

対流圏硫黄化合物の3次元化学輸送モデルの開発(2)

新添多聞*・木田秀次*

* 京都大学大学院理学研究科

要 旨

対流圏硫酸濃度分布を見積もるための全球三次元化学輸送モデルの開発において、液相における硫酸の生成過程を陽に表現したモデルを製作し、従来の parameterization を用いたモデルでは困難とされた汚染大気における地表面硫酸濃度の季節変化の再現を試みた。その結果、酸化剤である H_2O_2 の枯渇現象を考慮することによって冬季においては観測とよい一致をみたものの、その他の季節はほとんど常に観測より小さく、また硫酸の前駆種である SO_2 濃度は観測より大きな値となった。これはモデルの雲層-雲底下層間の鉛直混合が不十分であることが原因と考えられる。

キーワード：対流圏硫酸, 化学輸送モデル, 液相化学

1. はじめに

対流圏の硫酸粒子は酸性雨の主要な原因であり、大気中で7日程度の寿命を持つために比較的長距離に渡って輸送されることから、国境を越える大気汚染物質として知られてきた。また近年では硫酸粒子が太陽放射を散乱し地表への直達光を減少させる、あるいは凝結核となって雲の光学特性を変化させることで地球の放射場に対して負の強制力を持つ、即ち温暖化を抑制しているとして注目されている。しかし温室効果ガスなどに比べれば大気中での寿命が短いために分布の時間的、空間的変動が大きく、気候予測の不確実要素となっている。酸性雨による被害予測や放射強制力の定量的評価のために、十分な時空間解像度を持つ3次元化学輸送モデルは硫酸エアロゾルの大気中、特に観測が困難な洋上および上部対流圏でのふるまいを予測する上で有効な手段である。

対流圏において硫酸粒子の90%以上は雲中の液相において SO_2 が酸化されることにより生成されることが考えられている。ところが従来の化学輸送モデルの多くがこの生成過程の扱いが困難であることから、極めて簡略化してきた。そのようなモデルの結果を観測値と比較した場合、汚染大気における硫酸濃度の大きな季節変化を再現できず、この点が硫酸

の生成過程を簡略化するモデルの限界であると指摘されてきた(Langner and Rodhe,1991;Pham et al.,1995)。そこで本研究では、液相における生成過程を陽に表現したモデルを開発し、汚染大気における硫酸濃度の季節変化の再現を試みた。

開発したモデルは新添・村松(1997)を基礎とした全球三次元オイラー形式の化学輸送モデルで、解像度は水平 $2.5^\circ \times 2.5^\circ$ 、鉛直は等圧面座標で1000 ~ 100hPaまでの7層。扱う化学種は SO_2, SO_4, DMS, H_2S の4種で、生成、輸送、変質、除去を考慮する。 SO_2 の液相における酸化過程については、雲中の気相と液相の間に気液平衡を仮定し、液相における物質の濃度から直接酸化速度を見積もる。この方法を用いると酸化速度はその周囲の状況(気温、雲水量、酸化剤の濃度)に依存する。なお、酸化剤には H_2O_2 および O_3 を考えている。雲水量はNASAのISCCPおよびSSM/Iの衛星画像より推定する。

硫酸濃度の実際の観測例、特に長期間に渡る定点観測が極めて限られる現在ではこのようなモデルの開発においては、いかにしてそのモデルを検証するかが常に問題となる。しかし米国においては1980年代後半から、観測ネットワークの整備が進み、近年になってその長期間の観測結果が公開されたことによって、ある程度詳細な検証が可能となっている。

