

## 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(2)

新添多聞\*・木田秀次\*

\*京都大学大学院理学研究科

### 要 旨

対流圏硫黄化合物の3次元化学輸送モデルを用いて、1990年を対象として北米、ヨーロッパ、東アジアにおける地表面付近の硫黄酸化物濃度の季節変化に対する流入、流出過程の影響を定量的に評価した。北米では液相酸化過程の酸化剤濃度、ヨーロッパでは人為起源 $SO_2$ の1次放出量、東アジアでは降水量の影響が強いことが示唆された。

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

3次元の化学輸送モデル(CTM)を用いた対流圏硫酸エアロゾルの研究は、酸性雨の主要な原因物質という観点から1970年代より領域スケールモデルを用いて行われてきた。1990年代に入ると、対流圏硫酸エアロゾルが太陽光を散乱する、あるいは雲の凝結核となって雲の放射特性を変化させることにより放射場に対して負の強制力を持ち、温室効果ガスによる温暖化を抑制している可能性が指摘されて大きな注目を集め、これまで多くの全球モデルが開発されてきた。

硫酸エアロゾルによる放射強制力の特徴は、温室効果ガスなどに比べて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という点にあるといえる。Haywood and Shine (1995)は硫酸エアロゾルの直接放射強制力を評価する際に、季節変化を持つ濃度分布と持たない濃度分布を用いて比較を行い、両者に大きな違いができることを示した。ところが、従来の全球CTMを用いた研究では、主に年平均について議論を行い、時間的変動に注目しているものは非常に少ない。

対流圏の硫酸粒子は大気中で $SO_2$ ガスが酸化されることで生成し、大半が経済活動の盛んな北半球の

都市域を起源に持ち、その中でも北米、ヨーロッパ、東アジアの3つの領域が卓越する。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、前駆種の $SO_2$ 濃度とは明瞭な逆相関をもつ。その理由としては、 $SO_2$ の酸化剤である $OH$ ,  $H_2O_2$ 濃度が中緯度では夏季は冬季より1桁程度大きくなることが挙げられることが多い。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、ヨーロッパでは酸化剤濃度は北米と同様の季節変化を持ちながら、 $SO_4$ 濃度はほとんど季節変化を持たない、むしろ北米とは逆の季節変化を持つことを示している。汚染域から清浄域への流出という観点からみても、汚染大気での濃度の季節変化のメカニズムを探ることは意義深いと思われる。

筆者らは新添・木田(2000)でCTMを用いて、滞留時間という観点から北米での季節変化に対する解析を行い、夏季の境界層の成長によって雲底下層一雲層間の輸送量が增大することが、地表面での $SO_2$ ,  $SO_4$ 双方の濃度変化を強調している可能性を指摘した。本研究ではさらに北米、ヨーロッパ、東アジアの各領域に対して、流入、流出過程の濃度変化に対する影響を数値化して、比較を行った。

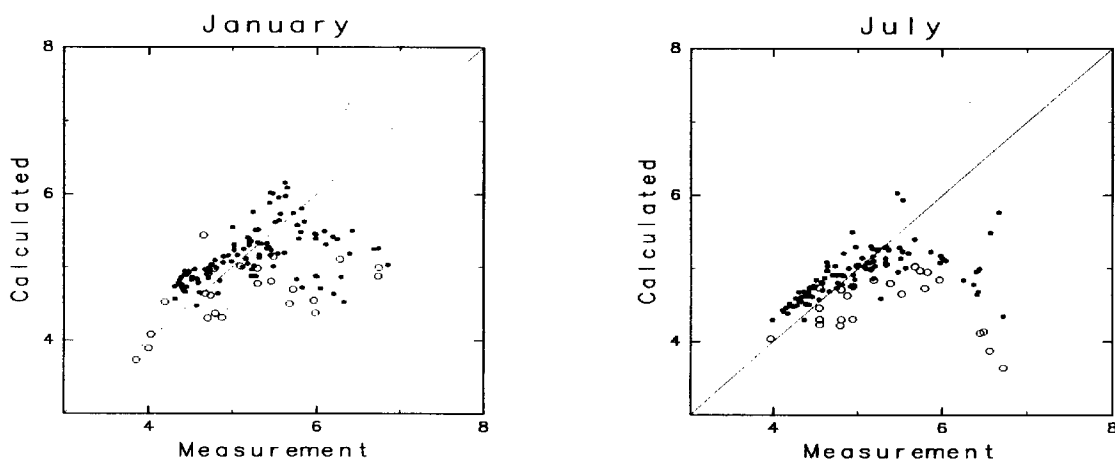


Fig. 1 Correlation of rain water acidity derived from observed rain water  $SO_4^{2-}$  concentration based on the assumption of  $[NH_4^+] = [SO_4^{2-}]$  and from observed rain water  $H^+$  concentration. North America (●) and Europe (○).

