

3次元化学輸送モデルを用いた汚染大気における硫黄循環の研究

新添多聞*・木田秀次*

*京都大学大学院理学研究科

要 旨

対流圏硫黄化合物の3次元化学輸送モデルを用いて、北米における硫黄酸化物濃度の季節変化を決定する要因についての解析を行った。観測との比較を行なったところ、モデルは季節変化を概ね再現できていた。収支解析の結果、 SO_2 については拡散による鉛直輸送、 SO_4 については液相酸化過程の酸化剤である H_2O_2 濃度の季節変化が支配的であった。さらに降水強度や雨雲の雲量など季節変化を強調する要因があると考えられる。

キーワード：対流圏硫黄循環, 季節変化, 化学輸送モデル, 大気化学

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るだけでなく、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。ただし温室効果ガスなどにくらべれば大気中での寿命が短いため、分布の時間的、空間的変動が大きいことが特徴であるといえる。硫酸粒子は大気中で SO_2 ガスが酸化されることで生成する。気相ではOHラジカル、雲中の液相では主に H_2O_2 , O_3 を酸化剤とし、対流圏全体では大半が液相で生成されると考えられている。一方、 SO_2 は北半球では大半が人間の経済活動の結果として都市域から放出される。従って都市汚染大気における季節変化のメカニズムを解明することは、そこから清浄域への流出量、その空間的広がりを理解するうえでも意義深いと考えられる。

北米では地表面付近の SO_4 濃度は夏に極大、冬に極小となり、逆に SO_2 濃度は夏に極小、冬に極大となる。ともに極大/極小比は2倍程度におよび、非常に明瞭な季節変化を持つことはよく知られた事実であ

る。Chin et al.(1996b)は3次元化学輸送モデルを用いた収支解析によって、北米における SO_4 濃度の季節変化の原因は降水による沈着量が冬に大きくなるためであるという見解を示した。しかし、ここで用いられたモデル(Chin et al.,1996a)は沈着量の季節変化の再現性についての記述が明確でないため、Chin et al.(1996b)の見解と観測事実との整合性については不明である。これ意外では、 SO_4 とその前駆種である SO_2 濃度が逆相関となることから、この季節変化の原因として、 SO_2 の酸化剤濃度の季節変化があげられることが多い(e.g. Baumgardner et al.,1999)。中緯度ではOH, H_2O_2 , O_3 ともに夏季は冬季より1桁程度大きくなるからである。では、酸化剤濃度が同様の季節変化をとるなら、他の都市域でも SO_4 , SO_2 濃度は北米と同様の季節変化を持つであろうか。

Kasibhatla et al.(1997)は北米およびヨーロッパにおける観測データを解析し、ヨーロッパでは北米とは異なり、 SO_4 濃度はほとんど季節変化を持たないことを指摘した。つまり、北米での季節変化は、酸化剤濃度の季節変化だけでは説明できない可能性が考えられる。本研究は3次元化学輸送モデルを用いて、汚染大気における硫黄酸化物濃度の季節変化を

決定づける要因を特定し、地域による違いを調べることが目的とする。今回は北米における解析結果について報告する。

使用したモデルは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。Emission Inventoryとして、地表の自然起源にSpiro et al.(1992)、人為起源にEDGAR ver.2、火山起源にGEIAをそれぞれ用いた。本来、EDGAR ver.2では年平均値のみが与えられ、季節変化は含まれていないが、GEIA ver.1Bと同じ振幅の季節変化を持たせてある。気象場にはNCEP Reanalysisを用いた。また、 SO_2 の気相酸化過程はOHラジカル濃度と大気密度、気温から計算する。さらに液相における酸化過程も陽に表現し、周囲の気温、雲水量、酸化剤(H_2O_2 , O_3)の濃度に依存させる。酸化剤の濃度はHarvard/GISS-II-PRIMEより、3次的に月平均値として与える。雲水量はNASAのISCCPおよびSSM/Iの衛星画像より推定する。雲水の酸性度は、 $pH=4.7$ に固定した。

