

# Das chemische Transportmodell REM-CALGRID

## Modellbeschreibung

Rainer Stern



**Freie Universität Berlin**  
**Institut für Meteorologie**  
**Troposphärische Umweltforschung**

Carl-Heinrich-Becker-Weg 6-10  
12165 Berlin

Stand Januar 2009

## Inhaltsverzeichnis

1	Überblick.....	3
2	Die numerische Struktur.....	4
3	Die Gasphasenchemie .....	5
4	Die Aerosolbehandlung.....	5
4.1	Überblick .....	5
4.2	Anorganische Aerosole.....	6
4.3	Organische Aerosolbehandlung.....	7
5	Trockene und Nasse Deposition.....	8
5.1	Das trockene Depositionsmodul.....	8
5.1.1	Die Widerstandsanalogie.....	8
5.1.2	Atmosphärische Widerstände.....	9
5.1.3	Oberflächenwiderstände.....	12
5.2	Nasse Deposition .....	17
6	Datenanforderungen .....	18
6.1	Anthropogene Emissionsdaten .....	18
6.2	Emissionen von Seesalz.....	18
6.3	Aufwirbelung von Staub.....	19
6.4	Biogene Kohlenwasserstoffemissionen .....	20
6.5	Biogene Stickoxidemissionen.....	22
6.6	Meteorologische Daten.....	22
6.7	Landnutzungsdaten.....	23
7	Anfangs- und Randbedingungen.....	23
8	Qualitätssicherung.....	23
9	Literatur.....	24

# 1 Überblick

Das REM-CALGRID-Modell (RCG) ist ein dreidimensionales chemisches Transportmodell, das es ermöglicht, die in den EU-Richtlinien zur Luftqualität (EU, 1999, 2002) definierten Luftqualitätswerte zu berechnen.

Das RCG-Modell kann zur Bestimmung der Luftqualität und des Eintrags von Schadstoffen in den Boden in der europaweiten und der nationalen Raumskala (Auflösungen von ca. 30x30 km<sup>2</sup> bis circa 7x7 km<sup>2</sup>) und in der urbanen Raumskala (Ballungsgebiet, Auflösung von ca. 1x1 km<sup>2</sup> und höher) verwendet werden. Die aus höher-skaligen Modellanwendungen abgeleitete Hintergrundbelastung wird als Randbedingung für kleiner skalige Berechnungen verwendet („one-way-nesting“).

Die Berechnung erfolgt auf Stundenbasis für das ganze Jahr, so dass auch die in den EU-Richtlinien verlangten Überschreitungshäufigkeiten direkt berechnet werden können. Betrachtet werden alle relevanten Spurenstoffe in der Gasphase und deren chemische Reaktionen sowie die Feinstaubproblematik. Bei den Partikeln können neben der Gesamtsumme der Partikel < 10 µm (PM10) auch die Einzelkomponenten PM10-PM2.5, PM2.5, EC, OC, die anorganischen Sekundäraerosole SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>, und NO<sub>3</sub> sowie einige organische Aerosole getrennt ausgewiesen werden.

Das RCG-Modell entstand aus der Verschmelzung des ursprünglich für die großräumige Skala entwickelten REM3 (Stern, 1994) und des für die urbane Skala entwickelten CALGRID-Modells (Yamartino et al., 1992). Beide Modelle wurden bereits im Rahmen des Aktionsprogramms und Maßnahmenplans Ozon (AMPO) für episodenzugehörige Szenariorechnungen eingesetzt (Mutz et al., 1997). In mehreren vom Umweltbundesamt geförderten F&E-Vorhaben wurden die wissenschaftlichen Module überarbeitet, ergänzt, und auf den Stand des Wissens gebracht (Stern 2003, 2004). Die Parametrisierungen der physikalisch/chemischen Prozesse erfolgten mit Modellierungsansätzen mittlerer Komplexität, um die auf Langfristberechnungen abzielende Anwendung des Modells gewährleisten zu können. In der praktischen Anwendung bedeutet dies, dass die physikalisch-chemischen Parametrisierungen so gewählt wurden, dass einerseits eine dem Problem angemessene Darstellung der relevanten Prozesse gewährleistet ist und andererseits der Rechenzeitbedarf des Modells eine Erstellung von Jahresläufen auf einem modernen PC gestattet.

Die wesentlichsten Bestandteile des RCG-Modells sind:

- Dynamisches oder festes vertikales Koordinatensystem mit einer beliebigen Anzahl von Modellschichten. In der Horizontalen Wahl zwischen einem geographischen oder einem rechtwinkligen Koordinatensystem,
- Ein absolut massenerhaltendes „operator-splitting“-Verfahren,
- Ein sehr genauer und trotzdem nicht-rechenintensiver Algorithmus für die Horizontaladvektion,
- Module für die trockene und nasse Deposition,
- Die neueste Version der Carbon-Bond-IV Mechanismus für die chemischen Gasphasenreaktionen,
- Behandlung der PM10- und PM2.5-Problematik ,
- Ein Aerosol-Modul zur Bestimmung der sekundären anorganischen Aerosole,

- Ein Aerosol-Modul zur Bestimmung der sekundären organischen Aerosole,
- Module zur Bestimmung der biogenen Emissionen auf der Basis von Biomassen,
- Emissionsmanagementsystem zum einfachen Umsetzen von Emissionsszenarien in die Emissionsdatenbasis,
- Auswerte-Module zur Berechnung der in den EU-Richtlinien zur Luftqualität festgeschriebenen Beurteilungsgrößen,
- Skalen-übergreifende Modellanwendungen („one-way-nesting“).

## 2 Die numerische Struktur

Das RCG-Modell ist ein Eulersches Gittermodell in dem der Ausbreitungsraum mit einem dreidimensionalen Gitter überzogen wird an dessen Knotenpunkten die Massenkonzentrationen der Spurengase und Partikel berechnet werden.

Das Koordinatensystem ist flexibel und hat folgende Optionen für den Aufbau des Vertikalgitters:

- Dynamische Schichten mit einer beliebigen Anzahl von Schichten unterhalb und oberhalb der Mischungsschichthöhe. Die Schichtbewegung wird durch die Änderung der Mischungsschichthöhe gesteuert.
- Feste Schichten mit einer beliebigen Anzahl von Schichten.

Im Modell erfolgt eine numerische Lösung der dreidimensionalen Advektions-Diffusionsgleichung in der folgenden Form:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla \left[ (\mathbf{V}C_i - \mathbf{K}\rho\nabla\left(\frac{1}{\rho}C_i\right)) \right] = 0$$

mit  $C_i$  der Massenkonzentration eines Spezies  $i$ ,  $\mathbf{V}$  dem Windvektorfeld,  $\mathbf{K}$  dem Diffusionstensor, und  $\rho$  der atmosphärischen Dichte.

Die numerische Lösung der horizontalen Transportterme erfolgt mit einer Weiterentwicklung des flusserhaltenden Walcek-Verfahrens (Walcek, 2000). Der Vertikaltransport und die Massenverlagerung durch Schichtbewegung beim dynamischen Koordinatensystem wird mit Hilfe eines speziellen Verfahrens bewerkstelligt, das eine vollständige Massenerhaltung gewährleistet und gleichzeitig alle numerischen Fehler infolge des sog. „operator-splittings“ unterdrückt. In diesem Verfahren wird die durch die Bewegung des Vertikalgitters hervorgerufene nicht-physikalische Vertikalgeschwindigkeit von der echten, durch die großräumigen Divergenzen oder Konvergenzen des Windfeldes verursachten physikalischen Vertikalgeschwindigkeit sowie der Diffusionsgeschwindigkeit getrennt. In einem ersten Schritt erfolgt für jede Änderung des Vertikalgitters eine Umverteilung der Masse von dem alten Gitter auf das neue Gitter mit einem einfachen Donor-Cell-Verfahren. Dieses Verfahren garantiert eine 100%ige Massenerhaltung. In einem zweiten Schritt erfolgt die numerische Lösung der vertikalen Diffusionsgleichung mit einem Crank-Nicolson-Verfahren, in der der vertikale Transport nur noch von der physikalischen Vertikalgeschwindigkeit und der Diffusionsgeschwindigkeit bestimmt wird.

Details des Verfahrens können in Yamartino (2003) gefunden werden.

### 3 Die Gasphasenchemie

Zur Behandlung der chemischen Reaktionen in der Gasphase wird Carbon Bond-IV-Mechanismus (CBM-IV) benutzt. Dieser von Systems Applications Inc. in den USA entwickelte Mechanismus ist ein so genannter "lumped-structure"-Mechanismus, bei dem die Kohlenwasserstoffe in symbolische Gruppen entsprechend den Bindungseigenschaften der C-Atome aufgeteilt werden (Gery et al., 1989). Der Mechanismus enthält die von Carter (1996) entwickelte 1-Produkt-Isopren-Chemie. Der CBM-IV-Mechanismus im RCG-Modell entspricht der im CMAQ-Modellsystem der US EPA verwendeten Form (Gipson and Young, 1999).

Der photochemische Gasphasenmechanismus enthält auch die Gasphasenoxidation des Schwefeldioxids zu Schwefelsäure und eine einfache Parametrisierung der Nassphasenoxidation unter Berücksichtigung der O<sub>3</sub>- und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Reaktionen in der Nassphase (Beekmann et al., 2007).

Als numerischer Löser für das gekoppelte System der chemischen Reaktionsgleichungen wird der QSSA-Algorithmus verwendet (Yamartino et al., 1992).

### 4 Die Aerosolbehandlung

#### 4.1 Überblick

Die Aerosolbehandlung im RCG wird relativ einfach gehandhabt, um den Charakter eines operationell einsetzbaren Langfristmodells nicht zu verlieren. Das RCG-Modell unterscheidet folgende Partikelarten in dem Größenbereich kleiner 10 µm:

- Primär emittierte anthropogene und natürliche Partikel (organisch und anorganisch),
- über chemisch/physikalische Prozesse aus anthropogenen und natürlichen Vorläuferstoffen sekundär gebildete organische und anorganische Partikel.

Die Emissionsdatenbasis liefert die primären PM<sub>10</sub>-Emissionen aufgeteilt in zwei Kategorien, PM<sub>10</sub> gesamt und Partikel mit einem Durchmesser kleiner 2.5 µm (PM<sub>2.5</sub>). Die PM<sub>2.5</sub>-Emissionen werden mit Hilfe verursacherspezifischer Faktoren in die Untergruppen EC (Elementarer Kohlenstoff) und OC (Organischer Kohlenstoff) und einen mineralischen Rest (PM<sub>2.5,prim</sub>) aufgeteilt (Beekmann et al., 2007). Diese Emissionen werden den vier Modellspezies PMCO = PM<sub>10</sub> – PM<sub>2.5</sub>, EC, OC und RPM<sub>25</sub> = PM<sub>2.5</sub>-EC-OC zugeordnet.