## 2. モデルの概要

使用したモデルは全球3次元オイラー形式のCTMで、各gridにおける移流、拡散、生成、変質、除去過程を考慮して濃度の時間発展を計算する。解像度は水平 $2.5^\circ \times 2.5^\circ$ 、鉛直は $\sigma$ 座標で地表 $\sim 100$ hPaまでの10層で、最下層は約300mの厚みを持つ。質量保存に有利なように、key box methodを用い、濃度は各grid boxの平均値として評価する。気象場(風速、気温、相対湿度、降水強度)としてNCEP Reanalysis daily dataを用いる。また境界層高度にNASAのGEOS-DAS 8 time daily dataを用い、この高度以下は物質の濃度が一様であるとした。本モデルは計算結果が気象場に影響を返さないoffline modelである。

扱う化学種は $SO_2$ ,  $SO_4$ ,  $DMS$ ,  $H_2S$ の4種で、Emission Inventoryとして、人為起源 $SO_2$ に1990年を対象とするEDGAR ver.2に、GEIA ver.1Bと同じ振幅の季節変化をもたせ、月平均値として用いた。排出される $SO_2$ 全体に含まれる $SO_4$ の割合は不明であり、地域によっても様々な値をとるが、全球で一律2.5%とした。自然起源にSpiro et al.(1992)より月平均値として与える。火山起源にGEIAのContinuously Eruption dataのみを年平均値として用い、すべて $SO_2$ とした。

対流圏硫酸エアロゾルはその多くが雲中の液相で生成されるため、雲をどう扱うかが非常に重要となる。まずISCCP D2 dataから、cloud typeごとに2次元の雲量と雲頂高度を与え、雲の鉛直規模を仮定することで雲底高度を決定して3次元の雲量の月

平均値を求める。ただし、積乱雲の雲底は $\sigma$  level = 0.875(約1km)に固定し、その他の雲も $\sigma$  level = 0.92(約0.5km)より下に存在しないとした。次にこの月平均値を、雨雲は地表での降水強度、それ以外は相対湿度の日平均量に応じて振り分け、雲量の日平均値とした。即ち雲底、雲頂高度は日々変化をもたない。酸化剤( $OH$ ,  $H_2O_2$ ,  $O_3$ )濃度は、Harvard/GISS-II-PRIMEより、3次元的に月平均値として与える。液相酸化速度は雲水と周囲のガスの気液平衡を仮定して液相の溶存濃度を求めることで陽に計算する。また気相において $SO_2$ 濃度が $H_2O_2$ 濃度より高い場合(主に冬季汚染大気)、Oxidant Limitationも考慮する。

$O_3$ による酸化速度を求める際に重要となる雲水の酸性度は雲水中のイオンの電氣的バランスから決定する。

$$[H^+] + [NH_4^+] = [OH^-] + 2[SO_4^{2-}] + [HSO_3^-] + 2[SO_3^{2-}]$$

ここで $[S(IV)] = [HSO_3^-]$ を仮定し、さらに $[SO_4^{2-}] = [NH_4^+]$ として $[H^+]$ を求める。この仮定の妥当性の検証のために、北米とヨーロッパで観測された雨水の $[SO_4^{2-}]$ から上記の仮定を用いて計算した $[H^+]$ と、 $[H^+]$ の実測値との比較を行った(Fig.1)。これによると $pH < 6$ においては上記の仮定を用いてもうまく酸性度を計算できている。 $pH > 6$ では実際より酸性度をかなり低く見積もっている。清浄域では $[NH_4^+] > [SO_4^{2-}]$ となるため、

$[SO_4^{2-}] = [NH_4^+]$ と仮定することで $[NH_4^+]$ を低く評価するためであろう。このため、清浄域では $O_3$ による酸化速度を過小評価することになるが、もともと酸化されるべき $SO_2$ が少ないため、それほど大きな問題とはならないと思われる。

モデル計算の対象期間は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。

### 3. モデルの精度

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、北米では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 S)データを用いた。ヨーロッパではEMEP(Co-operative programme for monitoring and evaluation of the long range transmission of air pollutants in Europe)による $SO_2, SO_4$ の大気中濃度、および $SO_4$ 湿性沈着フラックスデータを用いた。

