

東アジア地域における自然・人為起源

硫黄化合物からの沈着量推定

—雲内変質過程を考慮した長距離輸送モデルの開発と評価—

山 本 浩 平・吉 田 知 央・荒 木 真
 星 野 順 至・笠 原 三紀夫

Estimate of Sulfur Deposition from Natural
 and Anthropogenic Sources in East Asia

—Development of Long-range Transport Model with Rainout and
 Washout Processes—

Kouhei YAMAMOTO, Tomohiro YOSHIDA, Shin ARAKI,
 Masashi HOSHINO and Mikio KASAHARA

東アジア地域における硫黄化合物の挙動解明、沈着量評価を目的として長距離輸送モデルを開発した。本モデルは、大気中における諸過程について、観測された気象データをパラメータとして記述することを基本としたものであり、特に湿性沈着過程について、物質の雲内への取り込み過程、雲内洗浄過程、雲底下洗浄過程のそれぞれについて、雲内凝結水量の評価および雲内変質過程の詳細な検討によりモデル化した。また従来あまり考慮されてこなかった自然起源物質についてもモデルに取り込み、60 km×60 km 格子上的における大気中濃度、沈着フラックスを求めた。長距離輸送モデルの入力として、風速場については東アジア地域の地形条件を考慮した客観解析法を用い、また発生源データについては新たに作成した自然・人為起源硫黄化合物排出量インベントリーを使用した。自然起源の硫黄化合物としては火山以外に海洋や土壌から放出されるジメチルサルファイド(DMS)と土壌や植物から放出される硫化水素(H₂S)を取り上げている。これを用いて硫黄化合物の日本における沈着量を求め、更に実測データとの比較検討したところ、結果はおおむね良好であり、モデルの実用性が確かめられた。

1. はじめに

近年の東アジア地域における環境問題の一つとして、酸性大気汚染物質の長距離輸送と沈着があげられる。これによる影響評価のためには、輸送、変質、除去といった大気中で起こっている諸過程をモデル化し、数値解析を行う大気輸送シミュレーションがよく行われる。酸性沈着とその影響が早くから注目されていた欧州、北米地域では多くの長距離輸送モデルが提案され、モデルの評価や環境対策への反映といった段階まで進

んでいるが、アジア地域における研究はまだ少なく、また結果についても研究者によりばらつきがあるのが現状である。

現在提案されている、東アジア地域を対象とした長距離輸送モデルは大きくラグランジュ型とオイラー型に分けられる。前者として RAINS-ASIA¹⁾、後者としては池田²⁾などが挙げられるが、最近ではオイラー型が採用されることが多い。また、両者の特性を生かしたハイブリッド型と呼ばれる Ichikawa *et al.*³⁾の研究もある。これらの研究では、風速場の推定、輸送

過程に関しては多くの検討がされているが、特に変質・除去過程については解析格子のサイズが数 10 km オーダーであることもあり、モデル化の際に多くの単純簡略化がされている。

大気中における変質・除去過程として、ガスから粒子(エアロゾル)への転換過程と、それらが雲、降水粒子へガスが取り込まれる湿性沈着過程、また降水によらずに地表面へ沈着する乾性沈着現象があり、更に湿性沈着過程は雲内へ物質が取り込まれる雲内洗浄(レインアウト)と物質が降水粒子に取り込まれる雲底下洗浄(ウォッシュアウト)に分けられる。長距離輸送と酸性沈着が問題となる時間的・空間的スケールの現象では、これらすべての現象の相対的重要性は大きく、無視することはできない。特に東アジア地域は梅雨、台風、降雪など降水量の多い地域であり、これら除去過程の内、特に湿性沈着過程が酸性物質の挙動、あるいは沈着量の評価に及ぼす影響は非常に大きいと考えられる。そこで、本報文では硫黄化合物を対象とし、湿性沈着過程の詳細モデルを用いた長距離輸送モデルの開発を行い、実測データとの比較を行って妥当性の検討をした結果について述べる。モデル化にあたっては、実用性、汎用性を考えて各現象を気象観測で得られる値を用いて記述することを基本とし、特に湿性沈着過程については、雲内、雲底下洗浄過程について化学的変質を含んだ詳細なモデルを試み、また、従来の研究ではあまり考慮されていなかった自然起源の酸性物質についても考慮して大気輸送シミュレーションを行った。

