

Numerische Simulationen zum Einfluss von Halogenverbindungen auf die troposphärische Photooxidantienbildung auf der regionalen Skala

Diplomarbeit im Fach Meteorologie
vorgelegt von

Isabel Kraut

November 2011



INSTITUT FÜR METEOROLOGIE UND KLIMAFORSCHUNG
KARLSRUHER INSTITUT FÜR TECHNOLOGIE

Referent:

Prof. Dr. Christoph Kottmeier

Korreferent:

Prof. Dr. Johannes Orphal

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Grundlagen	11
2.1	Reaktionskinetik	11
2.1.1	Unimolekulare Reaktionen	11
2.1.2	Bimolekulare Reaktionen	13
2.1.3	Trimolekulare Reaktionen	14
2.1.4	Heterogene Reaktionen	15
2.2	Ozonchemie in der Troposphäre	15
3	Halogen-Mechanismus	21
3.1	Einfacher Halogen-Mechanismus	21
3.2	Halogen-Stickstoff-Mechanismus	27
3.3	Vollständiger Mechanismus	29
3.4	Zusammenfassung	29
3.4.1	Chlorverbindungen	30
3.4.2	Bromverbindungen	30
3.4.3	Iodverbindungen	31
4	Boxmodellsimulationen	35
4.1	Der Chemielöser KPP	35
4.2	Einfluss der berücksichtigten Reaktionen und Szenarien	37
4.3	Einfluss der einzelnen Halogenarten	45
4.4	Einfluss der Aerosoloberflächendichte	48
4.5	Zusammenfassung der Boxmodellergebnisse	49
5	Dreidimensionale Simulationen	53
5.1	COSMO-ART	53
5.2	Ersetzung des alten Chemielösers durch KPP	54
5.3	Großwetterlage	56
5.4	Simulationsergebnisse	59
5.4.1	Molekulares Iod I ₂	61

5.4.2	Elementares Iod I	63
5.4.3	Iodmonoxid IO	63
5.4.4	Iodnitrat IONO ₂	66
5.4.5	Iodwasserstoff HI	66
5.4.6	Iodige Säure HOI	68
5.4.7	Ioddioxide OIO und I ₂ O ₂	69
5.4.8	Ozon O ₃	69
5.4.9	Großbritannien am 12. Juni 2006, 0 Uhr UTC	72
5.4.10	Vertikale Ausbreitung	72
5.5	Zusammenfassung der Ergebnisse der 3-D Simulationen	75
6	Zusammenfassung und Ausblick	77
A	Photolysefrequenzen	81
B	Die Treiberdatei general_neu.90	83
C	Konzentrationen im Boxmodell	85
	Literaturverzeichnis	93

1. Einleitung

In der **Stratosphäre** spielen Halogene eine wesentliche Rolle beim Abbau von Ozon (Molina und Rowland (1974)). Das Maximum der stratosphärischen Ozonschicht befindet sich in circa 20 km Höhe. Diese Schicht beschützt das Leben auf der Erde durch die Absorption der solaren UV-Strahlung. Durch Fluorchlorkohlenwasserstoffe, besser bekannt unter der Abkürzung FCKW, kann diese Schutzschicht nachts beschleunigt abgebaut werden. FCKWs kommen nicht natürlich vor, sondern werden künstlich hergestellt und seit 1930 unter Anderem als Kältemittel, Treibgas in Sprühdosen und als Reinigungs- und Lösungsmittel verwendet. Diese FCKW-Moleküle sind in der Troposphäre inert, das bedeutet sie reagieren dort nicht mit potentiellen Reaktionspartnern, und werden in die Stratosphäre transportiert, wo sie zuerst photolysiert werden und dann Ozon abbauen. Molina und Rowland (1974) waren die ersten, die vor dem Einsatz von FCKWs warnten, aber erst in den 90ern wurden Gesetze erlassen, die die Herstellung und Anwendung von FCKWs einschränken.

Als man Mitte der 80er Jahre das Ozonloch entdeckte, konnten die Wissenschaftler dieses Phänomen nicht mit der damals bekannten Chemie erklären. Das Ozonloch bezeichnet eine starke Abnahme der stratosphärischen Ozonschicht und tritt in den Frühlingsmonaten über der Südpolarregion auf. Die Bezeichnung „-loch“ in dem Wort Ozonloch kommt durch die geographische Abgrenzung zustande. Man fand heraus, dass diese Abnahme mit sehr hohen Chlormonoxid-Konzentrationen verbunden ist. Chlormonoxid (ClO) reagiert mit sich selbst und bildet einen katalytischen Zyklus, der die gemessene Ozonabnahme erklärt (Jacob (1999)).

Das tiefere Interesse an Halogenen in der **Troposphäre** wurde durch Messungen geweckt. Signifikante Konzentrationen von Halogenverbindungen unterhalb der Stratosphäre wurden durch Verwendung der differentiellen optischen Absorptionsspektroskopie (DOAS) gemessen. In Platt und Hönniger (2002) wird eine Zusammenfassung über diese Messungen und der Forschungen in den letzten zwei Jahrzehnten gegeben. Die vorliegende Arbeit befasst sich ebenfalls mit Halogenen in der Troposphäre. Es werden die chemischen Umwandlungsvorgänge der Halogene und ihrer Verbindungen in der Gasphase herausgearbeitet und die Auswirkungen auf die Ozonkonzentration quantifiziert.

Halogene bezeichnen die Stoffe der siebten Hauptgruppe im Periodensystem der Elemente. Der Name Halogen leitet sich aus dem Altgriechischen ab und bedeutet „Salzbildner“, weil die Halo-

gene bei der Reaktion mit Metallen Salze bilden. Ihnen fehlt ein Valenzelektron zum Edelgaszustand, was sie sehr reaktionsfreudig macht. Bei den stabilen Elementen handelt es sich um Fluor, Chlor, Brom und Iod. In der Natur bilden sie zweiatomige Moleküle, es treten aber auch Verbindungen zum Beispiel in Form von Halogenwasserstoffen (HX), Halogensauerstoffsäuren (HO_nX) oder Interhalogenverbindungen (XY) auf. X und Y stehen hier stellvertretend für das entsprechende Halogenatom. Für die Troposphäre ist Fluor nicht relevant, da Fluor hauptsächlich in der sehr stabilen Form des Fluorwasserstoffs (HF) vorkommt und keine relevanten chemischen Umwandlungsvorgänge eingeht. Im Folgenden wird also nur auf Chlor, Brom und Iod weiter eingegangen.

Eine schöne Übersicht über die Quellen von Halogenen und deren Verbindungen in der Troposphäre ist in von Glasow und Crutzen (2003) gegeben. Soweit nicht anders angegeben, ist die folgende Beschreibung der Quellen eine Zusammenfassung dieser Arbeit.

In der Troposphäre wurden die ersten Forschungen in den Polargebieten betrieben. Barrie et al. (1988) beobachteten einen starken Rückgang der Ozonkonzentration, für den sie das Auftreten größerer Bromkonzentrationen verantwortlich machten. Seine Vermutung, dass die Hauptursache für den Ozonrückgang an einem bestimmten Reaktionszyklus liegt, bei dem die Reaktion $\text{BrO} + \text{BrO} \longrightarrow 2\text{Br} + \text{O}_2$ die entscheidende Rolle spielt, hat sich durch Messungen bestätigt. Dieser Reaktionszyklus wird in der vorliegenden Arbeit unter dem Namen „erster Haupt-Reaktionszyklus, der Ozon zerstört“ in Kapitel 3 genauer erklärt werden. Die Quellen für gasförmiges Brom in den Polargebieten sind chemische Reaktionen in der Schneedecke und die Freisetzung von Bromid (Br^-) an der Oberfläche von Meereis, das unter einem Jahr alt ist. Allgemein gilt, dass, wenn eine salzhaltige Lösung gefriert, sich die Halogenide an der Oberfläche des Eises konzentrieren. Von dort können sie leicht gelöst werden und in die Troposphäre gelangen. Bei sehr geringen Temperaturen, wie sie in den Polargebieten auftreten, ist die Konzentration dieser Halogenide sehr hoch. So wurden Bromid-Konzentrationen gemessen, die um einen Faktor 38 höher sind als im Meerwasser (Koop et al. (2000)). Nach Freisetzung von Bromid in die Atmosphäre kann die Reaktion $\text{BrO} + \text{O}_3 + \text{Br}^- + \text{H}^+ \longrightarrow 2\text{BrO} + \text{Produkte}$ stattfinden. Sie führt zu einem exponentiellen Anstieg von Brommonoxid (BrO), der sogenannten „Brom-Explosion“ (Platt und Hönniger (2002)). Auch Chlor ist in der Troposphäre der Polargebiete von Bedeutung, diese ist der von Brom allerdings untergeordnet. Die Quellen für Chlor sind hier die gleichen wie für Brom.

Nach den Polargebieten geriet die marine Grenzschicht in das Interesse der Atmosphärenforscher. Sie ist der unterste Teil der Troposphäre und steht in direktem Kontakt mit der Meeresoberfläche. Diese Schicht hat eine vertikale Erstreckung von 500 bis 1000 m. Nach oben grenzt sie an die freie Troposphäre. In der marinen Grenzschicht kommen Halogene in der Form von meersalzhaltigen Aerosolen zahlreich vor. Durch brechende Wellen, biologische Prozesse, Schmelzen von Eis und Schnee entstehen Luftblasen im Meerwassers. Diese Luftblasen platzen an der Oberfläche und so gelangen die meersalzhaltigen Aerosole in die marine Grenzschicht. Hauptsächlich enthalten sie reaktives Brom und Chlor. Dieses geht von dort in die Gasphase über, wo es eine wichtige Rolle bei unterschiedlichen chemischen Vorgängen in der marinen Grenzschicht spielt. Außer der

schon bekannten Zerstörung von Ozon, beeinflussen sie auch das Säurebudget, die Oxidation von Schwefelverbindungen (S(IV)), von Methan (CH_4) und von anderen organischen Stoffen. Auch Iod kommt im Meerwasser vor, allerdings in sehr geringen Konzentrationen, weswegen es hier keine bedeutende Rolle spielt. Die Quelle für Iod in der marinen Grenzschicht ist also eine andere wie für Brom und Chlor. Iod wird durch eine hohe biologische Aktivität im Meer freigesetzt. So wird zum Beispiel I_2 durch verschiedene Makroalgen und Phytoplankton freigesetzt, welche in den oberen Ozeanschichten und in Küstenregionen beheimatet sind. Durch DOAS-Messungen wurden in Küstenregionen hohe Iodmonoxid-Konzentrationen (IO) gemessen, die man ebenfalls auf biologische Aktivität zurückführt (Alicke et al. (1999), McFiggans et al. (2004) und Leigh et al. (2010)).

Auch in der Umgebung von Salzseen wurden Untersuchungen zu Halogenen angestellt. So gab es Messungen am Toten Meer (Hebestreit et al. (1999)), am Großen Salzsee in Utah (Stutz et al. (2002)) und am großen Salzsee Salar de Uyuni in Bolivien (Hönninger et al. (2004)). Hauptsächlich Brommonoxid wurde in größeren Konzentrationen gemessen, aber auch Chlormonoxid und Iodmonoxid wurden detektiert. Die für Brom und Iod Quellen sind das sehr salzhaltige Seewasser für Brom und Chlor und für Iod Bakterien, die Salzlake oxidieren.

Vulkane emittieren ebenfalls Halogene. Glaubte man Anfang der 90er noch, dass die Halogenwasserstoffe HCl und HF durch die Eruptionen in die höheren Schichten der Atmosphäre gelangen und für die Chemie in der Troposphäre von untergeordneter Bedeutung sind, änderte sich die Einschätzung der Bedeutung der Vulkane auf die Halogenchemie, als Bobrowski et al. (2003) Brommonoxid in den Rauchschwaden ruhender Vulkane detektierten. Diese Konzentrationen sind die höchsten, die man für Brommonoxid in der Atmosphäre bisher gemessen hat.

In der freien Troposphäre, die über der Grenzschicht beginnt und durch die Tropopause nach oben begrenzt ist, misst man Brommonoxid-Konzentrationen zwischen 0.5 und 2 ppt. Der Großteil, der in der Troposphäre vorkommenden Brommonoxid-Konzentration, befindet sich in der freien Troposphäre. Die Quellen für dieses Brommonoxid sind vermutlich die Photolyse von organischen Bromverbindungen (zum Beispiel Bromoform CHBr_3) und deren Reaktion mit dem Hydroxyl-Radikal OH, Freisetzung von Meersalz und anschließendem Vertikaltransport nach oben und der Vertikaltransport von der Stratosphäre nach unten. Die relativ hohen Konzentrationen von Brommonoxid in der freien Troposphäre kann man als Erklärung für die verschwindenden Ozon-Konzentrationen in diesen Höhen heranziehen. Neueste Messungen von Iodmonoxid in der nördlichen subtropischen freien Troposphäre wurden durchgeführt. Konzentrationen von 0.18 ppt konnten dabei festgestellt werden (siehe Puentedura et al. (2011)).

Auch die Industrie und die Verbrennung von fossilen Brennstoffen bringen reaktive Halogenverbindungen in die Troposphäre. Die wichtigsten Industriezweige sind die Papier- und Zellstoffherstellung und die Wasseraufbereitung. Sie benutzen für ihre Prozesse hauptsächlich Chlor. Kohle enthält ebenfalls große Mengen an Chlor, die durch die Verbrennung in die Troposphäre gelangen. In Kühltürmen wird Chlor verwendet, um das Bakterienwachstum zu unterbinden. Diese anthropogenen Quellen für Chlor sind räumlich begrenzt. Global gesehen, ist die Freisetzung durch

Meersalz Aerosole und Vulkane wichtiger. Reaktionen von Halogenverbindungen an den Oberflächen von Staubteilchen und die Freisetzung von Halogenen durch Staub-Aerosole finden statt. In Staubwolken können demnach Halogenverbindungen enthalten sein. Bei der Verbrennung von Biomasse werden sie ebenfalls freigesetzt.

Die Quellen für organische Halogenverbindungen sind Ozeane, Pflanzen, Pilze, Verbrennung von Biomasse und anthropogene Emissionen. Diese organischen Halogenverbindungen sind in der Troposphäre inert. Erst die Strahlung in der Stratosphäre reicht aus, um die organischen Verbindungen durch Photolyse zu spalten und die reaktiven Halogenradikale freizusetzen. Sie sind für die Troposphäre also von geringer Bedeutung. Abbildung 1.1 zeigt eine Übersicht der wichtigsten Quellen für Halogene in der Troposphäre. Die Grafik stammt ursprünglich aus einem Artikel von von Glasow und Crutzen (2003), wurde aber überarbeitet.

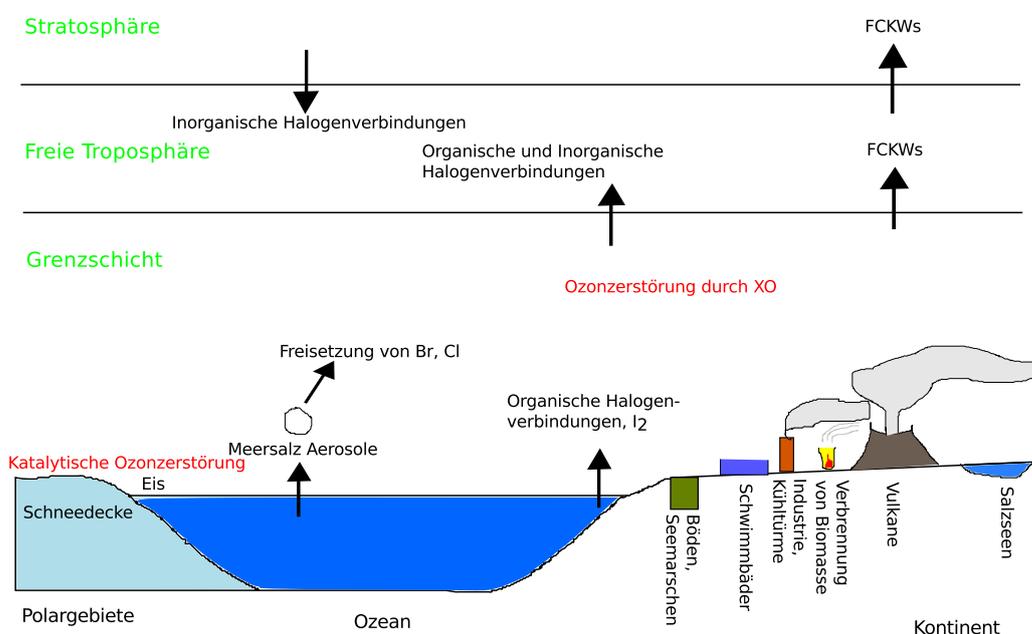


Abbildung 1.1: Darstellung der wichtigsten Prozesse, die Halogene und Halogenverbindungen in die Troposphäre abgeben, nach von Glasow und Crutzen (2003)

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit Halogenen und deren Verbindungen in der Troposphäre. Der Troposphärenchemie-Mechanismus RADMKA berücksichtigt bisher keine Halogene. Er soll um Reaktionen erweitert werden, die die wichtigsten Umwandlungsvorgänge dieser Stoffe in der Gasphase behandeln. Bevor dieser neue Halogen-Mechanismus in Kapitel 3 vorgestellt wird, werden in Kapitel 2 einige Grundlagen zur Reaktionskinetik, der Beschreibung des zeitlichen Ablaufs chemischer Reaktionen, erläutert. Diese Kenntnis ist notwendig für das Verständnis des Folgenden. Außerdem wird in Kapitel 2 kurz beschrieben, wie sich die Ozonchemie in der Troposphäre verhält. Diese Vorgänge sind wichtig, da die Halogene die Konzentration von Ozon beeinflussen, was in den weiteren Kapiteln genauer untersucht wird. In Kapitel 3 wird der neue Halogen-Mechanismus vorgestellt. Er ist in verschiedene Komplexitätsstufen unterteilt:

der Einfachen-Halogenchemie, die die wichtigsten Reaktionsgleichungen enthält, der Halogen-Stickstoff-Chemie, die den einfachen Halogenmechanismus um Reaktionen erweitert, die Stickstoff enthalten und der vollständigen Halogen-Chemie, die zusätzlich zu der Stickstoff-Chemie heterogene Reaktionen berücksichtigt. Durch diese heterogenen Reaktionen wird die reine Gasphasenchemie verlassen, da sie an der Oberfläche von flüssigen oder festen Partikeln stattfinden. Dieser Halogen-Mechanismus wird in Kapitel 4 an den Troposphärenchemie-Mechanismus RADMKA gekoppelt und in einem Box-Modell genauer untersucht. Die Untersuchungen im Box-Modell werden mit Hilfe des frei erhältlichen Programms KPP (Kinetic PreProcessor, Damian et al. (2002)) durchgeführt. Die Läufe im Box-Modell untersuchen die Sensitivität der unterschiedlichen Fälle und Halogenverbindungen auf die Ozonkonzentration. Nach diesen Untersuchungen soll der Halogenmechanismus in Kapitel 5 in das dreidimensionale Troposphärenmodell COSMO-ART eingebunden werden. Der Gasphasenmechanismus in COSMO-ART ist RADMKA, der aus Kapitel 4 schon bekannt ist, da er dort in den Boxmodellläufen verwendet wurde. Bevor der Halogen-Mechanismus in COSMO-ART eingebunden wird, wird das Programmmodul, das den bisherigen Gasphasen-Mechanismus beschreibt, durch das Modul, das von KPP bereitgestellt wird, ersetzt. Mit Hilfe von KPP ist es einfacher, einen bestehenden Chemiemechanismus zu überblicken, zu verstehen und zu verändern. Nach dem Einbau von KPP in COSMO-ART werden Simulationsläufe durchgeführt, bei denen molekulares Iod emittiert wird. Der Zeitraum für die Simulationen umfasst vier Strahlungstage im Juni 2006. Die Tagesgänge der einzelnen Verbindungen werden beschrieben und die Auswirkungen auf die Ozonkonzentration untersucht. Das letzte Kapitel, Kapitel 6, gibt eine Zusammenfassung der Ergebnisse und einen Ausblick, welche weiteren Untersuchungen angestellt werden könnten.

2. Grundlagen

Dieses Kapitel behandelt die mathematischen Grundlagen zur Beschreibung chemischer Umwandlungsvorgänge. Außerdem wird eine Klassifizierung der Reaktionen in Hinblick der Reaktionsordnung vorgestellt und die wichtigsten Gleichungen zur Beschreibung von Reaktionsgeschwindigkeiten werden erläutert. Der zweite Teil gibt eine kurze Übersicht über die Bildung und den Abbau von Ozon in der Troposphäre.

2.1 Reaktionskinetik

2.1.1 Unimolekulare Reaktionen

Unimolekulare Reaktionen oder Reaktionen erster Ordnung sind Reaktionen, bei denen ein Stoff A durch eine Umwandlung andere Stoffe bildet. Diese neu gebildeten Stoffe nennt man Produkte. Die übliche Form der Notation ist



A nennt man Edukt. Zur Beschreibung von chemischen Modellen ist man an den Änderungen der Stoffkonzentrationen durch chemische Umwandlungsvorgänge interessiert. So berechnet sich die Konzentrationsänderung des Stoffes A einer Reaktion erster Ordnung durch

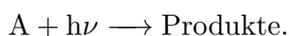
$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A]. \quad (2.1)$$

k_1 ist die Reaktionsgeschwindigkeit und hat die Einheit s^{-1} . Die Konzentration des Stoffes A wird in eckigen Klammern angegeben, also $[A]$. Die Einheit von $[A]$ ist Moleküle cm^{-3} . Das Vorzeichen zeigt an, dass A in dieser Reaktion abgebaut wird.

Beispiele für Reaktionen erster Ordnung sind der radioaktive Zerfall und die Photolyse. Den thermischen Zerfall kann man ebenfalls als Reaktion erster Ordnung ausdrücken, obwohl die Energie, die für den Zerfall notwendig ist, von einer Kollision mit einem anderen Molekül stammt und damit eigentlich eine Reaktion höherer Ordnung ist (siehe Jacob (1999) und Vogel (2009)). Reaktionsgeschwindigkeiten werden im Labor aus Experimenten bestimmt.

Photolyse

Eine Form von Reaktionen erster Ordnung ist die Photolyse. Bei photolytischen Reaktionen wird durch einfallende Photonen eine chemische Bindung gespalten



$h\nu$ bezeichnet ein Photon und soll anzeigen, dass diese Reaktion nur unter Anwesenheit von elektromagnetischer Strahlung stattfindet.

Die zugehörige Reaktionsgeschwindigkeit nennt man Photolysefrequenz (Gleichung 2.2, Jacob (1999)). Sie hängt vom aktinischen Fluss I , dem Wirkungsquerschnitt σ und der Quantenausbeute Φ ab. Diese drei Größen hängen alle von der Wellenlänge λ ab. Der aktinische Fluss I beschreibt die an einem Punkt verfügbare Strahlungsenergie und ist definiert als der Strahlungsfluss pro Flächen- und Zeiteinheit. Er hängt also außer von der Wellenlänge auch von der optischen Dicke τ ab. Seine Einheit ist Photonenanzahl $\text{cm}^{-2} \text{sec}^{-1}$. Der Wirkungsquerschnitt σ ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, dass zwischen einem einfallenden Teilchen und einem Zielteilchen eine Wechselwirkung stattfindet. Bei der Photolyse ist das einfallende Teilchen ein Photon, das Zielteilchen ein Molekül und die stattfindende Wechselwirkung die Absorption des Photons. Als klassisches Analogon kann man sich vorstellen, dass ein Photon auf eine bestimmte Querschnittsfläche des Moleküls trifft. In diesem Fall findet die Absorption statt. Diese Querschnittsfläche nennt man auch Absorptionsquerschnittsfläche. Sie muss nicht mit der Molekülquerschnittsfläche übereinstimmen und darf nicht mit dieser verwechselt werden (siehe Bangert (2006)). Die Quantenausbeute Φ gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass ein Molekül durch die Absorption eines Photons tatsächlich photolysiert wird. Die Photolysefrequenz j_A des Stoffes A berechnet sich nach folgender Beziehung (Seinfeld und Pandis (2006))

$$j_A = \int_{\lambda_a}^{\lambda_b} I(\tau, \lambda) \cdot \sigma_A(\lambda) \cdot \Phi_A(\lambda) d\lambda. \quad (2.2)$$

Strahlung hoher Energie wird beim Durchdringen der Atmosphäre herausgefiltert. In der Troposphäre ist das Strahlungsintervall von $\lambda_a = 290 \text{ nm}$ bis $\lambda_b = 700 \text{ nm}$ für die Photooxidantienbildung relevant (siehe Vogel (2009)).

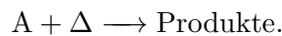
Thermischer Zerfall

Der thermische Zerfall kann als Reaktion erster Ordnung aufgefasst werden (siehe Seinfeld und Pandis (2006)). Die Energie, die für den Zerfall notwendig ist, kommt vorwiegend aus der Kollisi-

on mit einem weiteren Molekül. Handelt es sich hierbei um ein Luftmolekül M , lautet die richtige Reaktionsgleichung



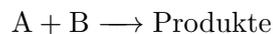
Da M in viel höheren Konzentrationen als die Produkte vorkommt, kann die Konzentration von M als konstant angenommen werden. Folglich darf es in der Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit vernachlässigt und damit auf beiden Seiten der Reaktionsgleichung vernachlässigt werden. Es bleibt somit eine Reaktion erster Ordnung. Die im Folgenden verwendete Form der Reaktionsgleichung für den thermischen Zerfall lautet



Δ bezeichnet die Zufuhr von Wärme (Atkins und De Paula (2006)) und dient so der Identifikation der Reaktion als thermischen Zerfall.

2.1.2 Bimolekulare Reaktionen

Bimolekulare Reaktionen oder Reaktionen zweiter Ordnung sind Reaktionen, bei denen zwei Stoffe A und B durch Kollision neue Stoffe bilden. Die Reaktion wird in der Form



notiert.

Die Änderungsrate für die Konzentration des Stoffes A lautet für bimolekulare Reaktionen

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_2[A][B]. \quad (2.3)$$

Die Änderungsrate für B berechnet sich analog. Die Reaktionsgeschwindigkeit k_2 hat hier die Einheit $\text{cm}^3 \text{Moleküle}^{-1} \text{sec}^{-1}$. Sie lässt sich nach der Arrhenius-Gleichung (nach Svante Arrhenius, siehe Seinfeld und Pandis (2006)) berechnen

$$k_2(T) = A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right). \quad (2.4)$$

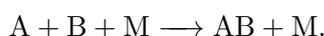
k_2 ist von der Temperatur T (in Kelvin) abhängig. A ist der Frequenzfaktor und kann ebenfalls eine Funktion von der Temperatur sein. Im einfachsten Fall ist A konstant. E_A ist die Aktivierungsenergie und R die universelle Gaskonstante.

Die Arrhenius-Gleichung besteht also aus zwei Faktoren. A gibt die Häufigkeit der Kollisionen an. Der zweite Faktor, $\exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$, gibt den Anteil der Kollisionen an, bei dem die Energie groß genug ist, damit eine Reaktion zustande kommt. Nicht jede Kollision führt zu einer Reaktion.

Nur wenn die Energie aus dem Stoß größer als die Aktivierungsenergie ist, findet eine chemische Umwandlung statt. Die Grenze $\exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$ ist durch die Maxwell'sche Verteilung der mittleren Geschwindigkeiten der Moleküle gegeben.

2.1.3 Trimolekulare Reaktionen

Trimolekulare Reaktionen oder Reaktionen dritter Ordnung sind Reaktionen, bei denen zwei Edukte mit Hilfe eines inerten Moleküls¹ M zu einem Produkt reagieren. M wird Stoßparameter genannt und bei der Reaktion weder gebildet noch vernichtet. Die übliche Notation für eine trimolekulare Reaktion lautet



Reaktionen dritter Ordnung sind keine Reaktionen bei denen ein gleichzeitiger Zusammenstoß von A, B und M stattfindet, da dies nur sehr selten geschieht. Stattdessen reagieren A und B zu einem energiereichen Zwischenprodukt AB^* , welches wiederum mit einem dritten Molekül M kollidiert. M wandelt hierbei die überschüssige Energie in Wärme um, so wird aus dem instabilen AB^* das stabile AB.

Die Änderungsrate lässt sich als Rate pseudo-zweiter Ordnung ausdrücken

$$\frac{d[AB]}{dt} = k_3[A][B]. \quad (2.5)$$

Die Konzentration von M ist druckabhängig. Damit hängt die Reaktionsgeschwindigkeit für Reaktionen dritter Ordnung von der Temperatur T und $[M]$ ab. Das berücksichtigt man (siehe Seinfeld und Pandis (2006)), indem man die Reaktionsgeschwindigkeit durch Grenzfälle für hohen und niedrigen Druck p beschreibt. So berechnet sich die Reaktionsgeschwindigkeit $k_0(T)$ für geringen Druck ($p \rightarrow 0$) durch

$$k_0(T) = k_0^{300} \cdot \left(\frac{300}{T}\right)^n. \quad (2.6)$$

k_0^{300} ist die Reaktionsrate bei konstanter Temperatur $T = 300$ K. Analog ist die Reaktionsgeschwindigkeit $k_\infty(T)$ bei hohem Druck ($p \rightarrow \infty$)

$$k_\infty(T) = k_\infty^{300} \cdot \left(\frac{300}{T}\right)^m. \quad (2.7)$$

Die Faktoren n und m sind in der Regel unterschiedlich. Die Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich durch die Troe-Funktion (nach Jürgen Troe, siehe Atkinson et al. (2000)) beschreiben

$$k_3(T, [M]) = \frac{k_0(T) \cdot [M]}{1 + \frac{k_0(T) \cdot [M]}{k_\infty(T)}} \cdot F_c \cdot \exp\left(1 + \log\left(\frac{k_0(T) \cdot [M]}{k_\infty(T)}\right)^2\right)^{-1}. \quad (2.8)$$

¹Ein inertes Molekül ist „stabil und unreaktiv unter gegebenen Bedingungen“ (siehe IUPAC), in der Atmosphäre repräsentiert M meistens N_2 oder O_2 .

Diese Funktion ist eine Erweiterung der Lindemann-Hinshelwood-Theorie (siehe Seinfeld und Pandis (2006)) und berücksichtigt, dass ein einzelner Stoß von M mit AB^* nicht ausreicht, um dessen überschüssige Energie vollständig abzubauen. Vielmehr wird durch jeden Stoß nur ein Teil dieser Energie verbraucht. Dies wird durch den Faktor F_c berücksichtigt, der oftmals den Wert 0.6 hat.

2.1.4 Heterogene Reaktionen

Heterogene Reaktionen sind Reaktionen von gasförmigen Molekülen mit flüssigen oder festen Partikeln.

Die Reaktionsgeschwindigkeiten werden dabei auf folgende Weise parametrisiert (Ravishankara (1997) und Riemer et al. (2003)):

$$k_{het}(M_i, S, \gamma_i, T) = \frac{1}{4} \cdot c_i \cdot S \cdot \gamma_i, \quad (2.9)$$

i steht für die chemische Spezies, c_i für die mittlere Molekulargeschwindigkeit von i , S ist die Aerosoloberflächendichte und γ_i ein Maß für die Reaktionswahrscheinlichkeit. Diese wird experimentell bestimmt und hängt im Allgemeinen von der Temperatur T und physikochemischen Eigenschaften des Partikels (zum Beispiel dem Volumen oder der chemischen Zusammensetzung) ab. Die mittlere Molekulargeschwindigkeit c berechnet sich aus der Maxwell-Boltzmann-Verteilung (Seinfeld und Pandis (2006))

$$c_i = \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{M_i \cdot \pi}}. \quad (2.10)$$

R ist die universelle Gaskonstante, T die Temperatur und M_i die molare Masse von i . Die Aerosoloberflächendichte S hat typische Werte von einigen hundertern $\mu\text{m}^2 \text{cm}^{-3}$. k_{het} hat die Einheit s^{-1} und ist damit einer Reaktion erster Ordnung ähnlich. Im Gegensatz dazu handelt es sich hierbei allerdings um keine reine Gasphasenreaktion.

2.2 Ozonchemie in der Troposphäre

Es wird eine kurze Zusammenfassung über die Bildungs- und Abbauprozesse von Ozon (O_3) in der Troposphäre gegeben. Ausführlicher ist dies zum Beispiel in dem Buch von Seinfeld und Pandis (2006) beschrieben.

In der Stratosphäre wird Ozon hauptsächlich durch die Photolyse von Sauerstoff bei energiereicher, also kurzweiliger Strahlung gebildet. Licht mit dieser Wellenlänge erreicht die Troposphäre nicht, es müssen dort demnach andere Quellen für Ozon vorhanden sein (Seinfeld und Pandis (2006)).

Entgegen der früheren Annahme, dass das Ozon in der Troposphäre aus der Stratosphäre stammt und durch Einmischung in die Troposphäre gelangt, sind die Vorgänge heute besser bekannt (Riemer (1997)). Es gibt zwei Klassen von Vorläufern von Ozon: die flüchtigen organischen Verbindungen (kurz: VOCs, von „volatile organic compounds“) und die Stickoxide ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$).

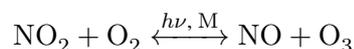
Eine Quelle für Ozon in der Troposphäre ist die Photolyse von Stickstoffdioxid (NO_2). Diese findet ab Wellenlängen von 424 nm statt. Bei der Photolyse entsteht NO und O^3P . Letzteres reagiert mit einem Sauerstoffmolekül (und einem Stoßpartner M, siehe Kapitel 2.2) und bildet Ozon. Sämtliche Reaktionsgleichungen, die in diesem Kapitel angegeben werden, werden in der Form (RX) durchnummeriert.



Dieses Ozonmolekül kann durch die Reaktion mit NO wieder abgebaut werden

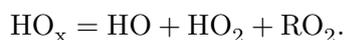


Die Reaktionen R1 bis R3 stellen den Sauerstoff-Ozon-Zyklus dar. Zusammenfassend lässt sich dieser in einer Reaktion durch



beschreiben. Dieser Sauerstoff-Ozon-Zyklus reicht als Quelle für Ozon nicht aus, um die in der Troposphäre gemessenen Ozon-Konzentrationen zu erklären. Es müssen demnach weitere Quellen vorhanden sein (Riemer (1997)).