本研究で使用したモデルは、Sulfur emission 以外は1990年という特定の年を対象にしたデータを用いているため、精度の検証のための比較データも1990年における定点観測データが望ましい。北米、ヨーロッパでの観測データが比較的充実しているのに対して、東アジアでの定点観測データは極端に不足している。そこで今回は1991年4月から1994年3月まで日本の全国公害研協議会によって実施された全国第1次酸性雨調査の $SO_4$ 湿性沈着フラックスデータの3年分を月毎に平均した値を用いた。ただし、日本の場合測定局が $SO_2$ の放出源から近く、large scaleのモデルとの比較にふさわしくないことも多いので、山間部など比較的清浄とされている局の値のみを用いた。

北米、ヨーロッパ、日本の各測定局はモデルのグリッド上にあるわけではないので、それぞれ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。実際に比較に用いるのはCASTNet38点、NADP/TNT115点、EMEP37点、日本13点である(Fig.2)。

Fig.3~5はモデルと観測の冬季、夏季の季節平均を比較したものである。実線が1対1、破線が1対2、2対1を表している。グラフ右上の数字は相関係数である。また誤差の指標として、Kasibhatla et al.(1997)が定義したfractional difference  $f_r$ を用いる。

$$f_r = \frac{V_{model} - V_{obs}}{V_{model} + V_{obs}} \times 100$$

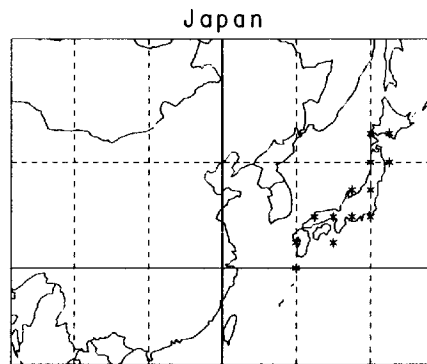
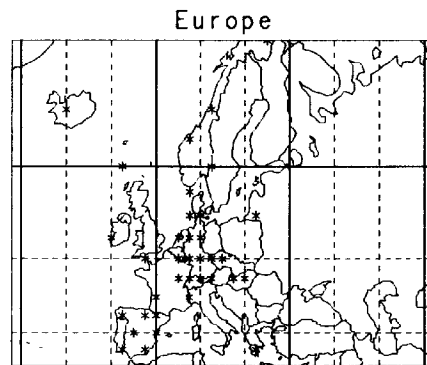
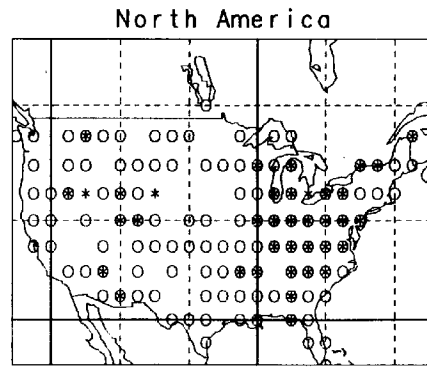


Fig. 2 Location of observation sites. CASTNet sites (\*) for surface air  $SO_4$  and  $SO_2$  and NADP/NTN sites (o) for  $SO_4$  wet deposition in North America (Top). EMEP sites in Europe (middle). Monitor sites in Japan (lower)

ここで、 $V_{model}, V_{obs}$ はそれぞれモデルと観測の値を表す。この値が $\pm 33$ の範囲にあれば、factor 2の誤差の範囲にあることになる。グラフ左上の数字は比較した全てのグリッドボックスでの $f_r$ の平均値である。

