

(Print) ISSN 1439–8222

(Internet) ISSN 1439–8303

Nummer/*Number* 11

Auflage/*Edition* 1

Berichte zur Umweltphysik

Reports on Environmental Physics

Effektive Umwandlungsraten
zwischen NO und NO₂ für die
Verwendung in Ausbreitungsmodellen

*Effective conversion rates between NO and NO₂
for the application in dispersion models*

Ulf Janicke

November 2023



Ingenieurbüro Janicke, Hermann-Hoch-Weg 1, 88662 Überlingen, Germany

Autoren/*Authors* :

Dr. Ulf Janicke
Ing.-Büro Janicke
Hermann-Hoch-Weg 1
D-88662 Überlingen
(Email uj@janicke.de)

1. Edition: November 2023

Berichte zur Umweltphysik (Print), ISSN 1439–8222

Berichte zur Umweltphysik (Internet), ISSN 1439–8303

Herausgeber:
Ingenieurbüro Janicke
Hermann-Hoch-Weg 1, 88662 Überlingen
Deutschland
Internet: www.janicke.de

Die Berichte dieser Schriftenreihe erscheinen in unregelmäßigen Zeitabständen. Sie werden im Selbstverlag gedruckt und auf der Internet-Seite www.janicke.de in Form von Pdf-Dateien kostenlos zur Verfügung gestellt. Alle Rechte sind dem Herausgeber vorbehalten.

Publisher:
Janicke Consulting
Hermann-Hoch-Weg 1, 88662 Überlingen
Germany
Internet: www.janicke.de

The reports of this series are published at irregular time intervals and are printed by the publisher. The reports are made available free of charge in the Internet on page www.janicke.de in form of pdf files. All rights are reserved to the publisher.



Effektive Umwandlungsraten zwischen NO und NO₂ für die Verwendung in Ausbreitungsmodellen

Ulf Janicke

November 2023

Zusammenfassung

Dieser Bericht beschreibt die Herleitung von effektiven Umwandlungsraten zwischen NO und NO₂ auf Grundlage von Reaktionsmechanismen der Richtlinie VDI 3783 Blatt 19 (2017) und ihrer Anwendung im Programmsystem LASREA (Partikelmodell LASAT in Kombination mit Reaktionen höherer Ordnung). Die effektiven Umwandlungsraten bzw. ihre Inversen, die effektiven Umwandlungszeiten, können in herkömmlichen Ausbreitungsmodellen wie LASAT oder AUSTAL eingesetzt werden. Es wurden kategorisierte Umwandlungszeiten abgeleitet, die nur von der Hintergrundbelastung, der Schichtungsstabilität und der Tageszeit abhängen und daher ohne zusätzlich erforderliche Parameter als Zeitreihen vorgegeben werden können, beispielsweise im Rahmen der TA Luft (2021). Es wurden Vergleiche mit den Umwandlungszeiten nach Richtlinie VDI 3782 Blatt 1 (2016) und Validierungen anhand eines komplexen Emissionssystems durchgeführt. Die entwickelten Verfahren und Modelle können darüber hinaus für spezielle Fragestellungen eingesetzt werden. Die Arbeiten wurden durch das Forschungsprojekt FKZ 3719 51 203 0 gefördert.

Abstract

This report describes the derivation of effective conversion rates between NO and NO₂ based on reaction mechanisms of the standard VDI 3783 Part 19 (2017) and their application in the program system LASREA (particle model LASAT in combination with higher order reactions). The effective conversion rates (and their inverse, the effective conversion times) can be used in conventional dispersion models such as LASAT or AUSTAL. Categorized conversion times were derived, which depend only on the background concentration, the atmospheric stability and the time of day. They can therefore be specified as time series without additional required parameters, for example within the framework of the TA Luft (2021). Comparisons were made with the conversion times according to the standard VDI 3782 Part 1 (2016) and validations were carried out for a complex emission system. The



developed methods and models can also be used for more special problems. The work was funded by the research project FKZ 3719 51 203 0.



Inhaltsverzeichnis

1. Einführung	5
2. Grundlagen	7
2.1. Der Reaktionsmechanismus M1	7
2.1.1. Zeitliche Integration	8
2.1.2. Zeitliches Verhalten	9
2.1.3. Anwendung im Reaktor	10
2.1.4. Wertebereiche	11
2.2. Photolysefrequenzen	13
2.3. Der Reaktionsmechanismus M2	14
2.3.1. Definitionen	17
2.3.2. Transportzeit	18
2.3.3. Auswertung	18
2.3.4. Anwendung im Reaktor	25
2.4. LASREA	28
2.4.1. Verfahren	28
2.4.2. Projektdateien	29
2.4.3. Definition der chemischen Reaktionen	30
2.4.4. Beispielfahne	33
3. Effektive Umwandlungszeiten	36
3.1. Kenngrößen	36
3.2. Festlegungen und Wertebereiche	37
3.2.1. Umwandlungszeiten	37
3.2.2. Berechnung der Transportzeit	38
3.2.3. Hintergrund	39
3.2.4. Emissionsraten und Quellhöhen	40
3.2.5. Meteorologische Parameter	41
3.3. Vergleichsrechnungen	43
3.3.1. Ergebnisse	44
4. Standardisierung der Umwandlungszeiten und Übertragung in die Praxis	49
4.1. Kategorisierte Umwandlungszeiten	49
4.2. Einsatz in Jahresrechnungen	51
4.3. Vergleich mit Richtlinie VDI 3782 Blatt 1	54
4.3.1. Abschätzung	54
4.3.2. Beispielrechnungen	55
5. Validierungen	60
5.1. Los Angeles International Airport	60
5.1.1. Messkampagne und Modellierung	61
5.1.2. Ergebnisse	62



6. Umwandlung nach HNO₃	69
6.1. LASREA im Box-Modus	69
6.2. Handhabung des Hintergrunds in Fahnenrechnungen	69
6.3. Technische Aspekte	70
6.4. Testrechnungen	70
7. Schlussfolgerungen	74
Förderung und Danksagung	75
Literatur	76
Anhänge	78
A. Umrechnungen	79
B. Parametrisierung nach Troe	80
C. QSSA-Verfahren	82
D. Berechnung der Transportzeit	84
E. Schätzung der Maximalkonzentration	86
F. Statistische Kenngrößen	88
G. Datensätze der Umwandlungszeiten	89
G.1. Datensatz „Mittel“	89
G.2. Datensatz „Hoch“	90
G.3. Umwandlungszeiten für alle Einzelsituationen	91



1. Einführung

Bei Emissionen aus Verbrennungsprozessen wird in der Regel nur ein geringer Teil der Stickoxide (NO_x) als Stickstoffdioxid (NO₂) freigesetzt. Der größere Teil ist Stickstoffmonoxid (NO), das erst im Laufe des atmosphärischen Transportes effektiv zu NO₂ oxidiert wird. Da sich europäische und nationale Grenzwerte der Luftschadstoffbelastung auf NO₂ beziehen, ist für die Vorhersage der Schadstoffbelastung mit atmosphärischen Ausbreitungsmodellen eine möglichst realitätsnahe Beschreibung dieser Umwandlungsprozesse erforderlich.

Während chemische Transportmodelle komplexe chemische Reaktionen höherer Ordnung berücksichtigen, können in lokalen Ausbreitungsmodellen oft nur vereinfachte Umwandlungsprozesse erster Ordnung beschrieben werden. Die Geschwindigkeitskonstante hängt in diesem Fall nicht von der Konzentration ab und hat die Einheit einer inversen Zeit. Sie wird im Folgenden als Umwandlungsrate und ihr Inverses als Umwandlungszeit bezeichnet.

Auf der anderen Seite ist die Chemie von NO und NO₂ geprägt von Umwandlungsprozesse höherer Ordnung. Die Richtlinie VDI 3783 Blatt 19 (2017) [1] gibt Reaktionen an, um diese Prozesse zu beschreiben, zusammen mit Festlegungen von Geschwindigkeitskonstanten, charakteristischen Zeiten, Standardwerten und Anwendungsfällen. Der Mechanismus M1 umfasst die Photolyse von NO₂ und die Oxidation von NO mit dem daraus gebildeten O₃. Der Mechanismus M2 beinhaltet weitere Reaktionspfade. Die Reaktionen können mit Hilfe des Programmsystems LASREA in Ausbreitungsrechnungen mit einem Lagrange'schen Partikelmodell, das auch in der TA Luft (2021) [2] zum Einsatz kommt, berücksichtigt werden.

LASREA ist eine Erweiterung des Partikelmodells LASAT (Partikelmodell nach Richtlinie VDI 3945 Blatt 3, 2000). Hierbei wird abwechselnd der atmosphärische Transport der Simulationspartikel sowie die Neuberechnung und Verteilung der Stoffmassen auf die Partikel einer Gitterzelle gemäß der betrachteten Reaktionen durchgeführt. Mit diesem Verfahren kann beispielsweise der Einfluss der Durchmischung einer Abluftfahne mit Umgebungsluft auf die Dynamik von Reaktionen höherer Ordnung mit einer hohen zeitlichen und räumlichen Auflösung untersucht werden.

Das Verfahren ist relativ aufwändig und in erster Linie für die Betrachtung von Einzelsituationen konzipiert. Es kann dazu genutzt werden, um aus den Ergebnissen vereinfachte Umwandlungsraten abzuleiten, die in herkömmlichen Ausbreitungsmodellen wie LASAT oder AUSTAL, dem Referenzmodell der TA Luft, eingesetzt werden können.

In Abschnitt 2 werden die Reaktionsmechanismen M1 und M2 erläutert und analysiert, die Abhängigkeit der Photolysefrequenzen von externen Parametern dargestellt und das numerische Verfahren LASREA erläutert.

Abschnitt 3 beschreibt die Grundlagen, Festlegungen und Verfahrensschritte zur Ermittlung effektiver Umwandlungsraten und die Ergebnisse. Abschnitt 4 erörtert Anforderungen an den praktischen Einsatz und schlägt kategorisierte Umwandlungszeiten vor. Es werden



Vergleiche mit den empirischen Umwandlungszeiten nach Richtlinie VDI 3782 Blatt 1, die bisher in der TA Luft zur Anwendung kommen, aufgeführt.

In Abschnitt 5 wird eine Validierung vorgestellt, in der die kategorisierten Umwandlungszeiten in Ausbreitungsrechnungen für ein ausgedehntes, komplexes Quellsystem eingesetzt und die Ergebnisse mit Messungen verglichen wurden. Abschnitt 6 behandelt mit dem Mechanismus M2 den Austrag von NO_x durch Bildung von HNO₃. Der Bericht schließt in Abschnitt 7 mit einer Zusammenfassung und Schlussfolgerungen. Die Anhänge enthalten Zusatzerläuterungen zu mathematischen, physikalischen und chemischen Details sowie die Listen der ermittelten Umwandlungszeiten.

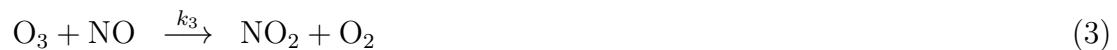
In diesem Bericht erfolgen Mengenangaben in Masse oder Mol. Die Masse stellt den Bezug zu Regelwerken und Grenzwerten dar (Emission als Masse pro Zeit, Konzentration als Masse pro Volumen). Mit der Mengenangabe Mol vereinfachen sich chemische Darstellungen, da Unterschiede in den molaren Massen keine Rolle spielen. Die Umrechnung von Mol nach Masse erfolgt über die Molmasse des Stoffs (gerundet 30 g für NO, 46 g für NO₂ und NO_x, 48 g für O₃). Beispielsweise entspricht eine Emission von 0,1 mol/s der NO_x-Emissionsrate 4,6 g/s und eine Konzentration von 1 μmol/m³ der NO₂-Konzentration 46 μg/m³.



2. Grundlagen

2.1. Der Reaktionsmechanismus M1

Der Reaktionsmechanismus M1 nach Richtlinie VDI 3783 Blatt 19 lautet:



Die Reaktion (2) geht sehr schnell, so dass man vereinfacht schreiben kann:



Bringt man in ein geschlossenes Volumen eine bestimmte Anfangsmenge NO, NO₂ und O₃ (sowie ein praktisch unendlich großes Reservoir an O₂), dann laufen die beiden gegenläufigen Reaktionen ab und mit der Zeit stellt sich ein quasi-stationärer Gleichgewichtszustand mit einer bestimmten Menge NO₂ ein.

Die zeitliche Änderung der Stoffmengen ist:

$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = -j_1[\text{NO}_2] + k_3[\text{O}_3][\text{NO}] \quad (6)$$

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = j_1[\text{NO}_2] - k_3[\text{O}_3][\text{NO}] \quad (7)$$

$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = j_1[\text{NO}_2] - k_3[\text{O}_3][\text{NO}] \quad (8)$$

Die Abnahme von [NO₂] ist gleich der Zunahme von [NO], die Summe [NO_x] = [NO] + [NO₂] ist also eine Erhaltungsgröße. Die Zunahme von [O₃] ist gleich der Zunahme von NO, ihre Differenz $D = [\text{O}_3] - [\text{NO}]$ ist also ebenfalls eine Erhaltungsgröße.

Setzt man die Beziehung [NO] = [NO_x] - [NO₂] in Gleichung (6) ein, dann erhält man für das quasi-stationäre Gleichgewicht $d[\text{NO}_2]/dt = 0$ die Lösung

$$[\text{NO}_2] = \frac{k_3[\text{O}_3]}{j_1 + k_3[\text{O}_3]} [\text{NO}_x] , \quad (9)$$



wobei [O₃] die Ozon-Konzentration im Gleichgewichtszustand ist.

Aus [O₃] = $D + [\text{NO}]$ und [NO] = [NO_x] - [NO₂] folgt [O₃] = $D + [\text{NO}_x] - [\text{NO}_2]$. Einsetzen in Gleichung (9) liefert eine quadratische Bestimmungsgleichung für [NO₂] mit der Lösung

$$[\text{NO}_2] = \frac{1}{2k_3} \left\{ j_1 + k_3(D + 2[\text{NO}_x]) - \sqrt{4j_1k_3[\text{NO}_x] + (j_1 + k_3D)^2} \right\}. \quad (10)$$

2.1.1. Zeitliche Integration

Mit den Beziehungen [NO] = [NO_x] - [NO₂] und [O₃] = $D + [\text{NO}_x] - [\text{NO}_2]$ kann Gleichung (6) umgeschrieben werden in

$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = -j_1[\text{NO}_2] + k_3[\text{O}_3][\text{NO}] \quad (11)$$

$$= -j_1[\text{NO}_2] + k_3(D + [\text{NO}_x] - [\text{NO}_2])([\text{NO}_x] - [\text{NO}_2]) \quad (12)$$

$$= k_3[\text{NO}_2]^2 - [j_1 + k_3(D + [\text{NO}_x])] [\text{NO}_2] + k_3[\text{NO}_x](D + 2[\text{NO}_x]) \quad (13)$$

oder mit der vereinfachten Schreibweise [NO₂] ≡ y und [NO_x] ≡ G

$$\frac{dy}{dt} = ay^2 + by + c \quad (14)$$

$$a = k_3 \quad (15)$$

$$b = -[j_1 + k_3(D + 2G)] \quad (16)$$

$$c = k_3G(D + G) \quad (17)$$

Separation der Variablen liefert

$$\int \frac{dy}{ay^2 + by + c} = \int dt + g = t + g \quad (18)$$

mit der Integrationskonstanten g . Mit

$$\Delta = 4ac - b^2 \quad (19)$$

$$= 4k_3^2G(D + 2G) - [j_1 + k_3(D + G)]^2 \quad (20)$$

$$= -[4j_1k_3G + (j_1 + k_3D)^2] \quad (21)$$



lässt sich das Integral analytisch lösen mit dem Ergebnis

$$\frac{1}{\sqrt{-\Delta}} \ln \left[\frac{2ay + b - \sqrt{-\Delta}}{2ay + b + \sqrt{-\Delta}} \right] = t + g \quad (22)$$

woraus mit der Abkürzung $r = \sqrt{-\Delta}$ und einer neuen Integrationskonstante g

$$\frac{2ay + b - r}{2ay + b + r} = e^{tr} g \quad (23)$$

folgt.

2.1.2. Zeitliches Verhalten

Der Ausdruck $1/r$ entspricht der charakteristischen Reaktionszeit τ zur Erreichung des quasi-stationären Gleichgewichts,

$$\tau = \frac{1}{\sqrt{4j_1 k_3 G + (j_1 + k_3 D)^2}} . \quad (24)$$

Gleichung (23) nimmt mit den Abkürzungen

$$m = \frac{b - r}{2a} , \quad p = \frac{b + r}{2a} , \quad e(t) = e^{tr} \quad (25)$$

die einfachere Form

$$\frac{y + m}{y + p} = e(t)g \quad (26)$$

an. Der Wert für g ergibt sich aus der Anfangsbedingung $y(0) = y_0$ zu

$$g = \frac{y_0 + m}{y_0 + p} . \quad (27)$$

Gleichung (26) kann nach y aufgelöst werden:

$$y(t) = \frac{e(t)gp - m}{1 - e(t)g} . \quad (28)$$



Gleichung (28) beschreibt den zeitlichen Verlauf der NO₂-Konzentration. Für den stationären Zustand ist

$$y(t \rightarrow \infty) = -p \quad (29)$$

bzw. nach Einsetzen

$$[\text{NO}_2] = \frac{1}{2k_3} \left\{ j_1 + k_3(D + 2G) - \frac{1}{\tau} \right\} \quad (30)$$

mit der charakteristischen Reaktionszeit τ nach Gleichung (24). Das ist dieselbe Lösung wie bereits zuvor als Gleichung (10) hergeleitet.

2.1.3. Anwendung im Reaktor

Die Reaktionen des Mechanismus M1 wurden in einem einfachen Box-Reaktor implementiert, der die zeitlichen Differentialgleichungen für gegebene Anfangskonzentrationen in einem abgeschlossenen Volumen numerisch integriert (*quasi steady state approximation*, QSSA, siehe Anhang C). Im Folgenden sind die Differentialgleichungen aufgeführt (Liste automatisch von LASREA erzeugt).

$$\begin{aligned} D([\text{NO}]) &= +j_1[\text{NO}_2] - k_3[\text{NO}][\text{O}_3] \\ D([\text{NO}_2]) &= +k_3[\text{NO}][\text{O}_3] - j_1[\text{NO}_2] \\ D([\text{O}_3]) &= +j_1[\text{NO}_2] - k_3[\text{O}_3][\text{NO}] \end{aligned}$$

Für die Beispielwerte $j_1 = 0,00321/\text{s}$ und $k_3 = 11888 \text{ m}^3/\text{mols}$ lauten die Gleichungen (gerundete Ausgabe):

$$\begin{aligned} D([\text{NO}]) &= +3.20\text{e-}03[\text{NO}_2] - 1.19\text{e+}04[\text{NO}][\text{O}_3] \\ D([\text{NO}_2]) &= +1.19\text{e+}04[\text{NO}][\text{O}_3] - 3.20\text{e-}03[\text{NO}_2] \\ D([\text{O}_3]) &= +3.20\text{e-}03[\text{NO}_2] - 1.19\text{e+}04[\text{O}_3][\text{NO}] \end{aligned}$$

Der Reaktor wurde mit den Anfangskonzentrationen $[\text{NO}_2] = 0,16 \mu\text{mol}/\text{m}^3$, $[\text{NO}] = 0,84 \mu\text{mol}/\text{m}^3$ und $[\text{O}_3] = 0,5 \mu\text{mol}/\text{m}^3$ befüllt und die zeitliche Entwicklung unter dem Mechanismus M1 betrachtet. Das Ergebnis ist in der folgenden Liste (erzeugt von LASREA) dargestellt. Sie zeigt für die Reaktanten die Anfangskonzentrationen (Spalte 00:00) sowie die aufeinanderfolgenden 5-Minuten-Mittel (in $\mu\text{mol}/\text{m}^3$). In den ersten drei Zeilen ist die zeitliche Entwicklung nach der analytischen Lösung von M1 dargestellt. Zusätzlich ist die Summe aus NO und NO₂ aufgeführt.

Tracer	0.00:00:00	0.00:05:00	0.00:10:00	0.00:15:00	0.00:20:00
ANA NO	8.4000e-07	6.2177e-07	5.5689e-07	5.5548e-07	5.5544e-07
ANA NO2	1.6000e-07	3.7823e-07	4.4311e-07	4.4452e-07	4.4456e-07
ANA NO+NO2	1.0000e-06	1.0000e-06	1.0000e-06	1.0000e-06	1.0000e-06

QSS NO	8.4000e-07	6.2190e-07	5.5689e-07	5.5548e-07	5.5544e-07
QSS NO2	1.6000e-07	3.7810e-07	4.4311e-07	4.4452e-07	4.4456e-07
QSS NO+NO2	1.0000e-06	1.0000e-06	1.0000e-06	1.0000e-06	1.0000e-06
QSS O3	5.00e-07	2.82e-07	2.17e-07	2.15e-07	2.15e-07

Analytische und numerische Lösung stimmen im Rahmen der ausgewiesenen Nachkommastellen exakt überein.

2.1.4. Wertebereiche

Um einen Eindruck von typischen Werten der charakteristischen Reaktionszeit τ und der NO₂-Gleichgewichtskonzentration zu bekommen, sind im Folgenden einige konkrete Werte aufgeführt. In Anlehnung an das Beispiel im Anhang B der Richtlinie VDI 3783 Blatt 19 wurde $j_1 = 3,02 \cdot 10^{-3} \text{ 1/s}$ und $k_3 = 11888 \text{ m}^3/\text{mols}$ ($1,97 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3/\text{s}$) verwendet. Der Wert von j_1 ergibt sich nach Richtlinie VDI 3783 Blatt 18 für den Sonnenzenitwinkel 71 Grad (mittlere Aerosolbelastung, keine Bewölkung, Ozonsäulendichte 330 DU), der Wert von k_3 ergibt sich für die Temperatur 300 K. Der Anfangsanteil von NO₂ in NO_x beträgt 16 %.

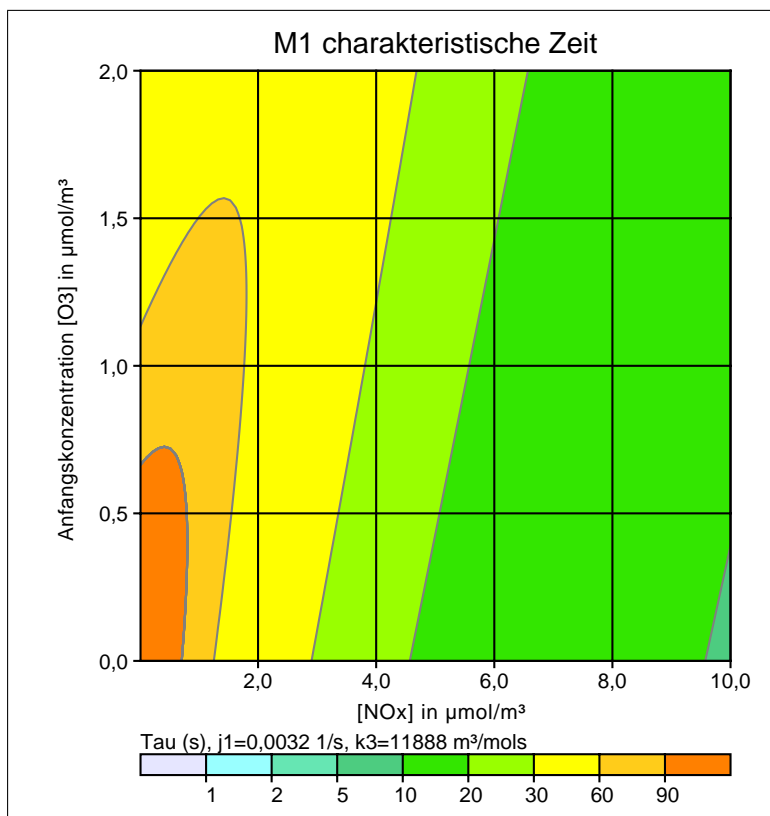


BILD 1: Charakteristische Reaktionszeit τ des Reaktionsmechanismus M1 in Abhängigkeit von der NO_x-Konzentration und der anfänglichen Ozon-Konzentration.

Bild 1 zeigt die in Gleichung (24) angegebene Reaktionszeit als Funktion der NO_x-Konzentration (Erhaltungsgröße) und der anfänglichen Ozon-Konzentration. Es ist die

zeitliche Größenordnung, die ein in einem Volumen eingeschlossenes Gemisch aus Ozon, NO und NO₂ benötigt, um in ein chemisches Gleichgewicht nach M1 zu kommen. Das Gleichgewicht stellt sich bei großem NO-Überschuss im Vergleich zu Ozon innerhalb weniger 10 Sekunden ein (grüner Bereich). Bei Ozon-Überschuss und kleinen Werten von Ozon und NO_x liegt die Reaktionszeit bei einer Minute oder mehr (gelber und oranger Bereich).

Bild 2 zeigt das Verhältnis von NO₂-Konzentration zu NO_x-Konzentration im chemischen Gleichgewicht als Funktion der NO_x-Konzentration und der anfänglichen Ozonkonzentration (Gleichung 30) bzw. der Ozonkonzentration im chemischen Gleichgewicht (Gleichung 9).

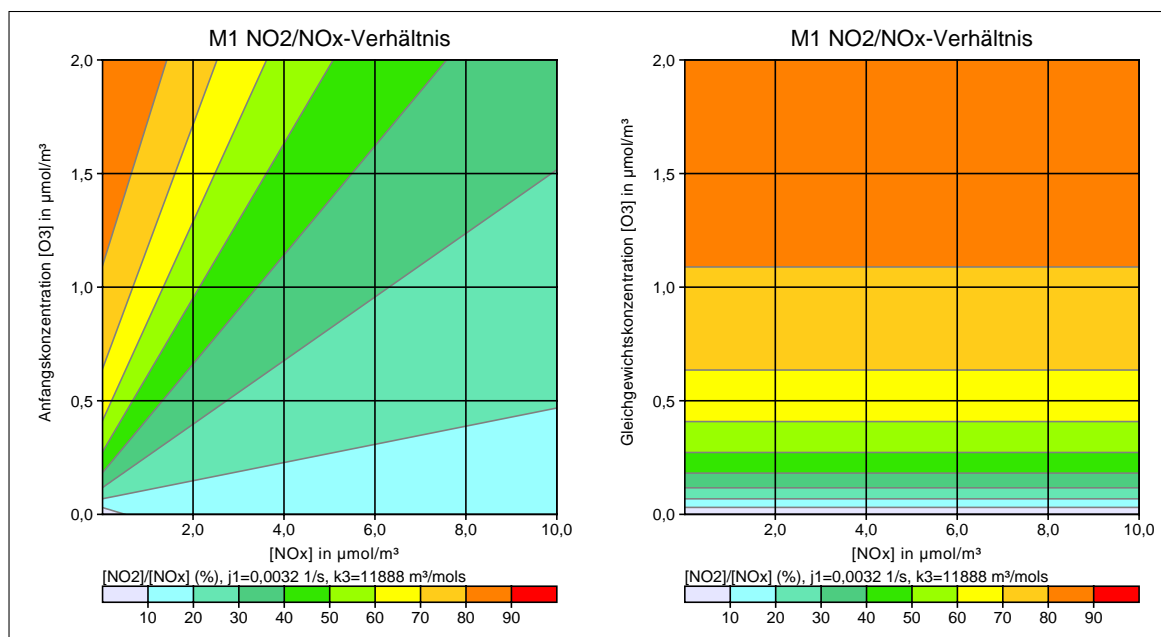


BILD 2: Verhältnis von NO₂-Konzentration zu NO_x-Konzentration.

Im Bild 1 kann die Zeitskala für das in Tabelle B3 der Richtlinie VDI 3783 Blatt 19 aufgeführte Beispiel abgelesen werden: In dem Beispiel beträgt die NO_x-Konzentration 390 μg/m³ bzw. 8 μmol/m³ und die O₃-Konzentration 41 μg/m³ bzw. 0,9 μmol/m³. Damit befindet man sich etwa in der Mitte des grün dargestellten Wertebereiches von 10 bis 20 Sekunden, in Übereinstimmung mit dem Wert in Tabelle B3 (12,6 Sekunden).

Im Bild 2 kann die NO₂-Gleichgewichtskonzentration für das in Tabelle B4 der Richtlinie VDI 3783 Blatt 19 aufgeführte Beispiel nachvollzogen werden: Die NO_x-Konzentration beträgt 408 μg/m³ bzw. 9 μmol/m³ und die O₃-Konzentration 41 μg/m³ bzw. 0,9 μmol/m³. Damit liegt man im linken Teilbild in der Mitte des Intervalls von 20 bis 30 %. Das entspricht einer NO₂-Konzentration von 102 μg/m³ und ist konsistent mit dem in Tabelle B4 angegebenen Wert 115 μg/m³.

Diese Verhältnisse gelten in einem geschlossenen Volumen. In einer Kamin-Abluftfahne stellt sich im Kernbereich der Fahne daher relativ schnell ein Gleichgewicht ein. Im Lauf des Transports werden Ozon und weitere Stoffe aus der Umgebungsluft eingemischt, so

dass die weitere Umwandlung der Stoffe vom Rand der Fahne her erfolgt. Die effektive Reaktionszeit wird dann nicht so sehr von der Chemie, sondern von dem Einmischprozess bestimmt.

2.2. Photolysefrequenzen

Nach Richtlinie VDI 3783 Blatt 19 sind die benötigten Photolysefrequenzen mit Hilfe der Richtlinie VDI 3783 Blatt 18 (2017) [3] zu bestimmen. Hierfür stellt das Forschungszentrum Jülich den *Photolysis Frequency Browser* (PFB) (aktuelle Version) bereit.¹ Die unterschiedlichen Datentabellen wurden über das Internet heruntergeladen und in Hilfsprogramme für die weitere Auswertung integriert.

Zur Bestimmung der Photolysefrequenzen bietet der PFB zwei unterschiedliche Berechnungsmethoden: über die Vorgabe der Parameter Optische Wolkendicke (OD), Sonnenzenitwinkel (SZ) und Aerosolbelastung und über die Vorgabe der Globalstrahlung (GR). Zusätzlich muss in beiden Methoden die Ozonsäulendichte (OS) vorgegeben werden.

In beiden Berechnungsmethoden wird zwischen wolkenfreiem Himmel und homogen bedecktem Himmel unterschieden. Im einen Fall geschieht das durch die optische Wolkendicke (Wert 0 bzw. größer 0), im anderen Fall explizit (Auswahl zwischen *no cloud in front of sun at ground* und *sun covered by clouds at ground*).

Um auch Situationen mit nur teilweiser Wolkenbedeckung betrachten zu können, führt die Richtlinie VDI 3783 Blatt 18 einen Reduktionsfaktor (*cloud modification factor*, CMF) ein, mit dem die Photolysefrequenz für wolkenfreien Himmel j_0 in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad n in Achteln multipliziert wird:

$$j(n) = j_0 \left[1 - \left(\frac{n}{8} \right)^3 \left(1 - \frac{j_1}{j_0} \right) \right] \quad (31)$$

Hierbei ist j_1 die Photolysefrequenz für homogen bedeckten Himmel.

Zusätzlich kann nach Richtlinie VDI 3783 Blatt 18 ein Verschattungsfaktor berücksichtigt werden, beispielsweise für Rechnungen in einer Straßenschlucht. Im Folgenden wird hiervon kein Gebrauch gemacht.

Nach Richtlinie VDI 3783 Blatt 18 wird die Photolysefrequenz j in Abhängigkeit vom Zenitwinkel χ wie folgt festgelegt:

$$j = a \exp \left[b \left(1 - \frac{1}{\cos(c\chi)} \right) \right] \quad (32)$$

¹<https://apps.fz-juelich.de/iek-8/VDI/current/PhotolysisFrequencies.xhtml>

Die Konstanten a , b und c hängen von der optischen Wolkendicke OD, der Ozonsäulendichte DU und der Reaktion ab.

Die folgenden Grafiken zeigen die Photolysfrequenzen für drei unterschiedliche Ozonsäulendichten (270, 330, 390 DU). Hierbei wurde eine mittlere Aerosolbelastung angenommen. Ein CMF wurde in den Darstellungen nicht berücksichtigt, die Werte für OD größer 0 gelten für homogen bedeckten Himmel, die Werte für teilweise bedeckten Himmel würden zwischen diesen und dem Wert für OD gleich 0 liegen.

Erwartungsgemäß nehmen die Photolysfrequenzen mit zunehmendem Zenitwinkel und zunehmender optischer Wolkendicke ab. Die Abhängigkeit vom Zenitwinkel ist zwischen 0 Grad und etwa 60 Grad nur gering, darüber erfolgt ein Abfall bis zum Wert 0, der bei Winkeln um die 90 Grad erreicht wird.² Die Abhängigkeit von der optischen Wolkendicke und der Ozonsäulendichte ist demgegenüber moderat.

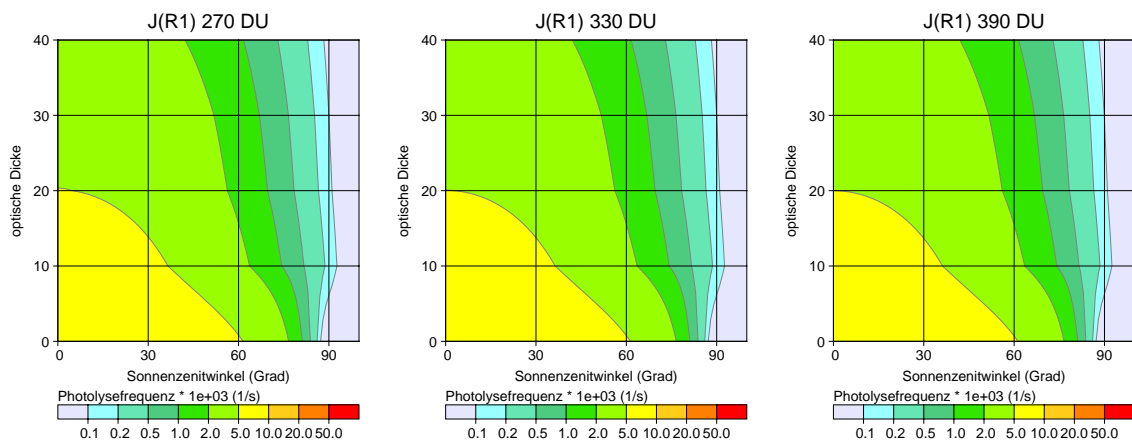


BILD 3: Photolysfrequenzen für die Reaktion (R1), $\text{NO}_2 \rightarrow \text{O}(^3\text{P}) + \text{NO}$.

2.3. Der Reaktionsmechanismus M2

In Richtlinie VDI 3783 Blatt 19 werden charakteristische Reaktionszeiten für Reaktionspfade in den Mechanismen M1 und M2 hergeleitet. Sie können zur Prüfung herangezogen werden, welche Prozesse für eine gegebene Transportdauer von Relevanz sind und welche demgegenüber so langsam verlaufen, dass sie näherungsweise vernachlässigbar sind. Teilweise wurden die Zeiten konservativ, d.h. eher zu klein als zu groß abgeschätzt.

Die charakteristischen Zeiten werden in Abhängigkeit von den Anfangskonzentrationen, den Geschwindigkeitskonstanten und Photolysfrequenzen angegeben. Sie hängen damit auch

²Für Werte $c < 1$ in Gleichung (32) ist $j > 0$ bei 90 Grad und fällt erst bei größeren (formalen) Zenitwinkeln auf 0 ab. Um auch noch diesen Abfall zu zeigen, wurde der Winkelbereich in den Grafiken auf über 90 Grad erhöht, auch wenn in der praktischen Anwendung der maximale Zenitwinkel auf 90 Grad (Sonnenaufgang bzw. Sonnenuntergang) begrenzt wird.

