

3 次元化学輸送モデルを用いた硫酸，アンモニア，硝酸濃度の感度実験

新添多聞・木田秀次*

*京都大学大学院理学研究科

要 旨

対流圏硫酸の 3 次元化学輸送モデルにアンモニアおよび硝酸を組み込み，それぞれの source が 1 月の硫酸濃度場に与える影響を調べた。その結果，硫酸全量の硫黄放出量に対する感度は酸化剤の豊富な低緯度ほど高く，緯度が高くなるほど小さかった。インドを除くアンモニア濃度の高い地域では硫酸全量はアンモニア放出量の変化に対する感度が高く，また硝酸の source に対しては負の相関を示した。

キーワード：対流圏硫酸，アンモニア，硝酸，化学輸送モデル，大気化学

1. はじめに

酸性雨の原因物質として古くから知られる対流圏硫酸エアロゾルは近年その気候への影響が注目を集めている。粒子そのものが太陽放射を散乱し，地表への直達光を減少させる直接的な影響とともに，粒子が雲の凝結核となることにより雲の光学特性を変化させ，結果としてアルベドを変化させるという間接的な影響により，地球の放射場に対して負の強制力を持ち産業革命以降の温室効果ガスの増加による温暖化を抑制していると考えられている (IPCC, 2001)。硫酸エアロゾルの特徴は温室効果ガスより遥かに寿命が短いために空間的，時間的変動が大きいことが挙げられる。更に観測が困難であり，特に洋上や自由対流圏での観測は極端に限られることから，この影響力の定量的評価のためには，数値モデルによって全球分布を再現することが有効である。Langner and Rodhe (1991) 以来，この約 10 年の間に対流圏硫黄循環をシミュレートする化学輸送モデル (CTM)，もしくは大循環モデル (GCM) が数多く開発されてきた。硫黄化合物の生成から消滅に至るまでの各過程の表現に改良が加えられてきたが，Roelofs らによる 10 種類のモデルの相互比較によると，それぞれの

結果には大きな違いが見られ，その大きな原因として境界層から自由対流圏への鉛直輸送過程，湿性沈着過程とともに雲内部における液相酸化過程が挙げられ，特に改良の余地が残されているとされている。(Barrie et al., 2001; Lohmann et al., 2001; Roelofs et al., 2001)。

対流圏硫酸粒子はそのほとんどが SO_2 ガスが酸化されることによって生成されるが，気相において OH ラジカルに酸化される経路と，雲水に溶解した SO_2 が液相において主に H_2O_2 もしくは O_3 により酸化される経路とがある。このうち液相酸化過程が卓越することが，モデルを用いたこれまでの研究によって明らかになっている (e.g. Langner and Rodhe, 1991)。 H_2O_2 による酸化速度は通常 O_3 による酸化速度より圧倒的に速いため， O_3 による酸化過程を考慮しないか，あるいは考慮しても雲水の酸性度を一定と仮定したり簡略化したモデルが多いが (e.g. Chin et al., 2000)，冬季は中高緯度で H_2O_2 濃度が極端に減少するため O_3 による酸化過程が卓越する可能性が指摘されている (Roelofs et al., 1998)。 O_3 による酸化過程は雲水の酸性度に大きく依存するため，これが卓越するならば硫酸生成量全体が雲水の酸性度に依存する

ことになる。

北米，ヨーロッパでは大気，エアロゾル，雨水の化学成分の観測ネットワークが比較的整備されている。北米では地表面付近の硫酸濃度は夏季に極大となり冬季に極小となる明瞭な季節変化を持つ。硫酸の前駆種である SO_2 は硫酸とは全く逆の季節変化を持つことから，これは酸化剤である OH 及び H_2O_2 濃度の季節変化によるものと説明されることが多い(e.g. Adams et al., 1999)。ところがヨーロッパでは OH ， H_2O_2 濃度は北米と同様の季節変化を持ちながら，硫酸濃度は北米のような明瞭な季節変化を持たないことが指摘されている(Kasibhatla et al., 1997)。これまでの数値モデルを用いた対流圏硫酸濃度の再現実験では，北米の明瞭な季節変化は再現できているが，ヨーロッパでは冬季の硫酸濃度が観測値より低く出てしまい，結果としてヨーロッパでも北米同様の明瞭な季節変化が現れてしまうという問題点が指摘されている(e.g. Barth et al., 2000)。観測によれば地表面での硫酸濃度は全体的に北米よりヨーロッパの方が高濃度であるにもかかわらず，雨水の酸性度はヨーロッパの方がむしろ低くなっている。一方，地表面の NH_4 濃度はヨーロッパは北米の倍程度の値をとっている。このことからヨーロッパでは北米より硫酸は高濃度であるが， NH_4 によってより大きく中和され，結果として雨水の酸性度が低くなっていると解釈できる。ならば雲水もまたアンモニアによって大きく中和されていることが想像できる。中緯度で冬季に O_3 による酸化過程が卓越するならば，硫酸の生成量は雲水の酸性度に大きく依存する。ヨーロッパでは豊富なアンモニアの存在によって雲水の酸性度が低く抑えられ，冬季でも比較的硫酸の生成量が高く維持される。その結果として冬・夏の季節変化が小さくなっている可能性が考えられる。

本研究では硫黄循環の3次元CTMに雲水の酸性度を定めるうえで重要となるアンモニアと硝酸を組み込み，それぞれのsourceの変化に対する1月における硫酸濃度場の応答を調べた。

2. モデルの概要

本研究に使用したモデルは全球三次元オイラー形式のCTMで，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。化学種は DMS ， SO_2 ， SO_4^{2-} ， $NH_x (= NH_3 + NH_4^+)$ ， $TNO_3 (= HNO_3 + NO_3^-)$ (Fig.1)。気象場(風速その他)としてNCEP Reanalysis 4 times daily datasetを用いたoffline modelである。解像度は水平 $2.5^\circ \times 2.5^\circ$ ，鉛直は σ 座標で地表 ~ 100 hPaまでの10層で，最下層は

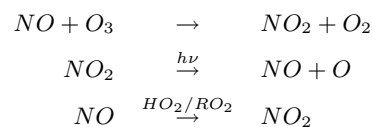
約300mの厚みを持つ。輸送過程の差分スキームは移流過程には parabolic-spline method(Emde, 1992)，拡散過程には key box method(Kurihara and Holloway, 1967)を用い，各ボックスの境界面を time step (15min)の間に通過するフラックスの大きさを計算する。濃度は各 grid box の平均値として評価する。