2. 長距離輸送モデルの概要

本研究では、3次元オイラー型モデルを用いて計算を行った。対象酸性物質として、人為起源の二酸化硫黄(SO_2)とその粒子により生成する硫酸塩(SO_4^{2-})に加え、自然発生源についても考慮し、火山起源の SO_2 、また、従来とりあげられることが少なかった、土壌、海洋から生物活動に伴って大気中へ放出されるジメチルサルファイド(DMS)、硫化水素(H_2S)をとりあげた。また、対象地域は、日本、韓国、北朝鮮と中国の東半分、モンゴルの大部分、ベトナム、ラオス、ロシアの一部を含む、東経約 100 度から約 150 度、北緯約 20 度から約 50 度の地域 (Fig. 1) であり、格子サイズは 60 km×60 km である。輸送モデルは輸送・変質・除去の各過程からなるが、湿性沈着過程については後述する。

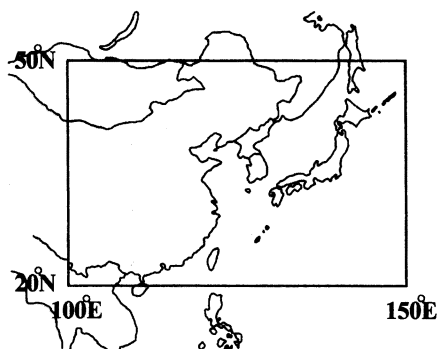


Fig. 1. Map of the area subjected to this work.

2.1 基礎方程式

長距離輸送モデルの基礎方程式を以下に示す⁴⁾。

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = - \left(u \frac{\partial C_i}{\partial x} + v \frac{\partial C_i}{\partial y} + w \frac{\partial C_i}{\partial z} \right) + K_v \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} + R_i + E_i \quad (1)$$

ここで、

C_i : 地点 (x, y, z) における i 成分濃度 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)

u, v, w : x, y, z 方向の風速 ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)

K_v : 鉛直渦拡散係数 ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

R_i : i 成分の反応項 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$)

E_i : i 成分の発生項 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$)

である。この式中の反応項には、乾性沈着、湿性沈着、気相における酸化反応による転換反応が含まれる。この方程式を時間積分するにあたっては、移流、拡散、反応、除去のそれぞれを別々に解く Fractional step 法を用いており、水平方向の拡散については鶴野ら⁵⁾、池田ら²⁾の研究と同様に Smolarkiewicz⁶⁾の反復風上差分法を用い、鉛直拡散については Crank-Nikolson 法を用いた。渦拡散係数の設定については Shir *et al.*⁷⁾、Golder⁸⁾、Carson⁹⁾の研究を参考に、大気安定度、大気混合層高さをパラメーターとして季節、昼夜、層別に全領域一定に設定した。大気安定度について冬季は弱安定、夏季は弱不安定、それ以外は中立を仮定し、また大気混合層高さについては日中 1000 m、夜間 250 m として求めている。その結果を Table 1 に示す。

2.2 計算対象領域

本研究では対象領域について、水平方向 60 km 格子に分割し、格子数は東西方向に 80、南北方向に 60 とした。また、鉛直方向は、高度 5000 m までを 10 層

Table 1. Eddy diffusivities used in this study ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

Layer	Spring		Summer		Autumn		Winter	
	Day	Night	Day	Night	Day	Night	Day	Night
1	12.77	6.77	23.40	12.40	12.77	6.77	2.14	1.13
2	27.45	4.11	50.30	7.53	27.45	4.11	4.59	0.69
3	33.29	0.75	61.00	1.36	33.29	0.75	5.57	0.13
4	26.52	0.01	48.60	0.01	26.52	0.01	4.44	0.00
5	15.06	0.00	27.60	0.00	15.06	0.00	2.52	0.00
6	5.85	0.00	10.70	0.00	5.85	0.00	0.99	0.00
7	1.55	0.00	2.83	0.00	1.55	0.00	0.26	0.00
8	0.18	0.00	0.33	0.00	0.18	0.00	0.03	0.00
9	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

