

対流圏硫黄酸化物の生成・消滅に対する雲の影響

新添多聞*・村松久史

*京都大学大学院理学研究科

要 旨

対流圏硫黄化合物 (SO_4^{2-} , SO_2 , DMS , H_2S) の3次元輸送-化学モデルを開発するに当たり、雲の climatology data を用いて、大気中凝結水量を見積もることにより、硫酸粒子の生成を支配する SO_2 ガスの液相における酸化過程を陽に表現した。さらに従来の輸送モデルのスキームに従って液相酸化過程を表現したモデルを製作し、実際に硫酸濃度場にとどの程度の差が現れるか対照実験を行った。

キーワード：対流圏硫酸，凝結水量，液相化学

1. 序

1.1 はじめに

対流圏硫酸粒子が地球の放射場に対して負の強制力をもっているとして近年注目を集めている。この強制力を見積もるためにはまず、硫酸の大気中濃度を知る必要があるが、現在のところ観測データはあまりに乏しい。よって、濃度分布を再現、または予測できる3次元モデルの開発が必要になる。

対流圏に存在する非海塩硫酸粒子は、そのほとんどが大気中の SO_2 が酸化されて生成されるが、その生成過程には大別して次の2通りがある。

- SO_2 ガスが OH ラジカルによって酸化される。(気相酸化反応)
- 凝結水に溶け込んだ SO_2 が凝結水中で酸化される。(液相酸化反応)

このうち、硫酸粒子の90%以上は雲水中の液相において生じていると考えられている (Langner and Rodhe, 1991 など)。しかしその扱いが困難なため従来の3次元輸送-化学モデルではこれを無視するか、極めて簡略化しており、大きな問題点とされてきた。そこで本研究では硫酸の生成を支配している液相酸化過程を陽に表現したモデル (Explicit Model) の開発を行なう。さらに液相酸化過程を従来のスキームに従ってパラメタライズしたモデル (Implicit Model) を製作し、この二つのモデルにより硫酸濃度にどれほどの違いが生じるかを比較検討することを目的とする。

1.2 対流圏硫黄酸化物の3次元輸送-化学モデルの概要

Fig.1は対流圏における硫黄循環の模式図である。今回扱う化学種はガス状物質として SO_2 , DMS (dimethyl sulfide: CH_3SCH_3), H_2S 、エアロゾルとして SO_4^{2-} の4種である。厳密に言うと、硫酸基 (SO_4^{2-}) を有するエアロゾルは、硫酸粒子 (H_2SO_4) と硫酸塩粒子 ($(NH_4)_2SO_4$, $CaSO_4$ など) に区別され、それぞれ光学特性が異なるが、ここでは区別せず、単に SO_4^{2-} と呼ぶこととする。 COS は成層圏では SO_4^{2-} の主な前駆種として重要である (Crutzen 1976) が、対流圏では極めて安定であるため無視した。また土壌、海塩粒子中の SO_4^{2-} も考慮していない。線で囲んだ SO_4^{2-} が濃度を求めるべき気相の SO_4^{2-} であり、太線で示した経路が本研究で着目する SO_2 の液相酸化過程である。

本研究で製作したモデルは対流圏硫黄化合物に対する全球3次元輸送-化学モデルである。変質、除去過程を考慮しやすくように、オイラー形式を採用した。解像度は水平に対して $2.5^\circ \times 2.5^\circ$ 、鉛直に対して等圧面座標で 1000, 850, 700, 500, 300, 200, 100hPa の7層とし、濃度は各格子点を中心とする grid box の平均値として評価する。濃度の時間発展は質量保存の式 (1) により与えられる。

$$\rho \frac{\partial \mu_i}{\partial t} = -\rho \mathbf{U} \cdot \nabla \mu_i - \nabla \cdot \rho (\mathbf{K} \cdot \nabla \mu_i)$$

Tropospheric Sulfur Cycle

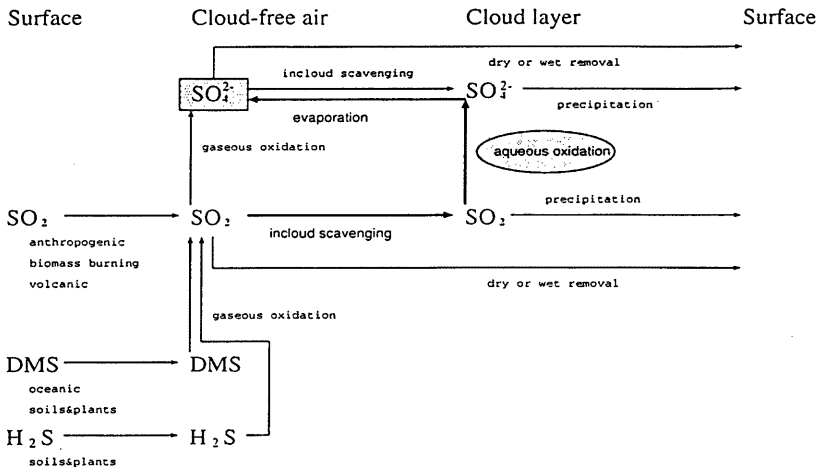


Fig. 1 Schematic representation of tropospheric sulfur cycle

$$+M_i + S_i - \rho\mu_i L_i \quad (1)$$

μ_i : 質量混合比, U : 風, ρ : 大気密度,

K : 拡散テンソル, M_i : 対流雲による鉛直輸送量,

S_i : 生成量, L_i : 消滅率

time step は移流、拡散、放出に関して10分、変質、除去に関して1時間である。対流雲による鉛直輸送に関しては後述する。対象期間は1985年の1年間とする。 SO_4^{2-} の生成量は SO_2 の酸化反応による消滅率 L_i によって決定される。Explicit ModelおよびImplicit Modelは SO_2 の液相酸化過程の扱い以外は全く同一のモデルである。

2. 凝結水量の見積り

液相酸化反応は凝結水の濃度(凝結水量)に大きく依存するために、その効果を評価するには凝結水量のデータが必要となる。ところが凝結水量の全球3次元データは観測、モデルの結果共にほとんど皆無である。凝結水量に近い物理量として可降水量があるが、可降水量の分布は凝結水量とは大きく異なるため、これを利用することはできない。そこで、ISCCP(International Satellite Cloud Climatology Project) D2 dataset の7つの cloud type

(Cu,St/Sc,Ac/As,Ns,Cb) ごとの雲量および雲頂気圧の月平均データを用い、凝結水量を見積もった。

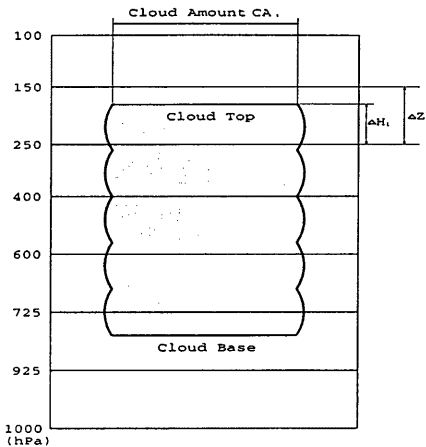


Fig. 2 Schematic representation of cloud vertical structure

Cloud Type	鉛直規模 ($\Delta H_i, km$)	凝結水量 (lwc_i, gm^{-3})
Cu	1.0	0.5
St/Sc	0.7	0.3
Ac/As	0.8	0.1
Ns	2.7	0.1
Cb		
(Tropical)	5.0	1.0
(Others)	2.5	1.5

Table 1 vertical extent and liquid water content of each cloud type

まず各 cloud type ごとに見積もる。Fig.1はモデルの鉛直気柱の概念図である。雲頂気圧および雲量は ISCCP により与えられる。そこで雲の平均的な鉛直規模を仮定すれば、各層における雲の厚み ΔH_i (i は cloud type を表す) が定まる。Cbのみ雲底を 925hPa に固定した。雲は鉛直方向に一様であるとすると、雲量 $C.A_i$ 、層の厚み ΔZ から、各 grid box において雲が占める体積の割合 (体積占有率) V'_i が求まる。ただし、気温 T が $T < 253K$ では液体の水は存在しないとして、 $V'_i = 0$ とした。T の値は ECMWF/WMO 客観解析データの 1985 年の月平均値を用いている。

$$V'_i = C.A_i \times \frac{\Delta H_i}{\Delta Z} \quad (2)$$

いま、各 type の雲は独立に存在する、即ち、重なりあう部分はないとして、雲の中での平均的な凝結水量 lwc_i を仮定すると、grid box の凝結水量 LWC_i は、

$$LWC_i = lwc_i \times V'_i \quad (3)$$

となるはずである。用いた定数の値は Lelieveld et al.(1989), Hegg(1985) より、Table1の通り。

これを直接たしあわせて見積もった凝結水量から、各気柱の鉛直積分凝結水量 (liquid water path) を計算し、これを SSM/I(Special Sensor Microwave Imager) dataset の liquid water path と比較すると、およそ数倍の過大評価となる。そこで補正係数 F_i ($0 < F_i \leq 1$) を定め、式 (3) の V'_i を $V_i = V'_i \times F_i$ に置き換えてたしあわせて、grid box の凝結水量 LWC を求める。

$$LWC = \sum_i LWC_i \cdot V_i \quad (4)$$

そして SSM/I の liquid water path の zonal mean に対して、計算された liquid water path の zonal mean を最小乗法により fitting させることで、 F_i を決定する。ただし、 F_i は全球を緯度 30 度ごとに

区切った 6 つの領域に対して 1 つずつ与える。また、これは海洋上の liquid water path に対してのみ行われる。それは SSM/I のデータが海洋上のみにおいて与えられているからである。