Das anorganische Aerosolmodul behandelt die thermodynamischen Gleichgewichtsreaktionen der Sulfat-, Nitrat-, Ammoniumaerosolkomponenten SO<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>, sowie von Na und Cl in Abhängigkeit von Temperatur, Feuchte und den Gasphasenkonzentrationen von Salpetersäure, Schwefelsäure, Ammoniak und Schwefelsäure. Die anorganischen Aerosole werden unter dem Begriff SIA zusammengefasst. Das organische Modul liefert die Konzentrationen der organischen Aerosole, die unter dem Begriff SOA zusammengefasst werden. Damit setzt sich das PM<sub>10</sub> zusammen aus:

$$\mathbf{PM10 = RPM25 + PMCO + EC + OC + SIA + SOA + Na + Cl}$$

RPM<sub>25</sub>, PMCO, EC und OC bezeichnen die primären Aerosole, SIA und SOA die sekundären Aerosole. Na und Cl sind die betrachteten Seesalzkomponenten. Dynamische

Prozesse, die zur Größenänderung von Aerosolen beitragen, wie die Koagulation und die Kondensation, werden nicht betrachtet. Alle PM10-Komponenten werden transportiert und unterliegen der nassen und trockenen Deposition.

Die vorliegende Behandlung der Aerosolproblematik beschreibt alle wesentlichen Prozesse, die zur PM10-Gesamtkonzentration führen. Der Vergleich der Aerosolergebnisse des RCG-Modells mit den Ergebnissen anderer, zum Teil deutlich komplexerer Modelle zeigt auf, dass die Aerosolbehandlung des RCG-Modells eine ausreichende Beschreibung der Phänomene liefert (Stern et al., 2008). So zeigten auch Experimente mit dem EURAD-Modell, dass sich die PM10-Masse bei Vernachlässigung der Aerosol-Dynamik nur in geringem Maße ändert (Feldmann et al., 2006).

## 4.2 Anorganische Aerosole

Das in das RCG-Modell integrierte anorganische Aerosolmodul ist ein sog. Gleichgewichtsmodul, d.h. es wird immer von einem thermodynamischen Gleichgewichtszustand zwischen der Aerosol- und der Gasphase ausgegangen. Dieses Aerosolmodul, ISORROPIA, betrachtet die anorganischen Sulfat-, Nitrat- und Ammoniumaerosole sowie die NA- und Cl-Aerosole (Nenes et al., 1998). Das ISORROPIA-Modul wurde speziell für die Bedürfnisse urbaner und regionaler Ausbreitungsmodelle auf Geschwindigkeit und Robustheit hin optimiert und behandelt folgendes Gas-Aerosolsystem:

Gasphase:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,

Nassphase:  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,

Feste Phase:  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaHSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Damit sind in ISORROPIA alle wichtigen anorganischen Aerosolkomponenten abgedeckt.

Die Bildung sekundärer Aerosole wird durch chemische Reaktionen in der Gasphase ausgelöst. Eine wichtige Aerosolquelle ist die Neutralisierung von gasförmiger Schwefelsäure und Salpetersäure durch Ammoniak. Dabei entstehen Ammoniumbisulphat- und Ammoniumnitrat-aerosole. Konzentrationen und Phasenzustand der Aerosole sind dabei eine Funktion der Konzentrationen der Reaktionspartner, der Feuchte und der Temperatur. Die in dem Modul (und der Gasphasenchemie) behandelten Aerosolprozesse sind:

### Schwefelsäure- bzw. Sulfatbildung:

$\text{H}_2\text{SO}_4$  entsteht aus der Oxidationskette des Schwefeldioxids initiiert durch das OH-Radikal:



Wegen seines niedrigen Dampfdrucks ist die Gasphasenkonzentration  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sehr niedrig. Die gebildete Schwefelsäure kondensiert sofort oder reagiert mit einer Base. Nahezu das gesamte oxidierte Schwefeldioxid wird dadurch zu Sulfataerosol. Das leicht lösliche  $\text{SO}_2$  oxidiert auch in Wolkenwasser. Die in den Wolkentröpfchen ablaufenden Nassphasenreaktionen tragen wesentlich zu den Sulfatkonzentrationen bei. Die dominierenden Nassphasenoxidationsmittel sind die in der Gasphase gebildeten Peroxide und Ozon sowie  $\text{O}_2$  in der Gegenwart der Katalysatoren Eisen und Mangan. Die Entstehung von Sulfat aus der Oxidation des Schwefeldioxids mit dem OH-Radikal wird im Gasphasenmechanismus simuliert. Die Nassphasenreaktionen werden im RCG nicht explizit modelliert sondern durch eine simple Reaktion erster Ordnung parametrisiert.

Das Aerosolmodul beruht auf der Annahme eines thermodynamischen Gleichgewichts zwischen Gasphase und Aerosolphase ohne Berücksichtigung der Größenverteilung der Aerosole. Folgende Reaktionen werden berücksichtigt:



(Index s: fester Phasenzustand, Index aq: flüssiger Phasenzustand)

Ammoniak reagiert mit der Schwefelsäure. In diesem Reaktionsschritt wird Sulfataerosol gebildet. Diese Reaktion ist irreversibel, d.h. das an das Sulfat gebundene Ammoniak verbleibt in der Aerosolphase. Wird das gesamte zur Verfügung stehende Ammoniak in den Reaktionen (2) und (3) verbraucht, ist die Aerosolbildung in dem Modul beendet. Bleibt noch Ammoniak übrig, kommt es zu folgender Gleichgewichtsreaktion zwischen Ammoniak und Salpetersäure wodurch das Nitrataerosol gebildet wird:



Reaktion (4) ist reversibel, d. h. das Ammoniak kann wieder freigesetzt werden und damit für weitere Reaktionen zur Verfügung stehen. Das Überschussammoniak wird freies Ammoniak genannt, da es nicht irreversibel an das Sulfataerosol gebunden ist. Den obigen Gleichungen kann man entnehmen, dass das Nitrataerosol nur gebildet werden kann, falls das Verhältnis Ammoniak/Sulfat größer als zwei ist.

Ob es überhaupt zur Nitratbildung kommt und ob und wie viel Ammoniak dann wieder freigesetzt werden kann, hängt von der Gleichgewichtskonstante der Reaktion (4) ab, die eine Funktion der Feuchte und der Temperatur ist. Ein weiterer wichtiger Parameter ist der Luftfeuchtwert  $\text{RH}_d$  (Relative Humidity of deliquescence), bei dem das Aerosol seine Phase wechselt (flüssig oder fest).

Im Aerosolmodul werden damit grundsätzlich zwei Zustände unterschieden:

- Verhältnis von Ammoniak zu Sulfat größer zwei (a)
- Verhältnis von Ammoniak zu Sulfat kleiner zwei (b)

Im Zustand a) ist das gesamte Sulfat in  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 (\text{s}, \text{aq})$  gebunden. Das Überschussammoniak und die Salpetersäure stehen im Gleichgewicht mit dem Ammoniumnitrat  $\text{NH}_4\text{NO}_3 (\text{s}, \text{aq})$ .

Im Zustand b) steht nicht genug Ammoniak zur Verfügung, um die gesamte Schwefelsäure zu neutralisieren. Die Nassphase der Aerosole ist daher sauer. Es wird kein Ammoniumnitrat gebildet wodurch die Salpetersäurekonzentration in der Gasphase höher ist als im Zustand a). Dieser Effekt wird noch verstärkt, da  $\text{HNO}_3$  bei niedrigeren pH-Werten schlechter löslich ist.

### 4.3 Organische Aerosolbehandlung

Das organische Aerosol hat einen bedeutenden Anteil an der Gesamtaerosolmasse. Der primäre Anteil des organischen Aerosols wird direkt emittiert während der sekundäre Anteil in der Atmosphäre aus der Gasphase gebildet wird. Organische sekundäre Aerosole entstehen aus schwerflüchtigen Folgeprodukten der Oxidation biogener Kohlenwasserstoffe wie der Terpene und aus der Oxidation anthropogen emittierter Aldehyde. Die zur Simulation dieser Prozesse verfügbaren Module sind jedoch weitaus weniger entwickelt als diejenigen für die anorganischen Aerosole, da das Wissen über die Bildungsprozesse organischer Aerosole noch lückenhaft ist. Zur Beschreibung der sekundären organischen Aerosolbildung wurde das von Schell et al. (2001) für das EURAD-Modell entwickelte SORGAM-Modul in das RCG-

Modell integriert. SORGAM beschreibt die Bildung sekundärer organischer Aerosole in zwei Schritten:

- Produktion schwerflüchtiger organischer Materialien aus der Oxidation reaktiver organischer Vorläufersubstanzen,
- Partitionierung des schwerflüchtigen Materials zwischen der Gas- und der Partikelphase (thermodynamisches Gleichgewicht).

SORGAM unterscheidet zwischen vier biogen und vier anthropogen sekundären organischen Aerosolkomponenten. Die anthropogenen Komponenten entstehen aus den Reaktionen von aromatischen Verbindungen, höheren Alkanen und höheren Alkenen. Die biogenen Komponenten beinhalten die Beiträge der Reaktionen von  $\alpha$ -Pinen und Limonenen. Die Konzentrationen jeder Komponente werden sowohl in der Gas- als auch in der Partikelphase berechnet. Da im RCG-Modell Partikelwachstum nicht behandelt wird, wird angenommen, dass alle sekundären Aerosole im Fein-Modus enthalten sind (PM mit Durchmesser kleiner  $2.5 \mu\text{m}$ ). Das SORGAM-Modul verlangt eine explizite Behandlung der organischen Komponente. Die primären organischen Emissionen werden dazu aus den Gesamtemissionen der Partikel mit Hilfe verursachergruppenspezifischer Faktoren abgeleitet und getrennt von den anderen primären Emissionen im Modell transportiert (Beekmann et al., 2007). Insgesamt müssen durch die Integration des SORGAM-Moduls 17 neue Spezies betrachtet werden.

## 5 Trockene und Nasse Deposition

Die Entfernung von Schadstoffen aus der Atmosphäre wird im RCG-Modell über die Prozesse der trockenen und nassen Deposition behandelt. Betrachtet wird das Auswaschen mit dem Regenniederschlag (nasse Deposition) und die trockene Ablagerung von Partikeln und Gasen auf Pflanzen und anderen Oberflächen (trockene Deposition).

Damit kann das Modell neben der Bestimmung der Konzentrationen in der Luft auch zur Berechnung aller relevanten Schwefel- und Nitrateinträge in den Boden eingesetzt werden.