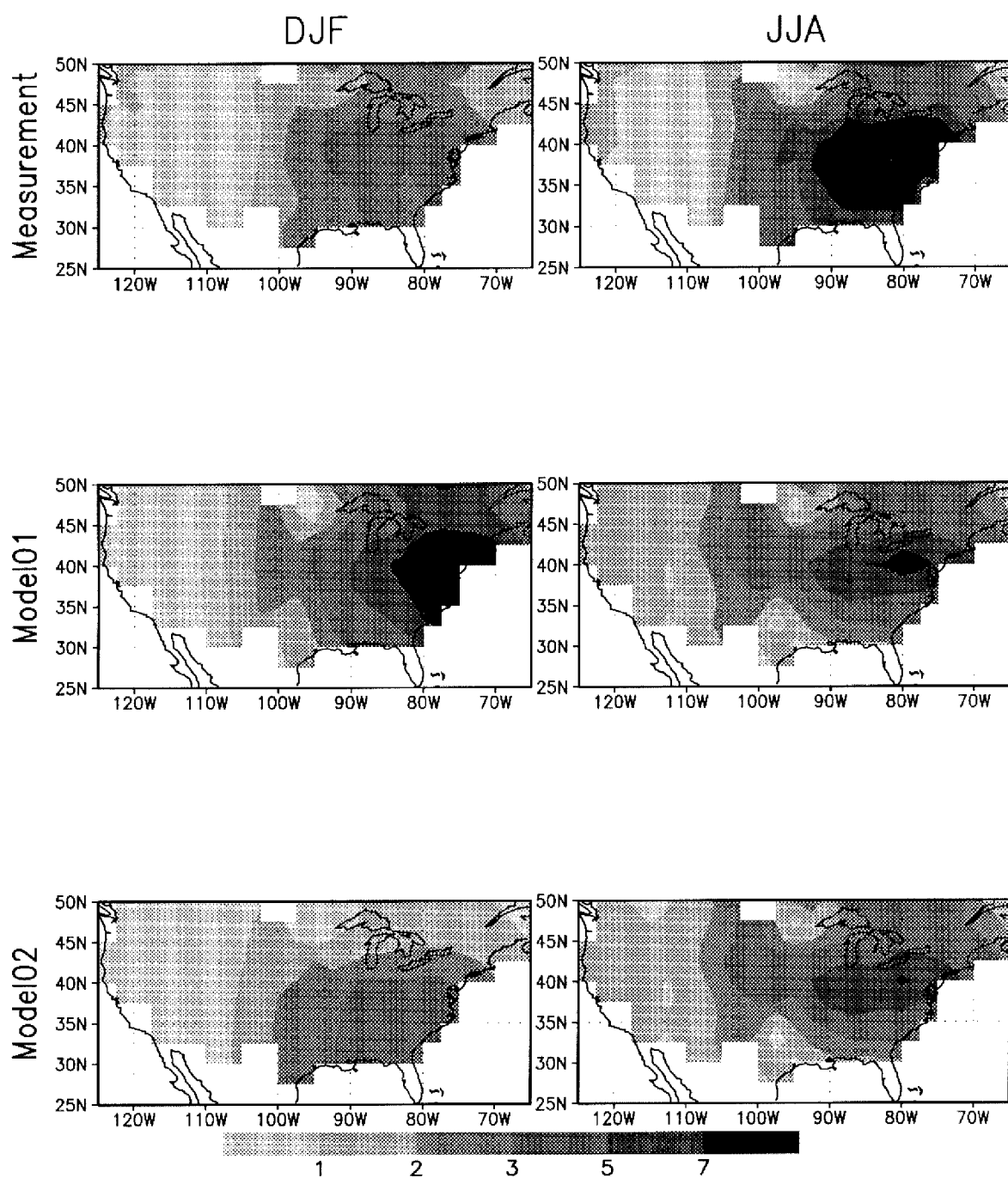


Fig. 1 Comparison of seasonally averaged calculated sulfate surface distribution to CASTNet measurement (unit: $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Leftside is December to February and Rightside is June to August. Model01 is calculated without oxidant limitation and Model02 is including.

今回比較に用いたのは EPA(Environmental Protection Agency) の CASTNet(Clean Air Status and Trends Network) による全米 60 点における SO_2 および SO_4 の大気中濃度データである。ただし測定局のほとんどが西経 95 度より東に集中している。

2. Oxidant Limitation

液相における硫酸の生成過程を単純化したモデルで汚染大気における硫酸濃度の季節変化が再現されない理由として、Oxidant Limitation と呼ばれる現象の parameterize が困難であることがあげられている。 SO_2 の液相酸化過程は多くの場合、 H_2O_2 を