対象期間は1990年で、初期値0で1989年10月から15ヵ月計算し、後ろの12ヵ月を解析に用いる。

2. 観測値との比較

モデルによる計算結果の比較検証のためのデータとして、CASTNet (Clean Air Status and Trends Network) による SO_2 および SO_4 の大気中濃度、NADP/TNT(National Atmospheric Deposition Program / National Trends Network)による SO_4 湿性沈着フラックス(wet SO_4)データを用いた。CASTNetの測定局は米国東部を中心に60点、NADP/TNTの測定局は全米に194点存在するが、これらをモデルのグリッドボックスに格納し、一つのボックスに複数の測定局が存在する場合はそれらの測定値を平均してモデルの値と比較する。さらに、モデルは等圧面座標を用いており、地形は考慮していないため、標高600m以上の測定局は除外した。この操作の結果、比較に用いることができるのはCASTNet42点、NADP/TNT75点で、いずれも東部に集中する(Fig.1左)。

Fig.2は1988~1992年の5年間の SO_2 , SO_4 月平均値とwet SO_4 月間総量の時系列を示している。値はすべての測定局を平均してある。今回はヨーロッパについては解析は行っていないが、北米とヨーロッパにおける季節変化の違いを見る意味で、EMEP(Cooperative Program for Monitoring and Evaluation of the Long Range Transmission of Air Pollu-

tants in Europe)によるヨーロッパでの測定値の時系列も示した(測定局の位置はFig.1右)。米国では SO_2 , SO_4 とも前述した通りの逆相関がはっきりと見られ、またwet SO_4 も SO_4 と同様の季節変化を持つことがわかる。いずれも極大値は極小値の2倍以上となっている。一方、ヨーロッパでの季節変化は米国とは明らかに異なるものである。 SO_2 には米国同様大きな季節変化が見られ、冬に極大となるのも同じだが、極小となるのは米国より2ヵ月程度遅れている。 SO_4 には米国のような季節変化はまったく見られない。年間の平均値としては米国と同程度であるが、月毎の変動も小さく、せいぜい30%程度である。wet SO_4 も明確な季節変化は見られないが、月毎の変動はむしろ米国より大きい。米国とヨーロッパとを比較すると、季節変化を決定づける要因が明らかに異なると思われる。

Fig.3は北米における1月および7月のモデルの計算値と観測値を比較したものである。実線に乗るのが理想であるが、いずれも概ね2倍の誤差の範囲内であって、相関係数は0.6以上の値がでている。7月の SO_2 の相関が悪いが、これは鉛直拡散係数を水平風速の定数倍としているため、対流による大気の安定度の違いを表現できていないためであると考えられる。またwet SO_4 も観測値と大きくずれる点が見られるが、これは雲量と降水強度の月平均値を用いて SO_4 の湿性沈着を表現した影響が出ていると思われる。しかし、いずれにしても季節変化という観点からは、モデルは現実を再現できていると考えてもよいと思われる。

3. 収支解析

Fig.4はモデルにより計算された、北米(北緯25-55度、西経65-125度、Fig.1に示した領域とはほぼ同じ)における境界層(1000-775hPa、高度0-2.1km)の1月および7月の1ヵ月間の硫黄収支を表している。 SO_2 の地表からのフラックスの値には、DMSや H_2S といった自然起源の硫黄化合物が酸化されて生成されるフラックスも含まれている。ただしこのフラックスの占める割合は北米では3%にも満たない。また輸送過程には逆向きのフラックスも存在するが、ここでは正味の値を示した。モデルでは自由対流圏にも雲があり、液相酸化過程によって SO_4 が生成されるが、雲の存在する境界層(Cloudy Boundary Layer:CBL)は SO_2 を放出する地表に近いため液相酸化過程の最も盛んな領域である。地表から雲下層(1000-925hPa、高度0-0.6km)に放出された SO_2 のうち1月、7月ともにおよそ65%程度がCBLに運ばれるが、そのうち酸化を受けるのは1月が40%であるのに対して、7

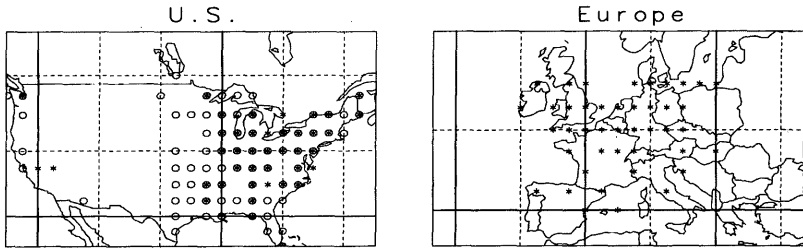


Fig. 1 Location of observation sites. CASTNet sites (*) for surface air SO_4 and SO_2 and NADP/NTN sites (o) for SO_4 wet deposition in the United States (Left). EMEP sites (*) in Europe (right).