### 5.1 Das trockene Depositionsmodul

#### 5.1.1 Die Widerstands analogie

Das RCG-Modell enthält ein detailliertes Modul zur Berechnung der Entfernung von Schadstoffen aus der Atmosphäre durch trockene Deposition. Die trockene Ablagerung von Gasen und Partikeln erfolgt durch Transport aus der atmosphärischen Grenzschicht zur Oberfläche, wo die Schadstoffe aufgenommen werden. Die Entfernung der Luftbeimengungen aus der Atmosphäre wird mit Hilfe der so genannten Depositionsgeschwindigkeit  $v_d$  beschrieben, die als das Verhältnis des in Bodennähe höhenkonstanten Flusses der Luftbeimengung zu deren Konzentration definiert ist:

$$v_d = F_i / c_i(z)$$

mit

$F_i$  Fluss der Luftbeimengung  $i$  zum Boden;

$v_d$  Depositionsgeschwindigkeit

$c_i(z)$  Konzentration der Luftbeimengung  $i$  in der Höhe  $z$

Konzeptionell wird die trockene Ablagerung im RCG-Modell damit analog zum Stromfluss durch einen elektrischen Schaltkreis über Widerstandsgesetze behandelt. Der Transport von Gasen durch die bodennahe Atmosphäre zu einer Oberfläche wird danach durch einen "atmosphärischen Widerstand" und einen "Oberflächenwiderstand" bestimmt. Der atmosphärische Widerstand setzt sich zusammen aus dem turbulenten Widerstand, der vom Turbulenzzustand der bodennahen Atmosphäre abhängt, und dem quasi-laminaren oder viskosen Widerstand, der eine Funktion des Zustandes der Oberfläche und der molekularen Diffusivität der Luftbeimengung ist. Der Oberflächenwiderstand charakterisiert den Transfer durch die Oberfläche von Pflanzen, Böden oder Wasser und wird durch Größen wie dem Öffnungszustand der Stomata, Reifegrad der Pflanzen und der Feuchtigkeit der Unterlage gekennzeichnet. Die Summe dieser Widerstände ist gleich dem Reziprokwert der Depositionsgeschwindigkeit:

$$R = R_a + R_d + R_c = 1 / v_d$$

mit

$R_a$  turbulenter Transferwiderstand,

$R_d$  quasi-laminarer Transferwiderstand,

$R_c$  Oberflächenwiderstand

Bei der trockenen Deposition von Partikeln muss die Sedimentationsgeschwindigkeit  $v_g$  berücksichtigt werden, womit sich für den Gesamtwiderstand der Deposition von Aerosolen folgender Ausdruck ergibt:

$$R = (R_a + R_d + R_a R_d v_g) + 1 / v_g = 1 / v_d$$

Für Partikel wird der Oberflächenwiderstand Null gesetzt, d.h. erreicht ein Partikel die Oberfläche, wird es dort aufgenommen.

Alle zur Berechnung der Widerstände notwendigen Oberflächendaten wie Rauigkeitslänge (über Land)  $z_0$  oder der Blattflächenindex LAI müssen als Funktion einer Anzahl von Landnutzungsklassen und der Wachstumsphasen für das gesamte Modellgebiet vorgegeben werden. Die mittlere Depositionsgeschwindigkeit in einer Gitterfläche ergibt sich dann aus der Berechnung der Depositionsgeschwindigkeit für jede auftretende Landnutzungsklasse und anschließender anteilsgewichteter Mittelung. Die im RCG-Modell verwendeten Landnutzungskategorien werden aus der CORINE-Datenbasis ([www.corine.dfd.dlr.de](http://www.corine.dfd.dlr.de)) übernommen.

### 5.1.2 Atmosphärische Widerstände

Die folgenden Ansätze zur Bestimmung der Widerstände beruhen im Wesentlichen auf der in Padro (1993) beschriebenen Vorgehensweise. Die Berechnung des turbulenten Transferwiderstands erfolgt für Gase und Partikel aus der Monin-Obuchovh-Theorie in Analogie zur Bestimmung der turbulenten Flüsse von Impuls, Wärme und Feuchte in der Prandtl-Schicht. Eingangsgrößen für die Berechnungen sind die Rauigkeitslänge  $z_0$ , die Monin-Obuchovh-Länge  $L$  und die Schubspannungsgeschwindigkeit  $u_*$ .

Der turbulente atmosphärische Widerstand  $R_a$  gegen den Transport einer Luftbeimengung  $i$  durch die Prandtl-Schicht zum Boden lässt sich analog zum Wärmetransport aus der in der

Prandtl-Schicht geltenden Beziehung zwischen dem Konzentrationsfluß und dem vertikalen Konzentrationsgradienten ableiten (Wesely und Hicks, 1977):

$$F_i = K_z \frac{\partial c_i}{\partial z} \quad \text{mit} \quad K_z = \frac{ku_* z}{\Theta_H \left( \frac{z}{L} \right)}$$

wobei  $\Theta_H$  eine im diabatischen Fall auftretende Korrekturfunktion ist und  $k$  die von Karman-Konstante bezeichnet. Unter Verwendung der Beziehung  $1 / R_a = F_i / c$  ( $Z_R$ ) lässt sich durch Integration von der Höhe  $z_0$  bis zur Referenzhöhe  $Z_R$  für  $R_a$  folgender Ausdruck ableiten

$$R_a = \frac{1}{u_* k} \left[ \ln \left( \frac{z_R}{z_0} \right) - \Psi_h \right]$$

$\Psi_H$  bezeichnet die integrierte Form der Stabilitätsfunktion  $\Theta_H$ , die die Abweichungen vom neutralen Fall korrigiert. Dieser Korrekturfaktor ist Null im neutralen Fall, positiv unter labilen Bedingungen und negativ unter stabilen Bedingungen. Die Bestimmung dieses Korrekturfaktors erfolgt mit Hilfe der von Wesely und Hicks (1977) vorgeschlagenen Beziehungen:

$$\Psi_H = \exp \left[ .598 + .39 \ln \left( -\frac{z_R}{L} \right) - .09 \ln^2 \left( -\frac{z_R}{L} \right) \right] \quad \text{für} \quad -1 < \frac{z_R}{L} < 0$$

$$\Psi_H = 0 \quad \text{für} \quad \frac{z_R}{L} = 0$$

$$\Psi_H = -5 \frac{z_R}{L} \quad \text{für} \quad 0 < \frac{z_R}{L} < 0$$

Da die Konzentration der untersten Modellschicht ein vertikales Mittel über die vertikale Ausdehnung der Schicht darstellt, müsste streng genommen auch der atmosphärische Widerstand als Schichtmittel bestimmt werden. Die Lösung des sich daraus ergebenden Integralausdrucks ist aber sehr rechenintensiv und kann nach den Untersuchungen von Pleim et al. (1984) durch Bestimmung des atmosphärischen Widerstands in folgender Referenzhöhe approximiert werden (siehe auch Padro, 1993):

$$Z_R = \frac{Z_O - Z_U}{e} + Z_U$$

$Z_O$     Obergrenze der 1. Modellschicht,  
 $Z_U$     Untergrenze der 1. Modellschicht (1 m),  
 $e$       Basis des natürlichen Logarithmus

Der Transport durch die laminare Grenzschicht direkt an einer Oberfläche erfolgt für Gase durch molekulare Diffusion. Der quasi-laminare Transferwiderstand für Gase wird als Funktion der Schubspannungsgeschwindigkeit  $u_*$  und des Verhältnisses der kinematischen Zähigkeit  $\gamma$  von Luft zur molekularen Diffusivität  $D_i$  des betrachteten Gases  $i$  in Luft (Schmidt-Zahl  $Sc$ ) bestimmt (Hicks, 1982):

$$R_d = \frac{2}{k} \frac{Sc^{2/3}}{u_*}$$

Für Partikel ist der Transport durch die laminare Grenzschicht abhängig vom Durchmesser. Bei einem Durchmesser kleiner  $0,1 \mu\text{m}$  wirkt die Brownsche Molekularbewegung (Nukleationsmodus). Im Bereich größer  $1,0 \mu\text{m}$  wird die Deposition hauptsächlich von der Sedimentation und der Trägheitsabscheidung bestimmt (Dispersionsmodus). In dem Zwischenbereich von  $0,1 \mu\text{m}$  bis  $1,0 \mu\text{m}$  (Akkumulationsmodus) halten sich die Beiträge von Diffusion und Trägheitseffekten die Waage, wobei allerdings der Transfer in diesem Bereich am geringsten ist.

Zur Berücksichtigung der gemeinsamen Wirkung von diffusiven und Trägheitseffekten wird der laminare Widerstand bei Partikeln als Funktion der Schmidtzahl  $Sc$  und der Stokeszahl  $St$  berechnet (Pleim et al., 1984). Die Stokes-Zahl  $St$  ist definiert als

$$St = \frac{v_g}{g} \frac{u_*^2}{\nu}$$

$\gamma$	kinematische Zähigkeit der Luft	$[\text{m}^2/\text{s}]$
$v_g$	Sedimentationsgeschwindigkeit	$[\text{m}/\text{s}]$
$g$	Erdbeschleunigung	$[\text{m}/\text{s}^2]$

Die Sedimentationsgeschwindigkeit  $v_g$  wird in Abhängigkeit von den Eigenschaften des Partikels unter der Annahme einer Kugelform aus der Stokes-Gleichung berechnet:

$$v_g = \frac{[d_p^2 g (\rho_p - \rho_L) C]}{18\nu}$$

$d_p$	Partikel Durchmesser	$[\text{m}]$
$\rho_p$	Partikel Dichte	$[\text{g}/\text{m}^3]$
$\rho_L$	Luft Dichte	$[\text{g}/\text{m}^3]$
$C$	Cunningham Korrekturfaktor für kleine Partikel	

$$C = 1 + \left( \frac{2\lambda}{d_p} \right) \left( a_1 + a_2 \exp \left[ -a_3 \frac{d_p}{\lambda} \right] \right)$$

$\lambda$	mittlere freie Weglänge von Luftmolekülen ( $6.53 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$ )
	$a_1 = 1.257; a_2 = 0.4; a_3 = 0.55$

Da die Partikel polydispers sind, d.h. verschiedene Größen besitzen, wird die Fallgeschwindigkeit für eine Anzahl von Größenkategorien berechnet und unter der Annahme einer

Normalverteilung der Teilchengrößen aus diesen einzelnen Fallgeschwindigkeiten eine gewichtsgemittelte Gravitationsgeschwindigkeit bestimmt. Für Sulfat und die anderen anorganischen Aerosole wird dabei von einem mittleren Durchmesser von 0.5 µm mit einer Standardabweichung von 2 µm ausgegangen.

Damit ergibt sich für den laminaren Widerstand bei Partikeln folgender Ausdruck:

$$R_d = \left[ Sc^{-2/3} + 10^{-3/St} \right]^{-1} u_*^{-1}$$

### 5.1.3 Oberflächenwiderstände

Die hier beschriebene Formulierung der Oberflächenwiderstände folgt im Wesentlichen der Vorgehensweise von Erisman und Van Pul (1994). Die Berechnung des Oberflächenwiderstandes für Gase erfolgt getrennt für Pflanzen, Böden und Wasser. Für Partikel ist der Oberflächenwiderstand Null, d.h. erreicht das Partikel den Boden, wird es sofort abgelagert.