雲量は降水を伴わない3つの cloud type(Cu, St/Sc, Ac/As)についてはNASAのISCCP D1 datasetからそれぞれの日平均量を作成し，降水を伴う雲(Ns, Dc)についてはGiorgi and Chameides (1986)に従い，NCEP Reanalysisの降水強度データから見積もった。さらにそれぞれの雲の鉛直規模を仮定し，ISCCPの雲頂高度データから3次元量として与える。雲粒は $T < 253(K)$ では全て氷， $T > 273(K)$ で全て水とし，その間は水と氷の割合を2次元的に変化させた。雲内部では，ガスは気液平衡を仮定し，エアロゾルはその全てが液層にあると仮定して雲水内の濃度を見積もった。雲水の酸性度はイオンの電氣的バランスから求める。

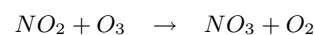
$$\begin{aligned}[H^+] = & [OH^-] + [HSO_3^+] + [SO_4^{2+}] \times 2 \\ & + [NO_3^+] + [HCO_3^-] \\ & + [CO_3^{2-}] \times 2 - [NH_4^+]\end{aligned}$$

ここで $[S(IV)] = [HSO_3]$ ， $[S(VI)] = [SO_4]$ を仮定した。また CO_2 濃度は350ppmvで常に一定とした。酸性度を計算する間隔は状況に応じて30秒から1時間の間で変化させる。

放出フラックスとして人為起源 SO_x にはEDGAR Ver.3.2(Olivier et al., 2001)，海洋植物プランクトンによるDMSにはSpiro et al.(1992)，火山からの SO_2 にはGEIA Ver.1(Andres and Kasgnoc, 1998)，アンモニアにはEDGAR Ver.2(Bouwman et al., 1997)をそれぞれ用いた。硝酸は大気中で NO_2 が酸化されることで生成するが，その生成量は NO_x の濃度から見積もる。



上の3つの反応において定常状態を仮定し NO_2 濃度を求める。 NO_2 はOHラジカルにより酸化され硝酸となるが，夜間においては更に次の反応による硝酸の生成を考慮する。



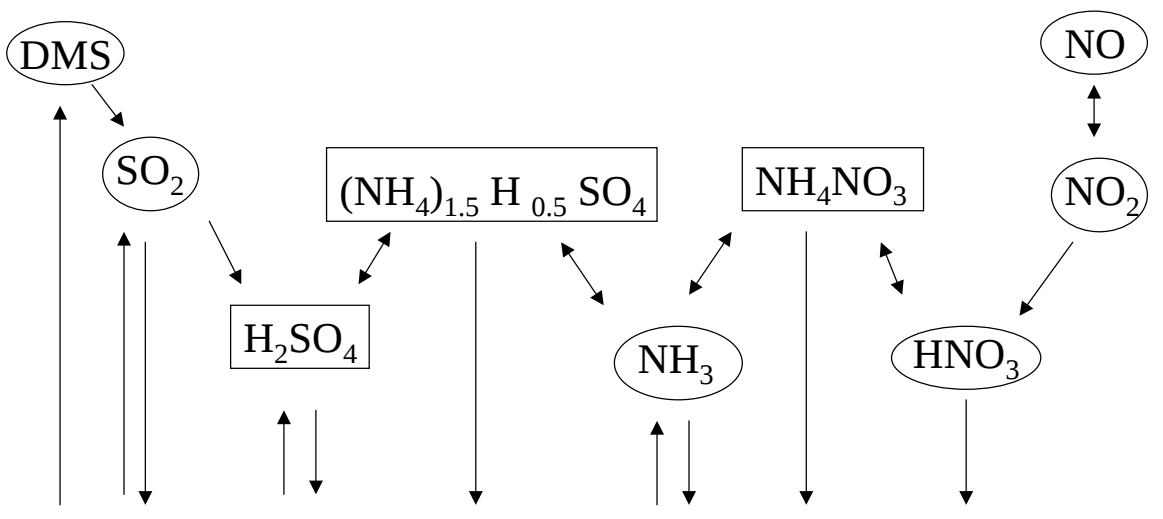


Fig. 1 Schematic representation of the model chemistry. Ovals and rectangles represent gases and aerosols, respectively.

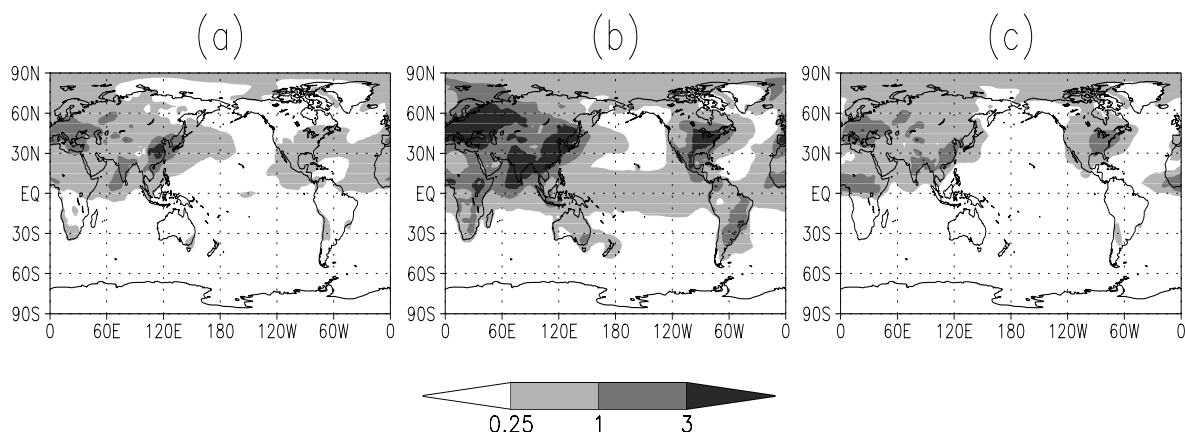
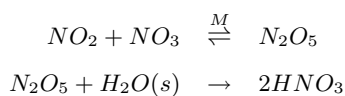


Fig. 2 Monthly averaged global surface concentrations of sulfate(a), NH_x (b), and TNO_3 (c) in January. (Unit:ppb)