まず北米においては大半の点がfactor 2の範囲内

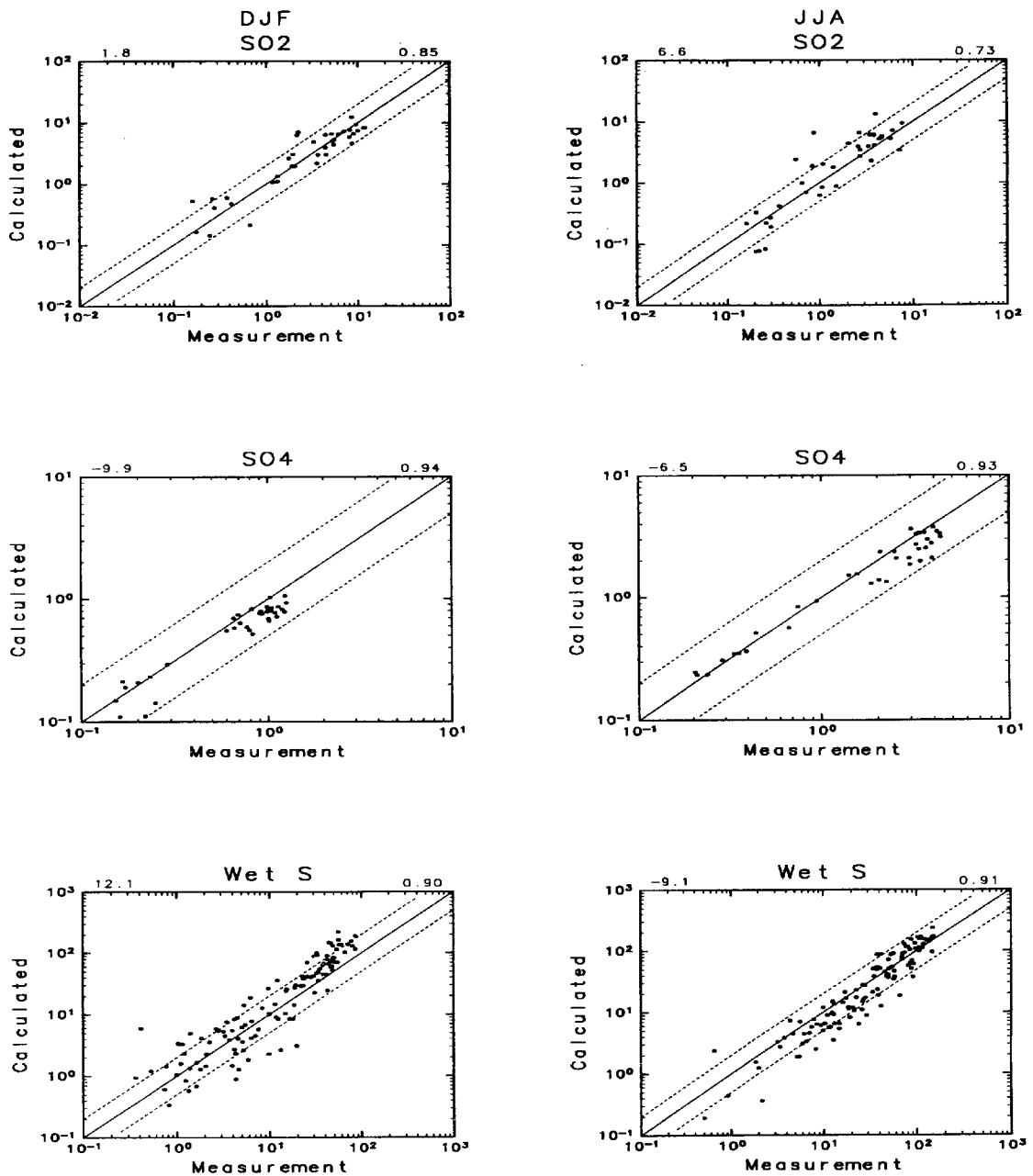


Fig. 3 Comparison between calculation and mesurement for North America. Monthly averaged surface  $SO_2$ (unit: $\mu gS/m^3$ ),  $SO_4$ ( $\mu gS/m^3$ ), and monthly  $SO_4$  wet deposition flux( $mgS/m^2/mon$ ). Three lines represent 1:1(solid), 1:2 and 2:1(dashed), represently. The value at top right is correlation coefficient and at top left is fractional difference  $f_r$ , averaged over all compared grid box.

に収まっており、相関係数は0.7以上、 $f_r$ の平均値もおよそ1桁程度を保っており、比較的良好な対応をみせている。夏季の $SO_2$ 濃度のばらつきが若干大きいのは境界層のローカルな成長を再現できていないからであると思われる。また、高濃度域(北米東北部)では夏冬通して $SO_4$ 濃度が過小評価、湿性沈着フラッ

クスが過大評価みであることから、沈着過程を大きく見積もり過ぎている可能性もある。

これに対して、ヨーロッパでは点の多くはfactor 2の範囲内に収まっており、 $f_r$ の平均値もそれなりに小さな値ではあるものの各点のばらつきが非常に大きく、中には1桁以上の差がある点もみられる。