Der Oberflächenwiderstand  $R_c$  für Gase über einer mit Pflanzen bedeckten Einheitsfläche („Big leaf model“) setzt sich zusammen aus den Widerständen gegen die Ablagerung an den nassen oder trockenen Blattoberflächen sowie am Boden und kann durch folgende parallel wirkende Einzelwiderstände beschrieben werden:

$$R_c = \left[ \frac{1}{R_{st} + R_m} + \frac{1}{R_{cut}} + \frac{1}{R_{soil} + R_{inc}} \right]^{-1}$$

mit

$R_{st}$  Diffusionswiderstand durch die Stomata-Öffnung von Pflanzenblättern und Nadeln

$R_m$  Mesophyllwiderstand, der bei der Lösung und dem Transport von Gasen im wässrigen Milieu der Zellwand und im Protoplasma entsteht

$R_{inc}$  Widerstand im Pflanzenbestand gegen den Transport von Luft in Richtung Boden

$R_{cut}$  Widerstand gegen die Ablagerung oder Zerstörung auf der Blattoberfläche

$R_{soil}$  Widerstand gegen die Ablagerung oder Zerstörung am Boden oder an Wasserflächen ( $R_w$  bei Wasser,  $R_{snow}$  bei Schneebedeckung)

### Stomata- und Mesophyllwiderstand

Der Stomatawiderstand  $R_{st}$  wird für Wasserdampf als Funktion der Globalstrahlung  $Q$  und der Oberflächentemperatur  $T_s$  nach einer Parametrisierung von Baldocchi (1988) bestimmt:

$$R_{st} = R_i \cdot \left\{ 1 + \left( \frac{200}{Q + 0.1} \right)^2 \right\} \cdot \left\{ \frac{400}{T_s (40 - T_s)} \right\}$$

mit

$Q$  Globalstrahlung in  $W/m^2$

$T_s$  Oberflächentemperatur in  $^{\circ}C$

Der Referenzwiderstand  $R_i$  (s/m) kann der Tabelle 1 entnommen werden. Der für Wasserdampf geltende Widerstand  $R_{st}$  wird für die einzelnen Schadstoffe mit Hilfe des Verhältnisses des Diffusionskoeffizienten des betreffenden Gases zum Diffusionskoeffizienten von Wasser modifiziert und ergibt zusammen mit dem Mesophyllwiderstand  $R_m$  den gesamten Stomatawiderstand des betreffenden Gases:

$$R_{st}(Gas) = R_{st} \cdot D_{(H_2O)}/D_{(Gas)} + R_m$$

Der Mesophyllwiderstand  $R_m$  wird für alle Gase Null gesetzt, da keine genauen Kenntnisse vorliegen.

Widerstand $R_i$ in s/m				
Landnutzungs-kategorie	(1)	(2)	(3)	(4)
Urban areas	9999	9999	9999	9999
Agriculture	60	120	9999	9999
grassland	120	240	9999	9999
Woodland scrub	150	300	250	400
Coniferous forest	130	250	250	400
Mixed forest	100	190	500	800
Deciduous forest	70	140	9999	9999
Sand, bare rocks	9999	9999	9999	9999
Permanent ice and snow	9999	9999	9999	9999
Water, marsh and wet land	9999	9999	9999	9999

**Tabelle 1:** Die für die verschiedenen Landnutzungs-klassen im RCG-Modell benutzten Werte für den Referenzwiderstand  $R_i$  in Abhängigkeit von 4 Wachstumsphasen: (1) Hauptwachstumsphase, (2) Frühe Wachstumsphase, (3) Kein Wachstum ohne Schnee, (4) Kein Wachstum mit Schnee

### Interner Widerstand des Pflanzenbestands

Die Deposition im Pflanzenbestand erfolgt an den Pflanzen selbst und am Boden unter dem Bestand. Der Transport von Schadstoffen zum Boden erfolgt im Pflanzenbestand über Wirbel mittlerer Größe, die die Vegetation durchdringen können. Der aerodynamische Widerstand  $R_{inc}$  im Pflanzenbestand wird mit Hilfe des Blattflächenindex LAI parametrisiert:

$$R_{inc} = b \cdot LAI \cdot h/u^*$$

mit

$u^*$  Schubspannungsgeschwindigkeit in m/s

LAI Blattflächenindex (siehe Tabelle 2)

$b$  empirische Konstante  $8 \text{ m}^{-1}$

$h$  Vegetationshöhe

Die Vegetationshöhe wird für Wälder auf 20 m, für Pflanzenwuchs und Grasland auf 1 m gesetzt.

### Kutikulawiderstand

Der Widerstand der Kutikula, der die externe Deposition direkt auf die Epidermis steuert, spielt insbesondere nachts eine Rolle, wenn die Stomata-Öffnungen geschlossen sind. Bei nasser Blattoberfläche wird dieser externe Widerstand für wasserlösliche Gase sehr klein, so dass die externe Deposition die Gesamtdeposition dominiert.

### SO<sub>2</sub>

Für SO<sub>2</sub> erfolgt die Parametrisierung des externen Widerstands für alle Vegetationstypen nach den Ergebnissen von Messungen in Heidekraut (Erisman und Van Pul, 1994):

$R_{cut}=10 \text{ s/m}$  während oder kurz nach Regen, in allen anderen Fällen:

$R_{\text{cut}} = 2500 \exp \{-0.0693 \cdot rh\}$  s/m für relative Feuchte  $rh < 80.0\%$

$R_{\text{cut}} = 0.58 \cdot 10^{12} \exp \{-0.278 \cdot rh\}$  s/m für relative Feuchte  $rh > 80.0\%$

Diese Beziehungen werden für alle Temperaturen größer  $-1^\circ\text{C}$  angewandt. Unter dieser Temperatur wird angenommen, dass die Deposition abnimmt und  $R_{\text{cut}}$  wird dann auf 500 s/m gesetzt.

### **O<sub>3</sub>**

Die Aufnahme von Ozon durch die Vegetation erfolgt hauptsächlich über die Stomataöffnungen. Der Kutikelwiderstand ist deutlich größer und wird hier für trockene und nasse Blattoberflächen gesetzt auf  $R_{\text{cut}} = 1500$  s/m.

### **NO und NO<sub>2</sub>**

Die Deposition von NO ist insgesamt sehr gering und wird daher vernachlässigt. NO<sub>2</sub> wird im Wesentlichen über die Stomataöffnungen aufgenommen. Die externe Ablagerung auf der Blattoberfläche wird durch einen Widerstand von  $R_{\text{cut}} = 2000$  s/m für trockene und nasse Blätter kontrolliert.

### **HNO<sub>3</sub>**

Die Deposition von HNO<sub>3</sub> wird durch den atmosphärischen Widerstand kontrolliert. Der Kutikelwiderstand wird aus rechnerischen Gründen auf den Mindestwert von  $R_{\text{cut}} = 10$  s/m für trockene und nasse Blätter gesetzt.

### **NH<sub>3</sub>**

Ammoniak wird über natürlichen Flächen sowohl deponiert als auch emittiert. Insbesondere über gedüngten Ackerland oder Viehweiden kann der Ammoniakfluss in die Atmosphäre gerichtet sein. Über Wäldern überwiegt die Deposition. Das gegenwärtige Wissen über die sich zum Teil kompensierenden Flüsse ist so unzureichend, dass eine Quantifizierung auf Basis der vorhandenen Datenbasis (Landnutzung) nicht möglich ist. Deshalb wird hier der nach oben gerichtete Emissionsfluss aus Böden nur über die direkten NH<sub>3</sub>-Emissionen berücksichtigt. Der Kutikelwiderstand wird auf  $R_{\text{cut}} = 10$  s/m für trockenen und nassen Pflanzenbewuchs gesetzt. Für alle anderen Spezies wird keine Kutikeldeposition betrachtet.

Die Nässung von Oberflächen infolge Taubildung wird in der gegenwärtigen Modellversion noch nicht berücksichtigt. Bei Regen wird angenommen, dass durchschnittlich 75% der Blätter mit Wasser bedeckt sind.

## **Deposition auf Wasseroberflächen**

Der Transport von Gasen durch eine Luft-Wasser-Grenzfläche wird durch zwei in Reihe wirkende Widerstände, den Gasphasen- und den Nassphasenwiderstand bestimmt, wobei bei den meisten Gasen einer der beiden Widerstände dominiert. Der Nassphasenwiderstand ist die dominierende Einflussgröße bei allen schlecht wasserlöslichen Gasen wie z.B. O<sub>3</sub> oder NO. Bei schnell löslichen Gasen wie SO<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ist der Nassphasenwiderstand verschwindend gering und die Depositionsrate wird durch den Gasphasenwiderstand, d. h. die atmosphärischen Widerstände, kontrolliert.

Der Nassphasenwiderstand  $r_w$  durch eine Luft-Wasser-Grenzfläche kann in Abhängigkeit von der Löslichkeit der Gase in Wasser berechnet werden (Sehmel, 1980):

$$R_w = \frac{1}{2.54 \times 10^{-4} H T_s u_*}$$

mit

- H Henry-Konstante, ein Maß für die physikalische Löslichkeit von Gasen, das die Proportionalität der Konzentration des Spurenstoffes im Tropfen zu dessen Partialdruck in der Gasphase angibt
- $u^*$  Schubspannungsgeschwindigkeit in m/sec.
- $T_s$  Temperatur an der Oberfläche in K

## Deposition auf Böden

### SO<sub>2</sub>

Der Bodenwiderstand für SO<sub>2</sub> wird auf 500 s/m gesetzt. Bei nassen Böden verringert sich der Widerstand auf 10 s/m. Bei Schneebedeckung wird ein höherer Widerstand von 500 s/m angesetzt.

### O<sub>3</sub>

Der Bodenwiderstand von Ozon hängt ab vom Bodentyp und dem Wassergehalt des Bodens. Wegen der schlechten Wasserlöslichkeit wird Ozon auf nassen Oberflächen nur wenig zerstört. Bei trockenen Böden wird der Widerstand auf 100 s/m gesetzt, für nasse Böden oder Schneebedeckung wird ein Wert von 1500 s/m gewählt.

### NO und NO<sub>2</sub>

Bei NO überwiegt die Emission von Böden die Deposition. Daher wird NO-Deposition vernachlässigt. Der Bodenwiderstand für NO<sub>2</sub> wird auf 1500 s/m gesetzt. Bei nassen Böden und Schneebedeckung erhöht sich der Widerstand auf 2000 s/m.

### HNO<sub>3</sub>

Der Bodenwiderstand von HNO<sub>3</sub> ist sehr klein und wird daher für alle Bodenzustände auf einen Wert von 10 s/m gesetzt.

### NH<sub>3</sub>

Die Deposition von NH<sub>3</sub> auf Böden ist ähnlich derjenigen von SO<sub>2</sub>. Der Bodenwiderstand wird für trockene Böden auf 100 s/m gesetzt. Für nasse Flächen wird ein Wert von 10 s/m, über Schnee ein Wert von 500 s/m gewählt.

Alle zur Berechnung der Widerstände notwendigen Oberflächendaten wie Rauigkeitslänge (über Land)  $z_0$  oder der Blattflächenindex LAI müssen als Funktion einer Anzahl von Landnutzungsklassen und der Wachstumsphasen für das gesamte Modellgebiet vorgegeben werden (Tabelle 2, Tabelle 3). Die mittlere Depositionsgeschwindigkeit in einer Gitterfläche ergibt sich dann aus der Berechnung der Depositionsgeschwindigkeit für jede auftretende Landnutzungsklasse und anschließender anteilsgewichteter Mittelung.

