

Chapter 6

Summary and Zusammenfassung

6.1 Summary

Tropospheric ozone is a short-lived climate forcing pollutant that is hazardous to human health and impacts deleteriously on vegetation. Ozone is not emitted directly into the troposphere but formed from the photochemical reactions of VOCs and NO_x with meteorological conditions strongly influencing ozone production. This thesis assessed the chemical mechanisms of ozone production chemistry represented within air quality models by determining the influence of VOC degradation, the speciation of VOC emissions and temperature on modelled ozone production. In order to focus on the impacts of the representation of tropospheric chemistry on ozone production, all modelling experiments in this work used a box model. The highly-detailed MCM v3.2 chemical mechanism was used as a reference and the model simulations were then repeated using reduced chemical mechanisms typically used by regional and global models.

The effects of different simplification approaches used by chemical mechanisms on ozone production were determined by comparing the ozone produced during VOC degradation between different chemical mechanisms. The lumped-intermediate (CRI v2) chemical mechanism produced the most similar amounts of ozone to the MCM v3.2 from the degradation of each emitted VOC. On the other hand, VOC degradation described by lumped-molecule (MOZART-4, RADM2, RACM and RACM2) and lumped-structure (CBM-IV and CB05) chemical mechanisms generally produced less ozone than the MCM v3.2. The lower ozone production from VOC degradation in the lumped-molecule and lumped-structure chemical mechanisms was caused by a faster breakdown of the emitted VOC into

smaller sized degradation products.

The influence of the speciation of VOC emissions by an emission inventory on ozone production was established by comparing the ozone produced from different emission inventories of the solvent sector. In these experiments, both the different emission inventories of VOC emissions and chemical mechanisms (MCM v3.2, MOZART-4, RADM2) led to differences in peak ozone mixing ratios and ozone production. These results indicated a sensitivity of ozone production to both the choice of chemical mechanism and emission inventory speciation. The ozone production on the first day was influenced by the specified contributions of alkene and aromatic VOC. Emission inventories specifying larger amounts of alkane emissions produced the largest amounts of ozone at the end of simulations than those specifying a larger contribution of emissions of oxygenated VOC.

The final study of this work considered the relationship between ozone, temperature and NO_x . The increase of ozone with temperature due to temperature-dependent chemistry was slightly larger than the increase of ozone with temperature due to temperature-dependent isoprene emissions in all NO_x -conditions. A non-linear relationship between ozone, temperature and NO_x was obtained with each chemical mechanism used in this study (MCM v3.2, CRI v2, MOZART-4, RADM2 and CB05). With each chemical mechanism, the temperature-dependent chemistry of VOC-oxidation and peroxy nitrates, such as PANs, caused the increase in ozone production with temperature.

The detailed process studies of this work will help improve model performance and the confidence in predictions of future ozone levels from air quality modelling studies. The representation of VOC degradation and secondary processes, such as the rate of breakdown of the emitted VOCs and peroxy nitrate chemistry by a chemical mechanism, are particularly important processes for the predictions of ozone levels with different mitigation strategies.

6.2 Zusammenfassung

Troposphärisches Ozon ist ein kurzlebiger klimawirksamer Schadstoff, der für die menschliche Gesundheit gefährlich ist und sich auf schädliche Weise auf die Vegetation auswirkt. Ozon wird nicht direkt in die Troposphäre emittiert, sondern entsteht aus den photochemischen Reaktionen von flüchtigen organischen Verbindungen (VOCs) und NO_x , wobei meteorologische Bedingungen

die Ozonproduktion stark beeinflussen. In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Chemiemechanismen zur Berechnung der Ozonproduktion in Atmosphären-Chemie-Modellen in Bezug auf den Einfluß des VOC-Abbaus, des Anteils verschiedener VOC-Komponenten an den VOC-Gesamtemissionen („VOC Speciation“) und der Temperatur auf die modellierte Ozonproduktion untersucht. Um detaillierte Prozessstudien mit einem Fokus auf die Repräsentativität der Auswirkung troposphärischer Chemie auf die Ozonproduktion in den Chemiemechanismen durchzuführen, wurden in dieser Arbeit Modellexperimente mit einem Box-Modell durchgeführt. Als Referenz wurde zunächst der sehr detaillierte Chemiemechanismus MCM v3.2 in Modellsimulationen verwendet. Diese Simulationen wurden dann unter der Verwendung von reduzierten Chemiemechanismen, welche typischerweise von regionalen und globalen Modellen verwendet werden, wiederholt.