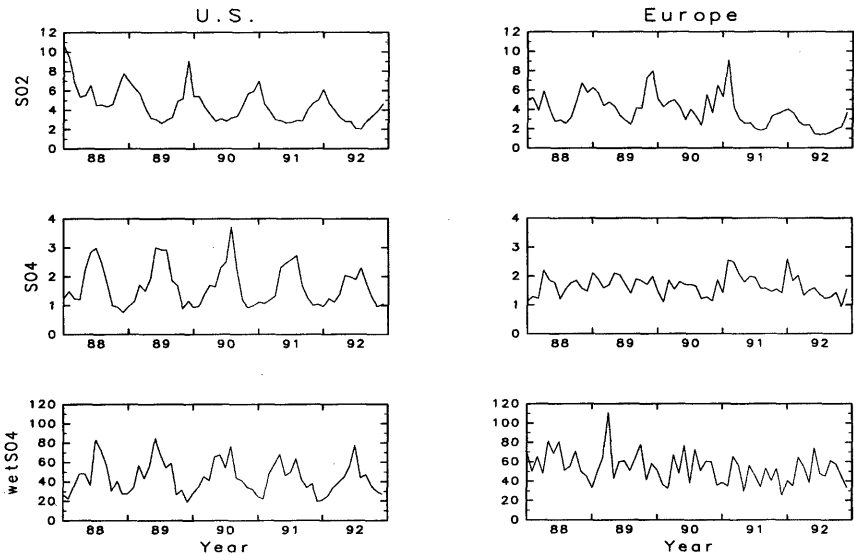


Fig. 2 Time series of monthly averaged surface SO_2 (Unit: $\mu gS/m^3$), SO_4 ($\mu gS/m^3$), and monthly SO_4 wet deposition flux (mgS/m^2). Variables are averaged for all measurement sites.

月は75%にも及ぶ。CBLで生成された SO_4 の大半は雲の取り込みを受けて大気中から除去されるが、ごく一部が再び雲底下層に流入している。これはCBLの SO_4 の生成フラックスに対しては1月で1.4%、7月で6.6%に過ぎないが、雲底下層における気相酸化のフラックスに匹敵する大きさであり、双方合わせるとこの層における SO_4 の生成、流入フラックスに占める割合は1月が2割に満たないのに対して、7月は6割近くに及んでいる。このことから、通説の

通り酸化剤の濃度の季節変化の影響が大きいことは間違いなさそうである。

地表付近での濃度変化という観点から、雲底下層での月間収支を詳細に見ることにする。Table.1は SO_2 , SO_4 の総量と獲得フラックス、および損失フラックスとその過程に対する滞留時間(総量とフラックスの比)を表している。ここでは輸送過程によるフラックスは正味の値ではなく、流入、流出を別々に示した。損失過程に対する滞留時間は、これが短い