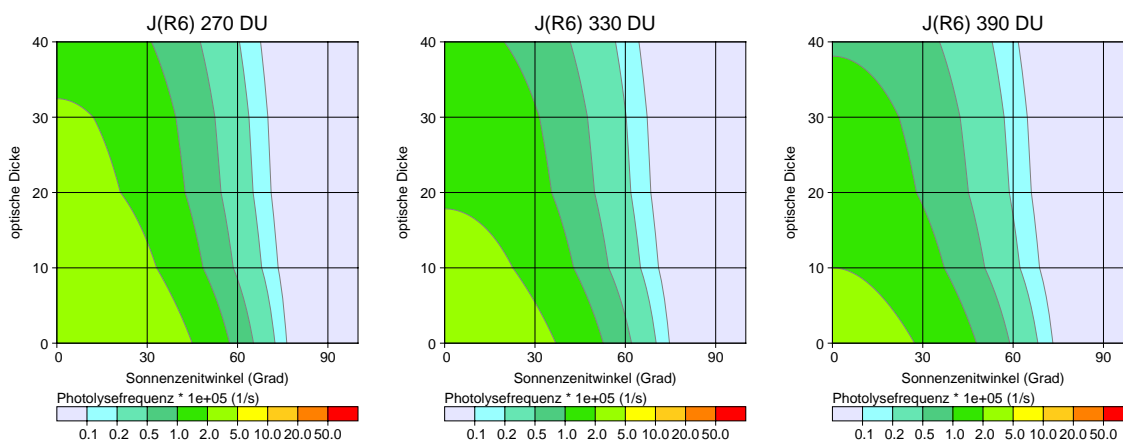


BILD 4: Photolysefrequenzen für die Reaktion (R6), $O_3 \rightarrow O(^1D) + O_2$.

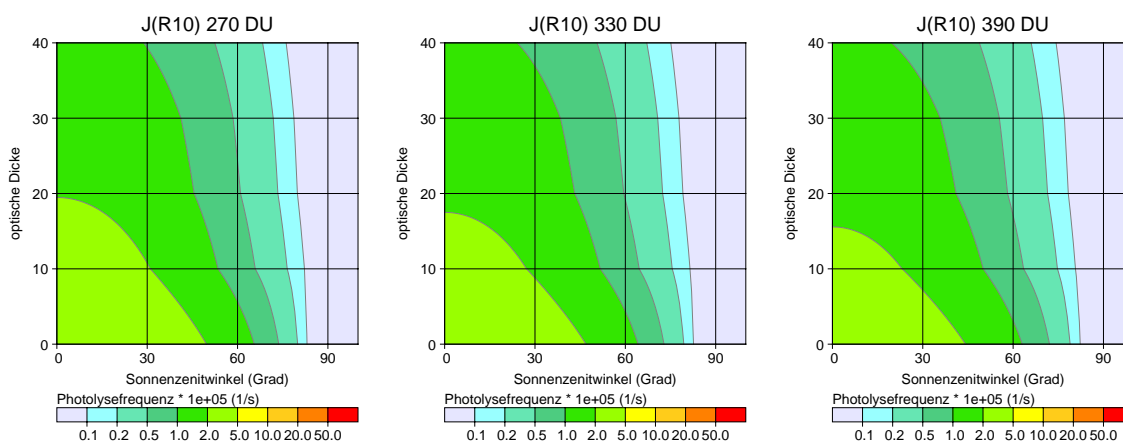


BILD 5: Photolysefrequenzen für die Reaktion (R10), $HCHO \rightarrow 2HO_2 + CO$.

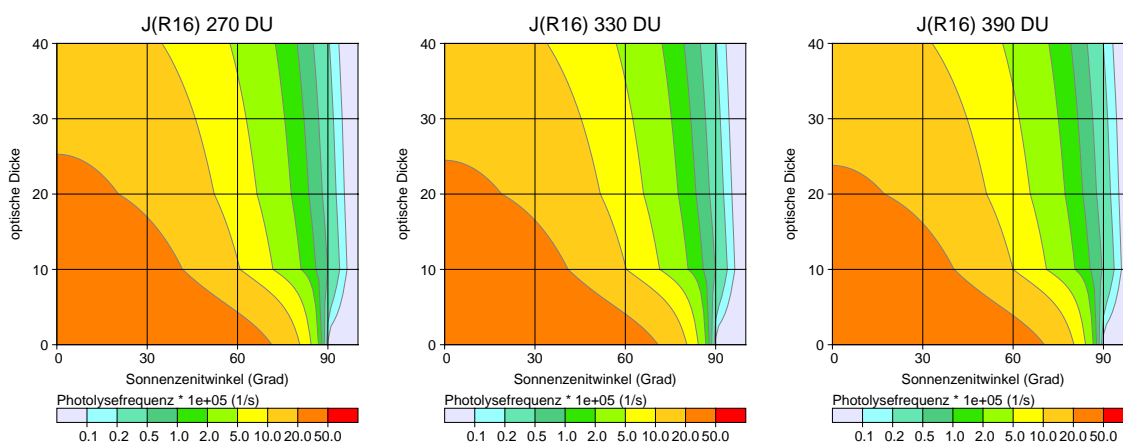


BILD 6: Photolysefrequenzen für die Reaktion (R16), $O_3 \rightarrow O(^3P) + O_2$.

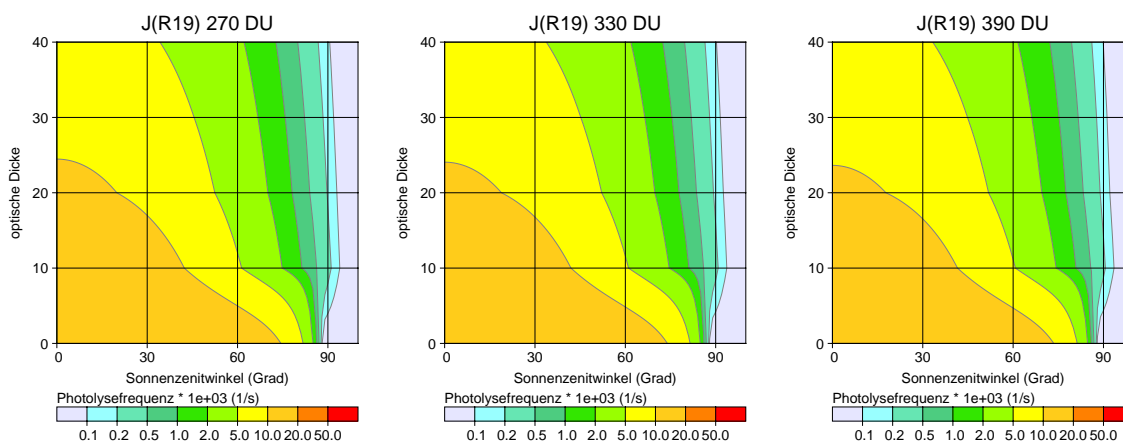


BILD 7: Photolysefrequenzen für die Reaktion (R19), NO₃ → NO + O₂.

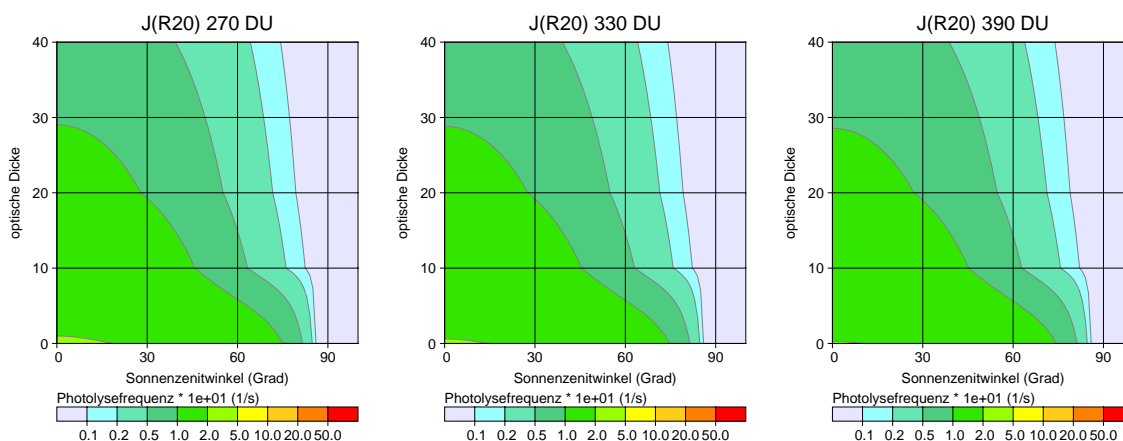


BILD 8: Photolysefrequenzen für die Reaktion (R20), NO₃ → NO₂ + O(³P).

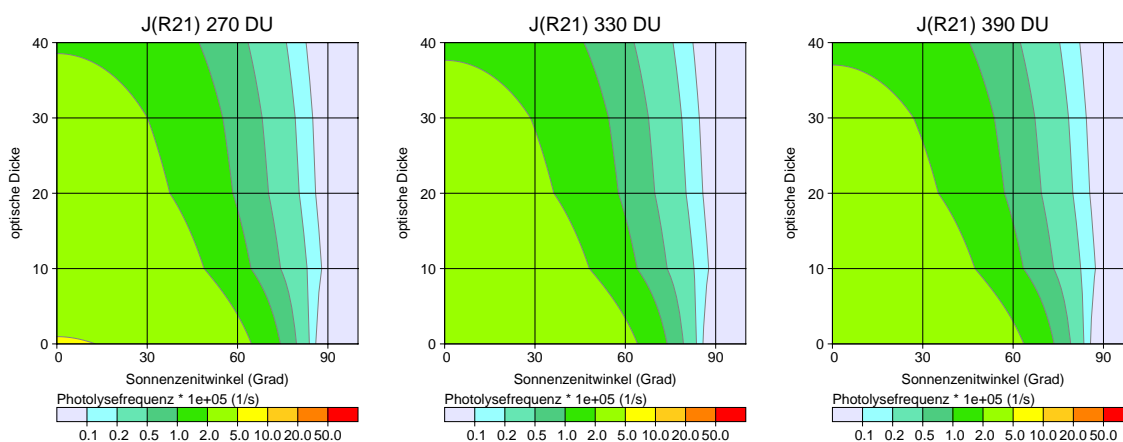


BILD 9: Photolysefrequenzen für die Reaktion (R21), HCHO → H₂ + CO.



von Temperatur (über die Geschwindigkeitskonstante) und Ozonsäulendichte, Bedeckungsgrad sowie Zenitwinkel und Wolkendicke bzw. Globalstrahlung (über die Photolysefrequenz) ab.

Soweit nicht anders angegeben wird eine Temperatur von 10°C und ein Druck von 101325 Pa verwendet.

2.3.1. Definitionen

M1 Charakteristische Zeit für den Reaktionsmechanismus M1:

$$\tau_{M1} = \frac{1}{\sqrt{4j_1 k_3 [\text{NO}_x]_0 + [j_1 + k_3 ([\text{O}_3]_0 - [\text{NO}]_0)]^2}} \quad (33)$$

M2.1 Charakteristische Zeit für die Reaktion (R4), $\text{NO} + \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2$, die bei NO-Konzentrationen größer 1 ppmv (43 $\mu\text{mol}/\text{m}^3$ oder 1290 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) von Bedeutung ist und das Verhältnis $[\text{NO}_2]/[\text{NO}_x]$ erhöht:

$$\tau_{M2.1} = \frac{[\text{NO}_2]_0}{k_4 [\text{O}_2] [\text{NO}]_0^2} \quad (34)$$

M2.2 Charakteristische Zeit für die Reaktion (R5), $\text{HO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3$, die einen Austragspfad von NO_x aus dem System M2 darstellt:

$$\tau_{M2.2} = \frac{[\text{NO}_x]_0}{2j_{10} [\text{HCHO}]_0 + j_6 [\text{O}_3]_0 \frac{2k_9 [\text{H}_2\text{O}]}{k_7 [\text{N}_2] + k_8 [\text{O}_2] + k_9 [\text{H}_2\text{O}]}} \quad (35)$$

M2.3 Charakteristische Zeit für die Reaktion (R9), $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HO}$, die einen Nettoverlust von Ozon darstellt:

$$\tau_{M2.3} = \left(1 + \frac{k_7 [\text{N}_2] + k_8 [\text{O}_2]}{k_9 [\text{H}_2\text{O}]} \right) \frac{1}{j_6} \quad (36)$$

M2.4 Charakteristische Zeit für Verluste von O(³P) in Reaktionen mit Ozon und Stickoxiden, die bei NO_x-Konzentrationen größer 1 ppmv (43 $\mu\text{mol}/\text{m}^3$ oder 1978 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) relevant sind und einen Beitrag zum Gesamtverlust von Ozon leisten:

$$\tau_{M2.4} = \frac{[\text{O}_3]_0}{\frac{k_{13} [\text{NO}]_0 + k_{14} [\text{NO}_2]_0 + 2k_{15} [\text{O}_3]_0}{k_2 [\text{O}_2] + k_{13} [\text{NO}]_0 + k_{14} [\text{NO}_2]_0 + k_{15} [\text{O}_3]_0}} \frac{1}{j_{11} [\text{NO}_2]_0 + j_{16} [\text{O}_3]_0} \quad (37)$$



2.3.2. Transportzeit

Die charakteristischen Zeiten können mit den typischen Transportzeiten verglichen werden, die im Rahmen von Ausbreitungsrechnungen nach TA Luft eine Rolle spielen. Dies sind insbesondere Transportzeiten, in denen das bodennahe Maximum erreicht wird (bei etwa der 10-fachen effektiven Quellhöhe³), und Transportzeiten bis zum Rand des Betrachtungsgebiets (Quellentfernung von üblicherweise dem 50-Fachen der Bauhöhe).

Für vertikal gemittelte Windgeschwindigkeiten zwischen typischerweise 2 m/s und 5 m/s und effektive Quellhöhen bzw. Bauhöhen zwischen typischerweise 10 m und 400 m ergeben sich damit Transportzeiten von in der Regel unter einer Stunde. Lediglich bei sehr großen Höhen und kleinen Geschwindigkeiten können für Entfernungen im Bereich der 50-fachen Bauhöhe Zeiten größer als eine Stunde vorkommen. Allerdings interessieren in diesem Fall aufgrund der starken Verdünnung eher Entfernungen im Bereich des bodennahen Maximums, das in geringerer Entfernung auftritt.

Ist also die charakteristische Zeit eines Reaktionspfads deutlich größer als eine Stunde, dann spielt der Reaktionspfad im Rahmen der TA Luft keine wesentliche Rolle und kann vernachlässigt werden.

Die in Abschnitt 2.3.1 aufgeführten Zeiten sind, soweit eine Abhängigkeit besteht, umgekehrt proportional zu den Photolysefrequenzen. Die kleinsten Zeiten ergeben sich daher für die größten Photolysefrequenzen und damit mittags bei klarem Himmel.

2.3.3. Auswertung

Es wird auf vereinfachte Weise zwischen Tag und Nacht unterschieden, indem für Tag ein Zenitwinkel von 0 Grad und ein typisches atmosphärisches Mischungsverhältnis (gültig auch in einer Abluftfahne in größerer Entfernung von der Quelle) $f = [\text{NO}_2]_0 / [\text{NO}_x]_0 = 0,5$ und für Nacht ein Zenitwinkel von 85 Grad und $f = 0,9$ festgelegt wird. Die Photolysefrequenz j_1 nach Richtlinie VDI 3783 Blatt 18 ist in diesem Fall (Annahme keine Bedeckung, Ozonsäulendichte 330 DU, mittlere Aerosoldichte) 0,0087 1/s für Tag und 0,00032 1/s für Nacht.

Die NO_x-Konzentration wird über den Bereich 0,1 µmol/m³ (4,6 µg/m³) bis 100 µmol/m³ (4,6 mg/m³) variiert. Der untere Wert liegt in einer Größenordnung für Hintergrundkonzentrationen in wenig belasteten Gebieten, der obere Wert entspricht der Größenordnung im Kernbereich starker NO_x-Fahnen in geringer Entfernung nach der Freisetzung. Für den Bereich, in dem die Fahne den Boden berührt, liegen maximal erlaubte NO_x-Konzentration (der S-Wert der TA Luft beträgt für NO₂ rund 2 µmol/m³) je nach Wert von f (zwischen 1,0 und 0,1) zwischen rund 2 und 20 µmol/m³.

³Effektive Quellhöhe: Bauhöhe plus Überhöhung.

Die Abhängigkeit von der Temperatur und der HCHO-Konzentration ist relativ gering, es wurden die Werte 10 °C und 0,038 µmol/m³ (0,89 ppbv, gemäß Belastungsfall SR1 in Richtlinie VDI 3783 Blatt 19) verwendet. Weitere Werte wurden nach den Standardvorgaben der Richtlinie VDI 3783 Blatt 19 gesetzt (für 10 °C): O₂-Konzentration 9,04 mol/m³ (21 Volumenprozent), N₂-Konzentration 33,6 mol/m³ (78 Volumenprozent), H₂O-Konzentration 0,37 mol/m³ (0,85 Volumenprozent), CH₄-Konzentration 73,2 µmol/m³ (1,7 ppmv), CO-Konzentration 9,68 µmol/m³ (225 ppbv).

Die folgenden Grafiken zeigen die charakteristischen Zeiten als Funktion der Anfangskonzentration [NO_x]₀ sowie der Ozonkonzentration bzw. des Mischungsverhältnisses *f*. In Bezug auf für die TA Luft relevante Transportzeiten bis zu etwa einer Stunde zeigt sich:

- Der Mechanismus M1 spielt sich auf einer Zeitskala von deutlich unter einer Stunde ab und muss daher immer betrachtet werden.
- Die charakteristische Zeit des Mechanismus M2.1 (Erhöhung des Verhältnisses [NO₂]/[NO_x]) kommt lediglich für Mischungsverhältnisse von weniger als 2 % in den Bereich einer Stunde, er ist damit für Emissionsquellen im Rahmen der TA Luft mit Anfangsverhältnissen von typischerweise 5 % oder mehr nicht relevant.
- Der Mechanismus M2.2 (Verlust von NO_x über HNO₃) kommt lediglich bei einer Kombination von Ozonkonzentrationen oberhalb etwa 50 µg/m³ und NO_x-Konzentrationen unter 5 µg/m³ auf eine charakteristische Zeit in die Größenordnung von einer Stunde, sonst liegt diese deutlich darüber.
- Der Mechanismus M2.3 (Verlust von Ozon) spielt mit Umwandlungszeiten von mehreren Tagen keine Rolle.
- Die charakteristische Zeit des Mechanismus M2.4 (Verlust von Ozon) kommt bei NO_x-Konzentrationen oberhalb von rund 500 µg/m³ in die Größenordnung einer Stunde, dieser Mechanismus ist daher lediglich in der Anfangsphase starker NO_x-Fahnen von Bedeutung.

Diese Auswertungen zeigen, dass die für die TA Luft typischen Konstellationen und Fahnen in der Regel in Bereichen liegen, in denen die zusätzlichen Mechanismen von M2 gegenüber M1 vernachlässigbar sind.

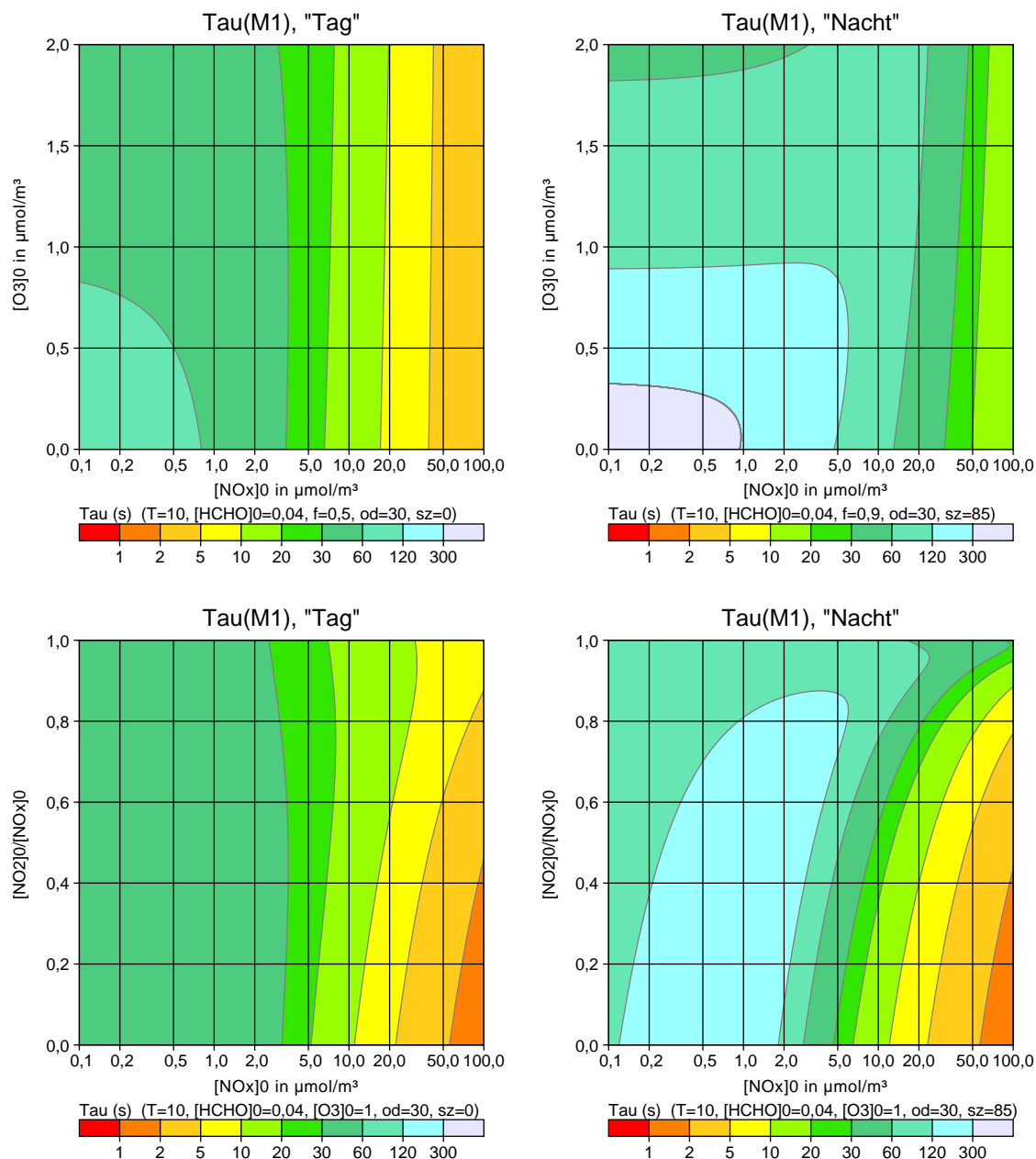


BILD 10: Variation der charakteristischen Zeit τ_{M1} .

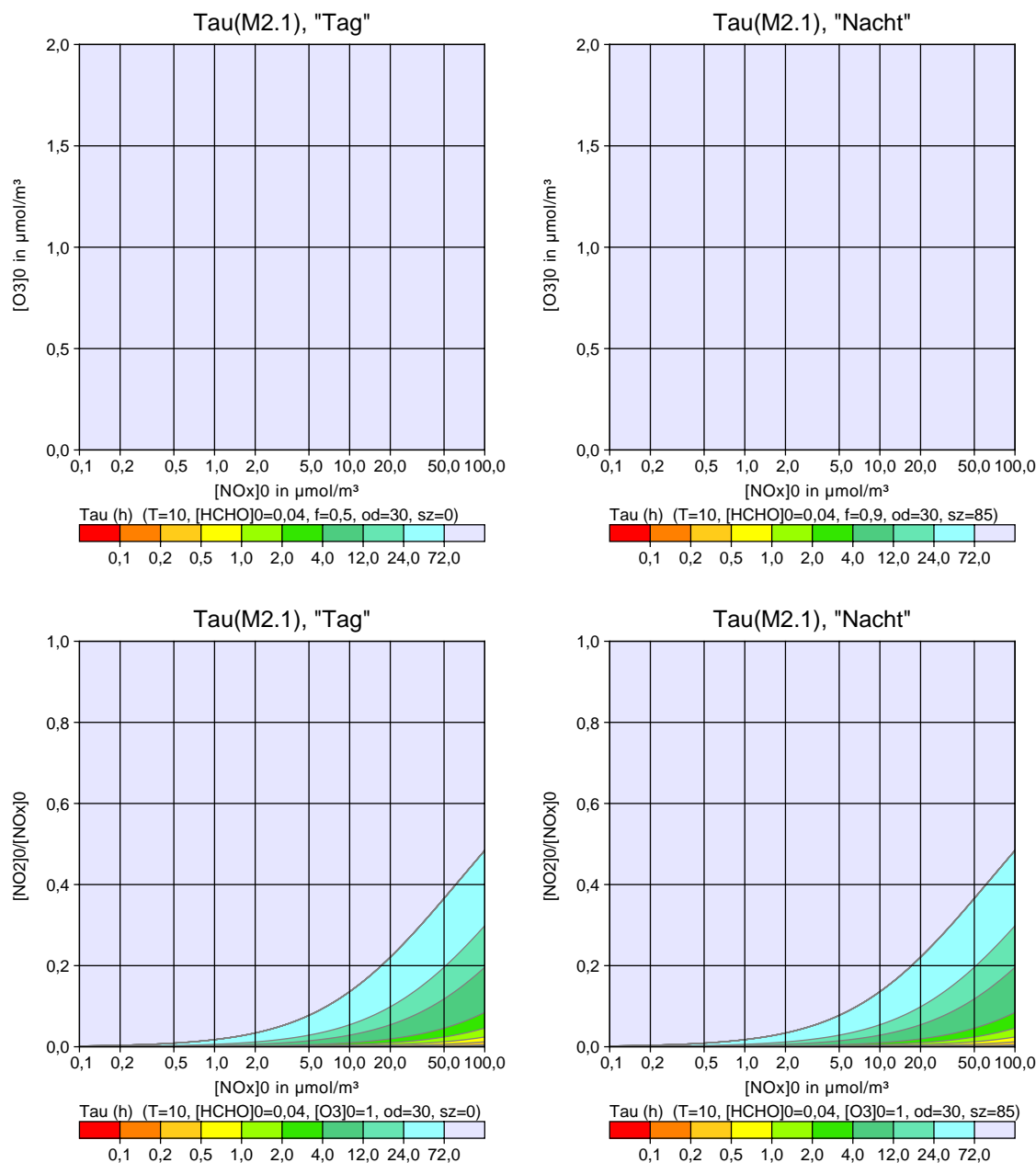


BILD 11: Variation der charakteristischen Zeit $\tau_{M2.1}$ (erhöhtes Verhältnis $[\text{NO}_2]/[\text{NO}_x]$).

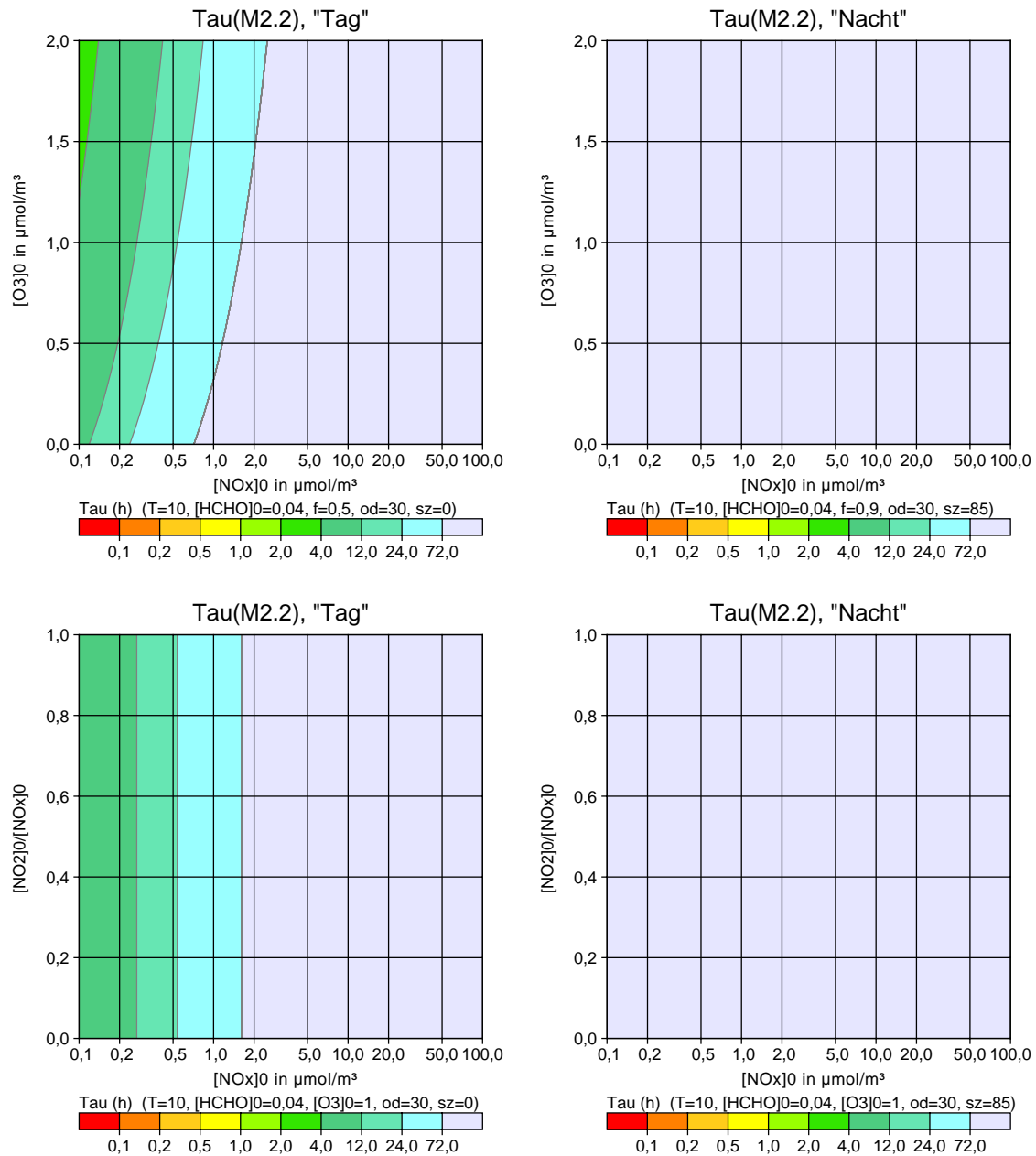


BILD 12: Variation der charakteristischen Zeit $\tau_{M2.2}$ (Verlust von NO_x über HNO₃).

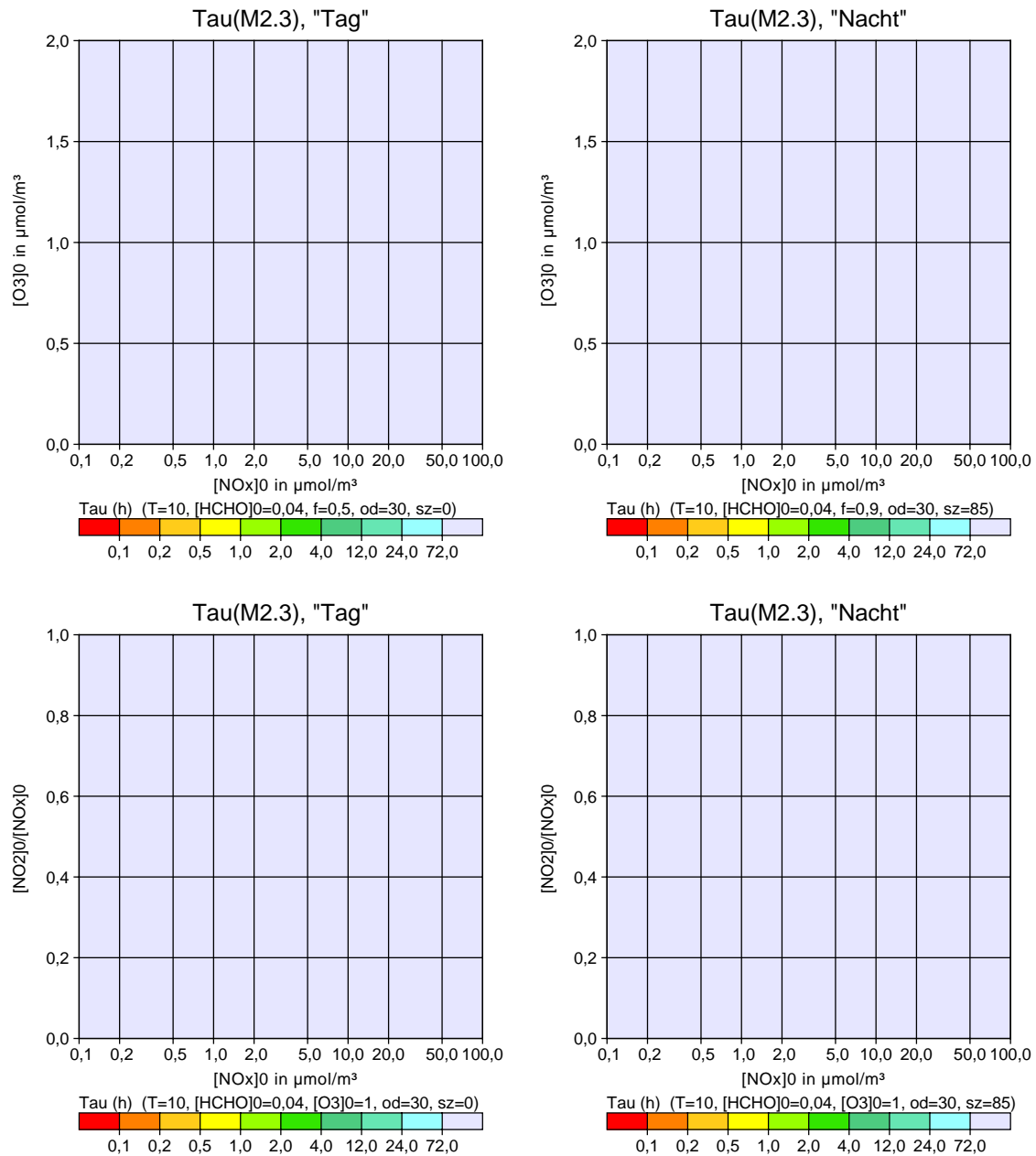


BILD 13: Variation der charakteristischen Zeit $\tau_{M2.3}$ (Verlust von Ozon).