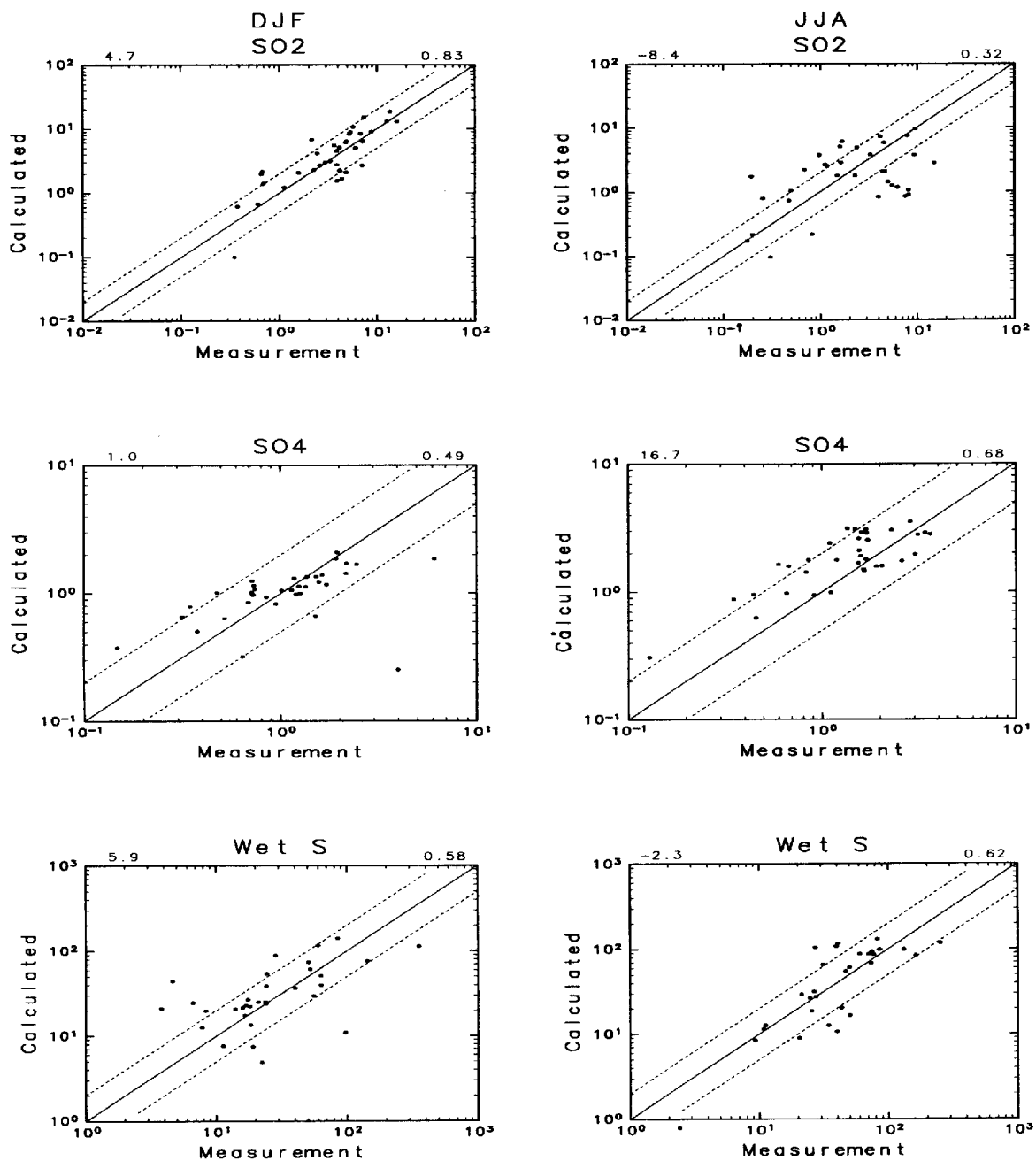


Fig. 4 Same as Fig.3 but for Europe

ヨーロッパでの観測値の大きな特徴は、北米とは異なり濃度、フラックスともに非常に局所的であることである。北米では人為起源 $SO_2$ の放出強度に対応して東部で大きく西にいくほど小さくなるという単純な水平分布がみられるが、ヨーロッパでは必ずしも放出強度との対応はみせず、複雑な水平分布をもつ。モデルでこのような分布が再現できていない原因は定かではないが、その一つとして雨雲の雲量がうまく再現できておらず、特に降水強度との整合性

という点で、問題を抱えている可能性がある。とは言え、全体的にみれば、それなりの精度はできていると見てもよいかと思われる。ただし、夏季の $SO_4$ 濃度は全体として過大評価の傾向にあり、冬季の高濃度域でモデルの値が小さめに出ていることから、現実より大きな季節変化を持っていることには注意しなければならない。

