

対流圏硫黄化合物の3次元輸送 — 化学モデルの開発

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、現在課題とされている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を用いたモデルと共に計算結果を観測値と比較することによって、生成過程を陽に表現した際の問題点の検討を行なった。その結果、生成過程を陽に表現した場合は夏季においては観測とよい一致を見せるものの、冬季においては過大評価する傾向にあり、特に汚染大気中で顕著となった。これはモデルに用いた H_2O_2 の濃度が大きすぎること、また汚染大気中で生じると思われる H_2O_2 の枯渇現象を考慮しなかったためであることが示唆された。

キーワード：対流圏硫酸，酸化剤，液相化学

1. はじめに

近年注目を集めている対流圏の硫酸粒子による放射強制力を評価するためには、まずその濃度分布を知る必要がある。ところが大気中の硫酸濃度の測定は困難を伴い、その観測データは非常に限られている。従って現在のところモデル計算に頼らざるを得ず、時間、空間的な変動を再現、もしくは予測するための三次元モデルの開発が必要とされる。

Fig.1は対流圏における硫黄循環の模式図である。対流圏では非海塩硫酸粒子はその大部分が雲中の液相において SO_2 が酸化されることによって生成されると考えられている。ところが従来の三次元モデルでは、その扱いが困難であるために、これまでこの生成過程を極めて簡略化して扱っており、この点を改善することが、最近の一つの流れとなっている。そこで本研究では硫酸の生成過程の表現に関して異なる2つのタイプのモデル(Explicit Model およびImplicit Model)を製作し、それぞれの結果を観測値と比較することによって、硫酸の生成過程を陽に表現した際の問題点の検討を行なった。

Explicit Modelは SO_2 の液相酸化過程を陽に表現したモデルである。まず雲のclimatology dataより大気中の凝結水濃度を見積る。その上で、 SO_2

とその酸化剤(H_2O_2 および O_3)について、凝結水とその周囲の気相との間に気液平衡を仮定することによって、気相における濃度から、凝結水中の濃度を知ることで、液相における酸化速度を直接評価する。これにより液相における酸化速度を周囲の条件(凝結水量、気温、酸化剤の濃度、凝結水の酸性度)に依存させることが可能となる。

Implicit Modelは液相酸化過程をLangner and Rodhe(1991)のスキームに従ってparameterizeしたモデルである。雲のclimatology dataを用い、雲量にのみ依存させる。この手法によると、雲が多いほど、特に積雲が多いほど液相酸化が盛んでであると評価される。

両モデルとも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、除去を考慮したものである。また輸送におけるwind fieldにはECMWF/WMOの客観解析データを用い、成層圏との物質交換はないものとする。また、大気中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。モデル自体に関する詳細は新添・村松(1997)を参照のこと。

Tropospheric Sulfur Cycle

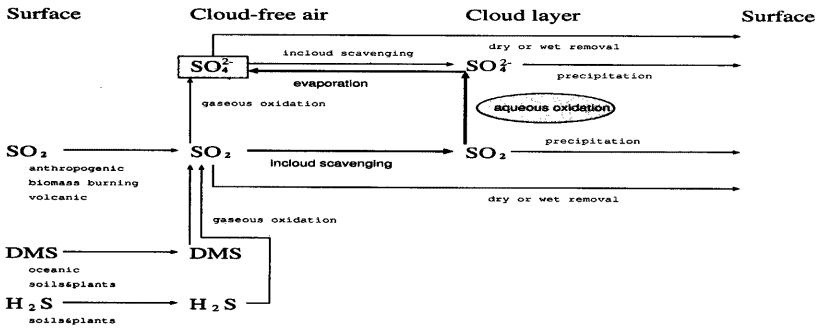


Fig. 1 Schematic representation of tropospheric sulfur cycle

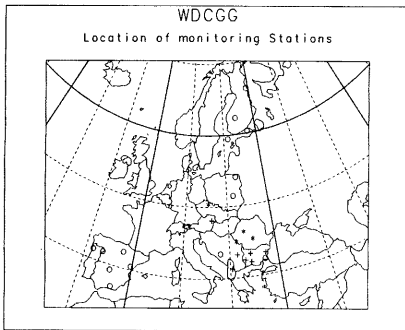


Fig. 2 Location of WDCGG measurement station.
(+)station of which annual mean value is more than 5ppmv, (*)station at 850hPa in the model layer, (o)other station