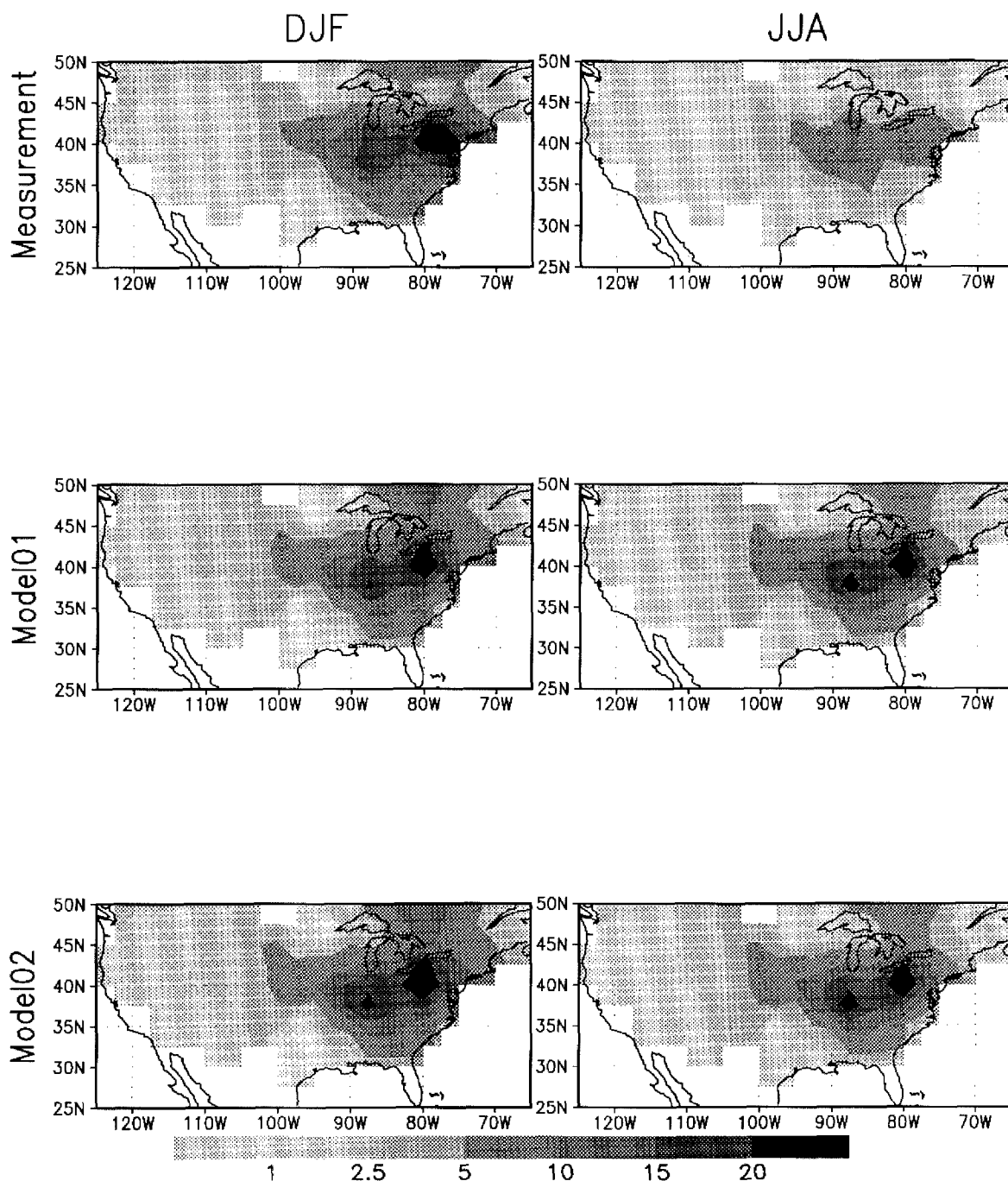


Fig. 2 Same as Fig.1 but for SO_2

酸化剤とする反応が卓越する。 SO_2 を1分子酸化する際、 H_2O_2 も1分子消滅する。通常は一連の光化学反応により H_2O_2 が減少した分は常に補給されるため、実質的に H_2O_2 濃度は一定と考えられるが、 H_2O_2 に対して酸化すべき SO_2 が大量に存在する場合、 H_2O_2 の補給が追い付かなくなり一時的に枯渇してしまう。対流圏中緯度では、冬季は夏季に比べ H_2O_2 濃度は大きく減少するため、 SO_2 が大量に存

在する汚染大気中で冬季にこの現象の効果が顕著に現われると考えられている。つまりこの効果をモデルで再現しない限り、汚染大気における硫酸濃度の季節変化は再現されないと思われる。

Chameides (1984) は光化学-液相化学結合 Box Model を用いて、どのような条件の下で Oxidant Limitation が起こり得るかを調べている。その結果によれば、 SO_2 が H_2O_2 より少なければ H_2O_2 は