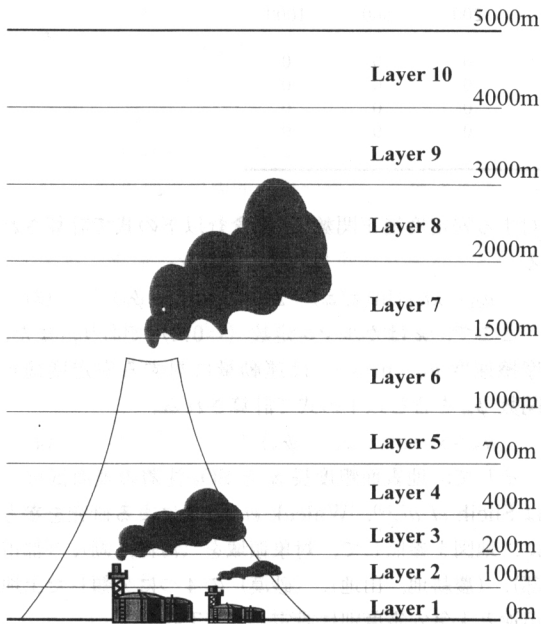


Fig. 2. Vertical layers adopted in the model.

(第1層: 0~100 m, 第2層: 100~200 m, 第3層: 200~400 m, 第4層: 400~700 m, 第5層: 700~1000 m, 第6層: 1000~1500 m, 第7層: 1500~2000 m, 第8層: 2000~3000 m, 第9層: 3000~4000 m, 第10層: 4000~5000 m) の不等間隔な格子に分割した。鉛直方向の格子設定を Fig. 2 に示す。

2.3 除去・変質過程のモデリング

除去過程として地表面や物体への沈着 (乾性沈着) や雲粒や雨滴への取り込み (湿性沈着), 変質過程として DMS から SO_2 への転換, H_2S や SO_2 への転換, SO_2 から SO_4^{2-} への転換を考慮して, 以下のモデルを作成した。

$$\frac{dC_1}{dt} = -(k_{c1} + k_{p2} + k_{p3} + k_{p4} + k_g + k_{d1}) C_1$$

$$+ \frac{32}{31} k_{\text{DMS}} C_4 + \frac{32}{17} k_{\text{H}_2\text{S}} C_5$$

$$\frac{dC_2}{dt} = \frac{3}{2} k_g C_1 - (k_{c2} + k_{p5} + k_{d2}) C_2 + k_{c3} C_3$$

$$\frac{dC_3}{dt} = \frac{3}{2} k_{c1} C_1 + k_{c2} C_2 - (k_{c3} + k_{p1}) C_3$$

$$\frac{dC_4}{dt} = -k_{\text{DMS}} C_4$$

$$\frac{dC_5}{dt} = -k_{\text{H}_2\text{S}} C_5 \quad (2)$$

ここで,

C_1 : 大気中の SO_2 ガス濃度 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)

C_2 : 大気中の SO_4^{2-} 粒子濃度 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)

C_3 : 雲水中の SO_4^{2-} 濃度 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)

C_4 : 大気中の DMS 濃度 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)

C_5 : 大気中の H_2S 濃度 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)

t : 時間 (s)

k_{c1} : 雲中への大気中 SO_2 取り込み速度 (s^{-1})

k_{c2} : 大気中 SO_4^{2-} が凝結核として雲に取り込まれる速度 (s^{-1})

k_{c3} : 雲中 SO_4^{2-} が大気中に放出される速度 (s^{-1})

k_{p1} : 降水による雲水中 SO_4^{2-} 除去速度 (s^{-1})

k_{p2} : 降水による雲水中 S(IV) 除去速度 (s^{-1})

k_{p3} : 降水による雲底下の大気中 SO_2 除去速度 (s^{-1})

k_{p4} : 降水による雨滴中 S(IV) の濃度変化速度 (s^{-1})

k_{p5} : 降水による雲底下の大気中 SO_4^{2-} 除去速度 (s^{-1})

k_g : SO_2 から SO_4^{2-} への転換速度定数 (s^{-1})

k_{d1} : SO_2 の乾性沈着速度定数 (s^{-1})

k_{d2} : SO_4^{2-} の乾性沈着速度定数 (s^{-1})