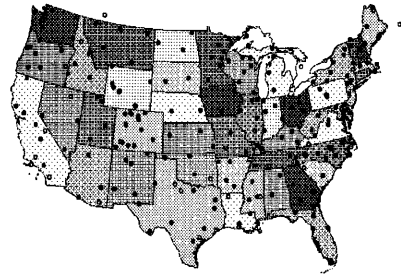


Fig. 3 Location of NADP/NTN measurement station (NADP/NTN, 1997)

2. 観測データ

本研究で開発した三次元モデルは特定の気象条件下での物質の振る舞いを再現するためのものではなく、気候値(少なくとも月平均)を評価するためのものである。従って検証に用いる観測データは定点において長期間測定されたものであることが望ましい。ところが硫黄化合物の観測、特に定点観測については非常に限られているため、乏しいデータと照らし合わせてモデルの持つ性格を導き出さざるを得ない。

2.1 SO_2

地表面 SO_2 濃度データとして WDCGG(World Data Center for Greenhouse Gases)によるヨーロッパ 29 点における月平均値を用いた。図 2 は地図上に観測局の位置を記したものである。(*)は高度 1000 ~ 1500m 程度の山上において観測された地点で、モデルにおける 850hPa の値と比較を行なった。また (+) は年平均値が 5ppbv を越える極めて高濃度を記録した地点で、ブルガリア、セルビアといったバルカン半島付近に集中している。

2.2 SO₄

大気中硫酸濃度の測定にはまずエアロゾルをサンプリングしたうえで成分分析を行なう必要があるため、その長期間の定点観測例は極めて稀である。そこで硫酸濃度の検証には、NADP/NTN(National Atmospheric Deposition Program / National Trends Network)による北米194点における降水中SO₄濃度データを用いた。ただし、降水中のSO₄には海塩起源のものも含まれるため、これを除く必要がある。即ち、海塩中のSO₄とNaの重量比は変化しないと仮定すると、

$$\text{非海塩SO}_4 = \text{全SO}_4 - \text{Na} \times (\text{SO}_4/\text{Na})_{\text{SW}}$$

ここで、(SO₄/Na)_{SW}は海水中のSO₄とNaの重量比で、Warneck(1988)によれば、0.252である。

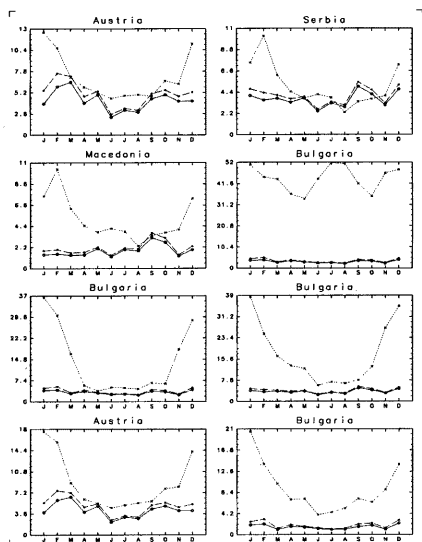


Fig. 4 Seasonal variations of calculated by Explicit Model(Solid), by Implicit Model(Dashed),and observed(Dotted) monthly averaged surface SO₂ concentration at (+) WDCGG stations in Fig.2.(Unit:ppbv)

3. 結果

3.1 SO₂

Fig.4 ~ 6はSO₂地表面濃度の月平均値の季節変化をWDCGG dataと比較したものである。実線お

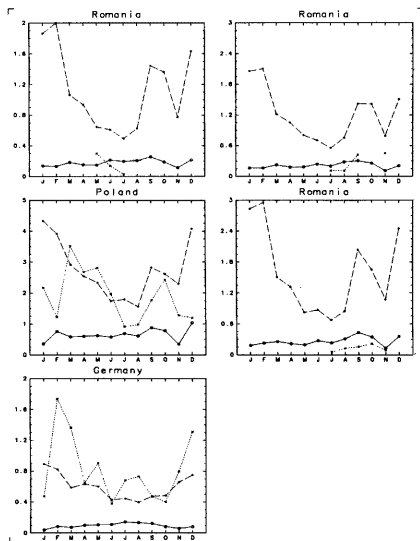


Fig. 5 Same as Fig.4 but for observed at (*) stations in Fig.2.