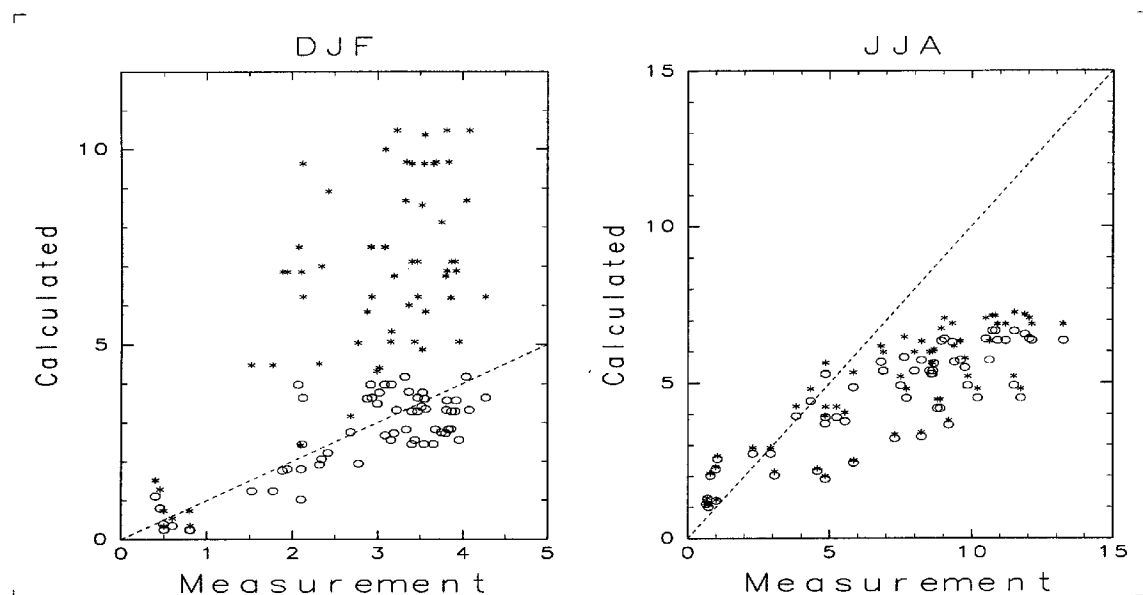


Fig. 3 Correlation of seasonally averaged sulfate surface concentration between calculated and measurement (unit: $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Model01 and Model02 are represented by asterisk(*) and circle(O), respectively.

反応の進行に係わらず一定としてよいが、 H_2O_2 より多く存在する時は Oxidant Limitation の効果を考慮する必要があると結論づけられている。

筆者らは新添・木田 (1998) で北米における硫酸の湿性沈着量の観測値との比較を行った結果、モデルにおいて液相酸化過程を陽に表現した場合、冬季において著しい過大評価となること、その原因が Oxidant Limitation を考慮していないことが考えられることを指摘した。本研究ではその効果を見るために、Oxidant Limitation を考慮しない場合 (Model01) と考慮した場合 (Model02) の比較も行った。化学過程は 1 時間ごとに計算を行い、Model01 では H_2O_2 濃度は一定とする。Model02 では $\text{SO}_2 > \text{H}_2\text{O}_2$ のとき Timestep 5 分で反応に応じて H_2O_2 を減少させながら 1 時間分計算した後、 H_2O_2 濃度を元に戻してから次の 1 時間分を計算する。また H_2O_2 濃度は Spivakovsky et al.(1990) の光化学モデルから、緯度、高度の関数として季節ごとに与える。

3. 結果

Model01,02 による硫酸および SO_2 の地表面濃度の季節平均をとり、冬季 (DJF) と夏季 (JJA) について観測値との比較を行った。Fig.3,4 は各測定局ごとの散布図。Fig.1,2 は平面分布で、測定局の位置における値を用いて等値線を引いてある。モデルの値は測定局の位置に相当する点の周囲 4grid の平均である。冬季においては Oxidant Limitation を考慮しな