この結果が Fig.3 である。横軸に SSM/I の値、縦軸に計算された値を取り、プロットした。直線上に点が乗れば、一致していることになる。相関係数が 6.5 前後であり、簡単な手法によって凝結水量を求めたわりには良い一致が見られている。Fig.3 で示したのは 4 ヶ月分であるが、他の月においても同様の対応が見られる。

fitting はあくまで洋上の liquid water path に対してなされたものであるが、こうして調整した凝結水量は陸上においても、また鉛直方向に対しても正しいとする。

3. SO_2 の液相酸化反応率

ここでは今回開発した Explicit Model および従来のスキームに従った Implicit Model における SO_2 の液相酸化過程の扱いについて述べる。

3.1 Explicit Model

Explicit Model は SO_2 の液相酸化過程をなるべく陽に表現したモデルである。 SO_2 の液相における酸化反応としては、(1) H_2O_2 、または O_3 による酸化、(2) 金属イオンを触媒とする O_2 による酸化、の 2 種類がある。汚染大気中では後者の効果が大きいとされるが、いまだ不明の点が多く、評価するのは困難であるため、前者のみ扱うこととする (Fig.4)。

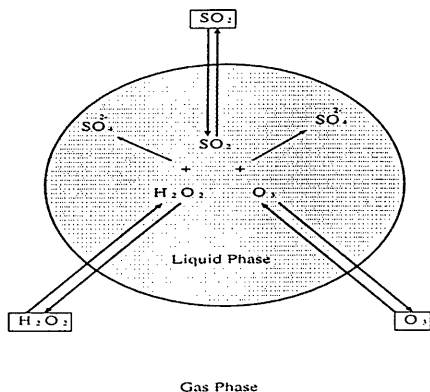


Fig. 4 Aqueous oxidation of SO_2

物質 J について、バックグラウンドの気相、凝結

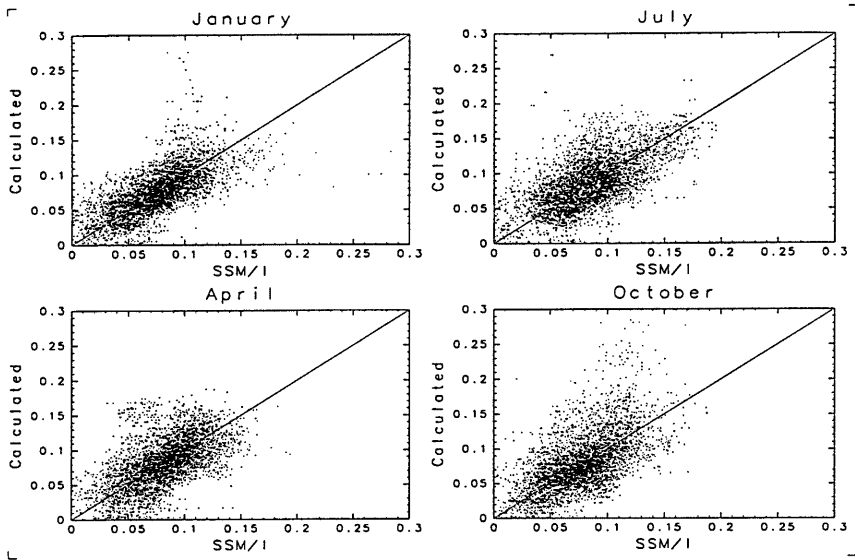


Fig. 3 Correlation of liquid water path between SSM/I Database and calculated (Unit:kg/m²)

水表面上の気相、凝結水内の液相の濃度をそれぞれ n_j (molecule/cm³)、 n_j^{eq} (molecule/cm³)、 $[J]$ (mol/l)とする。凝結水表面上の気相と凝結水内の液相の間に気液平衡を仮定すると、次の2式が成り立つ (Giorgi et al. 1985)。

ヘンリーの法則より

$$[J] = \frac{n_j^{eq} \times 10^3}{N_A} H' RT \quad (5)$$

質量保存より

$$n_j = [J] N_A \cdot LWC \times 10^{-9} + n_j^{eq} \quad (6)$$

ただし、 H' は有効ヘンリー定数、 R は気体定数、 N_A はアボガドロ数、 LWC は凝結水量 (g/m³)、 T は気温。

(5)(6)より n_j^{eq} を消去すると、

$$[J] = \frac{n_j}{N_A \cdot LWC \times 10^{-9} + \frac{N_A}{H' RT} \times 10^3} \quad (7)$$

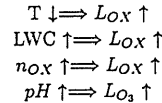
となり、気相の濃度から液相の濃度が求まる。2次の反応速度定数を $k(l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1})$ とすると、液相において、単位時間当たりに酸化剤 $OX(H_2O_2$, もしくは $O_3)$ により酸化される SO_2 は

$$-\frac{\partial [SO_2]}{\partial t} = k_{OX} \cdot [OX] \cdot [SO_2] \quad (8)$$

となる。これに凝結水量をかけあわせれば、単位体積の大気中において酸化される SO_2 の量がわかる。結果として、

$$-\frac{\partial \mu SO_2}{\partial t} = L_{OX} \cdot \mu SO_2 \quad (9)$$

L_{OX} は OX による SO_2 の酸化反応率であり、凝結水量、気温、凝結水の pH、酸化剤の濃度の関数である。対応関係は次のようになる。ヘンリー定数、反応速度定数は Chameides(1984)の値を用いた。



ただし今回は $pH = 5$ に固定した。酸化剤の濃度は Hough(1991)の光化学モデルの結果から、緯度、高度の関数として与える。 O_3 は季節ごとに与えるが、 H_2O_2 は季節変化しない。

このようにして見積もった各 grid box での反応率の zonal mean が Fig.5の左側である。850 ~ 700hPaの下層に集中している。また、気温が低いほど酸化率が高くなることを反映して、冬半球中緯度で最大となることがわかる。最大値は 2×10^{-4} 程度で、これは SO_2 の寿命にして約3時間に相当する。

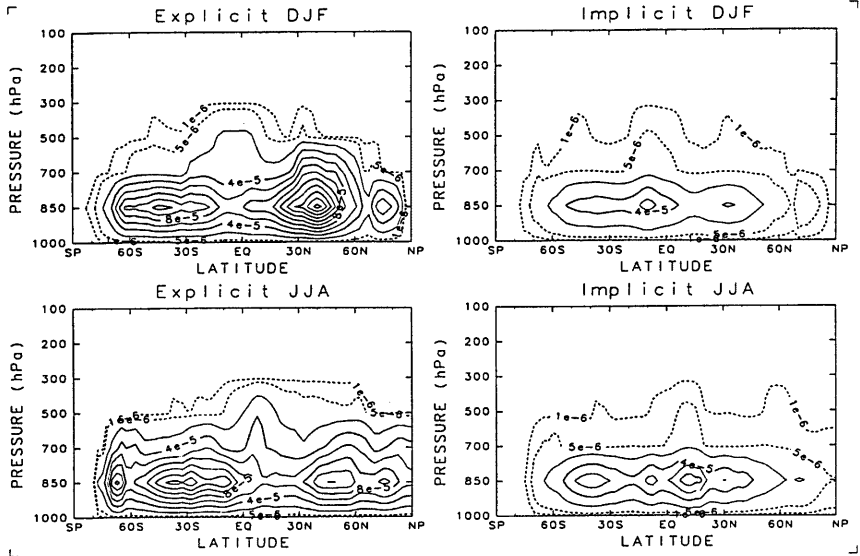


Fig. 5 seasonally zonally averaged aqueous oxidation rate of SO_2 (Unit: s^{-1})
 Leftside:Explicit Model, Rightside:Implicit Model
 Upside:December to February, Downside:June to August

3.2 Implicit Model

Implicit ModelはLangner and Rodhe(1991)に従い、 SO_2 の液相酸化過程を雲の体積占有率 V_i でparametrizeしたモデルである。

まず7つのcloud typeごとに、雲の内部での平均的な上昇速度 w_i を仮定する。Lelieveld et al.(1989)より、以下の通り。

- Cb : $5.0m/s$
- Cu : $1.0m/s$
- $St/Sc, As/Ac, Ns$: $0.05m/s$

w_i とTable1の鉛直規模 H_i から、気塊がその雲の中に存在する時間 τ_{ci} は

$$\tau_{ci} = \frac{H_i}{w_i} \quad (10)$$

となる。これを体積占有率 V_i により重量平均をとれば、grid boxにおいて気塊が雲の中に存在する時間 τ_c は

$$\tau_c = \frac{\sum_i (V_i \tau_{ci})}{V_c} \quad (11)$$

となる。ただし、 $V_c = \sum_i V_i$ 。気塊が雲の外に存在する時間を τ_{nc} として、 τ_c と τ_{nc} の比が雲の存在部分と存在しない部分の体積の比に等しいとすれば、

$$\tau_{nc} = \frac{1 - V_c}{V_c} \tau_c \quad (12)$$

となる。ここで、気塊が雲の中に入ると、その中の SO_2 はすべて瞬時に SO_4^{2-} に酸化されるとすると、grid boxにおける SO_2 の液相酸化反応による寿命 τ_{aq} は

$$\tau_{aq} = \tau_{nc}(1 - V_c) \quad (13)$$

となる。よって、酸化反応率 L は以下のようになる。

$$L = \frac{1}{\tau_{aq}} \quad (14)$$

この方法では、液相酸化反応は雲が多いほど、それも積雲が多いところほど、盛んであるということになる。こうして見積もった反応率のzonal meanがFig.5の右側である。Explicit Modelの場合と比較すると、下層に集中するのは同じであるが、熱帯および冬季の南半球中緯度で最大となっている。また、値の大きさ自体はExplicit Modelのおよそ半分となっている。水平方向で見ると、Implicit Modelは主に海上で強くなるが、Explicit Modelは内陸部にも強いところが見られる。