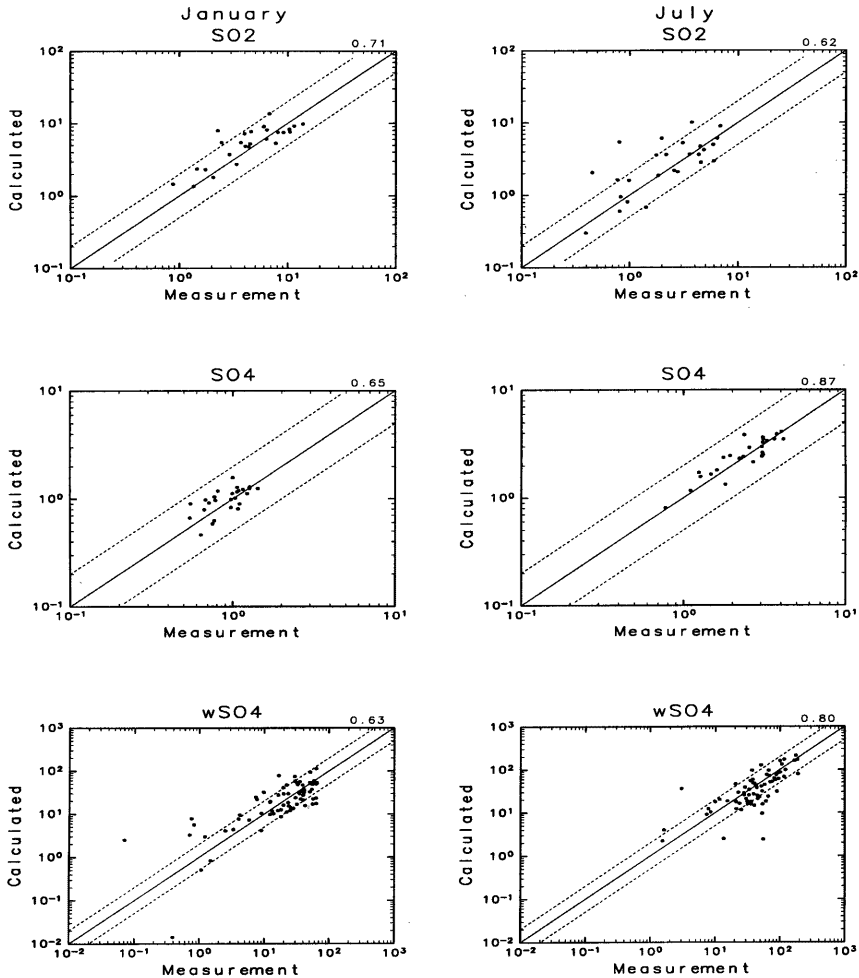


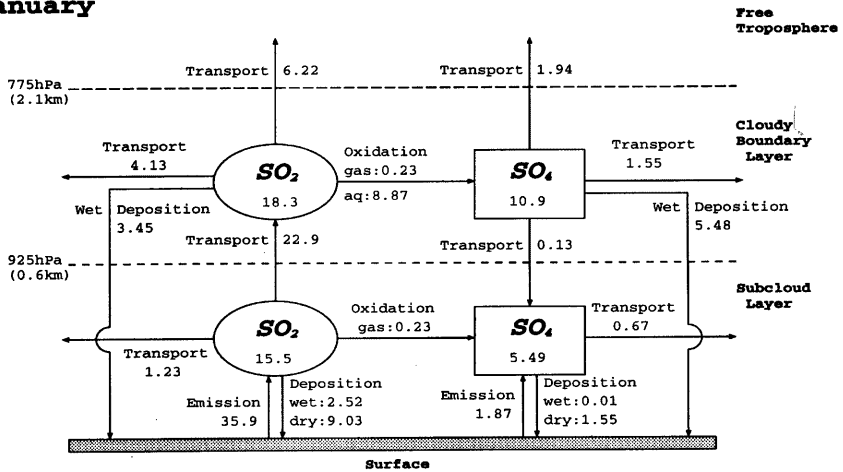
Fig. 3 Comparison between calculation and measurement for North America. Monthly averaged surface SO_2 (unit: $\mu g S/m^3$), SO_4 ($\mu g S/m^3$), and monthly SO_4 wet deposition flux ($mg S/m^2$). Three lines represent 1:1 (solid), 1:2 and 2:1 (dashed), respectively. The value at top right is correlation coefficient.

ほど濃度に与える影響が大きい。損失フラックスの大きさ自体は総獲得フラックスの大きさに依存するので、1月と7月を比較するには滞留時間を見る必要がある。

SO_2 の獲得フラックスはそのほとんどを地表からの1次生成が占めるが、その季節変化はわずかである。次に大きいのは鉛直流入でこれ自体の季節変化

は大きく、酸化剤濃度 (H_2O_2) の変化によるCBLでの SO_2 濃度の違いを反映しているが、獲得フラックス全体として見れば、2倍にも及ぶ SO_2 の濃度変化を説明できる程の変化ではないと言える。損失過程による滞留時間を比較すると、まず鉛直流出の影響が最も大きく、季節変化も大きい。これは夏期は陸上では対流により混合層が成長するため、鉛直拡散