Die im REM-CALGRID verwendeten Landnutzungskategorien werden aus der CORINE-Landnutzungsdatenbasis ([www.corine.dfd.dlr.de](http://www.corine.dfd.dlr.de)) übernommen. Die Definition der Klassen kann den Tabelle 1 bis 3 entnommen werden. Zur Eindeutigkeit wurden die englischen Bezeichnungen beibehalten. Tabelle 4 zeigt die monatliche Zuordnung der Wachstumsphasen.

<b>Blattflächenindex LAI</b>				
<b>Landnutzungs-klasse</b>	(1)	(2)	(3)	(4)
Urban areas	0.3	0.2	0.05	0.01
Agriculture	2.8	2.2	0.3	0.3
grassland	3	0.5	0.3	0.3
Woodland scrub	2.8	2.2	0.3	0.3
Coniferous forest	5.2	5.2	2.3	2.3
Mixed forest	4.5	3.3	2	2
Deciduous forest	3.5	2	1	1
Sand, bare rocks	0.01	0.01	0.01	0.01
Permanent ice and snow	0	0	0	0
Water, marsh and wet land	0	0	0	0

**Tabelle 2:** Die für die verschiedenen Landnutzungs-klassen in REM-CALGRID benutzten Werte für den Blattflächenindex LAI in Abhängigkeit von 4 Wachstumsphasen: (1) Hauptwachstumsphase, (2) Frühe Wachstumsphase, (3) Kein Wachstum ohne Schnee, (4) Kein Wachstum mit Schnee

<b>Rauhigkeitslänge <math>z_0</math> in m</b>				
<b>Landnutzungs-klasse</b>	(1)	(2)	(3)	(4)
Urban areas	1	1	1	1
Agriculture	0.25	0.1	0.03	0.005
grassland	0.03	0.03	0.03	0.005
Woodland scrub	0.25	0.25	0.25	0.2
Coniferous forest	1.5	0.7	0.7	0.7
Mixed forest	1	1	1	1
Deciduous forest	1	1	1	1
Sand, bare rocks	0.005	0.005	0.005	0.005
Permanent ice and snow	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002
Water, marsh and wet land	0.005	0.005	0.005	0.005

**Tabelle 3:** Die für die verschiedenen Landnutzungs-klassen in REM-CALGRID benutzten Werte für die Rauhigkeitslänge  $z_0$  in Abhängigkeit von 4 Wachstumsphasen: (1) Hauptwachstumsphase, (2) Frühe Wachstumsphase, (3) Kein Wachstum ohne Schnee, (4) Kein Wachstum mit Schnee

Monat	Wachstumsphase
Januar	Kein Wachstum, Kein Schnee
Februar	Kein Wachstum, Kein Schnee
März	Kein Wachstum, Kein Schnee
April	Frühe Wachstumsphase
Mai	Frühe Wachstumsphase
Juni	Hauptwachstumsphase
Juli	Hauptwachstumsphase
August	Hauptwachstumsphase
September	Kein Wachstum, Kein Schnee
Oktober	Kein Wachstum, Kein Schnee
November	Kein Wachstum, Kein Schnee
Dezember	Kein Wachstum, Kein Schnee

**Tabelle 4:** Zeitliche REM-CALGRID-Zuordnung der Wachstumsphasen zu den einzelnen Monaten.

## 5.2 Nasse Deposition

Die komplexen physikalischen Prozesse innerhalb ("in-cloud-scavenging") und unterhalb ("below- cloud-scavenging") von Wolken, die zur nassen Deposition führen, werden mit Hilfe einfacher Auswaschkoeffizienten parametrisiert. "In-cloud-scavenging" umfasst alle innerhalb einer Wolke ablaufenden Prozesse wie Tröpfchenbildung durch Anlagerung von Wasser an Aerosolen und die Aufnahme von Spurenstoffen in Wolkentröpfchen. Die Effektivität der Spurenstoffaufnahme in Tropfen wird durch die Löslichkeit der Gase in Wasser sowie durch den pH-Wert und die chemische Zusammensetzung des Tropfens bestimmt. Die mögliche Dissoziation der Spurenstoffe und chemische Reaktionen in der Nassphase tragen zur weiteren Komplexität bei. Mit "below-cloud-scavenging" wird das Einfangen von Spurenstoffen durch fallende Hydrometeore unterhalb einer Wolke bezeichnet. Die Wirksamkeit dieses Prozesses wird im Wesentlichen bestimmt durch die Intensität des Niederschlags und die Größenverteilung der Regentropfen. Die gesamte mit dem Niederschlag am Boden deponierte Spurenstoffmenge setzt sich aus den Beiträgen dieser beiden Prozesse zusammen. Mit der Definition von Auswaschkoeffizienten werden alle zur nassen Deposition beitragenden Effekte in einer aus Messungen oder theoretischen Überlegungen abgeleiteten Größe zusammengefasst. Damit lässt sich die Nassdepositionsrate von Gasen und Aerosolen bestimmen aus dem Produkt des spurenstoffabhängigen Auswaschkoeffizienten und der Konzentration des betreffenden Spurenstoffes  $C_i$  in der Gasphase (Seinfeld und Pandis, 1998):

$$dC_i/dt = - \Lambda_i C_i$$

Die im RCG-Modell verwendeten Auswaschkoeffizienten  $\Lambda_i$  werden für Gase in Abhängigkeit von der Löslichkeit des Gases mit Hilfe der Henry-Konstante  $H$  berechnet:

$$\Lambda_i = 3 \times 10^{-10} * H * R$$

$R$  Regenintensität in mm/h.

Die dazu verwendeten Henrykonstanten berücksichtigen unter der Annahme eines konstanten pH-Wertes von 5 das Säure/Basengleichgewicht (effektive Henry-Konstante). Zusätzlich wird die Temperaturabhängigkeit der Henry-Konstante berücksichtigt.

Es wird angenommen, dass ein Niederschlagsereignis immer in allen Vertikalschichten des Modells auftritt. Für Partikel werden konstante Auswaschkoeffizienten verwendet.

## 6 Datenanforderungen

### 6.1 Anthropogene Emissionsdaten

Emissionen der Stoffgruppen  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ , CO,  $\text{NH}_3$ , Benzol, PM10, PM2.5 und VOC müssen dem Modell in Form von Punkt- oder Flächenquellen vorgegeben werden. Flächenquellen emittieren dabei wahlweise in die Bodenschicht oder in die zweite Modellschicht. Für die Punktquellen wird aus den Kenndaten der Quelle und lokalen meteorologischen Größen eine effektive Schornsteinhöhe bestimmt. Die Übergabe der Emissionen erfolgt dann in die dazugehörige Modellschicht. Flächen- und Punktquellen werden im Modell als Volumenquellen behandelt, d.h. die Emissionen verteilen sich unmittelbar in der betreffenden Gitterzelle.

Das Modell verlangt jahresspezifische Emissionsdaten für alle in den verschiedenen chemischen Mechanismen benötigten Spezies getrennt nach Punkt- und Flächenquellen und unterteilt nach Verursachergruppen. Es ist die Verarbeitung einer beliebigen Anzahl von Verursachergruppen möglich. Für die Verursachergruppen werden im Modell ausgehend von den Jahreswerten stündliche Emissionen abgeleitet. Die dazu verwendeten Monats-, Tages- und Stundenfaktoren müssen ebenfalls vorgegeben werden und berücksichtigen die Zeit- und Temperaturabhängigkeit der Emissionen der einzelnen Verursachergruppen.

Bei den Kohlenwasserstoffen verlangt das Modell die Gesamtemissionen für die definierten Verursachergruppen und ein zu jeder Verursachergruppe gehöriges Kohlenwasserstoffprofil, das die prozentualen Anteile der spezifischen Kohlenwasserstoffe an der Gesamtemission der Verursachergruppe angibt. Jeder Kohlenwasserstoff wird dann den entsprechenden Klassen des CBM-IV-Mechanismus zugeordnet. Diese Vorgehensweise vermeidet die Verwendung pauschaler, mechanismusabhängiger Zuordnungsfaktoren und gewährleistet, dass das emittierte Kohlenwasserstoffgemisch exakt entsprechend der von jedem Mechanismus verlangten Klassifizierung behandelt wird. Biogene VOC- und  $\text{NO}_x$ -Emissionen, Seesalzemissionen sowie die Aufwirbelung von Staub aus naturbelassenen Böden werden stündlich modellintern mit Hilfe von Landnutzungsdaten und entsprechenden Emissionsfaktoren berechnet (siehe folgende Kapitel).

### 6.2 Emissionen von Seesalz

Na-Aerosole stammen vollständig, Cl-Aerosole zum Großteil aus dem Seesalz, das durch die Einwirkungen des Windes aus dem Meerwasser in die Atmosphäre gelangt. Dieser Prozess kann in Abhängigkeit von der Windgeschwindigkeit parametrisiert werden. Seesalz wird durch die Interaktion des Windes mit der Meeresoberfläche über zwei Mechanismen produziert:

- Direkte Produktion aus der Gischt bei Windgeschwindigkeiten  $> 10$  m/s
- Indirekte Produktion über zerplatzende Wassertröpfchen aus Schaumkämmen bei Windgeschwindigkeiten  $> 4$  m/s

Die Parametrisierung dieser Prozesse erfolgt in Abhängigkeit von der Partikelgröße nach den Formulierungen von Gong et al. (1997). Die Emission der Seesalz-Aerosole Na und Cl wird dann entsprechend den Gewichtsanteilen am Seesalz berechnet.

### 6.3 Aufwirbelung von Staub

Zahlreiche Untersuchungen zeigen, dass aufgewirbelter Staub einen nicht unbeträchtlichen Anteil an der PM10-Masse haben kann. In Berlin wird angenommen, dass z.B. circa 50% der Kfz-bedingten PM10-Emissionen nicht aus dem Auspuff stammen sondern ihre Ursache in Partikelaufwirbelung von Straßen haben (Lenschow et al., 2001). Auch landwirtschaftliche Aktivitäten und/oder Aufwirbelung von Staub von naturbelassenen Böden können eine Rolle spielen. Diese Prozesse werden in bisherigen Ausbreitungsrechnungen kaum berücksichtigt. Für das RCG-Modell wurde ausgehend von den Untersuchungen von Claiborn et al. (1998) und Loosemore und Hunt (2000) ein vorläufiges Modul erstellt, das die Emission von aufgewirbeltem Staub auf Grund von zwei Prozessen berechnet:

- Emission kleiner Partikel durch direkte Windaufwirbelung,
- Emission von Partikeln durch die Aktion großer Partikel, die vom Wind aufgewirbelt werden, infolge ihres Gewichts aber wieder zum Boden zurückfallen und dadurch kleinere Partikel aufwirbeln.

Die Aufwirbelung ist eine Funktion der Windgeschwindigkeit und Eigenschaften des Bodens wie Oberflächenbeschaffenheit, Zusammensetzung des Bodens, Feuchte und Vegetationsbedeckung.