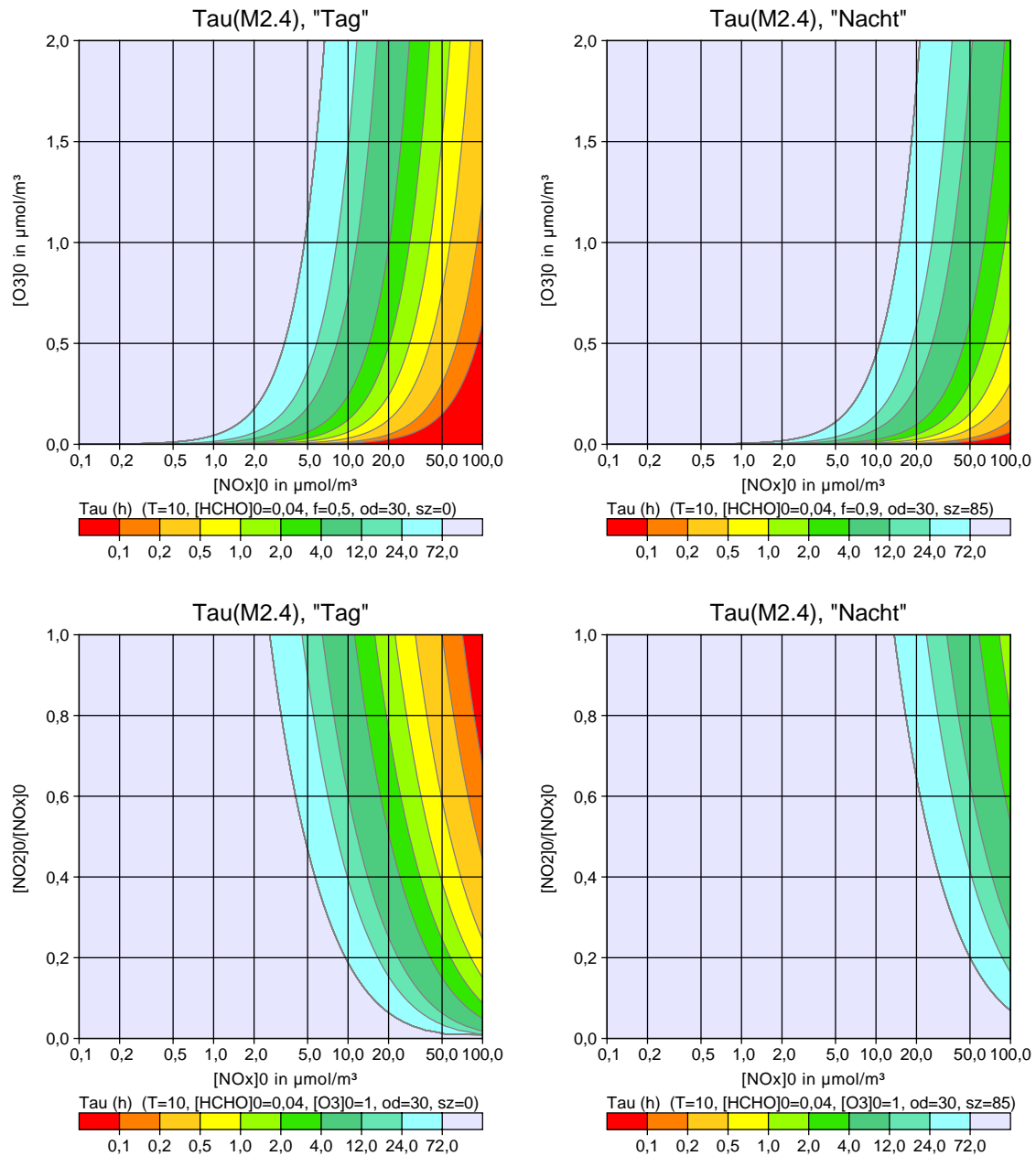


BILD 14: Variation der charakteristischen Zeit $\tau_{M2.4}$ (Verlust von Ozon).



2.3.4. Anwendung im Reaktor

Die 32 Reaktionen des Mechanismus M2 wurden in dem Box-Reaktor implementiert. Im Folgenden sind die zeitlichen Differentialgleichungen der relevanten Reaktanten aufgeführt (Originalausgabe von LASREA). Auf eine analytische Eliminierung der kurzlebigen Reaktanten O(³P) O(¹D), HO und HO₂ mit Hilfe von QSSA wurde für eine klarere Darstellung und Überprüfung des Gleichungssystems verzichtet.

$$\begin{aligned}D([\text{NO}]) &= +k_{25}[\text{NO}_3][\text{NO}_2] + k_{14}[\text{O}_3\text{P}][\text{NO}_2] + j_{19}[\text{NO}_3] + j_1[\text{NO}_2] - k_{24}[\text{NO}][\text{NO}_3] \\ &\quad - k_{23}[\text{NO}][\text{HO}_2] - k_{13}[\text{NO}][\text{O}_3\text{P}] - k_3[\text{NO}][\text{O}_3] - 2*k_4[\text{NO}][\text{NO}][\text{O}_2] \\D([\text{NO}_2]) &= +2*k_4[\text{NO}][\text{NO}][\text{NO}_2] + 2*k_{24}[\text{NO}_3][\text{NO}] + j_{20}[\text{NO}_3] + k_{23}[\text{HO}_2][\text{NO}] + k_{13}[\text{O}_3\text{P}][\text{NO}] \\ &\quad + 2*k_{27}[\text{NO}_3][\text{NO}_3] + k_3[\text{O}_3][\text{NO}] + k_{25}[\text{NO}_3][\text{NO}_2] + k_{26}[\text{N}_2\text{O}_5] - (k_{14} - k_{22})[\text{NO}_2][\text{O}_3\text{P}] \\ &\quad - k_5[\text{NO}_2][\text{HO}] - k_{17}[\text{NO}_2][\text{O}_3] - j_1[\text{NO}_2] - (k_{18} - k_{25})[\text{NO}_2][\text{NO}_3] \\D([\text{O}_3]) &= +k_2[\text{O}_3\text{P}][\text{O}_2] - k_{11}[\text{O}_3][\text{HO}] - k_3[\text{O}_3][\text{NO}] - k_{12}[\text{O}_3][\text{HO}_2] - k_{15}[\text{O}_3][\text{O}_3\text{P}] \\ &\quad - (j_6 - j_{16})[\text{O}_3] - k_{17}[\text{O}_3][\text{NO}_2] \\D([\text{O}_3\text{P}]) &= +j_{16}[\text{O}_3] + k_8[\text{O}_1\text{D}][\text{O}_2] + j_{20}[\text{NO}_3] + j_1[\text{NO}_2] + k_7[\text{O}_1\text{D}][\text{N}_2] \\ &\quad - k_{15}[\text{O}_3\text{P}][\text{O}_3] - k_2[\text{O}_3\text{P}][\text{O}_2] - k_{13}[\text{O}_3\text{P}][\text{NO}] - (k_{14} - k_{22})[\text{O}_3\text{P}][\text{NO}_2] \\D([\text{O}_1\text{D}]) &= +j_6[\text{O}_3] - k_9[\text{O}_1\text{D}][\text{H}_2\text{O}] - k_8[\text{O}_1\text{D}][\text{O}_2] - k_7[\text{O}_1\text{D}][\text{N}_2] \\D([\text{HO}]) &= +2*k_9[\text{O}_1\text{D}][\text{H}_2\text{O}] + k_{23}[\text{HO}_2][\text{NO}] + k_{12}[\text{O}_3][\text{HO}_2] - k_5[\text{HO}][\text{NO}_2] - k_{28}[\text{HO}][\text{CO}] \\ &\quad - k_{30}[\text{HO}][\text{HCHO}] - k_{29}[\text{HO}][\text{CH}_4] - k_{11}[\text{HO}][\text{O}_3] \\D([\text{HCHO}]) &= +k_{29}[\text{CH}_4][\text{HO}] - (j_{10} - j_{21})[\text{HCHO}] - k_{30}[\text{HCHO}][\text{HO}] \\D([\text{HO}_2]) &= +k_{29}[\text{CH}_4][\text{HO}] + 2*j_{10}[\text{HCHO}] + k_{30}[\text{HCHO}][\text{HO}] + k_{28}[\text{CO}][\text{HO}] + k_{11}[\text{O}_3][\text{HO}] \\ &\quad - 2*k_{32}[\text{HO}_2][\text{HO}_2][\text{H}_2\text{O}] - k_{12}[\text{HO}_2][\text{O}_3] - k_{23}[\text{HO}_2][\text{NO}] - 2*k_{31}[\text{HO}_2][\text{HO}_2] \\D([\text{NO}_3]) &= +k_{26}[\text{N}_2\text{O}_5] + k_{17}[\text{O}_3][\text{NO}_2] + k_{22}[\text{O}_3\text{P}][\text{NO}_2] - k_{24}[\text{NO}_3][\text{NO}] - 2*k_{27}[\text{NO}_3][\text{NO}_3] \\ &\quad - (k_{18} - k_{25})[\text{NO}_3][\text{NO}_2] - (j_{19} - j_{20})[\text{NO}_3] \\D([\text{HN}_3]) &= +k_5[\text{HO}][\text{NO}_2] \\D([\text{N}_2\text{O}_5]) &= +k_{18}[\text{NO}_3][\text{NO}_2] - k_{26}[\text{N}_2\text{O}_5] \\D([\text{H}_2\text{O}_2]) &= +k_{31}[\text{HO}_2][\text{HO}_2] + k_{32}[\text{HO}_2][\text{HO}_2][\text{H}_2\text{O}] \\D([\text{CO}]) &= (+j_{10} + j_{21})[\text{HCHO}] + k_{30}[\text{HCHO}][\text{HO}] - k_{28}[\text{CO}][\text{HO}] \\D([\text{CH}_4]) &= -k_{29}[\text{CH}_4][\text{HO}] \\D([\text{H}_2\text{O}]) &= +k_{30}[\text{HCHO}][\text{HO}] - k_9[\text{H}_2\text{O}][\text{O}_1\text{D}] - k_{32}[\text{H}_2\text{O}][\text{HO}_2][\text{HO}_2] \\D([\text{O}_2]) &= +k_{27}[\text{NO}_3][\text{NO}_3] + k_{25}[\text{NO}_3][\text{NO}_2] + k_{14}[\text{O}_3\text{P}][\text{NO}_2] + k_{11}[\text{O}_3][\text{HO}] + k_3[\text{O}_3][\text{NO}] \\ &\quad + k_{17}[\text{O}_3][\text{NO}_2] + 2*k_{15}[\text{O}_3\text{P}][\text{O}_3] + j_{19}[\text{NO}_3] + k_{31}[\text{HO}_2][\text{HO}_2] + 2*k_{12}[\text{O}_3][\text{HO}_2] \\ &\quad + (j_6 + j_{16})[\text{O}_3] - k_8[\text{O}_2][\text{O}_1\text{D}] - k_4[\text{O}_2][\text{NO}][\text{NO}] - k_2[\text{O}_2][\text{O}_3\text{P}]\end{aligned}$$

Die Geschwindigkeitskonstanten sind in Richtlinie VDI 3783 Blatt 19 definiert, wobei die Konstanten k_5 , k_{13} , k_{18} , k_{22} und k_{26} nach dem Ansatz von Troe (siehe Anhang B) festgelegt sind. Für die Photolysefrequenzen verweist Richtlinie VDI 3783 Blatt 19 auf Richtlinie VDI 3783 Blatt 18.

Für 10°C, 330 DU und den Zenitwinkel 0 Grad lauten die effektiven Geschwindigkeitskonstanten (Photolysefrequenzen in 1/s, Geschwindigkeitskonstanten in m³/mol s bzw. m⁶/mol² s):



D([NO])	=	+3.16e+02[N03][N02] +8.70e-03[N02] -1.33e+06[N0][O3P]	+6.18e+06[O3P][N02] -1.60e+07[N0][N03] -9.01e+03[N0][O3]	+1.82e-02[N03] -5.39e+06[N0][H02] -1.55e-02[N0][N0][O2]
D([NO2])	=	+1.55e-02[N0][N0][N02] +5.39e+06[H02][N0] +9.01e+03[O3][N0] -7.58e+06[N02][O3P] -8.70e-03[N02]	+3.20e+07[N03][N0] +1.33e+06[O3P][N0] +3.16e+02[N03][N02] -1.52e+07[N02][H0] -1.01e+06[N02][N03]	+2.02e-01[N03] +1.79e+02[N03][N03] +1.27e+13[N205] -1.37e+01[N02][O3]
D([O3])	=	+1.07e+04[O3P][O2] -1.07e+03[O3][H02] -1.37e+01[O3][N02]	-3.70e+04[O3][H0] -3.33e+03[O3][O3P]	-9.01e+03[O3][N0] -3.98e-04[O3]
D([O3P])	=	+3.65e-04[O3] +8.70e-03[N02] -1.07e+04[O3P][O2]	+2.44e+07[O1D][O2] +1.91e+07[O1D][N2] -1.33e+06[O3P][N0]	+2.02e-01[N03] -3.33e+03[O3P][O3] -7.58e+06[O3P][N02]
D([O1D])	=	+3.33e-05[O3] -1.91e+07[O1D][N2]	-1.29e+08[O1D][H20]	-2.44e+07[O1D][O2]
D([H0])	=	+2.59e+08[O1D][H20] -1.52e+07[H0][N02] -2.85e+03[H0][CH4]	+5.39e+06[H02][N0] -1.40e+05[H0][CO] -3.70e+04[H0][O3]	+1.07e+03[O3][H02] -5.24e+06[H0][HCHO]
D([HCHO])	=	+2.85e+03[CH4][H0]	-8.18e-05[HCHO]	-5.24e+06[HCHO][H0]
D([H02])	=	+2.85e+03[CH4][H0] +1.40e+05[CO][H0] -1.07e+03[H02][O3]	+6.39e-05[HCHO] +3.70e+04[O3][H0] -5.39e+06[H02][N0]	+5.24e+06[HCHO][H0] -9.10e+06[H02][H02][H20] -4.09e+06[H02][H02]
D([N03])	=	+1.27e+13[N205] -1.60e+07[N03][N0] -2.20e-01[N03]	+1.37e+01[O3][N02] -1.79e+02[N03][N03]	+1.40e+06[O3P][N02] -1.01e+06[N03][N02]
D([HN03])	=	+1.52e+07[H0][N02]		
D([N205])	=	+1.01e+06[N03][N02]	-1.27e+13[N205]	
D([H202])	=	+2.05e+06[H02][H02]	+4.55e+06[H02][H02][H20]	
D([CO])	=	+8.18e-05[HCHO]	+5.24e+06[HCHO][H0]	-1.40e+05[CO][H0]
D([CH4])	=	-2.85e+03[CH4][H0]		
D([H20])	=	+5.24e+06[HCHO][H0]	-1.29e+08[H20][O1D]	-4.55e+06[H20][H02][H02]
D([O2])	=	+8.94e+01[N03][N03] +3.70e+04[O3][H0] +6.67e+03[O3P][O3] +2.13e+03[O3][H02] -7.77e-03[O2][N0][N0]	+3.16e+02[N03][N02] +9.01e+03[O3][N0] +1.82e-02[N03] +3.98e-04[O3] -1.07e+04[O2][O3P]	+6.18e+06[O3P][N02] +1.37e+01[O3][N02] +2.05e+06[H02][H02] -2.44e+07[O2][O1D]

Der Reaktor wurde mit den Anfangskonzentrationen $[\text{NO}_2] = 0,217 \mu\text{mol}/\text{m}^3$ ($10 \mu\text{g}/\text{m}^3$) und $[\text{O}_3] = 1,042 \mu\text{mol}/\text{m}^3$ ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$) zusammen mit der dazugehörigen M1-Gleichgewichtskonzentration $[\text{NO}] = (j_1/k_3)([\text{NO}_2]/[\text{O}_3])$, hier also $[\text{NO}] = 0,202 \mu\text{mol}/\text{m}^3$ ($8 \mu\text{g}/\text{m}^3$) befüllt und die zeitliche Entwicklung unter dem Mechanismus M2 betrachtet.

Das Ergebnis ist in der folgenden Liste dargestellt. Sie zeigt für die Reaktanten die Anfangskonzentrationen (Spalte 00:00) sowie die aufeinanderfolgenden Halbstundenmittel (in mol/m^3). In den ersten drei Zeilen ist die zeitliche Entwicklung nach der analytischen



Lösung von M1 dargestellt. Zusätzlich ist die Summe aus NO und NO₂ aufgeführt.

Tracer	00:00	30:00	1:00:00	1:30:00	2:00:00
ANA NO	2.0167e-07	2.0167e-07	2.0167e-07	2.0167e-07	2.0167e-07
ANA NO2	2.1739e-07	2.1739e-07	2.1739e-07	2.1739e-07	2.1739e-07
ANA NO+NO2	4.1906e-07	4.1906e-07	4.1906e-07	4.1906e-07	4.1906e-07
QSS NO	2.0167e-07	1.9887e-07	1.9395e-07	1.8934e-07	1.8495e-07
QSS NO2	2.1739e-07	2.1505e-07	2.1018e-07	2.0554e-07	2.0105e-07
QSS NO+NO2	4.1906e-07	4.1392e-07	4.0413e-07	3.9487e-07	3.8601e-07
QSS O3	1.04e-06	1.04e-06	1.04e-06	1.05e-06	1.05e-06
QSS O3P	0.00e+00	2.32e-14	2.32e-14	2.28e-14	2.24e-14
QSS O1D	0.00e+00	3.75e-20	3.82e-20	3.83e-20	3.83e-20
QSS HO	0.00e+00	1.79e-12	1.77e-12	1.72e-12	1.69e-12
QSS HCHO	3.83e-08	3.56e-08	3.09e-08	2.68e-08	2.34e-08
QSS HO2	0.00e+00	5.07e-12	4.87e-12	4.63e-12	4.43e-12
QSS NO3	0.00e+00	8.92e-13	9.09e-13	9.11e-13	9.12e-13
QSS HNO3	0.00e+00	5.38e-09	1.58e-08	2.57e-08	3.52e-08
QSS N2O5	0.00e+00	1.52e-26	1.51e-26	1.48e-26	1.45e-26
QSS H2O2	0.00e+00	9.09e-14	2.60e-13	4.11e-13	5.48e-13
QSS CO	9.68e-06	9.68e-06	9.68e-06	9.68e-06	9.68e-06
QSS CH4	7.32e-05	7.32e-05	7.32e-05	7.32e-05	7.32e-05
QSS N2	3.36e+01	3.36e+01	3.36e+01	3.36e+01	3.36e+01
QSS H2O	3.70e-01	3.70e-01	3.70e-01	3.70e-01	3.70e-01
QSS O2	9.04e+00	9.04e+00	9.04e+00	9.04e+00	9.04e+00

Im Mechanismus M1 (Zeilen ANA) sind die Konzentrationen konstant, da die Anfangskonzentrationen im Gleichgewicht nach M1 gesetzt wurden.

Im Mechanismus M2 (Zeilen QSS) nehmen die Konzentrationen von NO und NO₂ insbesondere aufgrund des Reaktionspfads M2.2 langsam ab, im Gegenzug nimmt die Konzentration von HNO₃ zu. Die Summe aus NO_x und HNO₃ ist in etwa konstant. Die Konzentrationen der Zwischenreaktanten sind erwartungsgemäß klein.

Der Konzentrationsabfall der Summe von NO und NO₂ ist im wesentlichen auf die Umwandlung nach HNO₃ mit der Zeitkonstanten $\tau_{M2.2}$ zurückzuführen. Hiermit ergibt sich die grobe Abschätzung

$$\frac{d[\text{NO}_x]}{dt} \approx -\frac{1}{\tau_{M2.2}}[\text{NO}_x] \quad (38)$$

und für Zeiten $t \ll \tau_{M2.2}$

$$\tau_{M2.2} \approx -t \frac{[\text{NO}_x](t)}{[\text{NO}_x](t) - [\text{NO}_x](0)} \quad (39)$$

Für das letzte Halbstundenintervall folgt der Wert

$$\tau_{M2.2} = -1,75 \text{ h} \frac{3,86}{3,86 - 4,19} = 20 \text{ h} \quad (40)$$



Dieser Wert ist konsistent mit dem theoretischen Wert, der sich aus Bild 12 ablesen lässt.

Für dreidimensionale Konzentrationsfahnen, deren NO- und NO₂-Konzentrationen einschließlich Hintergrund in der Größenordnung von einigen bis einigen 10 µg/m³ liegen, ist mit diesen Überlegungen eine Abnahme der NO_x-Konzentration erst in einer für die TA Luft nicht mehr relevanten Entfernung (mehrere 10 km) zu erwarten. Entsprechend weit entfernt macht sich auch erst ein Austrag in den Boden durch die größere Deposition von HNO₃ im Vergleich zu NO_x bemerkbar. Dieser Fall wird im Abschnitt 6 mit Hilfe von expliziten Fahnenrechnungen näher betrachtet.

2.4. LASREA

Das Werkzeug LASREA dient dazu, mit dem Ausbreitungsmodell LASAT (Lagrange'sches Partikelmodell nach Richtlinie VDI 3945 Blatt 3) [4, 5] chemische Reaktionen höherer Ordnung zu berücksichtigen.

LASAT kann von Hause aus mit chemischen Reaktionen erster Ordnung umgehen. Die Massen, die von den Simulationsteilchen getragen werden, können hierbei für jedes Teilchen unabhängig von den anderen geändert werden. Bei Reaktionen höherer Ordnung ist das nicht möglich, denn es muss zuerst durch Summierung über die Teilchen einer Gitterzelle die Konzentration bestimmt werden, um aus Konzentration und Geschwindigkeitskonstante die Reaktionsgeschwindigkeit zu bestimmen.

2.4.1. Verfahren

Um ein Zeitintervall der Länge T zu simulieren, werden folgende Schritte durchgeführt:

1. Das Programm Lasat simuliert den Zeitraum von 0 bis $0,5T$.
2. Lasat schreibt die Teilchentabellen und die zeitlich gemittelten Konzentrationsfelder aus und endet.
3. Das Programm Lasrea liest die Teilchentabellen ein und berechnet auf dem von Lasat verwendeten Rechengitter die momentanen Konzentrationsverteilungen der einzelnen Stoffe.
4. Lasrea berechnet für jede Zelle des Rechengitters die chemischen Umwandlungen für den Zeitraum 0 bis T mit dem QSSA-Verfahren (siehe Anhang C).
5. Lasrea verteilt in jeder Zelle die Stoffmengen auf die in dieser Zelle befindlichen Simulationsteilchen und schreibt die Teilchentabellen wieder aus.
6. Lasat wird neu gestartet, liest die (modifizierten) Teilchentabellen ein und simuliert



den Zeitraum von $0,5T$ bis T .

7. Lasat schreibt bei Bedarf die zeitlich gemittelten Konzentrationsfelder und die Teilchentabellen aus.

Die Steuerung des beschriebenen Ablaufs wird vom Programm Lasrea übernommen. Es setzt ein normales LASAT-Projekt und die Beschreibung der chemischen Reaktionen in einer zusätzlichen Datei `reactions.def` voraus, erzeugt daraus neue Eingabedateien für Lasat, ruft Lasat auf, berechnet die chemischen Umwandlungen und summiert schließlich mit Hilfe des Programms Lopcsm die Teilergebnisse derart, dass der Anwender das Ergebnis in der Form erhält, wie er es von einer normalen LASAT-Rechnung erwartet.

2.4.2. Projektdateien

In Bezug auf die Projektdateien (DEF-Dateien) sind folgende Punkte zu beachten:

- Es müssen die englischen Dateinamen verwendet werden (also `substances.def` und nicht `stoffe.def`).
- Für die Bearbeitung mit LASREA darf nur eine Stoffgruppe verwendet werden.
- Die Einheit der Stoffe (Parameter `Unit` in `substances.def`) muss `mol` sein.
- Es dürfen keine geschachtelten Netze verwendet werden.
- Ist für eine Komponente eine von Null verschiedene Hintergrundkonzentration definiert, sollte für diese Komponente ohne Deposition gerechnet werden, da eine konsistente Behandlung der Deposition in dieser Form nicht möglich ist.
- Ist für eine Komponente eine von null verschiedene Hintergrundkonzentration definiert, sollte Parameter `Threshold` in `substances.def` auf Null gesetzt werden (Partikel werden von Lasat wegen zu geringer Masse dann nicht aussortiert), damit möglicherweise auftretende negative Massen nicht zu einer falschen Aussortierung führen. Ist der Parameter nicht gesetzt, setzt Lasrea ihn in der Datei im Unterordner `work` automatisch.
- Damit Lasat negative Massenwerte akzeptiert, ist in `param.def` der Flag `LASREA` erforderlich. Ist der Flag nicht gesetzt, setzt Lasrea ihn in der Datei im Unterordner `work` automatisch.
- Lasrea liest aus `param.def` die Parameter `Groups` und `Index` aus. Sind sie nicht gesetzt, werden die Standardwerte (9 bzw. 1) verwendet.



2.4.3. Definition der chemischen Reaktionen

Grundsätzlich wird ein Reaktionsschema in LASREA als eine Java-Klasse eingebunden, die von der abstrakten Klasse `de.janicke.chemistry.Reactions` abgeleitet ist. Sie stellt für die betrachteten Stoffe die Produktions- und Verlustterme in Abhängigkeit von der Zeit und den momentanen Konzentrationswerten bereit.

Damit nicht mit jeder Variation des Reaktionsschemas ein neues Java-Programm geschrieben werden muss, wurde die Klasse `de.janicke.chemistry.ReactionsSimple` erstellt, die alle Reaktionsschemata für N_s Stoffe S_i umfasst, die sich in folgender Form darstellen lassen:

$$\frac{d[S_i]}{dt} = \sum_{\alpha} \left[\sum_n k_n(T) f_{i,n,\alpha} \right] \mathcal{F}_{i,\alpha} \quad (41)$$

$$k_n(T) = k_n(0) \exp\left(\frac{-H_n}{RT}\right) \quad (42)$$

Hierbei ist $k_n(T)$ eine Reaktionsgeschwindigkeit bei der Umgebungstemperatur T , H_n die zugehörige Reaktionsenthalpie und R die Gaskonstante. Das Vorzeichen der Faktoren $f_{i,n,\alpha}$ gibt an, ob es sich beim Umwandlungsterm $\mathcal{F}_{i,\alpha}$ um einen Produktionsterm $\mathcal{P}_{i,\alpha}$ oder einen Verlustterm $\mathcal{L}_{i,\alpha}$ handelt. Die Terme $\mathcal{F}_{i,\alpha}$ sind Konzentrationen oder Produkte von Konzentrationen, wobei jeder Verlustterm $\mathcal{L}_{i,\alpha}$ die Konzentration $[S_i]$ als Faktor enthält.

Die hier auftretenden Parameter $k_n(0)$, H_n , p_n , l_n und die Struktur der Produktions- und Verlustterme werden in der Datei `reactions.def` bereitgestellt. Sie hat die für DEF-Dateien in LASAT übliche Struktur und besteht aus einem Zuweisungsteil und einer Tabelle. Im Zuweisungsteil werden folgende Parameter definiert:

Description = *Text* : Beschreibung des Reaktionsschemas.

Step = *Zahl* : Größe des Chemie-Zeitschritts in Sekunden.

Temperature = *Zahl* : Umgebungstemperatur in Grad Celsius.

Type = **Simple** : Name der zu verwendenden Reaktions-Klasse.

Die auf den Zuweisungsteil folgende Tabelle hat folgende Form:

!	reaction		k_1	k_2	k_3	...
R	value(0)		$k_1(0)$	$k_2(0)$	$k_3(0)$...
R	enthalpy		H_1	H_2	H_3	...
R	$S_i \cdot \mathcal{F}_{i,\alpha}$		$f_{i,1,\alpha}$	$f_{i,2,\alpha}$	$f_{i,3,\alpha}$...
R	...					



Die auf die dritte Tabellenzeile folgenden Zeilen sind genau so aufgebaut wie die dritte. Jede beschreibt eine Umwandlung. Der Umwandlungsterm $\mathcal{F}_{i,\alpha}$ ist in der Form $S_j * S_k * \dots$ anzugeben. Hat man beispielsweise zwei Stoffe A und B, die miteinander reagieren und AB bilden, dann wird der Verlust von A aufgrund der Reaktion mit B durch den Ausdruck $A.A*B$ im Zeilenkopf beschrieben. Bei Verlusttermen muss der Stoff, dessen Verlust beschrieben wird, immer als erster Faktor im Umwandlungsterm auftreten.

Das Programm erkennt die für chemische Umwandlungen relevanten Stoffe an den in den Zeilenköpfen aufgeführten Namen S_i . Alle diese Stoffe müssen auch in der Lasat-Datei `substances.def` aufgeführt sein, und zwar in einer unbenannten Stoffgruppe. Jede Tabellenspalte wird als eine Reaktionsgeschwindigkeit interpretiert.

Für Stoffe, die nicht (nur) emittiert werden, sondern (auch) in der anströmenden Luft als Hintergrund auftreten, wird der Wert der Hintergrundkonzentration in `substances.def` als Parameter `Cback` in mol/m³ angegeben. Die von den Simulationsteilchen transportierte Menge dieses Stoffes ist dann die Differenz zum Hintergrund, kann also auch negative Werte annehmen.

Der Genauigkeitsparameter ε für das QSSA-Verfahren (siehe Anhang C) ist vom Anwender vorzugeben. Ist die Genauigkeitsbedingung nicht erfüllt, dann ist der Zeitschritt mit einer kleineren Schrittweite zu wiederholen. In LASREA ist dies so realisiert, dass der Zeitschritt rekursiv in zwei Zeitschritte halber Länge aufgeteilt wird. Die maximale Anzahl N_R von Rekursionen kann vom Anwender vorgegeben werden. Reicht sie nicht aus, um die für einen Zeitschritt geforderte Genauigkeit zu erzielen, dann kann vom Anwender vorgegeben werden, ob in diesem Fall mit einer Fehlermeldung abgebrochen oder trotzdem weitergerechnet werden soll.

Die Parameter des QSSA-Verfahrens können im Kopfteil der Datei `reactions.def` angegeben werden:

Parameter	Name	Standardwert
ε	<code>qssa.epsilon</code>	<code>1.e-3</code>
N_R	<code>qssa.recurs.max</code>	<code>10</code>
	<code>qssa.recurs.error</code>	<code>false</code>

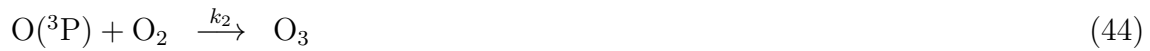
Mit dem Parameter `qssa.recurs.error` wird festgelegt, ob bei einem Überschreiten der maximalen Anzahl von Rekursionen die Rechnung abgebrochen werden soll.

Beispiel

Es werden die Reaktionen R1 bis R3 der Richtlinie VDI 3783 Blatt 19 (Reaktionsmecha-



nismus M1) betrachtet:



Die Differentialgleichungen hierzu lauten (die zeitliche Änderung des praktisch unendlich großen Reservoirs von O₂ wird formal mitbetrachtet, der Reaktant O(³P) wird für dieses Beispiel nicht über QSSA eliminiert):

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = j_1[\text{NO}_2] - k_3[\text{NO}][\text{O}_3] \quad (46)$$

$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k_3[\text{O}_3][\text{NO}] - j_1[\text{NO}_2] \quad (47)$$

$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k_2[\text{O}({}^3\text{P})][\text{O}_2] - k_3[\text{O}_3][\text{NO}] \quad (48)$$

$$\frac{d[\text{O}({}^3\text{P})]}{dt} = j_1[\text{NO}_2] - k_2[\text{O}({}^3\text{P})][\text{O}_2] \quad (49)$$

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_3[\text{O}_3][\text{NO}] - k_2[\text{O}_2][\text{O}({}^3\text{P})] \quad (50)$$

Diese Gleichungen werden in der Datei `reactions.def` umgesetzt:

```

.
Type = "Simple"
Description = "ANA-M1"
Step = 10
Temperature = 10
QSSA.epsilon = 1.e-4
QSSA.recurs.max = 20
QSSA.recurs.error = false
-
! reaction          |          j1          k2          k3
R value(0)          |  8.7020e-03  1.0689e+04  9.0054e+03
R enthalpy          |          0          0          0
--- R1 (P) -----+-----
R NO2.NO2          |          -1          0          0
R O3P.NO2          |          1          0          0
R NO.NO2           |          1          0          0
--- R2 -----+-----
R O3P.O3P*O2       |          0          -1          0
R O2.O2*O3P        |          0          -1          0

```

R 03.03P*O2		0	1	0
--- R3	-----	-----	-----	-----
R 03.03*NO		0	0	-1
R NO.NO*O3		0	0	-1
R NO2.O3*NO		0	0	1
R O2.O3*NO		0	0	1

2.4.4. Beispielfahne

Als Beispiel zeigt Bild 15 die quasi-stationären Konzentrationsfahnen einmal aus einer Rechnung mit LASREA und dem Mechanismus M1 und einmal aus einer Rechnung mit einer Reaktion erster Ordnung von NO nach NO₂ nach Richtlinie VDI 3782 Blatt 1. Die LASREA-Fahnen zeigen die Konzentrationsdifferenz zum Hintergrund.

Die Quelhöhe beträgt 20 m, die NO_x-Emissionsrate ist 0,1 mol/s (4,6 g/s) mit einem Anfangsanteil von 10 % NO₂, die Stabilitätsklasse ist III/1 und die Windgeschwindigkeit in 13 m Höhe 3,6 m/s. Für M1 wurde eine Ozon-Hintergrundkonzentration von rund 1 µmol/m³ (50 µg/m³) und eine NO₂-Hintergrundkonzentration von rund 0,2 µmol/m³ (10 µg/m³) angenommen, die NO-Hintergrundkonzentration wurde aus dem chemischen Gleichgewicht bestimmt (ebenfalls rund 0,2 µmol/m³), und es wurden die Werte $j_1 = 0,0032$ 1/s und $k_3 = 11888$ m³/mols verwendet. Die Umwandlungszeit nach Richtlinie VDI 3782 Blatt 1 beträgt 1,9 h.

Die Konzentrationsverteilung von NO_x ist erwartungsgemäß dieselbe in beiden Rechnungen, Unterschiede sind in der statistischen Unsicherheit der Ergebnisse begründet. Die Konzentrationsverteilung von NO₂ unterscheidet sich dagegen deutlich, da mit LASREA/M1 insgesamt eine schnellere Umwandlung von NO nach NO₂ erfolgt als mit der Rate nach Richtlinie VDI 3782 Blatt 1.

Besonders deutlich wird die unterschiedliche Behandlung der chemischen Dynamik in der Darstellung des Konzentrationsverhältnisses NO₂ zu NO_x. Während es bei der Reaktion erster Ordnung (Bild rechts unten) lediglich von der Transportzeit abhängt, variiert es mit dem Mechanismus M1 (Bild links unten) deutlich innerhalb der Fahne: Am Rand beträgt das Verhältnis (Konzentrationen jeweils relativ zum Hintergrund) aufgrund der niedrigeren Konzentration und der Einmischung von Ozon aus der Umgebungsluft 70 % oder mehr, im Zentrum der Fahne im Bereich des Maximums wird die Umwandlung dagegen durch das vorhandene Ozon limitiert und nur rund 20 % des NO_x der Fahne liegen als NO₂ vor.