Table 2. z_0 (m) and SO_2 surface resistance ($\text{s}\cdot\text{m}^{-1}$).

Land-use type	Season	z_0	Surface resistance		
			Unstable	Neutral	Stable
Urban	Spring	1.00	1000	1000	1000
	Summer	1.00	1000	0	1000
	Autumn	1.00	1000	1000	1000
	Winter	1.00	200	200	200
Agriculture / Range	Spring	0.03	75	0	250
	Summer	0.10	100	0	500
	Autumn	0.08	500	100	500
	Winter	0.001	100	100	100
Desert	Spring	0.30	200	500	1000
	Summer	0.30	200	500	1000
	Autumn	0.30	200	500	1000
	Winter	0.30	200	500	1000
Water	Spring	0.01	0	0	0
	Summer	0.01	0	0	0
	Autumn	0.01	0	0	0
	Winter	0.01	0	0	0

k_{DMS} : DMS から SO_2 への転換速度定数 (s^{-1})

$k_{\text{H}_2\text{S}}$: H_2S から SO_2 への転換速度定数 (s^{-1})

である。なお、32/31, 32/17, 3/2 は、それぞれ SO_2 と DMS, SO_2 と H_2S , SO_4^{2-} と SO_2 の分子量の比である。DMS と H_2S の乾性、湿性沈着に関しては不明な点が多くモデルが困難であったため本研究では考慮していない。また、温度、圧力は世界気象データ(気象庁)より得られた地表面における値を上層へ外挿することにし、温度の鉛直プロファイルは湿潤断熱減率にしたがって 100 m で 0.65°C 減少すると設定、また圧力のプロファイルは静力学の法則にしたがって高度方向に減少すると設定した。

2.4 乾性沈着のモデリング

大気中へ放出された硫黄化合物が直接、ガスや粒子の形で地表面へ沈着する乾性沈着過程をモデルに取り込む際には、通常、地表面に近い高さでは物質輸送の下向きのフラックス F がその高さでのガスや粒子の濃度 $C(z)$ に比例するものと考え、速度の次元を持つ比例定数 v を沈着速度として、 $v = F/C(z)$ を定義する。この沈着速度の逆数は沈着に対する大気諸抵抗の総和を意味し、それぞれ詳細なモデル化も行われているが、長距離輸送モデルの中で考慮する場合は、地表面粗度長 z_0 (m) や摩擦速度 u_* ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) の関数で表すことが多い。本研究では Sheih *et al.* による研究¹⁰⁾を参考にして、乾性沈着速度を定義した。

陸上の高さ z (m) における SO_2 の乾性沈着速度 v_{d1} ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) は、 SO_2 沈着の表面抵抗 r_c ($\text{s}\cdot\text{m}^{-1}$)、 SO_2 に

対する安定度補正関数 ψ_c を含む以下の式で計算される。

$$v_{d1} = \kappa u_* \{ \ln(z/z_0) + 2.6 + \kappa u_* r_c - \psi_c \}^{-1} \quad (3)$$

ここで、 κ はカルマン定数 (=0.4) であり、また、摩擦速度 u_* ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) は運動量に対する安定度補正関数 ψ_m を含む以下の式で計算される。

$$u_* = \kappa u \{ \ln(z/z_0) - \psi_m \}^{-1} \quad (4)$$

そして、地表面粗度長 z_0 と SO_2 沈着の表面抵抗 r_c は Sheih *et al.*¹⁰⁾, Walcek *et al.*¹¹⁾ による研究を参考に、地図を参照して、対象領域を(海洋、湖)、(都市部)、(農耕地、山地)、(砂漠)の4つに分類した土地利用と大気安定度別に設定した (Table 2)。