Die Staubaufwirbelung durch die direkte Windwirkung wurde von Loosemore und Hunt (2000) auf der Basis der Ergebnisse von Experimenten als Funktion der Schubspannungsgeschwindigkeit  $u_*$  berechnet:

$$F_d = 3.6 (u_*)^3$$

$F_d$  Emissionsfluss in  $\mu\text{gr}/(\text{m}^2 \text{ s})$ .

Diese Parametrisierung beschreibt die Aufwirbelung relativ kleiner Partikel. Die indirekte Aufwirbelung durch die Wechselwirkung mit großen Partikeln wird von Claiborn et al. (1998) nach folgendem Ansatz parametrisiert:

$$F_d = 12000 (u_*)^3 (u_* - u_{*thr})$$

$u_{*thr}$  gibt die Schubspannungsgeschwindigkeitsschwelle an, über der der Prozess der Aufwirbelung beginnt. Diese Schwellengeschwindigkeit ist eine Funktion der Bodenbeschaffenheit und schwankt zwischen 0,4 m/s für trockene, erodierende Böden und 1,6 m/s für Weideland ohne Erosion. Der Vergleich der beiden Formeln zeigt, dass die indirekte Aufwirbelung von Partikeln durch die Kollision mit größeren Partikeln zu weitaus höheren Emissionsflüssen führt als die Emission verursacht durch die direkte Windeinwirkung. Die Schwierigkeit bei der Anwendung der Formel nach Claiborn et al. (1998) liegt in der Bestimmung der Schwellengeschwindigkeit  $u_{*thr}$ . Gegenwärtig werden die von Claiborn et al. (1998) vorgeschlagenen Werte für mäßig feuchte und mäßig erodierende Böden genommen und auf die Landnutzungsklassen „Ackerland“ und „unbebauter Boden“ angewandt. Die hier

beschriebene Parametrisierung kann wegen der schlechten Datenlage über die stoffliche Zusammensetzung von Böden und deren aktuellen Zustand nur als erste Annäherung betrachtet werden. Eine Verbesserung erfordert als Mindestvoraussetzung Kenntnisse über die Art des Untergrunds und die Bodenfeuchte. Beide Informationen stehen auf Basis der gegenwärtig zur Verfügung stehenden Daten nicht zur Verfügung. Dies wirkt sich z.B. dahin aus, dass auch Staubaufwirbelung über nacktem Fels berechnet wird, da solche Oberflächen neben Sandböden in der Kategorie „Unbebauter Boden“ zusammengefasst sind. Es sei weiter angemerkt, dass die von fahrenden Kraftfahrzeugen auf Straßen verursachte Aufwirbelung mit den obigen Ansätzen nicht bestimmt werden kann.

#### 6.4 Biogene Kohlenwasserstoffemissionen

Biogene Emissionen werden in REM-CALGRID während des Modelllaufes auf der Basis der Landnutzungsdaten, der Temperatur und der Einstrahlungsverhältnisse stündlich berechnet.

Die in Simpson et al. (1995) beschriebene Vorgehensweise zur Bestimmung der biogenen Kohlenwasserstoffemissionen wurde in ihren wesentlichen Komponenten im RCG-Modell implementiert. Zur Bestimmung der Terpenemissionen, die in Simpson et al. (1995) nicht behandelt wird, wird auf Informationen aus Simpson et al. (1999) und Guenther et al. (1993) zurückgegriffen.

Die gesamte biogene Kohlenwasserstoffemission einer Gitterzelle ist für jede Vegetationsgruppe, die Kohlenwasserstoffe emittiert, eine Funktion der standortabhängigen Biomasse, der Temperatur und der Einstrahlungsverhältnisse. Diese Emission kann aus folgender Beziehung berechnet werden:

$$E_i = \sum_{j=1}^m \left[ A_j \times EF_{ij} \times ECF_{ij}(PAR, T) \right]$$

mit

$E_i$  Emissionsrate der chemischen Spezies i pro Zeiteinheit und Gitterzelle

m Anzahl der Vegetationskategorien

$A_j$  Fläche der Vegetationskategorie j in der betreffenden Gitterzelle

$EF_{ij}$  Emissionsfaktor der Vegetationskategorie j für die emittierte Spezies i, normiert auf 30°C und volle Einstrahlung

$ECF_{ij}$  Korrekturfaktor zur Berücksichtigung der Temperatur- und Strahlungseinflüsse auf die Emission der Spezies i aus der Vegetationskategorie j

T Temperatur

PAR Photosynthetisch wirksame Einstrahlung

Die Ableitung der biogenen Kohlenwasserstoffemissionen nach der obigen Beziehung verlangt als Grundlage einen Landnutzungskataster, der die prozentualen Anteile aller für die Kohlenwasserstoffemissionen relevanten Vegetationskategorien in jeder Gitterzelle des Rechengebiets enthält. Eine solche Gesamterhebung existiert seit kurzem für Europa von Köble et al. (2001), die 115 verschiedene Baumarten in den EU-Ländern in einem Raster von 1x1 km<sup>2</sup> kategorisierten. Diese Datenerhebung wird im RCG-Modell verwendet.

Die flächenbezogenen Emissionsfaktoren  $EF_{ij}$  werden berechnet aus dem Produkt der Biomassendichte und standardisierten Emissionsfaktoren, die für 30°C und volle

Einstrahlungsverhältnisse bestimmt wurden. Die im RCG-Modell verwendeten Faktoren stammen aus Simpson et al. (1999).

Die biogenen Emissionen von Nutzpflanzen werden mit flächenbezogenen Emissionsfaktoren berechnet. Diese Emissionsfaktoren sind ebenfalls in Simpson et al. (1999) zu finden.

Da die Emissionsfaktoren für die einzelnen Vegetationskategorien die Emissionen unter Normbedingungen (30°C und volle Einstrahlung) beschreiben, müssen sie bezüglich der aktuellen Temperatur- und Strahlungsverhältnisse korrigiert werden.

Der Korrekturfaktor ECF besteht aus den beiden Termen  $C_L$  und  $C_T$ :

$$ECF = C_L \cdot C_T$$

$C_L$  bezeichnet den Korrekturfaktor für die Temperaturabhängigkeit,  $C_T$  den Korrekturfaktor für die Abhängigkeit der Emissionen von den Strahlungsbedingungen.

Die Korrekturfaktoren für die Isoprenemissionen lauten nach Simpson et al. (1995):

$$C_T = \frac{\exp\left[\frac{C_{T1}(T - T_S)}{RT_S T}\right]}{1 + \exp\left[\frac{C_{T2}(T - T_M)}{RT_S T}\right]}$$

$$C_L = \frac{\alpha C_{L1} L}{\sqrt{1 + \alpha^2 L^2}}$$

Der Terpen-Temperatur-Korrekturfaktor wird aus Pierce und Novak (1991) übernommen:

$$C_T = \exp[0.0739(T - 30)]$$

Der Temperatur-Korrekturfaktor für die Emissionen der anderen Kohlenwasserstoffe lautet nach Simpson et al. (1995):

$$C_T = \exp[0.009(T - 30)]$$

Eine eventuelle Strahlungsabhängigkeit dieser Emissionen wird nicht berücksichtigt.

In den obigen Gleichungen bedeutet:

T Blatttemperatur

$C_{T1}=95000.0$ ,  $C_{T2}=230000.0$ ,  $T_M=314.0$ ,  $T_S=303.0$

R Gaskonstante,  $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

L Photosynthetisch wirksame Einstrahlung PAR (Wellenlängenbereich 400 bis 700 nm) in  $\mu\text{mole m}^{-2}\text{s}^{-1}$  ( $\mu\text{E}$  oder  $\mu\text{Einstein}$ )

$\alpha=0.0027$  und  $C_{L1}=1.066$ .

PAR ist derjenige Teil der gesamten kurzwelligeren Einstrahlung, der die Photosynthese in Pflanzen hervorruft und damit auch die Emission reaktiver Kohlenwasserstoffe initiiert. Die Berechnung von PAR in den hier verlangten Einheiten (Photonenfluss, Anzahl der Photonen pro Fläche und Zeiteinheit) verlangt genau genommen eine wellenlängenabhängige Umwandlung von der üblichen Energieflusseinheit  $\text{J m}^{-2}\text{s}^{-1}$  oder  $\text{W m}^{-2}$  in die den Photonfluss beschreibende Einheit  $\mu\text{Einstein}$ . Die Beziehung zwischen dem Energiefluss und dem Photonfluss ist also wellenlängenabhängig. Für Sonnenlicht in dem Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichts kann man in erster Näherung den Umwandlungsfaktor  $1 \text{ W} = 4.6 \mu\text{E s}^{-1}$  ansetzen. Dieser Umwandlungsfaktor wird im RCG-Modell benutzt, um aus dem direkten Anteil der Globalstrahlung die photosynthetisch aktive Einstrahlung zu berechnen.

## 6.5 Biogene Stickoxidemissionen

Stickoxidemissionen aus Böden sind streng genommen nur zum Teil „natürlichen“ Ursprungs. Der jahrzehntelange, anthropogen verursachte Eintrag von Stickstoff aus der Luft über die nasse und trockene Deposition von Stickoxiden sowie die Düngung von landwirtschaftlich genutzten Flächen hat den Stickstoffgehalt der Böden ansteigen lassen.

In Simpson et al. (1995) ist eine relative einfache Methodik zur Abschätzung der Stickoxidemissionen aus Böden beschrieben. Diese Methodik wird im RCG-Modell verwendet. Simpson et al. (1995) gehen zur Bestimmung der NO-Emissionen aus Böden von folgender Beziehung aus:

$$\text{Fluss N (ng m}^{-2} \text{ s}^{-1}) = C \exp [ 0.071 T_s ]$$

mit C einem von der Landnutzung abhängigen Koeffizienten, der experimentell bestimmt wurde, und  $T_s$  der Temperatur des Bodens. Für alle nicht-bewaldeten Gebiete wird  $C=0.9$ , für Wälder  $C=0.07$  gewählt. In Wäldern wird die Bodentemperatur mit  $T_s=0.84 T_a +3.6$ ,  $T_a$  Temperatur in 2 m Höhe in  $^{\circ}\text{C}$ , approximiert. Für alle anderen Gebiete gilt:  $T_s=0.67 T_a +8.8$ .

## 6.6 Meteorologische Daten

Das RCG-Modell benötigt für das Modellgebiet in der gewählten Maschenweite folgende meteorologischen Größen:

Dreidimensionale Felder:

- u,v-Komponenten des Windes
- Temperatur
- Feuchte
- Dichte

Zweidimensionale Felder:

- Bodentemperatur
- Bodenwindgeschwindigkeit
- Monin-Obukhov-Länge
- Schubspannungsgeschwindigkeit

- Mischungsschichthöhe

Der meteorologische Antrieb des Modells wird routinemäßig aus meteorologischen Beobachtungen mit dem am Institut für Meteorologie betriebenen Programmsystem TRAMPER (Tropospheric Realtime Applied Meteorological Procedures for Environmental Research) erstellt (siehe Reimer und Scherer, 1992; Kerschbaumer und Reimer, 2003). Alternativ existieren Schnittstellen zu dem Output der prognostischen Modelle MM5 und LM-COSMO.