かった場合 (Model01) はほとんどの測定局で硫酸濃度が過大評価、 SO_2 濃度が過小評価となるのに対して、考慮した場合 (Model02) 硫酸濃度は最大で 45% 程度減少し、かなり良い対応が見られる。液相における酸化反応は気温が低いほど盛んになるため、酸化剤である H_2O_2 濃度が最低になるにもかかわらず酸化速度自体は冬季において最大となるが、実際には Oxidant Limitation のために硫酸の生成量は大きく抑えられていることが分かる。一方、夏季においては Model01,02 の結果に冬季ほど顕著な差はなく、これは Oxidant Limitation があまり起こらないことを表しているが、硫酸濃度は全体的に観測値より小さく、濃度が高いところほどその差が大きくなっている。逆に SO_2 は観測値より大きい、濃度の大きさに関わらずばらつきが見られる。また夏冬ともに Model01,02 の間には硫酸の場合ほどの差は見られず、冬季でも最大で 25% 程度である。

Fig.5 は SO_4 と SO_2 の地表面濃度の季節変化で、CASTNet の全測定局での平均をとったものである。北米では東西の濃度差が大きく、また測定局は大半が東部に集中するため、これは東部汚染域での季節変化を表していると考えてよい。冬季においては SO_4 , SO_2 ともに Oxidant Limitation を考慮することで観測値とよい一致が見られる。ところがその他の季節については、ほとんど常に Model01,02 ともに SO_4 は過小評価、 SO_2 は過大評価となり、観測に見られるように、夏季において SO_4 が極大、 SO_2 が極小となって、冬季との差が 2 倍以上となるような大きな季節変化は再現されなかった。