よび破線はそれぞれ Explicit Model, Implicit Modelによる計算値、点線が観測値を表している。

Fig.4は年平均値が5ppbvを超える測定局(Fig.2の(+))での結果である。両モデル共に年間を通して過小評価しており、特に冬季において顕著である。これらの測定局の多くは冬季は夏季の5 ~ 10倍もの値を持ち、夏季にはモデルの値が比較的良好一致をしても冬季には著しい過小評価となる。ヨーロッパではSO₂の大部分は化石燃料の燃焼や産業活動によって放出されたものであるため、この原因の一つにはまずモデルに用いた人為起源SO₂のEmission data自体の問題が考えられる。Fig.7はモデルで用いたヨーロッパの人為起源SO₂Emission fluxの冬季における平均値である。ここでは旧東ドイツ、ポーランド付近で最大であり、また季節変化もあまりないとしており、WDCGG dataの持つ特徴とは明らかに異なっている。しかし通常地表面SO₂濃度にこれほどの大きな季節変化がみられることは少ない。従ってこれらの測定局は強いSourceの影響を直接受けている可能性が高いと思われる。

下層大気には低層雲の凝結水が集中し、またSO₂の放出源である地表に近いため、SO₂の液相酸化過程が最も盛んである、即ちSO₄の生成量が最大であると考えられる。モデルによれば850hPaで最大

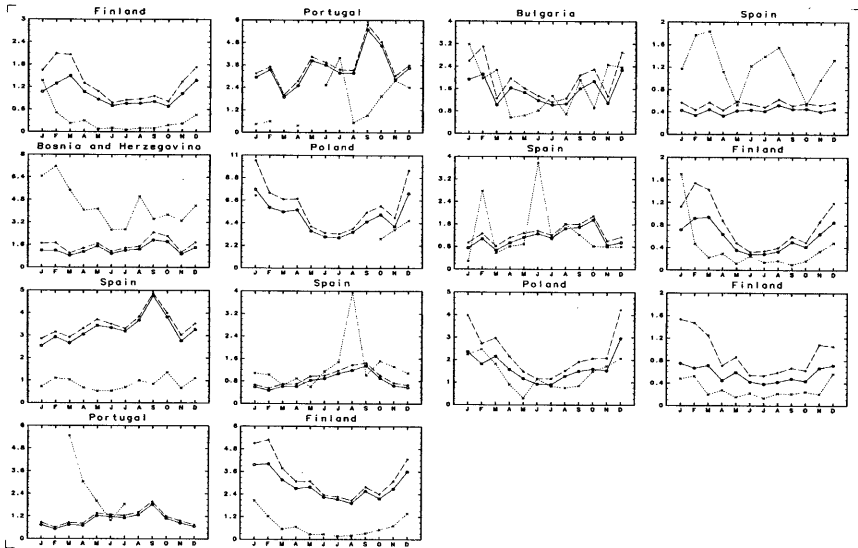


Fig. 6 Same as Fig.4 but for observed at (o) stations in Fig.2.