## 6.7 Landnutzungsdaten

Das RCG-Modell benötigt Landnutzungsdaten für die in Tabelle 1 definierten Klassen. Verlangt werden die Anteile jeder Klasse in jeder Gitterzelle.

## 7 Anfangs- und Randbedingungen

Anfangs- und Randbedingungen werden entweder extern vorgegeben oder intern abgeleitet. Bei der internen Ableitung werden breitenabhängige und saisonabhängige klimatologische Hintergrundkonzentrationen verwendet. Die dazu verwendete Methodik entspricht der Vorgehensweise im EMEP-Modell (EMEP, 2003). Anfangs- und Randbedingungen für Ozon werden aus der Ozon-Klimatologie von Logan (1998) abgeleitet. Bei genesteten Anwendungen können die Randbedingungen direkt aus den Berechnungen für die übergeordnete Skala übernommen werden.

## 8 Qualitätssicherung

Die Qualitätssicherung des RCG-Modells erfolgte hauptsächlich im Rahmen mehrerer internationaler Modellvergleiche, an denen nahezu alle europäischen „state-of-the-art“ Transportmodelle teilnahmen. Die beiden internationalen Modellvergleiche „Eurodelta“<sup>1</sup>, bzw. „Citydelta I und II“<sup>2</sup> hatten zum Ziel, durch den Vergleich unterschiedlicher Modelle die Bandbreite von Modellergebnissen sowohl für den so genannten Basislauf (Ist-Zustand für ein ausgewähltes Basisjahr) als auch für verschiedene Emissionsszenarien in der europäischen Skala (Eurodelta) als auch in der urbanen Skala (Citydelta) zu bestimmen. In Citydelta-III wurden in 7 europäischen Städten die immissionsseitigen Auswirkungen verschiedener Maßnahmenbündel untersucht. In Eurodelta-extended erfolgte durch das RCG-Modell und andere europäische Modelle die quantitative Bestimmung der Wirksamkeit einer Vielzahl von nationalen Maßnahmenbündeln.

Ein von EMEP initiiertes internationales Modellvergleich im Rahmen der „Task Force on Measurement and Modelling“, TFMM<sup>3</sup>, diente der Evaluierung des EMEP-Modells, um des-

---

<sup>1</sup><http://aqm.jrc.it/eurodelta>

<sup>2</sup> <http://aqm.jrc.it/citydelta>

<sup>3</sup> Siehe [www.nilu.no/projects/ccc/tfmm/index.html](http://www.nilu.no/projects/ccc/tfmm/index.html)

sen Eignung für die Aufgaben im Rahmen der UN-ECE-Konvention zur grenzüberschreitenden Luftreinhaltepolitik<sup>4</sup> zu untersuchen. Der Modellvergleich sollte aufzeigen, ob sich die europaweiten Prognosen des EMEP-Modells von denen anderer Modelle unterscheiden.

Insgesamt haben alle Modellvergleiche gezeigt, dass die Modellgüte des mittelkomplexen RCG-Modells durchweg vergleichbar mit derjenigen anderer, zum Teil deutlich komplexerer Modelle ist (Hass et al., 2003; van Loon et al., 2004; Cuvelier et al., 2006; Thunis et al., 2006; van Loon et al., 2007; Vautard et al., 2007; Stern et al., 2008; Vautard et al., 2009).

Das RCG-Modell wurde inzwischen auch schon mehrfach auf Bundesländerebene im Rahmen der Erstellung von Luftreinhalteplänen, der Berechnung von Hintergrundkonzentrationen oder zur Analyse grenzüberschreitender Schadstofftransporte eingesetzt (Stern, 2005, 2006a, 2006b). In den Ballungsräumen Berlin, Rhein-Main, Kassel und Wetzlar wurden Ursachenanalysen erstellt sowie die immissionsseitige Wirksamkeit von Maßnahmen untersucht (Kerschbaumer et al., 2005; Stern et al., 2005a, 2005b, 2005c). Neben diesen maßnahmenorientierten Anwendungen wird das RCG-Modell auch zur Darstellung der flächenhaften Immissionsbelastung in Deutschland mit Hilfe der am Institut für Meteorologie entwickelten Methode der Optimalen Interpolation (Flemming, 2003; Flemming und Stern, 2004) verwendet. In dieser Methode werden RCG-Modellergebnisse mit Messungen kombiniert.

## 9 Literatur

- Baldocchi, D. (1988).** *A multi-layer model for estimating sulphur dioxide deposition to a deciduous oak forest canopy.* *Atmos. Environ.*, 22, 869-884.
- Beekmann, M., Kerschbaumer, A., Reimer, E., Stern, R. (2007)** *PM Measurement Campaign HOVERT in the Greater Berlin area: model evaluation with chemically specified observations for a one year period.* *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 55-68
- Carter, W. (1996).** *Condensed atmospheric photooxidation mechanisms for isoprene,* *Atmos. Environ.* 30 (1996) 4275-4290.
- Claiborn et al. (1998).** *Regional measurements and modeling of windblown agricultural dust: The Columbia Plateau PM10 program.* *J.G.R. VOL 103, D16, 19753-19767.*
- Cuvelier, C., P. Thunis, R. Vautard, M. Amann, B. Bessagnet, M. Bedogni, R. Berkowicz, J. Brandt, F. Brocheton, P. Builtjes, A. Coppalle, B. Denby, G. Douros, A. Graf, O. Hellmuth, C. Honoré, A. Hodzic, J. Jonson, A. Kerschbaumer, F. de Leeuw, E. Minguzzi, N. Moussiopoulos, C. Pertot, G. Pirovano, L. Rouil, M. Schaap, R. Stern, L. Tarrason, E. Vignati, M. Volta, L. White, P. Wind, A. Zuber (2006).** *CityDelta: A model intercomparison study to explore the impact of emission reductions in European cities in 2010.* *Atmospheric Environment* 41 (2007) 189-207.
- EMEP (2003)** *Transboundary acidification, eutrophication and ground level ozone in Europe, Part I: Unified EMEP model description. Status Report 1/2003.*
- Erismann J. and Van Pul, A. (1994).** *Parameterization of surface resistance for the quantification of atmospheric deposition of acidifying pollutants and ozone.* *Atmos. Environ.*, 28, 2595-2607, 1994.
- EU (1999).** *Richtlinie 1999/30/EG des Rats vom 22.4.1999 über Grenzwerte für Schwefeldioxid, Stickstoffdioxid und Stickstoffoxide, Partikel und Blei in der Luft.* *Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften Nr. L 163/41 vom 29.6. 1999.*
- EU (2002).** *Richtlinie 2002/3/EG des Europäischen Parlaments und des Rats vom 12.2.2002 über den Ozon-gehalt der Luft.* *Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften Nr. L 67/14 vom 9.3. 2002.*

---

<sup>4</sup> siehe [www.unece.org/env/lrtap](http://www.unece.org/env/lrtap)

- Feldmann, H., Memmesheimer, M., Friese, E., Jacobs, H., Piekorz, G., Ebel, A. (2006).** *Regionale Simulationsexperimente mit EURAD. Rheinisches Institut für Umweltforschung an der Universität zu Köln im Unterauftrag der FU Berlin für das F&E-Vorhaben 202 43 270 „Entwicklung von Modellen zur Identifizierung von Schadstoffquellen -insbesondere im Verkehrsbereich- im Rahmen der 22. BImSchV - Dokumentation, Weiterentwicklung, Validierung und Maßnahmenplanung für ein bundeseinheitliches Vorgehen“*
- Flemming, J., van Loon, M., Stern, R.(2003).** *Data Assimilation for CTM based on Optimum Interpolation and KALMAN Filter. 26th ITM on Air Pollution Modelling and its Application. May 26-30, 2003, Istanbul, Turkey.*
- Flemming, J. (2003).** *Anwendung von Optimaler Interpolation und Kalman Filter Techniken für die Ausbreitungsrechnung mit dem chemischen Transportmodell REM/Calgrid, Abschlussbericht zum Forschungs- und Entwicklungsvorhaben 298 41 252 des Umweltbundesamts "Modellierung und Prüfung von Strategien zur Verminderung der Belastung durch Ozon*
- Flemming, J. und Stern, R. (2004).** *Datenassimilation auf der Basis der Optimalen Interpolation für die Kartierung von Immissionsbelastungen. Beschreibung der Methodik und praktische Anwendung für 2002. Abschlussbericht im Rahmen des Forschungs- und Entwicklungsvorhaben 201 43 250 auf dem Gebiet des Umweltschutzes „Anwendung modellgestützter Beurteilungssysteme für die bundeseinheitliche Umsetzung der EU-Rahmenrichtlinie Luftqualität und ihrer Tochterrichtlinien“*
- Gery, M., Whitten, G., Killus, J. (1989).** *A photochemical kinetics mechanism for urban and regional scale computer modeling. J. of Geophys. Res. 94, pp. 12925-12956*
- 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*
- Gong, S. L., Barrie, L. A. and Blanchet J.-P. (1997).** *Modelling sea-salt aerosols in the atmosphere. 1. Model development. J. Geophys. Res., 102, 3805-3818*
- Guenther, A. B. (1993).** *Isoprene and monoterpene emission rate variability- model evaluation and sensitivity analysis. J. of Geoph. Res. 98, D7, 12609-12617, July 1993*
- Hass, H., P. Bultjes, D. Simpson and R. Stern (1997).** *Comparison of model results obtained with several European regional air quality models, Atmos. Environ. 31 (1997) 3259-3279.*
- Hass, H., van Loon, M., Kessler, C., Matthijssen, J., Sauter, F., Stern, R., Zlatev, R., Langner, J., Fortescu, V., Schaap, M. (2003).** *Aerosol Modeling: Results and Intercomparison from European Regional-scale Modeling Systems. A contribution to the EUROTRAC-2 subproject GLOREAM. EUROTRAC report 2003.*
- Hicks, B. B. (1982).** *In: Critical assessment document on acid deposition, chapter VII dry deposition. ATDL Contribution file 81/24, Atmospheric Turbulence and Diffusion Laboratory, NOAA, Oak Ridge, TN.*
- Kerschbaumer, A. und Reimer, E. (2003).** *Erstellung der Meteorologischen Eingangsdaten für das REM/CALGRID-Modell: Modellregion Berlin-Brandenburg. Bericht zum UBA-Forschungsvorhaben FE-Vorhaben 299 43 246. Freie Universität Berlin. Institut für Meteorologie.*
- Kerschbaumer, A., Stern, R. und Reimer, E. (2005)** *Untersuchung des Potentials und der Umsetzbarkeit von Maßnahmen und der damit erzielbaren Minderungen der Feinstaub- und Stickoxidemissionen in Berlin. Bericht an die Senatsverwaltung Berlin*
- Köble, R., Löwe, H., Seufert, G. ( 2001).** *A tree species distribution map for EU15 forests.Presentation at the COST E21 workshop in Budapest, 26 – 28. 4. 2001, EU Joint Research Centre, Environment Institute, Ispra (Italy).*
- Lenschow, P., H.-J. Abraham, K. Kutzner, M. Lutz, J.-D. Preuß, and W. Reichenbacher (2001).** *Some ideas about the sources of PM10 , Atmos. Environ. 35 (2001) S23-S33.*
- Logan, J. (1998).** *An analysis of ozonesonde data for the troposphere, recommendations for testing 3-D models and development of a gridded climatology for tropospheric ozone, J. Geophys. Res. 104, 16, 1998*
- Loosmore and Hunt (2000),** *Dust resuspension without saltation (2000). J. Geophys. Res. Vol 105, D16, 20,663 ff, August 27, 2000*

**Loon van, M. et. al. (2004)**, *Model Intercomparison in the framework of the review of the Unified EMEP*. TNO-Report R 2004/282.