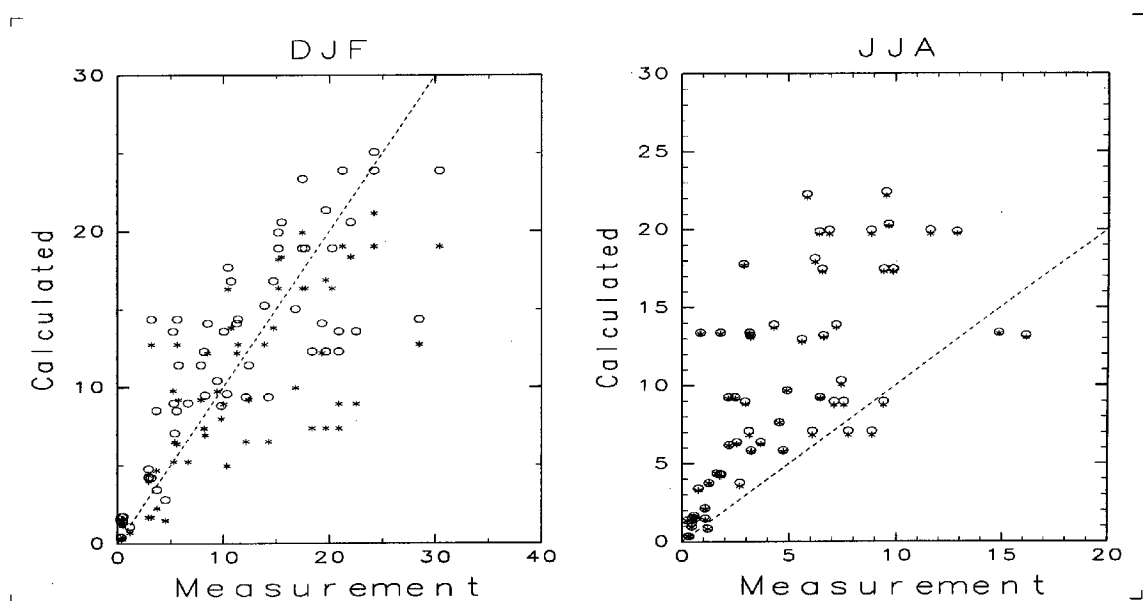


Fig. 4 Same as Fig.3 but for SO_2

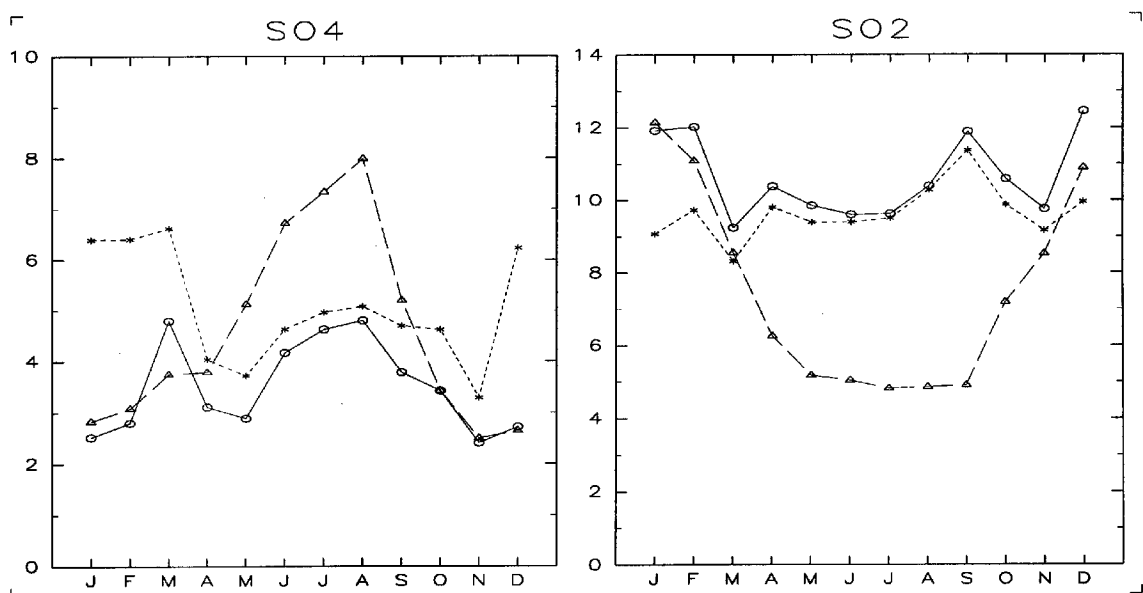


Fig. 5 Seasonal variation of sulfate and SO_2 surface concentration. (unit: $\mu g/m^3$). The dotted, solid, and dashed lines represent Model01, Model02 and measurement, respectively. Values are averaged for all CASTNet monitoring sites.

4. 考察

Fig.6は都市域における地表面付近の硫酸の主要な生成経路を模式的に表している。 SO_2 が地表にその放出源を持つものに対して、硫酸は主に850hPa~700hPa付近の雲層に流入した SO_2 が液相において

酸化されることにより生成される。従って地表面付近の硫酸濃度は雲層における化学過程の他に、雲層-雲底下層間の鉛直混合という物理過程が強く影響するはずである。雲中における酸化速度はOxidant Limitationが起こらない限り酸化剤の濃度に比例するため、本研究で用いた濃度データが現実より低い

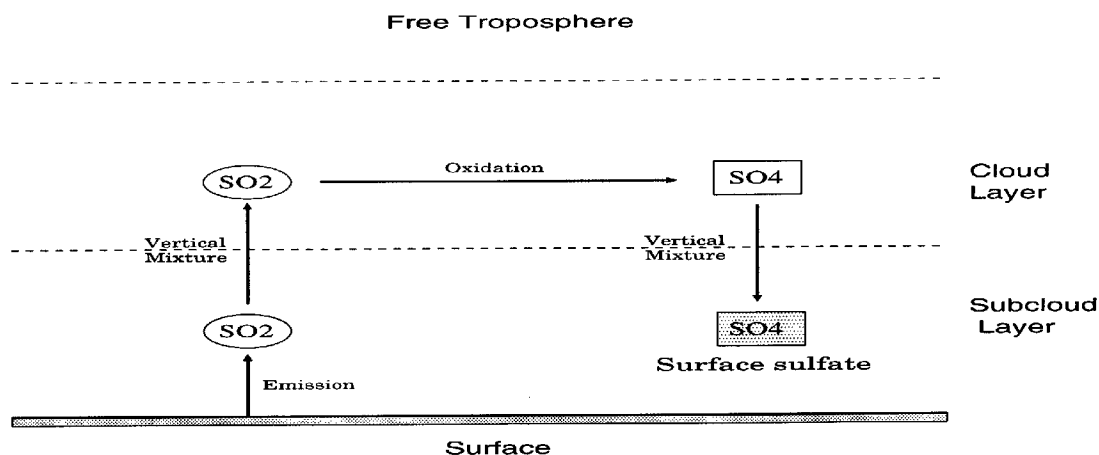


Fig. 6 Schematic representation of pathway to surface sulfate in urban area.

