumer, A., Gauger, T., Nagel, H.-D., Scheuschner, T., Schlutow, A. (2011): Erfassung, Prognose und Bewertung von Stoffeintraegen und ihren Wirkungen in Deutschland (in German). MAPESI-Project: Modelling of Air Pollutants and Ecosystem Impact. UBA Bericht zu BMU/UBA FE-Nr. 3707 64 200; Texte 38/2011; ISSN 1862-4804; Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau, 2011.
- Collett Jr., J., Oberholzer, B., Staehelin, J. (1993): Cloud chemistry at MT Rigi, Switzerland: dependence on drop size and relationship to precipitation chemistry. *Atmospheric Environment* 27A, 37–42.
- Deguillaume, L., Tilgner, A., Schrödner, R., Wolke, R., Chaumerliac, N., Herrmann, H. (2009): Towards an operational aqueous phase chemistry mechanism for regional chemistry-transport models: CAPRAM-RED and its application to the COSMO-MUSCAT model. *Journal of Atmospheric Chemistry* 64 (1), 1-35. doi:10.1007/s10874-010-9168-8 (Springer-Verlag)
- Denier van der Gon, H.A.C., Visschedijk, A., van der Brughand, H., Dröge, R. (2010): A high resolution European emission data base for the year 2005. A contribution to UBA-Projekt PAREST: Particle Reduction Strategies, TNO report TNO-034-UT-2010–01895\_RPT-ML, Utrecht, 2010.
- Dentener, F., Drevet, J., Lamarque, J. F., et al. (2006): Nitrogen and sulfur deposition on regional and global scales: A multimodel evaluation. *Global Biogeochemical Cycles* 20, GB4003.
- Doms, G., J. Flörstner, E. Heise, H.-J. Herzog, M. Raschendorfer, T. Reinhardt, B. Ritter, R. Schrodin, J.-P. Schulz und G. Vogel (2007): A description of the nonhydrostatic regional model LM. Part II: Physical Parameterization. *Deutscher Wetterdienst, Offenbach*, 139 S.

- EMEP Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-range Transmission of Air Pollutants in Europe (1996): EMEP manual for sampling and chemical analysis. EMEP/CCC-Report 1/95. Norwegian Institute for Air Research.
- ENVIRON (2010): CAMx User's Guide, Comprehensive air quality model with extensions, Version 5.20, ENVIRON International Corporation, 279 pp.
- Erisman, J.W., van Pul, A. and Wyers, P. (1994): Parametrization of surface-resistance for the quantification of atmospheric deposition of acidifying pollutants and ozone, *Atmospheric Environment* 28, 2595-2607.
- Gipson, G. and Young, J. (1999) : Gas-phase chemistry. Chapter 8 in SCIENCE ALGORITHMS OF THE EPA MODELS-3 COMMUNITY MULTISCALE AIR QUALITY (CMAQ) MODELING SYSTEM Edited by: D. W. BYUN and J. K. S. CHING. Atmospheric Modeling Division National Exposure Research Laboratory U.S. Environmental Protection Agency Research Triangle Park, NC 27711, EPA/600/R-99/030
- Hoffmann, M.R. and Calvert, J.G. (1985): Chemical Transformation Modules for Eulerian Acid Deposition Models, Vol. 2, The Aqueous-Phase Chemistry, EPA/600/3-85/017, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC.
- Jörß, W., Kugler, U., Theloke, J. (2010): " Emissionen im PAREST Referenzszenario 2005-2020", Parest-Bericht Mai 2010.
- Kalina, M.F., Puxbaum, H. (1994): A study of the influence of riming of ice crystals on snow chemistry during different seasons in precipitating continental clouds. *Atmospheric Environment* 28, 3311e3328.
- Kerschbaumer, A., Stern, R. (2005): Trockene und Nasse Deposition in Europa berechnet mit dem Aerosol Chemie- Modell REM-CALGRID für die Jahre 1999 und 2001. UBA Bericht zu BMU/UBA FE-Nr. 202 43 270; Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau, 2005.
- Nenes A., Pilinis, C. and Pandis, S. (1999): Continued development and testing of a new thermodynamic aerosol module for urban and regional air quality models, *Atmospheric Environment* 33, pp. 1553–1560.
- Reimer, E. and Scherer, B. (1992): An operational meteorological diagnostic system for regional air pollution analysis and long term modeling. *Air Pollution Modelling and its Application IX*, Kluwer Academic/Plenum Publisher, New York.
- Schaap, M., Sauter, F., Timmermans, R., Roemer, M., Velders, G., Beck, J., Builtjes, P. (2008): The LOTOS-EUROS model: description, validation and latest developments. *International Journal of Environmental Pollution* 32 (2), 270–290.
- Schell B., I. J. Ackermann, H. Hass, F. S. Binkowski, and A. Ebel (2001): Modeling the formation of secondary organic aerosol within a comprehensive air quality model system, *J. Geophys. Res.*, 106, 28275-28293.
- Seinfeld, J.H. and Pandis, N. (1998): *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. From Air Pollution to Climate Change, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1326 pp.
- Stern, R., Yamartino, R., Graff, A. (2006): Analyzing the response of a chemical transport model to emissions reductions utilizing various grid resolutions. In: *Twenty-eighth ITM on Air Pollution Modelling and its Application*, Leipzig, Germany, 15–19 May 2006.
- Stern R., Builtjes, P., Schaap, M., Timmermans, R., Vautard, R., Hodzic, A., Memmesheimer, M., Feldmann, H., Renner, E., Wolke, R., Kerschbaumer, A. (2008): A model inter-comparison

- study focussing on episodes with elevated PM10 concentrations. *Atmospheric Environment* 42, 4567-4588.
- Stern, R. (2010): The Chemical Transport Model REM-CALGRID Model formulation and user's guide. A contribution to UBA-Projekt PAREST: Particle Reduction Strategies, UBA, Dessau, 2010.
- Tost, H., Jöckel, P., Kerkweg, A., Sander, R., Lelieveld, J.. Technical note (2006): A new comprehensive SCAVenging submodel for global atmospheric chemistry modelling. *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 565-574, SRef-ID: 1680-7324/acp/2006-6-565.
- Van Loon M., Roemer, M.G.M., Builtjes, P.J.H. (2004): Model intercomparison in the framework of the review of the Unified EMEP model, TNO Report R2004/282, TNO, Utrecht, The Netherlands, [www.tno.nl](http://www.tno.nl).
- Vautard R., Builtjes, P., Thunis, P., et al. (2007): Evaluation and intercomparison of Ozone and PM10 simulations by several chemistry-transport models over 4 European cities within the City-Delta project, 2007, *Atmospheric Environment* 41, pp. 173–188.
- Vautard, R., Schaap, M., Bergström, R., et al. (2009): Skill and uncertainty of a regional air quality model ensemble. *Atmospheric Environment* 43, 4822–4832.
- Walcek, C.J. (2000): Minor flux adjustment near mixing ratio extremes for simplified yet highly accurate monotonic calculation of tracer advection, *Journal of Geophysical Research*, 105, D7, 9335-9348.
- Wichink Kruit, R.J., Schaap, M., Sauter, F.J., van der Swaluw, E., Weijers, E. (2012): Improving the understanding of secondary inorganic aerosol distribution over the Netherlands. Tno report TNO-060-UT-2012-00334.