以上のことから、硫黄化合物の放出量は人為起源の集中する北半球に偏っているため、北半球冬季高緯度で SO_4^{2-} 濃度に大きな違いが生じることが期待される。

4. 輸送一化学モデル

ここではモデルの液相酸化過程以外、即ち Explicit Model、Implicit Model の共通部分について解説する。

4.1 放出起源

硫黄化合物の放出起源は人為起源と自然起源に分けられる。

人為起源としては、化石燃料の燃焼や産業活動によって主に SO_2 ガスとして排出される。放出量のデータとして GEIA(Global Emissions Inventory Activity) Inventory version 1B を用いた。これは 1985 年における人為起源 SO_2 の放出量を季節ごとにまとめたもので、point source(発電所など)と area source(車のエンジンなど)を分けて与えている(Voldner et al.,1996)が、モデルでは区別していない。放出量は季節ごとに与えるが、季節による変化はあまり見られない(Fig.6)。

自然起源としては、陸上からは土壌の微生物による有機硫黄化合物の発酵分解や植物から H_2S や DMS、海からは植物プランクトンの代謝産物として DMS が放出される。また農業活動や山火事による植物の燃焼(biomass burning)、火山の爆発や噴気口からの排出により、 SO_2 ガスが放出される。データは Spiro et al.(1992) の 1980 年に対する月ごとの Inventory を用いた。(Fig.7:DMS)。モデルの対象期間は 1985 年であるが、自然起源の放出量の経年変化はわずかであると考えられる。

硫黄化合物の放出は火山からの SO_2 以外は最下層の box に対して、火山からの SO_2 はその放出の高度に応じた box に対して与える。また、放出された硫黄化合物はその box において瞬時に一様に混ざるとした。

モデルに用いた硫黄化合物の年間放出量を Table2 にまとめた。カッコの中の値はそれぞれ全球放出量に対する割合を表している。北半球からの人為起源 SO_2 が全体の 7 割弱を占めることがわかる。自然起源の放出量、特に海からの DMS は研究により見積もりに大きな差があり、ここでは $12TgS/yr$ が全体の 13% にすぎないが、 $30TgS/yr$ 以上という報告もある(Möller,1995)。

4.2 移流・拡散

移流・拡散項は、key box method により、隣合う box 間の輸送量を求めることにより計算する。風の 3次元データとして、ECMWF/AWMO の東西風

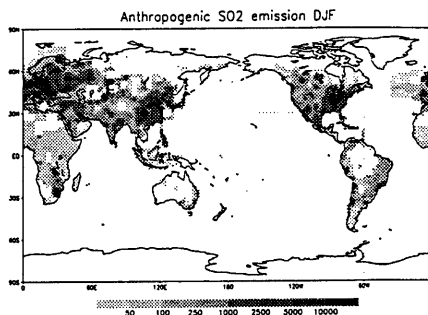


Fig. 6 Anthropogenic SO_2 emission averaged from December to February (Unit: $\mu gS/m^2/day$) from GEIA Inventory version 1B

u , 南北風 v , 等圧面座標での鉛直流 ω の 12 時間ごとの値を time step に応じて線形内挿して用いた。拡散係数は空間解像度に依存するものであり、本来は調整することによって決定すべきものであるが、今回は Ishikawa(1995) の値をそのまま用いた。

$$\text{水平拡散係数} = 1.0 \times 10^5 (m^2/s)$$

$$\text{鉛直拡散係数} = \begin{cases} 24.0|u| & (\text{最下層}) \\ 0.37|u| & (\text{第2層以上}) \end{cases}$$

4.3 気相酸化過程

気相において、OH radical により SO_2 は SO_4^{2-} へ、DMS、 H_2S は SO_2 に酸化される。DMS から SO_2 に酸化される際の中間生成物は考慮していない。OH radical の濃度は Spivakovsky(1990) の光化学モデルにより、緯度、高度の関数として、季節ごとに与える。気相酸化反応率は Hynes et al.(1986)、DeMore et al.(1992) に従った。

Fig.8 は SO_2 の気相酸化反応率の zonal mean である。液相酸化反応率(Fig.5)と比較すると、1桁以上小さいことがわかる。

4.4 Incloud scavenging

大気中の物質を取り込んだ雲粒が、降水となって消滅することによる除去過程を 'in-cloud scavenging' と呼び、吸湿性の極めて高い SO_4^{2-} の主な除去過程である(Hobbs,1993)。また、溶解度の比較的高い SO_2 についてもこの効果は大きい。

(1) 降水生成率

まず各 grid box における降水生成率 ($gm^{-3}s^{-1}$) を求める。鉛直気柱において各層より生成される降水は、その層における雨雲(Ns,Cb)の凝結水に比例すると仮定する。地表における平均降水量を $P_0(gm^{-2}s^{-1})$ とすると、降水生成率 P は

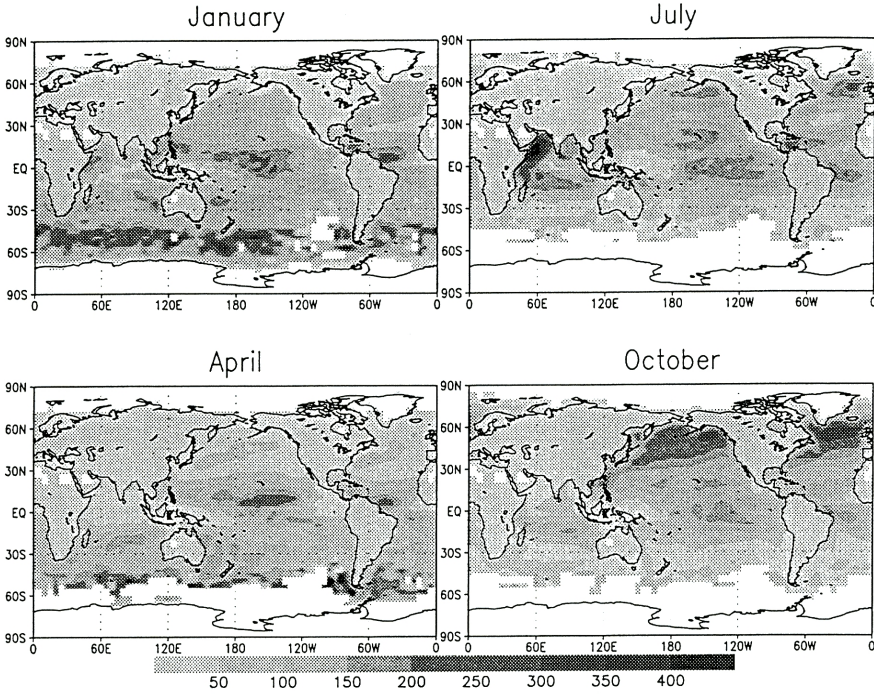


Fig. 7 Monthly averaged DMS emission (Unit: $\mu\text{gS}/\text{m}^2/\text{day}$) from Spiro et al.(1992)

$$P = P_0 \cdot \frac{LWC_{Ns} + LWC_{Cb}}{\int_{\text{surface}}^{\text{top}} (LWC_{Ns} + LWC_{Cb}) dz} \quad (15)$$

となる。 P_0 の値は NCEP Reanalysis Dataset の月平均値を用いた。

(2) SO_4^{2-}

Junge et al.(1957) より、 SO_4^{2-} の消滅量は以下のように評価される。

$$-\frac{\partial \mu_{\text{SO}_4^{2-}}}{\partial t} = \epsilon \cdot \frac{P}{LWC} \cdot \mu_{\text{SO}_4^{2-}} \quad (16)$$

ここで、 ϵ は雲粒による SO_4^{2-} の捕捉率である。

Langner and Rodhe(1991) によれば、雲の中での捕捉率は 0.85 ~ 1.0 であるが、ここでは 0.9 とした。よって、

$$\epsilon = 0.9 \times V_c \quad (17)$$

(3) SO_2

Section3.において気相濃度から凝結水中の SO_2 の濃度が求まることを示した。凝結水中の SO_2 の濃度に降水生成率をかけあわせれば SO_2 の消滅量が求まる。

$$-\frac{\partial \mu_{\text{SO}_2}}{\partial t} = \frac{10^{-6}}{(H'_{\text{SO}_2} RT)^{-1} + LWC} \times 10^{-6} \times P \cdot \mu_{\text{SO}_2} \quad (18)$$

4.5 Subcloud scavenging

大気中の物質が落下する雨粒との衝突により除去される過程を subcloud scavenging という。この過程による SO_4^{2-} 、および SO_2 の消滅量は、それぞれ Berge(1993)、Martin(1984) に従って評価した。

incloud scavenging による消滅量と subcloud scavenging による消滅量を比較すると、 SO_4^{2-} の場合は incloud scavenging が圧倒的に卓越する。一方、 SO_2 の場合は、熱帯および夏半球で subcloud scavenging、冬半球で incloud scavenging が卓越することが示された。

4.6 乾性沈着

地表における SO_2 および SO_4^{2-} の乾性沈着は地表付近の気象条件、地表の条件、および化学種の物理化学特性に依存する複雑な過程であるが、鉛直方

Emission	Global	Northern Hemisphere	Southern Hemisphere
Anthropogenic SO_2	67(73%)	61(66%)	6(7%)
Biomass burning SO_2	2.3(2%)	1.3(1.4%)	1.0(1%)
Volcanic SO_2	9.9(11%)	7.9(8.6%)	2(2%)
Total SO_2	79.2(86%)	70.2(76%)	9(10%)
Oceanic DMS	12(13%)	5.3(5.8%)	6.6(7%)
Terrestrial DMS	0.1(0.1%)	0.1(0.1%)	0.1(0.1%)
Total DMS	12.1(13%)	5.4(5.9%)	6.7(7.1%)
Terrestrial H_2S	0.7(1%)	0.4(0.6%)	0.3(0.4%)
Total	92	76(82.5%)	16(17.4%)