**Loon van, M., Vautard R., Schaap M., Bergström R., Bessagnet B., Brandt J., Builtjes P., Christensen J.H., Cuvelier C., Graff A., Jonson J.E., Krol M., Langner J., Roberts P., Rouil L., Stern R., Terrasón L., Thunis P., Vignati E., White L., Wind P. (2007)**. *Evaluation of long-term ozone simulations from seven regional air quality models and their ensemble*. *Atmospheric Environment*, Vol. 41, Issue 10, pp. 2083-2097

**Motz, G., Hartmann, A., Plinke, E., Stern, R., Scherer, B., Fath, J., Reimer, E., Memmesheimer, M., Tippke, J., Ebel, A. (1997)**. *Aktionsprogramm und Maßnahmenplan Ozon: Ermittlung und Bewertung der Effekte von lokalen, regionalen und überregionalen Emissionsminderungs-Strategien auf bodennahe Ozonkonzentrationen in hochsommerlichen Episoden mit Hilfe modellgestützter emissions- und immissionsseitiger Wirkungsanalysen. Kurzfassung. Im Auftrag des Umweltbundesamts.*  
[www.umweltbundesamt.de/ozon](http://www.umweltbundesamt.de/ozon).

**Nenes A, Pandis SN, Pilinis C (1998)**, *ISORROPIA, A new thermodynamic equilibrium model for multiphase multicomponent inorganic aerosols*, *Aquat.Geoch.*, **4**, 123-152

**Padro, J. (1993)**. *Seasonal contrasts in modelled and observed dry deposition velocities of O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> over three surfaces*. *Atmospheric Environment* Vol. 27a, No. 6, 807-814

**Pierce, T. and Novak, J. (1991)**. *Estimation of natural emissions for EPA's regional oxidant model, paper presented at EPA/AWMA International Speciality Conference on Emissions Inventories Issues, EPA, Sept. 9-12, 1991.*

**Pleim, J., Venkatram, A., Yamartino, R. (1984)**. *The dry deposition model. Vol.4 ADOM/TADAP Model Development Program. Ontario Ministry of the Environment*

**Reimer, E. and B. Scherer (1992)**. *An operational meteorological diagnostic system for regional air pollution analysis and long-term modelling*, *Air Poll.Modelling and its Applications IX (1992)*. Plenum Press.

**Roemer, M., Beekmann, M., Bergström, R., Boersen, G., Feldmann, H., Flatøy, F., Honore, C., Langner, J., Jonson, J., Matthijssen, J., Memmesheimer, J., Simpson, D., Smeets, P., Solberg, S., Stern, R., Stevenson, D., Zandveld, P., Zlatev, Z. (2003)**. *Ozone trends according to ten dispersion models. A contribution to the EUROTRAC-2 subproject TOR. EUROTRAC report 2003.*

**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.

**Sehmel, G. (1980)**. *Particle and gas deposition, a review*. *Atmos. Environ.*, **18**, 1815-1827.

**Seinfeld J. and Pandis, S.N.(1998)**. *Atmospheric Chemistry and Physics*, John Wiley and Sons.

**Simpson, D., A. Guenther, C.N. Hewitt, R. Steinbrecher (1995)**. *Biogenic emissions in Europe 1. estimates and uncertainties*, *Journal of Geophysical Research*, vol. 100, No. D11, pp. 22,875-22,890, 1995.

**Simpson et al. (1999)**. *Inventories emissions from nature in Europe. of Geophysical Research*, vol. 104, No. D7, pp. 8113-8152, 1999.

**Stern, R. (1994)**. *Entwicklung und Anwendung eines dreidimensionalen photochemischen Ausbreitungsmodells mit verschiedenen chemischen Mechanismen, Meteorologische Abhandlungen Serie A Band 8, Heft 1 (1994)*. Verlag von Dietrich Reimer, Berlin.

**Stern, R. (2003)** *Entwicklung und Anwendung des chemischen Transportmodells REM/CALGRID. Abschlussbericht zum Forschungs- und Entwicklungsvorhaben 298 41 252 des Umweltbundesamts „Modellierung und Prüfung von Strategien zur Verminderung der Belastung durch Ozon“.*

**Stern, R. (2004)** *Weitere Entwicklung und Anwendung des chemischen Transportmodells REM-CALGRID für die bundeseinheitliche Umsetzung der EU-Rahmenrichtlinie Luftqualität und ihrer Tochterrichtlinien. Abschlussbericht im Rahmen des Forschungs- und Entwicklungsvorhaben 201 43 250 auf dem Gebiet des*

Umweltschutzes „Anwendung modellgestützter Beurteilungssysteme für die bundeseinheitliche Umsetzung der EU-Rahmenrichtlinie Luftqualität und ihrer Tochterraumrichtlinien“.

**Stern, R. (2005)** *Der Beitrag des Ferntransports zu den PM10- und den NO2-Konzentrationen in Deutschland: Eine Modellstudie. KRdL-Experten-Forum "Partikel und Stickstoffdioxid", VDI-KRdL-Schriftenreihe 34, 2005*

**Stern, R., Kerschbaumer, A., Reimer, E. (2005a)** *Ausbreitungsrechnungen mit dem chemischen Transportmodell REM-CALGRID als Beitrag zur Ursachenanalyse im Ballungsraum Kassel. Bericht für das Hessische Landesamt für Umwelt und Geologie im Unterauftrag der IVU-Umwelt GmbH.*

**Stern, R., Kerschbaumer, A., Reimer, E. (2005b)** *Ausbreitungsrechnungen mit dem chemischen Transportmodell REM-CALGRID als Beitrag zur Ursachenanalyse im Rhein-Main Gebiet. Bericht für das Hessische Landesamt für Umwelt und Geologie im Unterauftrag der IVU Umwelt GmbH.*

**Stern, R., Kerschbaumer, A., Reimer, E. (2005c)** *Ausbreitungsrechnungen mit dem chemischen Transportmodell REM-CALGRID als Beitrag zur Ursachenanalyse im Lahn-Dill Gebiet. Bericht für das Hessische Landesamt für Umwelt und Geologie im Unterauftrag der IVU Umwelt GmbH.*

**Stern, R. (2006a)** *Großräumige PM10-Ausbreitungsmodellierung: Abschätzung der gegenwärtigen Immissionsbelastung in Europa und Prognose bis 2010. In: „Feinstaub und Stickstoffdioxid“ Wirkung-Quellen-Luftreinhaltepläne-Minderungsmaßnahmen. Herausgeber: DIN Deutsches Institut für Normung und KRdL Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN. 2006 Beuth Verlag GmbH. ISBN 10:3-410-16237-2*

**Stern, R. (2006b)** *Der Beitrag des Ferntransports zu den PM10- und den NO2-Konzentrationen in Deutschland unter besonderer Betrachtung der polnischen Emissionen: Eine Modellstudie. Abschlussbericht zu dem F&E-Vorhaben 204 42 202/03 „Analyse und Bewertung der Immissionsbelastung durch Feinstaub in Deutschland durch Ferntransporte“ und zu dem F&E-Vorhaben 202 43 270 „Entwicklung von Modellen zur Identifizierung von Schadstoffquellen -insbesondere im Verkehrsbereich- im Rahmen der 22. BImSchV - Dokumentation, Weiterentwicklung, Validierung und Maßnahmenplanung für ein bundeseinheitliches Vorgehen“*

**Stern, R., P. Builtjes, M. Schaap, R. Timmermans, R. Vautard, A. Hodzic, M. Memmesheimer, H. Feldmann, E. Renner, R. Wolke, A. Kerschbaumer (2008).** *A model inter-comparison study focussing on episodes with elevated PM10 concentrations, Atmospheric Environment Volume 42, Issue 19, June 2008, Pages 4567-4588.*

**Thunis, P., L. Rouil, C. Cuvelier, R. Stern, A. Kerschbaumer, B. Bessagnet, M. Schaap, P. Builtjes, L. Tarrason, J. Douros, N. Moussiopoulos, G. Pirovano, M. Bedogni (2007).** *Analysis of model responses to emission-reduction scenarios within the CityDelta project, Atmospheric Environment 41 (2007) 208-220*

**Vautard, R., Builtjes, P. H. J., Thunis, P., Cuvelier, K., Bedogni, M. Bessagnet, B., Honoré, C., Moussiopoulos, N., Pirovano, G., Schaap, M. Stern, R. Tarrason, L., Wind, P. (2007)** *Evaluation and intercomparison of Ozone and PM10 simulations by several chemistry-transport models over 4 european cities within the City-Delta project. Atmospheric Environment 41 (2007) 173-188*

**Vautard, R., M. Schaap, R. Bergström, B. Bessagnet, J. Brandte, P.J.H. Builtjes, J.H. Christensen, C. Cuvelier, V. Foltescu, A. Graff, A. Kerschbaumer, M. Kroli, P. Roberts, L. Rouil, R. Stern, L. Tarrason, P. Thunis, E. Vignati, P. Wind (2009).** *Skill and uncertainty of a regional air quality model ensemble. Atmospheric Environment 43 (2009) 4822-4832*

**Walcek, C.J. (2000).** *Minor flux adjustment near mixing ratio extremes for simplified yet highly accurate monotonic calculation of tracer advection, J. Geophys. Res., 105, D7 (2000), 9335-9348.*

**Wesely, M. L. and Hicks, B. B. (1977).** *Some factors that effect the deposition rates of sulfur dioxide and similiar gases on vegetation. JAPCA 27, pp.1110-1116*

**Wesely, M. (1989).** *Parameterization of surface resistance to gaseous dry deposition in regional-scale, numerical models. Atmos. Environ., 23, 1293-1304.*

**Yamartino, R.J., J. Scire, G.R. Carmichael, and Y.S. Chang (1992).** *The CALGRID mesoscale photochemical grid model-I. Model formulation, Atmos. Environ., 26A (1992), 1493-1512.*

**Yamartino, R. (2003).** *Refined 3-d Transport and Horizontal Diffusion for the REM/CALGRID Air Quality Model. Abschlussbericht zum Forschungs- und Entwicklungsvorhaben 298 41 252 des Umweltbundesamts „Modellierung und Prüfung von Strategien zur Verminderung der Belastung durch Ozon“.*