OH, H_2O_2 , O_3 , NO_x 濃度は Harvard/GISS-II-PRIME 大循環モデル (Mickley et al., 1999) の 2000 年を対象とした出力の月平均値を用いた。 NH_x と TNO_3 についてのガスとエアロゾルの比率は Galperin and Sofiev (1998) に従い, 診断的に見積もる。硫酸とアンモニアが結合した形態には $(NH_4)_2SO_4$ と NH_4HSO_4 の 2 種類存在する。アンモニアの NH_4HSO_4 に対する飽和蒸気圧は極めて低く形成し

やすいが, $(NH_4)_2SO_4$ に対しては意外と高く, アンモニアが豊富に存在しても全ての硫酸が $(NH_4)_2SO_4$ になることはない (Koutrakis and Aurian-Blajeni, 1993)。本研究では Berge and Jakobsen (1998) 同様, $(NH_4)_2SO_4$ と NH_4HSO_4 が常に等量存在する ($= (NH_4)_{1.5}H_{0.5}SO_4$) とした。実験の対象期間は 1990 年である。

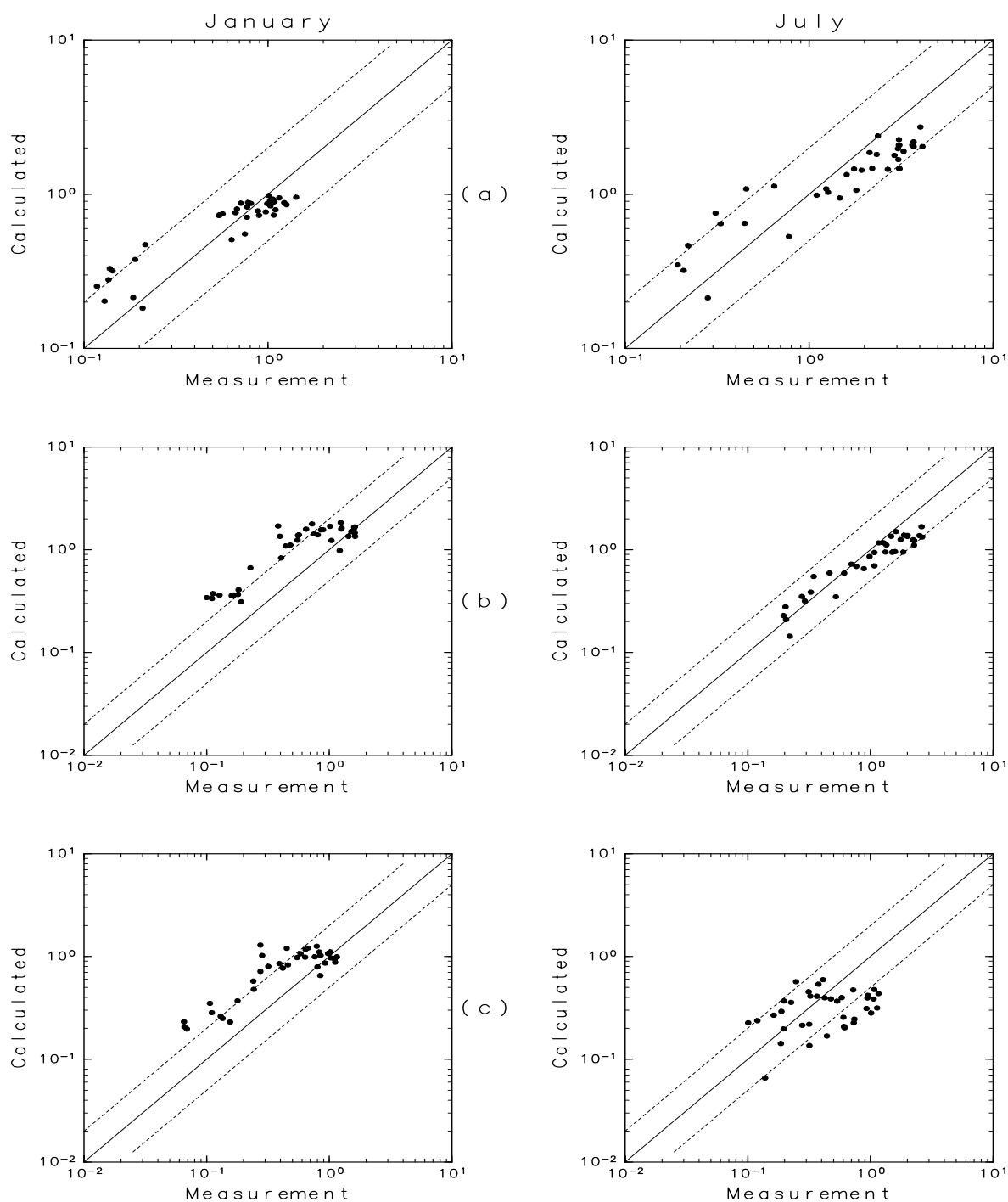


Fig. 3 Scatterplots of calculation versus CASTNet measurement of monthly averaged surface concentrations of sulfate(a), NH_4 (b), and TNO_3 (c) at North America in January and July (Unit: $\mu gN/m^3$). Three lines represent 1:1(solid), 1:2 and 2:1(dashed), respectively.

3. 結果

3.1 全球分布

Fig.2は1月における SO_4 , NH_x , および TNO_3 の地表面濃度分布の計算結果である。発電所などは

はじめとする化石燃料の燃焼による SO_2 を主な起源とする SO_4 の濃度の最も高いのは中国を中心とする東アジアで、3ppbを越える値を持っている。東アジアから北太平洋へと250pptを越える帯が東経180度よ