Diese aus den LASREA-Fahnen abgelesenen Verhältnisse können mit den theoretischen Werten in Bild 2 verglichen werden, wobei hierzu die Summe aus Fahne und Hintergrund gebildet werden muss. Im Bereich des Maximums beträgt die NO_x-Zusatzkonzentration rund 5 µmol/m³, zusammen mit dem Hintergrund sind es etwa 5,4 µmol/m³. Die NO₂-Konzentration beträgt etwa 1,5 µmol/m³ plus 0,2 µmol/m³, das ergibt ein Verhältnis von 1,7/5,4 oder rund 30 %. Die Gesamtkonzentration von Ozon in diesem Bereich (nicht

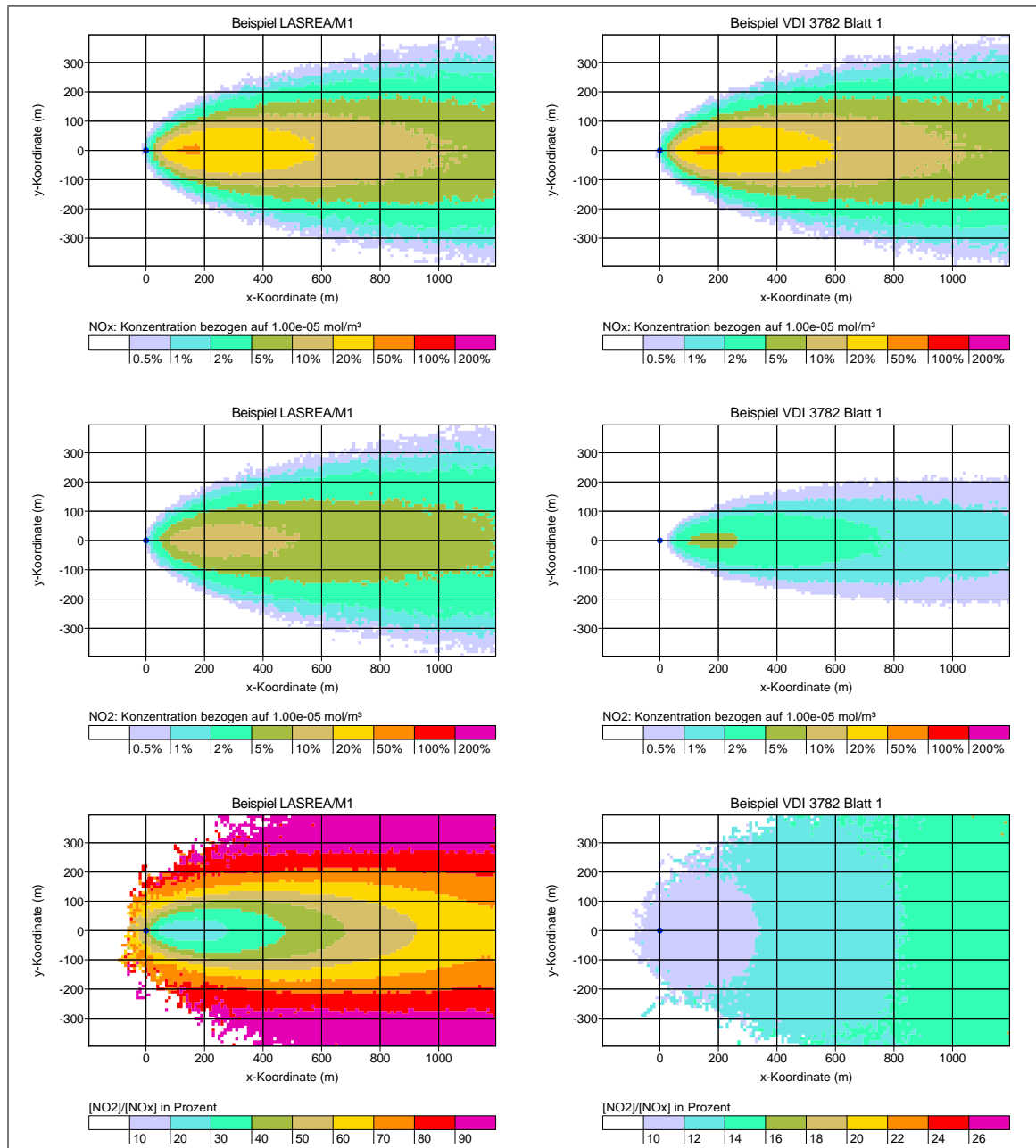


BILD 15: Beispielrechnung, links mit LASREA und M1, rechts mit einer Umwandlungszeit von NO nach NO₂ gemäß Richtlinie VDI 3782 Blatt 1. Oben: Bodennahe NO_x-Konzentration. Mitte: Bodennahe NO₂-Konzentration. Unten: Konzentrationsverhältnis NO₂ zu NO_x.



gezeigt) liegt bei etwa $0,2 \mu\text{mol}/\text{m}^3$. Im rechten Teil von Bild 2 lässt sich das theoretische Verhältnis von etwa 40 % ablesen. Vermutlich ist der beobachtete Wert etwas kleiner, weil die Transportzeit bis zu dieser Entfernung (rund 60 Sekunden) noch nicht viel größer ist als die charakteristische Zeit von M1 (siehe Bild 1), so dass sich hier noch kein chemisches Gleichgewicht eingestellt hat.

3. Effektive Umwandlungszeiten

Die Voruntersuchungen (siehe Abschnitt 2.3.3) zeigen, dass es für Transportzeiten bis etwa einer Stunde, wie sie typisch sind für anlagenbezogene Ausbreitungsrechnungen nach TA Luft, ausreichend ist, sich auf den Reaktionsmechanismus M1 nach Richtlinie VDI 3783 Blatt 19 zu beschränken. Mit dem Programmsystem LASREA unter Verwendung des Reaktionsmechanismus M1 wurden NO₂-Einzelfahnen bestimmt und hieraus Umwandlungszeiten abgeleitet, die in Ausbreitungsrechnungen mit AUSTAL und LASAT verwendet werden können.

In der bisher in der TA Luft eingesetzten Konvention werden die Umwandlungszeiten nach Richtlinie VDI 3782 Blatt 1 (2016) [6] verwendet. Sie hängen von der Stabilitätsklasse ab und beschreiben nur die Umwandlung von NO nach NO₂. Dieser einfache Ansatz hat zur Folge, dass in sehr großer Entfernung letzten Endes sämtliches NO zu NO₂ umgesetzt ist, was — außer in extremen Situationen nachts — nicht der Realität entspricht.

Daher wurde ein erweiterter Ansatz gewählt mit einer effektiven Umwandlung von NO nach NO₂ und einer von NO₂ nach NO, so dass sich prinzipiell ein vorgegebenes Gleichgewichtsverhältnis zwischen NO und NO₂ einstellen kann.

In den folgenden Abschnitten wird erläutert, wie diese Umwandlungsraten bzw. ihre Inversen, die Umwandlungszeiten, grundsätzlich festgelegt wurden, wie ihre Werte durch Anpassung an mit LASREA und M1 berechneten Konzentrationsfahnen bestimmt wurden, welche Situationen dabei betrachtet wurden und wie daraus kategorisierte Sätze von Umwandlungszeiten extrahiert wurden. Anhand von Beispielsrechnungen für Jahresmittel von NO₂ wird gezeigt, wie sich die Ergebnisse im Vergleich zu den bisher in der TA Luft eingesetzten Umwandlungszeiten ändern können, und es wird eine Validierung der neu entwickelten Umwandlungszeiten anhand von Messungen für einen ausgedehnten, komplexen Emittenten vorgenommen.

3.1. Kenngrößen

Betrachtet man die Konzentrationen a und b zweier Stoffe A und B, hier NO und NO₂, deren Summe $a + b$ (hier NO_x) eine Erhaltungsgröße ist, dann wird die Umwandlung erster Ordnung zwischen A und B durch folgendes Gleichungssystem beschrieben:

$$\frac{da}{dt} = -\alpha a + \beta b \quad (51)$$

$$\frac{db}{dt} = -\beta b + \alpha a \quad (52)$$

Die Abbaurrate von A ist α , die Abbaurrate von B ist β , die dazugehörigen Umwandlungszeiten sind $T_a = 1/\alpha$ und $T_b = 1/\beta$. Im Folgenden wird je nach Kontext auf die



Umwandlungsraten oder auf die Umwandlungszeiten Bezug genommen.

Mit dem Ansatz

$$a(t) = a_{\infty} + (a_0 - a_{\infty})e^{-(\alpha+\beta)t} \quad (53)$$

$$b(t) = b_{\infty} + (b_0 - b_{\infty})e^{-(\alpha+\beta)t} \quad (54)$$

stehen insgesamt 6 Parameter zur Verfügung, mit denen die beiden Randbedingungen Gleichung (51) und Gleichung (52), die beiden Randbedingungen für die Anfangswerte $a(0) = a_0$ und $b(0) = b_0$ sowie zwei weitere, noch festzulegende Randbedingungen erfüllt werden können. Die charakteristische Zeit für die Umwandlung von a bzw. b ist $T = 1/(\alpha + \beta)$ bzw. $T = T_a T_b / (T_a + T_b)$.

Aus den beiden Randbedingungen Gleichung (51) und Gleichung (52) folgt

$$a_{\infty} = \frac{\beta}{\alpha + \beta}(a_0 + b_0) \quad (55)$$

$$b_{\infty} = \frac{\alpha}{\alpha + \beta}(a_0 + b_0) \quad (56)$$

und es gilt $a_{\infty} + b_{\infty} = a_0 + b_0$.

3.2. Festlegungen und Wertebereiche

3.2.1. Umwandlungszeiten

Im Kontext der mit LASREA berechneten, quasi-stationären Konzentrationsfahnen werden die Größen a und b mit den quer zur Fahne integrierten Konzentrationen von NO und NO₂ in Quellhöhe identifiziert. Die Zeit t entspricht der Transportzeit bis in eine bestimmte Entfernung von der Quelle.

Die quer zur Fahne integrierte Konzentration ist eine robustere Kenngröße als beispielsweise die maximale Konzentration auf der Fahnenachse, insbesondere in Bezug auf die statistische Unsicherheit der Werte. Die Betrachtung in Quellhöhe statt am Erdboden hat den Vorteil, dass auch das Verhalten von Fahnen bei stabiler Schichtung untersucht werden kann, die bei großer Quellhöhe gar nicht oder erst in sehr großer Entfernung zum Boden gelangen.

Als Vergleichsgröße wird der NO₂-Anteil betrachtet,

$$f = \frac{b}{a + b} \quad (57)$$

$$= f_{\infty} + (f_0 - f_{\infty})e^{-(\alpha+\beta)t} \quad (58)$$



mit

$$f_0 = \frac{b_0}{a_0 + b_0}, \quad (59)$$

$$f_\infty = \frac{b_\infty}{a_\infty + b_\infty} = \frac{\alpha}{\alpha + \beta}. \quad (60)$$

Der Wert f_∞ wird mit dem Verhältnis von NO₂ zu NO_x für den Hintergrund gleichgesetzt, $f_\infty = f_b$. Es wird also angenommen, dass sich in sehr großer Entfernung die Zusammensetzung der Fahne durch Einmischung immer mehr der Zusammensetzung der Umgebungsluft nähert. Dies ist die erste der beiden noch freien Randbedingungen. Für die zweite wird der Wert von f in einer bestimmten Transportzeit t_1 vorgegeben, $f(t_1) = f_1$. Einsetzen in Gleichung (58), Auflösen nach $\alpha + \beta$ und Verwendung von Gleichung (60) liefert

$$\alpha = \frac{f_b}{t_1} \ln \left(\frac{f_b - f_0}{f_b - f_1} \right), \quad (61)$$

$$\beta = \frac{1 - f_b}{f_b} \alpha. \quad (62)$$

Damit α und β positiv sind, muss $f_b > f_1 > f_0$ gelten.

Mit

$$\alpha + \beta = \frac{1}{t_1} \ln \left(\frac{f_b - f_0}{f_b - f_1} \right) \quad (63)$$

ergibt sich aus Gleichung (58) die explizite Form

$$f(t) = f_b + (f_0 - f_b) \left(\frac{f_b - f_0}{f_b - f_1} \right)^{-t/t_1}. \quad (64)$$

3.2.2. Berechnung der Transportzeit

In den Ausbreitungsrechnungen mit LASREA wird die quasi-stationäre Konzentrationsverteilung für einzelne meteorologische Situationen bestimmt. Aus der Entfernung von der Quelle kann nicht unmittelbar auf die Transportzeit geschlossen werden, da sich die Transportgeschwindigkeit mit der Höhe ändert (Windprofil).

Die dosisgemittelte Transportzeit kann mit Hilfe von zwei Teststoffen, von denen der eine mit einer vorgegebenen Zeitkonstanten abgebaut wird, geschätzt werden. Das Verfahren ist im Anhang D erläutert. Als Zeitkonstante wurde $T_d = 7200$ s verwendet.

3.2.3. Hintergrund

Für die Rechnungen von LASREA mit dem Mechanismus M1 ist die Vorgabe von Hintergrundkonzentrationen für NO, NO₂ und O₃ erforderlich. Sie müssen im chemischen Gleichgewicht bezüglich M1 stehen, damit die Fahnen von LASREA, die als Differenz zum Hintergrund festgelegt sind, sinnvoll interpretiert werden können (ohne Gleichgewicht würden Änderungen des Hintergrunds der Fahne zugeschlagen).

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, einen solchen Hintergrund zu konstruieren. Eine Möglichkeit besteht darin, die Konzentration von NO₂ vorzugeben, daraus mit einem empirischen Ansatz wie dem von Romberg *et al.* [7] die NO_x-Konzentration zu bestimmen und schließlich die Konzentration von O₃ anhand des M1-Gleichgewichtes festzulegen. Dieser Ansatz hat allerdings die Eigenschaft, dass für Photolysefrequenzen nahe oder gleich 0, wie es nachts der Fall ist, die resultierende O₃-Konzentration nahe oder gleich 0 ist. Das entspricht (außer in hoch belasteten Gebieten) nicht der Beobachtung, gemessene O₃-Konzentrationen liegen auch nachts typischerweise bei ein paar 10 µg/m³.

Sinnvoller erscheint es, die Konzentrationen von NO₂ und O₃ vorzugeben und daraus die Konzentration von NO_x anhand des M1-Gleichgewichtes festzulegen. Hierzu wurden die RLuS-Datensätze der Bundesanstalt für Straßenwesen (Forschungsprojekt 02.0375) [8] herangezogen, die in Form von Jahresmitteln für alle Stadt- und Landkreise zur Verfügung standen.

Bild 16 zeigt die Korrelation des Jahresmittels von O₃ mit dem Jahresmittel von NO₂, die roten Quadrate kennzeichnen die Mittelwerte für NO₂-Intervalle der Breite 5 µg/m³.

Anhand dieser Auswertung wurden für 4 Klassen der NO₂-Konzentration die dazugehörigen O₃-Konzentrationen festgelegt und hieraus für jeweils zwei Werte des Sonnenzenitwinkels als maßgebliche Unterscheidung zwischen Tag und Nacht die NO_x-Konzentrationen bestimmt (Temperatur 10°C, Wolkendicke 30, Ozonsäulendichte 330 DU):

NO ₂ (µg/m ³)	O ₃ (µg/m ³)	χ (Grad)	NO _x (µg/m ³)	NO ₂ /NO _x
5	55	0	9,2	0,54
5	55	85	5,2	0,97
10	50	0	19,3	0,52
10	50	85	10,3	0,97
20	45	0	40,6	0,49
20	45	85	20,8	0,96
30	40	0	64,8	0,46
30	40	85	31,3	0,96

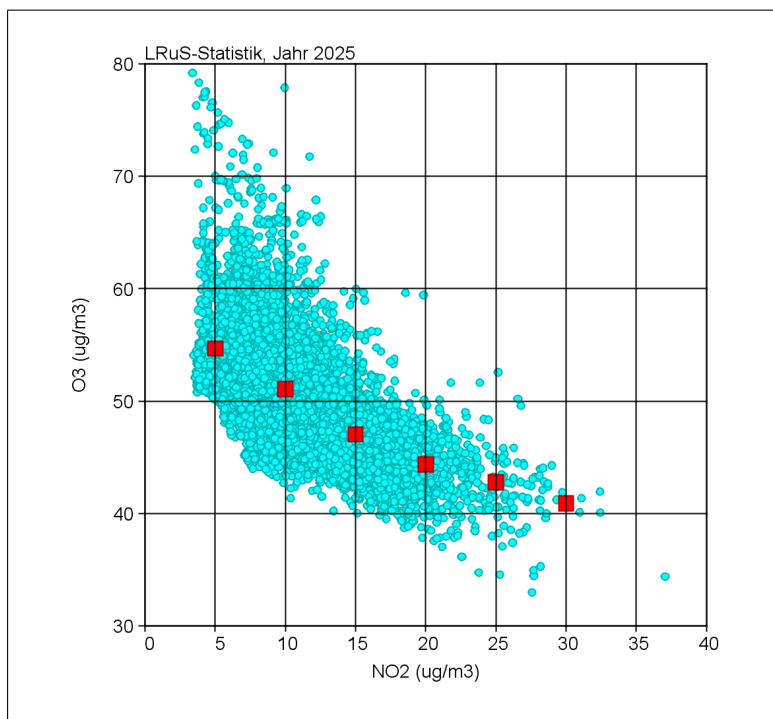


BILD 16: Auswertung der RLuS-Daten für das Prognosejahr 2025.

3.2.4. Emissionsraten und Quellhöhen

Aus Emissionserklärungen nach der 11. BImSchV⁴ wurden Emissionsraten (nicht gewichtet mit der Anzahl der Jahrestunden, in denen emittiert wird) und Bauhöhen extrahiert und grafisch dargestellt, siehe Bild 17. Mit eingezeichnet in grün ist der Verlauf, der sich aus dem S-Wert für NO₂ und einer einfachen Abschätzung der Maximalkonzentration ergibt (siehe Anhang E).

Die NO_x-Emissionsraten streuen über einen weiten Bereich von etwa 0,01 bis 10 g/s bzw. 0,00022 bis 0,22 mol/s. Typische Bauhöhen liegen zwischen 10 und 100 m, effektive Quellhöhen (Bauhöhe plus Überhöhung), soweit abschätzbar, etwas darüber (nicht eingezeichnet). Ein klarer Zusammenhang zwischen Emissionsrate und Bauhöhe ist nicht zu erkennen, allerdings scheint die Abschätzung über den S-Wert eine Obergrenze für die Emissionsrate bzw. Untergrenze für die Bauhöhe darzustellen.

Die Emissionsraten sind zumeist kleiner als der Bagatellmassenstrom nach TA Luft von 15 kg/h bzw. 4,2 g/s. Bei seinem Unterschreiten ist nach Nummer 4.6.1.1 der TA Luft keine Bestimmung der Immissionskenngrößen, d. h. keine Ausbreitungsrechnung erforderlich. Allerdings gilt dieser Bagatellwert für eine Gesamtanlage und nicht für einzelne Emittenten der Anlage, für diffuse Emissionen gelten 10 % dieses Wertes und nach Anhang 8 der TA Luft sind auch für kleinere Emissionsraten Ausbreitungsrechnungen durchzuführen, um den Bodeneintrag von Stickstoff zu bestimmen. Daher spielen in der Praxis auch Emissionsraten unterhalb des Bagatellmassenstroms eine wesentliche Rolle und werden im

⁴Bereitgestellt von der Lohmeyer GmbH für den Großraum Hamburg.

Folgenden betrachtet. Unter Umständen sind für einzelne, starke Emittenten gesonderte Betrachtungen erforderlich.

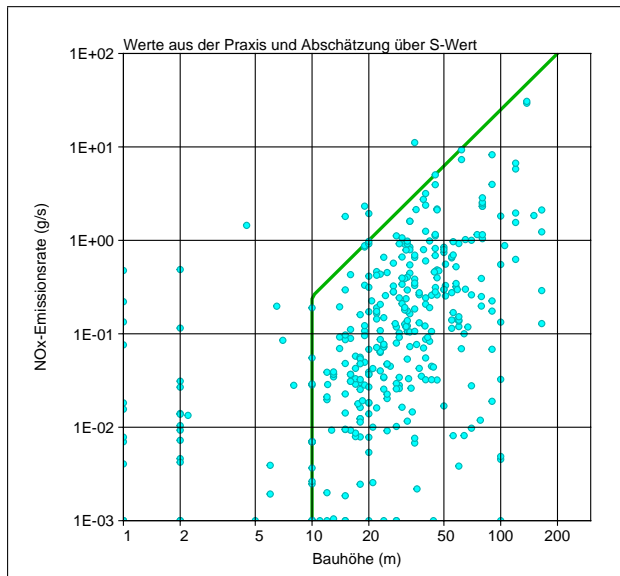


BILD 17: Typische NO_x-Emissionsraten und Bauhöhen aus Emissionserklärungen nach der 11. BImSchV (erhoben im Großraum Hamburg). Mit eingezeichnet (grün) ist der Verlauf, der sich aus einer einfachen Abschätzung auf Basis des S-Wertes von NO₂ ergibt.

3.2.5. Meteorologische Parameter

Eine wichtige meteorologische Einflussgröße für den Mechanismus M1 ist die Photolysefrequenz, die von der Tageszeit abhängt. Nachts ist die Photolysefrequenz Null oder nahe Null, am Mittag bei wolkenfreiem Himmel nimmt sie ihren größten Wert an. Der Sonnenzenitwinkel χ hat den größten Einfluss auf die Photolysefrequenz, Bedeckungsgrad und Wolkendicke sind demgegenüber untergeordnet, ebenso die Ozonsäulendichte.

Die Änderung der Photolysefrequenz mit dem Sonnenzenitwinkel ist am größten kurz vor Sonnenuntergang bzw. kurz nach Sonnenaufgang, wenn der Zenitwinkel von Werten größer als etwa 70 Grad auf den Wert 90 Grad abnimmt. Es wurden die Fälle 0 Grad (Tag) und 85 Grad (Nacht) betrachtet.

Die Photolysefrequenz steht für wolkenfreien Himmel und für den Fall homogener Wolkenbedeckung zur Verfügung. Zwischen diesen beiden Extremen wird sie nach Richtlinie VDI 3783 Blatt 18 mit einem Faktor multipliziert, der vom Bedeckungsgrad abhängt (*cloud modification factor*, CMF). Für Bedeckungsgrade kleiner 5/8 ist der Faktor nahezu konstant.

Die Temperatur hat einen gewissen Einfluss auf die Geschwindigkeitskonstante k_3 , der aber nicht allzu groß ist.

Die Stärke der Durchmischung von Fahne und Umgebungsluft hat einen Einfluss auf die über den Fahnenquerschnitt umgesetzte Menge von NO nach NO₂. In der Ausbreitungsmodellierung hängt sie von den Turbulenzprofilen ab. Hier geht die Obukhov-Länge als



Stabilitätsmaß ein. Die Höhe der bodennahen Windgeschwindigkeit korreliert in der Regel mit der atmosphärischen Schichtungsstabilität (niedrigere Werte bei stabiler und labiler Schichtung im Vergleich zu indifferenter Schichtung).

Die meteorologischen Profile wurden (wie in der TA Luft auch) konform mit der Richtlinie VDI 3783 Blatt 8 festgelegt und die Obukhov-Länge anhand der Ausbreitungsklasse nach Klug/Manier klassiert. Die typischen Windgeschwindigkeiten wurden aus einer Analyse von AKTerm-Daten an unterschiedlichen Standorten in Niedersachsen ermittelt (Datensätze aus dem RESTNI-Projekt, mit Umrechnung auf die Referenz-Anemometerhöhe 13 m und Rauigkeitslänge 0,5 m nach Richtlinie VDI 3782 Blatt 6, 2017 [9]).

Um die Anzahl der zu betrachtenden Situationen auf ein praktikables Maß zu beschränken, wurden die beiden Ausbreitungsklassen II und IV und die in der Regel am häufigsten vorkommende Klasse III/1 betrachtet. Die Ergebnisse für Klasse II können näherungsweise auch für Klasse I verwendet werden, analog die Ergebnisse von Klasse III/1 für Klasse III/2 und die von Klasse IV für Klasse V.

Auf dieser Grundlage wurden folgende meteorologische Situationen festgelegt:

Fall	Klasse (Klug/Manier)	u_a (m/s)	χ (Grad)	n (1/8)
1	II	1,4	0	0
2	II	1,4	85	0
3	III/1	3,6	0	5
4	III/1	3,6	85	5
5	IV	2,6	0	0
6	IV	2,6	85	0

Testrechnungen haben gezeigt, dass sich die im Folgenden dargestellten Ergebnisse für die effektiven Umwandlungszeiten nur geringfügig ändern, wenn statt 0 Grad der Winkel 30 Grad und statt 85 Grad der Winkel 90 Grad verwendet wird. Im letzteren Fall geht die Umwandlungszeit T_b gegen unendlich.

Für die Berechnung der Photolysefrequenz wurde eine mittlere Aerosolbelastung angenommen, die optische Wolkendicke wurde mit 30 und die Ozonsäulendichte mit 330 DU festgelegt. Die Rauigkeitslänge wurde auf 0,5 m, die Verdrängungshöhe auf 3 m und die Anemometerhöhe auf 13 m gesetzt.

Die horizontale Maschenweite des Rechengitters wurde auf die halbe Quellhöhe gesetzt, die Maschen des Vertikalgitters nahmen mit zunehmender Höhe zu, beginnend mit dem Intervall 0 m bis 3 m am Erdboden.

3.3. Vergleichsrechnungen

Die zuvor beschriebenen Methoden wurden in folgenden Schritten eingesetzt:

1. Mit LASREA wurden für verschiedene Situationen (Hintergrund, Meteorologie, Quelleigenschaften) unter Verwendung des Reaktionsmechanismus M1 der Richtlinie VDI 3783 Blatt 19 Ausbreitungsrechnungen durchgeführt. Das Ergebnis ist jeweils die quasi-stationäre Konzentrationsverteilung von NO und NO₂ und der zwei Teststoffe (zur Bestimmung der effektiven Transportzeit), in Quellhöhe und am Erdboden.

Jede Konzentrationsverteilung wurde in Quellhöhe analysiert und daraus die maximale und die quer zur Fahne integrierte Konzentration als Funktion des Quellabstands bestimmt. Aus den Werten für die Teststoffe wurde die mittlere Transportzeit als Funktion des Quellabstands berechnet.

2. Aus den so analysierten Fahnen wurden die Werte α und β bzw. $T_a = 1/\alpha$ und $T_b = 1/\beta$ bestimmt. Hierbei wurde f_0 auf das Verhältnis der Emissionsraten von NO₂ zu NO_x gesetzt und f_b auf das Verhältnis des vorgegebenen Hintergrunds.

Der Wert f_1 wurde für die Transportzeit $t_1 = 180$ s (3 Minuten) bestimmt. Diese Zeit wurde anhand begleitender Testrechnungen ermittelt und liegt in einem Bereich, mit dem typische Verläufe von $f(t)$ aus den LASREA-Rechnungen ohne zu große Überschätzungen wiedergegeben werden können.

3. Für jede Situation wurde eine vereinfachte Ausbreitungsrechnung mit Umwandlung von NO nach NO₂ (α) und NO₂ nach NO (β) durchgeführt und die bodennahe Konzentrationsverteilung von NO₂ analysiert.
4. Die Ergebnisse von LASREA (Schritt 1) wurden mit den Ergebnissen der vereinfachten Ausbreitungsrechnungen (Schritt 3) verglichen. Vergleichsmaßstab ist die skalierte maximale bodennahe NO₂-Konzentration ($c_{\max} u_a H^2 / Q$) und die skalierte, quer zur Fahne integrierte bodennahe NO₂-Konzentration ($C_y u_a H / Q$) in den Entfernungen $10H$ und $50H$. Hierbei ist Q die Emissionsrate von NO₂.

Es wurden folgende Einzelsituationen betrachtet:

- Quellhöhe 20 m und 100 m, keine Überhöhung.
- NO_x-Emissionsraten 0,001, 0,01 und 0,1 mol/s, entsprechend 0,046, 0,46 und 4,6 g/s.
- Anfangsverhältnis 10 % NO₂ in NO_x.
- Hintergrundkonzentrationen wie im Abschnitt 3.2.3 ausgeführt (4 Situationen).
- Meteorologische Situationen wie im Abschnitt 3.2.5 ausgeführt (6 Situationen).

Das ergibt 144 Einzelsituationen, die mit LASREA gerechnet wurden.

3.3.1. Ergebnisse

Bild 18 zeigt als Streudiagramm den Vergleich der von LASREA berechneten Konzentrationskennwerten mit denen, die mit den Umwandlungszeiten T_a und T_b (Kurzbezeichnung ChemTAL) berechnet wurden. Die Kennwerte sind (NO₂-Emissionsrate Q , Windgeschwindigkeit u_a , Quellhöhe H):

- Skalierte, bodennahe, maximale NO₂-Konzentration $c_{\max}u_aH^2/Q$ (Sterne).
- Skalierte, bodennahe, quer zur Fahne integrierte NO₂-Konzentration C_yu_aH/Q in der Entfernung $10H$ (Kreise).
- Skalierte, bodennahe, quer zur Fahne integrierte NO₂-Konzentration C_yu_aH/Q in der Entfernung $50H$ (Dreiecke).

Für eine Situation, in der die NO₂-Maximalkonzentration nach LASREA oder nach ChemTAL größer als 200 µg/m³ (2-facher S-Wert) oder kleiner als 0,4 µg/m³ (1 % des Grenzwertes für das Jahresmittel) ist, sind alle drei Symbole (Stern, Kreis, Dreieck) ohne Füllung gezeichnet.

Die Farbkodierung bezieht sich auf den Parameter, der im Inlet mit einem Stern gekennzeichnet ist, und hat die Reihenfolge rot, grün, blau. Rot kennzeichnet in Bild 18 also die Ergebnisse für stabile Schichtung (Klug/Manier-Klasse II), grün die für stabile/indifferente Schichtung (III/1) und blau die für labile Schichtung (IV). Insgesamt liefert das Verfahren eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den mit LASREA berechneten Konzentrationen.

Nachdem die grundsätzliche Eignung des Verfahrens gezeigt ist, werden die berechneten Umwandlungszeiten T_a und T_b näher betrachtet, um zu prüfen, ob und mit welchen Folgen hieraus für die Praxis geeignete repräsentative Werte gewonnen werden können.

Zum Einstieg zeigt Bild 19 die Umwandlungszeiten für die Kategorien Tag ($\chi = 0$ Grad) und Nacht ($\chi = 85$ Grad), stabile/indifferente Schichtung, einen moderaten Hintergrund, die Quellhöhe 20 m und alle drei Emissionsraten (farbkodiert). Die Umwandlungszeit T_a ist auf der Horizontalen, die Umwandlungszeit T_b auf der Vertikalen aufgetragen. Die Rautengruppe bei höheren T_b -Werten (oben) zeigt die Werte für Nacht, die andere Rautengruppe die Werte für Tag.

Wegen $T_b = T_a f_b / (1 - f_b)$ und $f_b > 0,5$ für die NO₂-Hintergrundkonzentration 10 µg/m³ liegen alle Rauten oberhalb der Diagonalen. Für die Situation Nacht ist die Photolysefrequenz sehr klein, daher ist die Umwandlung von NO₂ nach NO stark gebremst und es ergibt sich für Nacht eine lange Umwandlungszeit T_b . Die Umwandlung von NO nach NO₂ wird durch das Angebot von Ozon bestimmt. Dieses ist in der hier verwendeten Parametrisierung des Hintergrunds für Tag und für Nacht gleich groß und daher ergeben sich ähnliche Werte für T_a . Der Wert ist für die Kategorie Nacht eventuell deshalb etwas kleiner, weil weniger NO im Hintergrund vorhanden ist.

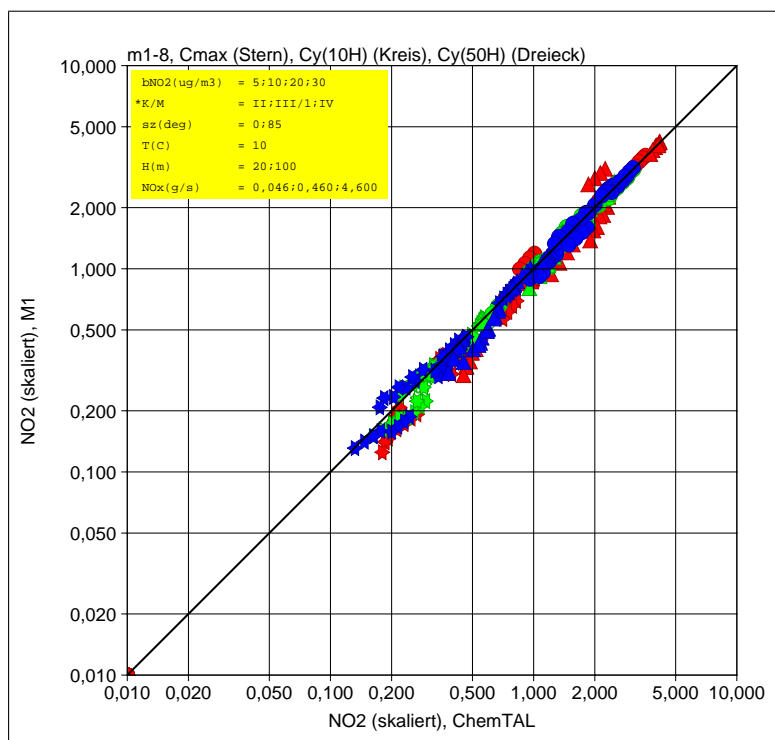


BILD 18: Vergleich zwischen den Ergebnissen von LASREA mit M1 und dem vereinfachten Verfahren ChemTAL mit den zwei Umwandlungszeiten T_a und T_b . Die Farben kodieren die Stabilitätsklassen (rot: stabil, grün: stabil/indifferent, blau: labil).

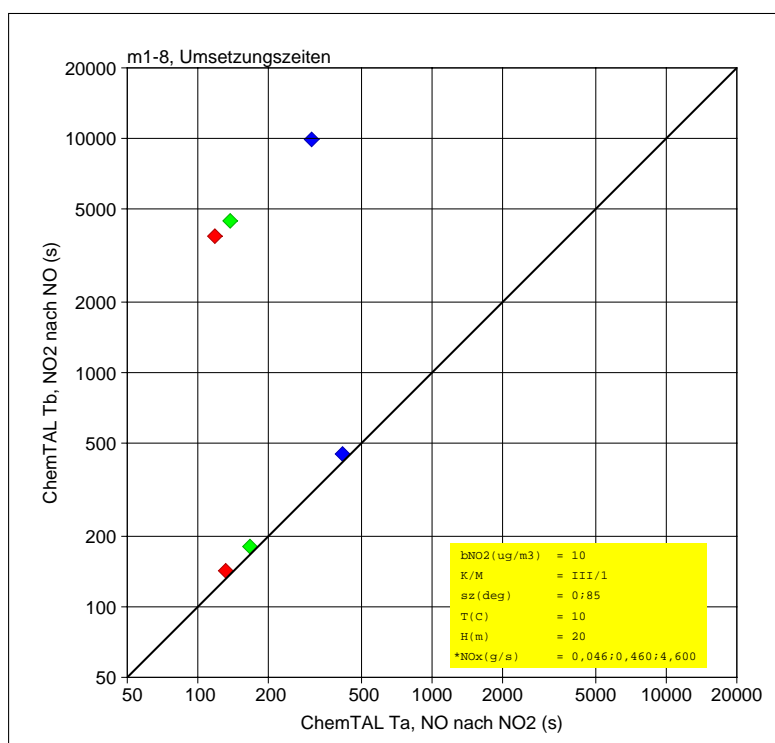


BILD 19: Berechnete Umwandlungszeiten T_a (horizontal) und T_b (vertikal) für die Quellhöhe 20 m, stabile/indifferente Schichtung, die Kategorien Tag (untere Rautengruppe) und Nacht (obere Rautengruppe) und verschiedene Emissionsraten (farbkodiert).

Der Einfluss der Emissionsrate ist in Bild 19 erkennbar (Farbfolge rot, grün, blau). Je größer die Emissionsrate, desto größer ist die Umwandlungszeit, d. h. desto langsamer nimmt (bei gleichem Ozon-Angebot) das Verhältnis von NO₂ zu NO_x in der Fahne zu. Der Unterschied der Umwandlungszeiten ist für die Emissionsraten 0,046 und 0,46 g/s relativ klein, nach 4,6 g/s ist der Sprung deutlich größer. Bild 20 zeigt dieselbe Auswertung für die Quellhöhe 100 m.