Table 2 Annual sulfur emissions used in the model (unit:TgS/yr)
 derived from GEIA Inventory version 1B for anthropogenic source ; Spiro et al.(1992) for natural source

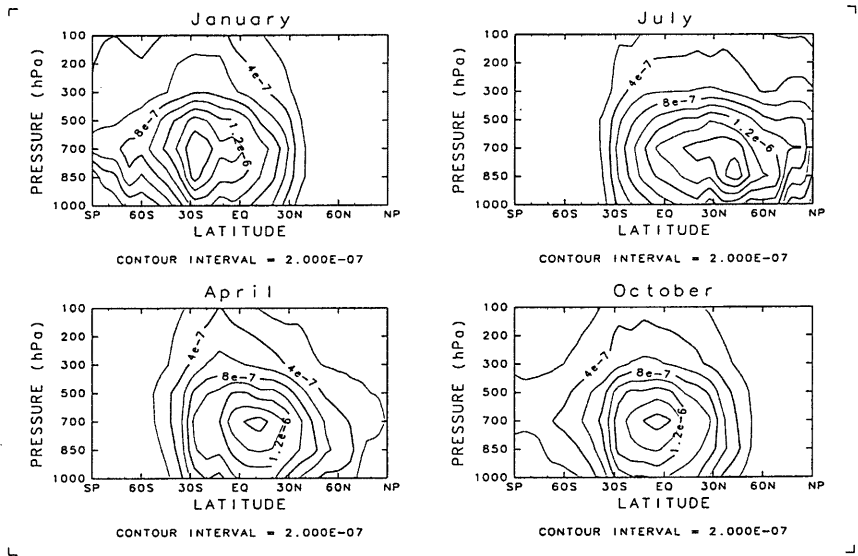


Fig. 8 Seasonal variation of monthly zonally averaged gaseous oxidation rate of SO_2 (Unit: s^{-1})

向の解像度が粗いため、ここでは沈着速度による簡単な parametalization を用いている。最下層中央部(高度 $300m = z_0$)における沈着速度 v_1 は Langner and Rodhe (1991) より

$$v_1 = \frac{v_0}{1 + \frac{v_0 z_0}{K_{z,z}}} \quad (19)$$

ここで $K_{z,z}$ は最下層の鉛直拡散係数、 v_0 は高度 $1m$ での沈着速度である。最下層の厚みを ΔZ_1 とす

ると、乾性沈着による消滅量は

$$-\frac{\partial \mu}{\partial t} = \frac{v_1}{\Delta Z_1} \cdot \mu \quad (20)$$

ただし、これは最下層の下側半分での沈着量を無視しており、特に地表に放出起源を持つ SO_2 の場合、過小評価となる可能性が大きい。 v_0 の値は Table3の通り。地表の Land, Water, Snow/Ice cover は ISCCP D2 Dataset による。

	Water	Land	Snow/Ice
SO_2	0.8	0.6	0.1
SO_4^{2-}	0.2	0.2	0.2

Table 3 Dry deposition velocities v_0 in $cm\ s^{-1}$ from Langner and Rodhe (1991)

4.7 積雲対流による鉛直輸送

積雲対流の発生に伴う強い上昇流によって、対流圏の物質は下層から上層へ輸送される。この過程はサブグリッドスケールで発生するため、硫黄化合物のような寿命の短い物質の場合、大規模場での移流や拡散で再現することはできない。そこで、Feichter and Crutzen(1990)のパラメタリゼーションに従い、積雲対流による鉛直輸送量を見積もる。

ただし、これはDMSおよび H_2S にのみ適用する。 SO_4^{2-} は雲の中ではほとんどすべて雲粒の中に存在すると考えられるが、雲粒は対流による上昇と重力による下降を繰り返して、実質的に止まっているからである。 SO_2 の場合、すべてが雲粒に溶けているわけではないのである程度の効果はあるものと思われるが、今回は適用しない。

鉛直輸送量を評価するため、まず積雲対流イベントがいつどこで発生するかを決め、一回のイベントにより輸送される大気の見積もる。

(1) 積雲対流イベントの発生

モデルの各鉛直気柱において、いつ積雲対流イベントが発生するかを決定するために、ISCCP C2 Datasetの積乱雲の出現頻度のデータを用いる。これは出現頻度を3時間ごとに評価したものの月平均データである。そこで、モデルでの積雲対流の評価は3時間ごとに行なう。出現頻度を f_c とすると、1ヵ月間に発生する回数 N_c は、

$$N_c = \text{日数} \times 8 \times f_c \quad (21)$$

となる。評価する回数、(日数×8)回のうち、いつ発生するかは任意に決める。

(2) 鉛直輸送量の見積もり

一回の対流イベントにより、高度 z を通過して輸送される大気の見積もりを $M_U(z)$ とすると、grid boxの下端と上端での $M_U(z)$ の差 $\Delta M_U(z)$ が、そのboxにおいて流入($\Delta M_U(z) > 0$)もしくは流出($\Delta M_U(z) < 0$)する大気の見積もりである。 $M_U(z)$ はFeichter and Crutzen(1990)により、水蒸気の収支から一回の対流イベントにより凝結する水の質量を求め、そのうちの3分の1が対流性降雨として落下すると仮定することにより見積もる。対流性降雨量の値としてNCEP ReanalysisのConvective Precipitationデータを用いた。

下層のboxから取り込んだ化学種は上昇流の中で一様になると仮定して、上層のboxで吐き出される

大気の見積もりに応じて化学種を分配する。また、対流イベントの後の緩やかな下降流によって、大規模場での質量は保存するとする。

4.8 初期値

まず、4種の化学種(SO_4^{2-} , SO_2 , DMS , H_2S)のすべての濃度を0として、1984年12月の物理量(風、気温など)を用いて1ヵ月間の積分を行なう。その結果を初期値としてさらに1984年12月に対して積分を行なう。さらにもう一度繰り返した結果を1985年1月1日午前0時の初期値として用いる。

今回扱う硫黄化合物はいずれも寿命が10日より短い物質であって、下層においては、初期値を求めるための積分は20日間も行えば十分であるが、上層では寿命が長くなり物質の流入が不十分となる可能性があるため、念のために3ヵ月間の積分を行った。

5. 結果

ここではモデルの結果について述べ、検証のために観測値との比較を行い、またExplicit ModelとImplicit Modelの結果の比較を行う。検証に用いたデータは過去に観測されたものから引用してきたものであるが、年間を通じて全球をカバーできるほどの数はなく、モデルを検証するにはかなり不十分である。またこれらの多くは数週間程度の観測イベントにより測定されたデータであり、その時の気象条件の影響を大きく受けている。さらに硫黄化合物の濃度の測定は一般に困難なものである。一方、モデルによる値はgrid boxの平均値であり、また観測された時期に対応する月の平均値である。観測された当時の気象条件を考慮したモデルでもない。比較のためには少なくとも1ヵ月、可能ならば数年間の観測の平均値を用いるのが望ましい。

なお、DMSと H_2S についてはExplicit ModelとImplicit Modelで全く同じ結果となるので、これらについての比較は行わない。

5.1 DMS

Fig.9はモデルによって計算された1000hPaにおけるDMS濃度の季節平均分布である。DMSの放出起源はほとんどが海であるため、陸上では1年を通じて25pptv以下のごく低濃度となっている。DMSの寿命が短いことから(モデルの計算によると2.4day)、放出量の分布(Fig7)を強く反映した季節変化を見せており、3月4月の南半球、9月10月の北半球60度付近で最大(200pptv程度)となる。

Table4は観測値との比較である。観測された値が広範囲に及ぶため、モデルの結果がその範囲におさまることがほとんどであるが、平均値、もしくは中間値と比較すると過小評価している傾向がある。前述の通り、海からのDMSの放出量の見積もりは

困難であり、モデルで用いた放出量のデータ (Spiro et al.,1992) は、Spiro et al(1992) によれば誤差は±50%で、それ以前の見積もり (Bates et al.,1987) より25%小さいということである。このあたりに原因があると思われる。

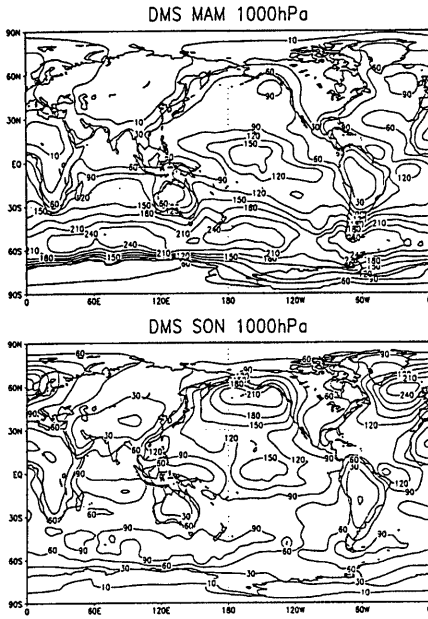


Fig. 9 Seasonally averaged DMS distribution at 1000hPa (Unit:pptv) .
Upside: March to May, Downside: September to November

5.2 H_2S

Fig.10はモデルによる H_2S 濃度の季節平均分布である。寿命が短い(モデルによる計算では3.5day)、DMS同様、放出起源の分布を強く反映する。熱帯の森林地帯を中心に広がり、北半球中緯度の陸上では夏季に高濃度となる。最大値は60pptv程度である。

モデルによれば海洋上では一年を通じてほとんど存在しない(1pptv以下)。ここでは海からの H_2S の放出については考えていないが、Herrmann and Jaeschke(1984),Saltzman and Cooper(1988)によれば、海洋上では20pptv程度の H_2S が存在すると、海からの放出を示唆している。