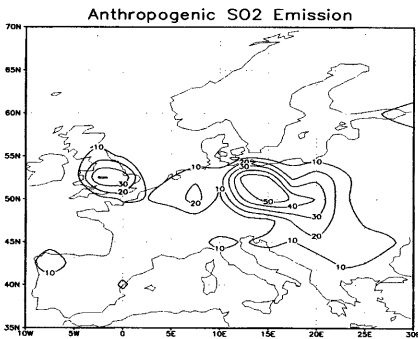


Fig. 7 Anthropogenic SO_2 emission used in the models, averaged from December to February (Unit: $\mu g S/m^2/day$)

であると評価されている。従ってこの層において計算される SO_2 および SO_4 濃度は液相酸化過程の評価法に対して最も変動が大きく、最もその精度が問われると言ってよい。しかし、硫黄化合物の濃度測定は実際に大気を取集しなければならぬため、上

空の濃度に関しては航空機による観測例がわずかにあるだけである。よって前述のように高地 (Fig.2の*)において測定されたデータと比較せざるを得ない。ただし実際の高地においては低地から高濃度の物質を含む空気塊が斜面に沿って登ってくるのが考えられるため、地形の効果が考慮されていない本研究のモデルでは過小評価の傾向を持つことはあり得る。Fig.5から Implicit Model はむしろ過大評価することが多いことが分かる。Explicit Model は夏季については比較的よい一致を見せている。

その他の測定局での結果は Fig.6の通りである。両モデルとも観測値をうまく再現しているとは言いがたいが、なんとか 2 ~ 3 倍の範囲には収まっており、許容範囲と考えるとよい。全体的に両モデルの結果の差は観測値との差に対して小さく、どちらのモデルがより現実に近いかを言うことはできない。

3.2 SO_4

大気中の硫酸を取り込んだ雲粒が雨となる (rain out)、もしくは雨水が大気中の硫酸と衝突して取り込む (wash out) ことによる湿性沈着過程は対流圏硫酸の最も大きな除去過程であり、今回のモデル計算によれば約 85% が降水により除去されている。よってこの湿性沈着量は大気中硫酸濃度の指標と考えるとよい。