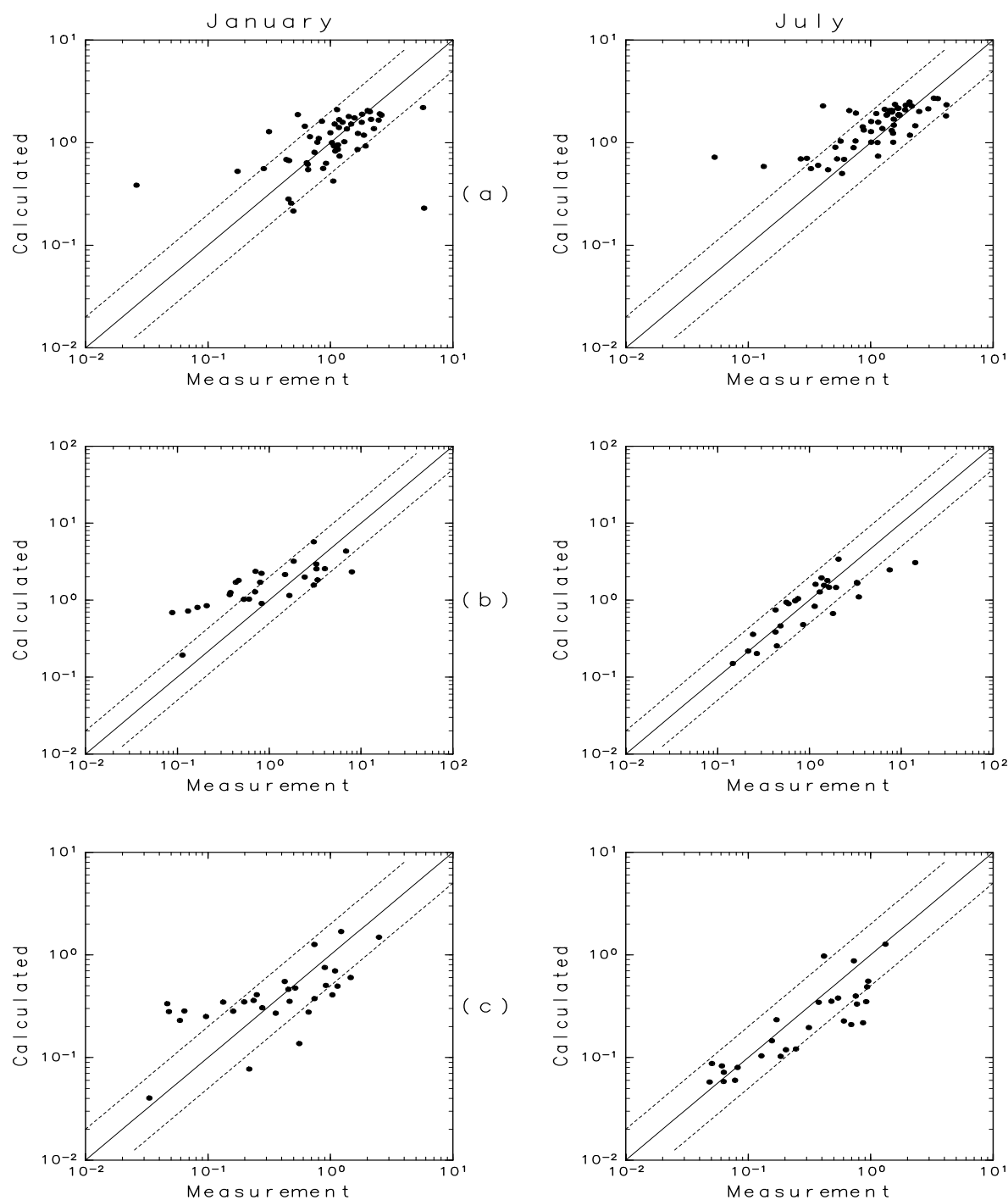


Fig. 4 Scatterplots of calculation versus EMEP measurement of monthly averaged surface concentrations of sulfate(a), NH_x (b), and TNO_3 (c) at Europe in January and July (Unit: $\mu gN/m^3$). Three lines represent 1:1(solid), 1:2 and 2:1(dashed), respectively.

り東へ続いている。ヨーロッパでも 1ppb を越える領域が広範囲に広がっており、1ppb を越える領域が東経 60 度を越えて延びている。また北極域でも 250ppt を越えており、これもヨーロッパから輸送されて来て

いると考えられる。インド周辺でもヨーロッパ同様に高濃度となっている。 SO_2 の放出強度のわりには北米では 1ppb に及ばない。北大西洋は北米、ヨーロッパ双方の影響を受けており、250ppt を越える帯が大