Table5で観測値との比較を行っている。1990年以前の観測 (Reference:1~4) では数百 pptv にも及

ぶ濃度が報告され、モデルの結果と大きく食い違っている。その原因のひとつには、土壌からの非常に局所的な H_2S の放出はモデルでは再現されないことが挙げられるが、Andreae(1988a)によれば、土壌から放出される H_2S は tree canopy の下ですぐに除去されてしまうために、それ以前の H_2S 濃度の観測値は過大評価しているとしている。その後の観測例 (Reference:5,6) では H_2S 濃度は30pptv程度であり、下層ではモデルの結果とよい対応を見せている。ただし自由対流圏では過小評価となっている。

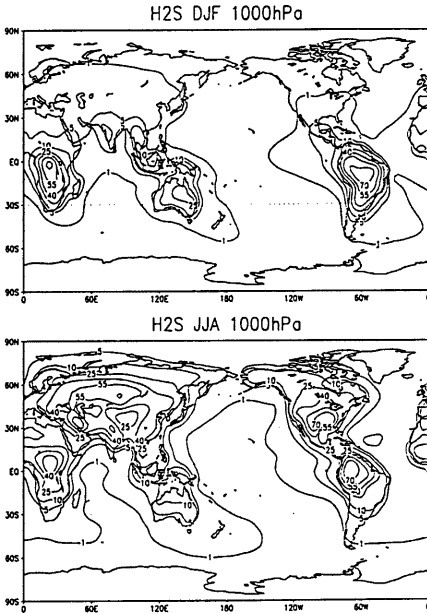


Fig. 10 Seasonally averaged H_2S distribution at 1000hPa (Unit:pptv)
Upside: December to February, Downside: June to August

5.3 SO_2

Fig.11はモデルによる地表面付近の SO_2 濃度の季節平均分布である。左側がExplicit Model、右側がImplicit Modelによる結果を表している。両モデルとも、 SO_2 の人為起源の分布を強く反映し、ヨーロッパ、東アジア、北米東部でいずれも5ppbvを超える高濃度となるが、寿命が短い(計算によれば、Explicit Modelで0.9 day、Implicit Modelで2.2day)、250pptvを超えている領域は強い人為起源の周辺に限られており、 SO_2 の状態で広範囲の

Location	Time Period	Mean(Median)	Range	Model	Ref.
Bahamas	Nov	122(70)	3 ~ 469	43	1
	June	154(108)	25 ~ 300	47	2
Gulf of Mexico	Sept	25(24)	5 ~ 70	49	2
Sargasso sea	June	232(115)	1 ~ 709	38	1
Caribbean	Feb/March	83(57)	16 ~ 104	57	2
Barbados	June	70 ± 6		70	3
Bermuda	June		35 ~ 195	39	4
Atlantic					
- 40°N,70-30°W	April/May	126	2 ~ 411	37	1
- 43°N,70°W	Jan/Feb		0.5 ~ 12	31	4
- 80°W,45°N	Jul/Aug	29 ± 25	1 ~ 110	4.4	5
- 65°W,45°N	Aug	101 ± 67	11 ~ 335	14	5
- 30-40°W,0-20°S	Oct		10 ~ 40	45	6
Equatorial Pacific	July	168(120)	47 ~ 289	79	1
	Nov	70	40 ~ 140	64	7
Tropical Pacific					
- 145-165°W,15°S-20°N	Feb/March	347	272 ~ 446	73	11
- 170°W,10°S-15°N	April/May	277 ± 178	57 ~ 647	71	16
Northeast Pacific	May		25 ~ 250	70	8
Cape Grim	Jun	167(130)	24 ~ 336	68	1
Antarctic	April	106 ± 55	17 ~ 236	102	10
Amazon Basin	Dry season				12
- surface		16 ± 10		16	
- mixed layer		9.1 ± 6.7		15	
- free troposphere		1.1 ± 0.8		1.4	
Amazon Basin	Wet season				13
- surface		16 ± 10		29	
- mixed layer		7.2 ± 3.1		29	
- free troposphere		0.9 ± 0.5		2.2	
Congo	Feb/March	30	7 ~ 75	11	14
Georgia	Jul/Sep		5 ~ 15	30	15

Table 4 Measurements of DMS at several locations at the surface, unless noted, and comparison with calculated by Explicit Model and Implicit Model for the same areas and time periods

Unit of concentrations: pptv

Reference : 1, Andreae et al. (1985b); 2, Saltzman and Cooper (1988); 3, Ferek et al. (1986); 4, Van Valin et al. (1987); 5, Cooper and Saltzman (1991); 6, Barnard et al. (1982); 7, Nguyen et al. (1984); 8, Bates et al. (1990b); 9, Andreae et al. (1988b); 10, Berresheim (1987); 11, Huebert et al. (1993); 12, Andreae and Andreae (1988a); 13, Andreae et al. (1990); 14, Bingemer et al. (1992); 15, Berresheim and Vulcan (1992); 16, Quinn et al. (1990)

輸送を受けることはほとんどないと考えてよい。

季節変化を見ると、南半球では両モデルとも、DMSの放出量の少ない冬季に最小となる。北半球では Implicit Model の場合、液相酸化過程の大きい夏季に最小となる。一方、Explicit Model では、液相酸化過程は冬季に最大となるため、全体的に濃度が冬季に最小となるのであるが、夏季は降水による沈着量も増えるため、ヨーロッパと東アジアの強い人為起源の近傍では濃度はむしろ夏季に最小となっ

ている。

Table6は観測値と Explicit Model(EX.Model) および Implicit Model (IM.Model) による濃度の比較である。多くの場合、両モデルとも観測値の ±50% 程度の範囲におさまっているようであるが、Implicit Model は上部対流圏において、かなりの過大評価となることが多いようである。高度 5Km 以上では火山から放出された SO₂ が卓越するのであるが、Implicit Model の液相酸化過程はほとんど

Location	Time Period	Mean	Range	Model	Ref.
Bahama	June	59	10 ~ 260	6.4	1
Gulf of Mexico	Sept	46	30 ~ 90	13	1
Caribbean	Feb/March	8.5	0 ~ 20	1.9	1
Atlantic	Oct	28	10 ~ 100	1.5	2
Northern Germany	June/Oct		100 ~ 530	6.4	3
Tropics	Jan		15 ~ 6400	5.9	4
Amazon Basin	Dry season				5
- surface		30 ± 12		32	
Amazon Basin	Wet season				5
- mixed layer		47 ± 21		22	
- free troposphere		7 ± 7		1.5	
Congo	Feb/March				6
- surface		24 ± 15		26	
- mixed layer		25 ± 16		19	
- free troposphere			7 ~ 13	1.4	

Table 5 Measurements of H_2S at several locations at the surface, unless noted, and comparison with calculated by Explicit Model and Implicit Model for the same areas and time periods

Unit of concentrations: pptv

Reference: 1, Saltzmann and Cooper (1988); 2, Herrmann and Jaeschke (1984); 3, Jaeschke et al. (1980); 4, Delmas and Servant (1983); 5, Andreae et al. (1990); 6, Bingemer et al. (1992)

850hPa でしか有効でないため、適当な消滅過程が存在せず SO_2 の寿命が異常に延びて、このような濃度になったものと思われる。

5.4 SO_4^{2-}

Fig.12はモデルによる地表面付近の SO_4^{2-} 濃度の季節平均分布である。 SO_4^{2-} はすべて大気中の SO_2 から生成されるものであるから、 SO_2 の人為起源の分布を反映した濃度分布となる。しかし SO_2 に比べて寿命が長いことから (Explicit Model で 6.5day、Implicit Model で 8.3day)、かなり広範囲にわたる輸送を受けており、南北両半球とも大陸のほぼ全域で一年を通じて 100pptv を超えていることがわかる。最大値は冬季ヨーロッパでおよそ 3ppbv である。

両モデルとも北半球では冬季に、南半球では夏季に最大となっている。北半球で液相酸化過程が夏季に最大となるはずの Implicit Model でもこのような結果となるのは、降水による SO_4^{2-} の沈着量が夏季に大きくなるためである。吸湿性が極めて高い SO_4^{2-} は、降水による影響を SO_2 よりさらに大きく受けているものと思われる。

液相酸化過程の大きさの違いのために、濃度は全体的に Explicit Model の方が高くなっている。特に Implicit Model では強い人為放出起源付近の高濃度があまり再現されていない。一方、Implicit Model は液相酸化過程が陸上より海洋上で大きくなる傾向があることから、北太平洋や北大西洋上では Ex-

PLICIT Model より高濃度となる場合も見られる。しかし全体的には、地表付近の濃度を見る限り、Explicit Model と Implicit Model の濃度分布には液相酸化反応率の違いから期待されたほどの差はみられない。

Fig13は 700hPa(高度約 3Km)での分布である。液相酸化過程の効果が比較的大きく、しかも地表面付近よりも降水による除去過程の影響が少ないと思われる。ここでは冬季ヨーロッパ上空において Explicit Model にのみ、1ppbv を超える高濃度が現れている。さらに 500pptv 以上の濃度がヨーロッパから東アジアにかけて現れており、Implicit Model の結果とは明らかに異なっている。

Table7は SO_4^{2-} の観測値とモデルの結果の比較である。残念ながら冬季ヨーロッパ上空での観測例がなく、Explicit Model と Implicit Model であまり値が変わらないために、どちらのモデルがより現実の値に近いかを言うことはできない。どちらのモデルも概ね観測値の 2 倍程度には収まっている。

5.5 Global Sulfur Budget

Table8はモデルから見積もった対流圏硫黄化合物の一年間の収支である。それぞれの化学種について年間の生成量、全球総量、寿命の全球平均値(生成量と全球総量の比)、さらに SO_2, SO_4^{2-} については生成、消滅における諸過程の内訳を記してある。