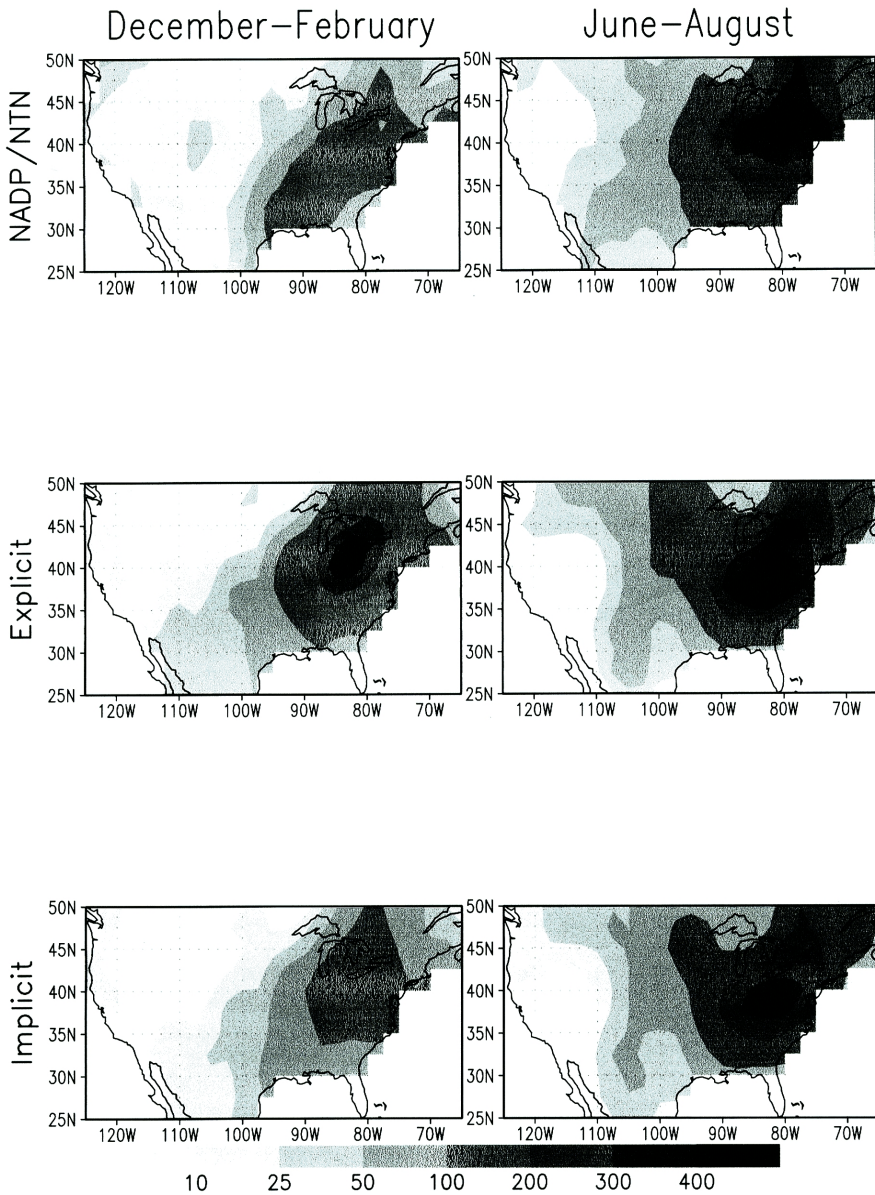


Fig. 8 Comparison of seasonally averaged calculated sulfate wet deposition to NADP/NTN measurement. (unit: $\text{mgS}/\text{m}^2/\text{season}$)
 Leftside: December to February, Rightside: June to August
 Upper: measurement, Middle: by Explicit, Lower: by Implicit

Fig.8は硫酸の湿性沈着量の季節内積算量を NADP データと比較したものである。夏季においては五大湖の南東付近が最大となり、中部では等値線がほぼ南北に伸びて、西海岸中部で最小となるパターンをかなりうまく再現できている。ただし、Implicit Model では最大となるあたりがやや過小評価となっている。これに対して、冬季は Explicit Model は東部高濃度地域で明らかに過大評価となっている。観測での最大値は夏季より大きく減少し、Implicit Model でもこの季節変化を再現できているのに対して、Explicit Model では最大値にほとんど季節変化がみられない。湿性沈着過程については同一の評価法を用いているため、Explicit Model は冬季汚染大気中の硫酸濃度を過大評価している可能性が大きい。

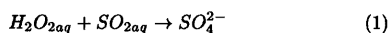
4. 考察

二つのモデルの液相酸化過程の評価について、3.の結果から次のように解釈できる。

- 夏季においては Explicit Model の方が濃度の再現性がよく、Implicit Model は液相酸化過程を過小評価することが多い。
- 冬季においては Explicit Model は液相酸化過程を過大評価している。特に汚染大気中で顕著となる。

液相酸化過程を陽に表現した場合、本来硫酸の生成量を正確に計算できるはずである。前に述べた通り、液相における生成量は四つの物理量(気温、凝結水量、凝結水の酸性度、酸化剤の濃度)の関数として評価される。この変数に誤りがあれば、当然生成量も誤った値として評価される。本来正確に計算できるだけに、かえって誤差の入り込む余地も大きいと言える。生成量は酸化剤の濃度に比例するため、四つの変数のうち冬季において過大評価となる原因として最も考えられるのは酸化剤の濃度である。本研究では酸化剤として H_2O_2 および O_3 を考えている。Fig.9は凝結水の pH を変化させたときの単位時間あたりの SO_2 の酸化率である。凝結水の酸性度が通常よく見られる程度の値 ($pH \sim 5$) であれば、 H_2O_2 による酸化が卓越することがわかる。本研究では H_2O_2 濃度に季節変化はないと仮定したが、実際には中緯度では冬季は夏季に比べ濃度が 1 桁近く減少するという観測例もある (Colbeck and Mackenzie, 1994; Nefotel et al., 1990)。

さらに冬季の過大評価が汚染大気中で顕著であった原因として oxidant limitation と呼ばれる現象が考えられる。 SO_2 1 分子を酸化するには H_2O_2 1 分子を消費する。



ここで J_{aq} は物質 J が物理的に溶解している状態を指す。一方、 H_2O_2 は次の反応により補充され

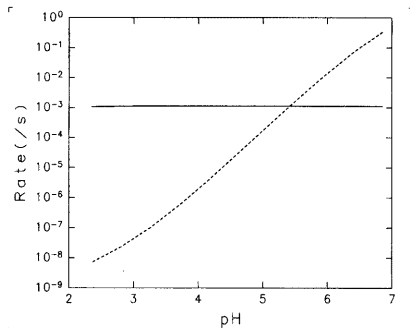
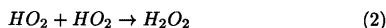
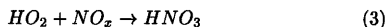