January



July

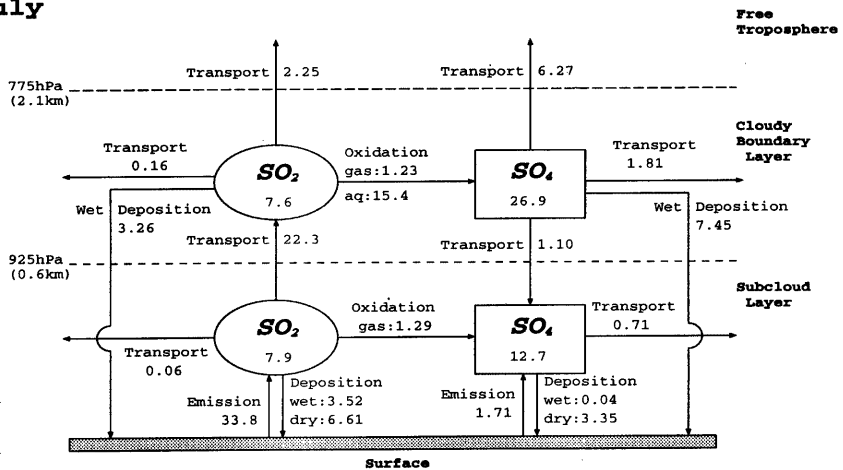


Fig. 4 Monthly regional sulfur budget for 1000 ~ 775hPa column over the United States. Emission flux of SO_2 contains natural source (e.g. oxidation of DMS). Transport flux represents net flux. Unit is GgS for burden, GgS/day for flux.

が大きくなることを反映している。次に大きいのが乾性沈着で季節変化も大きい。これは冬季は地表が雪で覆われる所で SO_2 の沈着速度が小さくなるからである (land:0.6, snow:0.1cm/s)。また、降水強度の違いによる湿性沈着の季節変化の影響も小さくない。以上のことから、 SO_2 濃度の季節変化を支配するのは、第一に拡散による鉛直輸送量。さらに乾性沈着、

湿性沈着、 H_2O_2 濃度の変化による CBL の SO_2 濃度、これらの変化が季節変化を強調していると言える。OH ラジカル濃度の季節変化の影響は、 SO_2 に関しては大きくない。

SO_4 の獲得フラックスのうち、6割程度を CBL からの鉛直流入が占める。OH ラジカル濃度の変化による気相酸化過程の生成フラックスの季節変化も無

January			July		
SO_2	15.5	7.86	SO_4	5.49	12.7
Gain			Gain		
emission	35.9	33.8	emission	1.87	1.71
vertical inflow	4.71	0.68	vertical inflow	3.29	6.13
horizontal inflow	0.26	0.13	horizontal inflow	0.39	0.52
			gaseous oxidation	0.23	1.29
Total	40.9	34.6	Total	5.78	9.65
Loss			Loss		
vertical outflow	27.6(0.56)	23.0(0.37)	vertical outflow	3.16(1.74)	5.03(2.52)
horizontal outflow	1.48(10.5)	0.19(41.4)	horizontal outflow	1.06(5.18)	1.23(10.3)
wet deposition	2.52(6.15)	3.52(2.24)	wet deposition	0.01(853)	0.04(328)
dry deposition	9.03(1.72)	6.61(1.19)	dry deposition	1.55(3.55)	3.35(3.79)
gaseous oxidation	0.23(67.4)	1.29(6.1)	Total	5.78	9.65
Total	40.9	34.6			

Table 1 Monthly averaged regional sulfur budget and residence time against the loss process(in parentheses) for subcloud layer (0-600m) over the United States. Unit is GgS for burden, GgS/day for flux, and days for residence time.