日本では冬季においてはある程度よい対応をみせるものの、夏季においてはかなり過小評価となつて

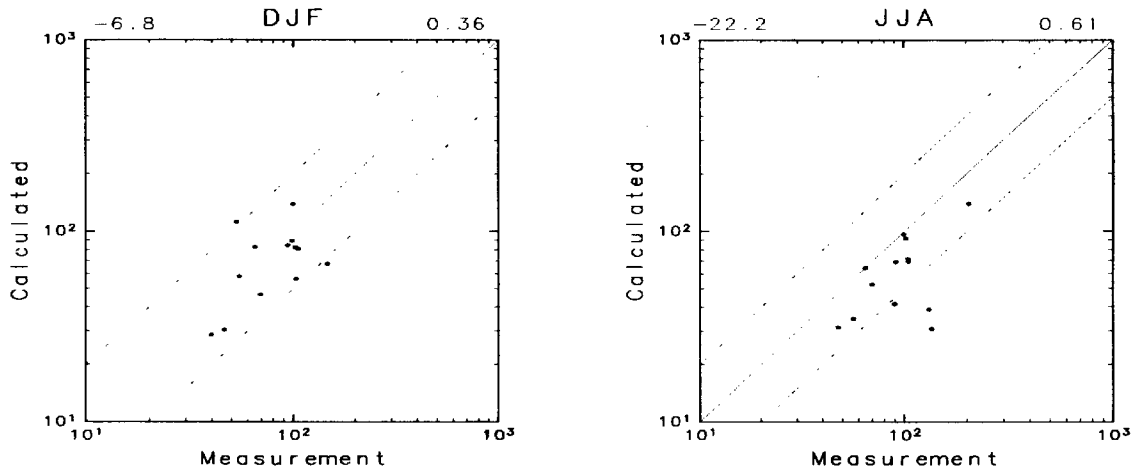


Fig. 5 Same as Fig.3 but for Japan and  $SO_4$  wet deposition flux only

いる点がみられる。繰り返しになるが、日本での観測値は1991年から1994年までの平均値である。一方モデルは1990年の気象場を用いている。この年の夏は日本列島に沿うように雨が降り、少し南にはずれるとあまり雨があまり降っていなかった。大きく観測値からずれているのは太平洋岸のグリッドボックスであるため、1990年の降水分布の影響を反映したものである。従ってこのずれは大きな問題ではない。全体的にみて、ある程度の精度はでているものの、夏季のヨーロッパの $SO_4$ 濃度については若干過大評価する傾向があった。

#### 4. 季節変化の要因に関する解析

人為 $SO_2$ の3大放出处である北米(65~95W, 25~50N)、ヨーロッパ(-10~20E, 35~60N)、東アジア(100~130E, 20~45N)の各領域に対して、鉛直方向に2つの層をとる。第1層は地表からおよそ300m、モデルの最下層であり、雲は存在しない。第2層はおよそ300m~2km、下層雲および積乱雲が存在し、地表に近いために $SO_2$ の液相酸化過程が最も盛んにおこる層である。それぞれのboxにおいて流入過程、流出過程の季節変化が各box内部の $SO_2$ および $SO_4$ の総質量の季節変化に対してどれだけの影響を持っているかを定量的に評価するために次のような数値化を行う。

いま、1つの領域において、ある定常状態(a)が成り立っている、即ち流入フラックスの総和と流出フラックスの総和がつりあっていると( Fig.6)。次に、流入、流出過程の様々な変化により別の定常状態(b)に移行したとする。

一般に $f_{in}$ は $Q$ とは無関係に決まるが、 $f_{out}$ は $Q$ の関数となる。1次近似として、 $f_{out} = k \cdot Q$ とすると、

$$\sum_i f_{in,i}^a = \sum_j f_{out,j}^a = \left( \sum_j k_j^a \right) \cdot Q^a$$

$$\sum_i f_{in,i}^b = \sum_j f_{out,j}^b = \left( \sum_j k_j^b \right) \cdot Q^b$$

辺々割って $Q^b/Q^a$ について整理すると、

$$\frac{Q^b}{Q^a} = \frac{\sum_i f_{in,i}^b \cdot \sum_j k_j^a}{\sum_i f_{in,i}^a \cdot \sum_j k_j^b}$$

Fig. 6 Schematic representation of transference from a steady state (a) to another steady state (b).  $Q$ : Total burden,  $f_{in}$ : Inflow mass flux,  $f_{out}$ : Outflow mass flux.  $\sum_i f_{in}$  equals to  $\sum_j f_{out}$ .