Das Hydroxyl-Radikal OH ist das dominierende freie Radikal in der Troposphäre. Es wird hauptsächlich durch die Photolyse von Ozon gebildet. Dabei entsteht ein angeregtes Sauerstoffatom (O^1D). Dieses reagiert mit Wasser (H_2O) und bildet zwei Hydroxyl-Radikale. Die Besonderheit dieses Radikals ist, nicht mit den Hauptbestandteilen der Atmosphäre (N_2 , O_2 , CO_2 oder H_2O) zu reagieren. Es steht somit Reaktionen mit Spurenstoffen zur Verfügung, wie zum Beispiel organischen Verbindungen wie Kohlenstoffmonoxid CO oder den VOCs (Jacob (1999)). Weitere wichtige Radikale in der Troposphäre sind die Peroxyl-Radikale HO_2 und RO_2 (R steht für den Alkylrest). HO_x ist die Zusammenfassung des Hydroxyl- und der Peroxyl-Radikale



Reagiert OH mit CO, so entsteht Hydroperoxyl-Radikal HO₂. Dieses reagiert mit Stickstoffmonoxid NO unter der Bildung von Stickstoffdioxid NO₂



Ein alternativer Reaktionspfad für HO₂ ist die Reaktion mit sich selbst

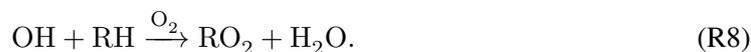


Nach Reaktion R5 folgt der Sauerstoff-Ozon-Zyklus (siehe oben), der durch die Reaktionen R1 bis R3 beschrieben wird. Die Reaktion von NO₂ mit OH entzieht dem System das OH,



wodurch der Radikal-Zyklus (Reaktionen R1 bis R6) unterbrochen wird (Seinfeld und Pandis (2006)).

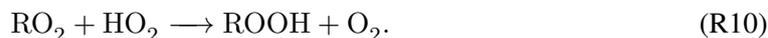
Ähnliche Radikal-Zyklen entstehen, wenn OH mit VOCs reagiert. Als Beispiel wird der Zyklus anhand von Alkanen (RH) vorgestellt (Riemer (1997)). R symbolisiert jeweils den Alkylrest. Bei der Reaktion von OH mit RH entsteht ein organisches Peroxyl-Radikal RO₂



RO₂ reagiert mit NO und bildet NO₂, HO₂ und eine Kohlenstoffverbindung R'CHO



Es folgt die Reaktion von Hydroperoxyl-Radikal HO₂ mit NO (Reaktion R5, siehe oben). Analog zum oben vorgestellten Radikal-Zyklus folgt auch hier der Sauerstoff-Ozon-Zyklus (Reaktionen R1 bis R3). Der Alkan-Radikal-Zyklus (Reaktionen R1 bis R3, R5, R8 und R10) bricht mit der Reaktion von RO₂ mit HO₂ ab



Dieser Radikal-Zyklus tritt in ähnlicher Weise auch für andere VOCs auf. Die wichtigsten VOCs in den unteren Troposphärenschichten stammen aus biogenen und anthropogenen Quellen. Es handelt sich hier hauptsächlich um Alkene, Aromaten und sauerstoffhaltige organische Verbindungen.

Die Reaktionen R6, R7 und R10 bauen HO_x ab. Sie dienen also als Abbruchreaktionen für die oben vorgestellten Reaktionszyklen. Bevor ein Reaktionszyklus abbricht, können NO und NO₂ mehrere Male ineinander umgewandelt werden. Dadurch wird jedesmal ein Ozonatom produziert.

Folglich wird Ozon angereichert. Diese Anreicherung wird durch Reaktion R5 initialisiert. Da die Bildung von NO_2 durch diese Reaktion kein Ozon verbraucht (im Gegensatz zu Reaktion R3), kann die Produktionsrate von Ozon gleich der Reaktionsrate von R5 gesetzt werden (Seinfeld und Pandis (2006))

$$P_{\text{O}_3} = k_5[\text{HO}_2][\text{NO}]. \quad (2.11)$$

Eine Kopplung der NO_x - mit der HO_x -Chemie ist durch die Reaktionen R5 und R7 gegeben. Diese Kopplung ist nichtlinear.

Um die Prozesse der Ozonchemie in der Troposphäre in Bezug auf die Stickoxide zu beschreiben, unterscheidet man zwischen dem high- NO_x und dem low- NO_x -Bereich (Seinfeld und Pandis (2006), Riemer (1997)).

Im low- NO_x -Bereich ist das Stickoxidangebot gering. Die Reaktionen R9 und R10 stellen die bedeutenden Senken für HO_x dar. Die Konzentration von OH steigt mit wachsendem NO_x (siehe Reaktion R5). Daher steigt auch die Ozonproduktion für wachsendes NO_x . Im low- NO_x -Bereich ist die Ozonproduktion nahezu unabhängig von den Kohlenwasserstoffen, da der limitierende Faktor die NO_x -Konzentration ist.

Im high- NO_x -Bereich herrscht ein großes Stickoxidangebot. Die wichtigste Senke für HO_x ist hier Reaktion R7. Steigt die NO_x -Konzentration, so fällt die Konzentration von OH und damit auch die Ozonproduktion. Für steigende Kohlenwasserstoffkonzentrationen verhält es sich umgekehrt, da durch Reaktion R8 mehr RO_2 gebildet werden kann, wodurch auch mehr Ozon gebildet wird. Im high- NO_x -Bereich steigt die Ozonproduktion mit sinkendem NO_x und steigenden Kohlenwasserstoffkonzentrationen.

Ozon-Isopleth-Diagramme zeigen die Ozonproduktion in Abhängigkeit des VOCs zu NO_x -Verhältnisses. Sie geben die vorgestellte Ozonchemie grafisch wieder. Auf der x -Achse ist die VOCs- und auf der y -Achse die NO_x -Anfangskonzentration aufgetragen. Das Diagramm zeigt Linien konstanter Ozon-Konzentrationen. Die Ozonkonzentration hat an der Linie, die dem Ursprung am nächsten ist, den geringsten Wert und steigt mit der Vergrößerung des Abstands zum Ursprung. Abbildung 2.1 zeigt ein solches Diagramm.

Der linke obere Bereich stellt den high- NO_x -Bereich dar, wie er typischerweise in städtischen Gebieten vorherrscht. Will man die Ozonkonzentration verringern, so hat man hier die Möglichkeiten zum einen die Stickstoff-Konzentration zu erhöhen oder zum anderen die VOCs-Konzentrationen zu erniedrigen.

Der rechte untere Bereich repräsentiert den low- NO_x -Bereich. Er steht für ländliche Gebiete. Ist man hier an einer Ozonreduktion interessiert, muss man die Stickstoff-Konzentrationen erniedrigen. Durch Veränderung der VOCs-Konzentrationen erreicht man keine Änderungen in der Ozonkonzentration (Vogel et al. (1999)).

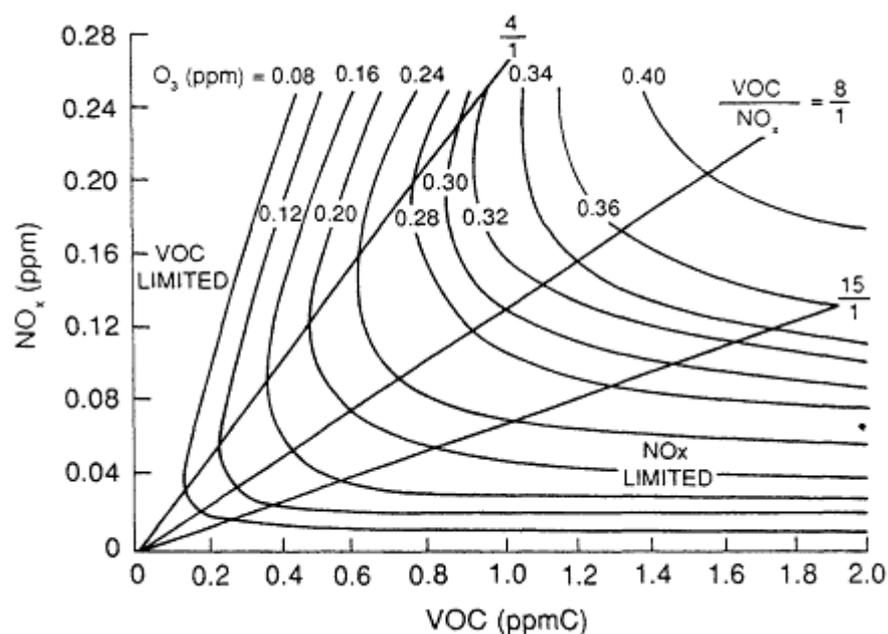


Abbildung 2.1: Ozon-Isopleth-Diagramm aus Dodge (1977). Der linke obere Bereich, als „VOC LIMITED“ gekennzeichnet, entspricht dem high- NO_x -Bereich im Text. Der „ NO_x LIMITED“-Bereich rechts unten repräsentiert den im Text als low- NO_x -Bereich bezeichnete.

Die Ozonkonzentration hängt zusätzlich von den Halogenen und ihren Verbindungen ab. Wie im nächsten Kapitel dargelegt wird, erwartet man eine Abnahme der Ozonkonzentration durch die zusätzliche Behandlung der Halogenchemie.

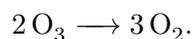
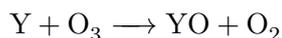
3. Halogen-Mechanismus

In diesem Kapitel werden die Reaktionen mit Halogenmolekülen vorgestellt, die in der Troposphäre von Bedeutung und in dem Halogen-Mechanismus enthalten sind. Dieser wird später an das Chemiemodell in COSMO-ART gekoppelt (Kapitel 5). Zuvor wird er in einer Sensitivitätsstudie in einem Boxmodell (Kapitel 4) genauer untersucht. Der neue Halogenmechanismus ist in unterschiedliche Fälle aufgeteilt.

3.1 Einfacher Halogen-Mechanismus

Die grundlegenden Halogen-Reaktionen, die in der Troposphäre vorkommen, werden nun beschrieben. Diese werden in den nächsten Unterkapiteln um weitere Reaktionen erweitert. In den folgenden Reaktionen steht X jeweils stellvertretend für Chlor (Cl), Brom (Br) oder Iod (I). Treten mehrere Halogenelemente in einer Reaktionsgleichung auf, wird für die zusätzliche Halogenspezies Y verwendet. Die Reaktionsnummern, angegeben in Klammern am jeweiligen Ende der Zeile, beziehen sich auf die Nummerierung der Reaktionen, wie sie in den Tabellen 3.1, 3.2 und 3.3 aufgelistet sind. Der Buchstabe in der Nummerierung der Reaktionen bezieht sich auf die Abkürzung des jeweils betrachteten Falls des Halogen-Mechanismus.

Es gibt zwei Haupt-Reaktionszyklen mit Halogenen, die Ozon zerstören (Hönninger (2002)). Der erste findet unter Anwesenheit zweier Halogenstoffe statt:



Halogenatome X reagieren mit Ozon zu Halogenoxiden XO. Die Halogenatome haben dabei eine sehr kurze Lebensdauer.

Reaktion S2 bestimmt, wieviel Ozon abgebaut werden kann. Bei dieser Reaktion, bei der die Halogenmonoxide XO mit sich selbst oder anderen Halogenmonoxiden reagieren, entstehen wieder Halogenatome X und Y, Interhalogenmoleküle XY und Halogendioxide OXO. Ist in diesem Reaktionszyklus X und Y die gleiche Halogenspezies, so kann Reaktion S2 eine weitere Form von Halogendioxid bilden

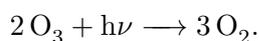
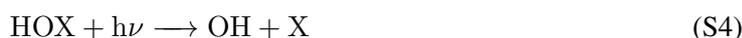
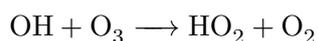
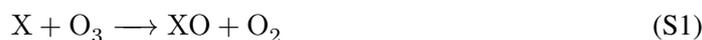


Diese Interhalogenmoleküle und Halogendioxide werden durch Photolyse schnell gespalten (siehe Platt und Hönninger (2002))



Wird in Reaktion S2 OXO gebildet und dieses dann durch Reaktion S6 photolysiert, spricht man von einem Null-Zyklus, denn dieser Reaktionspfad trägt nicht zum Ozonabbau bei (Platt und Hönninger (2002)).

Der zweite Reaktionszyklus, der zur Ozonzerstörung beiträgt, enthält HO_x -Radikale



Netto wird hier Ozon unter Anwesenheit von Sonnenlicht abgebaut. Die Reaktion S3 bestimmt, wieviel Ozon abgebaut werden kann. Demnach hängt dieser Reaktionszyklus linear von der XO-Konzentration ab. Der erste Reaktionszyklus, bei dem die Reaktion S2 den Ozonabbau bestimmt, hängt hingegen quadratisch von der XO-Konzentration ab. Dies bedeutet, dass bei hohen XO-Konzentrationen der erste Reaktionszyklus dominiert (zum Beispiel in den Polarregionen), während bei niedrigeren XO-Konzentrationen der zweite Zyklus mehr Einfluss hat (zum Beispiel in der freien Troposphäre oder an Küstenregionen der mittleren Breiten).

Die Ozonkonzentration wird nicht nur direkt durch diese beiden Reaktionszyklen verringert, sondern auch indirekt. Für das Verständnis ist die Kenntnis der Ozonchemie in der Troposphäre not-

wendig (siehe Kapitel 2.2). Der zweite Reaktionszyklus wandelt HO_2 zu OH um (Reaktion S3 und S4). Es steht nicht mehr für die Oxidation von NO zu NO_2 (Reaktion R5, Kapitel 2.2) zur Verfügung, somit wird der Reaktionszyklus zur Bildung von Ozon unterbrochen (von Glasow et al. (2004)).

Die Halogenmonoxide, die in Reaktion S1 gebildet werden, werden durch Photolyse und durch die Reaktion mit NO zerstört



Halogenatome reagieren mit Kohlenwasserstoffen zu Halogenwasserstoffen



R steht hierbei für den organischen Rest der Moleküls (RH ist zum Beispiel Methan, CH_4). Diese Reaktionen treten nur für Brom und Chlor auf, Iod reagiert nicht mit Kohlenwasserstoffen. Halogenwasserstoffe werden auch durch die Reaktion von Halogenatomen mit Formaldehyd HCHO oder Hydroperoxyl-Radikal HO_2 gebildet



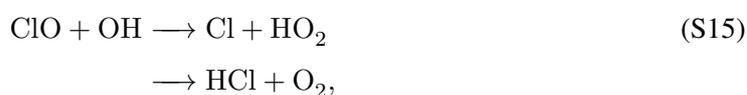
Eine Senke für die Halogenwasserstoffe HX stellt die Reaktion mit OH dar



Für Chlor kommen noch weitere Reaktionen in Betracht (Sander et al. (2005), Hönninger (2002)), so wird HOCl , das in Reaktion S3 gebildet wird, nicht nur durch Photolyse (Reaktion S4) zerstört, sondern auch durch die Reaktion mit OH



Weitere Quellen für HCl sind die Reaktionen



wobei bei Reaktion S15 alternativ auch atomares Chlor entstehen kann.

Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die bisher besprochenen Reaktionen mit den zugehörigen Reaktionsgeschwindigkeiten. Im einfachsten Fall sind die Reaktionsgeschwindigkeit als Konstanten direkt angegeben. Meistens hängen sie jedoch von verschiedenen Parametern (zum Beispiel der Temperatur oder der Konzentration des Stoßparameters M) ab. Dann werden sie durch Gleichungen berechnet, die in Kapitel 2 vorgestellt wurden.

Photolysereaktionen sind in Tabelle 3.1 durch

$$f_j(\text{Zahl}) \quad (3.1)$$

gekennzeichnet. Im Anhang A wird genauer erklärt, wo diese herkommen und wie sie berechnet werden.

Wird eine Reaktionsgeschwindigkeit nach der Arrhenius-Funktion (Gleichung 2.4) berechnet, so ist dies in Tabelle 3.1 in der Form

$$f_2 \left(A, -\frac{E_A}{R} \right) \quad (3.2)$$

angegeben.

Reaktionsgeschwindigkeiten, die nach der Troe-Funktion (Gleichung 2.8) bestimmt werden, sind in Tabelle 3.1 durch

$$f_3 (k_0^{300}, n, k_\infty^{300}, m, F_c) \quad (3.3)$$

angegeben.

Tabelle 3.1: Einfache Halogenchemie

Nr.	Reaktion	Reaktionsgeschwindigkeit k Photolysefrequenz j in s^{-1}	Referenz
(S1.1)	$Cl + O_3 \longrightarrow ClO + O_2$	$f_2(2.3E - 11, -200.)$	Sander et al. (2006)
(S1.2)	$Br + O_3 \longrightarrow BrO + O_2$	$f_2(1.6E - 11, -780.)$	Sander et al. (2010)
(S1.3)	$I + O_3 \longrightarrow IO + O_2$	$f_2(2.3E - 11, -870.)$	Sander et al. (2006)
(S2.1)	$ClO + ClO \longrightarrow Cl_2 + O_2$	$f_2(1.0E - 12, -1590.)$	Sander et al. (2006)
(S2.2)	$ClO + ClO \longrightarrow Cl_2O_2$	$f_3(1.6e - 32, 4.5e0, 3.0e - 12, 2.0e0, 0.6e0)$	Sander et al. (2010)
(S2.3)	$ClO + ClO \longrightarrow 2Cl + O_2$	$f_2(3.0E - 11, -2450.)$	Sander et al. (2006)
(S2.4)	$ClO + ClO \longrightarrow Cl + OClO$	$f_2(3.5E - 13, -1370.)$	Sander et al. (2006)
(S2.5)	$BrO + ClO \longrightarrow Br + Cl + O_2$	$f_2(2.3E - 12, 260.)$	Sander et al. (2010)
(S2.6)	$BrO + ClO \longrightarrow BrCl + O_2$	$f_2(4.1E - 13, 290.)$	Sander et al. (2010)
(S2.7)	$BrO + ClO \longrightarrow OClO + Br$	$f_2(9.5E - 13, 550.)$	Sander et al. (2010)
(S2.8)	$IO + ClO \longrightarrow I + OClO$	$f_2(0.55 \cdot 4.7E - 12, 280.)$	Atkinson et al. (2000)
(S2.9)	$IO + ClO \longrightarrow I + Cl + O_2$	$f_2(0.25 \cdot 4.7E - 12, 280.)$	Atkinson et al. (2000)
(S2.10)	$IO + ClO \longrightarrow ICl + O_2$	$f_2(0.20 \cdot 4.7E - 12, 280.)$	Atkinson et al. (2000)
(S2.11)	$BrO + BrO \longrightarrow 2Br + O_2$	$f_2(2.4E - 12, 40.)$	Sander et al. (2006)
(S2.12)	$BrO + BrO \longrightarrow Br_2 + O_2$	$f_2(2.8E - 14, 860.)$	Sander et al. (2006)
(S2.13)	$BrO + IO \longrightarrow I + Br + O_2$	$f_2(0.15 \cdot 1.5E - 11, 510.)$	Atkinson et al. (2000)
(S2.14)	$BrO + IO \longrightarrow OIO + Br$	$f_2(0.7 \cdot 1.5E - 11, 510.)$	Atkinson et al. (2000)
(S2.15)	$BrO + IO \longrightarrow IBr + O_2$	$f_2(0.05 \cdot 1.5E - 11, 510.)$	Atkinson et al. (2000)
(S2.16)	$IO + IO \longrightarrow 2I + O_2$	$f_2(0.11 \cdot 5.0E - 11, 180.)$	Atkinson et al. (2000)
(S2.17)	$IO + IO \longrightarrow I_2 + O_2$	$f_2(0.05 \cdot 5.0E - 11, 180.)$	Atkinson et al. (2000)
(S2.18)	$IO + IO \longrightarrow OIO + I$	$f_2(0.38 \cdot 5.0E - 11, 180.)$	Atkinson et al. (2000)
(S2.19)	$IO + IO \longrightarrow I_2O_2$	$f_2(0.46 \cdot 5.0E - 11, 180.)$	Atkinson et al. (2000)
(S3.1)	$ClO + HO_2 \longrightarrow HOCl + O_2$	$f_2(2.7E - 12, 220.)$	Sander et al. (2006)
(S3.2)	$ClO + MO_2 \longrightarrow HO_2 + Cl + HCHO$	$f_2(3.3E - 12, 115.)$	Sander et al. (2006)
(S3.3)	$BrO + HO_2 \longrightarrow HOBr + O_2$	$f_2(4.5E - 12, 460.)$	Sander et al. (2006)
(S3.4)	$BrO + MO_2 \longrightarrow 0.72HOBr + 0.28Br + 0.28HO_2 + HCHO$	5.7E-12	Aranda et al. (1997)
(S3.5)	$IO + HO_2 \longrightarrow HOI + O_2$	$f_2(9.0E - 12, 680.)$	Atkinson et al. (2000)
(S4.1)	$HOCl + h\nu \longrightarrow OH + Cl$	$f_j(22)$	von Glasow (2011)
(S4.2)	$HOBr + h\nu \longrightarrow OH + Br$	$f_j(23)$	von Glasow (2011)

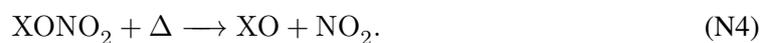
Nr.	Reaktion	Reaktionsgeschwindigkeit k Photolysefrequenz f_j in s^{-1}	Referenz
(S4.3)	$\text{HOI} + h\nu \longrightarrow \text{OH} + \text{I}$	f_j (24)	von Glasow (2011)
(S5.1)	$\text{Cl}_2 + h\nu \longrightarrow 2\text{Cl}$	f_j (25)	von Glasow (2011)
(S5.2)	$\text{BrCl} + h\nu \longrightarrow \text{Br} + \text{Cl}$	f_j (26)	von Glasow (2011)
(S5.3)	$\text{Br}_2 + h\nu \longrightarrow 2\text{Br}$	f_j (27)	von Glasow (2011)
(S5.4)	$\text{I}_2 + h\nu \longrightarrow 2\text{I}$	f_j (28)	von Glasow (2011)
(S5.5)	$\text{ICl} + h\nu \longrightarrow \text{I} + \text{Cl}$	f_j (29)	von Glasow (2011)
(S5.6)	$\text{IBr} + h\nu \longrightarrow \text{I} + \text{Br}$	f_j (30)	von Glasow (2011)
(S6.1)	$\text{OClO} + h\nu \longrightarrow \text{ClO} + \text{O}^3\text{P}$	f_j (31)	von Glasow (2011)
(S6.2)	$\text{OIO} + h\nu \longrightarrow \text{ClO} + \text{O}^3\text{P}$	f_j (32)	Stutz et al. (1999)
(S7.1)	$\text{BrO} + h\nu \longrightarrow \text{Br} + \text{O}^3\text{P}$	f_j (33)	von Glasow (2011)
(S7.2)	$\text{IO} + h\nu \longrightarrow \text{I} + \text{O}^3\text{P}$	f_j (34)	von Glasow (2011)
(S8.1)	$\text{ClO} + \text{NO} \longrightarrow \text{Cl} + \text{NO}_2$	f_2 (6.4E - 12, 290.)	Sander et al. (2006)
(S8.2)	$\text{BrO} + \text{NO} \longrightarrow \text{Br} + \text{NO}_2$	f_2 (8.8E - 12, 260.)	Sander et al. (2006)
(S8.3)	$\text{IO} + \text{NO} \longrightarrow \text{I} + \text{NO}_2$	f_2 (9.1E - 12, 240.)	Sander et al. (2006)
(S9.1)	$\text{Cl} + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{HCl} + \text{MO}_2$	f_2 (7.3E - 12, -1280.)	Sander et al. (2006)
(S9.2)	$\text{Cl} + \text{OPI} \longrightarrow \text{MO}_2 + \text{HCl}$	5.7E-11	Sander et al. (2006)
(S9.3)	$\text{Br} + \text{OPI} \longrightarrow \text{MO}_2 + \text{HBr}$	f_2 (2.66E - 12, -1610.)	Mallard et al. (1993)
(S10.1)	$\text{Cl} + \text{HCHO} \longrightarrow \text{HCl} + \text{CO} + \text{HO}_2$	f_2 (8.1E - 11, -30.)	Sander et al. (2006)
(S10.2)	$\text{Br} + \text{HCHO} \longrightarrow \text{HBr} + \text{CO} + \text{HO}_2$	f_2 (1.7E - 11, -800.)	Sander et al. (2010)
(S11.1)	$\text{Cl} + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{HCl} + \text{O}_2$	f_2 (1.4E - 11, 269.)	Sander et al. (2010)
(S11.2)	$\text{Cl} + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{ClO} + \text{OH}$	f_2 (3.6E - 11, -375.)	Sander et al. (2010)
(S11.3)	$\text{Br} + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{HBr} + \text{O}_2$	f_2 (4.8E - 12, -310.)	Sander et al. (2006)
(S11.4)	$\text{I} + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{HI} + \text{O}_2$	f_2 (1.5E - 11, -1090.)	Sander et al. (2006)
(S12.1)	$\text{HCl} + \text{OH} \longrightarrow \text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$	f_2 (1.8E - 12, -250.)	Sander et al. (2010)
(S12.2)	$\text{HBr} + \text{OH} \longrightarrow \text{Br} + \text{H}_2\text{O}$	f_2 (5.5E - 12, 200.)	Sander et al. (2006)
(S12.3)	$\text{HI} + \text{OH} \longrightarrow \text{I} + \text{H}_2\text{O}$	3.0E-11	Sander et al. (2006)
(S13)	$\text{HOCl} + \text{OH} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{ClO}$	f_2 (3.0E - 12, -500.)	Sander et al. (2006)
(S14)	$\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{HCl} + \text{HO}_2$	f_2 (1.1E - 11, -980.)	Sander et al. (2006)
(S15.1)	$\text{ClO} + \text{OH} \longrightarrow \text{Cl} + \text{HO}_2$	f_2 (7.4E - 12, 270.)	Sander et al. (2006)
(S15.2)	$\text{ClO} + \text{OH} \longrightarrow \text{HCl} + \text{O}_2$	f_2 (6.0E - 13, 230.)	Sander et al. (2006)
(S16.1)	$\text{Cl}_2\text{O}_2 + h\nu \longrightarrow 2\text{Cl} + \text{O}_2$	f_j (35)	von Glasow (2011)
(S16.2)	$\text{I}_2\text{O}_2 + h\nu \longrightarrow 2\text{I} + \text{O}_2$	f_j (36)	von Glasow (2011)

3.2 Halogen-Stickstoff-Mechanismus

In einer belasteten Atmosphäre müssen neben dem Mechanismus, der in Kapitel 3.1 vorgestellt wurde, weitere Reaktionen betrachtet werden. Halogenmonoxide bilden mit Stickstoffdioxid NO_2 Halogennitrate XONO_2



Dieses Halogennitrat wird photolytisch (Reaktion N2), thermisch (Reaktion N4) oder durch die Reaktion mit Halogenatomen (Reaktion N3) zersetzt



Damit entsteht mit NO_3 ein wichtiges Radikal der Nachtchemie. Bromnitrat ist stabil gegenüber thermischen Zerfall (Platt und Hönninger (2002)). Über die Reaktion N3 für Iod gibt es wenige Daten (siehe Barnes et al. (1991), Chambers et al. (1992), Pechtl et al. (2006) und Kaltsoyannis und Plane (2008)), weshalb sie in den Mechanismus nicht aufgenommen wurde.

Tabelle 3.2 gibt eine Übersicht über die $\text{NO}_2 + \text{X}$ -Reaktionen.

Tabelle 3.2: NO₂-Halogenchemie

Nr.	Reaktion	Reaktionsgeschw. k Photolysefrequenz j in s ⁻¹	Referenz
(N1.1)	ClO + NO ₂ → ClONO ₂	$f_3(1.8e - 31, 3.4e0, 1.5e - 11, 1.9e0, 0.6e0)$	Sander et al. (2006)
(N1.2)	BrO + NO ₂ → BrONO ₂	$f_3(5.2e - 31, 3.2e0, 6.9e - 12, 2.9e0, 0.6e0)$	Sander et al. (2006)
(N1.3)	IO + NO ₂ → IONO ₂	$f_3(6.5e - 31, 3.5e0, 7.6e - 12, 1.5e0, 0.6e0)$	Sander et al. (2006)
(N2.1)	ClONO ₂ + hν → Cl + NO ₃	$f_j(34)$	von Glasow (2011)
(N2.2)	BrONO ₂ + hν → Br + NO ₃	$f_j(35)$	von Glasow (2011)
(N2.3)	IONO ₂ + hν → I + NO ₃	$f_j(36)$	von Glasow (2011)
(N3.1)	ClONO ₂ + Cl → Cl ₂ + NO ₃	$f_2(6.5E - 12, 135.)$	Sander et al. (2006)
(N3.2)	BrONO ₂ + Br → Br ₂ + NO ₃	4.9E-11	Orlando und Tyndall (1996)
(N4.1)	ClONO ₂ + Δ → ClO + NO ₂	$f_2(6.918E - 7, -10909.) \cdot M$	Anderson und Fahey (1990)
(N4.2)	IONO ₂ + Δ → IO + NO ₂	$f_2(1.14E15, -12060.)$	Allan und Plane (2002)

Tabelle 3.3: Heterogene Halogenchemie

Nr.	Reaktion	Reaktionsgeschw. k Photolysefrequenz j in s ⁻¹	Referenz
(C1.1)	ClONO ₂ + H ₂ O → HOCl + HNO ₃	$f_{net}(2.5d - 2, 97.5d0)$	Sander et al. (2006)
(C1.2)	BrONO ₂ + H ₂ O → HOBr + HNO ₃	$f_{net}(0.03d0, 142.d0)$	Sander et al. (2006)
(C1.3)	IONO ₂ + H ₂ O → HOI + HNO ₃	$f_{net}HET(0.1d0, 189.d0)$	Vogt et al. (1999)

3.3 Vollständiger Mechanismus

Neben den schon genannten Gasphasenreaktionen für den einfachen und den Stickstoff-Fall finden auch heterogene Reaktionen statt. Heterogen bedeutet in diesem Fall, dass gasförmige mit flüssigen oder festen Stoffen reagieren (siehe Kapitel 2). Für Halogenverbindungen tritt insbesondere die Hydrolyse auf. Dabei wird ein Molekül durch flüssiges Wasser gespalten. Im vollständigen Mechanismus betrifft dies das Halogennitrat $XONO_2$, das im Stickstoff-Fall durch Reaktion N1 gebildet wurde. Es entsteht HOX und flüssige Salpetersäure HNO_{3aq}



Reaktion C1 stellt also zusätzlich zu den Reaktionen N2, N3 und N4 eine Senke für Halogennitrat $XONO_2$ dar.

In Tabelle 3.3 sind die Reaktionsgeschwindigkeiten für die heterogenen Reaktionen in der Form

$$f_{het}(\gamma, M) \quad (3.4)$$

angegeben. Sie werden nach Gleichung 2.9 (siehe Kapitel 2.4) berechnet.

Die Reaktionsraten für Reaktion (C1.1) und (C1.3) werden in den genannten Quellen als unsicher eingestuft. Für (C1.2) liegt γ laut Sander et al. (2006) zwischen 0.024 und 0.039. Im Mechanismus wird ein konstanter Wert von $\gamma = 0.03$ angenommen.

3.4 Zusammenfassung

Im vollständigen Mechanismus treten 25 Halogenmolekülarten auf (siehe Tabelle 3.4). Jede dieser Stoffarten ist gasförmig. Der gesamte Mechanismus besteht aus 74 Reaktionen, 61 im einfachen Fall, 10 zusätzlich für den Stickstoff-Fall und drei weitere für den kompletten Mechanismus (siehe Tabellen 3.1, 3.2 und 3.3). Im Folgenden werden die Besonderheiten der einzelnen Halogenverbindungen noch einmal zusammengestellt.

Tabelle 3.4: Betrachtete Halogenmolekülart

Name	Abkürzung	vorhandene Moleküle
Halogenatome	X	Cl, Br, I
Halogenmonoxide	XO	ClO, BrO, IO
Interhalogenmoleküle	XY	Cl ₂ , Br ₂ , I ₂ , BrCl, IBr, ICl
Halogendioxide	OXO	OCIO, OIO
Halogendioxide	X ₂ O ₂	Cl ₂ O ₂ , I ₂ O ₂
halogenige Säure	HOX	HOCl, HOBr, HOI
Halogennitrate	XONO ₂	ClONO ₂ , BrONO ₂ , IONO ₂
Halogenwasserstoffe	HX	HCl, HBr, HI

3.4.1 Chlorverbindungen

Eine Besonderheit für die Reaktionen mit Chlormolekülen ist, dass Chlormonoxid zusätzlich zu den schon genannten Reaktionen auch mit dem Methylperoxyl Radikal CH_3OO (kurz: MO_2) reagiert



Außerdem findet die Photolyse von ClO (Reaktion S7) nicht statt. Bei der Reaktion von Chloratomen mit Kohlenwasserstoffen (Reaktion S9) sind Methan CH_4 und Methylhydroperoxid CH_3OOH (kurz: OP1) nicht relevant. Reaktion S11 hat für Chloratome außer der Bildung von HCl noch eine weitere Möglichkeit für die Produktbildung

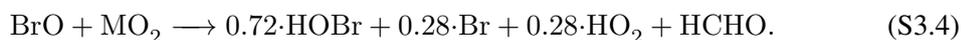


Hierbei wird Chlormonoxid gebildet. Eine weitere Besonderheit sind die Reaktionen S13, S14 und S15, da diese ausschließlich für Chlor stattfinden.

Abbildung 3.1 zeigt alle Reaktionen, die im Mechanismus für Chlor enthalten sind. Die schwarzen Pfeile geben den einfachen Halogen-Mechanismus für Chlor wieder, die blauen stellen den NO_x -Fall dar und mit den grünen Pfeilen werden die heterogenen Reaktionen bezeichnet.

3.4.2 Bromverbindungen

In der Reaktion S2, bei der Halogenmonoxide miteinander reagieren, wird kein Bromdioxid OBrO gebildet. Dieser Reaktionspfad ist nach Rowley et al. (2001) unwichtig. Auch Br_2O_2 wird hier nicht gebildet. Demnach finden auch keine Photolysen für diese zwei Stoffe statt (Reaktion S6 und S16). Wie Chlormonoxid (siehe oben) reagiert auch Brommonoxid mit MO_2



Die Produkte sind eine Zusammenfassung der möglichen Produktbildungen für diese Reaktion (siehe Aranda et al. (1997)). Als mögliche Kohlenstoffreaktionspartner in Reaktion S9 tritt für Brom nur das Methylhydroperoxid OP1 auf. Wie in Kapitel 3.2 schon erwähnt, ist Bromnitrat stabil gegenüber thermischem Zerfall (Platt und Hönninger (2002)). Somit findet Reaktion N4 für Bromnitrat ebenfalls nicht statt.

Abbildung 3.2 zeigt die Reaktionen, die im Halogenmechanismus Bromverbindungen enthalten sind. Die Bedeutung der Pfeile sind entsprechend der Abbildung 3.1.