ために硫酸生成量を過小評価したとも考えられる。しかし SO_2 が観測値と大きくずれていることから、この可能性は高いとは思われない。なぜなら Fig.4に見られるように、 SO_2 は地表に強い放出源を持つ場合、雲層での化学過程の大きさは地表面濃度に影響しにくいからである。ただし、地表からの放出より自由対流圏からの流入の方が卓越する北大西洋のような場合、雲層での化学過程に対する SO_2 の地表面濃度の感度は非常に大きい。

一方、鉛直混合が不十分であるとすれば、雲底下層から雲層への SO_2 の流入、従って雲層における SO_4 の生成、さらに雲層から雲底下層への SO_4 の流出のそれぞれを過小評価してしまい、その結果として地表面濃度が観測値とずれてしまうことになる。Fig.3の夏季において、濃度が高いほど観測値とのずれが大きいのは、 SO_2 の強い発生源の近くほど水平移流の効果が小さく、鉛直混合の影響を受けやすいからだと思われる。モデルではこの下層での鉛直混合は地表の水平風速に比例する拡散係数によって評価しており、境界層の季節による条件を反映できているわけではない。大気が比較的安定で鉛直混合が小さいと考えられる冬季ではあまり問題がなくても、対流で成長するような夏季の境界層を表現するには不十分である。今後、境界層の季節変化をうまく表現できる parameterization を導入すれば改善されると思われる。

5. 結論

本研究では硫酸粒子の生成過程を簡略化した従来のモデルでは困難であった、汚染大気における地表面硫酸濃度の大きな季節変化の再現を目指して、生

成過程を陽に表現したモデルを開発した。北米における観測データと比較した結果、以下の知見を得た。

- 液相における生成過程を陽に表現した場合、冬季において硫酸濃度が著しい過大評価となった。
- Oxidant Limitation を考慮すると硫酸濃度は最大で45%減少し、観測とよく一致した。
- 地表面に強い放出源がある領域では雲層での化学過程の大きさの SO_2 濃度への影響は小さい。
- 冬季以外の季節では概して硫酸は過小評価、 SO_2 は過大評価となり、期待されたような季節変化は再現されなかった。
- この原因は雲層－雲底下層間の鉛直混合が不十分であったためと思われる。
- 混合層の季節変化を表現するような parameterization を導入することが今後の課題である。

謝辞

本研究は京都大学電波科学計算機実験装置を用いて行われました。関係各位に深く感謝します。

参考文献

- 新添・村松 (1997)：対流圏硫黄酸化物の生成・消滅に対する雲の影響, 京都大学防災研究所年報第40号,B-2,pp181-199
- 新添・木田 (1998)：対流圏硫黄化合物の3次元輸送－化学モデルの開発, 京都大学防災研究所年報第41号,B-1,pp375-381
- Chameides,W.L. (1984) : The Photochemistry of a Remote Marine Stratiform Cloud,

- J.Geophys.Res., 89, 4739-4755
- Langner,J., and Rodhe,H. (1991) : A Global Three-Dimensional Model of the Tropospheric Sulfur Cycle, J.Atmos.Chem., 13, 225-263
- Pham,M., J.-F.Muller, G.P.Brasseur, C.Granier, and G.Megie (1995) : A three-dimensional study of the tropospheric sulfur cycle, J.Geophys.Res., D12, 100, 26,0061-26,092
- Spivakovsky,C.M., R.Yevich, J.A.Logan, S.C.Wofsy, M.B.McElroy, and M.J.Prather (1990) : Tropospheric OH in a Three-Dimensional Chemical Tracer Model:An Assessment Based on Observations of CH_3CCl_3 , J.Geophys.Res.,95(D11),18,441-18,471

A three dimensional global chemistry-transport model of tropospheric sulfur cycle (2)

Tamon NIISOE* and Hideji KIDA*

*Graduate School of Science, Kyoto University

Synopsis

A global three dimensional chemistry-transport model of tropospheric sulfur cycle is developed explicitly representing aqueous oxidation process, in order to simulate seasonal variation of sulfate surface concentration in polluted air, which is not shown by existing models employing parameterization of aqueous oxidation process. Considering depletion of H_2O_2 called oxidant limitation, the model has generally agreement with available observation data in the United States in winter. But sulfate is underestimated and SO_2 is overestimated in other season. This seems to be result of insufficiency of vertical mixture between cloud layer and subcloud layer.

Keywords : *Tropospheric sulfate, Chemistry transport model, Aqueous chemistry*