$$\begin{aligned}
&= \left(1 + \sum_i \frac{f_{in,i}^b - f_{in,i}^a}{\sum_i f_{in,i}^a}\right) \\
&\quad \times \left(1 + \sum_j \frac{k_{out,j}^a - k_{out,j}^b}{\sum_j k_{out,j}^b}\right) \\
&= \left(1 + \sum_i F_{in,i}\right) \times \left(1 + \sum_j F_{out,j}\right)
\end{aligned}$$

ここで、

$$F = \begin{cases} \frac{f_{in,i}^b - f_{in,i}^a}{f_{in,i}^a} & (\text{流入フラックス}) \\ \frac{k_{out,j}^a - k_{out,j}^b}{k_{out,j}^b} & (\text{流出フラックス}) \end{cases}$$

さらに  $F_{in,i} \cdot F_{out,j} \ll 1$  とすると、

$$\frac{Q^b - Q^a}{Q^a} = \sum_i F_{in,i} + \sum_j F_{out,j}$$

即ち、定常状態(a)から別の定常状態(b)に移行した際の、総質量の変化の割合がそれぞれの過程に対するパラメータF(変動因子と呼ぶことにする)の和として表される。Fが正なら総質量を増加させ、負なら減少させる。当然、Fの絶対値が大きければその過程の変化の与えた影響が大きいことを表す。この変動因子を用いる方法の利点は、流入過程と流出過程の変化を同等に扱うことができる点にある。またこの変動因子はあくまでbox内の総質量の変化に対するものであるが、気温の変化によるboxの厚みの変化を無視すれば、質量濃度に対する変動因子といえる。

$SO_2, SO_4$ では以下の過程が存在する。

- 流入過程
  - 1次放出(Emi)
  - 気相酸化(Gas,  $SO_2$ では流出過程)
  - 液相酸化(Aq,  $SO_2$ では流出過程)
  - 鉛直流入( $V_{in}$ )
  - 水平流入( $H_{in}$ )
- 流出過程
  - 湿性沈着(Wet)
  - 乾性沈着(Dry)
  - 鉛直流出( $V_{out}$ )
  - 水平流出( $H_{out}$ )

硫酸化物の大気中での寿命は数日のスケールであるから、1ヵ月平均をとれば定常状態と考えてよい。1月を定常状態(a)、7月を定常状態(b)として、前述の3領域のそれぞれ2つの層における各過程の変動因子を求めた。

第1層の $SO_2$ においては総質量はどの領域もほぼ同様に減少する。変化率は北米で-45%、ヨーロッパで-54%、東アジアで-69%であった。北米と東アジアで最も影響の大きいのは第2層への鉛直流出である。

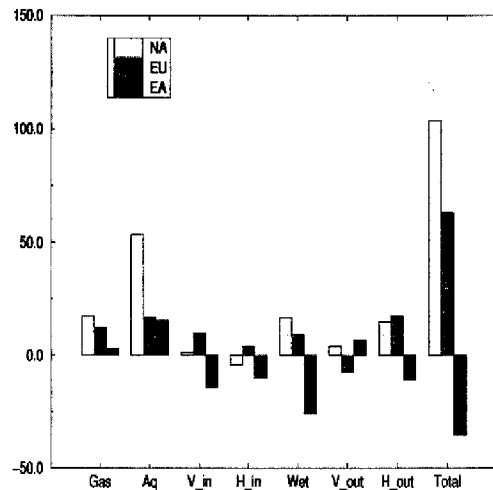


Fig. 7 January to July Variability factor of processes at level 2 (about 300m ~ 2km) over North America (NA, 65 ~ 95W, 25 ~ 50N), Europe (EU, -10 ~ 20E, 35 ~ 60N), and East Asia (EA, 100 ~ 130E, 20 ~ 45N).