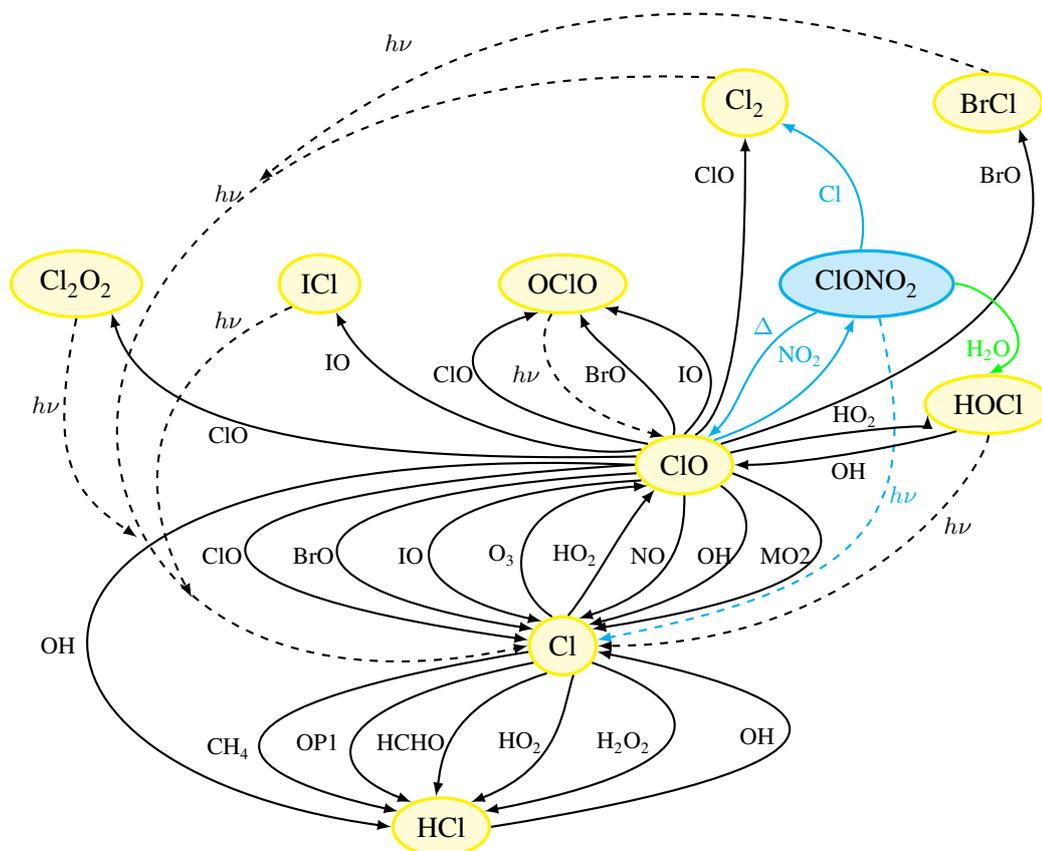


Abbildung 3.1: Halogenmechanismus für Chlor. Schwarze Pfeile: Reaktionen aus dem einfachen Mechanismus, blaue Pfeile: zusätzliche Reaktionen aus dem Stickstoff-Mechanismus, grüne Pfeile: heterogene Reaktionen; gestrichelte Pfeile: Photolysereaktionen.

3.4.3 Iodverbindungen

Iod bildet eine Ausnahme für Reaktion S6 (Photolyse von OIO). Möglicherweise zerfällt OIO zu I + O₂ (Ingham et al. (2000), Ashworth et al. (2002), Joseph et al. (2005)). Die Messungen zum Nachweis, zu welchen Stoffen OIO bei der Photolyse zerfällt (Tucceri et al. (2006)), sind problembehaftet. Trotz der Unsicherheit wird Reaktion S6 für Iod mit in den Mechanismus aufgenommen. Reaktionen S9 und S10 finden beide nicht mit Iodatomen statt. Iod reagiert also nicht mit Kohlenwasserstoffen und auch nicht mit Formaldehyd. Beide Reaktionen sind Quellen für Halogenwasserstoffe. Für Iod bleibt als einzige Quelle für HI Reaktion S11



übrig. Im Vergleich dazu gibt es sechs Reaktionen die HCl und drei Reaktionen die HBr bilden. Wie in Kapitel 3.2 erwähnt, gibt es für die Reaktion von Iodnitrat mit einem Iodatome (Reaktion N3) zu wenige Informationen, um sie in den Mechanismus mit aufzunehmen.

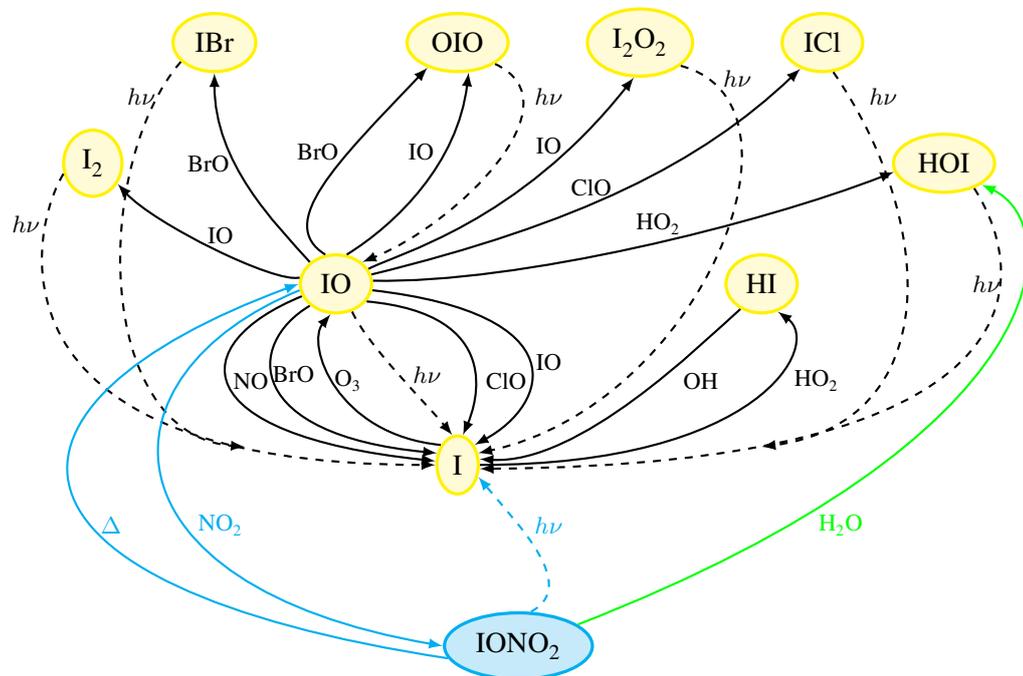


Abbildung 3.3: Halogenmechanismus für Iod

4. Boxmodellsimulationen

Die Auswirkungen des im vorigen Kapitel vorgestellten Halogen-Mechanismus sollen durch Boxmodellläufe genauer untersucht werden. Dazu wird er zunächst an einen bestehenden Chemie-Mechanismus mit Hilfe des Programms KPP gekoppelt. Eine Sensitivitätsstudie über die Abhängigkeit von Ozon auf die Halogenchemie wird durchgeführt. Da der Halogen-Mechanismus in unterschiedliche Komplexitätsstufen aufgeteilt ist, wird durch eine Sensitivitätsstudie die Bedeutung der einzelnen Fälle untersucht. Zudem werden die Auswirkungen der verschiedenen Halogenarten auf die Photooxidantienbildung im folgenden quantifiziert.

4.1 Der Chemielöser KPP

Der Halogen-Mechanismus wird an ein bestehendes Chemiemodell, das die Ozonchemie in der Troposphäre beschreibt, gekoppelt. Durch Boxmodellsimulationen dieser Reaktionen werden die Auswirkungen der Halogene und ihrer Verbindungen auf die Ozonkonzentration untersucht. Ein Box-Modell beschreibt, wie der Name schon sagt, kein größeres räumliches Gebiet, sondern lediglich eine „Box“, ein minimales Volumen, in welchem die chemischen Stoffe in bestimmten Mengen enthalten sind und gemäß dem Mechanismus miteinander reagieren können. Die Realisierung wird mit dem Programm Kinetic PreProcessor (kurz: KPP, Damian et al. (2002)) umgesetzt. KPP unterliegt der GNU General Public Licence und kann von der Website <http://people.cs.vt.edu/~asandu/Software/Kpp/> frei bezogen werden. Die für diese Arbeit verwendete Version stammt vom Dezember 2006 und hat die Versionsnummer 2.2.1. Bevor auf die Boxmodellläufe und Sensitivitätsstudien eingegangen wird, wird die Funktionsweise von KPP nach der Beschreibung durch Sandu und Sander (2006) und dessen Anhang, der Benutzeranleitung von KPP, dargelegt.

Um ein Chemiemodell zu erstellen, benötigt KPP als Eingabedaten einen Chemie-Mechanismus, einen Integrator und eine Treiberdatei. KPP liefert diese Daten mit, es ist aber auch möglich, alle oder einzelne Teile selbst zu erstellen. Die Eingabedaten werden in einer Datei mit der Endung .kpp spezifiziert. Dort können weitere Angaben gemacht werden, zum Beispiel kann die geforderte Programmiersprache oder die Genauigkeit der Zahlenwerte angegeben werden. Zur Auswahl für die Sprache stehen Fortran77, Fortran90, C und Matlab.

Der Chemie-Mechanismus, den KPP als Eingabe fordert, besteht aus drei Dateien. Die Datei mit der Endung `.spc` (von „species“) listet alle im Mechanismus enthaltenen Stoffe auf. Die Datei mit der Endung `.eqn` (von „equations“) enthält sämtliche Reaktionsgleichungen und die zugehörigen Reaktionsgeschwindigkeiten. Soll zum Beispiel die Reaktion $A + B \rightarrow C + D$ mit der Reaktionsgeschwindigkeit rk zum Mechanismus hinzugefügt werden, dann wird sie in die Datei `.eqn` als neue Zeile in der Form $A + B = C + D : rk$; eingetragen. Die Stoffe A, B, C und D müssen in die Datei `.eqn` eingetragen werden. Für den Halogen-Mechanismus werden die Reaktionen aus den Tabellen 3.1, 3.2 und 3.3 in die Datei `.eqn` eingetragen. Die dritte Datei, `.def` (von „definitions“), enthält Start- und Randbedingungen. Zusätzlich können dort weitere Funktionen definiert werden, zum Beispiel um Emissionen zu berücksichtigen oder Funktionen zur Berechnung von Reaktionsgeschwindigkeiten hinzuzufügen.

Die Treiberdatei wird in KPP `driver` genannt. Sie ist das eigentliche Hauptprogramm. Zu ihren Aufgaben gehört das Einlesen der Dateien, der Aufruf der Integrationsroutine und die Bereitstellung der Ergebnisse. Die in dieser Arbeit für sämtliche Boxmodellläufe verwendete Treiberdatei wurde aus der von KPP mitgelieferten Datei `general.f90` erstellt. Sie heißt `general_neu.f90` und befindet sich im Anhang B.

Der Integrator ist für die zeitliche Integration zuständig, welche numerisch berechnet wird. KPP liefert eine große Auswahl an bekannten numerischen Integrationsroutinen (RungeKutta, Rosenbrock, VODE, ODESSA, SEULEX, ...), aber auch hier hat man die Möglichkeit, einen eigenen Integrator zu verwenden. Jede Integrationsroutine bietet eigene Möglichkeiten zum Verfeinern und Anpassen der Integration an die jeweilige Problemstellung und Zielsetzung (höhere Genauigkeit, schnellere Laufzeiten, ...). Die Schwierigkeit der numerischen Behandlung von atmosphärischer Chemie und deren Reaktionskinetik liegt in den sehr unterschiedlichen Lebenszeiten der beteiligten Stoffe. So beträgt zum Beispiel die Lebensdauer von Methan (CH_4) circa 12 Jahre, während Isopren eine Lebensdauer von einigen Stunden hat. Durch diese Komplexität ergibt sich ein steifes Differentialgleichungssystem, das von der Integrationsroutine gelöst werden muss. Sie verwendet dafür ein implizites Zeitschrittverfahren und löst ein System in der Form

$$\mathbb{P}\vec{x} = (\mathbb{E} - h\gamma\mathbb{J})\vec{x}. \quad (4.1)$$

Die Matrix $\mathbb{P} = \mathbb{E} - h\gamma\mathbb{J}$ nennt man Vorhersagematrix. \mathbb{E} ist die Einheitsmatrix, h der Zeitschritt und γ ein skalarer Faktor der von der gewählten Integrationsroutine abhängt. \vec{x} stellt das Inkrement dar und \mathbb{J} ist die Jacobi-Matrix des Systems. Worum es sich in diesem Fall bei der Jacobi-Matrix handelt wird im folgenden Absatz erklärt.

Die Jacobi-Matrix setzt sich aus den Konzentrationen der Stoffe und den Reaktionsraten zusammen. In KPP sind die Konzentrationen in dem Vektorfeld V gespeichert, die Reaktionsraten in RCT . Die Dimension des Vektorfeldes V ist die Anzahl der beteiligten Stoffe, $NVAR$, und die der Reaktionsraten RCT ist die Anzahl der Reaktionen, $NREACT$. Die gesamte Jacobi-Matrix hat die Dimension $(NVAR \times NVAR)$. Das Element $\mathbb{J}(a, b)$ gibt an, wie die Konzentration des Stoffes mit

der Nummer a von der des Stoffes mit der Nummer b abhängt. Um in möglichst geringer Rechenzeit die Integration durchzuführen, ist es von Vorteil, wenn diese Jacobi-Matrix viele Nullen enthält. Man spricht dann von einer schwachbesetzten Matrix. Um dies zu erreichen, ordnet KPP die Stoffe selbstständig in eine bestimmte Reihenfolge und wendet verschiedene, von der gewählten Integrationsroutine abhängige, Operatoren an.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass KPP chemische Reaktionsgleichungen in Fortran95 Code transformiert. Dieser Code wird außer für die Boxmodellläufe (siehe die folgenden Unterkapitel) auch später benutzt, um die Halogenchemie in das 3-D Modell zu implementieren (siehe Kapitel 4).

4.2 Einfluss der berücksichtigten Reaktionen und Szenarien

Der Halogen-Mechanismus soll zunächst an das Chemiemodell gekoppelt werden, welches zur Zeit in COSMO-ART integriert ist. Es handelt sich hierbei um RADMKA („Regional Acid Deposition Model Version Karlsruhe“, siehe Vogel et al. (2009)). Dieser Mechanismus basiert auf RADM2 (Regional Acid Deposition Model, Stockwell et al. (1990)), erweitert vom Institut für Meteorologie und Klimaforschung des Karlsruher Instituts für Technologie um Reaktionen, die Isopren (Geiger et al. (2003)) und Monoterpene (Stockwell et al. (1997)) berücksichtigen. Die Boxmodellläufe werden, wie im Unterkapitel 4.1 schon erwähnt, mit Hilfe des Programms KPP realisiert.

Von Effekten wie Transport, Deposition und räumlichen und zeitlichen Änderungen der Emissionen wird in einem Boxmodell abgesehen. Änderungen in der Konzentration eines Stoffes werden somit nur durch chemische Reaktionen und die (zeitlich und räumlich konstanten) Emissionen bewirkt. Für die Integration wird die in KPP implementierte Routine Rosenbrock gewählt.

Als Startkonzentrationen für die Stoffe werden die des PLUME1-Falls aus Kuhn et al. (1998) gewählt. Dieser Fall wurde entwickelt, um eine mäßig verunreinigte Luft in der Grenzschicht zu beschreiben. Die verwendeten Emissionen stammen aus Vogel et al. (1999). Sie sind typisch für europäische Luftmassen. Der Integrationszeitraum erstreckt sich über fünf Tage, ein Zeitschritt beträgt dabei 60 Sekunden. Die Simulation beginnt um 12 Uhr mittags. Die Startkonzentrationen und Randbedingungen für die Boxmodellläufe sind in Tabelle 4.1 gelistet. Soweit nicht anders angegeben, werden diese Werte für alle Läufe verwendet. N ist die Teilchenanzahl und S die Aerosoloberflächendichte (siehe Kapitel 2.4). Diese zwei Größen werden zusammen mit der Temperatur T , dem Druck p und den Emissionen (Tabelle 4.2) während des Integrationszeitraums konstant gehalten.

Die Werte für die Startkonzentrationen der neu hinzugefügten Halogenstoffe werden aus unterschiedlichen Quellen bezogen. Sie stammen alle aus Messungen. Da diese sehr rar sind und die Konzentrationen oftmals am unteren Detektionslimit der Messgeräte liegen, gibt es fast aus-

Tabelle 4.1: Startkonzentrationen und Randbedingungen

Größe	Wert	Einheit
T	288.15	K
p	1013.25	hPa
N	$2.55 \cdot 10^{19}$	cm^{-3}
S	200	$\mu\text{m}^2 \text{cm}^{-3}$
O_3	50	ppb
NO	0.2	ppb
NO_2	0.5	ppb
HNO_3	0.1	ppb
CO	200	ppb
CH_4	1700	ppb
H_2O_2	2	ppb
HCHO	1	ppb
H_2	500	ppb
H_2O	$1 \cdot 10^7$	ppb
CO_2	$0.0345 \cdot 10^7$	ppb
O_2	$21 \cdot 10^7$	ppb
N_2	$78 \cdot 10^7$	ppb
BrO	$1.5 \cdot 10^{-3}$	ppb
ClO	$2.5 \cdot 10^{-3}$	ppb
IO	$0.6 \cdot 10^{-3}$	ppb

schließlich Werte für Gegenden, in denen hohe Konzentrationen dieser Halogenverbindungen vorkommen. Diese werden absichtlich benutzt, um eine erste Einschätzung auf die Auswirkungen auf die Ozonkonzentration zu bekommen, auch wenn sie kein reales Szenario in dieser Kombination darstellen.

Die Startkonzentration von BrO stammt aus Platt und Hönniger (2002), die für BrO in der freien Troposphäre einen Wert von 1 bis 2 ppt für alle Breitengrade angeben. Die für ClO stammt aus Stutz et al. (2002), die reaktives Chlor und Brom am großen Salzsee in Utah untersuchen. Darin wird eine ClO-Konzentration von unter 3 bis 4 ppt erwähnt. Die Startkonzentration von IO orientiert sich an einem Paper von Rowley et al. (2001), das für die untere Stratosphäre eine IO-Konzentration von 0.65 bis 0.8 ppt angibt.

Die Emissionen für die Boxmodellläufe sind in Tabelle 4.2 aufgeführt. Für BrO wird die Emission so gewählt, dass die BrO-Konzentration einen Wert von 2 ppt nicht überschreitet (siehe von Glasow und Crutzen (2003)). Für die Emission von ClO gilt, dass die Konzentrationen von HOCl und Cl_2 zusammen nicht höher als 10 ppt sein dürfen (siehe Keene et al. (2007)). Durch die Emission von IO soll ein Maximalwert der IO-Konzentration von 0.6 ppt nicht überschritten werden (siehe McFiggans et al. (2000)).

Es werden verschiedene Komplexitätsstufen des Halogen-Mechanismus betrachtet (siehe Kapitel Mechanismus). Der Boxmodelllauf der einfachen Halogen-Chemie wird im Folgenden mit S bezeichnet (S für simple), der Halogen-Stickstoff-Lauf mit N (N für NO_x) und der vollständige Mechanismus mit C (C für complete). Das Emissionsszenario für diese drei Fälle sieht jeweils keine Emissionen der Halogenstoffe vor. Der Boxmodelllauf E (E für emissions) erweitert den

Tabelle 4.2: Emissionen

Stoffname	Emissionen in ppb/sec
SO ₂	$8.63 \cdot 10^{-6}$
NO	$4.31 \cdot 10^{-5}$
CO	$9.41 \cdot 10^{-5}$
ALD	$6.03 \cdot 10^{-7}$
HCHO	$2.31 \cdot 10^{-6}$
HC3	$4.60 \cdot 10^{-5}$
HC5	$4.39 \cdot 10^{-6}$
HC8	$7.85 \cdot 10^{-6}$
ETH	$4.01 \cdot 10^{-6}$
OL2	$7.60 \cdot 10^{-6}$
OLT	$3.77 \cdot 10^{-6}$
OLI	$3.00 \cdot 10^{-6}$
TOL	$1.10 \cdot 10^{-5}$
KYL	$8.65 \cdot 10^{-6}$
KET	$7.36 \cdot 10^{-6}$
BrO	$3.92 \cdot 10^{-7}$
ClO	$3.92 \cdot 10^{-8}$
IO	$1.96 \cdot 10^{-9}$

vollständigen Fall C um die Emissionen der Halogenverbindungen. Außerdem gibt es Läufe mit den Bezeichnungen EwoBr, EwoCl und EwoI. Sie stehen jeweils für einen Lauf mit der Konfiguration des Laufes E, mit der Änderung, dass die jeweils angegebene Halogengruppe (Brom, Chlor und Iod) vom Mechanismus entfernt wird („wo“ steht für without). Das wird erreicht, indem keine Startkonzentration und keine Emission für das entsprechende Halogenmonoxid gesetzt wird. R bezeichnet den Referenzlauf und enthält keine Halogenchemie. Es handelt sich bei R also um den RADMKA-Mechanismus (siehe oben). Die Tabelle 4.3 gibt eine Übersicht über die Konfiguration der verschiedenen Läufe.

Tabelle 4.3: Übersicht der Boxmodellläufe; ein Häkchen (✓) bedeutet, dass die entsprechende Option mit dem in Tabelle 4.1 und 4.2 angegebenen Wert ausgewählt wurde

Bezeichnung	Komplexität			Startkonzentrationen			Emissionsszenario			Aerosoloberflächendichte
	S	N	C	BrO	ClO	IO	BrO	ClO	IO	<i>S</i>
R	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
S	✓	-	-	✓	✓	✓	-	-	-	-
N	✓	✓	-	✓	✓	✓	-	-	-	-
C	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	-	✓
CS	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	-	$600 \mu\text{m}^2 \text{cm}^{-3}$
E	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-
ES	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	-	$600 \mu\text{m}^2 \text{cm}^{-3}$
EwoBr	✓	✓	✓	-	✓	✓	-	✓	✓	✓
EwoCl	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	-	✓	✓
EwoI	✓	✓	✓	✓	✓	-	✓	✓	-	✓

Die Photolysefrequenzen für die Halogenverbindungen werden unter Verwendung einer Parametrisierung berechnet und sind in KPP integriert. Genauer ist das im Anhang A erklärt und der entwickelte Fortran95-Code verzeichnet. Damit heterogene Reaktionen stattfinden können, wer-

den außer den Stoffen in der Gasphase auch flüssige oder feste Stoffe benötigt. Die Hydrolyse von Halogennitrat (Reaktion C1) im vollständigen Fall C ist eine solche heterogene Reaktion. Sie findet an der Oberfläche von flüssigem Wasser statt. Beim RADMKA-Mechanismus handelt es sich allerdings um einen reinen Gasphasen-Mechanismus. Damit die Hydrolyse trotzdem stattfinden kann, wird angenommen, dass im Boxmodell flüssiges Wasser vorhanden ist. Die bei der Reaktion produzierte flüssige Salpetersäure wird nicht weiter beachtet. Die Reaktion C1 wird demnach in folgender Form implementiert (vergleiche Kapitel 3.3)

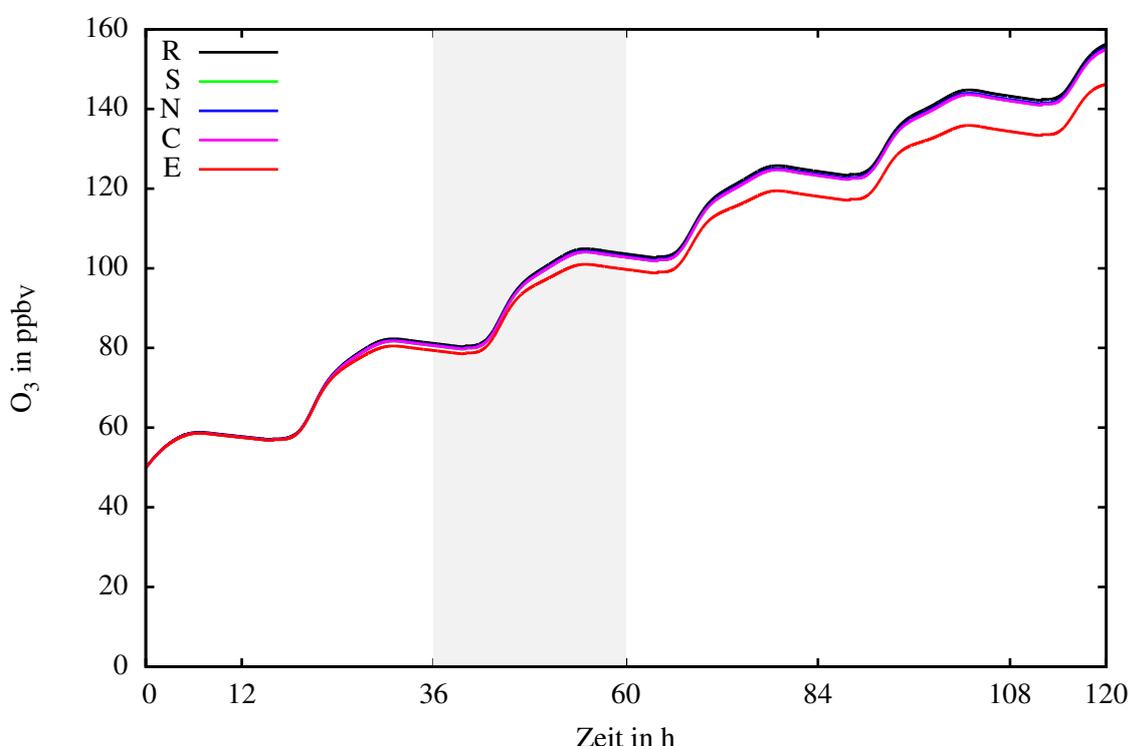
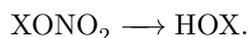


Abbildung 4.1: Zeitverlauf der Ozonkonzentration für die einzelnen Läufe (Bezeichnung siehe Text)

In Abbildung 4.1 ist die Ozonkonzentration über der Zeit aufgetragen. Die Kurven geben die verschiedenen Läufe wieder. Man sieht, dass sowohl der einfache Lauf S als auch der Stickstoff-Lauf N sehr nahe am Referenzlauf liegen. Das bedeutet, dass für diese zwei Fälle kaum Unterschiede zum RADMKA-Mechanismus existieren. Ein minimal größerer Unterschied ist für den vollständigen Lauf C zu sehen, der zusätzlich zu den Stickstoff-Reaktionen heterogene Reaktionen enthält. Werden zusätzlich die Emissionen für die Halogenverbindungen beachtet (Lauf E), ergibt sich der größte Unterschied zu dem Referenzlauf. Dieser Unterschied ist am ersten Tag gering und steigt im Laufe der Integration an. Für den zweiten Tag (in der Abbildung hellgrau hinterlegt, zwischen 36 und 60 Stunden) ergibt sich für E eine Ozonkonzentration von maximal 100 ppb

und für R ist sie circa 105 ppb. Die Läufe E und C vermindern somit die Ozonkonzentration im Vergleich zum Referenzlauf, was auch den Erwartungen entspricht (siehe Kapitel 3). Durch die dort vorgestellten Reaktionszyklen, bei denen die Halogenverbindungen als Katalysator dienen, wird Ozon abgebaut. (Für den Emissionslauf E ist der zeitliche Verlauf jeder im Mechanismus auftretender Halogenverbindung im Anhang C abgebildet.)

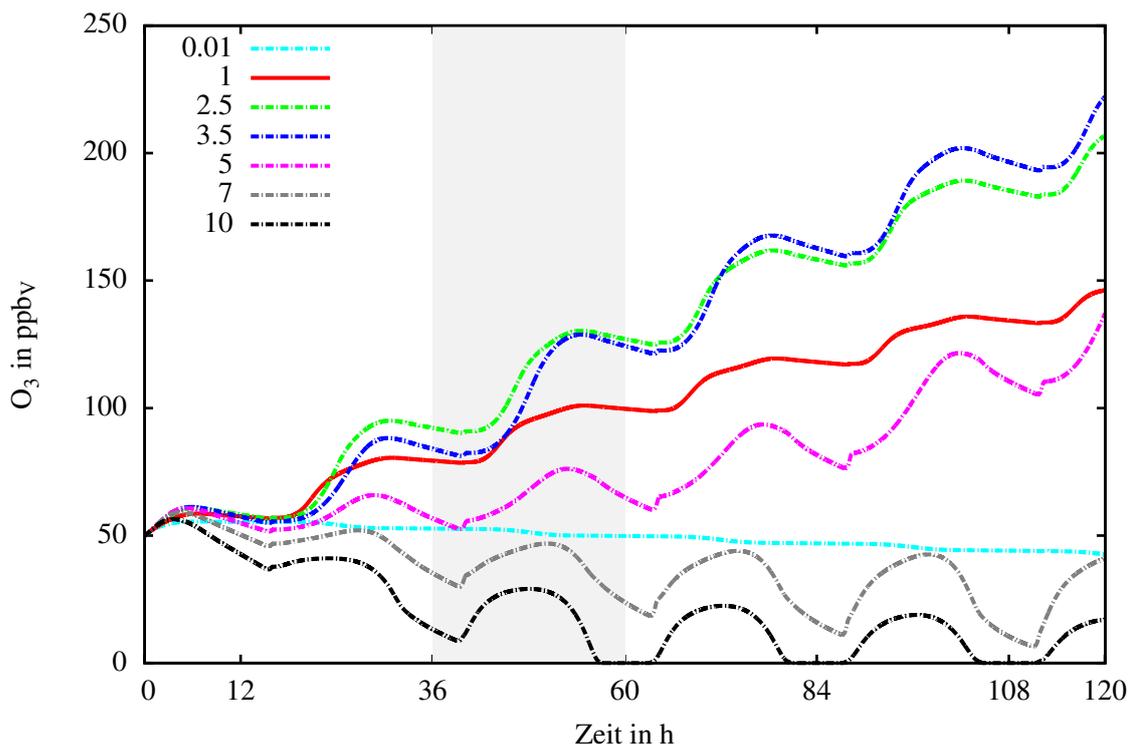


Abbildung 4.2: Zeitverlauf der Ozonkonzentration für verschiedene NO-Quellstärken für den Emissionsfall E.

Um die Abhängigkeiten der Ozonkonzentration von der Halogenchemie in verschiedenen chemischen Regimen zu untersuchen, wird eine Sensitivitätsstudie nach dem Verfahren von Vogel et al. (1999) durchgeführt. Die Ozonbildung in der Troposphäre hängt nichtlinear von den Stickoxiden ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) und den flüchtigen organischen Verbindungen (VOCs, volatile organic compounds) ab (siehe Kapitel 2.2). Die Quellen für NO_x und VOCs sind anthropogener und biogener Art. Sie variieren in Raum und Zeit.

Vogel et al. (1999) benutzen als Hilfsgröße die Konzentration von NO_y , um die Bereiche herauszuarbeiten, in denen die Abnahme der NO_x -Emission zu einer Erhöhung der Ozonkonzentration und die Abnahme der VOC-Emission zu einer Erniedrigung der Ozonkonzentration führt. NO_y ist die Summe aller im Mechanismus involvierten Stoffe, die Stickstoff enthalten ($\text{NO}_y = \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{HNO}_3 + \text{PAN} + \text{TPAN} + \text{HONO} + \text{HNO}_4 + \text{ONIT} + \text{OLN} + \text{N}_2\text{O}_5 + \text{NO}_3 + \text{BrONO}_2 + \text{ClONO}_2 + \text{IONO}_2$). Vogel et al. (1999) fanden heraus, dass der Übergangswert

von NO_y von den Emissionen der Kohlenwasserstoffe und Stickoxiden, vom Wasserdampf, der Strahlung und der Temperatur abhängt.

Es werden verschiedene Läufe gerechnet, wobei die NO-Emission mit einem Faktor f multipliziert wird, der in jedem Lauf einen anderen Wert annimmt ($f = 0.01, 0.1, 0.5, 1, 2, 2.25, 2.5, 2.75, 3, 3.25, 3.5, 3.75, 4, 5, 6, 7, 8, 10$). Da im Mechanismus der gesamte Stickstoff erhalten bleibt, lässt sich die NO_y -Konzentration durch

$$[\text{NO}_y](t) = [\text{NO}_y](0) + \int_0^t f \cdot E_{\text{NO}} dt' \quad (4.2)$$

beschreiben (Vogel et al. (1999)). Abbildung 4.2 zeigt die Ozonkonzentration in Abhängigkeit der Zeit für den vollständigen Fall mit Emissionen E . Die Ozonkonzentration ist für ausgewählte Werte von f aufgetragen. Die rote Linie für $f = 1$ entspricht der roten Linie E in Abbildung 4.1.

Angefangen beim kleinsten Wert $f = 0.01$ steigt die Ozonkonzentration und erreicht für den zweiten Tag ein Maximum für den Wert $f = 2.5$ (am vierten Tag liegt das Ozonmaximum bei $f = 3.5$). Das ist der typische Verlauf der Ozonkonzentration, den man bei der Erhöhung der NO-Emission erwartet. Für größere Werte von f sinkt die Ozonkonzentration wieder. Dieses Verhalten ist auf die Nichtlinearität der Photochemie zurück zu führen.

Abbildung 4.3 zeigt die Ozonkonzentration in Abhängigkeit der NO_y -Konzentration. Die verschiedenen Punkte repräsentieren die unterschiedlichen Werte für f , wobei jeweils der maximale Ozonwert pro Tag und pro f und die dazugehörige NO_y -Konzentration zu sehen ist. Der Verlauf der Wertepaare für die einzelnen Tage zeigt einen einheitlichen Charakter: zuerst steigen die Ozonkonzentrationen für steigende NO-Emissionen an, bis sie einen Übergangswert erreichen. Ab diesem Wert nimmt die Ozonkonzentrationen für steigende NO-Emissionen wieder ab. Ist die NO_y -Konzentration unterhalb des Übergangswerts und wird die NO-Emission verringert, so führt dies zu einer Abnahme der Ozonkonzentration. Dieser Bereich wird low- NO_x -Bereich genannt. Ist die NO_y -Konzentration höher als der Übergangswert und man verringert die NO-Emission, so steigt die Ozonkonzentration. Dieser Bereich heißt high- NO_x -Bereich. Vogel et al. (1999) haben gezeigt, dass es keinen einheitlichen Wert für diesen Übergangswert gibt, was man in Abbildung 4.3 ebenfalls gut erkennen kann.