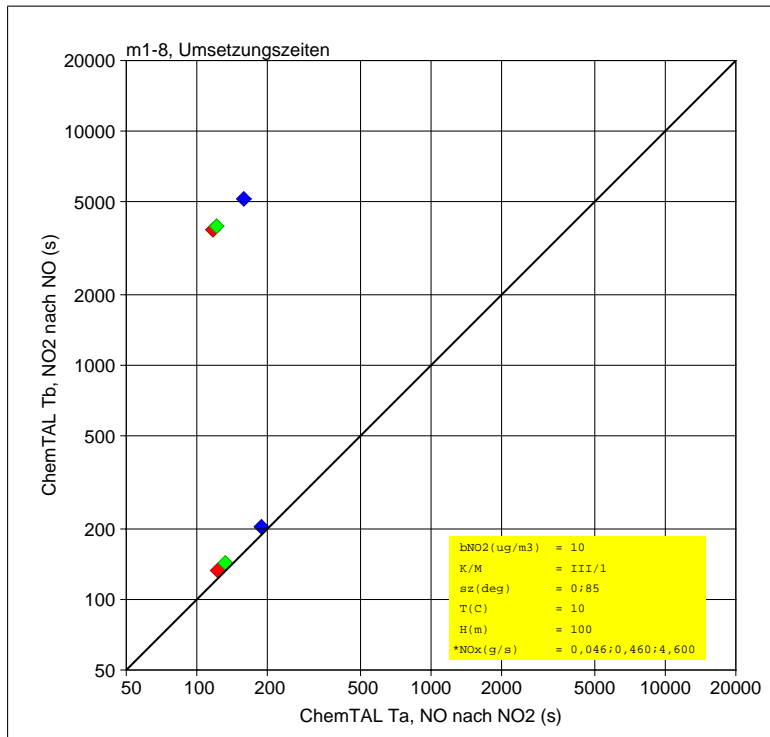


BILD 20: Berechnete Umwandlungszeiten T_a (horizontal) und T_b (vertikal) für die Quellhöhe 100 m, stabile/indifferente Schichtung, die Kategorien Tag (untere Rautengruppe) und Nacht (obere Rautengruppe) und verschiedene Emissionsraten (farbkodiert).

Bild 21 zeigt den Einfluss des Hintergrunds auf die Umwandlungszeiten für die mittlere Emissionsrate und indifferente Schichtung. Je belasteter der Hintergrund, desto weniger Ozon steht zur Verfügung und desto langsamer erfolgt der Anstieg des Verhältnisses von NO₂ zu NO_x in der Fahne.

Bild 22 zeigt den Einfluss der Schichtungsstabilität für die Quellhöhe 20 m und die mittlere Emissionsrate, hier vor allem die Durchmischung der Fahne mit Umgebungsluft. Während sich die Zeiten für indifferente und labile Schichtung nur wenig unterscheiden, nehmen sie für stabile Schichtung zu. Bild 23 zeigt das Ergebnis für die Quellhöhe 100 m.

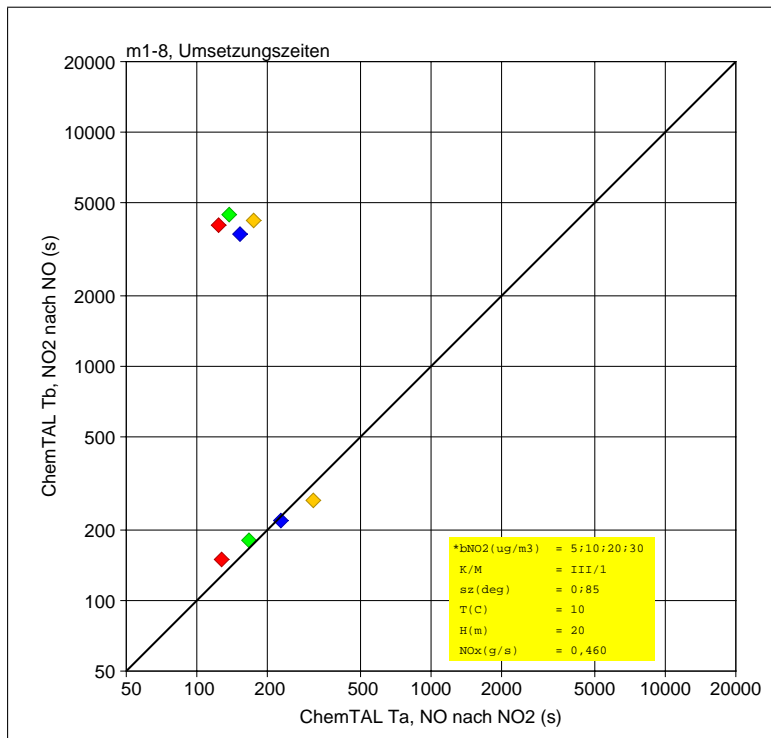


BILD 21: Einfluss des Hintergrunds (farbkodiert) für die mittlere Emissionsrate und indifferente Schichtung.

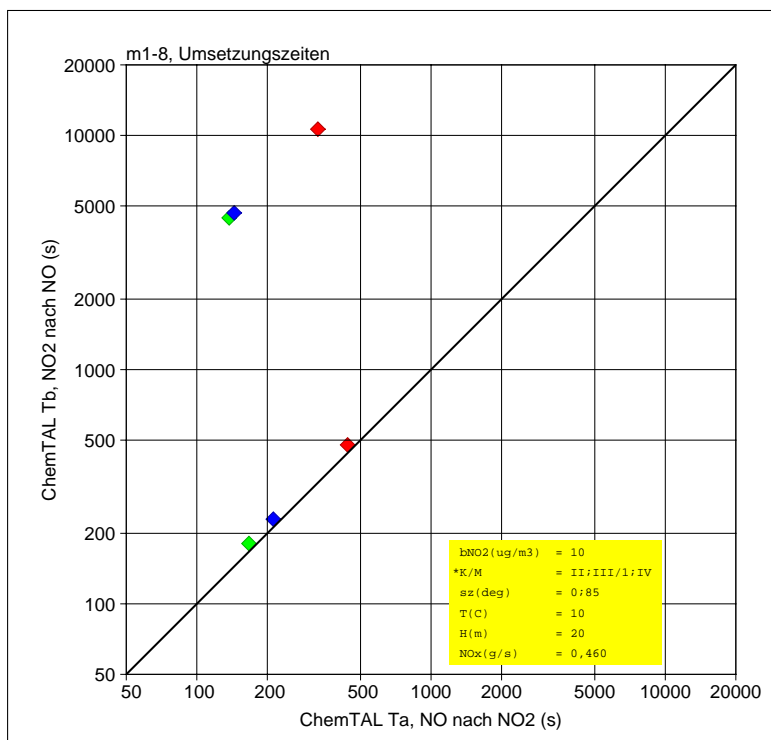


BILD 22: Einfluss der Schichtungsstabilität (farbkodiert) für die Quellhöhe 20 m, mittlere Emissionsrate und mittleren Hintergrund.

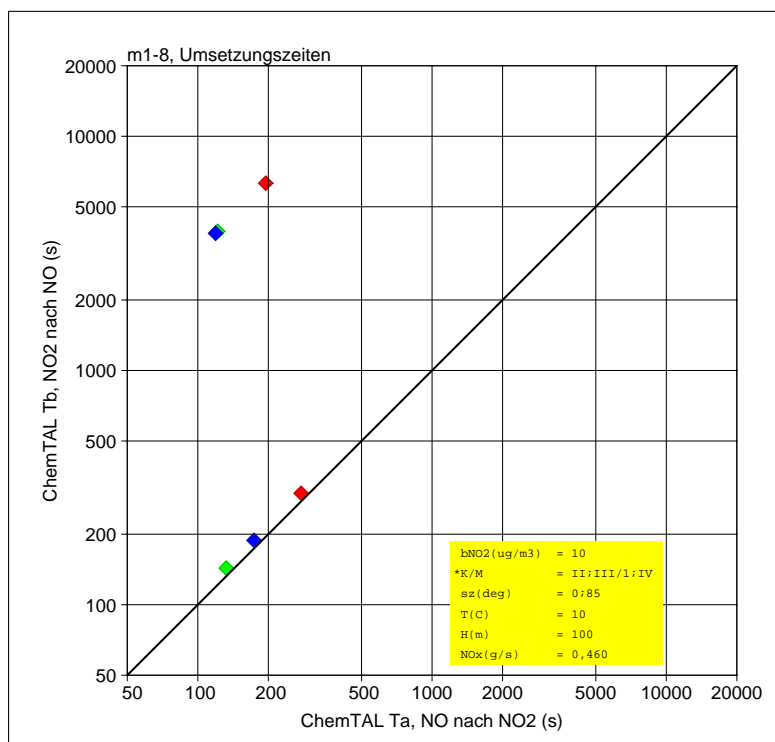


BILD 23: Einfluss der Schichtungsstabilität (farbkodiert) für die Quellhöhe 100 m, mittlere Emissionsrate und mittleren Hintergrund.

4. Standardisierung der Umwandlungszeiten und Übertragung in die Praxis

In den betrachteten Szenarien wurden bereits Festlegungen und Konventionen getroffen, etwa zum Hintergrund und des typischen Emissionsverhältnisses von NO₂ zu NO_x. Daneben wurden verschiedene Parameter variiert mit in Folge jeweils unterschiedlichen Umwandlungszeiten bzw. Umwandlungsraten.

Daneben muss betrachtet werden, ob und wie eine Variation von Parameterwerten im Rahmen einer standardisierten Ausbreitungsrechnung (etwa nach TA Luft) möglich, praktikabel und wünschenswert ist:

- Es erscheint praktikabel, dass der Anwender eine Auswahl für den Hintergrund trifft, zum Beispiel aufgrund einer gutachterlichen Einschätzung oder standardisiert anhand von Karten der Hintergrundbelastung von NO₂.
- Die Stabilitätsklasse als indirektes Maß für den Grad der Durchmischung zwischen Fahne und Umgebungsluft kann unmittelbar berücksichtigt werden, wie auch jetzt schon in Rechnungen auf Basis einer meteorologischen Zeitreihe oder Ausbreitungsklassenstatistik.
- Der Sonnenzenitwinkel kann explizit je nach Standort berechnet werden und als Zeitreihe vorgegeben werden. Mit der hier gewählten einfachen Kategorisierung ist nur eine Unterscheidung zwischen Tag- und Nachtstunden erforderlich.

Eine Ausbreitungsrechnung für NO₂ auf Basis einer Ausbreitungsklassenstatistik ist mit Berücksichtigung von Tag und Nacht nicht mehr ohne weiteres möglich.

- Die Temperatur kann fest mit zum Beispiel 10 °C vorgegeben werden, diese Konvention wird auch in der Überhöhungsrechnung nach TA Luft getroffen.
- Kritisch sind die Parameter Quellhöhe und Emissionsrate. Einerseits unterscheiden sich die abgeleiteten Umwandlungszeiten je nach Wert dieser Parameter, andererseits erscheint es nicht praktikabel, in Rechnungen mit unter Umständen vielen unterschiedlichen Quellen für jede Quelle eigene Sätze von Umwandlungszeiten und zugeordneten Stoffen zu verwenden.

4.1. Kategorisierte Umwandlungszeiten

Aus praktischer Sicht erscheint es notwendig, Umwandlungszeiten festzulegen, die zwar vom Hintergrund, der Stabilitätsklasse und der Unterscheidung Tag/Nacht abhängen können, nicht jedoch von Quellhöhe und Emissionsrate.

In Tabelle 1 sind die Umwandlungszeiten für die NO₂-Hintergrundkonzentration 10 µg/m³ aufgeführt, die sich ergeben, wenn jeweils über die zuvor betrachteten 2 Quellhöhen und 3 Emissionsraten gemittelt wird (Datensatz „Mittel“). Die Werte für die anderen Hintergrundkategorien sind ähnlich, wobei sie mit zunehmender Hintergrundkonzentration zunehmen, siehe Anhang G. Die Mittelung wird über die Raten durchgeführt, da sie die eigentlichen Eingangsgrößen für den Umwandlungsprozess sind.⁵ Nachts ist die Umwandlungszeit T_b (Umwandlung von NO₂ nach NO) erheblich größer als tags, da die Photolyse von NO₂ unterdrückt ist.

Klug/Manier	χ (Grad)	T_a (min)	T_b (min)
I, II	0	6	6
III/1, III/2	0	3	3
IV, V	0	3	4
I, II	85	4	127
III/1, III/2	85	2	77
IV, V	85	2	78

TABELLE 1: Über alle betrachteten Quellhöhen und Emissionsraten gemittelte charakteristische Umwandlungszeiten (NO₂-Hintergrundkonzentration 10 µg/m³), Datensatz „Mittel“.

Die Auswertungen im vorigen Abschnitt zeigen, dass sich die größten Zeiten (d.h. die kleinsten Raten) für die Kombination von niedriger Quelle und hoher Emissionsrate ergeben, hier 20 m und 4,6 g/s NO_x. Die dazugehörigen Umwandlungszeiten sind in Tabelle 2 aufgeführt (Datensatz „Hoch“).

Klug/Manier	χ (Grad)	T_a (min)	T_b (min)
I, II	0	37	40
III/1, III/2	0	7	7
IV, V	0	8	9
I, II	85	28	898
III/1, III/2	85	5	165
IV, V	85	6	181

TABELLE 2: Charakteristische Umwandlungszeiten, ermittelt aus den Ergebnissen für die Quellhöhe 20 m und die Emissionsrate 4,6 g/s NO_x (NO₂-Hintergrundkonzentration 10 µg/m³), Datensatz „Hoch“.

Die Bilder 24 und 25 zeigen die NO₂-Konzentrationen bei Einsatz der kategorisierten Umwandlungszeiten „Mittel“ und „Hoch“ im Vergleich zu den LASREA-Ergebnissen (Hintergrundkonzentration 10 µg/m³). Mit dem Datensatz „Mittel“ werden die — unskalierten — niedrigen Konzentrationen (rot, grün) gut getroffen und die hohen Konzentrationen (blau) eher überschätzt. Mit dem Datensatz „Hoch“ werden die niedrigen Konzentrationen eher unterschätzt und die hohen Konzentrationen gut getroffen.

⁵Dieser Festlegung ist bedeutsam, denn das Mittel von beispielsweise 1 und 100 Minuten ergibt die mittlere Zeit 50,5 Minuten, während die Mittelung über die Inversen 2,0 Minuten ergibt. Das Mittel über die Raten gewichtet also kleine Umwandlungszeiten stärker.

Es ist zu beachten, dass die hier aufgeführten, relativ langen Umwandlungszeiten für stabile Schichtung auf Ausbreitungsrechnungen für eine passive Quelle ohne Hindernisstrukturen basieren, wo die Einmischung von Umgebungsluft entsprechend den meteorologischen Grenzschichtprofilen sehr langsam verläuft. Im Nahbereich von Gebäuden sowie für Quellen mit starker, abluftbedingter Zusatzerturbulenz kann die Durchmischung der Fahne größer sein. Als Behelfslösung können in solchen Fällen reduzierte Umwandlungszeiten oder diejenigen Umwandlungszeiten für indifferente Schichtung angesetzt werden.

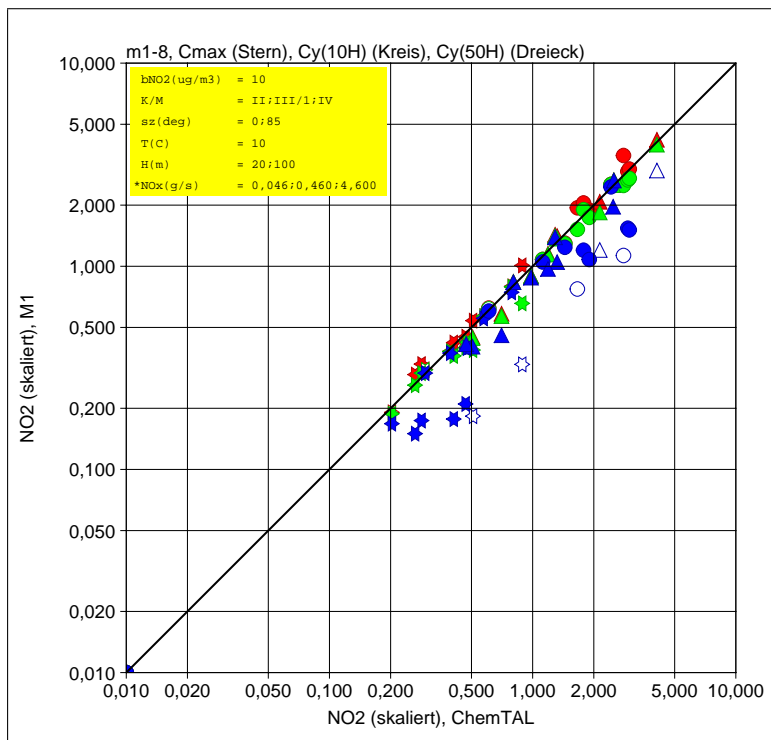


BILD 24: Vergleich mit den Ergebnissen von LASREA bei Verwendung der kategorisierten Umwandlungszeiten „Mittel“ (nach Tabelle 1).

4.2. Einsatz in Jahresrechnungen

Um die kategorisierten Umwandlungszeiten in Jahresrechnungen einzusetzen, ist ein Präprozessor erforderlich, der für eine vorgegebene Hintergrundkategorie und eine vorgegebene meteorologische Zeitreihe folgende Arbeitsschritte vornimmt:

1. Bestimmung des Sonnenzenitwinkels.

Hierfür sind die Angaben von geografischer Lage, Tag im Jahr und Uhrzeit erforderlich. Im Rahmen der hier getroffenen Näherungen und im Sinne einer Standardisierung erscheint ein fester Mittelwert für Deutschland ausreichend (zum Beispiel 10 Grad Länge, 51 Grad Breite). Tag und die Uhrzeit ergeben sich aus der vorgegebenen Zeitreihe (Uhrzeit für eine aus einer AKTerm erzeugten Zeitreihe in GMT+1). Der Zenitwinkel kann daraus hinreichend genau mit einer einfachen Methode berechnet werden, beispielsweise wie im Anhang A der Richtlinie VDI 3783 Blatt 18.

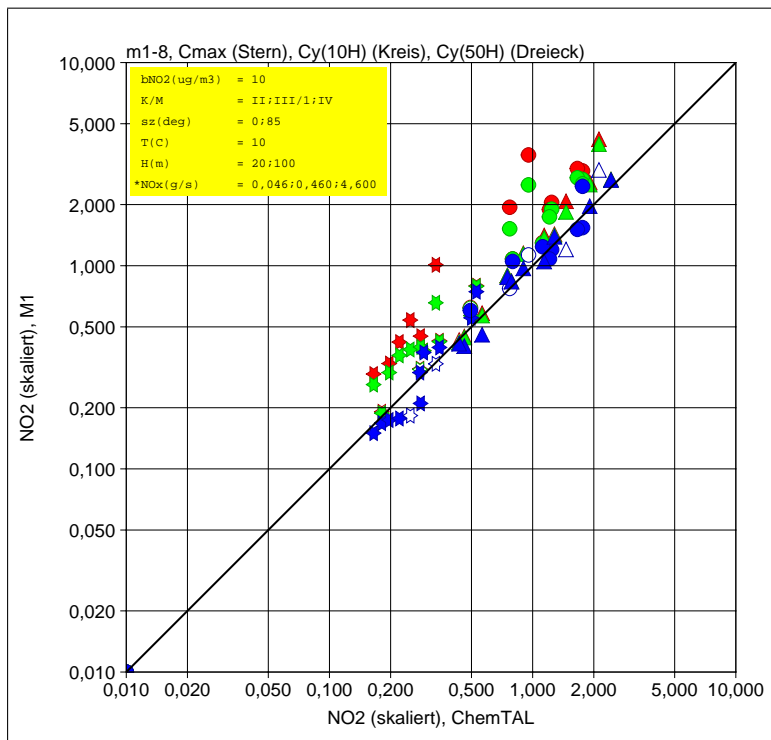


BILD 25: Vergleich mit den Ergebnissen von LASREA bei Verwendung der kategorisierten Umwandlungszeiten „Hoch“ (nach Tabelle 2).

2. Bestimmung der Ausbreitungsklasse nach Klug/Manier.

In aus einer AKTerm erzeugten Zeitreihe steht die Ausbreitungsklasse direkt zur Verfügung, sonst kann sie anhand einer vorgegebenen Obukhov-Länge und Rauigkeitslänge nach Richtlinie VDI 3783 Blatt 8 (2017) [10] bestimmt werden.

3. Auswahl der Umwandlungszeiten T_a und T_b .

Für die gegebene Hintergrundkategorie, Ausbreitungsklasse und Kategorie des Sonnenzenitwinkels (kleiner gleich 85 Grad oder größer 85 Grad) werden die Werte von T_a und T_b aus den hier entwickelten Listen übernommen.

4. Festlegung der Raten.

Die Raten für die Umwandlung der Massenkonzentrationen von NO und NO₂ werden wie folgt festgelegt:

$$\begin{aligned}
 \text{NO} \rightarrow \text{NO} & : -1/T_a \\
 \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 & : (46/30)(1/T_a) \\
 \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 & : -1/T_b \\
 \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} & : (30/46)(1/T_b)
 \end{aligned}$$

5. Ausschreiben der Umwandlungsraten.

Die Zeitreihen dieser 4 Umwandlungsraten werden in eine Datei ausgeschreiben, die



von dem Ausbreitungsprogramm dann verarbeitet wird.

Die folgende Liste zeigt einen Ausschnitt mit den so erzeugten Umwandlungsraten (Datensatz „Mittel“, formatiert als Eingabedatei für Lasat) für die ersten Stunden der AKTerm anno11.akterm, die Bestandteil des AUSTAL-Datenpakets ist. In jeder zweiten Zeile ist als Kommentar das Datum, die Deklination, der Stundenwinkel und der Sonnenzenitwinkel vermerkt, gefolgt von den Zeiten T_a und T_b .

```
- lon=10.000, lat=51.000, lon0=15.000
- input from D:\p\chemical\work\runs\m1-8\tab-ana-av-he.txt
.
gas.no-gas.no = R11 ' NO from NO = -a
gas.no2-gas.no2 = R22 ' NO2 from NO2 = -b
gas.no2-gas.no = R21 ' NO2 from NO = a*46/30
gas.no-gas.no2 = R12 ' NO from NO2 = b*30/46
-
!          T1          T2          R11          R22          R21          R12
Z 00:00:00 01:00:00 -4.1667e-03 -1.3123e-04 6.3889e-03 8.5587e-05
' 2011-01-01T01:00:00+0100 d=-23, w= 185, chi=152, Ta= 4, Tb=127
Z 01:00:00 02:00:00 -8.3333e-03 -2.1645e-04 1.2778e-02 1.4116e-04
' 2011-01-01T02:00:00+0100 d=-23, w= 170, chi=151, Ta= 2, Tb= 77
Z 02:00:00 03:00:00 -8.3333e-03 -2.1645e-04 1.2778e-02 1.4116e-04
' 2011-01-01T03:00:00+0100 d=-23, w= 155, chi=146, Ta= 2, Tb= 77
Z 03:00:00 04:00:00 -8.3333e-03 -2.1645e-04 1.2778e-02 1.4116e-04
' 2011-01-01T04:00:00+0100 d=-23, w= 140, chi=138, Ta= 2, Tb= 77
Z 04:00:00 05:00:00 -8.3333e-03 -2.1645e-04 1.2778e-02 1.4116e-04
' 2011-01-01T05:00:00+0100 d=-23, w= 125, chi=129, Ta= 2, Tb= 77
Z 05:00:00 06:00:00 -8.3333e-03 -2.1645e-04 1.2778e-02 1.4116e-04
' 2011-01-01T06:00:00+0100 d=-23, w= 110, chi=120, Ta= 2, Tb= 77
Z 06:00:00 07:00:00 -8.3333e-03 -2.1645e-04 1.2778e-02 1.4116e-04
' 2011-01-01T07:00:00+0100 d=-23, w= 95, chi=111, Ta= 2, Tb= 77
Z 07:00:00 08:00:00 -8.3333e-03 -2.1645e-04 1.2778e-02 1.4116e-04
' 2011-01-01T08:00:00+0100 d=-23, w= 80, chi=102, Ta= 2, Tb= 77
Z 08:00:00 09:00:00 -8.3333e-03 -2.1645e-04 1.2778e-02 1.4116e-04
' 2011-01-01T09:00:00+0100 d=-23, w= 65, chi= 93, Ta= 2, Tb= 77
Z 09:00:00 10:00:00 -8.3333e-03 -2.1645e-04 1.2778e-02 1.4116e-04
' 2011-01-01T10:00:00+0100 d=-23, w= 50, chi= 86, Ta= 2, Tb= 77
Z 10:00:00 11:00:00 -5.5556e-03 -5.5556e-03 8.5185e-03 3.6232e-03
' 2011-01-01T11:00:00+0100 d=-23, w= 35, chi= 80, Ta= 3, Tb= 3
Z 11:00:00 12:00:00 -5.5556e-03 -5.5556e-03 8.5185e-03 3.6232e-03
' 2011-01-01T12:00:00+0100 d=-23, w= 20, chi= 76, Ta= 3, Tb= 3
Z 12:00:00 13:00:00 -5.5556e-03 -5.5556e-03 8.5185e-03 3.6232e-03
' 2011-01-01T13:00:00+0100 d=-23, w= 5, chi= 74, Ta= 3, Tb= 3
Z 13:00:00 14:00:00 -5.5556e-03 -5.5556e-03 8.5185e-03 3.6232e-03
' 2011-01-01T14:00:00+0100 d=-23, w=-10, chi= 75, Ta= 3, Tb= 3
Z 14:00:00 15:00:00 -5.5556e-03 -5.5556e-03 8.5185e-03 3.6232e-03
' 2011-01-01T15:00:00+0100 d=-23, w=-25, chi= 77, Ta= 3, Tb= 3
Z 15:00:00 16:00:00 -5.5556e-03 -5.5556e-03 8.5185e-03 3.6232e-03
' 2011-01-01T16:00:00+0100 d=-23, w=-40, chi= 82, Ta= 3, Tb= 3
Z 16:00:00 17:00:00 -8.3333e-03 -2.1645e-04 1.2778e-02 1.4116e-04
' 2011-01-01T17:00:00+0100 d=-23, w=-55, chi= 88, Ta= 2, Tb= 77
Z 17:00:00 18:00:00 -8.3333e-03 -2.1645e-04 1.2778e-02 1.4116e-04
' 2011-01-01T18:00:00+0100 d=-23, w=-70, chi= 96, Ta= 2, Tb= 77
Z 18:00:00 19:00:00 -8.3333e-03 -2.1645e-04 1.2778e-02 1.4116e-04
' 2011-01-01T19:00:00+0100 d=-23, w=-85, chi=105, Ta= 2, Tb= 77
Z 19:00:00 20:00:00 -8.3333e-03 -2.1645e-04 1.2778e-02 1.4116e-04
' 2011-01-01T20:00:00+0100 d=-23, w=-100, chi=114, Ta= 2, Tb= 77
Z 20:00:00 21:00:00 -4.1667e-03 -1.3123e-04 6.3889e-03 8.5587e-05
' 2011-01-01T21:00:00+0100 d=-23, w=-115, chi=123, Ta= 4, Tb=127
Z 21:00:00 22:00:00 -8.3333e-03 -2.1645e-04 1.2778e-02 1.4116e-04
' 2011-01-01T22:00:00+0100 d=-23, w=-130, chi=133, Ta= 2, Tb= 77
Z 22:00:00 23:00:00 -8.3333e-03 -2.1645e-04 1.2778e-02 1.4116e-04
' 2011-01-01T23:00:00+0100 d=-23, w=-145, chi=141, Ta= 2, Tb= 77
```



```
Z 23:00:00 1.00:00:00 -8.3333e-03 -2.1645e-04 1.2778e-02 1.4116e-04
' 2011-01-02T00:00:00+0100 d=-23, w=-160, chi=148, Ta= 2, Tb= 77
```

4.3. Vergleich mit Richtlinie VDI 3782 Blatt 1

Bisher greift die TA Luft auf die Umwandlungszeiten der Richtlinie VDI 3782 Blatt 1 zurück, in der nur von der Stabilitätsklasse abhängige Zeiten T für die Umwandlung von NO nach NO₂ festgelegt sind. Sie beruhen auf Flugzeugmessungen an Industriefahnen in stark belasteten Gebieten in den 1970er Jahren:

Klasse	I	II	III/1	III/2	IV	V
T (h)	2,9	2,5	1,9	1,3	0,9	0,3
T (s)	10 440	9 000	6 840	4 680	3 240	1 080

Eine Unterscheidung zwischen Tag- und Nachtstunden findet nicht statt.

4.3.1. Abschätzung

Der Anteil von NO₂ in NO_x ist bei einer linearen Umwandlung von NO nach NO₂ (exponentieller Abfall der NO-Konzentration mit der Zeitkonstanten T)

$$f(t) = 1 + (f_0 - 1)e^{-t/T} . \quad (65)$$

Setzt man hier die Zeiten T der Richtlinie VDI 3782 Blatt 1 ein und betrachtet den Wert f zum Zeitpunkt $t = 180$ s, der zuvor als Stützpunkt für die Bestimmung der Werte von T_a und T_b verwendet wurde, dann ergibt sich mit $f_0 = 0,1$:

Klasse	I	II	III/1	III/2	IV	V
T (s)	10 440	9 000	6 840	4 680	3 240	1 080
t (s)	180	180	180	180	180	180
$f(t)$	0,12	0,12	0,12	0,13	0,15	0,24

Offenbar lagen den damaligen Fahnenmessungen also Verhältnisse zugrunde, in denen nach einer Transportzeit von 3 Minuten nur wenige Prozent des freigesetzten NO in NO₂ umgesetzt wurden.

Bild 26 zeigt einen Vergleich von Konzentrationsfahnen nach M1 für Tagstunden mit Fahnen, in denen die Umwandlungszeiten der Richtlinie verwendet wurden. Für fast alle Situationen liefern die Umwandlungszeiten der Richtlinie kleinere NO₂-Werte.

Bild 27 zeigt die Situationen für Tagstunden mit hoher Hintergrundbelastung und hoher Emissionsrate, wie sie bei den Flugzeug-Fahnenmessungen vermutlich vorherrschen. Für diese Situationen liegt die Abweichung meist innerhalb eines Faktors 2, bei noch höherer Hintergrundbelastung (nicht gezeigt) ist sie noch geringer.

Diese Vergleiche deuten darauf hin, dass die empirischen Umwandlungszeiten nach Richtlinie VDI 3782 Blatt 1 nicht grundsätzlich ungeeignet sind, aber nach mehreren Jahrzehnten nicht mehr repräsentativ sind für die Situationen, die heute typischerweise und insbesondere im Rahmen der TA Luft relevant sind (geringere Hintergrundbelastung, häufig geringere Emissionsraten).

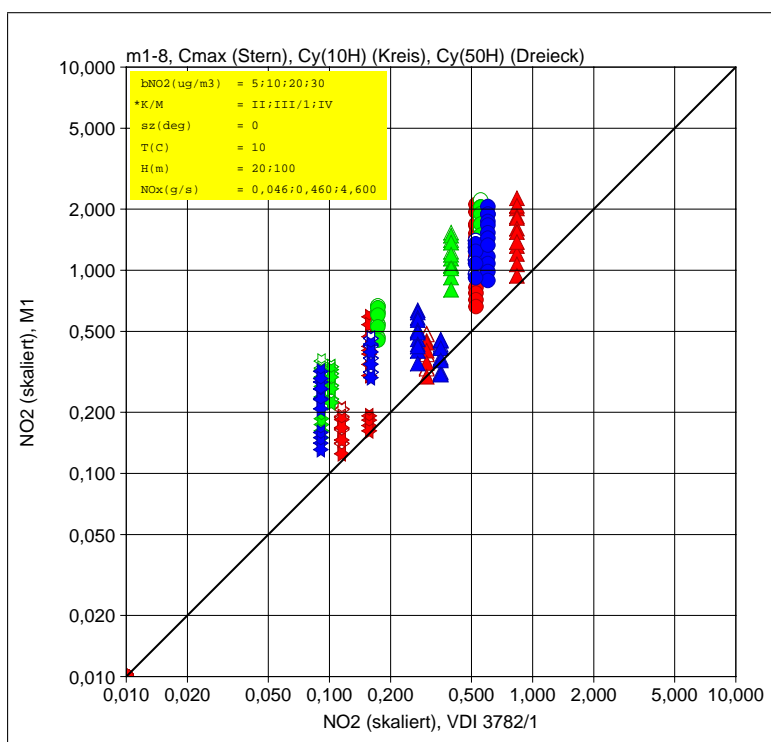


BILD 26: Vergleich zwischen den Ergebnissen von LASREA mit M1 und einer Rechnung mit den Umwandlungszeiten der Richtlinie VDI 3782 Blatt 1.

4.3.2. Beispielrechnungen

Die kategorisierten Umwandlungszeiten „Mittel“ (Tabelle 1) und „Hoch“ (Tabelle 2) wurden in Jahresrechnungen nach TA Luft mit der AKTerm `anno11.akterm` eingesetzt. Zusätzlich wurde jeweils eine Rechnung mit den Umwandlungszeiten nach Richtlinie VDI 3782 Blatt 1 durchgeführt.

Betrachtet wurde eine Quelle mit den Emissionsraten 2,70 g/s NO und 0,46 g/s NO₂, was einer NO_x-Emissionsrate von 4,6 g/s entspricht. Die Rauigkeitslänge betrug 0,5 m, die Quellhöhe wurde variiert und betrug 10 m, 50 m und 200 m.

Bilder 28 bis 30 zeigen die Jahresmittel der bodennahen NO₂-Konzentrationen. Die Ergebnisse lassen sich direkt auf andere Emissionsraten übertragen, da die Umwandlung

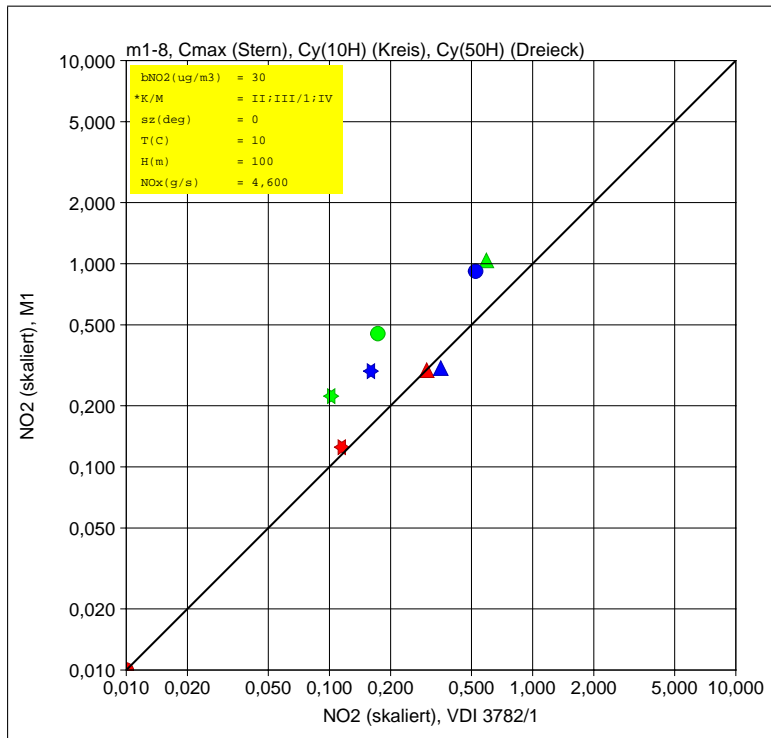


BILD 27: Vergleich zwischen den Ergebnissen von LASREA mit M1 und einer Rechnung mit den Umwandlungszeiten der Richtlinie VDI 3782 Blatt 1. Dargestellt sind nur Situationen, die bei den damaligen Flugzeug-Fahnenmessungen vermutlich besonders relevant waren.