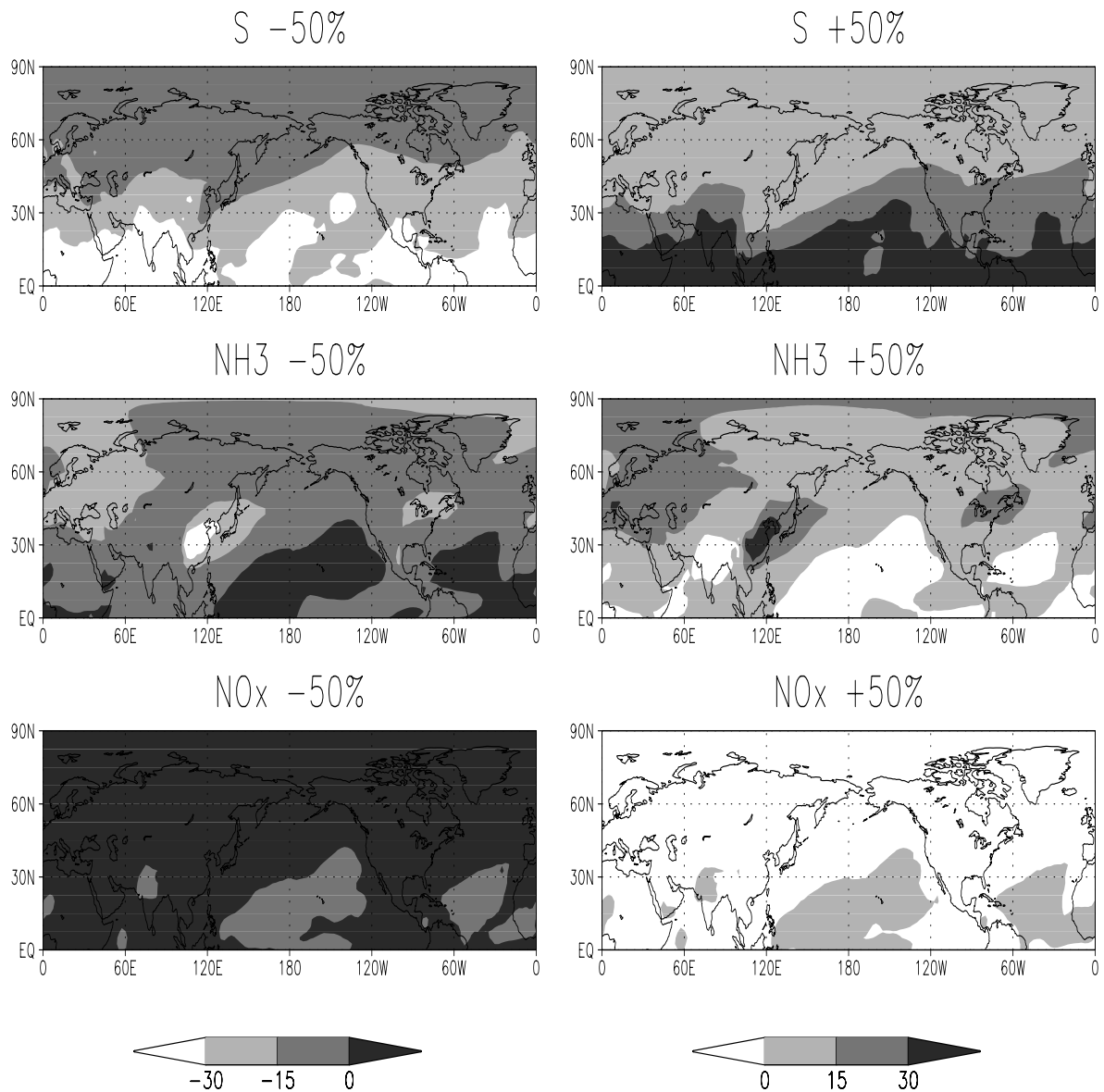


Fig. 5 Difference of the sulfate column burden from the control run in the conditions of variation of $\pm 50\%$ in sulfur or NH_3 emission, or NO_x concentration in January (%).

西洋を横断している。南半球では人為的 SO_2 の放出源が少なく、 SO_4 濃度は総じて低くなる。

主に家畜のし尿や尿素系化学肥料をその起源とする NH_x はほぼ放出強度を反映した分布となっており、インドから中国にかけてが最も濃度が高く、20ppb にも達する。次いでヨーロッパからロシアで高く、6ppb を越える領域が広範囲に広がっている。さらに北米五大湖周辺からメキシコにかけて 3ppb、中央アフリカや南米で 2ppbv ほどとなっている。また海洋プランクトンの活動による生成のために太平洋上にも 250ppt を越える領域が広がっている。

主にエンジンなどでの化石燃料燃焼や biomass

burning による NO_x を起源とする TNO_3 もその起源である NO_x の分布を強く反映した濃度分布となる。最も高濃度となるのはヨーロッパであるが、biomass burning による放出起源を持ち、1月に乾期となる中央アフリカもそれに匹敵する程の高濃度となり、2ppb を越える領域が広がっている。次いでインドから中国にかけてと北米東部で 1ppb を越える濃度となる。

3.2 観測値との比較

北米、ヨーロッパにおける硫酸、アンモニア、硝酸濃度の1月と7月における計算結果と観測値の比較を行う。本研究では観測データとして北米の CAST-

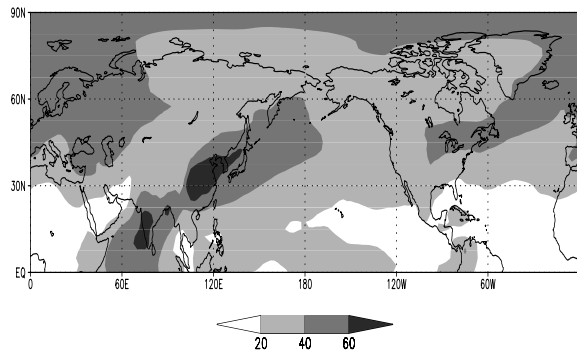


Fig. 6 Monthly averaged contribution of the pathway of oxidation by O_3 to sulfate column burden in January (%).

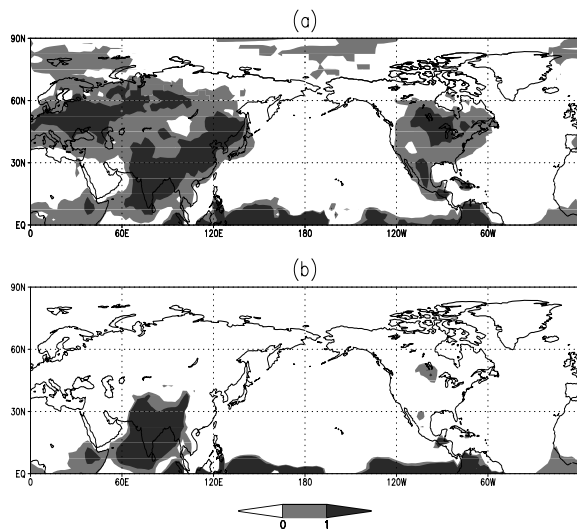


Fig. 7 Monthly averaged indexes of neutralization potential around the cloud base in January. (a) for SO_4 . (b) for SO_x .

Net(Clean Air Status and Trends Network) およびヨーロッパの EMEP(Cooperative Program for Monitoring and Evaluation of the Long Range Transmission of Air Pollutants in Europe) による測定値を用いた。ヨーロッパでは NH_x の比較を行うが、北米では NH_x ではなく NH_4 の測定が行われているのでこれを比較する。

硫酸については北米、ヨーロッパとも概ね良い対応を見せている。7月には北米で若干の過小評価、ヨーロッパで若干の過大評価となっているが、これについては境界層の解像度が粗く、うまく表現できていないことが原因であると思われる。また夏の地表面での硫酸の生成には OH ラジカルによる気相酸化過程の寄与も大きいので、OH ラジカル濃度の問題とも

考えられる。北米の NH_4 と TNO_3 濃度は7月は若干の過小評価ながら概ね良い一致を見せているが、1月は2倍程度の過大評価である。硫酸、アンモニア、硝酸が存在する場合、アンモニアガスはまず硫酸と結合し、その上でまだ残っていればさらに硝酸と結合する。1月は硫酸濃度が低いため、アンモニアガスに余裕があり、モデルでは TNO_3 のほとんどが NO_3 粒子となっていた。従って北米1月の NH_4 の過大評価は TNO_3 の過大評価が原因と考えて良い。ヨーロッパの NH_4 と TNO_3 濃度は7月は北米同様、若干の過小評価であるが概ね良く再現できている。1月は高濃度域では比較的良い対応を見せるが低濃度域で2倍を超える過大評価となる。これらは高緯度に位置するグリッドであるから、ヨーロッパから極域へのフラックスを過大評価しているか、低温域での除去過程に問題がある可能性がある。ただし硫酸濃度にはこのような傾向は見られないから、モデルで用いた NH_3 放出データや NO_x 濃度の問題とも考えられる。