Im Folgenden wird ausschließlich der zweite Tag betrachtet (in den vorherigen Abbildungen mit den zeitlichen Änderungen ist dieser Tag grau hinterlegt). Dieser Tag repräsentiert typische Ozonkonzentrationen für Europa. Für den Referenzlauf ergibt sich hier einen Übergangswert von $[\text{NO}_y] = 26.2 \text{ ppb}$ und $[\text{O}_3] = 134.8 \text{ ppb}$.

Abbildung 4.4 zeigt die Ozonkonzentration in Abhängigkeit der NO_y -Konzentration am zweiten Tag für die verschiedenen Komplexitätsstufen und Emissionsszenarien (vergleiche Abbildung 4.1). Abbildung 4.5 gibt hierzu die relative Abweichung der einzelnen Läufe auf die Ozonkonzentration des Referenzlaufs R (zur Erinnerung: der Fall ohne Halogenchemie) an. Die low- NO_x -

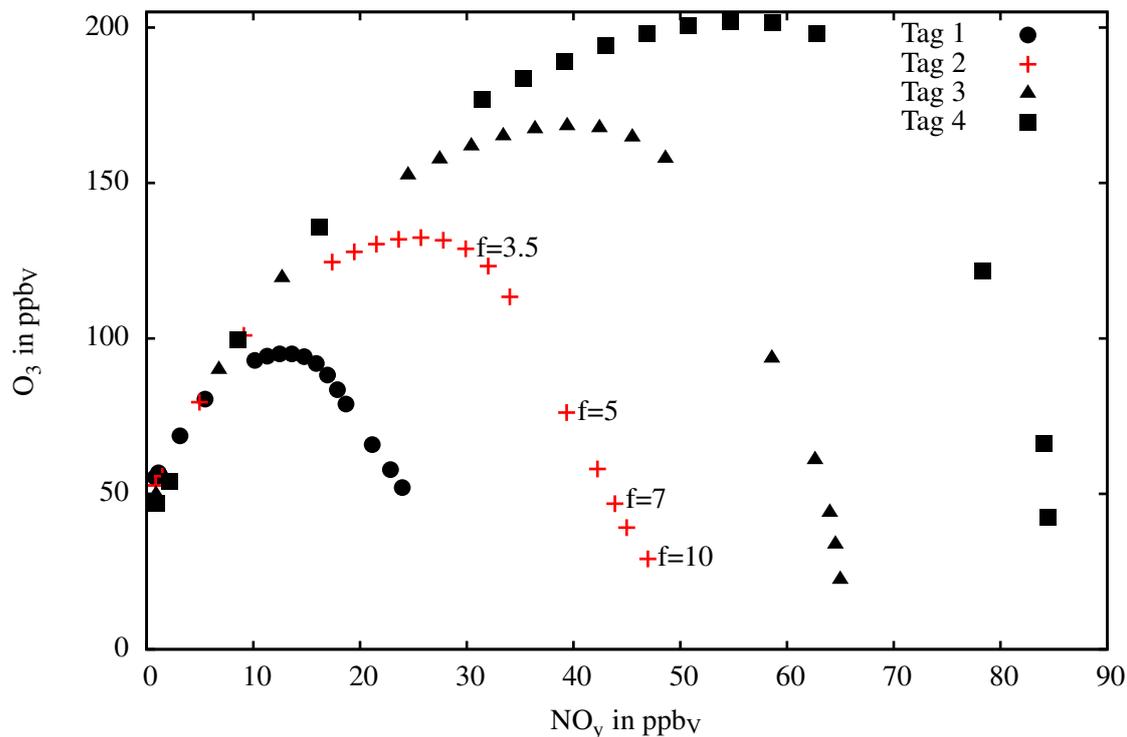


Abbildung 4.3: Abhängigkeit der Ozonkonzentration von der NO_y -Konzentration für verschiedene Tage und NO -Quellstärken.

und high- NO_x -Bereiche gelten in Bezug auf den Referenzlauf und sind in der Abbildung durch unterschiedlich grau-hinterlegte Bereiche gekennzeichnet.

Die einfache Halogenchemie S und der Stickstoff-Lauf N unterscheiden sich im gesamten Verlauf geringfügig vom Referenzlauf R. Lediglich für sehr geringe NO -Emissionen ($f = 0.01, 0.1, 0.5$) geht die Ozonkonzentration um circa ein Prozent zurück. Auch der Übergangswert dieser zwei Läufe im Vergleich zum Referenzlauf ändert sich nicht nennenswert.

Der vollständige Fall C verhält sich anders. Die Konzentrationsänderung von Ozon beträgt ebenfalls circa ein Prozent, aber nicht im gesamten NO_x -Regime wird Ozon abgebaut. Während im low- NO_x -Bereich die Konzentration im Vergleich zum Referenzlauf zurück geht, steigt sie im high- NO_x -Bereich. Der Emissionslauf E zeigt noch deutlichere Unterschiede zum Referenzlauf, wobei die Tendenz gleich ist wie beim vollständigen Fall C. Im low- NO_x -Bereich ist die Ozonkonzentration für E maximal um circa 4 % erniedrigt. Die Zunahme im high- NO_x -Bereich beträgt fast 2 %. Der Übergangswert in den high- NO_x -Bereich des Referenzlaufs ist für keinen der vier Läufe verschoben. Die maximale Ozonkonzentration ist an diesem Punkt für den Lauf E sichtbar geringer als die des Referenzlaufs. Für sehr hohe NO_y -Werte (nahe am rechten Rand in den Grafiken 4.7 und 4.8) zeigt keiner der Läufe einen nennenswerten Unterschied in der Ozonkonzentration zum Referenzlauf. Der Einfluss der Halogen-Chemie ist dort nahezu verschwunden.

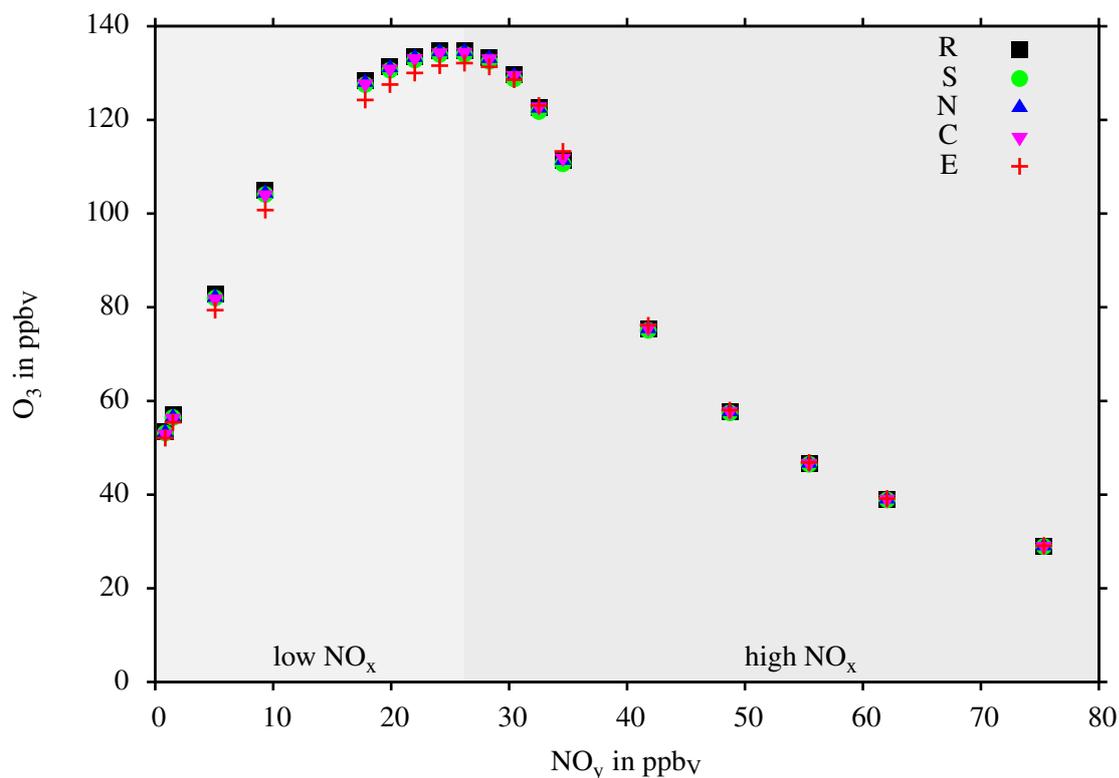


Abbildung 4.4: Abhängigkeit der Ozonkonzentration von der NO_y -Konzentration für die unterschiedlichen Läufe.

Dieses Verhalten für die Läufe C und E lässt sich folgendermaßen erklären. Die heterogenen Reaktionen (siehe Tabelle 3.3) entziehen dem System die Stickoxide (NO_x). Durch die Emissionen der Halogenmonoxide wird dieser Effekt verstärkt. Ein geringerer NO_x -Gehalt im low- NO_x -Bereich führt zu einer Abnahme der Ozonkonzentration. Zur Erinnerung an das nichtlineare Verhalten des NO_x - HO_x - O_3 -Systems ist hier nochmal auf Kapitel 2.2 und auf Vogel et al. (1999) und Riemer et al. (2003) verwiesen. Für den high- NO_x -Bereich gilt, dass durch steigendes Stickoxid Ozon abgebaut wird (siehe hierzu Abbildung 4.5).

Die geringere Ozonkonzentration durch den vollständigen Fall C und das Emissionsszenario E lässt sich folgendermaßen erklären. Durch die heterogenen Reaktionen wird dem System Stickstoff entzogen. Stickstoff ist für die Bildung von Ozon in der Troposphäre verantwortlich. Verringert sich also die Stickstoffdioxid-Konzentration, so wird auch weniger Ozon gebildet.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Halogenchemie für den einfachen Lauf S, für den Stickstoff-Lauf N und für den vollständigen Fall C kaum Unterschiede in der Ozonkonzentration im Vergleich zum Referenzfall bringt. Der Emissionslauf E unterscheidet sich hingegen deutlich vom Referenzlauf R. Es ist ersichtlich, dass die Halogen-Chemie im low- NO_x -Bereich für alle Fälle zu einer Abnahme der Ozonkonzentration führt. Im high- NO_x -Bereich führt sie für die Fälle C und E durch den Entzug von Stickoxiden zu einer Zunahme der Ozonkonzentration.

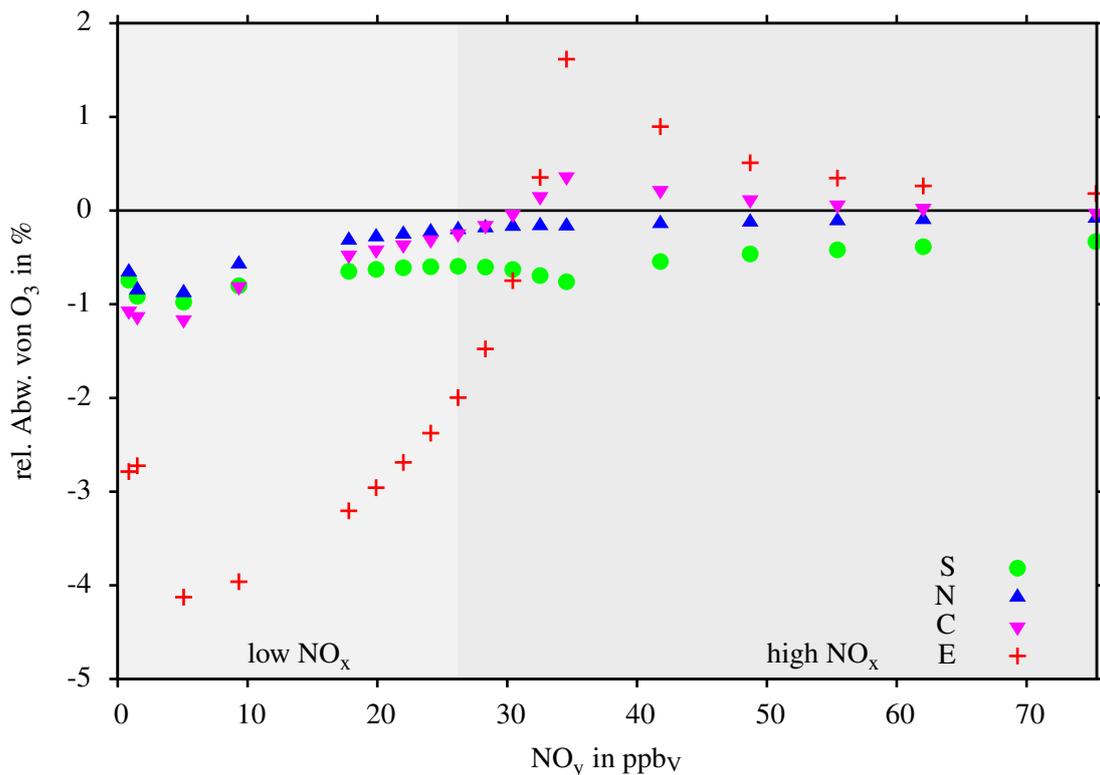


Abbildung 4.5: Relative Abweichung der Ozonkonzentrationen bezogen auf den Referenzlauf R für die unterschiedlichen Läufe.

Die maximale Abnahme ist für E im low- NO_x -Bereich betragsmäßig größer als die Zunahme im high- NO_x -Bereich.

4.3 Einfluss der einzelnen Halogenarten

Die Bedeutung der einzelnen Halogenarten (Bromverbindungen, Chlorverbindungen und Iodverbindungen) innerhalb des Halogenmechanismus soll herausgearbeitet werden. Dazu wird der Mechanismus auf folgende Weise angepasst. Die jeweilige Spezies wird aus dem Chemiesystem entfernt (die Startkonzentration und die Emission werden auf null gesetzt) und mit dem Referenzlauf und dem entsprechenden Lauf, der alle Halogenarten enthält, verglichen. Gewählt wird der Emissionslauf E. Um beispielsweise auf die Wichtigkeit von Brom zu schließen, wird der Lauf E für die Startkonzentration $\text{BrO} = 0 \text{ ppb}$ und keiner Emission für BrO mit dem „normalen“ Emissionsfall E, der alle Stoffe enthält, und dem Referenzlauf R verglichen. Dieser neue Lauf hat die Bezeichnung EwoBr. Für die Konfiguration des Laufs siehe Tabelle 4.3.

Abbildung 4.6 zeigt den Referenzlauf R, den Emissionslauf E und die Läufe E ohne Brom, ohne Chlor und ohne Iod. Die Linie des Laufs ohne Chlor (hellgrüne Linie) liegt dabei fast genau auf

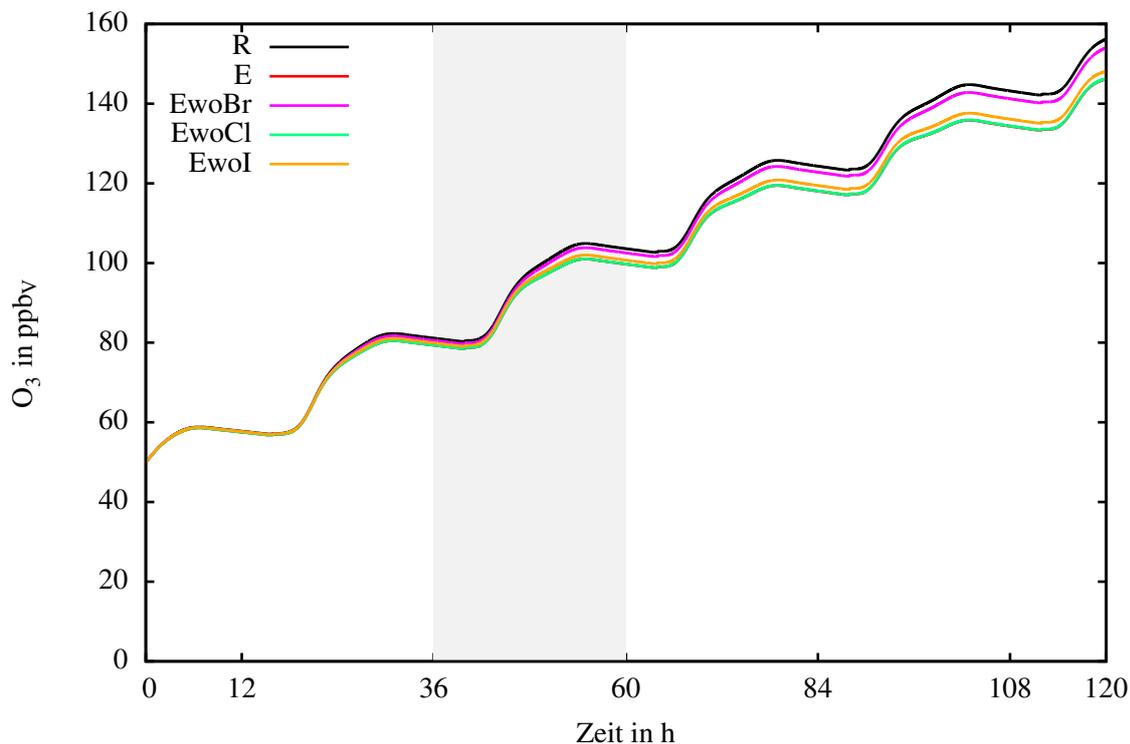


Abbildung 4.6: Zeitverlauf der Ozonkonzentration für verschiedene Halogenarten.

der des Emissionslaufs E (rote Linie). Somit trägt Chlor kaum an der Ozonabnahme durch den Halogenmechanismus bei. Den größte Beitrag stellen die Bromverbindungen (lila Linie).

Auch die Abbildungen 4.7 und 4.8 zeigen, dass Chlor kaum zu den Veränderungen der Ozonkonzentration durch die Halogenchemie im Emissionslauf E beiträgt. Betrachtet man den Übergangswert von low- zu high- NO_x -Bereich in Abbildung 4.7, so fällt auf, dass sich dieser wie auch für die anderen Läufe verhält. Er ist für keinen der Läufe mit den unterschiedlichen Emissionsszenarien (ohne Brom, ohne Chlor und ohne Iod) verschoben.

Abbildung 4.8 zeigt im Vergleich zu Abbildung 4.5 nicht die prozentuale Abweichung auf den Referenzlauf R, sondern auf den Emissionslauf E, der alle Halogenverbindungen berücksichtigt. In Abbildung 4.8 ist zu sehen, dass Brom im low- NO_x -Bereich die größten Änderungen in Bezug auf den Emissionslauf verursacht. Die Ozonkonzentration erfährt hier einen maximalen Unterschied von über 3 % auf den normalen Emissionslauf E. Betrachtet man den high- NO_x -Bereich, so fällt auf, dass die größten Änderungen in Bezug auf den Emissionslauf E ebenfalls durch die Bromverbindungen verursacht werden. Der Unterschied ist hier vom Betrag her geringer (er beträgt circa 1 %) und ist entgegengesetzt gerichtet.

Für die Iod- und Chlorverbindungen ist der Unterschied in der Ozonkonzentration zum Emissionslauf, wie auch bei den Bromverbindungen, im low- NO_x -Bereich positiv und im high- NO_x -

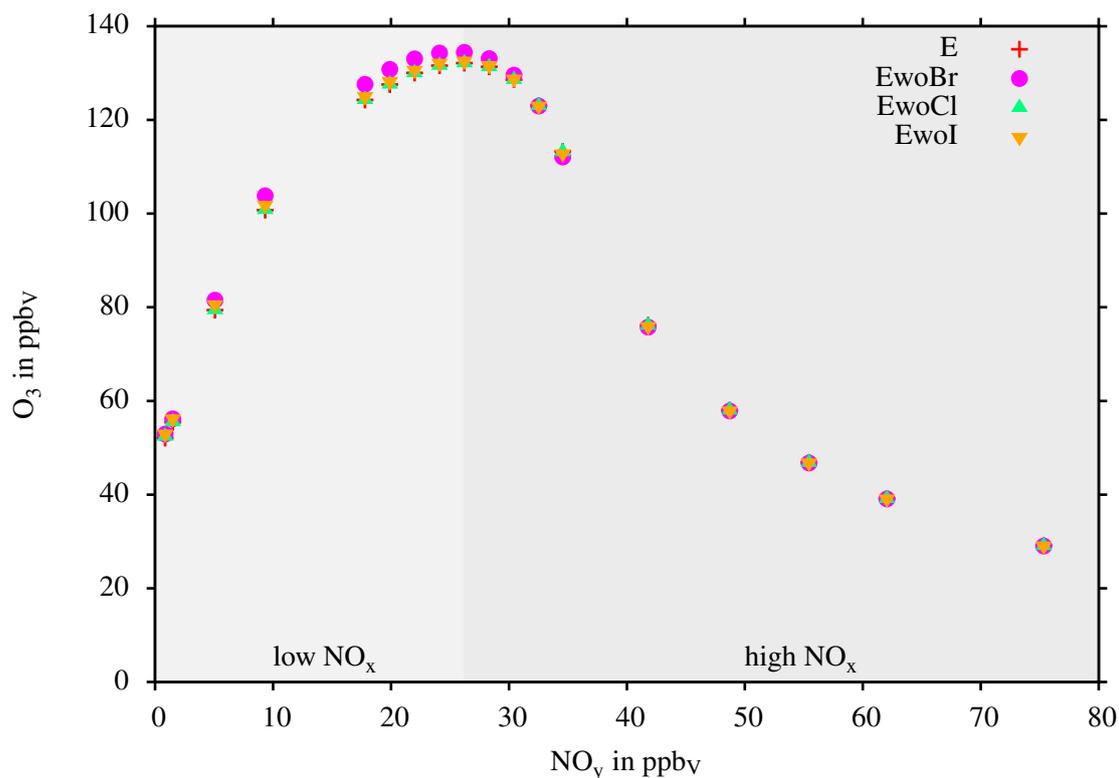


Abbildung 4.7: Abhängigkeit der Ozonkonzentration von der NO_y-Konzentration für die unterschiedlichen Halogenarten.

Bereich negativ. Für Iod liegt der Betrag bei maximal 1.8 %. Für Chlor ist er nur für sehr geringe NO_y-Werte (am linken Rand) nennenswert. Der Unterschied beträgt dort etwa 0.7 %.

Obwohl Chlormonoxid die größte Startkonzentration besitzt, trägt die Chlorchemie in beiden NO_x-Regimen kaum zur Ozonzerstörung durch den Halogenmechanismus bei. Im Vergleich zu den Brom- und Iodverbindungen sind die Chlorverbindungen reaktionsträger, was eine Erklärung für dieses Verhalten darstellt. Dass die Bromverbindungen den größten Beitrag stellen, obwohl die Iodverbindungen die reaktionsfreudigeren Stoffe sind, liegt an der höheren Startkonzentration und dem größeren Emissionswert von Brommonoxid im Vergleich zu Iodmonoxid.

Zusammenfassend ergibt sich, dass Chlor für die gewählten Bedingungen den geringsten Beitrag zur Halogenchemie im Bezug auf die Ozonzerstörung stellt. Sowohl im low- als auch im high-NO_x-Bereich sind Brom und seine Verbindungen die Stoffe, die für die größten Änderungen in der Ozonkonzentration verantwortlich sind.

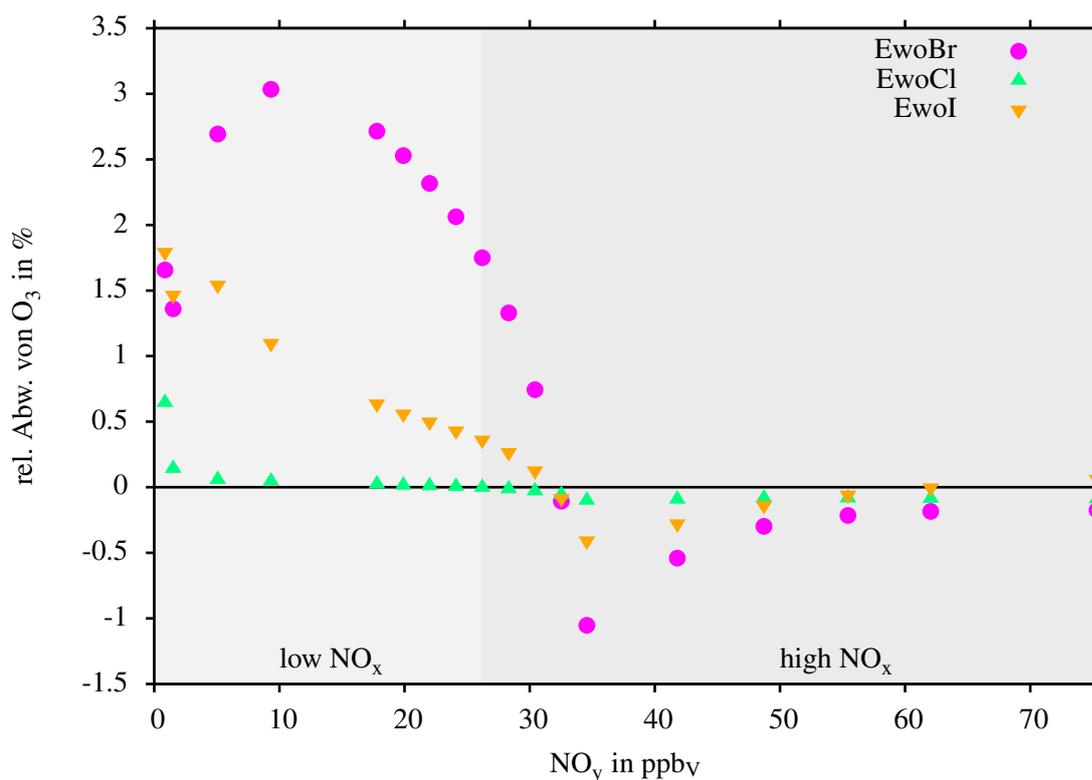


Abbildung 4.8: Relative Abweichung der Ozonkonzentrationen bezogen auf den Emissionslauf E für die unterschiedlichen Halogenarten.

4.4 Einfluss der Aerosoloberflächendichte

Die Aerosoloberflächendichte S wurde ebenfalls variiert. Außer dem Wert (siehe Tabelle 4.1) von $S = 200 \mu\text{m}^2 \text{cm}^{-3}$ wurde zusätzlich ein größerer Wert von $S = 600 \mu\text{m}^2 \text{cm}^{-3}$ gewählt. Die Läufe mit den Konfigurationen C und E werden mit diesem veränderten Wert für die Aerosoloberfläche wiederholt. Die Bezeichnung dieser Läufe lauten CS und ES.

Die Abbildung 4.9 zeigt den zeitlichen Verlauf der Ozonkonzentration für den Referenzlauf, für die Läufe C und E und (gepunktet) für die neuen Läufe CS und ES mit der veränderten Aerosoloberfläche S . Der Lauf CS unterscheidet sich nur gering vom Lauf C, ein größerer Unterschied ist zwischen den Läufen ES und E zu erkennen. Die Reaktionsgeschwindigkeiten der heterogenen Reaktionen hängen von der Aerosoloberfläche ab. Ein größerer Wert bedeutet dabei eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit. Der erhöhte Wert für die Aerosoloberfläche S führt somit zu einer verstärkten Abnahme der Ozonkonzentration.

Die Abweichung des vollständigen Mechanismus mit der vergrößerten Aerosoloberflächendichte CS vom Lauf C ist gering, wie in den Abbildungen 4.10 und 4.11 zu erkennen ist. Sie beträgt maximal 1 %. Für den Lauf, bei dem zusätzlich die Emissionen berücksichtigt werden, sind die Ab-

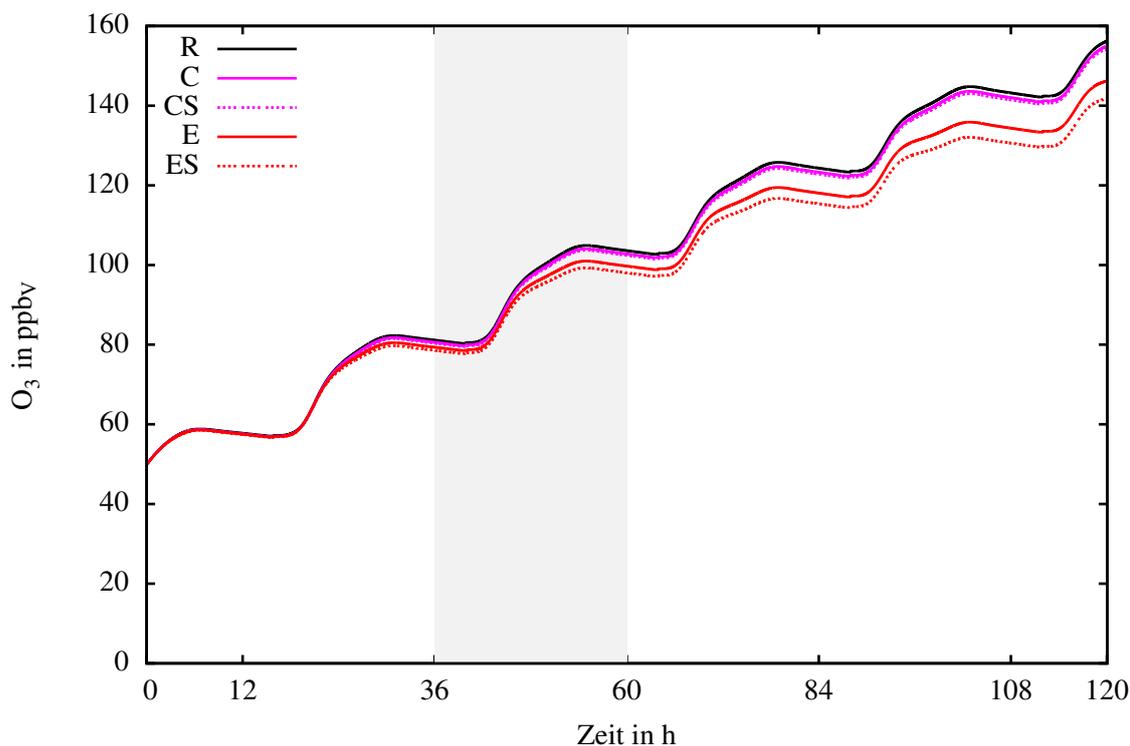


Abbildung 4.9: Zeitverlauf der Ozonkonzentration für verschiedene Aerosoloberflächendichten.

weichungen größer. Sie haben einen maximalen Betrag von 3 %. Die Abbildung 4.11 zeigt die prozentuale Abweichung zum jeweiligen Lauf mit der Aerosoloberflächendichte $S = 200 \mu\text{m}^2 \text{cm}^{-3}$.

Durch die größere Aerosoloberflächendichte werden dem System mehr Stickoxide entzogen. Im low-NO_x-Bereich gilt für beide Läufe (CS und ES), dass weniger Ozon abgebaut wird als für die entsprechenden Läufe mit der geringeren Aerosoloberflächendichte. Im high-NO_x-Bereich bedeutet ein geringeres Stickoxidangebot eine höhere Ozonkonzentration. Für den low-NO_x-Bereich gilt, dass eine geringere Stickoxidkonzentration zu einer Abnahme der Ozonkonzentration führt, wie in Abbildung 4.11 gut zu erkennen ist. Dies entspricht dem nichtlinearen Verhalten des NO_x-HO_x-O₃-Systems (siehe Grundlagen-Kapitel 2.2).

4.5 Zusammenfassung der Boxmodellergebnisse

Die Boxmodellläufe des entwickelten Halogenmechanismus, gekoppelt an den Troposphärenchemie-Mechanismus RADMKA, ergeben, dass die Halogenchemie Auswirkungen auf die Ozonkonzentration hat. Wie erwartet, verringert die Berücksichtigung von Halogenen und deren Verbindungen die Konzentration von Ozon im low-NO_x-Bereich. In stark belasteten Gebieten kann eine Erhöhung der Ozonkonzentration durch die Halogenchemie festgestellt werden. Die Untersuchung der verschiedenen Komplexitätsstufen des Halogen-Mechanismus, die in Kapitel 3

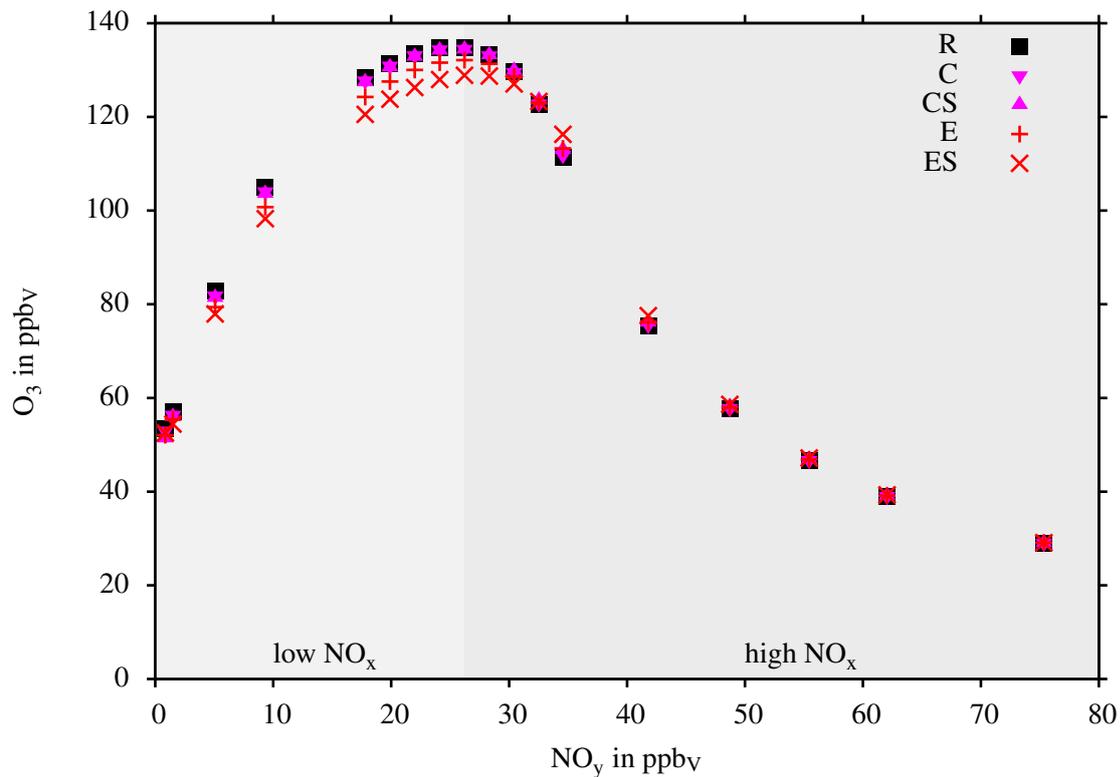


Abbildung 4.10: Abhängigkeit der Ozonkonzentration von der Aerosoloberflächendichte für die Läufe C und E.

vorgestellt wurden, zeigt, dass der einfache Halogen-Mechanismus und der Stickstoff-Halogen-Mechanismus im gesamten NO_x-Regime nur geringe Abnahmen in der Ozonkonzentration hervorrufen. Der vollständige Mechanismus, der über den einfachen Halogen-Mechanismus und die Stickstoff-Halogen-Reaktionen hinaus noch die heterogenen Reaktionen enthält, zeigt ebenfalls geringe Unterschiede in der Ozonkonzentration. Da durch die heterogenen Reaktionen Stickoxide vom System entfernt werden, ist für diesen Fall eine Zunahme im high-NO_x-Bereich zu erkennen. Der Fall, bei dem zusätzlich die Halogen-Emissionen behandelt werden, zeigt die größten Unterschiede in der Ozonkonzentration. Die Sensitivitätsstudie bezüglich der einzelnen Halogenarten ergibt, dass Chlor die geringste Rolle für die Veränderung der Ozonkonzentration spielt und die größten Unterschiede bei Brom und seinen Verbindungen liegen. Die Bedeutung von Iod auf die Ozonkonzentration liegt dazwischen. Durch die Variation der Aerosoloberflächendichte werden die Reaktionsraten der heterogenen Reaktionen verändert. Dies hat Auswirkungen auf die Ozonkonzentration. So bringt eine Vergrößerung der Aerosoloberflächendichte erhöhte Reaktionsgeschwindigkeiten für die heterogenen Reaktionen mit sich. Damit werden dem System mehr Stickoxide entzogen, was im low-NO_x-Bereich zu einer verstärkten Abnahme und im high-NO_x-Bereich zu einer verstärkten Zunahme in der Ozonkonzentration führt.