DMS の寿命は 2.4 日であった。従来の研究によると、Langner and Rodhe(1991)では 3.0 日、Pham

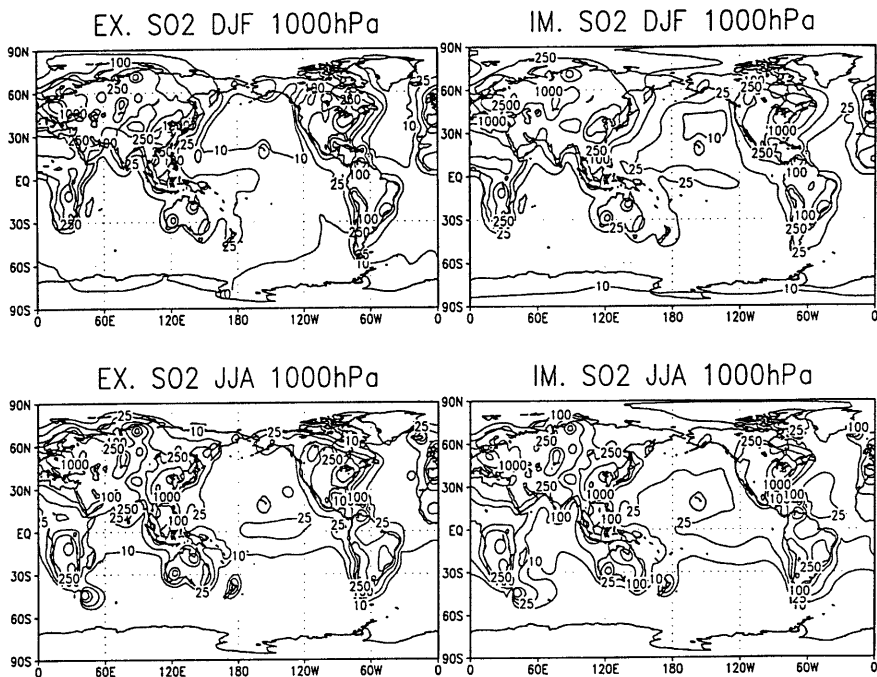


Fig. 11 Seasonally averaged SO_2 distribution at 1000hPa (Unit:pptv)
 Leftside: calculated by Explicit Model, Rightside: by Implicit Model
 Upside: December to February, Downside: June to August

et al.(1995)では0.6日と、ばらつきがあり、海からの放出量としてどのようなデータを用いたかに依存するところが大きいようである。

H_2S の寿命は3.5日であった。 H_2S については扱っている3次元モデルが少ないが、Warneck(1988)では4.4日とされている。

SO_2 の寿命はExplicit Model(0.9day)とImplicit Model(2.2day)で大きく異なっている。Langner and Rodhe(1991)では1.2day、Pham et al.(1995)では0.6dayと、従来の研究では1day前後となっている。液相酸化過程による消滅量ではExplicit ModelはImplicit Modelより20.3TgS/ry大きく、その分、他の過程による消滅量は小さくなっている。いずれにしても SO_2 の最大の消滅過程は液相酸化過程である(Explicit Modelで全消滅量の70%、Implicit Modelで48%)。

SO_4^{2-} の寿命もExplicit Model(6.5day)とImplicit Model(8.3day)で大きく異なる。全球総量がほぼ同じであるから、これはそのまま SO_2 の酸化過程による生成量の違いが反映されている。両モデ

ルとも SO_4 の90%以上が液相において生成されている(Möller,1995)という説を裏付けている。一方 SO_2 の消滅過程で主なるものは湿性沈着過程で、全消滅量の(85%)程度となっている。

6. 考察

Explicit Modelは液相酸化過程を陽に表現し、それによる酸化反応率はImplicit Modelとは大きく異なるものであった。ところが SO_4^{2-} 濃度には期待されたほどの顕著な違いはなかった。ここではその原因について考えてみる。

6.1 SO_4^{2-} 濃度の生成量に対する感度

Table8の SO_2 の消滅量の内訳を見ると、 SO_2 の液相酸化過程を陽に扱うことによって、これによる消滅量が20.3TgS/yr、全消滅量に対して22%増加している。Implicit Modelではこれに伴い、Explicit Modelに対して SO_2 の全球総量および寿命が2.4倍となっている。液相酸化過程の扱いに対する

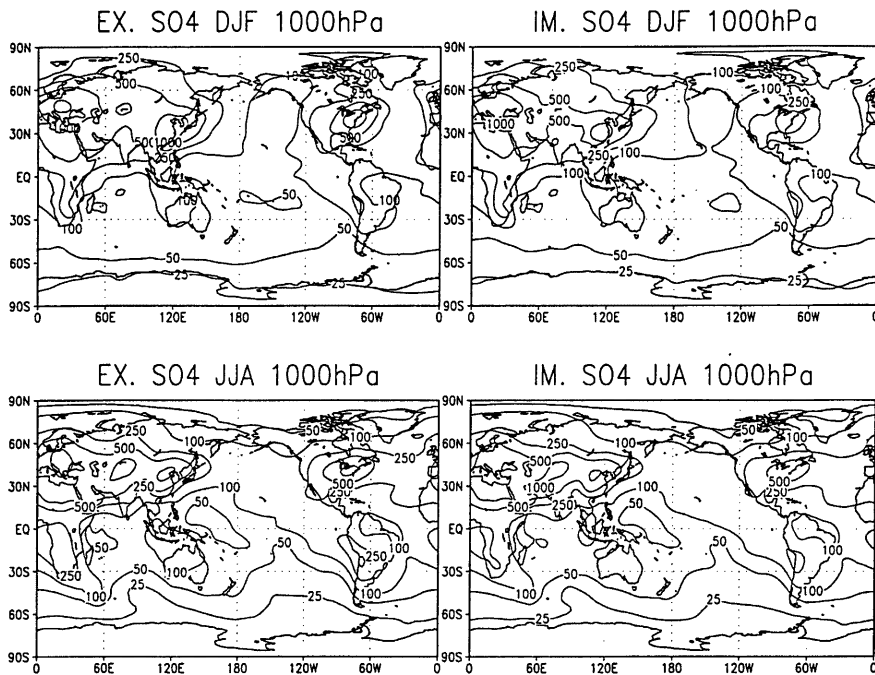


Fig. 12 Seasonally averaged SO_4 distribution at 1000hPa (Unit:pptv)
 Leftside: calculated by Explicit Model, Rightside: by Implicit Model
 Upside: December to February, Downside: June to August

SO_2 濃度の感度はかなり大きいと考えてよい。

これに対して、 SO_4^{2-} の全球総量の増加は 0.1TgS、Implicit Model に対して 1.09 倍に過ぎない。一方、 SO_4^{2-} の湿性沈着量は 15.7TgS/yr 増加して 1.4 倍となっている。 SO_4^{2-} の生成量の増分に対する全球総量の変化はあまりに少なく、その影響はむしろ湿性沈着量の増加に現れている。また、 SO_4^{2-} の消滅量の内訳では両モデルとも約 85% が湿性沈着により除去されている。これらのことから、 SO_4^{2-} は吸湿性が極めて高いため、液相酸化反応率の違いにより一時的に高濃度となることがあっても、過剰な SO_4^{2-} はすぐに降水によって除去されてしまうものと思われる。

6.2 Explicit Model の問題点

結果的に本研究での対照実験では、北半球冬季中層大気以外では液相酸化過程を陽に表現することの優位性は示せなかった。しかし今回開発した Explicit Model は液相酸化過程を陽に表現したとはいうものの、以下の点で不十分なのであった。

1. 凝結水量と雲の不均一性

言うまでもなく雲は空間的に一様なものではなく、サブグリッドスケールに局在するものである。また時間的にも常に存在するものではない。今回、雲は一様なものであるとして雲の climatology data を用いた単純な手法によって grid box における凝結水量の平均値を見積もったが、時間の関数としてより正確な値が求められる。またサブグリッドスケールでの非均一性を考慮せずに液相酸化反応率を評価した場合、過大評価となっている可能性がある。雲の非均一性を考慮するとすれば、grid box 内において、反応の生じる雲の内部に対して、反応の生じない外部の大気から SO_2 の流入がどの程度起こるかを考える必要がある。

2. 酸化剤の濃度の時間変化

今回は酸化剤の濃度は緯度、高度、季節 (H_2O_2 は季節変化なし) の関数であり、反応の進み具合に関わらず一定として与えた。液相酸化反応率は酸化剤の濃度に比例するため、このデータ