Gas: Gaseous oxidation, Aq: Aqueous oxidation,  $V_{in}$ : Vertical inflow,  $H_{in}$ : Horizontal inflow, Wet: Wet deposition,  $V_{out}$ : Vertical outflow,  $H_{out}$ : Horizontal outflow

これは夏季の境界層の成長によって第2層との混合が盛んであること、さらに夏季の第2層では液相酸化過程が盛んであるため、鉛直方向に $SO_2$ の強い濃度勾配が存在し、第1層と第2層の混合の際に大量の $SO_2$ が第2層へ流出すると思われる。一方、ヨーロッパで最も影響の大きいのは地表からの1次放出であった。

第1層の $SO_4$ については各領域で大きく異なっていた。最も大きな違いは第2層からの鉛直流入で、北米、ヨーロッパでは正、東アジアでは負となり、また大きさはヨーロッパは北米のおよそ半分となっていた。これは第2層での $SO_4$ の総質量の変化の違いを反映しているとみられる。

Fig.7に第2層での $SO_4$ の変動因子を示した。値は変動因子に100をかけてある。これによると、総質量の変化率は北米で+107%、ヨーロッパで+63%、東アジアでは-35%である。北米では液相酸化過程の変動因子が目立つ。これは通説の通り、酸化剤濃度の変化によると思われる。東アジアでは湿性沈着の値が大きい。これは夏季に降水量が増大することを反映している。水平流出、水平流入ともに負の値をもつのは、中国上空で冬季に水平風の強い収束がみら

れるためである。液相酸化過程の値が北米より小さいのも、同様の理由で第2層での $SO_2$ の質量が夏季に大きく減少するからである。ヨーロッパでは液相酸化過程の値が小さい以外は北米と目立った違いはみられない。第2層での $SO_2$ の液相酸化過程に対する滞留時間は冬季4.5day、夏季1.6dayで、北米と同様に変化していること、また $SO_2$ の第1層からの鉛直流入の変動因子が強い負の値をもっていることから、 $SO_4$ の液相酸化過程の変動因子が北米より小さいのは、地表からの $SO_2$ の1次放出が夏季に減少するためであると考えるのが自然であろう。ただし、先に述べたように、夏季のヨーロッパでの $SO_4$ 濃度は過大評価のみであるから、実際は強い負の値の変動因子をもつ過程があるということも考えられる。今後更なる検討が必要である。

## 5. まとめ

本研究では1990年を対象に全球3次元CTMを用いて、北米、ヨーロッパ、東アジアにおいて、地表～約300m(第1層)、約300m～約2km(第2層)の2つの層に対して、硫黄酸化物の領域内総質量の季節変化(≒濃度の季節変化)に対する流入、流出過程の季節変化の影響を定量的に評価し、以下の知見を得た。

- 第1層の $SO_2$ 濃度は北米、ヨーロッパ、東アジアともに冬極大、夏極小の季節変化をもつ。北米、東アジアでは夏季に $SO_2$ の液相酸化過程の酸化剤濃度が極大となることの影響が大きく、また境界層の成長により、第1層から第2層への $SO_2$ の流入が活発になることが、この影響力を増大させる。
- ヨーロッパでは酸化剤の濃度変化の効果より、人為起源 $SO_2$ の1次放出量の季節変化が直接濃度変化に現われているようである。

- 第1層の $SO_4$ 濃度は北米、ヨーロッパで夏極大、冬極小となるが、ヨーロッパの振幅は北米より小さい。東アジアでは逆に冬極大、夏極小となる。いずれにしても第2層からの流入量の影響が強く、第2層での濃度変化を反映している。
- 第2層での $SO_4$ 濃度に対しては、北米では液相酸化過程の影響が強く、第1層の $SO_2$ 同様、酸化剤の濃度変化の影響と思われる。
- 東アジアでは湿性沈着によって夏季に濃度が減少している。また冬季に水平風の強い収束がおきていることも、冬季の極大の原因となっている。
- ヨーロッパでは液相酸化過程の影響が北米より小さい。これも人為起源 $SO_2$ の1次放出量の減少が原因であると考えられる。これ以外にヨーロッパと北米との大きな違いはみられなかった。

## 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

- Haywood, J. M., and K. P. Shine, The effect of anthropogenic sulfate and soot aerosol on the clear sky planetary radiation budget, *Geophys. Res. Lett.*, 22, 603-606, 1995
- 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
- 新添多聞, 木田秀次, 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, 京都大学防災研究所年報, 第43号, B-1, 229-235, 2000

## A three-dimensional chemistry transport model analysis of sulfur cycle in polluted air (2)

Tamon NIISOE\* and Hideji KIDA\*

\*Graduate School of Science, Kyoto University

## Synopsis

A three-dimensional chemistry transport model is used to simulate the global tropospheric sulfur distribution for the year of 1990. A quantitative evaluation found that dominant factor to seasonal variation of surface  $SO_x$  concentration is oxidant concentration of aqueous oxidation process in North America, anthropogenic primary  $SO_2$  emission in Europe, and precipitation in East Asia.

**Keywords :** Tropospheric sulfur cycle, Seasonal variation, Chemistry transport model, Atmospheric chemistry