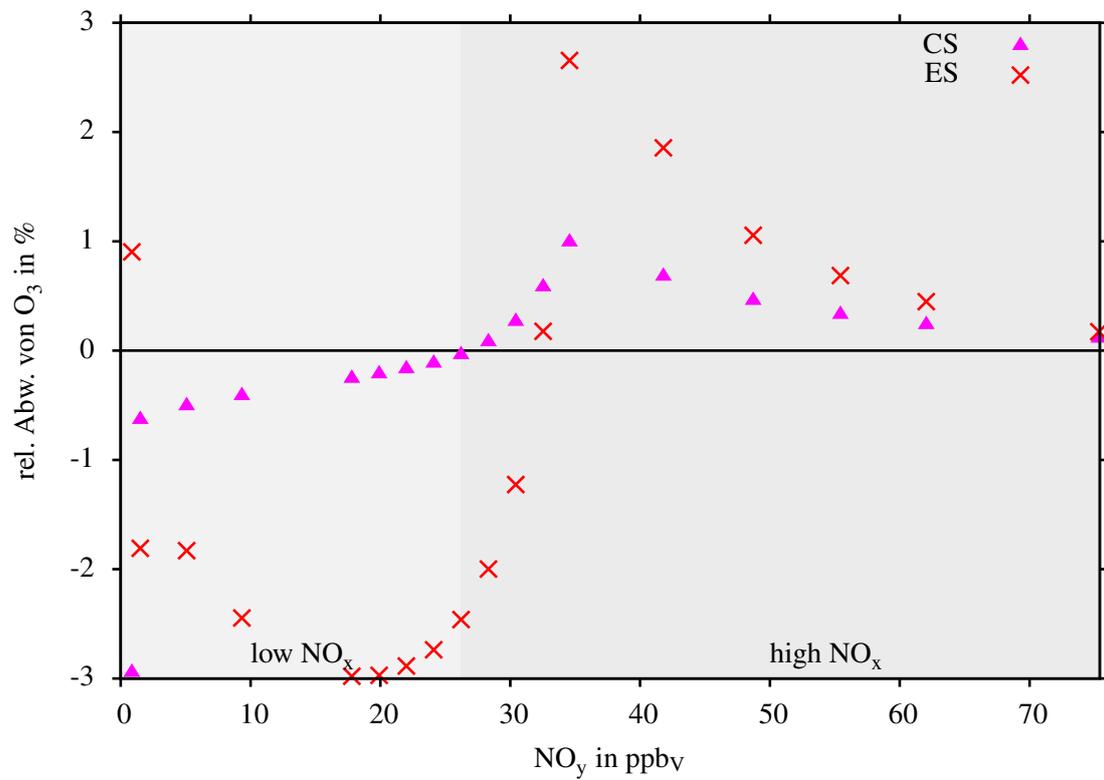


Abbildung 4.11: Relative Abweichung der Ozonkonzentrationen bezogen auf den jeweiligen Lauf mit der Standard-Aerosoloberflächendichte.

5. Dreidimensionale Simulationen

Im Anschluss an die Boxmodelluntersuchungen wurde der Halogen-Chemismus in das dreidimensionale Modellsystem COSMO-ART integriert. Hierzu wurde zuerst der bisherige Chemielöser durch den mit KPP generierten Chemielöser ersetzt. In einem weiteren Schritt wurde die Halogenchemie eingebaut. Anschließend wurden Emissionen für molekulares Iod vorgegeben und Simulationen durchgeführt. Schließlich wurden die Auswirkungen auf die Ozonkonzentration quantifiziert. Der Zeitraum der Integration reicht vom 10. bis zum 13. Juni 2006. Das Modellgebiet beinhaltet Europa. In der Ost-West-Richtung reicht es von Portugal bis Italien. Die Nord-Süd-Ausbreitung erstreckt sich von Dänemark bis Sizilien.

5.1 COSMO-ART

Im Folgenden wird das Modellsystem COSMO-ART kurz beschrieben (Schättler et al. (2009) und Baldauf et al. (2011)). COSMO steht für „Consortium for Small-scale Modeling“. Es ist ein 1998 gegründeter Zusammenschluss verschiedener europäischer Wetterdienste, die sich zum Ziel gemacht haben ein nicht-hydrostatisches, regionales Atmosphärenmodell zu entwickeln, dieses zu pflegen, zu verbessern und weiterzuentwickeln. Eingesetzt wird es von den Mitgliedern sowohl zur operationellen numerischen Wettervorhersage, als auch für wissenschaftliche Untersuchungen.

COSMO ist ein regionales Modell. Es beschränkt sich mit seinen Berechnungen und Vorhersagen auf einen bestimmten Ausschnitt der Atmosphäre, während ein globales Modell den gesamten Erdball betrachtet. Die Auflösungen in regionalen Modellen sind im Allgemeinen durch die kleineren Simulationsgebiete höher als in den globalen. Das globale Modell des Deutschen Wetterdienstes (GME) hat aktuell eine Maschenweite von 30 km und die regionalen Modelle für Europa 7 km (COSMO-EU) und für Deutschland 2.8 km (COSMO-DE).

COSMO ist ein nicht-hydrostatisches Modell. Es verwendet eine generalisierte orographiefolgende Koordinate. In der Horizontalen werden sphärische Koordinaten verwendet. Durch die Konvergenz der Meridiane und der dadurch entstehenden Singularitäten an den Polen entstehen numerische Probleme bei der Verwendung von sphärischen Koordinaten. Um diese zu vermeiden, rotiert man die Polposition so, dass das zu berechnende Modellgebiet über dem neuen Äquator

liegt. Durch die Rotation des Pols erhält man einen weiteren Vorteil, der die Gitterpunktabstände betrifft. Diese hängen im Allgemeinen von der geographischen Breite ab. Bei einem ungedrehten polnahen Modellgebiet ergeben sich durch diese Abhängigkeit merkliche Unterschiede in den Gitterpunktabständen. Da das Modellgebiet durch die Rotation über dem Äquator liegt, werden die Unterschiede in den Gitterpunktabständen geringer.

ART steht für „Aerosols and Reactive Trace Gases“ und ist eine Erweiterung zu COSMO (Vogel et al. (2009)). ART wurde entwickelt, um COSMO um die Beschreibung von Gasen und Aerosolen zu erweitern. Aerosole modifizieren die atmosphärischen Strahlungsflüsse und stehen in Wechselbeziehung mit den Wolken. Die chemische Zusammensetzung und Größenverteilung der Aerosole wird mit dem Modul `art_madmod` simuliert. Zusätzlich wurden Parametrisierungen für Mineralstaub, Pollen, Bakterien und Seesalz integriert.

Zur Beschreibung der gasförmigen Stoffe und deren chemische Umwandlungen wird der Chemie-mechanismus RADMKA verwendet, welcher in Kapitel 4 bereits beschrieben wurde. RADMKA steht für „Regional Acid Deposition Model Version Karlsruhe“ (siehe Vogel et al. (2009)). Dieser Mechanismus basiert auf dem Modell RADM2 (Regional Acid Deposition Model, Stockwell et al. (1990)), erweitert um Reaktionen, die Isopren (Geiger et al. (2003)) und Monoterpene (Stockwell et al. (1997)) berücksichtigen. Die Berechnung der Photolysefrequenzen erfolgt über das Modul `art_papa` (Bangert (2006)), welches vollständig an die Strahlungsroutine in COSMO gekoppelt ist.

Die Abbildung 5.1 zeigt eine Übersicht über die in COSMO-ART zur Verfügung gestellten Modellkomponenten und die benötigten Eingabedaten.

5.2 Ersetzung des alten Chemielösers durch KPP

Die Gasphasenchemie wird in ART im Modul `art_radm2` behandelt. Der bisherige Chemielöser war bezüglich des Einbaus von chemischen Reaktionen wenig flexibel, da er auf einen festen Reaktionsmechanismus abgestimmt war. Quasistationäre Reaktionen wurden zunächst in Gruppen zusammengefasst und es wurde ein eigens abgestimmtes Lösungsverfahren verwendet. Deswegen sollen die chemischen Umwandlungsvorgänge in Zukunft mit einem Modul behandelt werden, welches mit dem Programm KPP (siehe Kapitel 4.1) erzeugt wurde.

Das Modul `art_radm2` besteht auf vier Subroutinen. In PRATE werden die Reaktionsraten für jede einzelne Reaktion berechnet. Danach wird das Differentialgleichungssystem in PRODU aus diesen Reaktionsraten bereitgestellt. In der dritten Subroutine, SETDTC wird der Zeitschritt für die Integration berechnet. INTEG1 löst das Differentialgleichungssystem und führt die zeitliche Integration durch.

Deswegen wurden die aufeinanderfolgenden vier Subroutinen PRATE, PRODU, SETDTC und INTEG1 durch KPP-Code ersetzt. Auf die Funktionsweise von KPP, die in Kapitel 4.1 beschrieben wur-

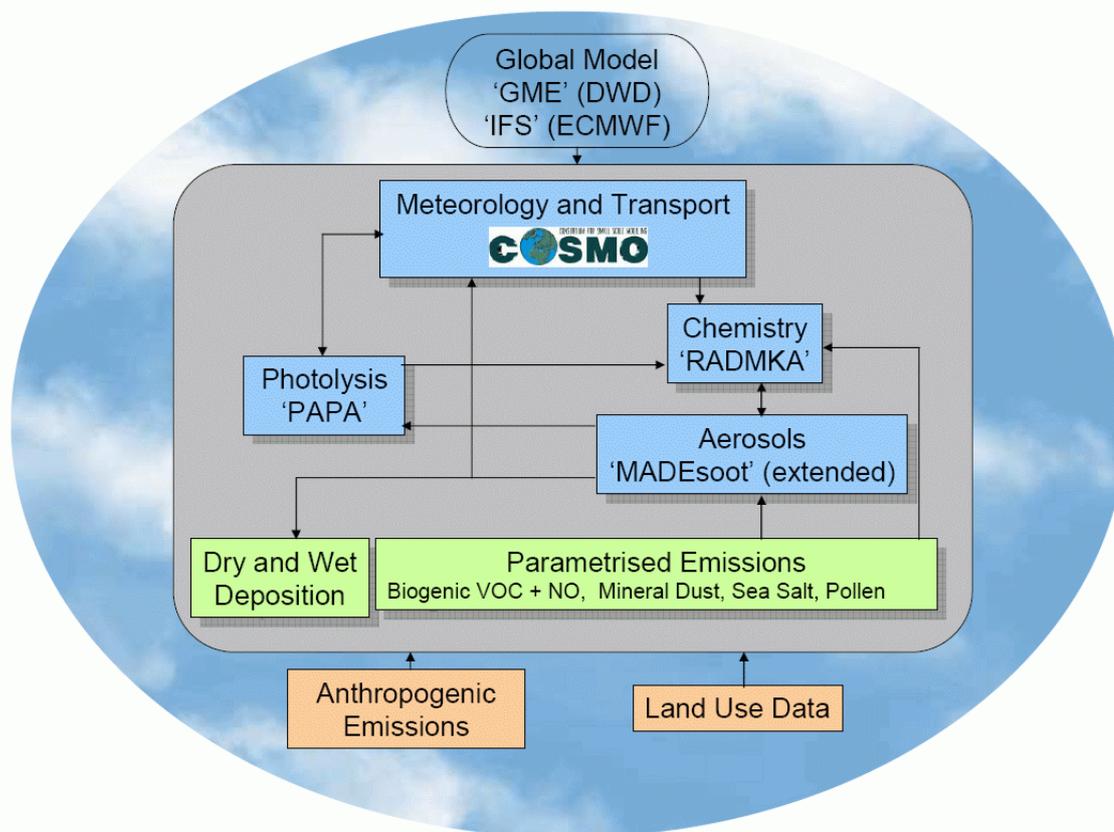


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung von COSMO-ART, aus Vogel et al. (2009)

de, soll hier nochmal ausdrücklich verwiesen werden. Um den alten Chemie-Code zu ersetzen, werden vier neue Subroutinen in COSMO-ART eingebaut. Die erste initialisiert die Felder, die KPP benötigt und setzt die Konzentrationen der Stoffe, die durch die Integration hinweg konstant gehalten werden sollen. Das sind Kohlendioxid CO_2 , molekularer Wasserstoff H_2 , molekularer Sauerstoff O_2 , molekularer Stickstoff N_2 und Methan CH_4 . In der zweiten Subroutine werden die Photolyseraten, die außerhalb von KPP berechnet werden, an KPP übergeben. Ebenso wird mit den Konzentrationen der Stoffe verfahren, die nicht konstant gehalten werden. Auch der Kollisionsparameter und die Temperatur, die zur Berechnung der Reaktionsraten benötigt werden, werden an dieser Stelle übergeben. Danach folgt der Aufruf von KPP selbst. In diesem wird die Integrationsroutine aufgerufen, die die Konzentrationen aller Stoffe für den nächsten Zeitschritt berechnet. In der letzten Subroutine werden die durch die Integration veränderten Stoffkonzentrationen wieder an die entsprechenden COSMO-ART-Variablen zurück gespeichert.

Um COSMO-ART mit dem in Kapitel 3 entwickelten Halogenmechanismus zu betreiben, muss dieser Mechanismus zum einen in KPP ausgewählt werden (siehe Beschreibung von KPP in Kapitel 4.1). Zum anderen müssen verschiedene Felder in ART verändert und hinzugefügt werden. So wird zum Beispiel die Dimension des Feldes, das die Konzentrationen der Stoffe enthält, um die

Anzahl der neuen Stoffe (der Halogene und ihren Verbindungen, 25 neue Stoffe) erhöht. Gleiches gilt für das Feld, das die Stoffe enthält, die transportiert werden sollen. Beides geschieht in dem Modul `data_cosmo_art`.

Des Weiteren müssen in dem Modul `art_species_data` die neuen Stoffe deklariert werden. Dort sind Informationen zu jedem Stoff gespeichert, wie zum Beispiel die Startkonzentration und das vertikale Profil. Außerdem sind chemisch-physikalische Eigenschaften wie zum Beispiel die molare Masse oder die Henrykonstante festgehalten. Alle neu hinzugefügten Halogenstoffe bekommen an dieser Stelle zunächst keine Startkonzentration und auch kein Profil.

Durch den Halogenmechanismus vergrößert sich auch die Anzahl der Photolysereaktionen. Die Berechnung der Photolysefrequenzen verläuft außerhalb der alten Chemiebehandlung in dem Modul `art_papa`, da sie von äußeren Faktoren abhängt. Das sind der Sonnenzenit-Winkel, der Ozongehalt, die Orographie, die Bodenalbedo, der Aerosolgehalt, die Temperatur und der Luftdruck (Bangert (2006)). Dieses Modul berechnet einen Korrekturfaktor für die Photolysefrequenzen, der die Bewölkung, Orographie und den Aerosolgehalt enthält. Die anderen Einflussgrößen sind in den Eingabedaten für die Berechnung der Photolysefrequenzen enthalten. Für die Halogenverbindungen fehlt diese Datengrundlage. Die Photolysefrequenzen für die Halogenverbindungen liegen als Parametrisierung in Abhängigkeit des Sonnenzenit-Winkels vor und gelten für die bodennächste Schicht. Es wird die gleiche Funktion verwendet, wie sich auch schon in den Boxmodellläufen berechnet wurden (siehe Anhang A). Diese Photolysefrequenzen werden ebenfalls mit dem Korrekturfaktor belegt. Sie berücksichtigen nun ebenfalls die Bewölkung, die Orographie und den Aerosolgehalt. Außerdem wird eine Höhenabhängigkeit eingebaut, indem ein zusätzlicher Korrekturfaktor eingeführt wird. Er berechnet sich aus dem Quotienten des aktinischen Flusses in der jeweiligen Höhe durch den Wert am Boden.

5.3 Großwetterlage

Bevor auf Simulationsergebnisse eingegangen wird, wird eine Beschreibung der Großwetterlage des Simulationszeitraums vom 10. bis zum 13. Juni 2006 gegeben. Auf den Abbildungen 5.2(c)–5.2(e), die verschiedene Druckfelder und Geopotentialfelder zeigen, lässt sich dies nachvollziehen.

Am 10. Juni 2006 um 0 Uhr UTC erstreckt sich in der Höhe (Geopotential in 500 hPa) ein Rücken über das gesamte Modellgebiet. Ein Hoch in der Höhe über der Nordsee reicht bis in die bodennahen Schichten und überlagert sich dort mit einem Hoch am Boden. Die Abbildung 5.2(c) zeigt das Geopotential in 500 hPa (dicke schwarze Linien) und den Bodendruck (weiße Linien) um 0 Uhr UTC an diesem Tag. Die durch unterschiedliche Farben gekennzeichnete Größe ist die relative Topographie. Eine Warmfront liegt entlang der Pyrenäen. Sie gehört zu einem alten Tief vor Island. Die Okklusion ist schon fast abgeschlossen, der letzte Rest der Kaltfront erstreckt

sich in Nord-Süd-Richtung über Spanien. Die Bodenanalyse des Deutschen Wetterdienstes mit eingezeichneten Fronten ist in Abbildung 5.2(e) zu sehen.

Der Rücken über dem Modellgebiet bleibt im Verlauf des Tages erhalten und verlagert sich nur minimal nach Osten. An der Rückseite des Rückens, über dem Atlantik weit vor der irischen Westküste, bilden sich in der Höhe und in den Bodenschichten Tiefs aus, deren Ausläufer das europäische Festland aber nicht erreichen. Die Reste der Okklusionsfront am Boden liegen am 11. Juni 2006 um 0 Uhr UTC über Großbritannien.

Der großräumige Rücken in der Höhe bleibt auch im Verlauf des 11. Junis über dem gesamten Modellgebiet erhalten. Süd- und Mitteleuropa blieben unter dem Einfluss eines Hochs. Ein schwaches Tief am Boden bildet sich über Portugal aus. Eingebettet in den Rücken sind einige Bodenhochs. Am 12. Juni um 0 Uhr UTC befinden sie sich über der Ostsee, über Polen und über Slowenien.

Am 13. Juni 2006 hat sich der Rücken in der Höhe weiter in Richtung Norden ausgebreitet und überdeckt fast ganz Skandinavien. Ein Trog folgt dem Rücken und seine Vorderseite streift die Westküste von Schottland. Eingebettet in den Trog ist ein Tief über dem Nordost-Atlantik, zwischen Schottland und Island, das sich mit einem Bodentief überlagert. In Abbildung 5.2(d) ist die Druckverteilung in der Höhe am 13. Juni 2006 durch die Isohypsen (dicke schwarze Linien) gut zu erkennen. Eine Front zieht sich über die nördlichen Küsten der europäischen Festlandstaaten, die innerhalb des Modellgebiets liegen. An den nördlichen Küsten von Portugal, Spanien und Frankreich besitzt sie Warmluft-Charakter. Am Ärmelkanal wechselt sie zur Kaltfront und erstreckt sich entlang der Nordsee an der dänischen Westküste nach Norden an der kompletten norwegischen Küste entlang. Am Boden befinden sich Hochs über der französischen Mittelmeerküste, über Norditalien und über Ostdeutschland, die weiterhin für sonniges Wetter sorgen.

Im Verlaufe des 13. Junis beginnt der Rücken sich langsam abzuschwächen und der Trog verlagert sich nach Osten. Er erreicht das Modellgebiet allerdings nicht mehr innerhalb des Simulationszeitraums. Der Hochdruckeinfluss ist also weiterhin gegeben. Die Front entlang der nördlichen Küsten bleibt erhalten.

Über den gesamten Zeitraum herrscht kaum Bewölkung über Süd- und Mitteleuropa. Dadurch kann die Strahlung ungehindert durch die Atmosphäre gelangen. Es ist nicht verwunderlich, dass Temperaturen über 30 °C im gesamten Modellgebiet erreicht werden. Abbildung 5.2(b) zeigt ein sichtbares Satellitenbild des 13. Junis um 14 Uhr UTC. Für die chemischen Vorgänge in der Troposphäre ist die Bewölkung von großer Bedeutung. Sie steuert, welchen Teil der solaren Strahlung die bodennahen Schichten erreicht und bestimmt damit die Photolysefrequenzen. Ozon entsteht in der Troposphäre hauptsächlich photochemisch durch die Spaltung von Stickoxiden (siehe Kapitel 2.2). Bei einem Strahlungstag, wie es vor allem der 13. Juni 2006 über Europa gewesen ist, treten hohe Ozonkonzentrationen auf. In dieser Arbeit werden die Auswirkungen der veränderten Chemie hauptsächlich auf die Ozonkonzentration untersucht. Deswegen wurde dieser Zeitraum für die folgenden Simulationen gewählt.

5.4 Simulationsergebnisse

Für die folgenden Simulationen wird der Chemiemechanismus der KPP-Version um die Halogenchemie, wie auch schon im vorherigen Kapitel, erweitert. In Abbildung 5.2(a) ist das verwendete Modellgebiet abgebildet. Der Zeitrahmen und das Modellgebiet sind für alle Simulationen gleich.

Die Eingabedaten, Start- und Randbedingungen für sämtliche Simulationen sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Die Simulationen beginnen jeweils um 0 Uhr UTC. Aerosole werden bei den Vergleichsläufen nicht mitberechnet. Das bedeutet, dass die heterogenen Reaktionen (siehe Kapitel 3.3 „Vollständiger Mechanismus“) nicht betrachtet werden. Die meteorologischen Randdaten stammen aus dem Globalmodell IFS („Integrated Forecast System“) des ECMWF („European Centre for Medium Range Weather Forecasting“). Manche der Startkonzentrationen der Gase sind in der Vertikalen mit einem Profil belegt. Die Startkonzentrationen in Tabelle 5.1 entsprechen den Konzentrationen in der untersten Schicht. Emissionen verschiedener Gase sind ebenfalls im Modell enthalten. Anthropogene Emissionen werden anhand von Daten von Emissionen aus dem Verkehr, aus Punktquellen und flächendeckenden Quellen wie Wohn- und Industriegebieten vor der eigentlichen Simulation berechnet. Die zeitliche Auflösung beträgt hierbei eine Stunde. Biogene Emissionen werden anhand von Landnutzungsdaten, vom Modell vorhergesagte Temperaturen und Strahlungsflüssen berechnet (Vogel et al. (2009)). Eine Senke für alle im Modell enthaltenen Gase, also auch die neu hinzugefügten Halogenverbindungen, stellt die Ablagerung an der Erdoberfläche dar. Diese trockene Deposition wird mittels einer Parametrisierung nach Bär und Nester (1992) berechnet.

Noch sind keine Startkonzentrationen oder Quellen für die Halogenstoffe enthalten. Ein Simulationslauf mit dieser Konfiguration entspricht einem Lauf mit dem Chemie-Mechanismus RADMKa. Dieser Lauf wird im Folgenden als Referenzlauf \mathfrak{R} bezeichnet. Um den Halogenmechanismus zu testen, wird eine Quelle für molekulares Iod (I_2) hinzugefügt. Während des „Reactive Halogenes in the Marine Boundary Layer Experiments“(RHaMBLe, Lowe et al. (2011)) wurden Emissionen von Iod an der Küste um Roscoff in Frankreich gemessen. Die Messkampagne fand im September 2006 statt. Als Quellen für Iod identifizierten Leigh et al. (2010) Makroalgen. Sie fanden heraus, dass auf eine Fläche von 100 km^2 um Roscoff die totale I_2 -Emission $1.7 \cdot 10^{19}$ Moleküle pro Sekunde beträgt. Außerdem ist die Iod-Emission abhängig von den Gezeiten, wobei bei Ebbe die höchsten Werte gemessen wurden.

Es werden Simulationen durchgeführt, bei denen molekulares Iod entlang der Küste des gesamten Modellgebiets emittiert wird. Dafür wurde eine Maske erstellt, die die Küste identifiziert. Damit eine Gitterzelle als Küstenzelle bezeichnet wird, muss sie zwei Bedingungen genügen. Erstens muss die Zelle im Wasser liegen und zweitens muss es mindestens eine benachbarte Zelle geben, die eine Landzelle ist. Durch diese Parametrisierung werden fälschlicherweise auch Gitterzellen identifiziert, die innerhalb großer Seen liegen. An jeder Küstenzellen wird nun Iod (also auch in den großen Seen) mit der von Leigh et al. (2010) angegebenen Quellstärke emittiert. Es wird die Annahme gemacht, dass an jeder Küstenzelle molekulares Iod konstant emittiert wird. Die Variati-

Tabelle 5.1: Eingabedaten für Simulationen

Größe	Wert
Zeitschritt	40 s
Zeitschritt für die Strahlungsberechnung	1 h
Anzahl der horizontalen Gitterpunkte $x \times y$	182×170 ($\approx 2530 \times 2363$ km)
Horizontaler Gitterpunktabstand	0.125° (≈ 14 km)
Vertikale Auflösung	40 (nicht äquidistante) Schichten
Integrationschema	Runge-Kutta 3. Ordnung
Advektionsschema	Euler BOTT2
Position des gedrehten Nordpols	$lat = 40^\circ N, lon = 170^\circ W$
konstante Stoffkonzentrationen	
CO ₂	372.9 ppm
H ₂	500 ppm
O ₂	209 ppb
N ₂	781 ppb
CH ₄	1.8 ppm
Startkonzentrationen	
SO ₂ , NO ₂ , NO	$1 \cdot 10^{-21}$ ppb
O ₃	40 ppb
H ₂ O ₂	$0.2 \cdot 10^{-2}$ ppb
ALD, HCHO	$1 \cdot 10^{-21}$ ppb
OP1	HCHO $\cdot 1 \cdot 10^{-3}$
OP2	ALD $\cdot 1 \cdot 10^{-3}$
ORA1	$0.5 \cdot 10^{-11}$ ppb
ORA2	ORA1
HC3	$1 \cdot 10^{-21}$ ppb
HC5	HC3 $\cdot 0.4$
HC8	HC3 $\cdot 0.2$
ETH	$1 \cdot 10^{-21}$ ppb
CO	100 ppb
OL2, OLT, OLI	$1 \cdot 10^{-21}$ ppb
ACO3	$1 \cdot 10^{-6}$ ppb
TPAN	$1 \cdot 10^{-5}$ ppb
HONO	$1 \cdot 10^{-6}$ ppb
HNO ₄	$2 \cdot 10^{-6}$ ppb
KET	ALD
GLY	OP1
MGLY, DCB	HCHO $\cdot 1 \cdot 10^{-3}$
ONIT	HC3 $\cdot 0.2$
CSL, ISO, HCHO, API, LIM	$1 \cdot 10^{-6}$ ppb
HACE, MACR, MAHP, NALD	$1 \cdot 10^{-6}$ ppb

on durch die Gezeiten wird nicht berücksichtigt. Tabelle 5.2 gibt eine Übersicht der verschiedenen Simulationsläufe.

Tabelle 5.2: Übersicht der Simulationsläufe

Bezeichnung	Beschreibung	I ₂ -Emission in Moleküle/(s m ²)
\mathfrak{R}	Referenzlauf, ohne Halogenchemie	–
\mathfrak{J}	Emissionswert nach Leigh et al. (2010)	$1.7 \cdot 10^{11}$
\mathfrak{J}_{10}	Emissionswert von \mathfrak{J} um Faktor zehn vergrößert	$1.7 \cdot 10^{12}$

In den nächsten Unterkapiteln werden die Simulationsläufe beschrieben und bewertet. Dabei wird auf den zeitlichen Verlauf verschiedener Halogenstoffe eingegangen. Die Unterschiede in den Ozonkonzentrationen der verschiedenen Simulationen werden quantifiziert.

5.4.1 Molekulares Iod I₂

Die Emission von molekularem Iod findet an den Küsten statt. Es ist die einzige Halogenspezies, die emittiert wird. Im Simulationslauf \mathfrak{J} wird der Wert aus Leigh et al. (2010) angenommen. Die Größenordnung der simulierten Iod-Konzentrationen entspricht nicht derjenigen aus dem Paper von Leigh et al. (2010). Deswegen wird dieser Emissionswert in einem weiteren Simulationslauf \mathfrak{J}_{10} um den Faktor zehn vergrößert.

Am ersten Simulationstag um 2 Uhr UTC erkennt man anhand der I₂-Konzentration die Emission entlang der Küste in den Abbildung 5.3(a) und (b) für die Simulationen \mathfrak{J} und \mathfrak{J}_{10} . Die I₂-Konzentration für den Lauf \mathfrak{J}_{10} ist genau um den Faktor zehn höher als die für den Lauf \mathfrak{J} . Der Abbau von I₂ findet ausschließlich durch Photolyse statt. Um 2 Uhr UTC hat diese aufgrund der fehlenden Strahlung noch nicht eingesetzt, weshalb die I₂-Konzentration bis zu diesem Zeitpunkt nur angestiegen ist. An den Abbildung 5.3(a) und (b) erkennt man, dass auch Zellen innerhalb großer Seen als Küste identifiziert werden, wie zum Beispiel im Bodensee oder im Gardasee.

Bei Sonnenaufgang wird molekulares Iod schnell photolysiert, wie man in Abbildung 5.3(c) deutlich sieht. Dieser Plot zeigt die I₂-Konzentration des Simulationslaufes \mathfrak{J} am 13. Juni um 4 Uhr UTC. Der Sonnenstand wird durch die starke Abnahme der I₂-Konzentration sichtbar. Während es in Großbritannien, Spanien und Frankreich noch Nacht ist, hat die Dämmerung über Deutschland schon eingesetzt. Anhand der Windvektoren ist zu erkennen, dass Iod auch transportiert wird. Zum Beispiel wird an der Westküste von Sardinien I₂ westlich aufs Mittelmeer geweht. Transport ins Landesinnere findet ebenfalls statt, so zum Beispiel an der Costa Blanca in Spanien.

Durch die sehr schnelle Photolyse sind die I₂-Konzentrationen am Tag sehr gering. Ein Minimalwert stellt sich durch die konstante Emission ein. Der Sonnenuntergang ist auf Abbildung 5.3(d) zu erkennen. Um 20 Uhr UTC des 13. Junis ist die Sonne entlang der Mittelmeerküsten schon untergegangen. Da in diesen Regionen molekulares Iod nun nicht mehr abgebaut wird, kann es sich wieder akkumulieren.

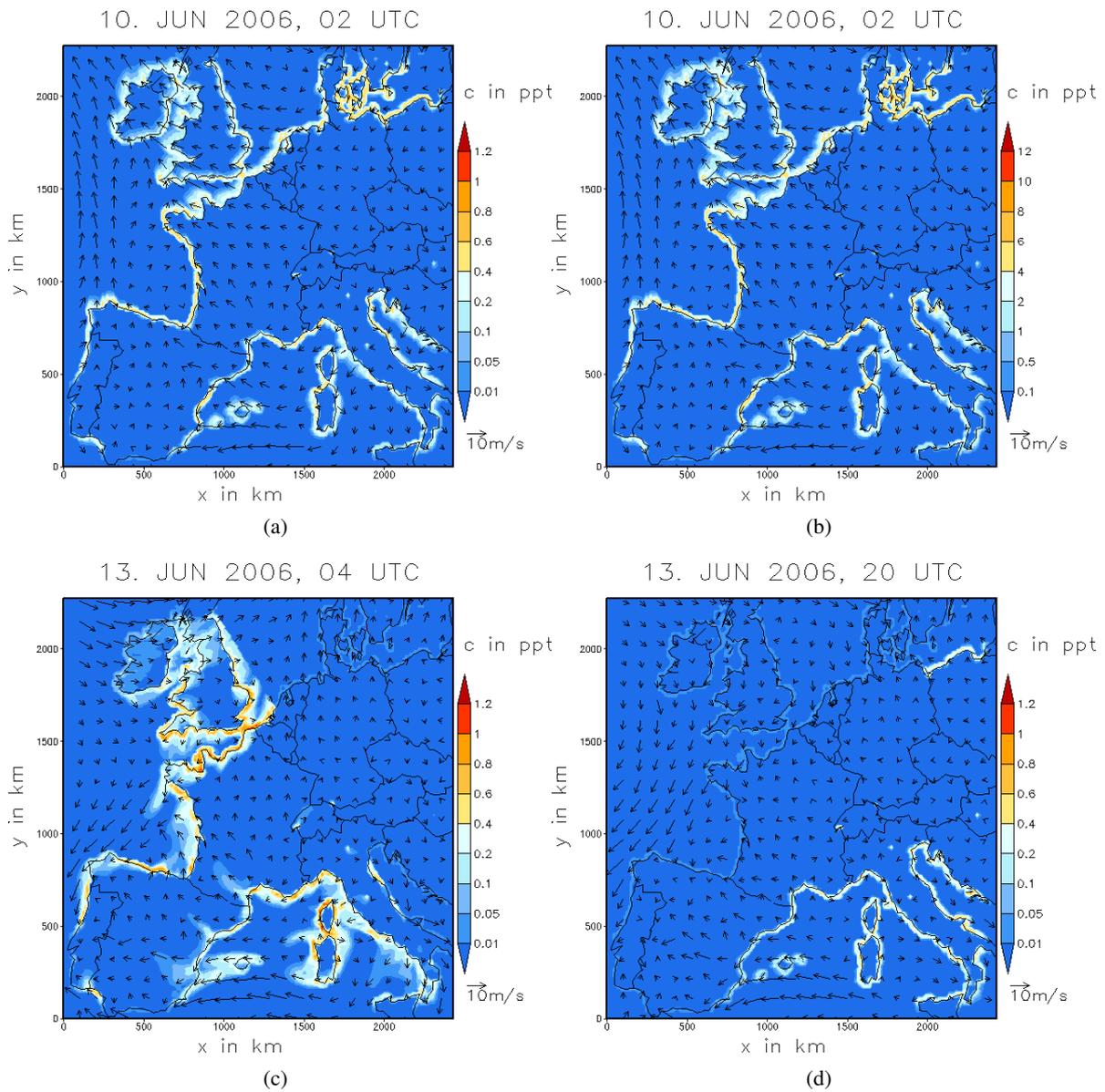


Abbildung 5.3: I_2 -Konzentrationen zu verschiedenen Zeitpunkten; (a), (c) und (d) für den Simulationslauf \mathfrak{J} , (b) für den Simulationslauf \mathfrak{J}_{10}

5.4.2 Elementares Iod I

In den ersten Stunden der Simulation ist noch kein elementares Iod I vorhanden. Erst wenn die Photolyse von molekularem Iod bei Sonnenaufgang einsetzt, entsteht elementares Iod, siehe hierzu Abbildung 5.4(a). Elementares Iod geht zwei schnell ablaufende Reaktionen ein: zum einen reagiert es mit Ozon und bildet Iodmonoxid IO, zum anderen reagiert es mit dem Hydroperoxyl-Radikal HO₂ und bildet Iodwasserstoff HI. Dass die Reaktionen schnell ablaufen erkennt man in Abbildung 5.4(a) daran, dass die Konzentrationen von elementarem Iod direkt nach der Bildung durch die Photolyse von molekularem Iod am höchsten sind.