3.3 感度実験

硫黄、アンモニアの放出量、および NO_x 濃度を50%増減させた時の1月の硫酸濃度場の応答を調べた。Fig.5はcontrol runに対する北半球の硫酸全量の変化を表す。硫酸のsourceである SO_2 濃度は硫黄放出量の変化に対して線形に近い反応を示す。従って硫酸全量もそれに近い反応が期待されるが、硫黄の放出量を50%減少させたのに対して硫酸全量が30%以上減少したのは北緯30度以南にとどまり、緯度が高い程減少する割合は小さい。ヨーロッパの大部分や中国から日本にかけては15%にも満たなかった。次に NH_3 放出量を50%減少させたところ、硫酸総量の減少は中国上空で30%を越えた。更に15%を越える領域がヨーロッパから北極域、日本を含む東アジア、北米5大湖周辺に広く及んだ。即ち、1月のこれらの地域では、 SO_x の放出量を半分にするより、アンモニアの放出量を半分にした方が硫酸総量をより多く減少させたことになる。また、 NO_x 濃度を50%減少させたところ、北半球のほぼ全域で硫酸総量が増加した。ただしその大きさはほとんどの部分で10%以下であり、最大の値をとったイタリア周辺でも15%程度であった。また、硫黄、アンモニアの放出量、および NO_x 濃度を50%減少させたときの硫酸総量の応答は50%増加させたときのほぼ逆の結果となった。

4. 考察

Fig.6は1月の硫酸総量に対する O_3 による酸化過程の寄与を表す。最も大きいのはインド及び中国から

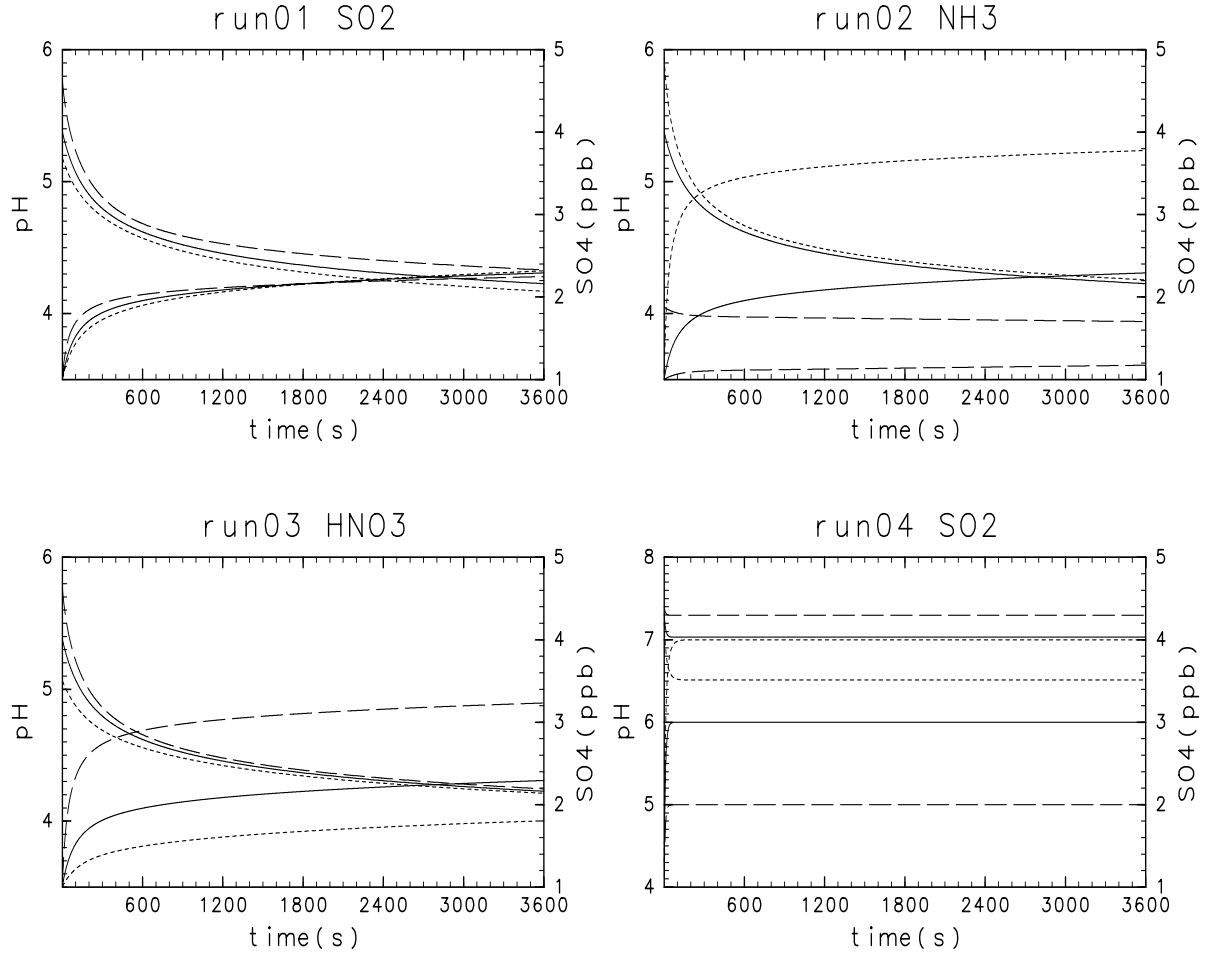


Fig. 8 Sulfate concentrations (thick lines) and cloud water acidity (pH, thin lines) as a function of time in the sensitivity tests by the box model. Solid, dotted, and dashed lines represent control run, increased case, and decreased case, respectively.