一方、海水面における SO_2 の乾性沈着速度 v_{d1} ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) は

$$v_{d1} = \kappa u_* \{ \ln(\kappa u_* z / D_c) - \psi_c \}^{-1} \quad (5)$$

である。ここで、 D_c は空気中の SO_2 の分子拡散係数 ($1.36 \times 10^{-5} \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$) である。

また、 SO_4^{2-} 粒子の沈着速度 v_{d2} ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) は陸上、海水面ともに

$$v_{d2} = \kappa u_* \{ \ln(z/z_0) + 2.6 + \kappa u_* r_p - \psi_c \}^{-1} \quad (6)$$

である。ここで、 r_p は SO_4^{2-} の表面抵抗 ($\text{s}\cdot\text{m}^{-1}$) であり、全領域で $r_p = 100$ ($\text{s}\cdot\text{m}^{-1}$) とした¹²⁾。

そして、 SO_2 運動量に対する安定度補正関数 ψ_c , ψ_m は不安定層中において、

$$\psi_c = \exp[0.032 + 0.448 \ln(-z/L) - 0.132 \{ \ln(-z/L) \}^2] \quad (7)$$

$$\psi_m = \exp[0.598 + 0.390 \ln(-z/L) - 0.090 \{ \ln(-z/L) \}^2] \quad (8)$$

中立層中では,

$$\psi_c = \psi_m = 0 \quad (9)$$

安定層中では,

$$\psi_c = \psi_m = -5 z/L \quad (10)$$

と表せる。ここで, L は Monin-Obukhov 長¹²⁾ である。 L は大気安定度を表す指標であり, $L < 0$ のとき不安定, $L > 0$ のとき安定, $L = \infty$ のとき中立である。ところが, 本研究で用いる気象データから直接 Monin-Obukhov 長を求めることはできないため, リチャードソン数を大気安定度の指標として用いることにした。

ある高さの大気安定度を表すパラメータ, リチャードソン数 R_i は

$$R_i \equiv \frac{g}{\Theta_0} \frac{\partial \Theta / \partial z}{(\partial U / \partial z)^2} \quad (11)$$

と定義される¹³⁾。ここで,

Θ : 対象地点の平均気温 (K)

Θ_0 : 対象地点の周囲の平均気温 ($= \Theta$ とする) (K)

U : 対象地点の平均風速 ($m \cdot s^{-1}$)

である。風速, 気温のデータは世界気象データから得た。

また, Monin-Obukhov 長, 運動量と熱の普遍関数 ϕ_m , ϕ_h を用いて R_i は

$$R_i = \frac{z}{L} \frac{\phi_h}{\phi_m^2} \quad (12)$$

と表される¹⁴⁾。地表面における境界条件 $\phi_m(0)$, $\phi_h(0) = 0$ を考慮すれば, $1/L$ は以下のように表せる。

$$\frac{1}{L} = \left(\frac{\partial R_i}{\partial z} \right)_{z=0} \quad (13)$$

式 (13) より, 大気の状態が不安定, 又は中立の場合,

$$\frac{z}{L} \approx R_i \quad (14)$$

と近似でき, また大気の状態が安定の場合は

$$\frac{z}{L} \approx \frac{R_i}{1 - 4 R_i} \quad (15)$$

と近似できる。これらの式 (14), (15) を式 (7) ~ (10) に代入すると, 不安定層中において (すなわち, $R_i < 0$ のとき)

$$\psi_c = \exp[0.032 + 0.448 \ln(-R_i) - 0.132 \{\ln(-R_i)\}^2] \quad (16)$$

$$\psi_m = \exp[0.598 + 0.390 \ln(-R_i) - 0.090 \{\ln(-R_i)\}^2] \quad (17)$$

中立層中では ($R_i = 0$ のとき)

$$\psi_c = \psi_m = 0 \quad (18)$$

安定層中では ($R_i > 0$ のとき)