Tagsüber geht die Konzentration von elementarem Iod etwas zurück, wie in Abbildung 5.4(b) zu erkennen ist. Da alle Iodverbindungen (außer dem Iodwasserstoff HI) durch Photolyse elementares Iod bilden, ist am Tag eine ständige Quelle für diesen Stoff vorhanden. Deswegen pendelt sich die Iod-Konzentration für den Simulationslauf 3 auf Werte von 0.02 bis 0.2 ppt entlang der Küsten ein. Der Transport von elementarem Iod in Richtung der Windvektoren ist in Abbildung 5.4(b) ebenfalls gut zu erkennen.

Der Sonnenuntergang ist auf Abbildung 5.4(c) zu erkennen. Er beginnt gerade über Süditalien. Die wichtigsten Quellen für elementares Iod, die Photolyse der Iodverbindungen, verschwindet zu diesen Stunden. Deswegen ist dort kein elementares Iod mehr zu erkennen. Nachts wird Iod nur noch durch die Reaktion von Iodwasserstoff HI mit dem Hydroxyl-Radikal OH und durch die Reaktion von Iodmonoxid IO mit Stickstoffmonoxid NO oder sich selbst gebildet. Diese Reaktionen reichen nicht aus, um nachts eine nennenswerte Konzentration von elementarem Iod zu erreichen.

Die Abbildung 5.4(d) zeigt die Konzentration von elementarem Iod des Simulationslaufes 3₁₀ zum 11. Juni 2006 um 19 Uhr UTC, also zum gleichen Zeitpunkt wie Abbildung 5.4(c). Man sieht, dass die Konzentration genau um einen Faktor zehn größer ist als im Simulationslauf 3.

5.4.3 Iodmonoxid IO

Iodmonoxid wird durch die Reaktion von elementarem Iod mit Ozon gebildet. Da elementares Iod durch die Photolyse von molekularem Iod entsteht, wird Iodmonoxid ebenfalls tagsüber gebildet. In Abbildung 5.5(a) ist die Iodmonoxid-Konzentration am zweiten Simulationstag um 5 Uhr UTC aufgetragen. Wie in den Sonnenaufgangsplots der schon besprochenen Stoffe ist auch hier der Aufgang der Sonne durch die deutliche Abgrenzung an der Konzentration von Iodmonoxid zu erkennen. Spanien liegt zu diesem Zeitpunkt noch im Dunkeln.

Am Tag herrschen die höchsten Konzentrationen entlang der Küste. Auf Abbildung 5.5(b) ist der Transport vor allem über dem Mittelmeer deutlich zu erkennen. Iodmonoxid geht viele Reaktionen ein. Es reagiert mit sich selbst und bildet Ioddioxide (OIO und I₂O₂), elementares und molekulares Iod. Außerdem reagiert Iodmonoxid mit dem Hydroperoxyl-Radikal HO₂ zu der

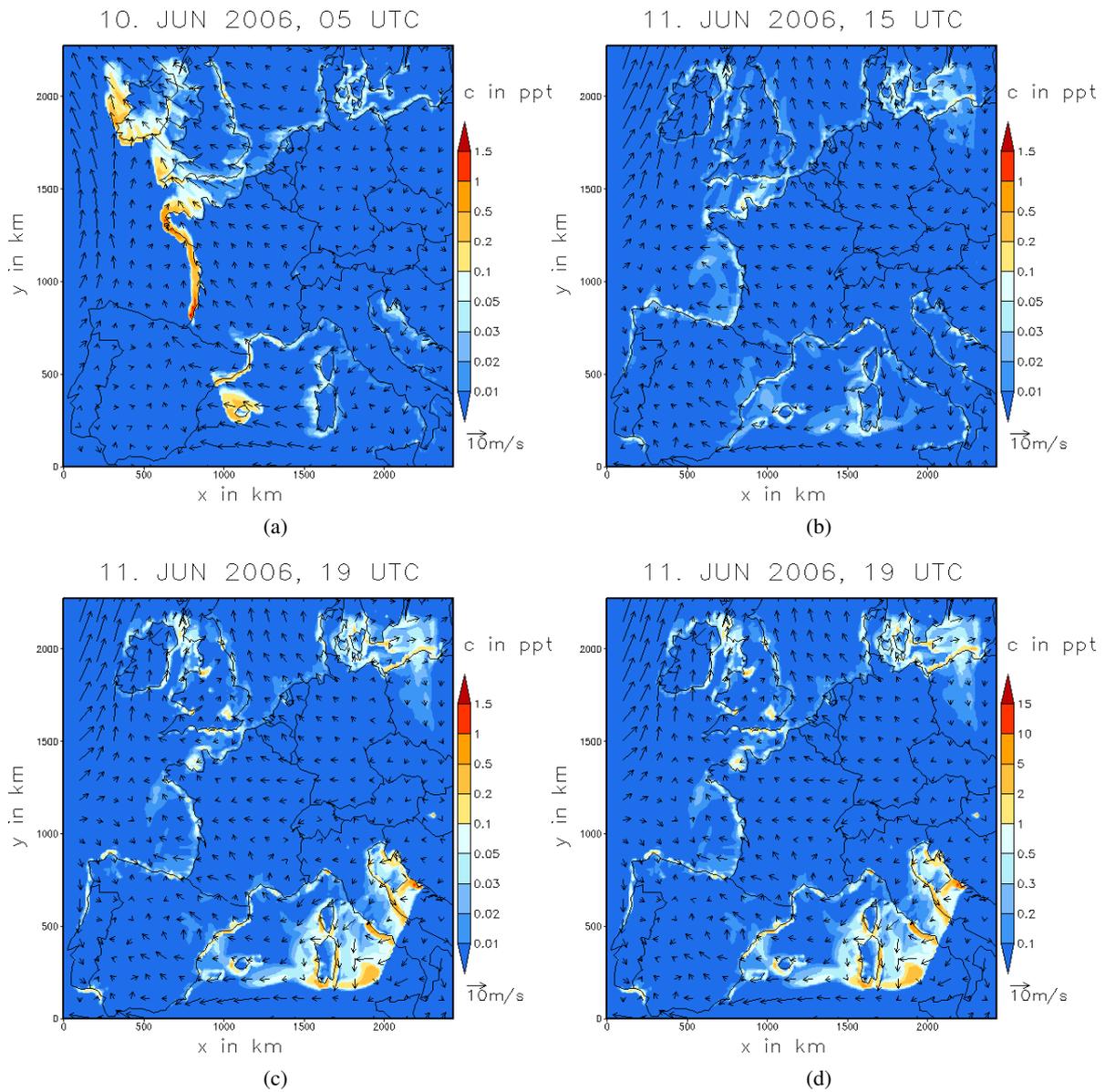


Abbildung 5.4: I-Konzentrationen zu verschiedenen Zeitpunkten; (a) – (c) für den Simulationslauf \mathfrak{J} ; (d) für den Simulationslauf \mathfrak{J}_{10}

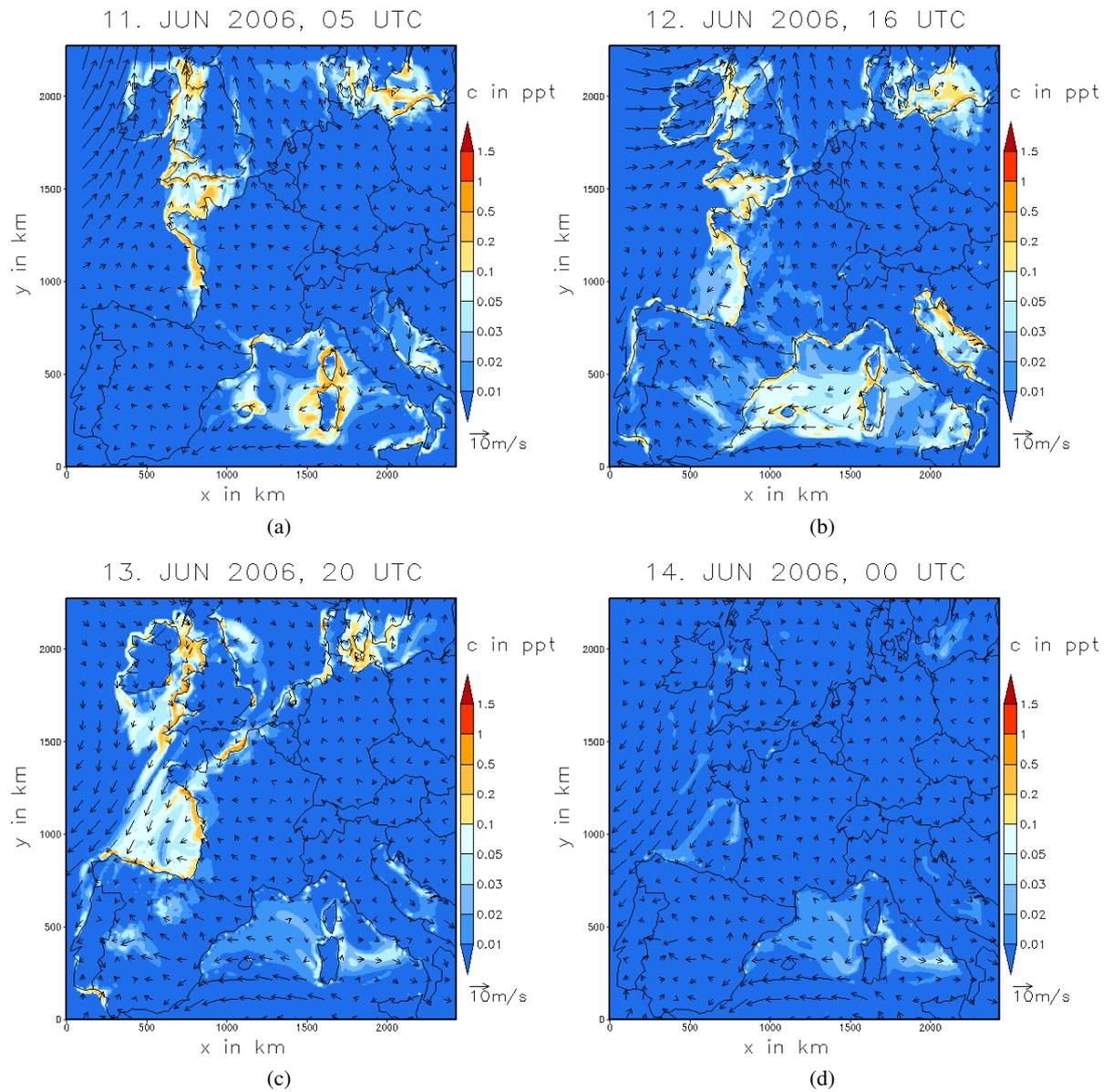


Abbildung 5.5: IO-Konzentrationen zu verschiedenen Zeitpunkten; (a) – (d) für den Simulationslauf 3

iodigen Säure HOI. Weiter bildet es mit Stickstoffdioxid NO_2 Iodnitrat IONO_2 . Iodmonoxid wird ebenfalls photolysiert und bildet, wie mit der Reaktion mit Stickstoffmonoxid NO , elementares Iod.

Bei Sonnenuntergang nimmt die Konzentration von Iodmonoxid ab, da durch die fehlende Photolyse die Hauptquelle für diesen Stoff verschwindet. Nachts ist die Ozonkonzentration gering und es liegt fast kein elementares Iod mehr vor. Deswegen bildet die Reaktion von elementarem Iod mit Ozon nur wenig Iodmonoxid. Der thermische Zerfall von Iodnitrat stellt eine weitere Quelle für Iodmonoxid dar, die nachts nicht versiegt. Abbildung 5.5(c) zeigt die Iodmonoxid-Konzentration am letzten Simulationstag um 20 Uhr UTC. Hier erkennt man ebenfalls den Sonnenstand. Über den Gebieten, über denen die Sonne schon untergegangen ist (auf der Abbildung entspricht das dem Mittelmeerraum), sind noch geringe Konzentrationen vorhanden.

Nachts geht die Iodmonoxid-Konzentration weiter zurück. Allerdings ist auch um 0 Uhr UTC noch nicht alles IO abgebaut, wie auf Abbildung 5.5(d) zu erkennen ist. Iodmonoxid wandelt sich demnach nicht so schnell um wie zum Beispiel elementares Iod.

5.4.4 Iodnitrat IONO_2

Iodnitrat wird gleichermaßen bei Sonnenaufgang gebildet, da es durch die Reaktion von Iodmonoxid mit Stickstoffdioxid entsteht. Es wird durch Photolyse und thermischen Zerfall abgebaut. Da sich die Bildungsreaktion mit den Abbaureaktionen tagsüber in etwa die Waage hält, bleibt die Konzentration von Iodnitrat im Laufe des Tages relativ konstant. Gegen Abend nimmt die Konzentration wieder ab, es findet aber kein totaler Rückgang statt. Die geringsten Konzentrationen sind kurz vor Sonnenaufgang gegeben. Mit dem Voranschreiten der Simulationen wird die Maximalkonzentration von Iodnitrat jeden Tag leicht erhöht.

Die Konzentration von Iodnitrat über Großbritannien ist höher als über dem europäischen Festland. Wie die Windvektoren zeigen, können diese hohen Konzentrationen durch den Transport allein nicht erklärt werden. Betrachtet man die Stickstoffdioxid-Konzentration zum gleichen Zeitpunkt, sieht man, dass in Großbritannien sehr hohe Konzentrationen vorliegen. Vor allem London zeigt hohe NO_2 -Emissionen. Dieses Stickstoffdioxid bildet zusammen mit Iodmonoxid Iodnitrat und erklärt die hohen Konzentrationen über Großbritannien.

5.4.5 Iodwasserstoff HI

Die einzige Iodverbindung, die nicht photolysiert wird, ist der Iodwasserstoff HI. Er wird durch die Reaktion von elementarem Iod mit dem Hydroperoxyl-Radikal HO_2 in den Vormittagsstunden des ersten Simulationstages zum ersten Mal gebildet. Die höchsten Konzentrationen erreicht er während des ersten Tages um 20 Uhr UTC an der deutschen Ostseeküste, siehe Abbildung 5.7(a). Danach nimmt die Konzentration durch die Reaktion mit dem Hydroxyl-Radikal OH ab.

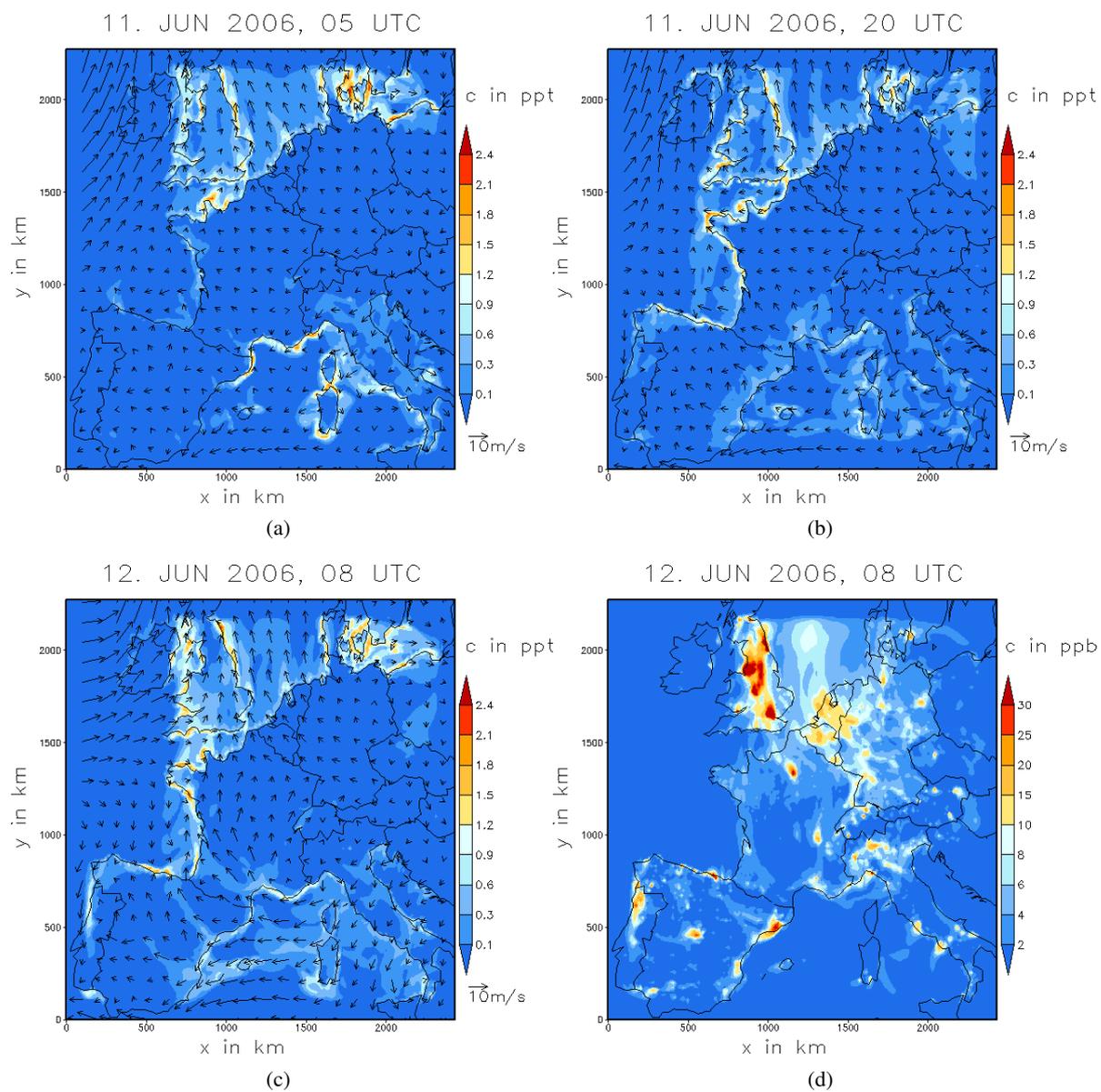


Abbildung 5.6: (a) – (c) IONO₂-Konzentrationen zu verschiedenen Zeitpunkten für den Simulationslauf \mathfrak{J} ; (d) NO₂-Konzentration für den Simulationslauf \mathfrak{J}

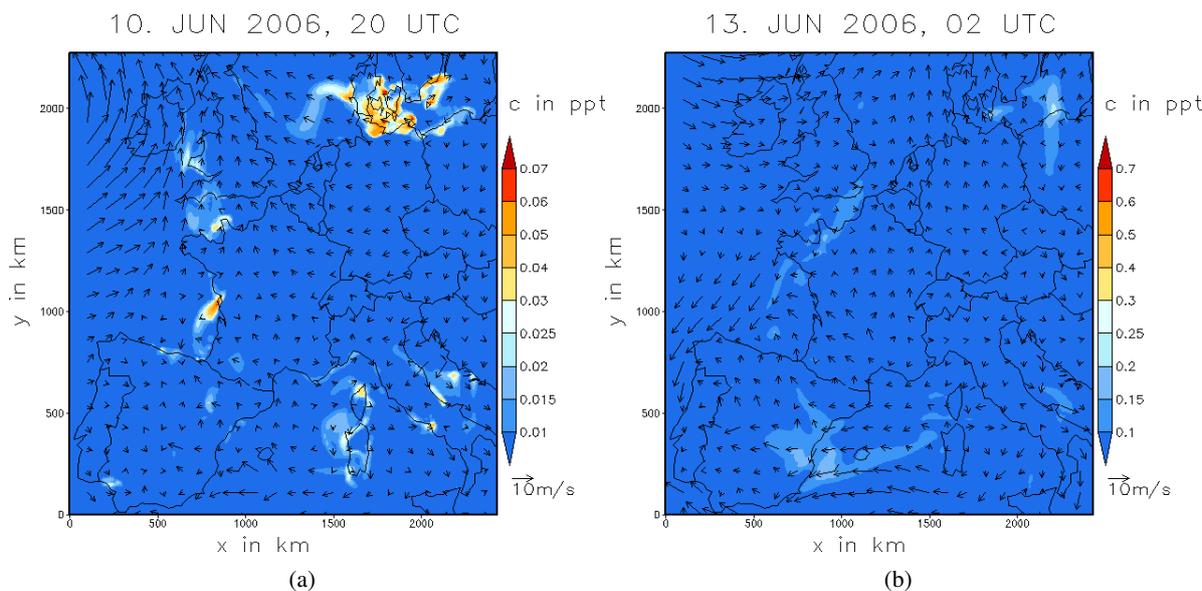


Abbildung 5.7: HI-Konzentrationen zu verschiedenen Zeitpunkten, (a) für den Simulationslauf \mathcal{J} ; (b) für den Simulationslauf \mathcal{J}_{10}

Weil Iodwasserstoff nicht photolysiert wird, ist der Transport in Richtung des mittleren Windes auch am Tag deutlich zu erkennen. Im Verlauf der folgenden Simulationstage schwankt die Konzentration von Iodwasserstoff. In den frühesten Stunden eines jeweiligen Tages sind die Konzentrationen am geringsten, siehe hierzu Abbildung 5.7(b) für den Simulationslauf \mathcal{J}_{10} . Allgemein sind die Schwankungen aber sehr gering und die Maximalkonzentrationen sind die geringsten von allen Iodverbindungen.

5.4.6 Iodige Säure HOI

Die iodige Säure ist ein Produkt der Reaktion von Iodmonoxid mit dem Hydroperoxyl-Radikal. Wie die anderen Halogenverbindungen, die nicht direkt emittiert werden, entsteht die iodige Säure ebenfalls in den Morgenstunden. Die Konzentrationen erreichen zur Mittagszeit ein Maximum und nehmen darauf wieder leicht ab. Von 18 bis 20 Uhr UTC herrscht ein Konzentrationsminimum. Es handelt sich um die Stunden, in denen die Sonne untergeht, so zum Beispiel am 3. Simulationstag um 19 Uhr UTC, wie in Abbildung 5.8(a) abgebildet. Danach nehmen die Konzentrationen über die Nachtstunden wieder zu, erreichen aber die Werte vom Mittag nicht, siehe hierzu die Abbildung 5.8(b). Das liegt daran, dass Iodmonoxid, das zur Bildung von der iodigen Säure beiträgt, nachts nur in sehr geringen Konzentrationen vorliegt. Die Abbaureaktion, die Photolyse der iodigen Säure, findet in diesen nächtlichen Stunden nicht statt. Eine weitere Abnahme findet in den Morgenstunden von 4 bis 6 Uhr UTC statt. Dort setzt die Photolyse wieder ein, es wurde aber noch nicht genug Iodmonoxid neu gebildet, das in einer weiteren Reaktion die iodige Säure bilden könnte. Dies findet erst in den folgenden Stunden statt und die Konzentration kann erneut zunehmen.

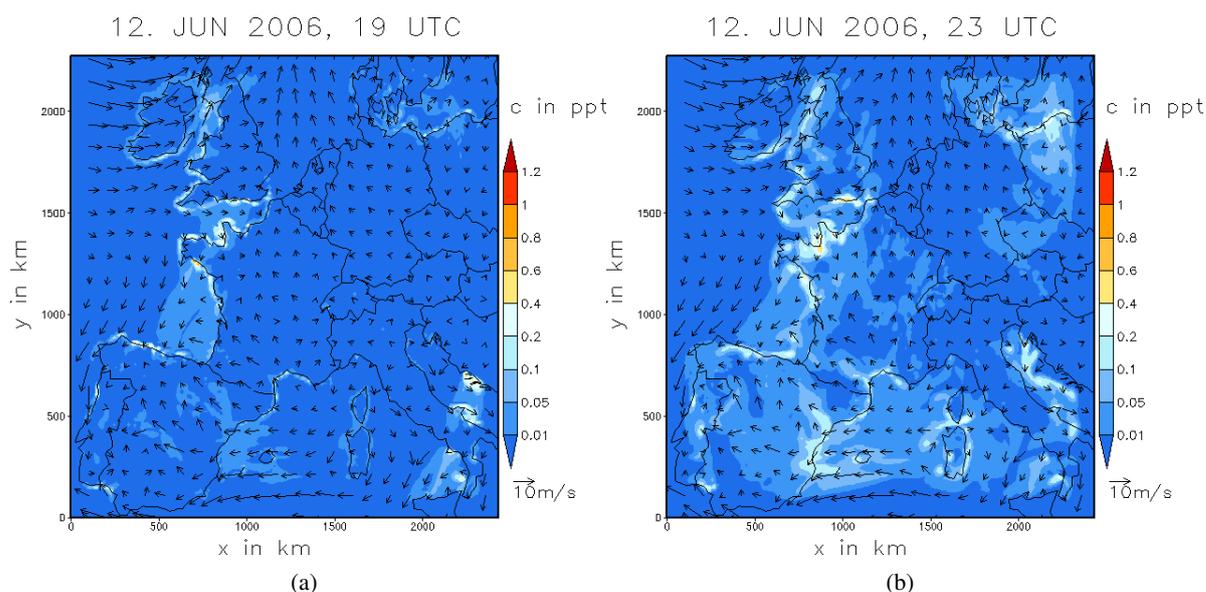


Abbildung 5.8: HOI-Konzentrationen zu verschiedenen Zeitpunkten für den Simulationslauf \mathcal{J}

5.4.7 Ioddioxide OIO und I_2O_2

Die Konzentrationen der Ioddioxide sind eine Größenordnung geringer als die Konzentrationen der übrigen Iodverbindungen (außer dem Iodwasserstoff). Ioddioxide entstehen bei der Selbstreaktion von Iodmonoxid. Die höchsten Konzentrationen zeigen die Simulationsläufe in den Nachtstunden. Am Tag werden die Ioddioxide durch Photolyse gespalten. Die Abbildungen 5.9 zeigen jeweils ein Beispiel der Konzentration eines Ioddioxids des Simulationslaufes \mathcal{J}_{10} .

5.4.8 Ozon O_3

Bevor auf die Änderungen in der Ozonkonzentration durch den Halogen-Mechanismus eingegangen wird, wird auf die allgemeine Verteilung der Ozonkonzentration eingegangen. Der Referenzlauf \mathcal{R} zeigt im Verlauf der Simulation die üblichen Tagesgänge für die Ozonkonzentration. Diese werden erreicht, da innerhalb des Simulationszeitraumes kaum Bewölkung vorhanden war (siehe Kapitel 5.3). Nachts sind die Konzentrationen geringer als am Tag, wenn durch die Photolyse von Stickstoffdioxid (NO_2) Ozon gebildet werden kann. Die höchsten Konzentrationen stellen sich über der Schweiz und Südwest-Deutschland am Nachmittag des 13. Juni ein. Die Ozonkonzentration zu diesem Zeitpunkt ist in Abbildung 5.10(a) aufgetragen. Sie erreicht zum Teil Werte von über 54 ppb. An den Küsten herrschen über den gesamten Zeitraum im Mittel Werte zwischen 30 und 36 ppb. Die Maximalkonzentrationen am Tag erreichen vereinzelt Werte bis 48 ppb. Nachts sinkt die Konzentration an den Küsten bis auf 12 ppb ab (zum Beispiel an der Nordsee).

Da die Halogene in den Simulationsläufen \mathcal{J} und \mathcal{J}_{10} entlang den Küsten freigesetzt werden, wird auch dort die größte Änderung in der Ozonkonzentration erwartet.

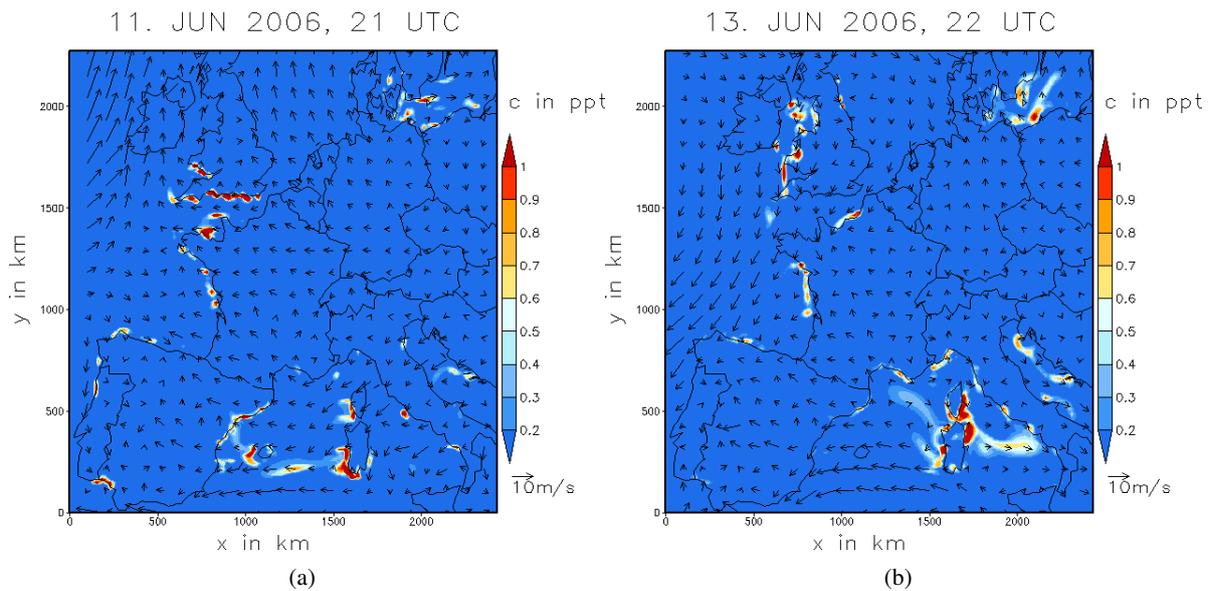


Abbildung 5.9: Ioddioxid-Konzentrationen zu verschiedenen Zeitpunkten für den Simulationslauf \mathcal{J}_{10} ; (a) I_2O_2 -Konzentration, (b) OIO-Konzentration

Erste Änderungen in der Ozonkonzentration treten auf, wenn die Sonne aufgeht und das emittierte molekulare Iod I_2 durch Photolyse zu elementarem Iod I umgewandelt wird. Dieses elementare Iod kann in einer weiteren Reaktion mit Ozon reagieren. Dadurch wird dieses abgebaut. Um 9 Uhr UTC des ersten Simulationstages sieht man erste geringe Abnahmen der Ozonkonzentration entlang der Küsten. Im Osten (zum Beispiel an der Ostsee), wo die Sonne bereits höher steht, sind die Abnahmen dementsprechend höher als im Westen (entlang der spanischen und portugiesischen Küste). In der Abbildung 5.10(b) ist die Ozondifferenz des Simulationslaufes \mathcal{R} und des Laufes \mathcal{J} zu diesem Zeitpunkt abgebildet.

Am zweiten Simulationstag zur Nachmittagszeit liegen die Änderungen der Ozonkonzentration durch die Iod-Chemie stellenweise über 0.18 ppb, wie in Abbildung 5.10(c) zu sehen ist. Die größten Änderungen sind jeweils an den Stellen zu erkennen, an denen geringe Windgeschwindigkeiten herrschen. In der Abbildung erkennt man diese an den kurzen Windvektoren. Solche Gebiete sind zum Beispiel die Küste von Sardinien, Nordfrankreich und die Ostsee. Die Konzentration von elementarem Iod zu diesem Zeitpunkt ist in Abbildung 5.4(b) aufgetragen. Man erkennt, dass durch den Transport von elementarem Iod auch die Änderungen in der Ozonkonzentration nicht auf die Küstenstreifen begrenzt sind. Ein solches Beispiel liegt im Mittelmeer zwischen den Balearen und Sardinien vor. Dort ist ein abgegrenztes Feld elementares Iod enthalten, das von der Westküste Sardinien in Richtung Balearen transportiert wird. Das selbe Feld lässt sich auch in der Änderung der Ozonkonzentration in Abbildung 5.10(c) erkennen. Zum gleichen Zeitpunkt ist für den Simulationslauf \mathcal{J}_{10} in Abbildung 5.10(d) die Änderung der Ozonkonzentration aufgetragen. Diese ist im Vergleich zum Simulationslauf \mathcal{J} um den Faktor zehn verstärkt.