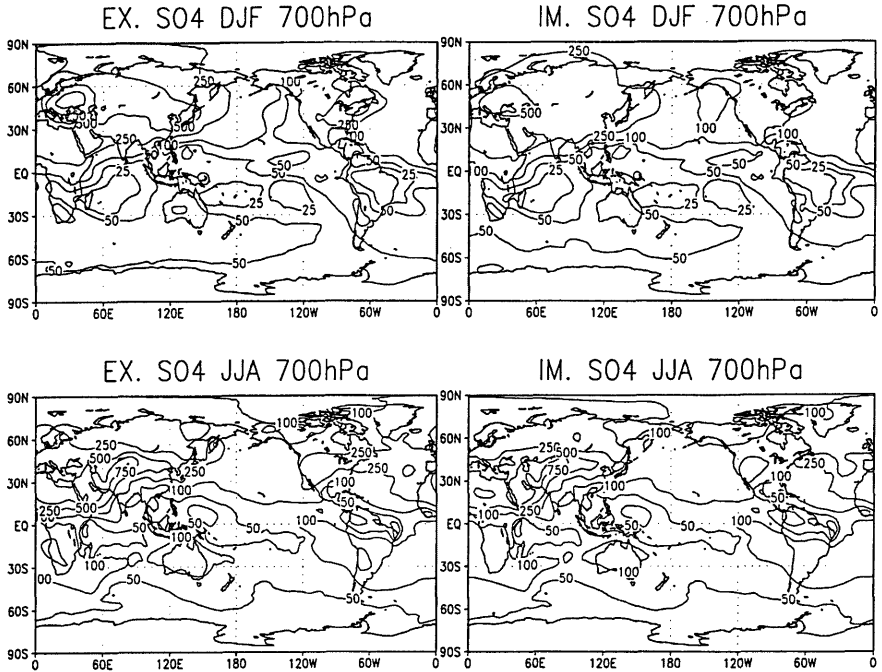


Fig. 13 Same as Fig.12 except at 700hPa

は重要なものである。当然3次的に与えるべきものであるが、さらに反応の進みぐあいによる酸化剤の濃度の変化も考慮する必要がある。 SO_2 を1分子酸化すれば、酸化剤もまた1分子消滅することになる。Chameides(1984)のボックスモデルの結果によれば、消費した酸化剤は光化学反応により、液相において補填されるので、必ずしも減って行くとは限らないのであるが、強い人為起源の近傍の汚染大気では SO_2 が大量に存在するために酸化剤の生産が追いつかず、酸化しきれないことが起こりうると考えられている(Langner and Rodhe,1991)。

3. pHの扱い

今回、凝結水のpHは一定と仮定したが、酸化反応が進めばpHが下がり、 O_3 による酸化反応は低下する。これを一定とすれば、当然、過大評価となる。

4. 金属イオンを触媒とする溶存 O_3 による触媒酸化反応

冒頭で扱いが困難であるとした、この反応についての詳細も近年明らかになりつつあるよう

である。近い将来扱う事が可能になると思われる。

さらに SO_4^{2-} のincloud scavengingについての改良が望まれる。本研究で SO_4^{2-} の大気中濃度によって、生成過程である液相酸化反応と同等かそれ以上に、除去過程であるincloud scavengingが非常に重要であることが示唆された。今回は非常に単純なパラメタリゼーションを用いたが、この過程は複雑な微物理過程である。これをうまく表現できるかどうかで、モデルの限界が決まるとも言える。また、この過程については、1.で述べたのと同様な、雲と雨の不均一性を考慮する必要がある。

そして何より、検証に使えるデータが求められる。今回は、北半球冬季高緯度においてExplicit ModelとImplicit Modelによる SO_4^{2-} 濃度に顕著な違いが見られた。もし、冬のヨーロッパ上空で高濃度の SO_4^{2-} が観測されれば、液相酸化仮定を陽に扱う重要性が確認されることになる。

Location	Time Period	Mean	Range	EX. Model	IM. Model	Ref.
NW.Atlantic	Summer					1
- 25-40°W,55-65°N		157	35 ~ 903	169	164	
- 40-50°W,45-55°N		14	1.4 ~ 46.5	288	288	
- 55-75°W,35-40°N		299	48 ~ 4956	569	526	
- 60-70°W,30-35°N		265	96 ~ 549	324	336	
Barbados	Annual mean	192 ± 53		131	146	2
NE.Pacific	May					3
- 0 Km			40 ~ 150	163	180	
- 1 Km			25 ~ 100	193	216	
- 2 Km			50 ~ 120	231	234	
- 3 Km			75 ~ 150	260	249	
Pacific	Annual mean					4
- Oahu		127 ± 15		80	142	
- Guam		128.5 ± 51		31	63	
- Midway		166 ± 196		128	128	
- Fanning		163 ± 46		62	99	
- Samoa		101 ± 41		37	53	
- New Caledonia		128 ± 100		59	73	
- Norfolk		82 ± 37		77	71	
Tropical Pacific	Feb/March	124	50 ~ 173	57	83	5
	April/May	99 ± 52	45 ~ 213	35	76	11
Amazon Basin	Dry season					6
- surface		118 ± 119		93	80	
- mixed layer		129 ± 50		96	82	
- free troposphere		16 ± 7		33	29	
Amazon Basin	Wet season					7
- surface		67		85	94	
- mixed layer		76 ± 56		88	93	
- free troposphere		11 ± 4		38	50	
Georgia U.S.A	Jul-Sep		1500 ~ 6800	604	473	8
Arctic	Annual mean					9
- 79°N,12°E		167		153	146	
- 75°N,19°E		219		226	203	
- 70°N,25°E		368		375	277	
Tropopause	Spring	27 ~ 310		270	260	

Table 7 Measurements of SO_4^{2-} at several locations at the surface, unless noted, and comparison with calculated by Explicit Model and Implicit Model for the same areas and time periods

Unit of concentrations: pptv

Reference: 1, Galloway et al. (1990); 2, Savoie et al. (1989); 3, Andreae et al. (1988b); 4, Savoie and Prospero (1989); 5, Huebert et al. (1993); 6, Andreae and Andreae (1988a); 7, Andreae et al. (1990); 8, Berresheim and Vulcan (1992); 9, Heintzenberg and Larssen (1983); 10, Lazrus and Gandrud (1974); 11, Quinn et al. (1990)

	EX. Model	IM. Model
SO_2		
Source(TgS/yr)		same as EX.
Anthropogenic	67(73%)	
Biomass burning	2.3 (2%)	
Volcanoes	9.9(11%)	
Oxidation	12.8 (14%)	
Sink(TgS/yr)		
Aqueous oxidation	64.7(70%)	44.4(48%)
Gaseous oxidation	1.5(2%)	3.8(4%)
Wet Deposition	10(11%)	22.5(25%)
Dry Deposition	16(17%)	21.5(23%)
Burden(TgS)	0.23	0.56
Lifetime(day)	0.9	2.2
SO_4		
Source(TgS/yr)		
Aqueous oxidation	64.7(98%)	44.4(92%)
Gaseous oxidation	1.5(2%)	3.8(8%)
Sink(Tg/yr)		
Wet Deposition	57.2(86%)	40.5(84%)
Dry Deposition	9(14%)	7.7(16%)
Burden(TgS)	1.2	1.1
Lifetime(day)	6.5	8.3
DMS		
Emission(TgS/yr)	12.1	same as EX.
Burden(TgS)	0.08	
Lifetime(day)	2.4	
H_2S		
Emission(TgS)	0.7	same as EX.
Burden(TgS)	0.007	
Lifetime(day)	3.5	

Table 8 Global sulfur budget estimated by Explicit Model and Implicit Model

7. 結論

本研究は対流圏硫酸濃度分布を再現、もしくは予測するための3次元オイラー形式輸送-化学モデルの開発に際し、対流圏 SO_4^{2-} の生成を支配しているのは SO_2 の雲粒中における液相酸化過程であり、これを陽に表現し、現実に近い多くの条件に依存させることができれば、硫酸濃度は従来のモデルによる結果とは大きく異なり、より現実に近い分布、即ち時間的、空間的偏りを再現したものになるはずであるという観点から行った。雲の climatology data から大気中凝結水量を診断的に見積もり、液相酸化過程を陽に表現したモデル (Explicit Model) を開発し、Langner and Rodhe(1991) のスキームに従ったモデル (Implicit Model) との対照実験を行った。

結果をまとめると以下の通り。

- 液相酸化反応率自体は大きく異なり、Explicit Model では冬半球中緯度で最大、Implicit Model では熱帯および南半球冬季中緯度で最大となった。
- 北半球冬季高緯度中層で SO_4^{2-} 濃度に大きな差がみられた。
- それ以外は Explicit Model の方が若干高濃度になる程度で大きな差はみられなかった。
- 観測値と比較すると両方のモデルで概ねよい対応がみられた。
- SO_4^{2-} の90%以上は液相で生成される。
- SO_4^{2-} の約85%が降水で除去される。
- SO_4^{2-} は吸湿性が極めて高いため、過剰な SO_4^{2-} はすぐに降水で除去されてしまい、液相酸化反応率の違いは大気中濃度には反映されにくい。
- SO_4^{2-} の大気中濃度に対して、その生成を支配する液相酸化過程と同じかそれ以上に消滅を支配する incloud scavenging が重要となる。

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

- 菊地幸雄 (1972) : スペクトル法, 気象研究ノート第110号, 日本気象学会, 83-105
- Andreae, M.O., R.J.Ferek, F.Bermond, K.P.Byrd, R.T.Engstrom, S.Hardin, P.D.Houmère, F.LeMarrec, H.Raemdonck, and R.B. Chatfield (1985b) : Dimethyl sulfide in the marine atmosphere, *J.Geophys.Res.*, 90, 12,891-12,900
- Andreae, M.O., and T.W.Andreae (1988a) : The cycle of biogenic sulfur compounds over the Amazon Basin, 1, Dry Season, *J.Geophys.Res.*, 93, 1487-1497
- Andreae, M.O., H.Berresheim, T.W.Andreae, M.A. Kritz, T.S.Bates, and J.T.Merrill (1988b) : Vertical distribution of dimethylsulfide, sulfur dioxide, formic acid, aerosol ions, and radon over the Northeast Pacific Ocean, *J.Atmos.Chem.*, 6, 149-173
- Andreae, M.O., H.Berresheim, H.Bingemer, D.J.Jacob, B.L.Lewis, S.M.Li, and R.W.Talbot (1990) : The atmospheric sulfur cycle over the Amazon basin, 2, Wet Season, *J.Geophys. Res.*, 95, 16,813-16,824
- Barnard, W.R., M.O.Andreae, W.E.Watkins, H.Bingemer, and H.W.Georgii (1982) : The flux of dimethylsulfide from the oceans to the atmosphere, *J.Geophys.Res.*, 87, 8787-8793