Um die Auswirkungen der verschiedenen Vereinfachungsansätze, die in den Chemiemechanismen bezüglich der Ozonproduktion verwendet werden, auf die Ozonproduktion zu bestimmen, wurde die durch die verschiedenen Chemiemechanismen simulierte Ozonproduktion während des VOC-Abbaus verglichen. Der Chemiemechanismus CRI v2 mit zusammengefassten Zwischenprodukten („lumped-intermediate“) hat im Vergleich zu MCM v3.2 die vergleichbarste Ozonmenge aus dem Abbau jedes emittierte VOC erzeugt. Der VOC-Abbau, welcher in den Chemiemechanismen mit zusammengefassten Molekülen („lumped-molecule“) (MOZART-4, RADM2, RACM and RACM2) und zusammengefassten Strukturen („lumped-structure“) (CBM-IV and CB05) beschrieben ist, produzierte jedoch gemeinhin weniger Ozon als MCM v3.2. Die geringere Ozonproduktion während des VOC-Abbaus in den „lumped-molecule“ und „lumped-structure“ Chemiemechanismen wurde durch ein schnelleren Zerfall des emittierten VOC in kleinere Abbauprodukte verursacht.

Der Einfluss der „VOC Speciation“ von VOC-Emissionen durch ein Emissionsinventar wurde durch einen Vergleich des aus verschiedenen Emissionsinventaren des Lösungsmittelsektors produzierten Ozons festgestellt. In diesen Experimenten führte die Verwendung unterschiedlicher VOC-Emissionsinventare und Chemiemechanismen (MCM v3.2, MOZART-4, RADM2) zu Unterschieden bei den Spitzenwerten der Ozonmischungsverhältnisse sowie der Ozonproduktion. Diese Ergebnisse zeigten eine Abhängigkeit der Ozonproduktion sowohl von der Wahl des Chemiemechanismus als auch von den „VOC Speciation“ in den Emissionsinventaren. Am ersten Tag wurde die Ozonproduktion von den spezifizierten Beiträgen von Alken und aromatischen VOC beeinflusst. Die Emissionsinventare mit höheren Mengen an Alkanemissionen erzeugten die größten Mengen an Ozon am Ende der Simulation, im Vergleich zu

denen, die einen größeren Beitrag des Ausstoßes von oxygeniertem VOC definierten.

Die letzte Studie dieser Arbeit betrachtete die Beziehung zwischen Ozon, Temperatur und NO_x . Der Anstieg des Ozons mit der Temperatur aufgrund der temperaturabhängigen Chemie war geringfügig größer als der Anstieg des Ozons mit der Temperatur aufgrund der temperaturabhängigen Isoprenemissionen unter allen NO_x -Bedingungen. Ein nicht-linearer Zusammenhang zwischen Ozon, Temperatur und NO_x wurde mit jedem in dieser Studie verwendeten Chemiemechanismus (MCM v3.2, CRI v2, MOZART-4, RADM2 und CB05) aufgezeigt. Bei jedem Chemiemechanismus kam es aufgrund der temperaturabhängigen Chemie von VOC-Abbau und Peroxynitraten, wie z. B. PANs, zu einem Anstieg der Ozonproduktion mit der Temperatur.

Die detaillierten Prozessstudien dieser Arbeit werden dazu beitragen, die Güte von Modellen und das Vertrauen in die Prognosen zukünftiger Ozonwerte von Studien mit Atmosphären-Chemie-Modellen zu verbessern. Die Darstellung des VOC-Abbaus und sekundärer Prozesse, wie der Zerfallgeschwindigkeit von emittierten VOCs und der Peroxynitratchemie durch einen Chemiemechanismus, sind besonders wichtige Prozesse für die Vorhersage der Ozonwerte unter Anwendung von unterschiedlichen Minderungsstrategien.