視できないが、獲得フラックス全体の季節変化はこの鉛直流入の季節変化によるところが大きい。CBLの SO_4 の獲得フラックスのうちの6割程度は液相酸化過程による生成フラックスが占め、7月は1月の1.7倍と季節変化も大きい。これはもちろん酸化剤の H_2O_2 濃度の変化によるものである。さらにこの季節変化を強調する過程として、先に述べた SO_2 のCBLへの流入フラックスの変化がある。また、米国内上空では7月は1月に較べ雨雲の雲量が小さく、これによってCBLでの湿性沈着に対する滞留時間が2.0日から3.6日に延びたことも、CBLから雲底下層への SO_4 の流出を強調していると考えられる。一方、雲底下層での SO_4 の損失過程では、鉛直流出意外は目だつた変化はない。鉛直流出に対する滞留時間は SO_2 とは逆に1月の方が短い。鉛直流出は移流によるものと拡散によるものがあるが、大気中の鉛直速度 w の振幅は冬の方が大きいために、移流自体は冬の方が影響が強い。 SO_2 は地表に放出源を持ち、CBLに液相酸化という強い消失過程を持つために常に鉛直方向に強い濃度勾配があつて拡散による鉛直輸送を受けるが、 SO_4 はCBLに強い生成過程を持つため雲底下層との濃度勾配が小さく、拡散の影響はあまり受けないのである。従つて SO_4 の雲底下層からの鉛直流出は1月の方が影響が強いと考えられる。以上のことから、 SO_4 濃度の季節変化を決定するのは第一に H_2O_2 濃度の変化によるCBLでの SO_4

の濃度変化、第二にOHラジカルの濃度変化、第三に移流による鉛直輸送量である。さらに第一の変化を強調するものとして、 SO_2 の拡散による鉛直輸送量、CBLにおける雨雲の雲量の変化が挙げられる。

4. まとめ

本研究では北米に見られる硫酸化物濃度の明瞭な季節変化を決定づける要因を特定するため、3次元化学輸送モデルを用いて北米上空の境界層に対して収支解析を行ない以下の知見を得た。

- SO_2 濃度の季節変化を支配するのは、第一に拡散による鉛直輸送量である。対流による混合層の成長によって SO_2 濃度が大きく減少する。
- 乾性沈着速度、降水強度、液相酸化過程の酸化剤である H_2O_2 濃度、これらの季節変化によって SO_2 濃度の季節変化が強調される。
- SO_2 濃度の季節変化に対してはOHラジカル濃度の季節変化は重要でない。
- 雲底下層の SO_4 のうち6割は雲層より流入する。
- SO_4 濃度の季節変化を支配するのは第一に H_2O_2 濃度の季節変化である。
- 鉛直拡散による SO_2 の雲層への流入、雨雲の雲量の変化が H_2O_2 濃度による季節変化を強調する。

- さらにOHラジカル濃度と移流による SO_4 の鉛直流出の季節変化も重要であると考えられる。

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

- Chin, M., D. J. Jacob, C. M. Gardner, M. S. Foreman-Fowler, P. A. Spiro, and D. L. Savoie, A global three-dimensional model of tropospheric sulfate, *J. Geophys. Res.*, D13, 101 18,667-18,690, 1996a
- Chin, M., and D. J. Jacob, Anthropogenic and natural contributions to tropospheric sulfate: A global model analysis, *J. Geophys. Res.*, D13, 101, 18,691-18,699, 1996b
- Kasibhatla, P., W. L. Chameides, and J. St. John, A three-dimensional global model investigation of seasonal variations in the atmospheric burden of anthropogenic sulfate aerosols, *J. Geophys. Res.*, D3, 102, 3737-3759, 1997
- Baumgardner, R. E. Jr., S. S. Isil, J. J. Bowser, and K. M. Fitzgerald, Measurements of Rural Sulfur Dioxide and Particle Sulfate: Analysis of CASTNet Data, 1987 through 1996, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 49, 1266-1279, 1999

A three-dimensional chemistry transport model analysis of sulfur cycle in polluted air

Tamon NIISOE* and Hideji KIDA*

*Graduate School of Science, Kyoto University

Synopsis

A three-dimensional chemistry transport model is used to evaluate dominant factors for apparent seasonal variation of surface sulfur in North America. The model has general agreement with seasonal variation of observed concentration. Budget analysis found that vertical transport through diffusion is dominant for SO_2 , and concentration of H_2O_2 for SO_4 . Several factors, such as precipitation rate and rainy cloud amount, are thought to emphasize the seasonal variation.

Tropospheric sulfur cycle, Seasonal variation, Chemistry transport model, Atmospheric chemistry