(im Gegensatz zu M1 und M2) linear und somit die Konzentration exakt proportional zur Emission ist.⁶

Im Vergleich zu den Umwandlungszeiten nach Richtlinie VDI 3782 Blatt 1 führt der Datensatz „Mittel“ auf zwischen einem Faktor 2 und 5 höhere Werte, beim Datensatz „Hoch“ liegt der Faktor zwischen etwa 1,5 und 3.

⁶Multiplikation der Emissionsrate mit einem Faktor ergibt die ausgewiesene Konzentration multipliziert mit demselben Faktor.

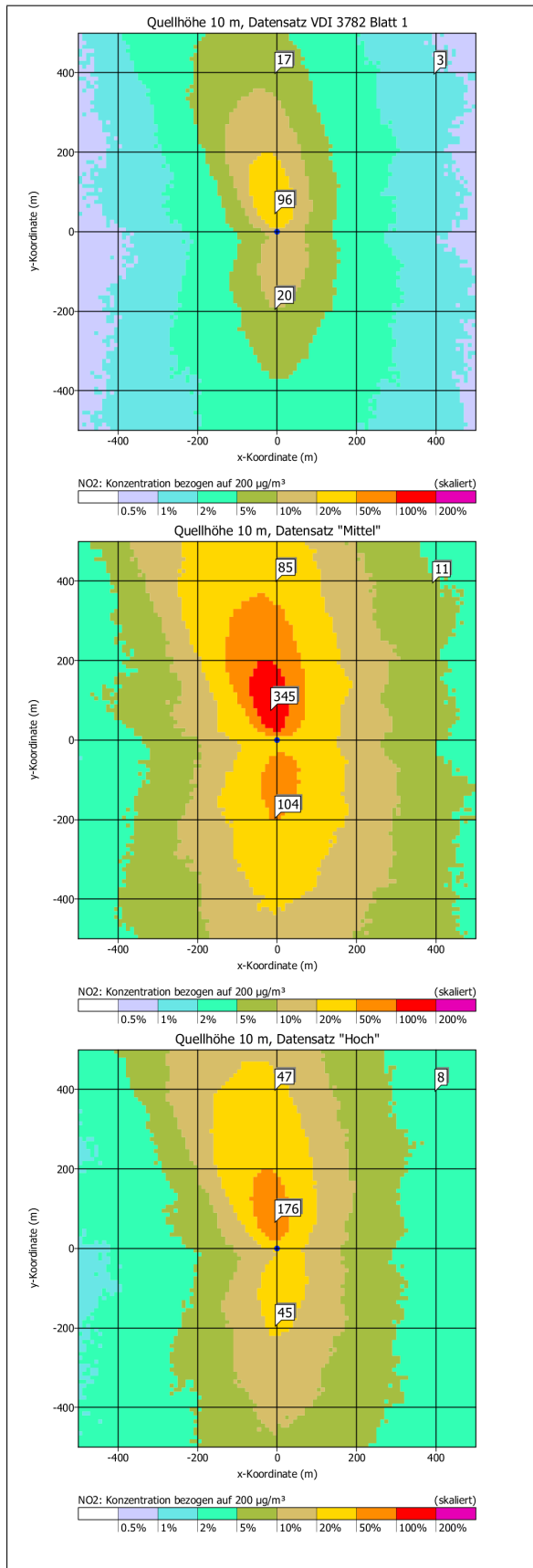


BIld 28: Vergleich des Jahresmittels für die Quellhöhe 10 m für verschiedene Sätze von Umwandlungszeiten. Oben: VDI 3782 Blatt 1. Mitte: „Mittel“. Unten: „Hoch“.

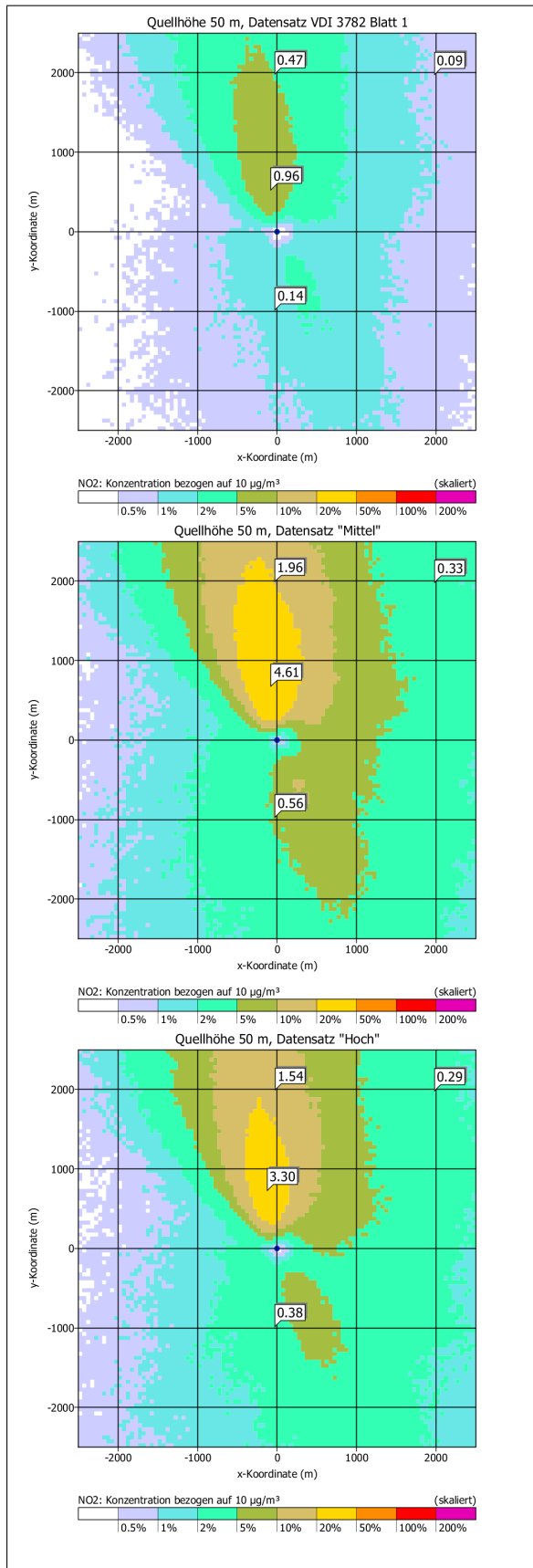


BIld 29: Vergleich des Jahresmittels für die Quellhöhe 50 m für verschiedene Sätze von Umwandlungszeiten. Oben: VDI 3782 Blatt 1. Mitte: „Mittel“. Unten: „Hoch“.

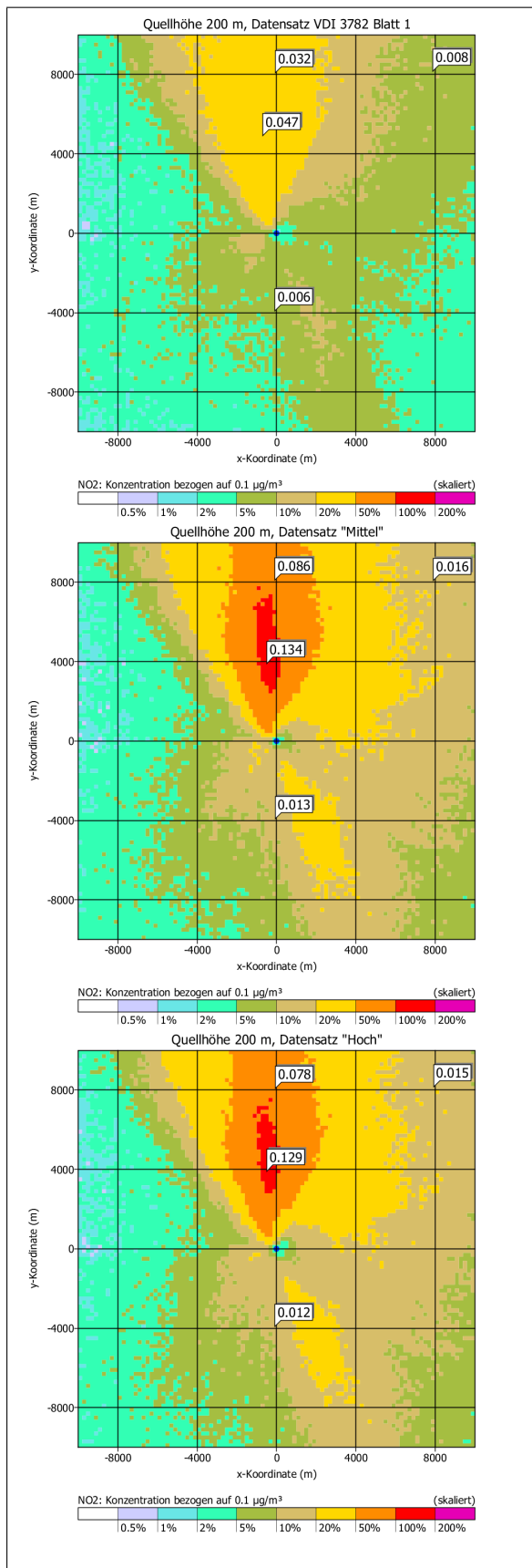


BILD 30: Vergleich des Jahresmittels für die Quellhöhe 200 m für verschiedene Sätze von Umwandlungszeiten. Oben: VDI 3782 Blatt 1. Mitte: „Mittel“. Unten: „Hoch“.

5. Validierungen

Neben den Vergleichen mit LASREA ist eine Validierung der hier entwickelten Umwandlungszeiten anhand konkreter Ausbreitungsrechnungen und anschließender Vergleiche mit NO₂-Messungen notwendig.

Solche Vergleiche sind oft schwierig, da sowohl in die Ausbreitungsrechnung als auch in die Messung neben der zu validierenden Größe weitere Einflussgrößen und Aspekte eine Rolle spielen. So werden die modellierten NO₂-Konzentrationen nicht nur von den eingesetzten Umwandlungszeiten, sondern auch vom eingesetzten Grenzschichtmodell und den angenommenen Emissionseigenschaften der Emittenten beeinflusst, insbesondere von den Eigenschaften der Abluftdynamik, der NO_x-Emission und dem Anfangsverhältnis von NO₂ zu NO_x. Die gemessenen NO₂-Konzentrationen wiederum können, neben Messunsicherheiten und Messfehlern, von meteorologischen Besonderheiten und Emittenten beeinflusst sein, die nicht in der Ausbreitungsrechnung berücksichtigt werden.

Im folgenden Abschnitt wird die Validierung der hier entwickelten kategorisierten Umwandlungszeiten anhand von Ausbreitungsrechnungen für ein ausgedehntes, komplexes Quellensystem und des Vergleichs mit Messungen vorgenommen. Weitere Validierungen mit möglichst genau bekannten Randbedingungen sind wünschenswert.

5.1. Los Angeles International Airport

Im Rahmen eines Projekts [11] standen Messungen der NO_x- und NO₂-Konzentration zur Verfügung, die im Sommer 2012 an Stationen in der Umgebung eines großen Verkehrsflughafens (Los Angeles International Airport, LAX) erhoben wurden. Hierzu wurden detaillierte Ausbreitungsrechnungen mit dem Programmsystem LASPORT [12, 13] durchgeführt, das als Ausbreitungsmodul ebenfalls LASAT verwendet.

Ein Flughafen ist keine genehmigungsbedürftige Anlage der TA Luft und die Emittenten haben auf den ersten Blick nur wenig mit Emittenten der TA Luft gemeinsam. Auf der anderen Seite sind die NO_x-Hauptemittenten die Triebwerke, für die sehr detaillierte Mengengerüste (Flugtagebuch einschließlich Triebwerkskennungen und Laufzeiten) sowie NO_x-Emissionsinventare (ICAO *Engine Emissions Databank* [14]) zur Verfügung stehen. Der Anteil von primär freigesetztem NO₂ in NO_x liegt bei höheren Laststufen in der Größenordnung von 10 %, ist also vergleichbar mit typischen Verbrennungsemissionen im Rahmen der TA Luft. Schließlich deckt das System aus Anflug- und Abflugpfaden, Rollbewegungen und Aufweitungen aufgrund der Abluftdynamik einen großen Bereich von Emissionsraten und effektiven Freisetzungshöhen ab.

Daher erscheint es gerechtfertigt, mindestens jedoch interessant, die Datensätze der ermittelten Umwandlungszeiten auf diesen Fall anzuwenden.

5.1.1. Messkampagne und Modellierung

Die Messungen fanden während 6 Wochen im Sommer 2012 statt [15]. Die Lagen der Messstationen sind in Bild 31 dargestellt. Neben Messungen auf dem Flughafengelände und in seiner unmittelbaren Umgebung fanden Messungen in größerer Entfernung statt. Grundsätzlich hatten auf die gemessenen Konzentrationen auch Emittenten außer dem Flughafen Einfluss, insbesondere der Kfz-Verkehr auf den Umgebungsstraßen sowie Industriequellen und Hausbrand. Gemessen wurden meist Stundenmittel, im Rahmen dieses Vergleichs werden Wochenmittel (Woche 1 bis 6) betrachtet.

Um die Messwerte mit den Ausbreitungsrechnungen vergleichen zu können, muss von den Messungen der Beitrag des Hintergrunds, d.h. der nicht in der Ausbreitungsrechnung berücksichtigten Emittenten, abgezogen werden. Hierzu wurde für jede Woche die Messstation mit dem niedrigsten NO_x-Wert bestimmt und dann 90 % der Werte dieser Messstation von den Werten aller Messstationen abgezogen.

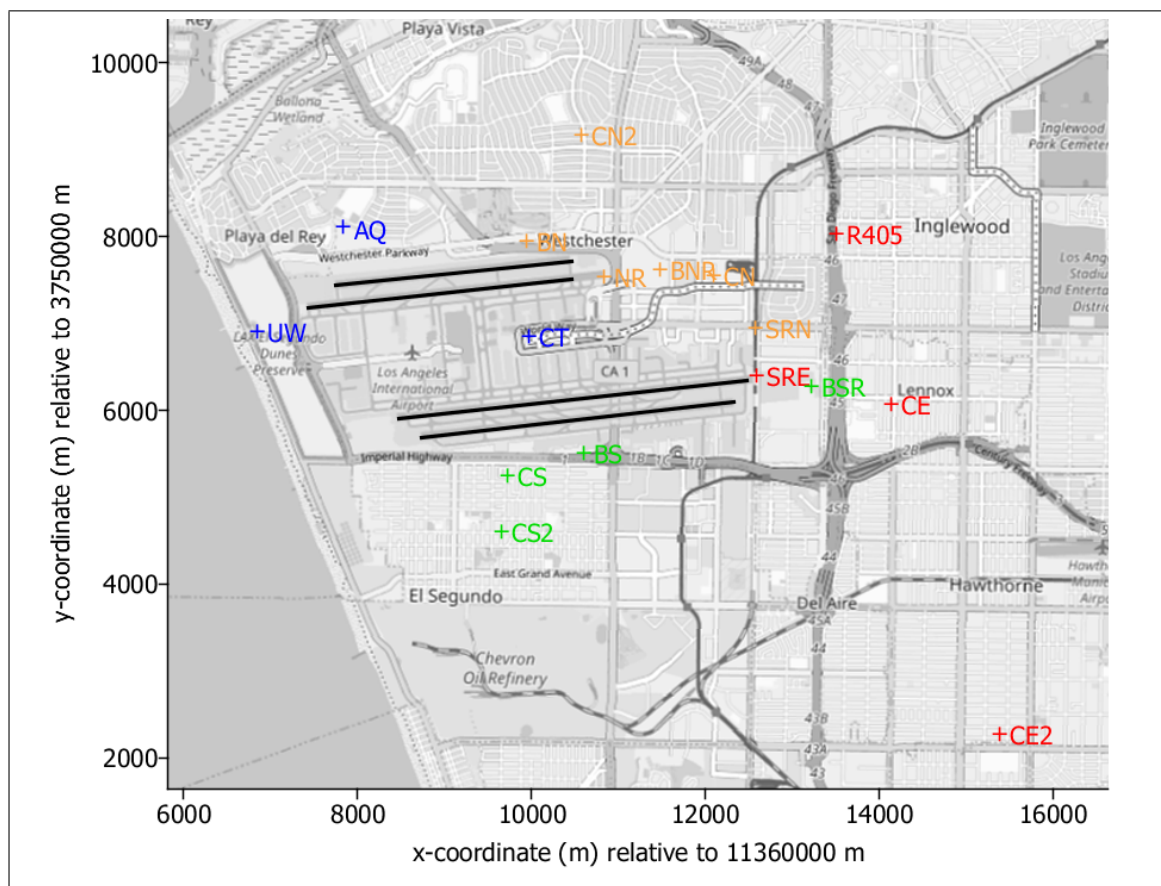


BILD 31: Positionen der Messstationen am Flughafen Los Angeles International Airport (LAX) in der Messkampagne 2012 (Hintergrundkarte *OpenStreetMap Contributors*).

Die Modellierung erfolgte mit dem Programmsystem LASPORT, das als Ausbreitungsmodul LASAT, hier in Kombination mit dem Grenzschichtmodell nach Richtlinie VDI

3783 Blatt 8, einsetzt. Explizit modelliert wurden die Emissionen aus Haupt- und Hilfstriebwerken und aus der Bodenabfertigung. Die NO_x-Gesamtemission über die 42 Tage bis Flughöhen von 600 m über Grund betrug 333 Mg, wovon rund 95 % auf die Haupttriebwerke und davon rund 50 % auf bodennahe Freisetzungen (Rollen, Startvorgang) entfielen. Als Hintergrund für die Auswahl der Umwandlungszeiten wurden 30 µg/m³ NO₂ angesetzt.

Für jedes Triebwerk und jeden Lastzustand wurde aus der vorgegebenen NO_x-Emissionsrate die Emissionrate von NO₂ festgelegt. Grundlage waren Ansätze aus dem Heathrow-Projekt [16] und Ergebnisse aus Triebwerksmessungen [17]. Die Ansätze sind 5 % für Start und Steigflug, 15 % für den Landeanflug und 40 % für Rollbewegungen. Für Hilfstriebwerke und Bodenabfertigung wurde ein Anteil von 15 % angenommen.

5.1.2. Ergebnisse

Bild 32 zeigt als Beispiel die modellierte und gemessene NO_x-Konzentrationsverteilung für die zweite Messwoche. Man erkennt eine ähnliche Verteilung im Bereich des Flughafens, weiter entfernt auch größere Unterschiede, beispielsweise an den Stationen R405 und CE2, die vermutlich deutlich von naheliegenden Verkehrsstraßen und der Wohnbebauung beeinflusst wurden.

In Bild 33 sind die modellierten und gemessenen NO_x-Wochenmittel für alle Messwochen in einem Streudiagramm aufgetragen. Die großen Symbole bilden das Mittel über die 6 Wochen ab. Mit eingetragen ist der Korrelationskoeffizient r , der Fit-Faktor b und die Streuung σ der Werte. Zur Definition dieser Parameter siehe Anhang F. Bild 34 zeigt das Streudiagramm für die Messstationen, bei denen davon ausgegangen werden kann, dass sie hauptsächlich von Emissionen aus dem Flugverkehr beeinflusst sind (Stationen NR, BNR, CN, SRN, BS, CT, SRE, BSR).

Bild 35 zeigt die NO₂-Konzentrationsverteilung für die zweite Messwoche, wenn in der Modellierung die Umwandlungszeiten nach Richtlinie VDI 3782 Blatt 1 verwendet werden (Kennung run-2). Man erkennt eine systematische Unterschätzung im Vergleich zu den Messwerten. Dies wird noch deutlicher im Streudiagramm über alle Messwochen, siehe Bild 36.

Wenn bereits die modellierte NO_x-Konzentration von der Messung abweicht, dann ist es für eine Beurteilung der modellierten NO₂-Konzentration sinnvoller, das modellierte Verhältnis von NO₂ zu NO_x mit dem der Messung (hier ohne Abzug des Hintergrunds) zu vergleichen. Das Ergebnis ist in Bild 37 dargestellt. Das Mittel über 6 Wochen (große Symbole) ist das Verhältnis der über die 6 Wochen gemittelten Konzentrationen von NO₂ und NO_x. Man erkennt auch hier für fast alle dargestellten Messstationen und Wochen eine deutliche Unterschätzung des gemessenen Verhältnisses durch die Modellierung.

Bilder 38 und 39 zeigen die Streudiagramme für Rechnungen, in denen die hier entwickelten Umwandlungszeiten, Datensatz „Mittel“ (Kennung run-3) bzw. Datensatz „Hoch“

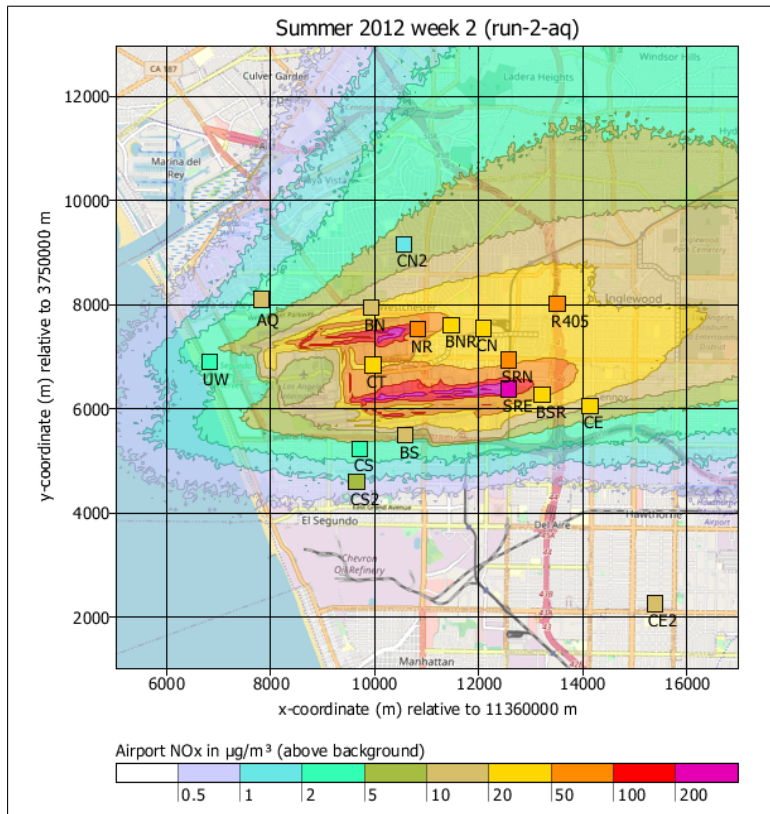


BILD 32: Berechnetes (Hintergrund) und gemessenes (Quadrate) Wochenmittel der bodennahen NO_x-Konzentration für die zweite Messwoche. In den Rechnungen wurden Emissionen aus Triebwerken und der Bodenabfertigung berücksichtigt. Von den Messwerten wurde der geschätzte Hintergrund abgezogen (Hintergrundkarte *OpenStreetMap Contributors*).

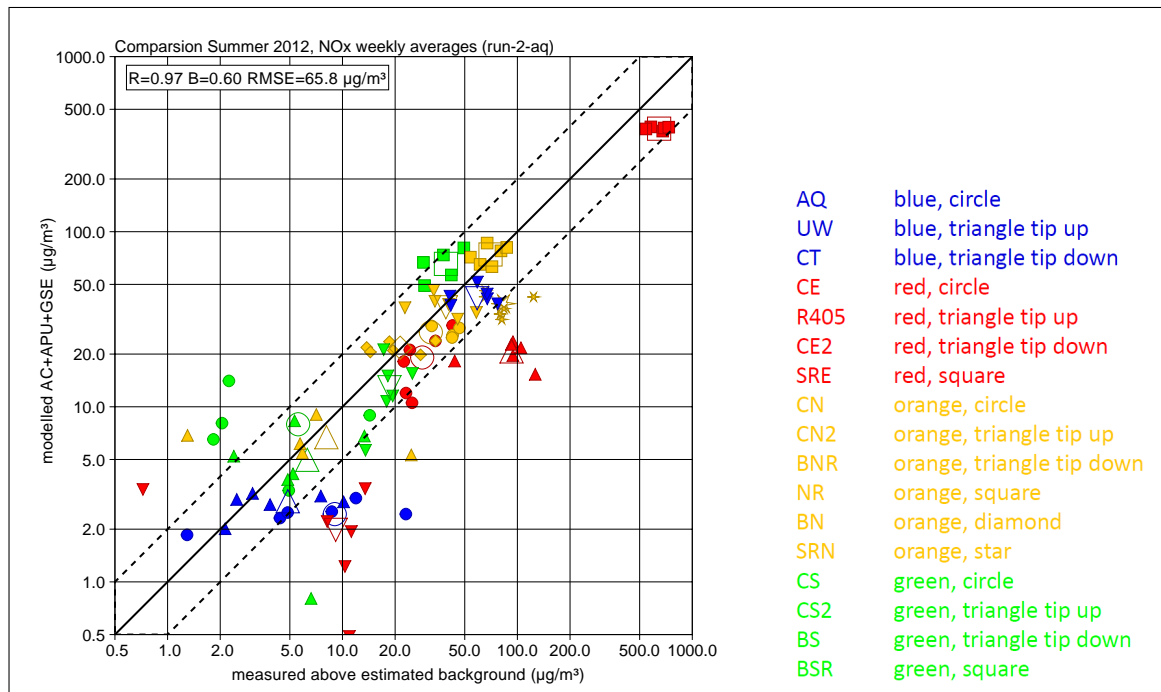


BILD 33: Streudiagramm mit den modellierten und gemessenen NO_x-Wochenmitteln für alle Messstationen und Messwochen. Die großen Symbole zeigen jeweils den Mittelwert über alle 6 Wochen. Werte innerhalb der beiden gestrichelten Linien unterscheiden sich um weniger als ein Faktor 2.

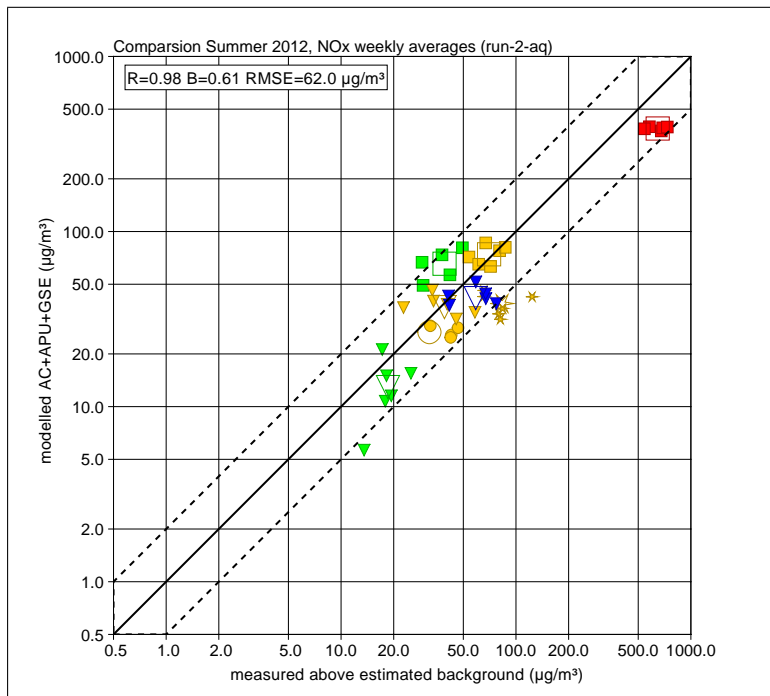


BILD 34: Streudiagramm mit den modellierten und gemessenen NO_x-Wochenmitteln für alle Messwochen und die Messstationen, die hauptsächlich vom Flugverkehr beeinflusst sind (NR, BNR, CN, SRN, BS, CT, SRE, BSR).

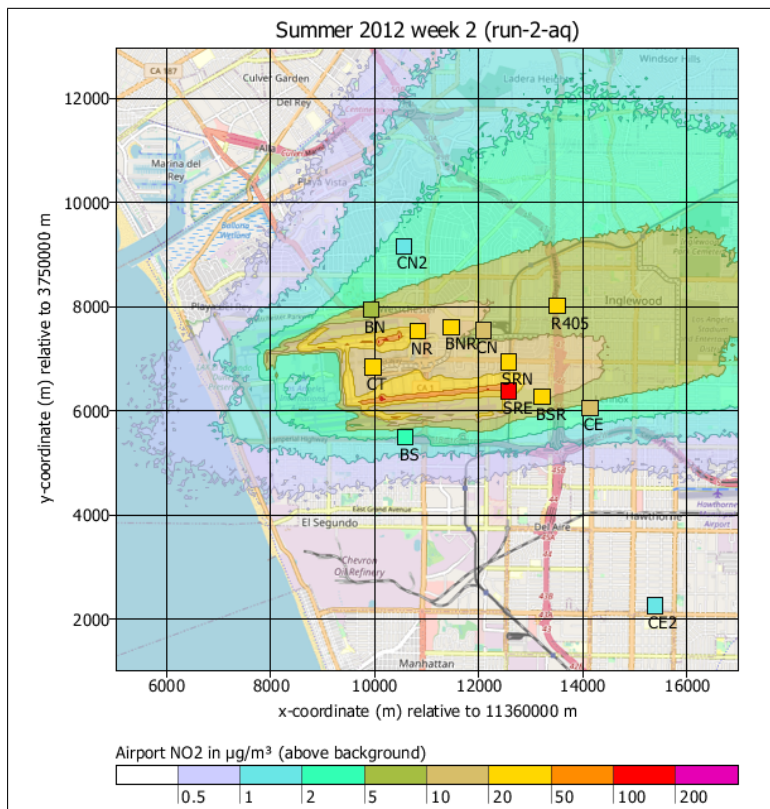


BILD 35: Berechnetes (Hintergrund) und gemessenes (Quadrate) Wochenmittel der bodennahen NO₂-Konzentration für die zweite Messwoche. In der Modellierung wurden die Umwandlungszeiten nach Richtlinie VDI 3782 Blatt 1 verwendet (Hintergrundkarte *OpenStreetMap Contributors*).

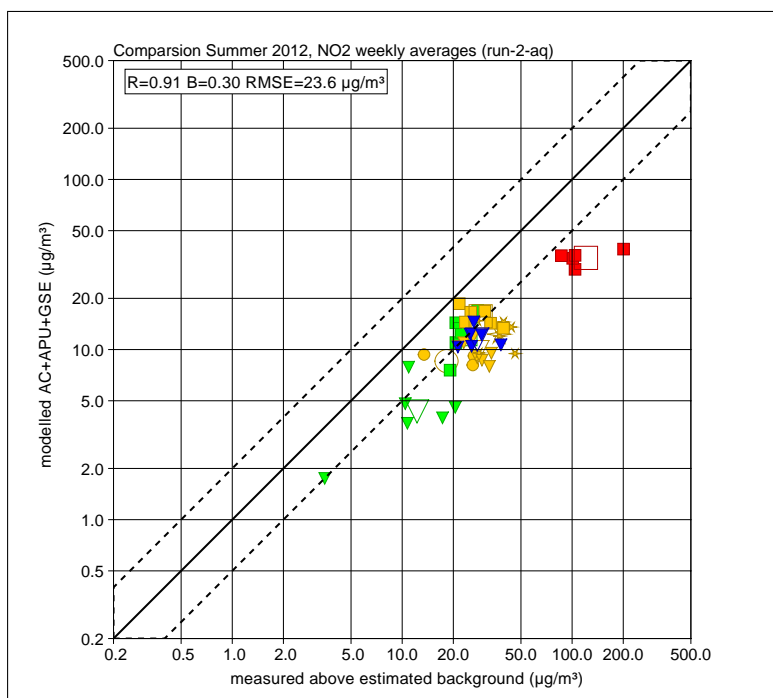


BILD 36: Streudiagramm mit den modellierten und gemessenen NO₂-Wochenmitteln für alle Messwochen und die ausgewählten Messstationen. In der Modellierung wurden die Umwandlungszeiten nach Richtlinie VDI 3782 Blatt 1 verwendet.

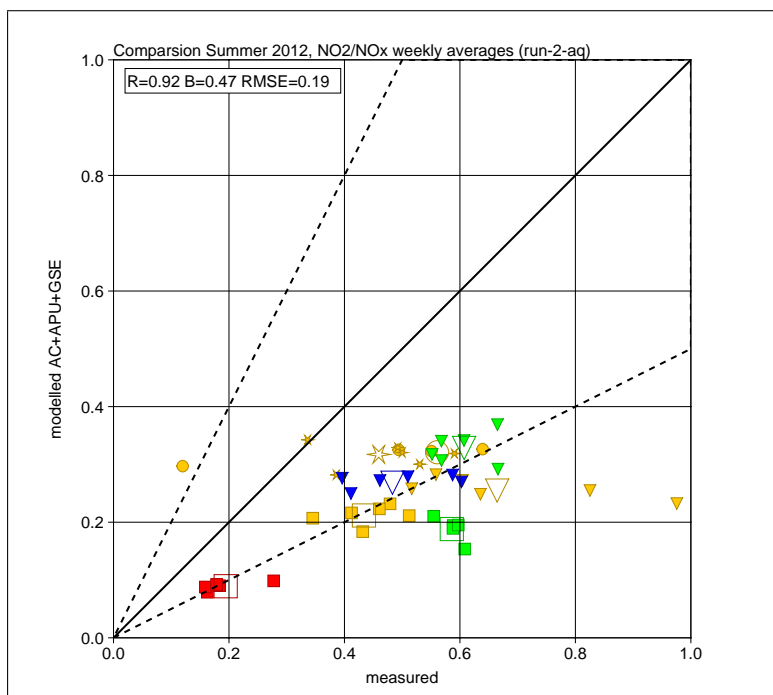


BILD 37: Streudiagramm mit dem Konzentrationsverhältnis von NO₂ zu NO_x. In der Modellierung wurden die Umwandlungszeiten nach Richtlinie VDI 3782 Blatt 1 verwendet.

(Kennung run-4), eingesetzt wurden.

Bild 40 zeigt das Ergebnis für den Datensatz „Hoch“, wenn für die stabilen Schichtungen ersatzweise die Umwandlungszeiten der indifferenten Schichtung verwendet werden (siehe Anmerkung am Ende von Abschnitt 4.1, die Triebwerksabluft erzeugt eine starke Turbulenz und damit Anfangsverdünnung). Für den modifizierte Datensatz „Hoch“ zeigt Bild 41 auch das Streudiagramm der NO₂-Konzentrationen und Bild 42 die Konzentrationsverteilung von NO₂ für die zweite Woche.

Die Übereinstimmung mit den Messungen fällt für alle neuen Datensätze deutlich besser aus als bei Verwendung der Umwandlungszeiten aus Richtlinie VDI 3782 Blatt 1. Der Datensatz „Mittel“ liefert eine leichte systematische Überschätzung, der modifizierte Datensatz „Hoch“ insgesamt die beste Übereinstimmung. Mit ihm wird das gemessene Verhältnis der 6-Wochen-Mittel von NO₂ und NO_x (große Symbole in Bild 40) an den ausgewählten 8 Messstationen mit einer Abweichung von maximal 50 % (Stern, Station SRN) richtig wiedergegeben. Die berechneten NO₂-Konzentrationen weichen für praktisch alle Wochen und ausgewählten Messstationen um weniger als einen Faktor 2 von den gemessenen ab (Bild 41).