Table 1 Initial conditions used in the sensitivity tests by the box model. (Unit:ppb)

	SO_2	NH_3	HNO_3
control run	10	6	2
run01	5/15	6	2
run02	10	3/9	2
run03	10	6	1/3
run04	1/2/3	10	1

$T=270K$, $P=900hPa$, $Lwc=0.5g/m^3$,

$SO_4=1ppb$, $CO_2=350ppm$,

$H_2O_2=0.1ppb$, $O_3=30ppb$

日本海にかけてで 60% を上回っている。さらに 40% を越える領域がヨーロッパから北極域，インド洋から東アジア，北米 5 大湖周辺に広く及んでいる。これ

は Fig.2 の NH_x 濃度の高かった領域およびその風下の領域，あるいは Fig.5 の NH_3 放出量に対する硫酸総量の反応の大きかった領域とほぼ一致する。ただし，最も NH_x 濃度が高く，また最も O_3 による酸化過程の寄与の高いインド周辺は NH_3 放出量に対する硫酸総量の感度は小さく，硫黄の放出量に対して大きかった。

アンモニアによる酸の中和能力の指標として，Ansari and Pandis (1998) が提唱した“gas ratio”を導入する。

$$gas\ ratio = \frac{[NH_x] - 2[SO_4]}{[TNO_3]} \quad (1)$$

この値が 1 を越えれば，アンモニアは硫酸と硝酸を共に中和する能力がある。この値が 0 と 1 の間にあればアンモニアは硫酸は中和できるが，硝酸まで中和する能力は無い。この値が負であれば，アンモニアは硫酸を中和する能力も持たないことになる。Fig.7(a)

は硫酸生成の最も盛んな雲底付近(およそ900hPa)での gas ratio の値である。Fig.6 で O_3 による酸化過程の卓越する領域で1より大きいことが分かる。またユーラシア大陸や北米大陸の大部分では値は正、海洋上では値は負となっている。さらに gas ratio の定義式(1)の SO_4 を $SO_x (= SO_2 + SO_4)$ に置き換えたのが Fig.7(b) である。この値が1を越えるインド周辺では、仮に全ての SO_2 が硫酸となっても、アンモニアがその硫酸と硝酸の全てを中和してしまえる程の能力を持っていることになる。

さらなる考察のために、box model を用いて硫酸濃度と雲水の pH の変化の様子を調べた。初期条件は Table.1 の通りで、control run は1月のヨーロッパ上空900hPaを想定し、run01-03はこれに対して SO_2 、 NH_3 、 HNO_3 の濃度をそれぞれ50%増減させた。また run04 はインド上空を想定し、 SO_2 濃度を50%増減させた。Fig.8 は1時間の硫酸濃度と pH の変化の様子である。run01 では初期状態で pH の値がいずれも5を越えており、 O_3 による酸化過程が活発に行われる状態にあり、最初の10分間で硫酸濃度は急激に増加、pH の値は急激に減少する。硫酸の生成による pH 値の上昇と共に O_3 による酸化過程にブレーキが掛かってその勾配を緩めて行き、pH の値は O_3 による酸化反応がほとんど効かなくなる4.3程度まで減少する。硫酸濃度は SO_2 の初期値に関わらず大きな違いは見られない。にも関わらず SO_2 濃度の小さい方が pH の値が常に大きいのは SO_2 が水に溶けたときに生じる HSO_3^- 濃度が小さいからである。run02 で NH_3 を50%増大させると pH の初期値は上昇し、硫酸濃度が大きく増大するが、pH の終値は control run とほぼ同じとなる。 NH_3 を50%減少させた場合、gas ratio が負となり、pH は初期状態で既に4程度となるため O_3 による酸化過程はほとんど働かず、硫酸の濃度変化も極わずかである。run03 で HNO_3 濃度を50%増大させると pH の初期値は control run に対して減少し、硫酸生成量も減少する。逆に HNO_3 濃度を増大させれば硫酸生成量は増大する。ただしその変化は run02 の NH_3 濃度を变化させた場合より小さい。またいずれの場合も pH の終値は control run とほぼ同じとなる。最後に、run04 では Fig.7(b) のインド周辺で見たように、 SO_x についての gas ratio が1を越える条件とした。この場合、pH の値は6を大きく上回り、 O_3 による酸化反応は極めて活発で、全ての SO_2 は瞬時に硫酸に酸化される。従ってその生成量は SO_2 の初期値に線形となる。

以上の box model を用いた考察から Fig.5 で見られた感度実験の結果は以下のように解釈できる。 SO_2 を酸化できる量には上限があり、低緯度のように H_2O_2

が十分存在するか、インド周辺のように SO_x に対する gas ratio が1を越えるほどにアンモニアが多量に存在する場合、この上限は SO_2 の量を越えており、雲の中のほとんど全ての SO_2 を酸化することができる。この場合、硫酸濃度は SO_2 濃度、さらには硫黄の放出量に対して線形に近くなる。逆に SO_2 を酸化可能な量が SO_2 の量を下回れば、硫酸濃度は硫黄の放出量の変化を受けにくくなる。このとき、 SO_4 に対する gas ratio が1を越えるほどにアンモニアが存在する場合、 O_3 による SO_2 の酸化過程が卓越し、雲水の酸性度が上昇してこの反応が衰える程度になるまで硫酸の生成が進む。従ってこの場合、硫酸生成量の上限が NH_x 濃度、あるいは NH_3 放出量の影響を強く受け、その結果、硫酸濃度にも大きく影響することとなる。

5. まとめ

本研究では、冬季中緯度の硫酸生成において、 O_3 による酸化過程が卓越し、生成量が雲水の酸性度に大きく依存する可能性があり、硫酸濃度場の再現には雲水の酸性度に関する詳細な情報が必要であるという観点から、対流圏硫黄循環の3次元化学輸送モデルにアンモニアおよび硝酸を組み込み、それぞれの source の変化に対する1月の硫酸濃度場の応答を調べた。

北米とヨーロッパでの硫酸、アンモニア、硝酸濃度の計算結果と観測データと比較した結果、概ね良い対応を見せていたが、1月の北米での硝酸濃度は全体的に過大評価となり、またヨーロッパの低濃度域でアンモニア、硝酸濃度共に過大評価となっており、さらなる検討が必要である。

硫黄およびアンモニアの放出量、 NO_x 濃度それぞれを50%増減させたところ、硫黄の放出量の変化に対する硫酸全量の変化は酸化剤濃度の豊富な低緯度ほど高く、緯度が高くなるほど影響は小さかった。アンモニアの放出量の変化に対しては、インド周辺を除くアンモニア濃度の高い地域で大きい。インド周辺では O_3 による酸化過程は卓越するが、アンモニアの放出量の変化に対する感度は小さかった。また、 NO_x 濃度の変化に対しては、硫酸全量は負の相関を示し、 O_3 による酸化過程の卓越する地域ほどその影響は大きい、アンモニアの影響よりは小さかった。 SO_2 濃度が硫黄放出量に対してほぼ線形になることが多いのに対して、硫酸の生成量には上限があり、この上限が SO_2 濃度より大きければ硫酸生成量は SO_2 濃度、あるいは硫黄放出量に大きく依存し、この上限が SO_2 濃度より小さいほど硫黄放出量の影響を受