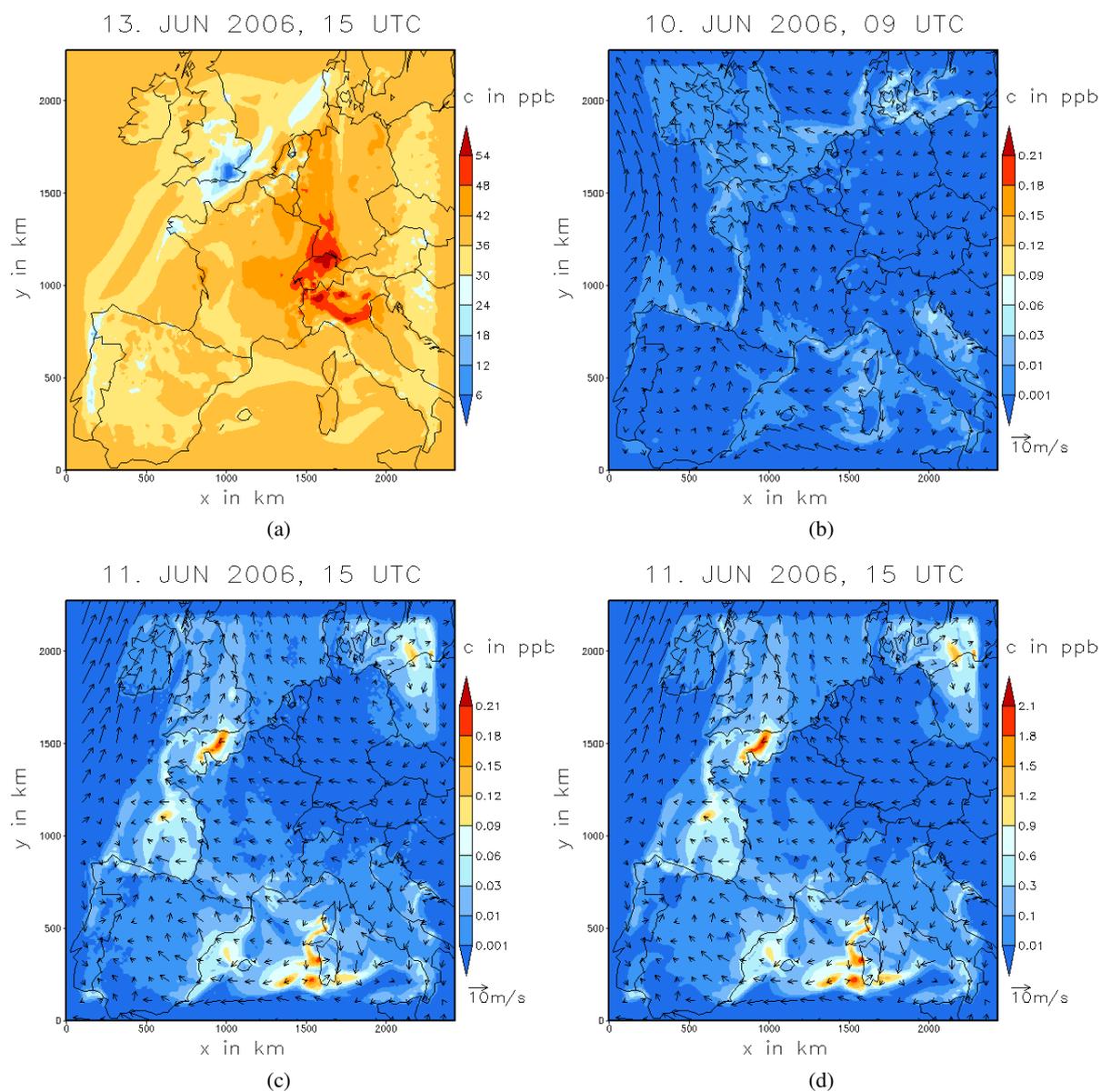


Abbildung 5.10: (a) Ozonkonzentration des Referenzlaufs \mathfrak{R} ; (b)–(d) Differenz der Ozonkonzentration der Simulationsläufe vom Referenzlauf, eine positive Differenz bedeutet eine Abnahme der Ozonkonzentration; (b) und (c) für den Simulationslauf \mathfrak{J} ; (d) für den Simulationslauf \mathfrak{J}_{10}

Wenn die Sonne untergegangen ist, herrschen geringere Ozonkonzentrationen vor. Auch die Konzentration von elementarem Iod ist nachts geringer. Die Unterschiede in der Ozonkonzentration durch den Halogen-Mechanismus ist dann ebenfalls geringer als am Tag. Für den Simulationslauf \mathfrak{J} liegen die Änderungen um 4 Uhr UTC des 13. Juni 2006 bei maximal 0.09 ppb.

5.4.9 Großbritannien am 12. Juni 2006, 0 Uhr UTC

Am 12. Juni 2006 um 0 Uhr UTC ist eine Besonderheit in der Konzentration von elementarem Iod zu erkennen. Abbildung 5.11(a) zeigt diese Konzentration zum genannten Zeitpunkt. In London und Liverpool sind für den Simulationslauf \mathfrak{J} Konzentrationen von fast 1 ppb vorhanden, während im Rest des Modellgebietes Konzentrationen von elementarem Iod unter 0.01 ppb herrschen. Die Erklärung hierfür ist nicht sofort ersichtlich.

Betrachtet man die Ozonkonzentration zu diesem Zeitpunkt (Abbildung 5.11(b)), so stellt man fest, dass um die genannten Städte ein Minimum vorliegt. Die Konzentration beträgt dort kaum 6 ppb. Die Reaktion von elementarem Iod mit Ozon findet an diesen Stellen also kaum statt. An anderen Stellen, wo eine höhere Ozonkonzentration herrscht, kann sich elementares Iod durch die Reaktion mit Ozon umwandeln.

Die Konzentration von Stickstoffdioxid ist an diesen Stellen, da es dort emittiert wird, ebenfalls hoch (siehe Abbildung 5.11(c)). Die Reaktion mit Iodmonoxid ist eine Konkurrenzreaktion zur Photolyse von Stickstoffdioxid. In London und Liverpool ist also zu diesem Zeitpunkt nicht nur die Stickstoffdioxid-Konzentration hoch, sondern auch die Änderung der Konzentration durch den Halogen-Mechanismus. Iodmonoxid und Stickstoffdioxid bilden Iodnitrat. Dieses wird durch zwei Reaktionen abgebaut. Der eine Abbaumechanismus, die Photolyse, findet um 0 Uhr UTC nicht statt, deswegen muss die andere Reaktion zu diesem Zeitpunkt die bedeutende Rolle spielen. Es handelt sich um die thermische Zersetzung, wobei wieder Iodmonoxid entsteht. Dieses reagiert mit sich selbst und bildet elementares Iod. Durch das Fehlen von Ozon reichert sich elementares Iod in der Umgebung dieser Städte an.

5.4.10 Vertikale Ausbreitung

Betrachtet man eine beliebige Küstenzelle, so ist auffallend, dass die Konzentrationen der einzelnen Iodverbindungen über den Integrationszeitraum nicht stetig zunehmen. Da molekulares Iod konstant emittiert wird, würde man dieses Verhalten erwarten. Es stellt sich also die Frage, wohin das ganze Iod verschwindet. Ein Teil wird, wie schon besprochen, advehiert. Dabei wird es entlang der Strömung (in den Abbildungen durch die Windvektoren zu erkennen) in der Horizontalen transportiert. An den Abbildungen aus den vorherigen Unterkapiteln erkennt man, dass der Transport über die Meere besonders leicht stattfindet. Durch die fehlenden orographischen Hindernisse kann der Wind dort die Iodstoffe über weite Distanzen verbreiten. Aber auch über Land findet

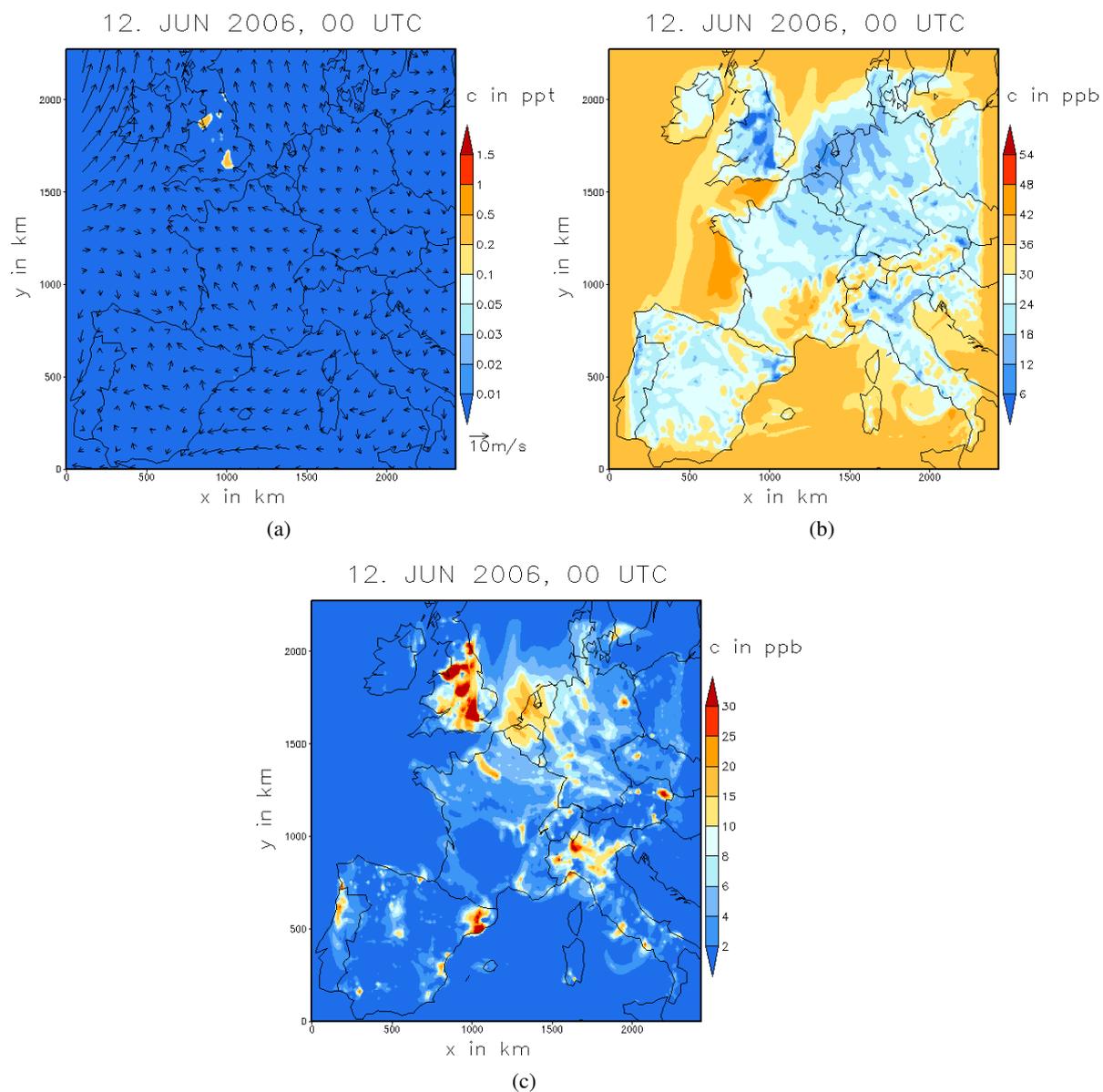


Abbildung 5.11: Konzentrationen verschiedener Stoffe am 12. Juni 2006, 0 Uhr UTC für den Simulationslauf J; (a) I-Konzentration; (b) O_3 -Konzentration; (c) NO_2 -Konzentration

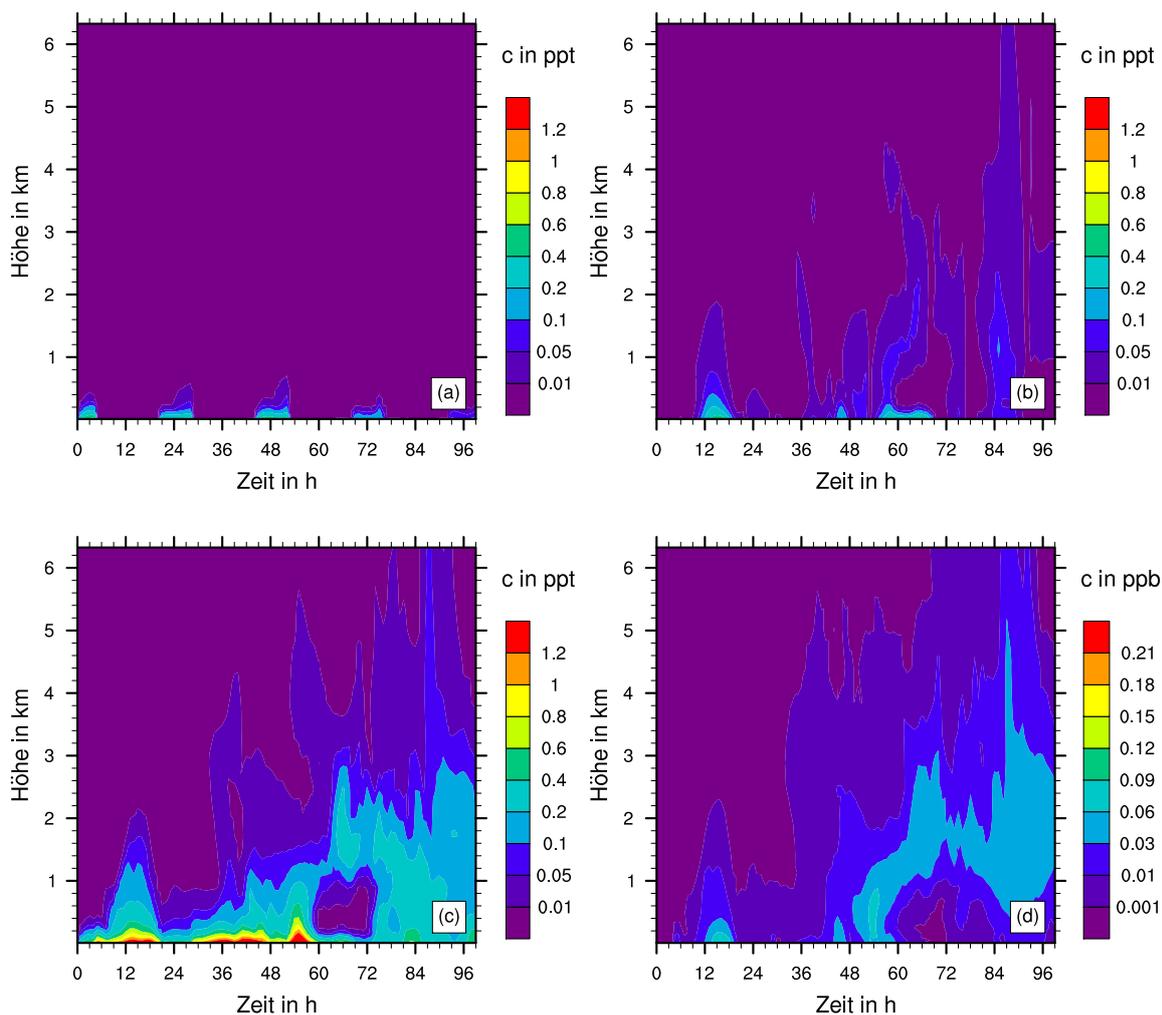


Abbildung 5.12: zeitlicher Verlauf der vertikalen Ausbreitung des Laufes \mathfrak{J} an Küstenzelle vor Roscoff, Frankreich für die Konzentration von (a) molekularem Iod, (b) der iodigen Säure, (c) der Summe aller Iodstoffe und (d) der Differenz der Ozonkonzentration

Transport statt. Geringe Konzentrationen verschiedener Iodverbindungen erstrecken sich über das gesamte europäische Festland.

Transport in höhere Schichten findet ebenfalls statt. Für die Untersuchung der Vertikalen wird ein Küstenpunkt vor Roscoff in Frankreich gewählt. Dort wurde das schon angesprochene RHaM-BLe (Leigh et al. (2010)) durchgeführt. In der Abbildung 5.12 (a) ist die vertikale Verteilung der Konzentration von molekularem Iod I_2 und in (b) der iodigen Säure HOI über die Zeit aufgetragen. Die Verläufe der anderen Iodverbindungen sehen im Bezug auf die vertikale Verteilung ähnlich aus. Die Abbildung (c) zeigt die Summe der Konzentrationen aller Iodstoffe. Zu erkennen ist, dass ein Transport in die Höhe tatsächlich stattfindet. Der vertikale Transport findet hauptsächlich bis in 2 km Höhe statt. Demnach ist auch der Unterschied in der Ozonkonzentration im Vergleich zum Referenzlauf \mathfrak{R} in diesen tieferen Schichten am höchsten (siehe Abbildung (d)). Zusammengefasst lässt sich aussagen, dass die Iodstoffe sowohl in der Horizontalen als auch in

der Vertikalen transportiert werden und deshalb die Konzentrationen an einer Küstenzelle nicht dauerhaft steigen.

5.5 Zusammenfassung der Ergebnisse der 3-D Simulationen

Um die Auswirkungen der Halogenchemie auf die Photooxidantien zu untersuchen wurde eine Quelle für molekulares Iod entlang sämtlicher Küsten im Simulationsgebiet angelegt. Der Emissionswert dieser Quelle wurde in unterschiedlichen Simulationsläufen variiert. Die Konzentrationen der Iodverbindungen wurden untersucht und die Änderungen in der Ozonkonzentration herausgearbeitet.

Molekulares Iod wird in jeder der Simulationen mit einem konstanten Wert an allen Küstenzellen emittiert. Der Emissionswert stammt aus Messungen an der Küste um Roscoff in Frankreich (siehe Leigh et al. (2010)). Es wird die Annahme gemacht, dass die Makroalgen, die die Quelle für Iod darstellen, an allen Küsten im Simulationsgebiet vorkommen und mit dem gleichen Wert emittieren. Für die Konzentration von molekularem Iod ergibt sich tagsüber eine Abnahme, da dieses durch Photolyse zersetzt wird. Nachts, wenn dieser Abbaumechanismus fehlt, nimmt die Konzentration wieder zu.

Für alle anderen Iodverbindungen und elementares Iod gilt ein umgekehrtes Verhalten. Am Tag nehmen die Konzentrationen zu und nachts ab. Das liegt daran, dass zur Bildung der Iodverbindungen zuerst elementares Iod vorhanden sein muss. Dieses entsteht am Tag durch die Photolyse von molekularem Iod. Die Iodverbindungen werden ihrerseits ebenfalls durch Photolyse abgebaut. Die einzige Ausnahme stellt Iodwasserstoff (HI) dar. Er wird im Mechanismus nicht photolysiert. Seine höchsten Konzentrationen erreicht er jeweils um etwa 20 Uhr UTC. Die Konzentrationen von Iodwasserstoff und von den Ioddioxide (OIO und I_2O_2) sind in beiden Simulationsläufen um eine Größenordnung kleiner als die der anderen Iodverbindungen. Die Ioddioxide stellen eine Ausnahme dar, was den Zeitpunkt der Maximalkonzentration betrifft. Wie bei dem emittierten molekularen Iod liegt die größte Konzentration der Ioddioxide nachts vor.

Durch den Vergleich des Referenzlaufes \mathfrak{R} mit den Läufen \mathfrak{J} und \mathfrak{J}_{10} kann man eine Abnahme der Ozonkonzentration durch die Halogenchemie feststellen. Dies entspricht auch den Erwartungen (siehe Kapitel 3 „Halogen-Mechanismus“). Die größten Änderungen finden entlang der Küsten statt, da dort die Emission von molekularem Iod stattfindet. Durch Transportprozesse ergeben sich Änderungen in der Ozonkonzentration nicht nur entlang der Küstenlinie. Ein Transport in der Vertikalen findet ebenfalls statt. Die Größenordnung der Unterschiede in der Ozonkonzentration zum Referenzfall beträgt für den Fall \mathfrak{J} bis zu 0.21 ppb und für den Fall \mathfrak{J}_{10} bis zu 2.1 ppb. Das entspricht Änderungen in der Ozonkonzentration im einstelligen Prozentbereich.

Der Wert für die Emission von molekularem Iod in dem Simulationslauf \mathfrak{J} stammt aus einem Paper von Leigh et al. (2010). Im gleichen Paper werden gemessene Konzentrationen von molekularem Iod genannt, die im zweistelligen ppt-Bereich liegen. Im Simulationslauf \mathfrak{J} erreicht

molekulares Iod Maximalkonzentrationen von lediglich circa 1.2 ppt. Deswegen wurde der Emissionswert um den Faktor zehn vergrößert und ein weiterer Simulationslauf, \mathcal{J}_{10} , gestartet. Die Konzentrationen der Iodverbindungen im Lauf \mathcal{J}_{10} sind ebenfalls um den Faktor zehn größer als im Lauf \mathcal{J} . Die Maximalkonzentration von molekularem Iod beträgt hier also etwa 12 ppt. Vergleichen mit dem Messwerten aus Leigh et al. (2010) sind auch die Konzentrationen von molekularem Iod im Lauf \mathcal{J}_{10} noch gering. Werte von über 50 ppt stellen dort keine Seltenheit dar.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Halogene spielen eine wichtige Rolle in der Chemie der Atmosphäre. Seit den 70er Jahren (siehe Molina und Rowland (1974)) ist bekannt, dass sie die stratosphärische Ozonschicht angreifen und mitverantwortlich für das Ozonloch sind. Durch Messungen wurde festgestellt, dass sich Halogene auch in der Troposphäre befinden, da ihre Hauptquellen am Unterrand der Atmosphäre liegen. Zwei Reaktionszyklen, die Halogene enthalten, sind dort verantwortlich für den Abbau von Ozon. Quellen für Halogenstoffe sind in den Polargebieten, wo hohe Konzentrationen gemessen wurden, die Freisetzung an Schneedecken und Meereis. In die marine Grenzschicht gelangen sie durch meersalzhaltige Aerosole und Makroalgen. In Salzseen und den Rauchschwaden von Vulkanen (auch von ruhenden) sind ebenfalls Halogenverbindungen enthalten. Auch in der Industrie und bei der Verbrennung von fossilen Brennstoffen werden sie in die Troposphäre entlassen. Durch die geringe Anzahl bisher durchgeführter Messkampagnen und wenigen Experimenten, die die Reaktionen von Halogenen und ihren Verbindungen untersuchen, gibt es noch viele Unsicherheiten in der troposphärischen Halogen-Chemie.

In dieser Arbeit wurde ein Chemie-Mechanismus erstellt, der die wichtigsten Reaktionen von gasförmigen halogenhaltigen Stoffen in der Troposphäre beschreibt. Es gibt zwar bereits Mechanismen, die die Halogen-Chemie in der Troposphäre beschreiben, allerdings sind diese meistens auf ein bestimmtes Szenario (Küstenstreifen, Polargebiet, usw.) spezialisiert. Der Mechanismus, der in dieser Arbeit erstellt wurde, ist allgemeiner gefasst und kann prinzipiell zur Beschreibung jedes Szenarios herangezogen werden. Da sich die Quellen für die Halogenverbindungen, die in der Stratosphäre vorkommen, in der Troposphäre befinden, ist der entwickelte Halogen-Mechanismus auch in höheren Schichten von Bedeutung und kann zur Beschreibung stratosphärischer Halogen-Chemie ebenfalls benutzt werden. Der neue Mechanismus wurde in einem weiteren Schritt an ein bestehendes Gasphasen-Troposphären-Chemie-Modell gekoppelt und in Boxmodellläufen und dreidimensionalen Simulationen genauer untersucht. Das Hauptaugenmerk lag auf den Auswirkungen auf die Ozonkonzentration.

Die zwei Reaktionszyklen mit Halogenen, die Ozon zerstören, stellen die Grundlage in dem Halogen-Mechanismus dar. Durch die stattfindenden Reaktionen werden Halogenverbindungen gebildet, die weitere Reaktionen eingehen. Zum Beispiel werden die meisten dieser Stoffe photolysiert. Weitere Reaktionen, zum Beispiel mit Kohlenwasserstoffen, mit Formaldehyd, dem Hydroxyl- oder dem Hydroperoxyl-Radikal finden statt und wurden in den Mechanismus aufge-

nommen. Diese Gesamtheit der Reaktionen stellt den einfachen Fall des Halogen-Mechanismus dar. Ein weiterer Fall, der Stickstoff-Fall, enthält zusätzlich Reaktionen von Halogenverbindungen mit Stickstoffdioxid. Dieser Fall ist vor allem bei einer belasteten Troposphäre von Bedeutung. Reaktionen an der Oberfläche von Aerosolen wurden in einem weiteren Fall, dem Vollständigen Mechanismus, hinzugefügt. Durch diese heterogenen Reaktionen wird die reine Gasphasen-Chemie verlassen.

Mit Hilfe des Kinetic PreProcessor (Kurzform: KPP, Damian et al. (2002)) wurde dieser Halogen-Mechanismus in einem Boxmodell untersucht. Dazu wurde er zuerst an den Gasphasen-Mechanismus RADMKa gekoppelt. Die Bedeutung der einzelnen Fälle im Bezug auf die Ozonkonzentration wurde herausgearbeitet. Es kam heraus, dass sich die Ozonkonzentration durch die zusätzliche Behandlung des einfachen Halogen-Mechanismus, des erweiterten Stickstoff-Mechanismus und durch den Fall, der zusätzlich die heterogenen Reaktionen mitberücksichtigt, kaum ändert. Sichtbare Änderungen ergeben sich durch die zusätzliche Behandlung von Emissionen der Halogenstoffe. Eine Untersuchung über die Bedeutung der einzelnen Halogenarten ergab, dass Chlor für die gewählten Bedingungen kaum eine Rolle spielt, während Brom und Iod und ihre Verbindungen hauptsächlich für die Unterschiede in der Ozonkonzentration verantwortlich sind. Auch spielt die Aerosoloberfläche eine Rolle. Sie geht in die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeiten der heterogenen Reaktionen ein. Eine Vergrößerung der Aerosoloberfläche bedeutet eine Erhöhung dieser Reaktionsgeschwindigkeiten. Dadurch wird auch die Ozonabnahme verstärkt.

Weitere Untersuchungen des Halogen-Mechanismus wurden mit dem dreidimensionalen Modellsystem COSMO-ART durchgeführt. Dazu wurde zuerst der bisher verwendete numerische Löser für die Behandlung der Gasphasen-Chemie durch einen mit dem Programm KPP generierten, ersetzt. Während des Simulationszeitraums (10. bis 13. Juni 2006) lag Mitteleuropa unter dem Einfluss eines Hochs, das wenig Bewölkung und damit ungestörte Strahlung hervorbrachte. Dadurch waren die Tagesgänge in der Ozonkonzentration klar zu erkennen, mit einem Maximum am Tag und einem Rückgang in der Nacht. Eine Maske für die gesamte im Modellgebiet enthaltene Küste wurde erstellt. An jeder Küstenzelle wurde elementares Iod emittiert. Die Emissionsdaten stammen aus der Messkampagne RHaMBLe, die an der Küste um Roscoff in Frankreich durchgeführt wurde (siehe Leigh et al. (2010)). Darin wurden Makroalgen als Emissionsquelle für molekulares Iod identifiziert. Halogenverbindungen die Brom und Chlor enthalten, sind in diesen Simulationen nicht enthalten. In den Simulationen erkennt man die Reaktionsfreudigkeit der Iodverbindungen, durch die schnelle Bildung und den Abbau dieser Stoffe. Da lediglich die Gasphase betrachtet wird, entspricht das Simulationsszenario dem Stickstoff-Fall des Halogen-Mechanismus in den Boxmodellläufen. Wie man erwarten würde, stellt man einen Rückgang der Ozonkonzentration im Vergleich zu einem Simulationslauf ohne Halogen-Chemie fest. Die Abweichung befindet sich im einstelligen Prozentbereich.

Eine Fehlerquelle in den dreidimensionalen Simulationen stellen die verwendeten Photolyseraten der Iodverbindungen dar. Sie stammen aus einer Parametrisierung, die strenggenommen nur an der erdnächsten Schicht gilt. Korrekturen zur zusätzlichen Beachtung von Bewölkung und Oro-

graphie wurden eingebaut. Für die Variation der Photolysefrequenzen in der Vertikalen wurde eine Parametrisierung durch den jeweiligen aktinischen Fluss geschaffen. Weitere Abhängigkeiten fehlen. Da die Iodverbindungen aber sehr schnell photolysiert werden, könnten diese fehlenden Faktoren eine große Rolle spielen.

Durch den Einbau der heterogenen Reaktionen der Halogenverbindungen in COSMO-ART könnten weitere Untersuchungen auf die Ozonkonzentration angestellt werden. In den Boxmodellläufen wurden die größten Unterschiede durch diese heterogenen Reaktionen hervorgerufen. Vermutlich würden sie ebenfalls größere Änderungen in den dreidimensionalen Simulationen verursachen.

Die Untersuchung der zeitlichen Variation der Iod-Emission wäre interessant, da sie von den Gezeiten abhängt. Es ist bekannt, dass bei Ebbe die größten Emissionen stattfinden. Der Einbau einer solchen Variation, die dieses Verhalten beschreibt, könnte in einem überschaubaren Zeitrahmen durchgeführt werden. Eine Untersuchung der räumlichen Variation der Iod-Emission wäre ebenfalls wissenswert. Sie wäre im Gegensatz zur zeitlichen Variation schwieriger umzusetzen, da es nur eine sehr geringe Anzahl von Messkampagnen gibt. Es ist also nicht bekannt, ob und in welcher Größenordnung die Makroalgen außerhalb der in RHaMBLe untersuchten Küstenfläche emittieren.

Von großem Interesse wäre es, den entwickelten Halogen-Mechanismus in COSMO-ART zu verwenden, um weitere Szenarien zu untersuchen. So könnte man beispielsweise durch die Wahl eines geeigneten Simulationsgebietes die Auswirkungen der Halogen-Chemie auf die polare Ozonkonzentration untersuchen. Oder man könnte die Ausbreitung der Halogenverbindungen, die in Rauchschwaden von Vulkan transportiert werden, verfolgen. Die Schwierigkeit besteht auch leider hierbei darin, realistische Werte für Start-, Randbedingungen und Emissionen zu finden, da kaum Informationen von Messdaten vorliegen. Außerdem sind Informationen über stattfindende Reaktionen und zugehörige Reaktionsgeschwindigkeiten, vor allem für die Photolyse von Halogenverbindungen oftmals (noch) nicht vorhanden. Zusammenfassend besteht ein noch sehr großer Forschungs- und Messbedarf über die chemischen Veränderungen von Halogenstoffen in der Troposphäre. Je nach Simulationsszenario müsste man gegebenenfalls einige Reaktionen zum Mechanismus hinzufügen oder könnte manche sogar streichen, was durch die neue numerische Behandlung der Chemie sehr einfach und schnell durchzuführen ist.

Durch die Ersetzung des alten numerischen Löses der Gasphasen-Chemie in COSMO-ART durch den mit KPP generierten, wurde ein flexibles Modul zur numerischen Beschreibung der Gasphasen-Chemie geschaffen. Man bekommt nun sehr leicht einen Überblick, über die stattfindenden Reaktionen und die dazugehörige Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeiten. Eine Veränderung des Mechanismus im Sinne von Hinzufügen oder Wegnehmen einzelner Reaktionen oder Veränderungen in den Reaktionsgeschwindigkeiten sind nun mit keinem großen Aufwand mehr verbunden.

A. Photolysefrequenzen

Die verwendeten Photolysefrequenzen der Halogenverbindungen für die Läufe im Boxmodell entstammen einer persönlichen Mitteilung von Roland von Glasow (von Glasow (2011)). Die Photolysefrequenzen j sind darin durch eine Parametrisierung in Abhängigkeit des Sonnenzenit-Winkels θ angegeben

$$j(\theta) = a \cdot \left[\exp \left(\frac{b}{c + \cos \theta} \right) \right]^{-1}. \quad (\text{A.1})$$

Die Parameter a , b und c sind stoffspezifisch. Die Photolysefrequenzen j nach dieser Parametrisierung gelten für eine bodennahe Schicht.

Tabelle A.1: Parameter für die Photolyseberechnung

Verbindung	a	b	c
HOCl	4.9421d-04	-8.3767d-01	1.2907d-01
HOBr	3.1923d-03	-4.5341d-01	8.5653d-02
HOI	1.2637d-02	-3.7103d-01	5.9229d-02
Cl ₂	3.9245d-03	-6.2578d-01	1.0051d-01
BrCl	1.2870d-02	-3.0831d-01	5.0805d-02
Br ₂	3.6605d-02	-2.0879d-01	3.1828d-02
I ₂	1.6494d-01	-1.3212d-01	1.9491d-02
ICl	2.6009d-02	-1.8976d-01	2.8306d-02
IBr	7.4775d-02	-1.5757d-01	2.2344d-02
OCIO	1.0895d-01	-4.4364d-01	7.0077d-02
OIO	3.1268d-01	-2.7333d-01	3.7381d-02
BrO	6.6482d-02	-7.3326d-01	1.0642d-01
IO	3.1268d-01	-2.7333d-01	3.7381d-02
Cl ₂ O ₂	2.8466d-03	-8.7272d-01	1.4517d-01
I ₂ O ₂	9·2.8466d-03	-8.7272d-01	1.4517d-01
ClONO ₂	7.4205d-05	-7.1699d-01	1.2498d-01
BrONO ₂	1.9555d-03	-5.1657d-01	9.5509d-02
IONO ₂	5.1249d-03	-5.3465d-01	1.0372d-01

Die Photolysefrequenz von I₂O₂ ist in von Glasow (2011) als die neunfache von Cl₂O₂ angegeben. Für OIO wird die Annahme aus Stutz et al. (1999) gewählt, dass die Photolysefrequenz gleich der von IO ist.

Um diese Parametrisierung in KPP für die Boxmodellläufe zu verwenden, wurde KPP um die folgende Fortran95-Funktion erweitert. Der Sonnenzenit-Winkel θ heißt in dieser Funktion THETA.

```
1 FUNCTION SANDER ( san_a , san_b , san_c , THETA )
```

```
2 !Berechnet Photolysefrequenzen nach  $J = a / \exp(b/(c+\cos(\theta)))$ 
3 !(fitted by Rolf Sander);
4     IMPLICIT NONE
5     REAL(dp) :: san_a, san_b, san_c, THETA, SANDER, san, esan
6     REAL(dp), PARAMETER :: minsan = -30, eminsan = 9.357623d-14
7     IF (THETA < 1.57079632679489d0) THEN
8         san = san_b / (san_c + COS(THETA))
9         IF (san > minsan) THEN
10            esan = DEXP(san)
11        ELSE
12            esan = eminsan
13        ENDIF
14    ELSE
15        esan = eminsan
16    ENDIF
17    SANDER = san_a / esan
18 END FUNCTION SANDER
```

Für die Verwendung in COSMO-ART wurden diese Photolysefrequenzen mit einem Profil belegt.