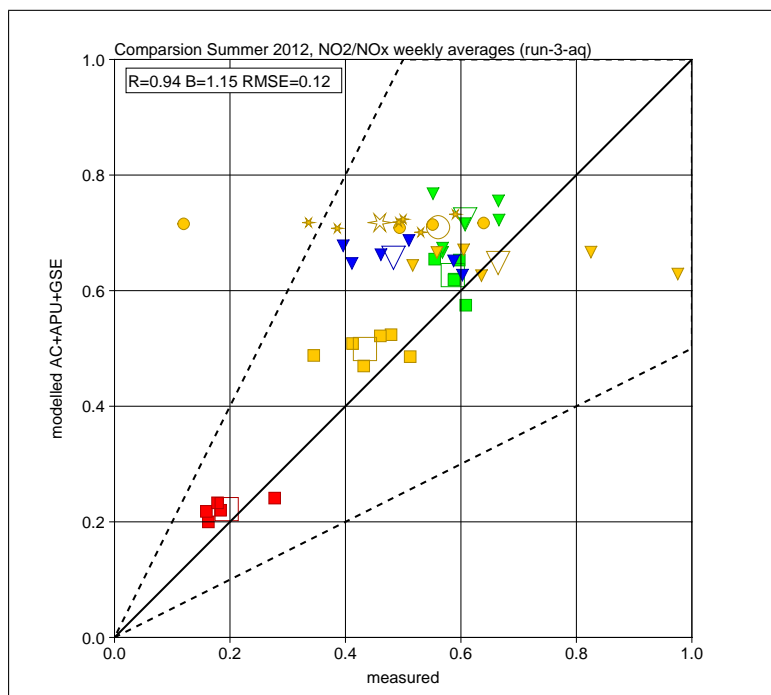


BILD 38: Streudiagramm mit dem Konzentrationsverhältnis von NO₂ zu NO_x. In der Modellierung wurde der Datensatz „Mittel“ verwendet.

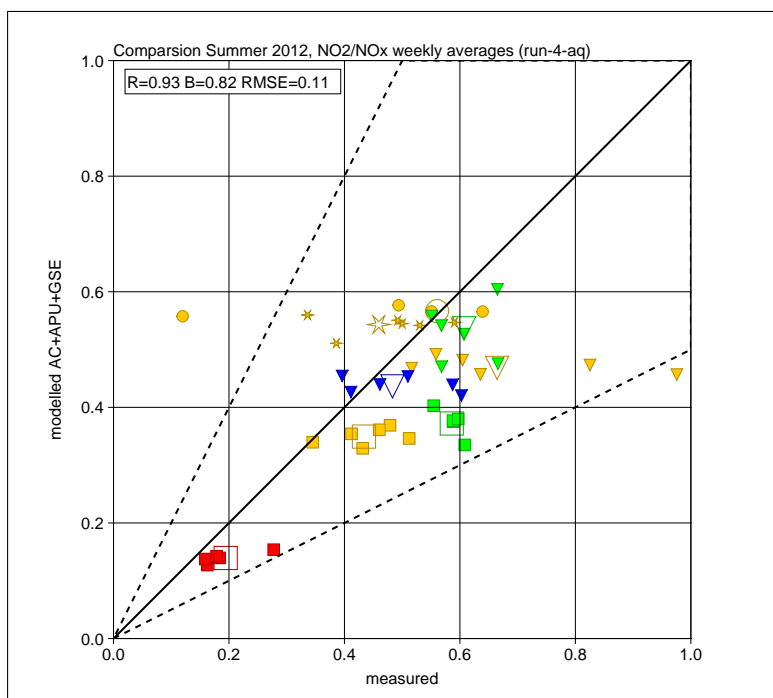


BILD 39: Streudiagramm mit dem Konzentrationsverhältnis von NO₂ zu NO_x. In der Modellierung wurde der Datensatz „Hoch“ verwendet.

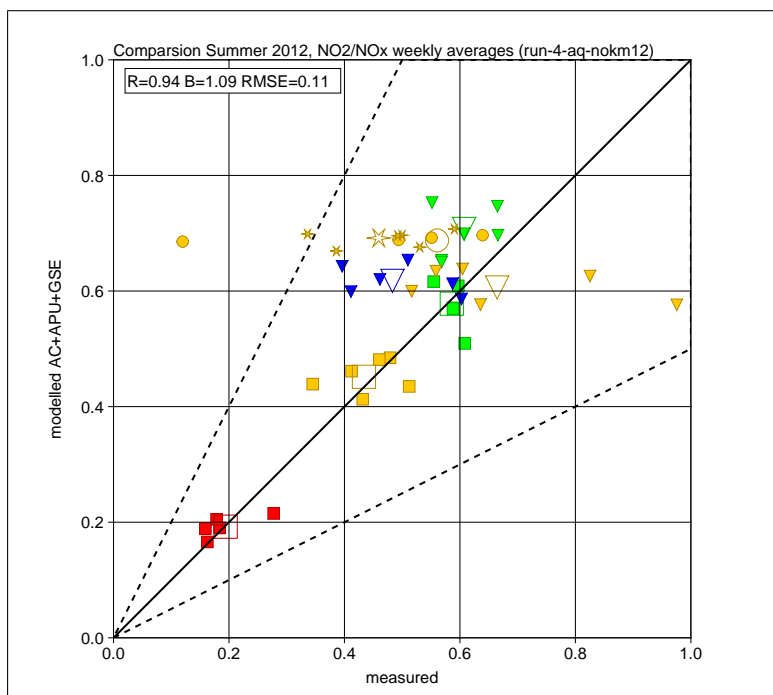


BILD 40: Streudiagramm mit dem Konzentrationsverhältnis von NO₂ zu NO_x. In der Modellierung wurde der modifizierte Datensatz „Hoch“ verwendet (Ersatz der Umwandlungszeiten für stabile Schichtung durch die für indifferente Schichtung).

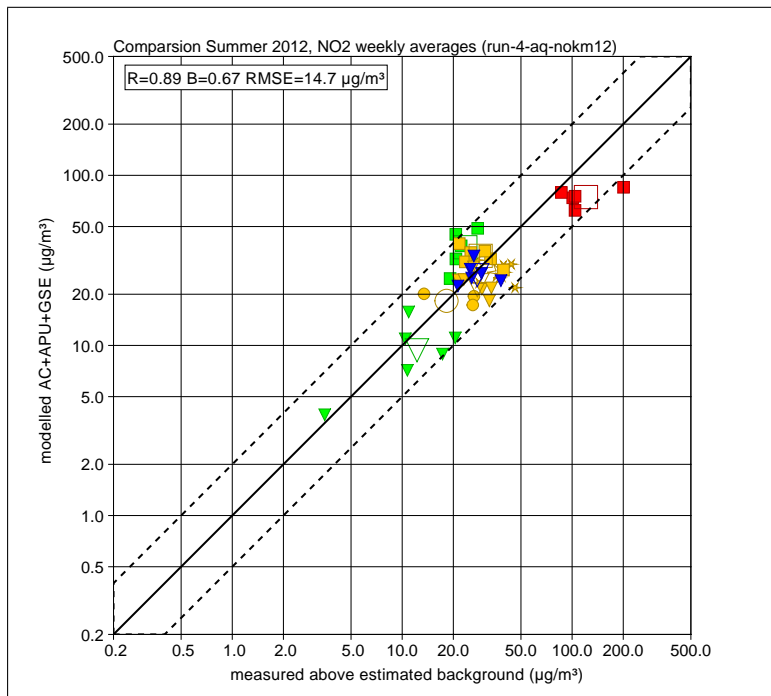


BILD 41: Streudiagramm mit den modellierten und gemessenen NO₂-Wochenmitteln für alle Messwochen und die ausgewählten Messstationen. In der Modellierung wurde der modifizierte Datensatz „Hoch“ verwendet.

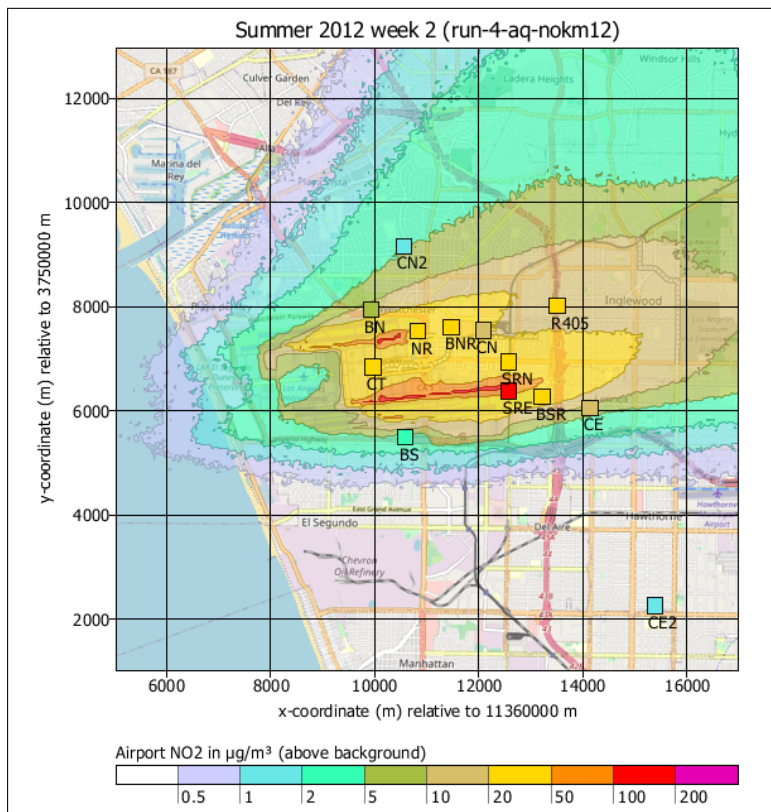


BILD 42: Berechnetes (Hintergrund) und gemessenes (Quadrate) Wochenmittel der bodennahen NO₂-Konzentration für die zweite Messwoche. In der Modellierung wurde der modifizierte Datensatz „Hoch“ verwendet (Hintergrundkarte *OpenStreetMap Contributors*).

6. Umwandlung nach HNO₃

Mit LASREA und dem erweiterten Reaktionsmechanismus M2 wurde die Umwandlung von NO_x nach HNO₃ näher untersucht und hiermit die theoretischen Abschätzungen in Abschnitt 2.3.4 ergänzt.

6.1. LASREA im Box-Modus

Als erste Anwendung von LASREA mit M2 wurden Partikel in einem Gitter mit einer einzigen Zelle und periodischen Randbedingungen (Partikel treten in die gegenüberliegende Wand wieder ein) freigesetzt. Dies entspricht dem Aufbau des numerischen Reaktors, und die zeitlich gemittelten Konzentration von LASREA können direkt mit denen des Reaktors (siehe Abschnitt 2.3.4) verglichen werden. Diese Verifikationsrechnungen (hier nicht aufgelistet) zeigten, dass LASREA die Ergebnisse des Reaktors, etwa die aufeinanderfolgenden Halbstundenmittel, sehr genau reproduziert.

6.2. Handhabung des Hintergrunds in Fahnenrechnungen

Eine Anwendung des Mechanismus M2 in LASREA ist für eine dreidimensionale Fahnenrechnung nicht ohne weitere möglich. Für die Interpretation der Ergebnisse von LASREA ist es wichtig, dass der konstant vorgegebene Hintergrund im chemischen Gleichgewicht ist, denn sonst werden Änderungen des Hintergrunds der Konzentration der Fahne zugeschlagen. Während für den Mechanismus M1 ein Gleichgewicht der beteiligten Reaktanten NO, NO₂ und O₃ definiert ist, hat der Mechanismus M2 Verlustpfade, die die Einstellung eines chemischen Gleichgewichts verhindern.

Als anschauliches Beispiel wird die Ausbreitung einer Fahne ohne NO und NO₂ betrachtet in einem Hintergrund, der nicht im chemischen Gleichgewicht ist und bei einer Entwicklung nach M2 eine Zunahme von NO₂ zur Folge hat: Die Reaktionen finden nun in den Gitterzellen statt, in die sich Simulationspartikel bewegen. Die Gesamtkonzentration in einer Zelle wird aus der Summe der Masse des vorgegebenen Hintergrunds und der von den Partikeln in die Zelle getragenen Masse bestimmt. Auf die so bestimmten Konzentrationen wird dann der Reaktionsmechanismus für ein vorgegebenes Chemie-Zeitintervall angewendet. Danach wird jeweils die Konzentration des vorgegebenen Hintergrunds wieder abgezogen und die verbleibende (unter Umständen negative) Masse neu auf die Partikel verteilt und anschließend die Ausbreitungsrechnung für das Zeitintervall fortgesetzt. Im betrachteten Beispiel wird so der Fahne eine NO₂-Konzentration zugewiesen, obwohl die Quelle überhaupt kein NO oder NO₂ freigesetzt hat.

Als Behelfslösung wurde daher in den Ausbreitungsrechnungen so vorgegangen, dass in LASREA während eines Chemie-Zeitintervalls zusätzlich die zeitliche Entwicklung

des Hintergrunds verfolgt wird und vor der Verteilung der Massen auf die Partikel der berechnete dynamische Hintergrund anstelle des konstanten Hintergrunds abgezogen wird. Beim folgenden Einlesen der Partikelmassen wird wieder der konstante Hintergrund abgezogen (LASREA-Option `--dynback`).

In diesem Ansatz wird also angenommen, dass der Hintergrund in einem Gleichgewicht ist, bedingt durch Vorgänge, die außerhalb des Reaktionsmechanismus M2 und der hier betrachteten Emissionen liegen. Dies sind insbesondere weitere Quellen und Senken im regionalen Umfeld. Auf dem Niveau dieser Hintergrundkonzentrationen finden dann die mit M2 beschriebenen Umwandlungen statt.

Falls der Hintergrund im Gleichgewicht bezüglich des verwendeten Chemie-Mechanismus ist (wie im Fall der M1-Rechnungen), hat diese Erweiterung keinen Einfluss.

6.3. Technische Aspekte

In Sensitivitätstests wurde festgestellt, dass bei einer Anwendung des Mechanismus M2 in Fahnenrechnungen mit LASREA relativ hohe Partikelzahlen erforderlich sind, um die Konzentrationen von erst während des Transports gebildeten Stoffen in Kombination mit der dynamischen Behandlung des Hintergrunds hinreichend stabil abzubilden.

Im konkreten Fall hingen die Konzentrationen von NO und NO₂ nur wenig von der Anzahl der Partikel ab, während für HNO₃, das weder emittiert noch als Hintergrund vorgegeben wurde, die Konzentration bei zu geringer Partikelzahl niedriger ausfiel und erst bei hoher Partikelzahl einen stabilen Wert annahm.

Die Rechnungen mit M2 dauern aufgrund des komplexeren Gleichungssystems, das im Chemiemodul von LASREA zu lösen ist, etwas länger als mit M1. Die erhöhte Partikelzahl führt auf erheblich längere Rechenzeiten.

6.4. Testrechnungen

Bild 43 zeigt eine mit M1 und eine mit M2 berechnete Fahne in einem Bereich, in dem man aus den vorangegangenen Überlegungen keinen Einfluss der zusätzlichen Mechanismen von M2 erwartet (Quellhöhe 20 m, NO_x-Emission 0,01 mol/s bzw. 0,46 g/s, Anfangsverhältnis $f = 0,1$, Hintergrund im Gleichgewicht nach M1 mit einer NO₂-Konzentration von 10 µg/m³ und einer O₃-Konzentration von 50 µg/m³, indifferente Schichtung, Zenitwinkel 0 Grad ohne Bewölkung). Tatsächlich unterscheiden sich die Fahnen im betrachteten Entfernungsbereich bis etwa 1 km (50-fache Bauhöhe) nicht signifikant (statistische Unsicherheit der Konzentrationen im Bereich von ein paar bis ein paar 10 Prozent).

Bild 44 zeigt eine mit M2 und dynamischem Hintergrund berechnete Fahne für Entfer-

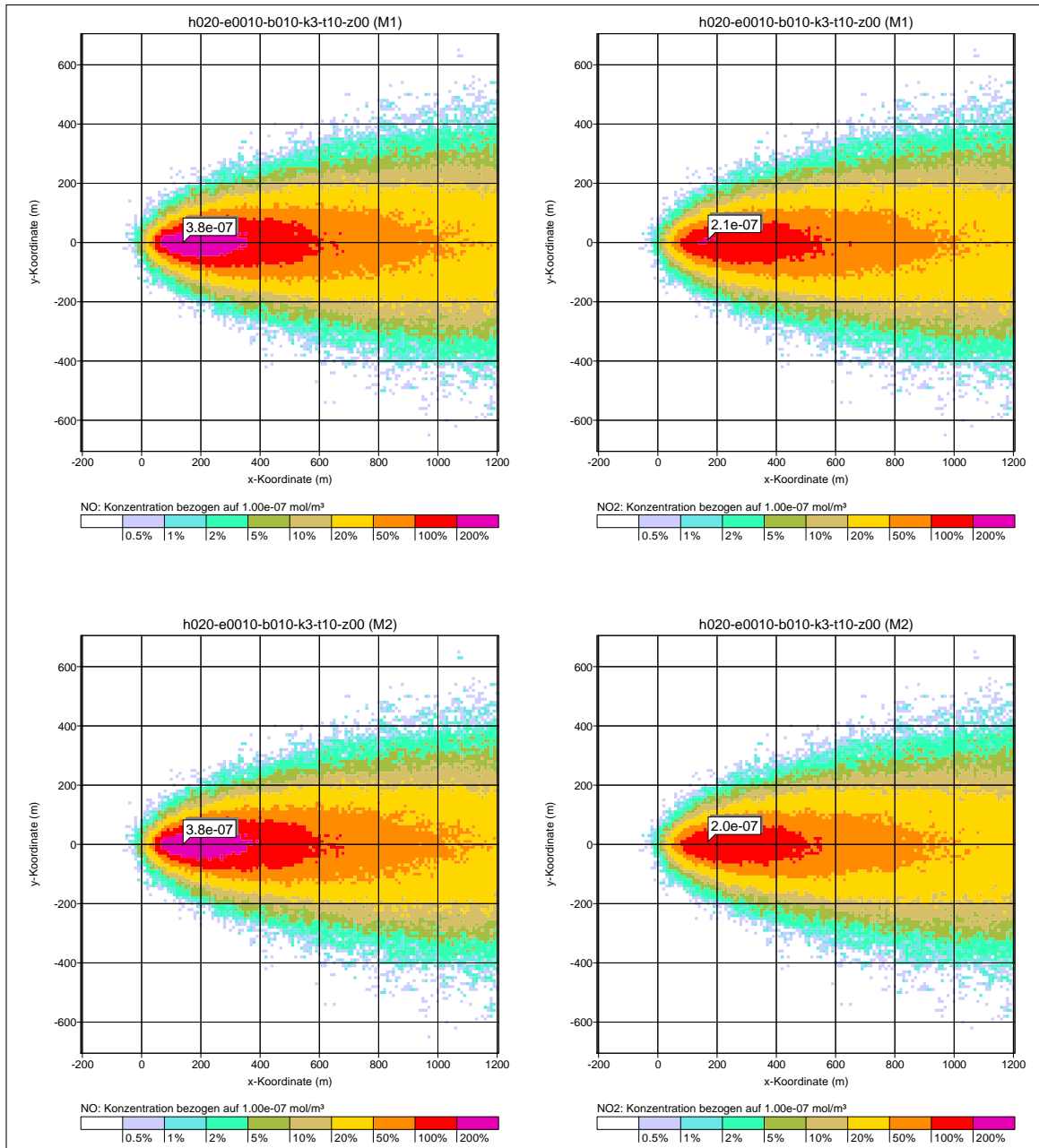


BILD 43: Bodennahe Konzentrationen von NO und NO₂ für eine quasi-stationäre Fahne aus einer 20 m hohen Quelle, berechnet mit LASREA. Oben: Unter Verwendung des Mechanismus M1. Unten: Unter Verwendung des Mechanismus M2.



nungen von mehreren 10 km von der Quelle (Quellhöhe 20 m, NO_x-Emission 0,1 mol/s bzw. 4,6 g/s, Anfangsverhältnis $f = 0,1$, Hintergrund im Gleichgewicht nach M1 mit NO₂-Konzentration 5 µg/m³, O₃-Konzentration 55 µg/m³ und NO-Konzentration 4 µg/m³, Zenitwinkel 0 Grad ohne Bewölkung, indifferente Schichtung, ohne Windrichtungsänderung mit der Höhe). Dargestellt sind die Konzentrationen von NO, NO₂, HNO₃ und des zusätzlich mitgeführten, chemisch passiven Teststoffs NO_x, der mit 0,1 mol/s freigesetzt wurde. In 40 km Entfernung ist die Summe aus NO und NO₂ kleiner als die Konzentration des Teststoffs NO_x, die Differenz entspricht in etwa der gebildeten HNO₃-Konzentration.

Analog zu Gleichung (39) lässt sich aus der reduzierten Summe NO plus NO₂ und dem Wert des Teststoffs NO_x in der Entfernung 40 km (Transportzeit etwa 2 h) die Zeitkonstante $\tau_{2.2}$ zu rund 40 Stunden bestimmen. In diese Rechnung geht nur der Zusatzbeitrag der Fahne ein, da der Hintergrund konstruktionsgemäß konstant ist. Diese Zeitkonstante ist größer als der theoretische Wert nach Richtlinie VDI 3783 Blatt 19 bzw. Bild 12 (rund 10 h, NO_x-Konzentration im wesentlichen gleich dem Hintergrund, also 0,2 µmol/m³, O₃-Konzentration rund 1 µmol/m³). Eine mögliche Erklärung für den Unterschied ist die bewusst konservativ abgeschätzte theoretische Zeitkonstante.

Die Rechendauer für dieses Beispiel betrug rund 8 Stunden (hohe Partikelrate, langer Transportweg, mehrere Stunden Simulationszeit bis zur Einstellung eines quasi-stationären Zustands in großer Entfernung). Durch eine programmtechnische Umstellung des Chemieteils in LASREA auf Nebenläufigkeit könnte diese Rechendauer vermutlich halbiert werden.

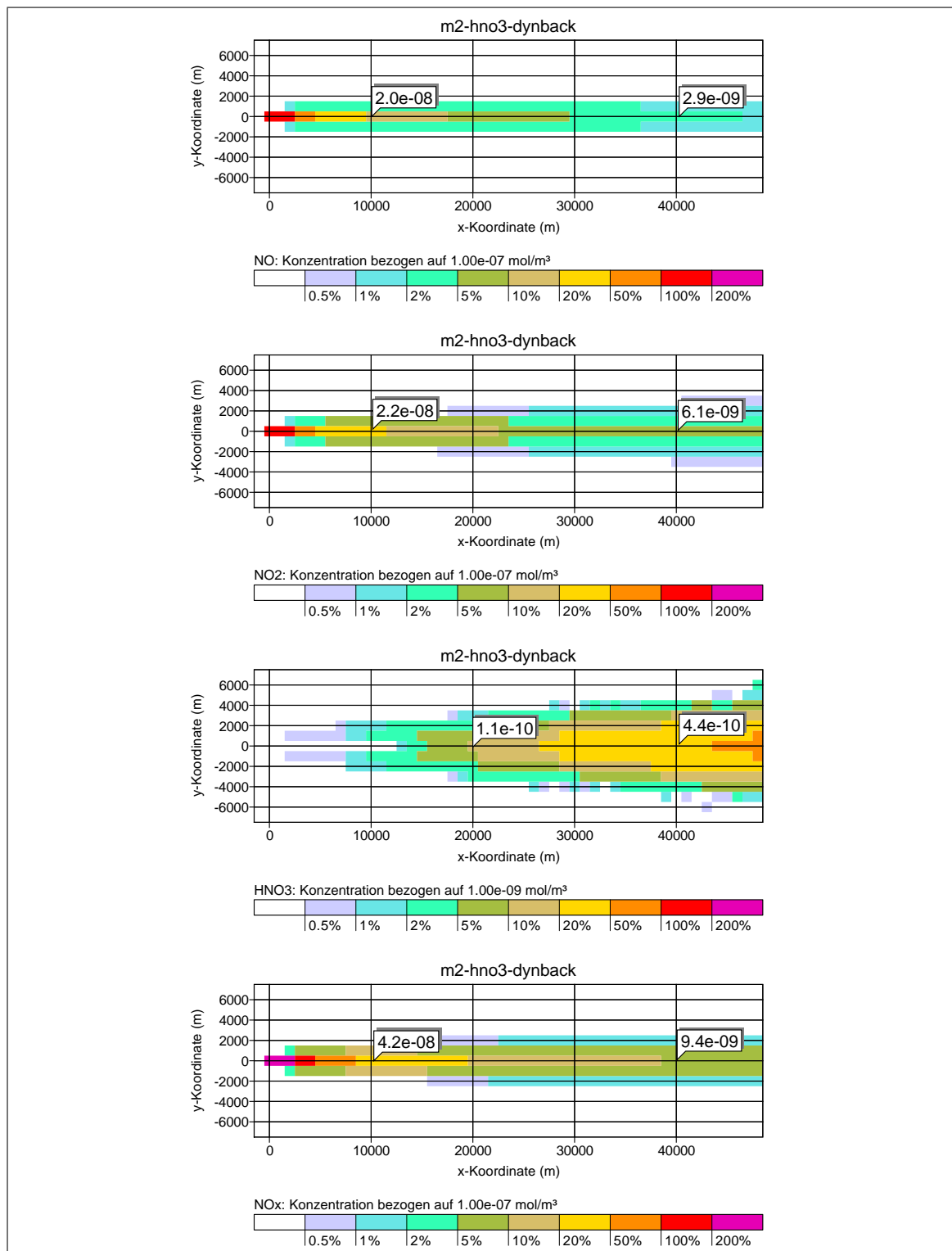


BILD 44: Bodennahe Konzentrationen von NO, NO₂, HNO₃ und des mitgeführten, chemisch inerten Teststoffs NO_x für eine quasi-stationäre Fahne aus einer 20 m hohen Quelle, berechnet mit LASREA unter Verwendung von M2.

7. Schlussfolgerungen

Die Reaktionsmechanismen M1 und M2 wurden erfolgreich im Programmsystem LASREA eingesetzt. Die theoretischen Abschätzungen, unterstützt von expliziten Rechnungen im Box-Reaktor und mit LASREA, zeigen, dass für die Fragestellungen der TA Luft der Mechanismus M1 der Richtlinie VDI 3783 Blatt 19 ausreichend ist und demgegenüber zusätzliche Reaktionspfade in M2 vernachlässigt werden können. Insbesondere der Austrag von NO_x als HNO₃ wird für die hier betrachteten Verhältnisse erst in mehreren 10 km Entfernung relevant.

Es wurde gezeigt, dass mit dem Ansatz und der Kalibrierung von zwei effektiven Umwandlungszeiten, T_a für die Umwandlung von NO nach NO₂ und T_b für die Umwandlung von NO₂ nach NO (Abschnitt 3.2.1), die mit LASREA und dem Reaktionsmechanismus M1 bestimmten bodennahen NO₂-Verteilungen für quasi-stationäre Einfahrten gut reproduziert werden können (Abschnitt 3.3.1, Bild 18).

Die Kategorisierung der Umwandlungszeiten sollte für den praktischen Einsatz im Rahmen der TA Luft keinen expliziten Bezug auf die Quellhöhe oder die Emissionsrate nehmen, da sonst für jede Quelle eigene Stoffe und Umwandlungszeiten definiert werden müssten (Abschnitt 4.1). Es wurden zwei Datensätze erstellt: Einmal durch Mittelung der Umwandlungsraten über alle betrachteten Quellhöhen und Emissionsraten (Datensatz „Mittel“, Tabelle 1) und einmal durch Auswahl der Situation (aus den hier betrachteten) mit den tendenziell kleinsten Umwandlungsraten bzw. größten Umwandlungszeiten (Datensatz „Hoch“, Tabelle 2). Die vollständigen Datensätze sind im Anhang G aufgelistet.

Im Vergleich zu den Umwandlungszeiten nach Richtlinie VDI 3782 Blatt 1 sind die hier ermittelten Umwandlungszeiten in der Regel deutlich kleiner (Abschnitt 4.3.1). Der Grund liegt vermutlich vor allem darin, dass die Situationen, die den empirischen Werten der Richtlinie zugrunde lagen, von denen abweichen, die heute typischerweise in der TA Luft betrachtet werden (geringere Hintergrundbelastung, häufig geringere Emissionsraten). Die ermittelten Umwandlungszeiten sind andererseits meist deutlich größer als die charakteristische Zeit des Mechanismus M1, da die Durchmischung der Fahne mit Umgebungsluft der limitierende Faktor für die effektive Oxidation von NO nach NO₂ ist.

Die ermittelten Umwandlungszeiten hängen von der Kategorie der Hintergrundbelastung, der Stabilitätsklasse und der Tageshälfte Tag/Nacht ab und können als Zeitreihen für eine Ausbreitungsrechnung vorgegeben werden (Abschnitt 4.2).

In Vergleichsrechnungen (Abschnitt 4.3.2) lieferte der Datensatz „Mittel“ NO₂-Jahresmittel, die um einen Faktor 2 bis 5 höher sind als die, die sich mit den Zeiten der Richtlinie VDI 3782 Blatt 1 ergeben. Für den Datensatz „Hoch“ liegt der Faktor zwischen 1,5 und 3.

Validierungsrechnungen (Abschnitt 5.1) anhand von gemessenen NO_x- und NO₂-Konzentrationen (Wochenmittel) in der Umgebung eines großflächigen, komplexen NO_x-Emittenten (Flughafen Los Angeles International) zeigen, dass mit den Werten der Richtlinie VDI



3782 Blatt 1 die NO₂-Konzentrationen meist unterschätzt werden, während die Datensätze „Mittel“ und „Hoch“ eine deutlich bessere Übereinstimmung liefern.

Aus allgemeinerer Sicht wurde ein Modellsystem (LASREA mit M1 und optional M2, automatisierte Bestimmung der Werte T_a und T_b anhand von Fahnenvergleichen) geschaffen, das auch in Zukunft genutzt werden kann, um Tests und Vergleiche durchzuführen, etwa für spezielle Emittenten und Reaktionspfade oder im Rahmen weiterer Validierungen.

Förderung und Danksagung

Die Arbeiten wurden durch das Forschungsprojekt ChemTAL, *Chemische Umwandlungen in der anlagenbezogenen Ausbreitungsrechnung nach TA Luft* (FKZ 3719 51 203 0, Laufzeit Juni 2020 bis September 2023) des Umweltbundesamts gefördert.

Der Autor bedankt sich bei Lutz Janicke, Ingo Düring, Kathrin Gatzsche, Helmut Lorentz, Andreas Tilgner, Alfred Trukenmüller, Ralf Wolke und Ernst-Peter Röth für viele hilfreiche Diskussionen und Anmerkungen.



Literatur

- [1] VDI 3783 Blatt 19. *Umweltmeteorologie; Reaktionsmechanismus zur Bestimmung der Stickstoffdioxid-Konzentration*. Beuth, Berlin, April 2017.
- [2] TA Luft 2021. *Neufassung der Ersten Allgemeinen Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TA Luft)*, 14.09.2021. GMBL. Nr. 48–54, 1050–1192, 2021.
- [3] VDI 3783 Blatt 18. *Umweltmeteorologie; Fotolysefrequenzen für Berechnungen von Schadstoffkonzentrationen in der Troposphäre*. Beuth, Berlin, April 2017.
- [4] VDI 3945 Blatt 3. *Umweltmeteorologie; Atmosphärische Ausbreitungsmodelle; Partikelmodell*. Beuth, Berlin, September 2000.
- [5] U. Janicke und L. Janicke. „Lagrangian particle modeling for regulatory purposes; A survey of recent developments in Germany“. Englisch. In: *Proceedings of the 11th International Conference on Harmonization within Atmospheric Dispersion Modeling for Regulatory Purposes, Cambridge, Great Britain*. 2007.
- [6] VDI 3782 Blatt 1. *Umweltmeteorologie; Atmosphärische Ausbreitungsmodelle; Gaußsches Fahnenmodell zur Bestimmung von Immissionskenngrößen*. Beuth, Berlin, Januar 2016.
- [7] E. Romberg, A. Lohmeyer, R. Ruhnke und E. Röth. „NO-NO₂-Umwandlungsmodell für die Anwendung bei Immissionsprognosen für Kfz-Abgase“. ngerman. In: *Gefahrstoffe* 56/6 (1996), S. 215–218.
- [8] V. Diegmann, F. Pfäfflin, F. Tautz, H. Wursthorn, M. Baier und U. Uhrner. *Fort-schreibung RLuS*. Fachveröffentlichung der Bundesanstalt für Straßenwesen, Forschungsprojekt 02.0375. 2021.
- [9] VDI 3782 Blatt 6. *Umweltmeteorologie; Atmosphärische Ausbreitungsmodelle; Bestimmung der Ausbreitungsklassen nach Klug/Manier*. ngerman. Beuth, Berlin, April 2017.
- [10] VDI 3783 Blatt 8. *Umweltmeteorologie; Messwertgestützte Turbulenzparametrisierung für Ausbreitungsmodelle*. ngerman. Beuth, Berlin, April 2017.
- [11] U. Janicke. *LAX Air Quality Assessment and AEDT-LASPORT interface*. Englisch. US FAA/VOLPE contract 6913G623P800037. 2023.
- [12] U. Janicke, E. Fleuti und I. Fuller. „LASPORT – A model system for airport-related source systems based on a Lagrangian particle model“. Englisch. In: *Proceedings of the 11th International Conference on Harmonization within Atmospheric Dispersion Modeling for Regulatory Purposes, Cambridge, Great Britain*. 2007.
- [13] U. Janicke. „Airport Air Quality Dispersion Modeling“. Englisch. In: *AEC – Annual Aviation Emissions Characterization Research Meeting, online, May 25-27*. 2021.
- [14] EEDB. *ICAO Aircraft Engine Emissions Databank (Version 29)*. Englisch. Provided by the European Union Aviation Safety Agency (EASA). www.easa.europa.eu, 2023.



- [15] S. Arunachalam, Ch. Blanchard, R. Henry und I. Tombach. *LAX Air Quality and Source Apportionment Study, Volume 2 Phase III, Sections 1 through 10*. Englisch. Prepared and submitted to Los Angeles World Airports, Environmental Services Division. 2013.
- [16] UK Department of Transport. *Project for the Sustainable Development of Heathrow; Air Quality Technical Report*. Englisch. www.dft.gov.uk, 2006.
- [17] ZHAW Zürcher Hochschule für Angewandte Wissenschaften. *Ergebnisse zu Triebwerksmessungen*. Lukas Durdina, private Mitteilung. 2023.
- [18] A. Mellouki, M. Ammann, R. A. Cox, J. N. Crowley, H. Herrmann, M. E. Jenkin, V. F. McNeill, J. Troe und T. J. Wallington. „Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: volume VIII – gas-phase reactions of organic species with four, or more, carbon atoms ($\geq C_4$)“. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 21.6 (2021), S. 4797–4808. DOI: [10.5194/acp-21-4797-2021](https://doi.org/10.5194/acp-21-4797-2021).
- [19] Donald Dabdub und John H. Seinfeld. „Extrapolation techniques used in the solution of stiff odes associated with chemical kinetics of air quality models“. Englisch. In: *Atmospheric Environment* 29.3 (Feb. 1995), S. 403–410. ISSN: 1352-2310. DOI: [10.1016/1352-2310\(94\)00282-P](https://doi.org/10.1016/1352-2310(94)00282-P). (Besucht am 27.04.2021).