けにくくなる。このとき、アンモニアが豊富に存在すれば、硫酸生成の上限にアンモニアが強く影響し、結果として硫酸濃度もその影響を受けることとなると解釈できる。

参考文献

- Adams, P. J., J. H. Seinfeld and D. M. Koch, Global concentrations of tropospheric sulfate, nitrate, and ammonium aerosol simulated in a general circulation model, *J. Geophys. Res.*, 104, 13,791-13,823, 1999
- Andres, R. J. and A. D. Kasgnoc, A time-averaged inventory of subaerial volcanic sulfur emissions, *J. Geophys. Res.*, 103, 25,251-25,261, 1998
- Ansari, A. S. and S. N. Pandis, Response of inorganic PM to precursor concentrations, *Environ. Sci. Technol.*, 32, 2706-2714, 1998
- Barrie, L. A., Y. Yi, W. R. Leaitch, U. Lohmann, P. Kasibhatla, G. -J. Roelofs, G. J. Wilson, F. McGovern, C. Benkovitz, M. A. Mélières, K. Law, J. Prospero, M. Kritz, D. Bergmann, C. Bridgeman, M. Chin, J. Christensen, R. Easter, J. Feichter, C. Land, A. Jeuken, E. Kjellström, D. Koch and P. Rasch, A comparison of large-scale atmospheric sulphate aerosol models (COSAM): overview and highlights, *Tellus, Ser. B*, 53, 615-645, 2001
- Barth, M. C., P. J. Rasch, J. T. Kiehl, C. M. Benkovitz and S. E. Schwartz, Sulfur chemistry in the National Center for Atmospheric Research Community Climate Model: Description, evaluation, features, and sensitivity to aqueous chemistry, *J. Geophys. Res.*, 105, 1387-1415, 2000.
- Berge, E. and H. A. Jakobsen, A regional scale multi-layer model for the calculation of long term transport and deposition of air pollution in Europe., *Tellus, Ser. B*, 50, 205-223, 1998
- Bouwman, A. F., D. S. Lee, W. A. H. Asman, F. J. Dentener, K. W. Van Der Hoek and J. G. J. Olivier, A global high-resolution emission inventory for ammonia, *Global Biogeochem. Cycles*, 11, 561-587, 1997
- Chin, M., R. B. Rood, S. J. Müller and A. M. Thompson, Atmospheric sulfur cycle simulated in the global model GOCART: Model description and global properties, *J. Geophys. Res.*, 105, 24,671-24,687, 2000
- Emde, K. V. D., Solving conservation laws with parabolic and cubic splines, *Mon. Wea. Rev.*, 120, 482-492, 1992
- Galperin, M. V. and M. A. Sofiev, The long-range transport of ammonia and ammonium in the northern hemisphere, *Atmos. Env.*, 32, 373-380, 1998
- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), Climate Change 2001, edited by Houghton, J. T., Y. Ding, D. J. Griggs, M. Noguer, P. J. van der Linden and D. Xiaosu, Cambridge University Press, UK., 2001
- 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.*, 102, 3737-3759, 1997
- Koutrakis, P. and B. Aurian-Blajeni, Measurement of partial vapour pressure of ammonia over acid ammonium sulfate solutions by an integral method, *J. Geophys. Res.*, 98, 2941-2948, 1993
- Kurihara, Y. and J. L. Holloway, Jr., Numerical integration of a nine-level global primitive equations model formulated by the box model, *Mon. Wea. Rev.*, 95, 509-530, 1967
- Langner, J. and H. Rodhe, A Global Three-Dimensional Model of the Tropospheric Sulfur Cycle, *J. Atmos. Chem.*, 13, 225-263, 1991
- Lohmann, U., W. R. Leaitch, L. Barrie, K. Law, Y. Yi, D. Bergmann, C. Bridgeman, M. Chin, J. Christensen, R. Easter, J. Feichter, A. Jeuken, E. Kjellström, D. Koch, C. Land, P. Rasch and G. -J. Roelofs, Vertical distributions of sulfur species simulated by large scale atmospheric models in COSAM: Comparison with observations, *Tellus, Ser. B*, 53, 646-672, 2001
- Mickley L. J., P. P. Murti, D. J. Jacob, J. A. Logan, D. M. Koch and D. Rind, Radiative forcing from tropospheric ozone calculated with a unified chemistry-climate model, *J. Geophys. Res.*, 104, 30153-30172, 1999.
- Olivier, J. G. J., J. J. M. Berdowski, J. A. H. W. Peters, J. Bakker, A. J. H. Visschedijk and J. -P. J. Bloos, Applications of EDGAR. Including a description of EDGAR 3.2: reference database with trend data for 1970-1995. RIVM, Bilthoven. RIVM report no. 773301 001/ NOP report no. 410200 051, 2001b
- Roelofs, G. -J., J. Lelieveld and L. Ganzeveld, Simulation of global sulfate distribution and the influence on effective cloud drop radii with a coupled photochemistry-sulfur cycle model, *Tellus, Ser. B*,

- 50, 224-242, 1998
- Roelofs, G. -J., P. Kasibhatla, L. Barrie, D. Bergmann, C. Bridgeman, M. Chin, J. Christensen, R. Easter, J. Feichter, A. Jeuken, E. Kjellström, D. Koch, C. Land, U. Lohmann and P. Rasch, Analysis of regional budgets of sulfur species modeled for the COSAM exercise, *Tellus, Ser.B*, 53, 673-694, 2001
- Spiro, P. A., D. J. Jacob and J. A. Logan, Global inventory of sulfur emissions with $1^\circ \times 1^\circ$ resolution, *J. Geophys. Res.*, 97, 6023-6036, 1992

Sensitivity tests by a three-dimensional chemistry transport model of sulfate, ammonia, and nitrate.

Tamon NIISOE and Hideji KIDA*

*Graduate School of Science, Kyoto University

Synopsis

Ammonia and nitrate chemistry are coupled to tropospheric sulfur cycle in a global three-dimensional chemistry transport model to evaluate sensitivity of sulfate concentration to the sources of sulfate, ammonia, and nitrate in January. It is found that the column burden of sulfate is sensitive to sulfur emission in low latitudes, where oxidants are rich, and sensitive to ammonia emission in Ammonia rich regions rather than sulfur emission, and it has negative correlation to concentration of NO_x , the source of nitrate.

Keywords : Tropospheric sulfate, Ammonia, Nitrate, Chemistry transport model, Atmospheric chemistry