- Bates, T.S., J.D.Cline, R.H.Gammon, and S.R.Kelly-Hansen (1987) : Regional and seasonal variations in the flux of oceanic dimethylsulfide to the atmosphere, *J.Geophys.Res.*,92,2930-2938
- Bates, T.S., J.E.Johnson, P.K.Quinn, P.D.Goldan, W.C.Kuster, D.C.Covert, and C.J.Hahn (1990b) : The biogeochemical sulfur cycle in the marine boundary layer over the Northeast Pacific Ocean, *J.Atmos.Chem.*, 10, 59-81
- Berge, E. (1993) : Coupling of wet scavenging of sulphur to clouds in a numerical weather prediction model, *Tellus*, 45B, 1-22
- Berresheim, H. (1987) : Biogenic sulfur emissions from the subantarctic and antarctic ocean, *J.Geophys.Res.*,92,13,245-13,262
- Berresheim, H., M.O.Andreae, G.P.Ayers, R.W.Gillet, J.T.Merrill, V.J.Harris, and W.L.Chameides (1990) : Airborne measurements of dimethylsulfide, sulfur dioxide, and aerosols ions over the southern ocean south of Australia, *J.Atmos.Chem.*, 10, 342-370
- Berresheim, H., and V.D.Vulcan (1992) : Vertical distributions of COS, CS₂, DMS and other sulfur compounds in a loblolly pine forest, *Atmos.Environ*,26A,2031-2036
- Bingemer, H.G., M.O.Andreae, T.W.Andreae, P.Artaxo, G.Helas, D.J.Jacob, N.Mihalopoulos, and B.C.Nguyen (1992) : Sulphur gases and aerosols in and above the equatorial African rain forest, *J.Geophys.Res.*, 97, 6207-6219
- Boatman, J.F., D.L.Wellmann, C.C. van Valin, R.L.Gunter, J.D.Ray, H.Sievering, Y.Kim, S.W.Wilkinson, and M.Luria (1989) : Airborne sampling of selected trace chemicals above the central United States, *J.Geophys.Res.*,94,5081-5093
- Chameides, W.L. (1984) : The Photochemistry of a Remote Marine Stratiform Cloud, *J.Geophys.Res.*89(D3), 4739-4755
- Cooper, D.J., and E.S.Saltzman (1991) : Measurements of atmospheric dimethyl sulfide and carbon disulfide in the Western Atlantic boundary layer, *J.Atmos.Chem.*,12,153-168
- Crutzen, P.J. (1976) : The possible importance of CSO for the sulphur layer of the stratosphere, *Geophys.Res.Lett.*,3,73-76
- Delmas, R., and J.Servant (1983) : Atmospheric balance of sulfur above an equatorial forest, *Tellus*,35B,110-120
- DeMore, W.B., S.P.Sander, D.M.Golden, R.F.Hampson, C.J.Howard, A.R.Ravishankara, C.E.Kolb, and M.H.Molina (1992) : Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling, *JPL Publ.*,92-120
- Feichter, J., and J.Crutzen (1990) : Parameterization of vertical tracer transport due to deep cumulus convection in a global transport model and its evaluation with ²²²Radon measurements, *Tellus*,42B,100-117
- Ferek, R.J., R.B.Chatfield, and M.O.Andreae (1986) : Vertical distribution of dimethylsulfide in the marine atmosphere, *Nature*,320,514-516
- Galloway, J.N., W.C.Keene, A.A.P.Pszenny, D.M.Whelpdale, H.Sieveing, J.T.Merrill, and J.F.Boatman (1990) : Sulfur in the western north Atlantic Ocean atmosphere; Results from a summer 1988 ship/aircraft experiments, *Global Biogeochem. Cycles*,4,349-365
- Giorgi, F., and Chameides, W.L. (1985) : The Rain-out Parameterization in a Photochemical Model, *J.Geophys.Res.*90(D5),7872-7880
- Hegg, D.A. (1985) : The importance of liquid-phase oxidation of SO₂ in the troposphere, *J.Geophys.Res.*, 90(D2), 3773-3779
- Heintzenberg, J., and S.Larssen (1983) : SO₂ and SO₃²⁻ in the arctic; Interpretation of observations at three Norwegian arctic-subarctic stations, *Tellus*,35B,255-265
- Herrmann, J., and W.Jaeschke (1984) : Measurements of H₂S and SO₂ over the Atlantic Ocean, *J.Atmos.Chem.*,1,111-123
- Hough, A.M. (1991) : Development of a Two-Dimensional Global Tropospheric Model: Model Chemistry, *J.Geophys.Res.*96(D4), 7325-7362
- Huebert, B.J., S.Howell, P.Laj, J.E.Johnson, T.S.Bates, P.K.Quinn, V.Yegorov, A.D.Clarke, and J.N.Porter (1993) : Observations of the atmospheric sulfur cycle on SAGA 3, *J.Geophys.Res.*, 98, 16,985-16,995
- Hynes, A.J., P.H.Wine, and D.H.Semmes (1986) : Kinetics and mechanism of OH reactions with organic sulfides, *J.Phys.Chem.*,90,4148-4156
- Ishikawa, H. (1995) : Evaluation of the Effect of Horizontal Diffusion on the Long-Range Atmospheric Transport Simulation with Chernobyl Data, *J.Appl.Meteor.*, 34, 1653-1665
- Jaeschke, W., H.Claude, and J.Herrmann (1980) : Sources and sinks of atmospheric H₂S, *J.Geophys.Res.*,85,5639-5644
- Junge, C.E., and Gustafson, P.E. (1957) : On the distribution of sea salt over the United States and its removal by precipitation, *Tellus*, 9, 164-

- Langner, J., and Rodhe, H. (1991) : A Global Three-Dimensional Model of the Tropospheric Sulfur Cycle, *J. Atmos. Chem.*, 13, 225-263
- Lazrus, A.L., and B.W. Gandrud (1974) : Stratospheric sulfate aerosol, *J. Geophys. Res.*, 79, 3424-3431
- Lelieveld, J., Crutzen, P.J., and Rodhe, H. (1989) : Zonal average cloud characteristics for global atmospheric chemistry modeling, Report CM-76, International Meteorological Institute, University of Stockholm.
- Maroulis, P.J., A.L. Torres, A.B. Goldberg, and A.R. Bandy (1980) : Atmospheric SO_2 measurements on project Gametag, *J. Geophys. Res.*, 85, 7345-7349
- Martin, A. (1984) : Estimated washout coefficients for sulfur dioxide, nitric oxide and ozone, *Atmos. Environ.*, 18, 1955-1961
- Meixner, R.X. (1984) : The vertical sulfur dioxide distribution at the tropopause level, *J. Atmos. Chem.*, 2, 175-189
- Möller (1995) : Sulfate Aerosols and Their Atmospheric Precursors, Aerosol forcing of climate, Environmental Sciences Research Report 17, Wiley, 73-90
- Nguyen, B.C., B. Bonsang, and A. Gaudry (1983) : The role of the ocean in the global atmospheric sulfur cycle, *J. Geophys. Res.* 88, 10903-10914
- Nguyen, B.C., C. Bergeret, and G. Lambert (1984) : Exchange rates of dimethylsulfide between ocean and atmosphere, in *Gas Transfer at Water Surfaces*, edited by W. Brutsaert and G.H. Jirka, pp. 539-545, D. Reidel, Norwell, Mass.
- Pham, M., J.-F. Müller, G.P. Brasseur, C. Granier, and G. Mégie (1995) : A three-dimensional study of the tropospheric sulfur cycle, *J. Geophys. Res.*, 100(D12), 26,061-26,092
- Quinn, P.K., T.S. Bates, J.E. Johnson, D.S. Covert, and R.J. Charlson (1990) : Interactions between the sulfur and reduced nitrogen cycles over the central Pacific Ocean, *J. Geophys. Res.*, 95, 16,405-16,416
- Saltzman, E.S., and D.J. Cooper (1988) : Shipboard measurements of atmospheric dimethylsulfide and hydrogen sulfide in the Caribbean and Gulf of Mexico, *J. Atmos. Chem.*, 7, 191-209
- Savoie, D.L., and J.M. Prospero (1989) : Comparison of oceanic and continental sources of non-sea-salt sulphate over the Pacific Ocean, *Nature*, 339, 685-687
- Spiro, P.A., D.J. Jacob, and J.A. Logan (1992) : Global inventory of sulfur emissions with $1^\circ \times 1^\circ$ resolution, *J. Geophys. Res.*, 97, 6023-6036
- 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
- Thornton, D.C., A.R. Bandy, and A.R. Driedger III (1987) : Sulfur dioxide over the Western Atlantic Ocean, *Global Biogeochem. Cycles*, 1, 317-328
- Van Valin, C.C., H. Berresheim, M.O. Andreae, and M. Luria (1987) : Dimethyl sulfide over the western Atlantic Ocean, *Geophys. Res. Lett.*, 14, 715-718
- Voldner, E., T. Scholtz, A. Li, and K. Davidson (1996) : Project Report: Sulfur Dioxide (seasonal), document file
- Warneck, P. (1988) : Chemistry of the natural atmosphere, International Geophysics series 41, Academic Press

The effect of clouds on the tropospheric sulfur cycle

Tamon NIISOE* and Hisahumi MURAMATSU

* Graduate School of Science, Kyoto University

Synopsis

In developing a global three dimensional chemistry-transport model (CTM) of the tropospheric sulfur cycle, the aqueous oxidation process of SO_2 gas, which dominates tropospheric sulfate aerosol production, is explicitly represented by using a cloud climatology dataset to estimate liquid water content. And another CTM employing a usual parameterization of the aqueous oxidation process is provided, and numerical simulations are carried out to demonstrate difference between tropospheric sulfate distributions derived from the two types of CTM.

Keywords : Tropospheric sulfate, Liquid water content, Aqueous oxidation