Anhänge



A. Umrechnungen

Die Mengenangabe als Masse ergibt sich aus der Mengenangabe als Mol durch Multiplikation mit der Molmasse des Stoffs. Sie beträgt gerundet 46 g/mol für NO₂ und NO_x, 30 g/mol für NO und 48 g/mol für O₃. Beispielsweise entspricht eine Emission von 0,1 mol/s der NO_x-Emissionsrate 4,6 g/s und eine Konzentration von 1 μmol/m³ der NO₂-Konzentration 46 μg/m³.

Die Umrechnung von einer Konzentration in Mol pro Volumen in eine Molekülzahl pro Volumen erfolgt durch Multiplikation mit der Avogadro-Konstanten $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ 1/mol. Sie gibt die Anzahl der Moleküle in einem Mol an. Beispielsweise entspricht die molare Konzentration 1 μmol/m³ der Anzahlkonzentration $6,022 \cdot 10^{11}$ 1/cm³ und die Geschwindigkeitskonstante 1 m³/mols entspricht $10^6/N_A$ cm³/s oder $1,661 \cdot 10^{-18}$ cm³/s.

Die Umrechnung der Massenkonzentration in μg/m³ in die Anzahlkonzentration in 1/cm³ erfolgt mit dem Faktor $10^{-12}N_A/M$ oder $6,022 \cdot 10^{11}/M$, wobei M die Molmasse des Stoffs in Gramm ist. Beispielsweise entspricht die NO_x-Massenkonzentration 1 μg/m³ der Anzahlkonzentration $1,309 \cdot 10^{10}$ 1/cm³.

Für die Umrechnung des Volumenanteils in ppbv in eine Mengenkonzentration wird das Molvolumen benötigt. Alle Umrechnungen erfolgen hierbei auf Grundlage des Gesetzes für ideale Gase, $pV = nRT$ mit dem Druck p , dem Volumen V , der Molanzahl n , der universalen Gaskonstanten $R = 8,314472$ J/mol K und der Temperatur (in K) T .

Das Molvolumen, d.h. das Volumen, das 1 mol eines idealen Gases einnimmt, ist $v = RT/p$. Unter Normbedingungen $T = 0^\circ\text{C}$ und $p = 101325$ Pa ist $v = 22,41 \cdot 10^{-3}$ m³/mol, für die Standardatmosphäre $T = 15^\circ\text{C}$ und $p = 101325$ Pa ist $v = 23,64 \cdot 10^{-3}$ m³/mol. In einem Kubikmeter Luft befinden sich unter Normbedingungen $1000/22,41 = 44,6$ mol Moleküle, in der Standardatmosphäre 42,3 mol und für 10°C (und $p = 101325$ Pa) sind es 43,04 mol.

Damit entspricht der Volumenanteil 1 ppbv der molaren Konzentration $10^{-9}/v$ oder in einer Standardatmosphäre $0,0423$ μmol/m³. Beispielsweise sind dann 1 ppbv NO_x gleich $1,9$ μg/m³.



B. Parametrisierung nach Troe

In dem Ansatz von Lindemann-Hinshelwood [18] wird folgender Reaktionsmechanismus zwischen zwei Molekülen A und B betrachtet, der über einen kurzlebigen Anregungszustand AB^* erfolgt und die Anwesenheit eines dritten Massegebers M erfordert:



Die Differentialgleichungen lauten:

$$\frac{d[AB^*]}{dt} = k_1[A][B] - k_2[AB^*] - k_3[AB^*][M] \quad (\text{B.4})$$

$$\frac{d[AB]}{dt} = k_3[AB^*][M] \quad (\text{B.5})$$

Mit der *quasi steady state approximation*

$$\frac{d[AB^*]}{dt} = 0 \quad (\text{B.6})$$

folgt

$$[AB^*] = \frac{k_1}{k_2 + k_3[M]} [A][B] \quad (\text{B.7})$$

und damit

$$\frac{d[AB]}{dt} = k_3 \frac{k_1[M]}{k_2 + k_3[M]} [A][B] \quad (\text{B.8})$$

$$= k[A][B] \quad (\text{B.9})$$

mit

$$k = k_1 \frac{k_3[M]}{k_2 + k_3[M]} \quad (\text{B.10})$$

Ist die Konzentration $[M]$ klein (*low pressure*), dann ist

$$k \approx \frac{k_1 k_3 [M]}{k_2} \equiv k_0 [M] \quad (\text{B.11})$$



Ist die Konzentration $[M]$ groß (*high pressure*), dann ist

$$k \approx k_1 \equiv k_\infty . \quad (\text{B.12})$$

Damit lässt sich die effektive Geschwindigkeitskonstante schreiben als

$$k = \frac{k_0[M]k_\infty}{k_0[M] + k_\infty} . \quad (\text{B.13})$$

In dieser Form wird sie in Richtlinie VDI 3783 Blatt 19 für die Reaktionen R5, R13, R18, R22 und R26 verwendet.



C. QSSA-Verfahren

Chemische Reaktionen eines Gemisches von verschiedenen Stoffen in einer homogenen Umgebung können durch die Gleichung

$$\frac{dc_i(t)}{dt} = P_i(\mathbf{c}) - L_i(\mathbf{c})c_i \quad (\text{C.1})$$

beschrieben werden. Hierbei ist c_i die Konzentration der i -ten Komponente, \mathbf{c} der Vektor mit den Konzentrationswerten aller Komponenten, t die Zeit, P_i der Produktionsterm und L_i der Verlustterm für die i -te Komponente.

Von Dabdub und Seinfeld (1995) [19] wird ein Verfahren beschrieben, dieses System von Differentialgleichungen näherungsweise in kleinen Zeitschritten τ zu lösen. Dabei werden in einem ersten Schritt die Funktionen \mathbf{P} und \mathbf{L} konstant gehalten und in einem zweiten Schritt die Gleichung noch einmal mit den geschätzten Mittelwerten von \mathbf{P} und \mathbf{L} gelöst.

1. Schritt:

$$\tilde{c}_i(t + \tau) = \psi_i [1 - \exp(-\lambda_i \tau)] + c_i(t) \exp(-\lambda_i \tau) \quad (\text{C.2})$$

$$\psi_i = \frac{P_i(\mathbf{c}(t))}{\lambda_i} \quad (\text{C.3})$$

$$\lambda_i = L_i(\mathbf{c}(t)) \quad (\text{C.4})$$

2. Schritt:

$$c_i(t + \tau) = \tilde{\psi}_i [1 - \exp(-\tilde{\lambda}_i \tau)] + c_i(t) \exp(-\tilde{\lambda}_i \tau) \quad (\text{C.5})$$

$$\tilde{\psi}_i = \frac{P_i(\mathbf{c}(t)) + P_i(\tilde{\mathbf{c}}(t + \tau))}{2\tilde{\lambda}_i} \quad (\text{C.6})$$

$$\tilde{\lambda}_i = \frac{1}{2} [L_i(\mathbf{c}(t)) + L_i(\tilde{\mathbf{c}}(t + \tau))] \quad (\text{C.7})$$

Wenn \mathbf{P} und \mathbf{L} zeitlich konstant sind, also nicht von \mathbf{c} abhängen, ist Gleichung (C.2) bereits die exakte Lösung, d.h. differenzieren von (C.2) nach τ ergibt für $\tau = 0$ die Gleichung (C.1).

Dabdub und Seinfeld scheinen bei der Mittelung von λ_i nicht die arithmetische, sondern die harmonische Mittelung zu verwenden,

$$\frac{1}{\lambda_i^*} = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{L_i(\mathbf{c}(t))} + \frac{1}{L_i(\tilde{\mathbf{c}}(t + \tau))} \right] \quad (\text{C.8})$$



Allerdings wird dies dann in der Gleichung, die (C.5) entspricht, inkorrekt dargestellt.

Fallunterscheidungen in den Gleichungen (C.2) und (C.5) sind nicht notwendig: für kleine Werte von $\lambda_i\tau$ kann man in JAVA (ebenso in C) die Methode `Math.expm1(x)` verwenden, die auch für kleine Werte von x den Ausdruck $1 - \exp(x)$ genau berechnet.

Um die Konvergenz des Verfahrens zu gewährleisten, ist nach jedem Zeitschritt zu prüfen, ob die vorgenommene Korrektur klein genug ist:

$$\frac{|c_i(t + \tau) - \tilde{c}_i(t + \tau)|}{c_i(t + \tau)} < \varepsilon \quad (\text{C.9})$$

Diese Bedingung lässt sich in der Regel nicht einhalten bei Stoffen, die erst als Folgeprodukte erzeugt werden, da hier eventuell erst der Korrektor-Schritt eine von 0 verschiedene Konzentration liefert. Die Genauigkeitsabfrage wird daher folgendermaßen modifiziert:

$$c_i(t) |c_i(t + \tau) - \tilde{c}_i(t + \tau)| < \varepsilon c_i(t + \tau)^2 \quad (\text{C.10})$$



D. Berechnung der Transportzeit

Es werden zusätzlich zwei Teststoffe mit identischen Emissionsraten ausgebreitet, von denen eine chemisch passiv ist und die andere mit einer vorgegebenen Zeitkonstanten abgebaut wird. Aus der Konzentrationsdifferenz zwischen beiden Stoffen kann auf die mittlere, effektive Transportzeit geschlossen werden.

In einem Lagrange'schen Partikelmodell tragen die Partikel die Massen bestimmter Spurenstoffe, und die Konzentration wird als räumlicher Mittelwert über ein Auszählvolumen für ein bestimmtes Zeitintervall berechnet. Das Auszählvolumen ist normalerweise eine Zelle (i,j,k) des verwendeten Rechengitters. Eine mittlere Transportzeit t_{ijk} kann für eine gegebene Gitterzelle definiert werden durch

$$t_{ijk} = \frac{\sum_l t_{ijkl} m_l \Delta t_{ijkl}}{\sum_l m_l \Delta t_{ijkl}} \quad (\text{D.1})$$

Die Summe läuft über alle Partikel mit dem Index l , t_{ijkl} ist die Transportzeit eines Partikels (Zeit zwischen Emission und Eintritt in die Zelle), m_l ist die Masse eines von dem Partikel getragenen Stoffs und Δt_{ijkl} ist die Zeit, die das Partikel in der Zelle verbracht hat. Gleichung (D.1) entspricht dem dosisgewichteten Mittelwert der Partikel-Transportzeiten (die Dosis ist das Produkt aus Masse und Verweilzeit).

Die Konzentration für einen Stoff wird berechnet als

$$c_{ijk} = \frac{\sum_l m_l \Delta t_{ijkl}}{V_{ijk} T} \quad (\text{D.2})$$

mit dem Volumen der Gitterzelle V_{ijk} und dem Mittelungszeitraum T . Die Konzentration eines Stoffs, dessen Masse mit einer vorgegebenen Zeitkonstanten T_d abnimmt, ist

$$c_{d,ijk} = \frac{\sum_l (m_l e^{-t_{ijkl}/T_d}) \Delta t_{ijkl}}{V_{ijk} T} \quad (\text{D.3})$$

Das Verhältnis der beiden Konzentrationen definiert die mittlere Transportzeit t_{ijk} :

$$\frac{c_{d,ijk}}{c_{ijk}} = \frac{\sum_l (m_l e^{-t_{ijkl}/T_d}) \Delta t_{ijkl}}{\sum_l m_l \Delta t_{ijkl}} =: e^{-t_{ijk}/T_d} \quad (\text{D.4})$$

Für Transportzeiten, die wesentlich kleiner als T_d sind, ergibt die Reihenentwicklung der Exponentialfunktionen die Gleichung (D.1). Für diese Transportzeiten kann daher



Gleichung (D.4) bzw.

$$t_{ijk} = T_d \ln \left(\frac{c_{ijk}}{c_{d,ijk}} \right) \quad (\text{D.5})$$

als Schätzwert für die dosisgemittelte Transportzeit verwendet werden.

Diese Schätzung wurde im Rahmen von LASREA auf die quer zur Fahne integrierte Konzentration übertragen:

$$t(x) = T_d \ln \left(\frac{C_y(x)}{C_{d,y}(x)} \right) \quad (\text{D.6})$$



E. Schätzung der Maximalkonzentration

Die bodennahe Maximalkonzentration einer stationären Einzelfahne wird mit Hilfe eines Gauß-Fahnenmodells

$$c(x,y,z) = \frac{Q}{2\pi u \sigma_y \sigma_z} e^{-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}} \left[e^{-\frac{(h-z)^2}{2\sigma_z^2}} + e^{-\frac{(h+z)^2}{2\sigma_z^2}} \right] \quad (\text{E.1})$$

abgeschätzt mit Emissionsrate Q , mittlerer Windgeschwindigkeit u , Emissionshöhe h und den von der Quellentfernung x abhängigen Fahnenweiten σ_y und σ_z . Der zweite Term in der eckigen Klammer berücksichtigt die Reflexion der Fahne am Erdboden. Aus der Massenerhaltung folgt die Beziehung

$$u \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} c(x,y,z) dy dz = Q, \quad (\text{E.2})$$

in allen Entfernungen x ist der Massenfluss durch eine Ebene quer zur Fahne also gleich der Emissionsrate. Die quer zur Fahne integrierte Konzentration am Erdboden $z = 0$ ist

$$C_y \equiv \int_{-\infty}^{\infty} c(x,y,z) dy = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{Q}{u \sigma_z} e^{-\frac{h^2}{2\sigma_z^2}}. \quad (\text{E.3})$$

Fasst man sie als Funktion von σ_z auf, dann ist sie maximal für $\partial C_y / \partial \sigma_z = 0$, was die Bedingung $\sigma_z = h$ liefert.

Mit dem Ansatz (siehe Richtlinie VDI 3783 Blatt 8)

$$\sigma_z = \sigma_w t = f_w u_* t \approx f_w u_* \frac{x}{u} \quad (\text{E.4})$$

(vertikale Geschwindigkeitsfluktuationen σ_w , Transportzeit t , Schubspannungsgeschwindigkeit u_* , $f_w = 1,3$) und dem Ansatz eines logarithmischen Windprofils mit dem Wert in Emissionshöhe $u = (u_*/\kappa) \ln(h/z_0)$ (Rauigkeitslänge z_0 , von-Kármán-Konstante $\kappa = 0,4$) ergibt sich

$$\sigma_z = \frac{f_w \kappa}{\ln(h/z_0)} x \quad (\text{E.5})$$

und damit aus der Bedingung $\sigma_z = h$ die Entfernung

$$x = \frac{\ln(h/z_0)}{f_w \kappa} h = 1,9 \ln(h/z_0) h. \quad (\text{E.6})$$



In dieser Entfernung nimmt die quer zur Fahne integrierte bodennahe Konzentration ihr Maximum an, dort in etwa liegt auch der Maximalwert der bodennahen Konzentration. Für $h = 100$ m und $z_0 = 0,5$ m beispielsweise ergibt sich $x = 10h$.

Setzt man $\sigma_z = h$ und $y = 0$ in Gleichung (E.1) ein und verwendet für σ_y denselben Ansatz wie für σ_z , aber mit dem Vorfaktor $f_v = 2,0$ statt f_w , dann ergibt sich $\sigma_y = (f_v/f_w)h$ und damit folgende Abschätzung der bodennahen Maximalkonzentration in einer stationären Einzelfahne:

$$c_{\max} = \frac{Q}{\pi u (f_v/f_w) h^2} e^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{E.7})$$

Einsetzen der Zahlenwerte liefert

$$c_{\max} \approx 0,1 \frac{Q}{u h^2} . \quad (\text{E.8})$$

In diese Abschätzung gingen mehrere Näherungen ein:

- Vertikalprofile der meteorologischen Kenngrößen wurden (wie immer in einem Gauß-Fahnenmodell) vernachlässigt.
- Für u wird oft die Windgeschwindigkeit in Emissionshöhe verwendet, streng genommen (siehe Richtlinie VDI 3782 Blatt 1) müsste die mit dem Vertikalprofil der Konzentration gewichtete Geschwindigkeit verwendet werden.
- Für σ_y und σ_z wurde ein Ansatz gewählt, der nur im Nahbereich der Quelle gültig ist (turbulente Diffusion für Transportzeiten deutlich kleiner als die Lagrange-Korrelationszeit), in größerer Entfernung hängt die Fahnenbreite von der Wurzel der Transportzeit ab (klassische Diffusion).
- Eine Beschränkung der Diffusion in größerer Höhe wurde vernachlässigt (in Richtlinie VDI 3782 Blatt 1 über weitere Reflexions-Terme berücksichtigt).
- Deposition wurde vernachlässigt.

Dennoch erlaubt Gleichung (E.8) oft eine recht gute Abschätzung (innerhalb eines Faktors 2) der bodennahen Maximalkonzentration.

Setzt man in Gleichung (E.8) für c_{\max} den S-Wert von NO₂ ein (10^{-4} g/m³), wählt als typischen Wert $u = 2,5$ m/s und löst nach der Bauhöhe h auf, dann ergibt sich

$$h = 20 \text{ m} \sqrt{\frac{Q}{1 \text{ g/s}}} . \quad (\text{E.9})$$

Zusammen mit einer unteren Grenze von 10 m ergibt sich damit die in Bild 17 gezeigte grüne Linie.



F. Statistische Kenngrößen

Für n gemessene Werte x_i und dazugehörige modellierte Werte y_i ist der Korrelationskoeffizient r (Pearsons r) definiert als

$$r = \frac{\sum_i (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2} \sqrt{\sum_i (y_i - \bar{y})^2}} \quad (\text{F.1})$$

mit den arithmetischen Mittelwerten $\bar{x} = (\sum_i x_i)/n$ und $\bar{y} = (\sum_i y_i)/n$. Der mittlere quadratische Fehler ist

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_i (x_i - y_i)^2} . \quad (\text{F.2})$$

Eine Anpassung mit Minimierung der quadratischen Abweichung liefert die lineare Regression $y_i = bx_i$ mit dem Fit-Faktor

$$b = \frac{\sum_i x_i y_i}{\sum_i x_i^2} . \quad (\text{F.3})$$

Werte $b < 1$ bedeuten, dass die Modellwerte im Vergleich zu den Messwerten eher zu klein ausfallen.



G. Datensätze der Umwandlungszeiten

G.1. Datensatz „Mittel“

1/t averaged over heights and emissions

bNO ₂ (ug/m ³)	KM	SZ(deg)	Ta(min)	Tb(min)
5	1	0	4.5	5.3
5	2	0	4.5	5.3
5	3	0	1.9	2.2
5	4	0	1.9	2.2
5	5	0	2.8	3.2
5	6	0	2.8	3.2
5	1	85	3.5	113.8
5	2	85	3.5	113.8
5	3	85	2.1	69.3
5	4	85	2.1	69.3
5	5	85	2.2	70.1
5	6	85	2.2	70.1
10	1	0	5.6	6.0
10	2	0	5.6	6.0
10	3	0	2.7	2.9
10	4	0	2.7	2.9
10	5	0	3.5	3.8
10	6	0	3.5	3.8
10	1	85	3.9	126.6
10	2	85	3.9	126.6
10	3	85	2.4	76.9
10	4	85	2.4	76.9
10	5	85	2.4	77.7
10	6	85	2.4	77.7
20	1	0	7.3	7.0
20	2	0	7.3	7.0
20	3	0	3.8	3.7
20	4	0	3.8	3.7
20	5	0	4.7	4.5
20	6	0	4.7	4.5
20	1	85	4.4	104.9
20	2	85	4.4	104.9
20	3	85	2.6	63.4
20	4	85	2.6	63.4
20	5	85	2.7	64.1
20	6	85	2.7	64.1
30	1	0	9.7	8.2
30	2	0	9.7	8.2
30	3	0	5.3	4.6
30	4	0	5.3	4.6
30	5	0	6.5	5.5
30	6	0	6.5	5.5
30	1	85	5.0	120.1
30	2	85	5.0	120.1
30	3	85	3.0	72.5
30	4	85	3.0	72.5
30	5	85	3.1	73.3
30	6	85	3.1	73.3



G.2. Datensatz „Hoch“

use t for hq=20 eq=0.1

bNO2(ug/m3)	KM	SZ(deg)	Ta(min)	Tb(min)
5	1	0	32.9	38.6
5	2	0	32.9	38.6
5	3	0	6.0	7.0
5	4	0	6.0	7.0
5	5	0	7.0	8.2
5	6	0	7.0	8.2
5	1	85	25.2	815.2
5	2	85	25.2	815.2
5	3	85	4.6	148.5
5	4	85	4.6	148.5
5	5	85	5.1	163.4
5	6	85	5.1	163.4
10	1	0	37.0	40.1
10	2	0	37.0	40.1
10	3	0	6.9	7.5
10	4	0	6.9	7.5
10	5	0	8.1	8.8
10	6	0	8.1	8.8
10	1	85	27.8	898.0
10	2	85	27.8	898.0
10	3	85	5.1	165.0
10	4	85	5.1	165.0
10	5	85	5.6	181.3
10	6	85	5.6	181.3
20	1	0	42.6	40.9
20	2	0	42.6	40.9
20	3	0	8.4	8.1
20	4	0	8.4	8.1
20	5	0	9.8	9.4
20	6	0	9.8	9.4
20	1	85	30.9	741.3
20	2	85	30.9	741.3
20	3	85	5.7	137.1
20	4	85	5.7	137.1
20	5	85	6.3	150.6
20	6	85	6.3	150.6
30	1	0	49.9	42.5
30	2	0	49.9	42.5
30	3	0	10.4	8.9
30	4	0	10.4	8.9
30	5	0	12.2	10.4
30	6	0	12.2	10.4
30	1	85	34.9	837.0
30	2	85	34.9	837.0
30	3	85	6.5	156.4
30	4	85	6.5	156.4
30	5	85	7.2	171.6
30	6	85	7.2	171.6



G.3. Umwandlungszeiten für alle Einzelsituationen

In der folgenden Liste sind die Umwandlungszeiten für alle betrachteten 144 Einzelsituationen aufgeführt. Die letzten drei Spalten enthalten die Zeit und die dazugehörige Entfernung, in der das Verhältnis $f = [\text{NO}_2]/[\text{NO}_x]$ (ebenfalls angegeben) zur Bestimmung der Zeiten T_a und T_b abgelesen wurde.

ID	T _a (s)	T _b (s)	t ₁ (s)	d ₁ (m)	f ₁
h020-e0001-b005-k2-t10-z00-ab	160.8	188.7	180	283	0.485
h020-e0010-b005-k2-t10-z00-ab	378.8	444.7	180	283	0.357
h020-e0100-b005-k2-t10-z00-ab	1972.8	2315.9	180	283	0.168
h100-e0001-b005-k2-t10-z00-ab	136.5	160.3	180	685	0.502
h100-e0010-b005-k2-t10-z00-ab	229.8	269.8	180	685	0.437
h100-e0100-b005-k2-t10-z00-ab	892.4	1047.6	180	685	0.237
h020-e0001-b005-k2-t10-z85-ab	125.0	4040.1	180	283	0.773
h020-e0010-b005-k2-t10-z85-ab	295.7	9559.8	180	283	0.506
h020-e0100-b005-k2-t10-z85-ab	1512.7	48911.7	180	283	0.200
h100-e0001-b005-k2-t10-z85-ab	107.8	3485.9	180	685	0.814
h100-e0010-b005-k2-t10-z85-ab	175.0	5656.8	180	685	0.669
h100-e0100-b005-k2-t10-z85-ab	726.8	23499.0	180	685	0.296
h020-e0001-b005-k3-t10-z00-ab	85.7	100.6	180	618	0.531
h020-e0010-b005-k3-t10-z00-ab	127.6	149.8	180	618	0.508
h020-e0100-b005-k3-t10-z00-ab	357.1	419.2	180	618	0.367
h100-e0001-b005-k3-t10-z00-ab	76.3	89.6	180	1108	0.534
h100-e0010-b005-k3-t10-z00-ab	86.3	101.3	180	1108	0.531
h100-e0100-b005-k3-t10-z00-ab	149.8	175.8	180	1108	0.492
h020-e0001-b005-k3-t10-z85-ab	106.9	3457.2	180	618	0.817
h020-e0010-b005-k3-t10-z85-ab	123.9	4006.6	180	618	0.775
h020-e0100-b005-k3-t10-z85-ab	275.6	8911.0	180	618	0.526
h100-e0001-b005-k3-t10-z85-ab	105.6	3412.8	180	1108	0.820
h100-e0010-b005-k3-t10-z85-ab	109.4	3535.9	180	1108	0.811
h100-e0100-b005-k3-t10-z85-ab	142.7	4613.4	180	1108	0.733
h020-e0001-b005-k5-t10-z00-ab	136.3	160.0	180	426	0.502
h020-e0010-b005-k5-t10-z00-ab	170.6	200.3	180	426	0.478
h020-e0100-b005-k5-t10-z00-ab	418.3	491.0	180	426	0.342
h100-e0001-b005-k5-t10-z00-ab	128.5	150.9	180	690	0.507
h100-e0010-b005-k5-t10-z00-ab	133.3	156.5	180	690	0.504
h100-e0100-b005-k5-t10-z00-ab	184.3	216.3	180	690	0.468
h020-e0001-b005-k5-t10-z85-ab	109.8	3549.9	180	426	0.810
h020-e0010-b005-k5-t10-z85-ab	130.2	4209.8	180	426	0.761
h020-e0100-b005-k5-t10-z85-ab	303.2	9804.7	180	426	0.498
h100-e0001-b005-k5-t10-z85-ab	103.3	3339.2	180	690	0.826
h100-e0010-b005-k5-t10-z85-ab	107.3	3468.9	180	690	0.816
h100-e0100-b005-k5-t10-z85-ab	141.6	4577.7	180	690	0.735
h020-e0001-b010-k2-t10-z00-ab	202.0	218.8	180	283	0.444
h020-e0010-b010-k2-t10-z00-ab	440.3	477.0	180	283	0.329
h020-e0100-b010-k2-t10-z00-ab	2219.6	2404.6	180	283	0.161
h100-e0001-b010-k2-t10-z00-ab	177.5	192.3	180	685	0.460
h100-e0010-b010-k2-t10-z00-ab	276.1	299.1	180	685	0.400
h100-e0100-b010-k2-t10-z00-ab	1009.6	1093.7	180	685	0.222
h020-e0001-b010-k2-t10-z85-ab	138.9	4490.7	180	283	0.741
h020-e0010-b010-k2-t10-z85-ab	328.8	10629.9	180	283	0.475
h020-e0100-b010-k2-t10-z85-ab	1666.3	53878.5	180	283	0.192
h100-e0001-b010-k2-t10-z85-ab	120.0	3879.7	180	685	0.785
h100-e0010-b010-k2-t10-z85-ab	195.0	6304.8	180	685	0.634
h100-e0100-b010-k2-t10-z85-ab	803.1	25968.2	180	685	0.279
h020-e0001-b010-k3-t10-z00-ab	131.6	142.6	180	618	0.490
h020-e0010-b010-k3-t10-z00-ab	167.0	180.9	180	618	0.467
h020-e0100-b010-k3-t10-z00-ab	414.9	449.4	180	618	0.338
h100-e0001-b010-k3-t10-z00-ab	122.8	133.0	180	1108	0.495
h100-e0010-b010-k3-t10-z00-ab	132.3	143.3	180	1108	0.489
h100-e0100-b010-k3-t10-z00-ab	188.7	204.4	180	1108	0.453
h020-e0001-b010-k3-t10-z85-ab	118.3	3824.4	180	618	0.789
h020-e0010-b010-k3-t10-z85-ab	137.5	4444.9	180	618	0.744



h020-e0100-b010-k3-t10-z85-ab	306.1	9898.0	180	618	0.495
h100-e0001-b010-k3-t10-z85-ab	117.2	3789.2	180	1108	0.791
h100-e0010-b010-k3-t10-z85-ab	121.5	3928.2	180	1108	0.781
h100-e0100-b010-k3-t10-z85-ab	158.7	5132.7	180	1108	0.700
h020-e0001-b010-k5-t10-z00-ab	176.3	191.0	180	426	0.461
h020-e0010-b010-k5-t10-z00-ab	212.2	229.9	180	426	0.438
h020-e0100-b010-k5-t10-z00-ab	484.9	525.4	180	426	0.314
h100-e0001-b010-k5-t10-z00-ab	164.1	177.8	180	690	0.469
h100-e0010-b010-k5-t10-z00-ab	173.8	188.3	180	690	0.463
h100-e0100-b010-k5-t10-z00-ab	226.7	245.6	180	690	0.429
h020-e0001-b010-k5-t10-z85-ab	121.4	3925.4	180	426	0.781
h020-e0010-b010-k5-t10-z85-ab	144.4	4668.8	180	426	0.729
h020-e0100-b010-k5-t10-z85-ab	336.5	10880.1	180	426	0.469
h100-e0001-b010-k5-t10-z85-ab	114.6	3704.3	180	690	0.798
h100-e0010-b010-k5-t10-z85-ab	119.1	3851.2	180	690	0.787
h100-e0100-b010-k5-t10-z85-ab	157.4	5090.1	180	690	0.702
h020-e0001-b020-k2-t10-z00-ab	271.1	260.4	180	283	0.389
h020-e0010-b020-k2-t10-z00-ab	536.0	515.0	180	283	0.293
h020-e0100-b020-k2-t10-z00-ab	2553.5	2453.4	180	283	0.152
h100-e0001-b020-k2-t10-z00-ab	245.7	236.0	180	685	0.403
h100-e0010-b020-k2-t10-z00-ab	352.2	338.4	180	685	0.353
h100-e0100-b020-k2-t10-z00-ab	1174.7	1128.6	180	685	0.205
h020-e0001-b020-k2-t10-z85-ab	154.8	3715.8	180	283	0.704
h020-e0010-b020-k2-t10-z85-ab	368.5	8843.8	180	283	0.443
h020-e0100-b020-k2-t10-z85-ab	1853.3	44479.8	180	283	0.183
h100-e0001-b020-k2-t10-z85-ab	133.6	3207.2	180	685	0.749
h100-e0010-b020-k2-t10-z85-ab	218.6	5247.2	180	685	0.595
h100-e0100-b020-k2-t10-z85-ab	895.8	21498.7	180	685	0.262
h020-e0001-b020-k3-t10-z00-ab	193.7	186.1	180	618	0.431
h020-e0010-b020-k3-t10-z00-ab	228.5	219.6	180	618	0.412
h020-e0100-b020-k3-t10-z00-ab	503.2	483.5	180	618	0.302
h100-e0001-b020-k3-t10-z00-ab	186.1	178.8	180	1108	0.436
h100-e0010-b020-k3-t10-z00-ab	194.3	186.7	180	1108	0.431
h100-e0100-b020-k3-t10-z00-ab	250.5	240.6	180	1108	0.400
h020-e0001-b020-k3-t10-z85-ab	130.8	3139.7	180	618	0.755
h020-e0010-b020-k3-t10-z85-ab	152.9	3669.8	180	618	0.708
h020-e0100-b020-k3-t10-z85-ab	342.7	8224.4	180	618	0.462
h100-e0001-b020-k3-t10-z85-ab	130.1	3122.6	180	1108	0.756
h100-e0010-b020-k3-t10-z85-ab	135.0	3239.8	180	1108	0.746
h100-e0100-b020-k3-t10-z85-ab	177.3	4255.1	180	1108	0.661
h020-e0001-b020-k5-t10-z00-ab	243.7	234.2	180	426	0.404
h020-e0010-b020-k5-t10-z00-ab	281.8	270.8	180	426	0.384
h020-e0100-b020-k5-t10-z00-ab	587.6	564.6	180	426	0.281
h100-e0001-b020-k5-t10-z00-ab	232.6	223.5	180	690	0.410
h100-e0010-b020-k5-t10-z00-ab	241.6	232.1	180	690	0.405
h100-e0100-b020-k5-t10-z00-ab	297.6	286.0	180	690	0.376
h020-e0001-b020-k5-t10-z85-ab	134.4	3224.5	180	426	0.747
h020-e0010-b020-k5-t10-z85-ab	160.7	3857.4	180	426	0.692
h020-e0100-b020-k5-t10-z85-ab	376.5	9035.5	180	426	0.437
h100-e0001-b020-k5-t10-z85-ab	127.2	3051.9	180	690	0.763
h100-e0010-b020-k5-t10-z85-ab	132.3	3175.4	180	690	0.752
h100-e0100-b020-k5-t10-z85-ab	175.8	4219.3	180	690	0.664
h020-e0001-b030-k2-t10-z00-ab	369.7	314.9	180	283	0.335
h020-e0010-b030-k2-t10-z00-ab	670.3	571.0	180	283	0.259
h020-e0100-b030-k2-t10-z00-ab	2992.8	2549.4	180	283	0.144
h100-e0001-b030-k2-t10-z00-ab	342.1	291.4	180	685	0.345
h100-e0010-b030-k2-t10-z00-ab	460.8	392.6	180	685	0.306
h100-e0100-b030-k2-t10-z00-ab	1397.4	1190.4	180	685	0.188
h020-e0001-b030-k2-t10-z85-ab	177.4	4256.8	180	283	0.661
h020-e0010-b030-k2-t10-z85-ab	420.7	10097.2	180	283	0.409
h020-e0100-b030-k2-t10-z85-ab	2092.4	50217.9	180	283	0.174
h100-e0001-b030-k2-t10-z85-ab	153.4	3681.9	180	685	0.707
h100-e0010-b030-k2-t10-z85-ab	250.7	6016.7	180	685	0.553
h100-e0100-b030-k2-t10-z85-ab	1015.0	24360.3	180	685	0.245
h020-e0001-b030-k3-t10-z00-ab	276.7	235.7	180	618	0.372
h020-e0010-b030-k3-t10-z00-ab	314.3	267.8	180	618	0.356



h020-e0100-b030-k3-t10-z00-ab	626.6	533.7	180	618	0.267
h100-e0001-b030-k3-t10-z00-ab	267.8	228.1	180	1108	0.376
h100-e0010-b030-k3-t10-z00-ab	277.3	236.2	180	1108	0.372
h100-e0100-b030-k3-t10-z00-ab	337.6	287.6	180	1108	0.347
h020-e0001-b030-k3-t10-z85-ab	149.2	3581.2	180	618	0.715
h020-e0010-b030-k3-t10-z85-ab	174.8	4196.2	180	618	0.666
h020-e0100-b030-k3-t10-z85-ab	390.9	9382.3	180	618	0.428
h100-e0001-b030-k3-t10-z85-ab	149.0	3576.4	180	1108	0.716
h100-e0010-b030-k3-t10-z85-ab	154.6	3709.3	180	1108	0.704
h100-e0100-b030-k3-t10-z85-ab	203.0	4872.4	180	1108	0.618
h020-e0001-b030-k5-t10-z00-ab	339.0	288.7	180	426	0.347
h020-e0010-b030-k5-t10-z00-ab	381.4	324.9	180	426	0.331
h020-e0100-b030-k5-t10-z00-ab	731.2	622.9	180	426	0.249
h100-e0001-b030-k5-t10-z00-ab	327.3	278.8	180	690	0.351
h100-e0010-b030-k5-t10-z00-ab	337.2	287.2	180	690	0.347
h100-e0100-b030-k5-t10-z00-ab	399.2	340.0	180	690	0.325
h020-e0001-b030-k5-t10-z85-ab	153.3	3678.0	180	426	0.707
h020-e0010-b030-k5-t10-z85-ab	183.8	4410.5	180	426	0.650
h020-e0100-b030-k5-t10-z85-ab	429.1	10297.8	180	426	0.404
h100-e0001-b030-k5-t10-z85-ab	145.6	3494.7	180	690	0.723
h100-e0010-b030-k5-t10-z85-ab	151.5	3636.7	180	690	0.710
h100-e0100-b030-k5-t10-z85-ab	201.4	4832.4	180	690	0.621