Fig. 9 Aqueous SO_2 oxidation rate per second by H_2O_2 (solid) and by O_3 (dashed), as function of solution pH at 273K. Concentrations of H_2O_2 , O_3 , and cloud liquid water are assumed 2ppbv, 30ppbv, and $0.1gm^{-3}$, represently.

る。



このため、 SO_2 を酸化しても通常は H_2O_2 が枯渇することはない。ところが、ここに NO_x が存在すると、次のようにして H_2O_2 の precursor である HO_2 を破壊する。



(3) の反応は (2) の反応より優先される。言い換えれば、 HO_2 が (3) の反応を終えてまだ余っている場合にのみ H_2O_2 の生成が生じることになる。よって高濃度の NO_x が存在する場合、 H_2O_2 の生成は進みにくく、さらに酸化すべき SO_2 が大量にあれば、そのすべてを酸化する前に H_2O_2 が枯渇してしまうことになる。この NO_x と SO_2 の濃度が共に高いという条件は冬季汚染大気中では容易に満たされるはずである。Explicit Model はこの oxidant limitation の効果を考慮しなかったことが著しい過大評価として現われていると考えられる。

5. 結論

本研究では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、現在課題とされている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 を用いたモデルと共に計算結果を観測値と比較することによって、生成過程を陽に表現した際の問題点の検討を行なった。その結果、生成過程を陽に

表現した場合は夏季においては観測とよい一致を見せるものの、冬季においては過大評価する傾向にあり、特に汚染大気中で顕著となった。これはモデルに用いた H_2O_2 の濃度が大きすぎることで、また汚染大気中で生じるとされる H_2O_2 の枯渇現象 (oxidant limitation) を考慮しなかったためであることが示唆された。残念ながら、現在のところ H_2O_2 濃度の季節変化については詳細は明らかになっておらず、また oxidant limitation の定量的評価はなされていないため、陽に表現したモデルは硫酸濃度分布の予測に対して大きな不確定要素を抱えていると言わざるを得ない。しかし逆に言えば、陽に表現したモデルを用いて詳細な検討を行えば、 H_2O_2 濃度の季節変化と oxidant limitation についてある程度定量的な知見が得られる可能性もあると言える。また今回はヨーロッパおよび北米についてしか観測値との比較を行っていないが、他の地域についても同様に検討を行なう必要があることは言うまでもない。

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
- Colbeck, J., and A.R.Mackenzie (1994) : Air Pollution by Photochemical Oxidants, pp305, Air Quality Monographs Vol.1, Elsevier.
- Langner, J., and Rodhe, H. (1991) : A Global Three-Dimensional Model of the Tropospheric Sulfur Cycle, *J.Atmos.Chem.*, 13, 225-263
- National Atmospheric Deposition Program (NRSP-3)/National Trends Network. (1997) : NADP/NTN Program Office, Illinois State Water Survey, Champaign, IL 61820
- Nefel, A., B.E.Lehmann, and M.S.Lehmann (1990) : Monitoring of Peroxides and other Trace Gas Constituents at a High Alpine Station., Physico-chemical behaviour of atmospheric pollutants, pp606-616, Kluwer Academic Publishers.
- Warneck, P. (1988) : Chemistry of the natural atmosphere., International Geophysical Series, Vol.41, Academic Press, London.

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

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 representing explicitly aqueous oxidation process, which is considered an outstanding problem for predict tropospheric sulfate distribution. Numerical simulations are carried out and compared with available measurements to demonstrate advantage of explicit representation. Calculated values tend to be broadly agree with observations in summer, but generally high in winter, especially in heavily polluted area. It is probably because of excess of H_2O_2 concentration used in the model and lack of oxidant limitation.

Keywords : Tropospheric sulfate, Oxidant, Aqueous chemistry