B. Die Treiberdatei general_neu.90

Die Treiberdatei für die Boxmodellläufe wurde aus der in KPP schon vorhandenen Datei general.f90 erstellt. Die Änderungen liegen in der Behandlung des Sonnenzenit-Winkels und dem Aufruf der Funktion Emission (Zeile 42), die in der .def-Datei des Chemie-Mechanismus steht.

```
1 PROGRAM KPP_ROOT_Driver
2
3   USE KPP_ROOT_Model
4   USE KPP_ROOT_Initialize, ONLY: Initialize
5
6   KPP_REAL :: T, DVAL(NSPEC)
7   KPP_REAL :: RSTATE(20)
8   INTEGER  :: i
9   REAL*8   :: Tag, Zeit !, CHIBE
10
11 !~~~> Initialization
12   STEPMIN = 0.0d0
13   STEPMAX = 0.0d0
14
15   DO i=1,NVAR
16     RTOL(i) = 1.0d-4
17     ATOL(i) = 1.0d-3
18   END DO
19
20   CALL Initialize()
21   CALL InitSaveData()
22
23 !~~~> Time loop
24   T = TSTART
25 kron: DO WHILE (T < TEND)
26
27     TIME = T
28     CALL GetMass( C, DVAL )
29     WRITE(6,991) (T-TSTART)/(TEND-TSTART)*100, T,      &
30                  ( TRIM(SPC_NAMES(MONITOR(i))),      &
31                    C(MONITOR(i))/CFACOR, i=1,NMONITOR ), &
```

```

32             ( TRIM(SMASS(i)), DVAL(i)/CFACTOR, i=1,NMASS )
33     CALL SaveData()
34     TAG = 182. + INT(TIME / (24.*60.*60.))
35     CALL Update_SUN()
36     Zeit = (TIME+3600.*12) -                                     &
37            24.*60.*60.*INT((TIME+3600.*12)/(24.*60.*60.))
38     CHI=CHIBE(Zeit/60.0d+00,45.0d+00,0.0d+00,TAG)
39     CALL Update_RCONST()
40     CALL INTEGRATE( TIN = T, TOUT = T+DT, RSTATUS_U = RSTATE, &
41     ICNTRL_U = (/ 0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0 /) )
42     T = RSTATE(1)
43     CALL Emission()
44     END DO kron
45 !~~~> End Time loop
46
47     CALL GetMass( C, DVAL )
48     WRITE(6,991) (T-TSTART)/(TEND-TSTART)*100, T,           &
49                ( TRIM(SPC_NAMES(MONITOR(i))),              &
50                C(MONITOR(i))/CFACTOR, i=1,NMONITOR ), &
51                ( TRIM(SMASS(i)), DVAL(i)/CFACTOR, i=1,NMASS )
52     TIME = T
53     CALL SaveData()
54     CALL CloseSaveData()
55
56 991     FORMAT(F6.1, '%. T=',E9.3,2X,200(A, '=',E11.4, '; '))
57
58 END PROGRAM KPP_ROOT_Driver

```

C. Konzentrationen im Boxmodell

Der zeitliche Verlauf der Konzentrationen der einzelnen Halogenverbindungen für den Emissionsfall E des Boxmodelllaufs (siehe Kapitel 4) sind in den Abbildungen C.1, C.2 und C.3 zu sehen.

Für die Brom-Verbindungen gilt, dass fast alle Konzentrationen einen Tagesgang aufweisen. Lediglich HBr steigt annähernd linear. Die anderen Verbindungen erreichen ihre Maximalkonzentrationen tagsüber zur Mittagszeit oder kurz danach. Nachts gehen die Konzentrationen fast auf null zurück. Das Brom geht dann in den Halogenwasserstoff HBr über, was die konstante Steigung erklärt. Da durch den gesamten Integrationszeitraum Emissionen freigesetzt werden, können die Konzentrationen der Brom-Verbindungen bei Sonnenaufgang wieder steigen. Bromnitrat BrONO_2 zeigt zwei Maxima pro Tagesverlauf, ein etwas höheres vormittags und ein lokales am Nachmittag.

Auch die Chlor-Verbindungen weisen einen Tagesgang mit den Maximalkonzentrationen zur Mittagszeit auf. Der Konzentrationsverlauf für ClO, Cl, Cl_2 , Cl_2O_2 sind in Abbildung C.2 kaum zu erkennen. Diese Verbindungen haben zu Beginn der Integration einen Konzentrationswert der um eine Größenordnung höher ist als im weiteren Verlauf der Integration. Auch hier stellt der Halogenwasserstoff HCl eine Ausnahme dar. Analog zu HBr steigt auch dieser fast linear und zeigt keinen Tagesgang. Chlornitrat ClONO_2 zeigt am Vormittag und am Nachmittag ein lokales Maximum eines jeden Tages.

Die Tagesgänge der Iod-Verbindungen sehen etwas anders aus. Die Maximalkonzentrationen von I und HI liegen in der Nacht. IONO_2 , I_2 und IO haben jeweils zwei Maxima pro Tag. Der Halogenwasserstoff HI steigt im Vergleich zu HBr und HCl nicht linear, sondern zeigt ebenfalls einen Tagesverlauf. Das lässt sich auf die Reaktionsfreudigkeit der Iod-Verbindungen zurückführen.

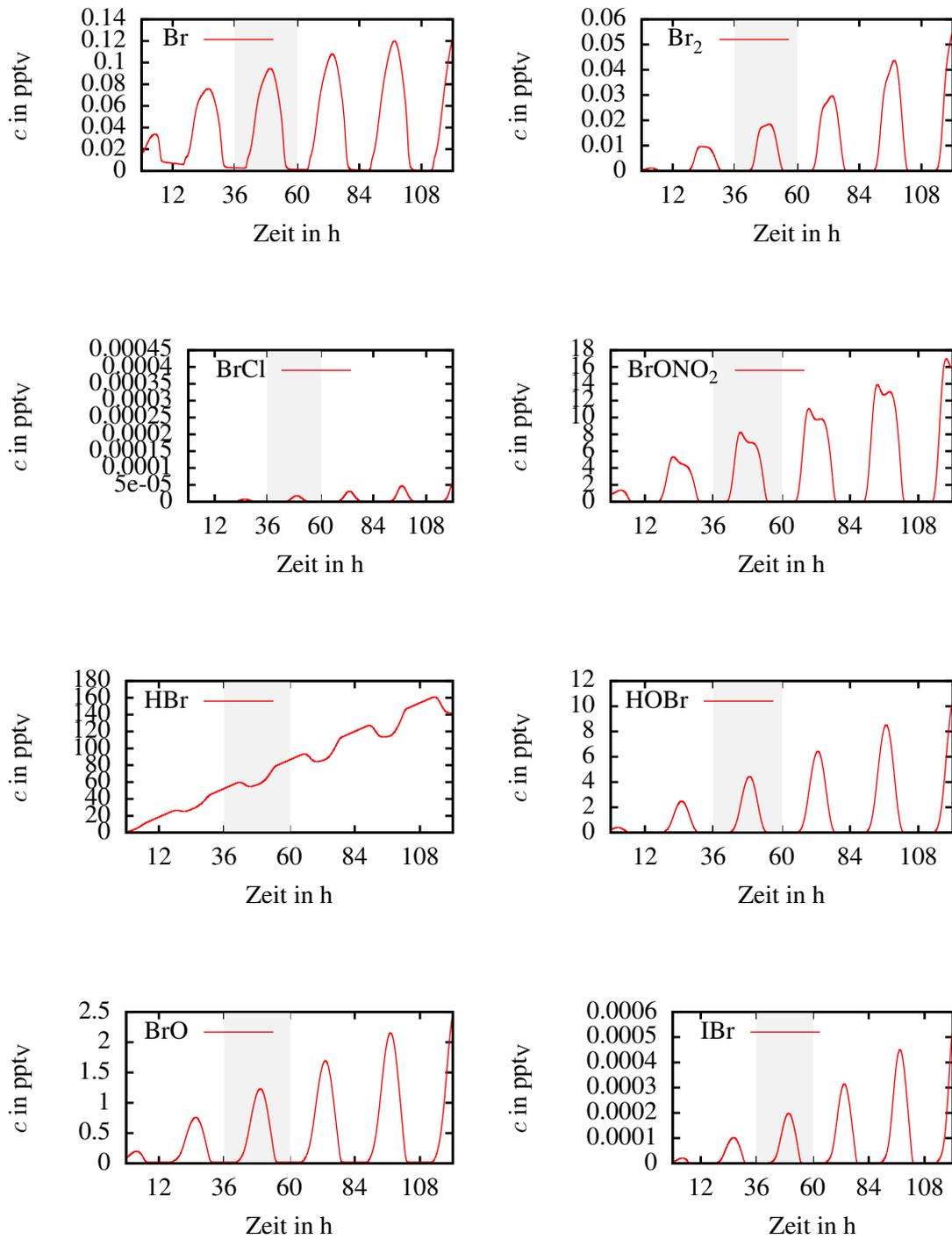


Abbildung C.1: Zeitlicher Verlauf der Brom-Verbindungen für den Boxmodelllauf E

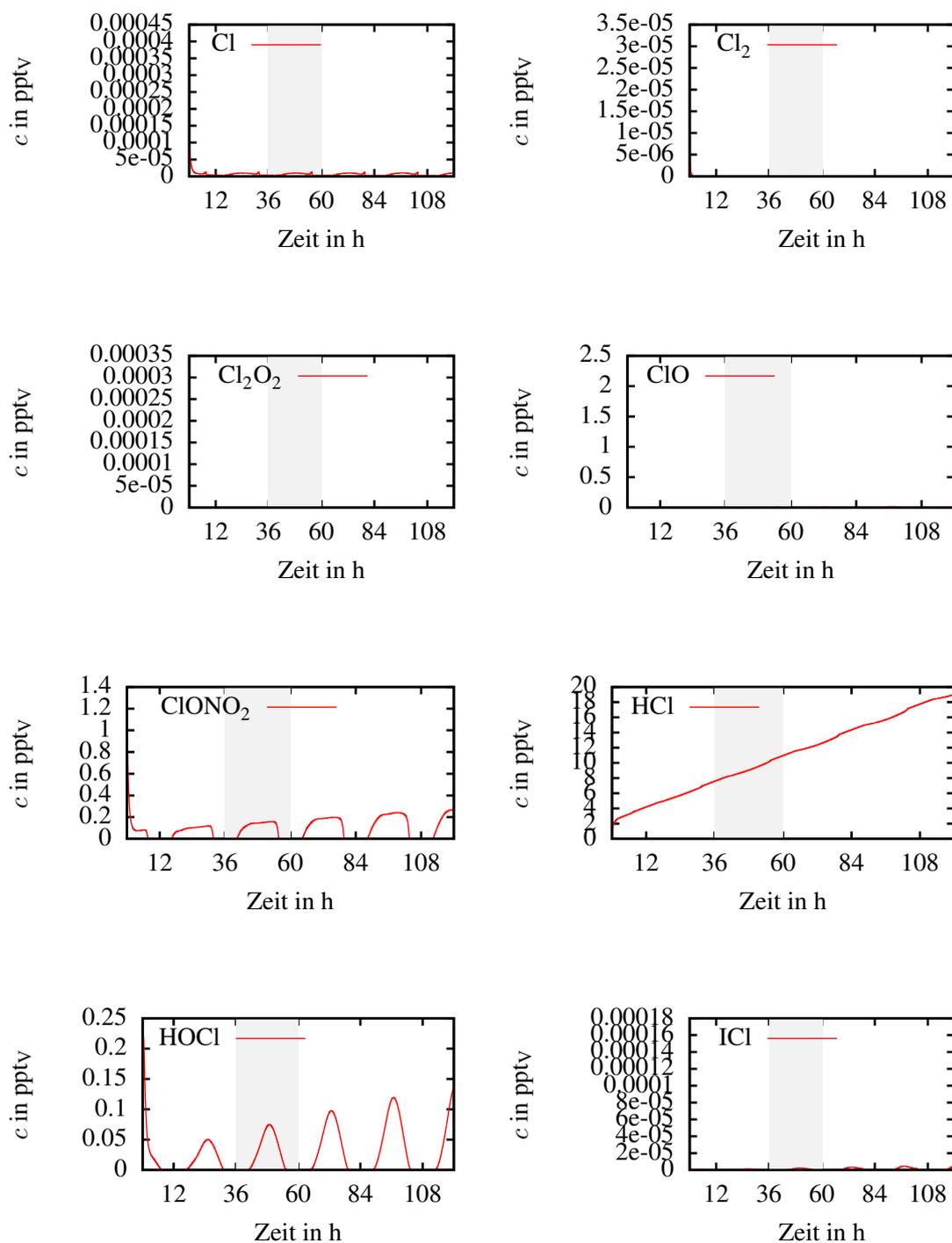


Abbildung C.2: Zeitlicher Verlauf der Chlor-Verbindungen für den Boxmodelllauf E

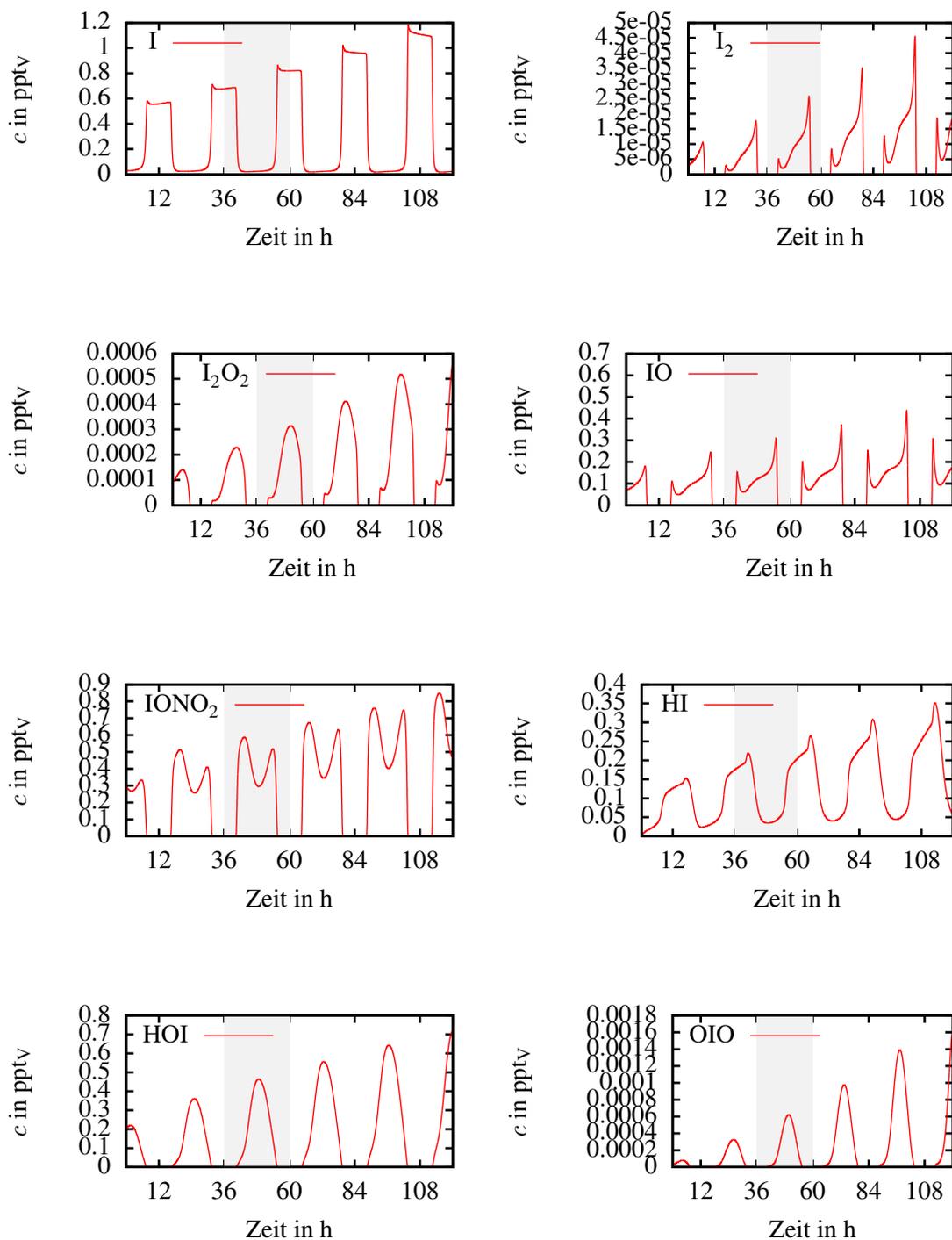


Abbildung C.3: Zeitlicher Verlauf der Iod-Verbindungen für den Boxmodelllauf E

Abbildungsverzeichnis

1.1	Darstellung von halogenfreisetzenden Prozesse	8
2.1	Ozon-Isopleth-Diagramm	19
3.1	Chlor-Mechanismus	31
3.2	Brom-Mechanismus	32
3.3	Iod-Mechanismus	33
4.1	Fallunterscheidung im Boxmodelllauf	40
4.2	Variation der NO-Emission	41
4.3	Ozonabhängigkeit von NO _y -Konzentration	43
4.4	Ozonabhängigkeit für verschiedene Läufe	44
4.5	Relative Abweichung für verschiedene Läufe	45
4.6	Stoffunterscheidung im Boxmodelllauf	46
4.7	Ozonabhängigkeit für verschiedene Halogenarten	47
4.8	Relative Abweichung für verschiedene Halogenarten	48
4.9	Variation der Aerosoloberflächendichte im Boxmodelllauf	49
4.10	Ozonabhängigkeit für verschiedene Aerosoloberflächendichten	50
4.11	Relative Abweichung für verschiedene Aerosoloberflächendichten	51
5.1	Schematische Darstellung von COSMO-ART	55
5.2	Großwetterlage	57
5.3	I ₂ -Konzentrationen	62
5.4	I-Konzentrationen	64
5.5	IO-Konzentrationen	65
5.6	IONO ₂ -Konzentrationen	67
5.7	HI-Konzentrationen	68
5.8	HOI-Konzentrationen	69
5.9	Ioddioxid-Konzentrationen	70
5.10	Änderung in der Ozonkonzentration durch Iod-Chemie	71
5.11	Konzentrationen am 12. Juni 2006, 0 Uhr UTC	73
5.12	Vertikale Ausbreitung verschiedener Stoffkonzentrationen	74

C.1	Brom-Verbindungen	86
C.2	Chlor-Verbindungen	87
C.3	Iod-Verbindungen	88

Tabellenverzeichnis

3.1	Einfache Halogenchemie	25
3.2	NO ₂ -Halogenchemie	28
3.3	Heterogene Halogenchemie	28
3.4	Betrachtete Halogenmolekülart	29
4.1	Startkonzentrationen und Randbedingungen	38
4.2	Emissionen	39
4.3	Übersicht der Boxmodellläufe	39
5.1	Eingabedaten für Simulationen	60
5.2	Übersicht der Simulationsläufe	61
A.1	Parameter für die Photolyseberechnung	81

Literaturverzeichnis

- Alicke, B., K. Hebestreit, J. Stutz, und U. Platt, 1999: Iodine Oxide in the Marine Boundary Layer. *Nature*, **(397)**, 572–573.
- Allan, B. J. und J. M. C. Plane, 2002: A Study of the Recombination of IO with NO₂ and the Stability of INO₃: Implications for the Atmospheric Chemistry of Iodine. *The Journal of Physical Chemistry A*, **106 (37)**, 8634–8641.
- Anderson, L. C. und D. W. Fahey, 1990: Studies with ClONO₂: Thermal Dissociation Rate and Catalytic Conversion to Nitric Oxide Using an NO/O₃ Chemiluminescence Detector. *The Journal of Physical Chemistry*, **94 (2)**, 644–652.
- Aranda, A., G. L. Bras, G. L. Verdet, und G. Poulet, 1997: The BrO + CH₃O₂ Reaction: Kinetics and Role in the Atmospheric Ozone Budget. *Geophysical Research Letters*, **24 (22)**, 2745–2748.
- Ashworth, S. H., B. J. Allan, und J. M. C. Plane, 2002: High Resolution Spectroscopy of the OIO Radical: Implications for the Ozone-Depleting Potential of Iodine. *Geophysical Research Letters*, **29 (10)**, 65.1–65.4.
- Atkins, P. W. und J. De Paula, 2006: *Physical Chemistry*. 8th ed., Oxford University Press, Oxford.
- Atkinson, R., D. L. Baulch, R. A. Cox, J. R. F. Hampson, J. A. Kerr, M. J. Rossi, und J. Troe, 2000: Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry: Supplement VIII, Halogen Species Evaluation for Atmospheric Chemistry. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **29 (2)**, 167–266.
- Baldauf, M., A. Seifert, J. Förstner, D. Majewski, M. Raschendorfer, und T. Reinhardt, 2011: Operational Convective-Scale Numerical Weather Prediction with the COSMO Model: Description and Sensitivities. *Monthly Weather Review*.
- Bangert, M., 2006: Eine Parametrisierung für die Berechnung von Photolysefrequenzen in Chemie-Transport-Modellen.
- Barnes, I., K. H. Becker, und J. Starcke, 1991: Fourier-Transform IR Spectroscopic Observation of Gaseous Nitrosyl Iodine, Nitryl Iodine, and Iodine Nitrate. *The Journal of Physical Chemistry*, **95 (24)**, 9736–9740.

- Barrie, L. A., J. W. Bottenheim, R. C. Schnell, P. J. Crutzen, und R. A. Rasmussen, 1988: Ozone Destruction and Photochemical Reactions at Polar Sunrise in the Lower Arctic Atmosphere. *Nature*, **(334)**, 138–141.
- Bobrowski, N., G. Hönniger, B. Galle, und U. Platt, 2003: Detection of Bromine Monoxide in a Volcanic Plume. *Nature*, **(423)**, 273–276.
- Bär, M. und K. Nester, 1992: Parameterization fo Trace Gas Dry Deposition Velocities for a Regional Mesoscale Diffusion Model. *Annales Geophysicae*, **(10)**, 912–923.
- Chambers, R. M., A. C. Heard, und R. P. Wayne, 1992: Inorganic Gas-Phase Reactions of the Nitrate Radical: $I_2 + NO_3$ and $I + NO_3$. *The Journal of Physical Chemistry*, **96 (8)**, 3321–3331.
- Damian, V., A. Sandu, M. Damian, F. Potra, und G. R. Carmichael, 2002: The Kinetic PreProcessor KPP – A Software Environment for Solving Chemical Kinetics. *Computers and Chemical Engineering*, **26 (11)**, 1567–1579.
- Dodge, M. C., 1977: Combined Use of Modeling Techniques and Smog Chamber Data to Derive Ozone-Precursor Relationships. *U.S. Environmental Protection Agency, Int. Conf. on Photochemical Pollution and Its Control Proceedings*, **EPA-600/3-77-001b Vol. II**.
- Geiger, H., I. Barnes, I. Bejan, T. Benter, und M. Spittler, 2003: The Tropospheric Degradation of Isoprene: An Updated Module for the Regional Atmospheric Chemistry Mechanism. *Atmospheric Environment*, **37 (11)**, 1503 – 1519.
- Hebestreit, K., J. Stutz, D. Rosen, V. Matveiv, M. Peleg, M. Luria, und U. Platt, 1999: DOAS Measurements of Tropospheric Bromine Oxide in Mid-Latitudes. *Science*, **283**, 55–57.
- Hönniger, G., 2002: Halogen Oxide Studies in the Boundary Layer by Multi Axis Differential Optical Absorption Spectroscopy and Active Longpath-DOAS. Diplomarbeit, Ruperto Carola University of Heidelberg, Germany.
- Hönniger, G., N. Bobrowski, E. R. Palenque, R. Torrez, und U. Platt, 2004: Reactive Bromine and Sulfur Emissions at Salar de Uyuni, Bolivia. *Geophysical Research Letters*, **31**.
- Ingham, T., M. Cameron, und J. N. Crowley, 2000: Photodissociation of IO (355 nm) and OIO (532 nm): Quantum Yields for O(3P) and I(2PJ) Production. *The Journal of Physical Chemistry A*, **104 (34)**, 8001–8010.
- IUPAC, 2005: Iupac compendium of chemical terminology (gold book). International Union of Pure and Applied Chemistry, Research Triangle Park, NC, <http://goldbook.iupac.org/about.html>, <http://goldbook.iupac.org/about.html>.
- Jacob, D. J., 1999: *Introduction to Atmospheric Chemistry*. Princeton University Press.

- Joseph, D., S. Ashworth, und J. Plane, 2005: The Absorption Cross-Section and Photochemistry of OIO. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **176** (1-3), 68 – 77.
- Kaltsoyannis, N. und J. M. C. Plane, 2008: Quantum Chemical Calculations on a Selection of Iodine-Containing Species (IO, OIO, INO_3 , $(\text{IO})_2$, I_2O_3 , I_2O_4 and I_2O_5) of Importance in the Atmosphere. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **10**, 1723–1733.
- Keene, W. C., et al., 2007: Inorganic Chlorine and Bromine in Coastal New England Air During Summer. *Journal of Geophysical Research*, **112**, D10S12.
- Koop, T., B. Luo, A. Tsias, und T. Peter, 2000: Water Activity as the Determinant for Homogeneous Ice Nucleation in Aqueous Solutions. *Nature*, (406), 611–614.
- Kuhn, M., et al., 1998: Intercomparison of the Gas-Phase Chemistry in Several Chemistry and Transport Models. *Atmospheric Environment*, **32** (4), 693 – 709.
- Leigh, R. J., et al., 2010: Measurements and Modelling of Molecular Iodine Emissions, Transport and Photodestruction in the Coastal Region Around Roscoff. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **10**, 11 823–11 838.
- Lowe, D., J. Ryder, R. J. Leigh, J. R. Dorsey, und G. McFiggans, 2011: Modelling Multi-Phase Halogen Chemistry in the Coastal Marine Boundary Layer: Investigation of the Relative Importance of Local Chemistry vs. Long-Range Transport. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **11**, 979–994.
- Mallard, W. G., F. Westley, J. T. Herron, R. F. Hampson, und D. H. Frizzel, 1993: *NIST Chemical Kinetics Database: Version 5.0*. National Institute of Standards and Technology.
- McFiggans, G., J. M. C. Plane, B. J. Allan, L. J. Carpenter, H. Coe, und C. O'Dowd, 2000: A Modeling Study of Iodine Chemistry in the Marine Boundary Layer. *Journal of Geophysical Research*, **105**, 14 371–14 386.
- McFiggans, G., et al., 2004: Direct Evidence for Coastal Iodine Particles from Laminaria Macroalgae – Linkage to Emissions of Molecular Iodine. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **4**, 701–713.
- Molina, M. J. und F. S. Rowland, 1974: Stratospheric Sink for Chlorofluoromethanes: Chlorine Atom Catalysed Destruction of Ozone. *Nature*, (249), 810–812.
- Orlando, J. J. und G. S. Tyndall, 1996: Rate Coefficients for the Thermal Decomposition of BrONO_2 and the Heat of Formation of BrONO_2 . *The Journal of Physical Chemistry*, **100** (50), 19 398–19 405.
- Pechtl, S., E. R. Lovejoy, J. B. Burkholder, und R. von Glasow, 2006: Modeling the Possible Role of Iodine Oxides in Atmospheric new Particle Formation. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **6** (2), 505–523.

- Platt, U. und G. Hönninger, 2002: The Role of Halogen Species in the Troposphere. *Chemosphere*, **52** (2), 325 – 338.
- Puenteudura, O., M. Gil, A. Saiz-Lopez, T. Hay, M. Navarro-Comas, A. Gomez-Pelaez, E. Cuevas, und J. Iglesias, 2011: Iodine Monoxide in the North Subtropical Free Troposphere. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussion*, **11**, 27 833–27 860.
- Ravishankara, A. R., 1997: Heterogeneous and Multiphase Chemistry in the Troposphere. *Science*, **276**, 1058–1065.
- Rierner, N., 1997: NO_y als Indikator für den photochemischen Zustand der Atmosphäre – Sensitivitätsuntersuchungen mittels numerischer Simulationen. Masterarbeit, Universität Karlsruhe.
- Rierner, N., H. Vogel, B. Vogel, B. Schell, I. Ackermann, C. Kessler, und H. Hass, 2003: Impact of the Heterogeneous Hydrolysis of N₂O₅ on Chemistry and Nitrate Aerosol Formation in the Lower Troposphere under Photosmog Conditions. *Journal of Geophysical Research*, **108** (4144), 21 pp.
- Rowley, D. M., W. J. Bloss, A. R. Cox, und R. L. Jones, 2001: Kinetics and Products of the IO+BrO Reaction. *The Journal of Physical Chemistry A*, **105** (33), 7840–7854.
- Sander, R., R. Kerkweg, P. Jöckel, und J. Lelieveld, 2005: Technical Note: The new Comprehensive Atmospheric Chemistry Module MECCA. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **5**, 445–450.
- Sander, S. P., et al., 2006: Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies Evaluation Number 15. *Jet Propulsion Laboratory Publication*.
- Sander, S. P., et al., 2010: Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies Evaluation Number 16. *Jet Propulsion Laboratory Publication*.
- Sandu, A. und R. Sander, 2006: Technical note: Simulating chemical systems in Fortran90 and Matlab with the Kinetic PreProcessor KPP-2.1. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **6**, 187–195.
- Schättler, U., G. Doms, und C. Schraff, 2009: A Description of the Nonhydrostatic Regional COSMO-Model Part VII: User's Guide. Tech. rep., Deutscher Wetterdienst.
- Seinfeld, J. H. und S. N. Pandis, 2006: *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. 2. ed., Wiley.
- Stockwell, W. R., F. Kirchner, M. Kuhn, und S. Seefeld, 1997: A new Mechanism for Regional Atmospheric Chemistry Modeling. *Journal of Atmospheric Research*, **102** (D22), 25 847–25 879.
- Stockwell, W. R., P. Middleton, J. S. Chang, und X. Tang, 1990: The Second Generation Regional Acid Deposition Model Chemical Mechanism for Regional Air Quality Modeling. *Journal of Geophysical Research*, **95** (D10), 16,343–16,367.
- Stutz, J., R. Ackermann, J. D. Fast, und L. Barrie, 2002: Atmospheric Reactive Chlorine and Bromine at the Great Salt Lake, Utah. *Geophysical Research Letters*, **29** (10), 1380.

- Stutz, J., K. Hebestreit, B. Alicke, und U. Platt, 1999: Chemistry of Halogen Oxides in the Troposphere: Comparison of Model Calculations with Recent Field Data. *Journal of Atmospheric Chemistry*, **34**, 65–85.
- Tucceri, M. E., D. Holscher, A. Rodriguez, T. J. Dillon, und J. N. Crowley, 2006: Absorption cross section and photolysis of OIO. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **8**, 834–846.
- Vogel, B., 2009: Turbulente Ausbreitung von Luftbeimengungen. Vorlesungsskript SS 09.
- Vogel, B., N. Riemer, H. Vogel, und F. Fiedler, 1999: Findings on NO_y as an Indicator for Ozone Sensitivity Based on Different Numerical Simulations. *Journal of Geophysical Research*, **104**, 3605–3620.
- Vogel, B., H. Vogel, D. Bäumer, M. Bangert, K. Lundgren, R. Rinke, und T. Stanelle, 2009: The Comprehensive Model System COSMO-ART ? Radiative Impact of Aerosol on the State of the Atmosphere on the Regional Scale. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **9**, 8661–8680.
- Vogt, R., R. Sander, R. von Glasow, und P. J. Crutzen, 1999: Iodine Chemistry and its Role in Halogen Activation and Ozone Loss in the Marine Boundary Layer: A Model Study. *Journal of Atmospheric Chemistry*, **32**, 375–395.
- von Glasow, R., 2011: Photolyseraten berechnet nach dem Model von Landgraf, J., and P. Crutzen, An efficient method for on-line calculations of photolysis and heating rates, *J. Atmos. Sci.*, **55**, 863–878, 1998. Persönliche Mitteilung.
- von Glasow, R. und P. J. Crutzen, 2003: 4.02 - Tropospheric Halogen Chemistry. *Treatise on Geochemistry*, Chefredakteure: Heinrich D. Holland und Karl K. Turekian, Hrsg., Pergamon, 1–67.
- von Glasow, R., R. von Kuhlmann, M. G. Lawrence, U. Platt, und P. J. Crutzen, 2004: Impact of Reactive Bromine Chemistry in the Troposphere. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **4** (11/12), 2481–2497.

Danksagung

Bedanken möchte ich mich bei meinem Referenten Herrn Prof. Dr. Ch. Kottmeier für die Ermöglichung dieser Diplomarbeit und das kritische Korrekturlesen. Herrn Prof. Dr. J. Orphal danke ich für die Übernahme des Korreferenten und die zahlreichen Anregungen.

Besonderen Dank gilt Herrn Dr. Bernhard Vogel und Frau Dr. Heike Vogel für die sehr gute Betreuung und Unterstützung, die zahlreichen Hilfen (insbesondere mit dem Modellsystem) und Verbesserungsvorschläge, Korrekturlesen und Probehören meines Vortrags. Außerdem danke ich Herrn Dipl.-Met. Max Bangert, Frau Dr. Kristina Lundgren, Herrn Dr. Andrew Ferrone, Frau Dr. Walburga Wilms-Grabe und dem Rest der Arbeitsgruppe für die unzähligen Tipps und Hilfen mit dem Modellsystem und den Plot-Programmen und den anregenden Diskussionen.

Weiterer Dank gebührt Herrn Dr. Rolf Sander und Herrn Dr. Roland von Glasow für die elektronische Unterstützung per Mail, für die Hilfe mit den Photolyseraten und für das Überprüfen meines Halogen-Mechanismus.

Außerdem danke ich Holger Peters und Daniel Rieger für das Korrekturlesen meiner Arbeit und die konstruktive Kritik und Tipps zur Verbesserung. Auch danke ich meinem Freund Ferdinand Kaplan für das zahlreiche Korrekturlesen, das unendliche Probehören meines Vortrags und die moralische Unterstützung während meiner ganzen Diplomarbeitszeit.

Ganz herzlich bedanke ich mich zudem bei meinen Eltern, die mir mein Studium nicht nur finanziell überhaupt erst ermöglicht haben und bei meinen Geschwistern für ihre Hilfe und Unterstützung in allen Lebenslagen.

Zu guter Letzt ein Dank an alle Kommilitonen und Freunde – ohne Euch hätte das ganze Studium nur halb so viel Spaß gemacht!

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die von mir vorgelegte Arbeit selbstständig verfasst habe, dass ich die verwendeten Quellen vollständig angegeben habe und dass ich die Stellen der Arbeit, die anderen Werken oder dem Internet im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, unter Angabe der Quelle als Entlehnung kenntlich gemacht habe.

Ich erkläre mich damit einverstanden, dass diese Arbeit in die Bibliothek eingestellt wird und vervielfältigt werden darf.

Karlsruhe, den 25. November 2011.

Isabel Kraut