$$\psi_c = \psi_m = \frac{-5 R_i}{1 - 4 R_i} \quad (19)$$

である。

そして, 乾性沈着速度定数 k_d は,

$$k_d = \frac{v_d}{M_H} \quad (20)$$

として計算される。ここで, M_H は大気混合層高さ (m) である。

2.5 気相反応過程

2.5.1 SO_2 の SO_4^{2-} への転換反応過程

SO_2 から SO_4^{2-} への粒子転換速度は, 都市からの空気の流れ (urban plume) や煙流に沿っての SO_2 , SO_4^{2-} 濃度の地表観測, あるいは飛行機を利用した追跡測定により, SO_2 減少率, $SO_4^{2-}/(\text{全硫黄})$ 比などから求める屋外実験と室内基礎実験から検討されてきた⁴⁾。

SO_2 から SO_4^{2-} への粒子転換は, 湿度や他の汚染物質の存在や, 光化学反応などの多くの要素による複雑な過程である。従来の研究ではその反応において OH , HO_2 , RO_2 等の酸化性ラジカルが重要であると考えられていたが, HO_2 や RO_2 と SO_2 との反応速度定数はいずれも 1.0×10^{-18} ($cm^3 \cdot molecule^{-1} \cdot s^{-1}$) 以下と非常に小さいことが明らかとなり, これらの反応は SO_2 の酸化にほとんど寄与しないことがわかっている¹⁵⁾。また, オゾンとオレフィン類との反応で生成する Criegee 中間体 ($RCHO_2$) や $O(^3P)$ 原子も気相において SO_2 を酸化しうが, その反応が気象条件等の各種条件に左右されることが多いため, その寄与は小さいと考えられている¹⁶⁾。

したがって, 気相反応は大部分が OH ラジカルとの反応で進んでいるものと考えられ, 本研究では OH ラジカルによる SO_2 の酸化反応過程のみを考慮した。そして, SO_2 から SO_4^{2-} への転換を一次反応と仮定し, その転換速度は, Endlich *et al.*¹⁷⁾ が OH ラジカルとの反応を測定した結果を参考にして季節ごとに設定した (Table 3)。

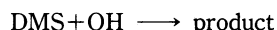
2.5.2 DMS の SO_2 への転換反応過程

DMS は多くの生物が硫酸や硫酸塩を還元することによって放出される。この作用は特に藻類・プランクトンに強く, その結果として陸地からの放出量よりも海洋からの放出量が比較にならないほど多い。そのため, 広大な海洋面積を有する東アジア地域における硫黄化合物の動態を解析する上で重要な物質と考えられるため, 本研究の対象物質とした。DMS の酸化反応は非常に複雑な過程を含んでおり, 未知の部分が多い

Table 3. Conversion rate from SO₂ to SO₄²⁻ used in this study (h⁻¹).

Season	Conversion rate
Spring	0.0169
Summer	0.0265
Autumn	0.0169
Winter	0.0066

が、おもに OH ラジカルと NO₃ ラジカルによる酸化反応に支配されていると考えられている。そして、昼間は OH ラジカル、夜間は NO₃ ラジカルによる DMS の酸化反応が活発であるが、後者の反応速度は前者より 4 倍程度遅く¹⁸⁾、また大気中では NO₃ が NO₃+NO → 2NO₂ という反応により存在しにくいことを考え、本研究ではモデルの簡略化のために、



という反応式にもとづく一次反応として、転換速度を求めた。

この式を反応速度定数を k (cm³·molecule⁻¹·s⁻¹)、DMS 濃度を [DMS] (kg·m⁻³)、OH ラジカル濃度を [OH] (molecule·cm⁻³) とすると、

$$\frac{d[\text{DMA}]}{dt} = -k[\text{DMS}][\text{OH}] \quad (21)$$

と表せる。これを DMS の転換速度 k_{DMS} (s⁻¹) を用いて表すと、

$$\frac{d[\text{DMA}]}{dt} = -k_{\text{DMS}} \cdot [\text{DMS}] \quad (22)$$

と書ける。これらより、

$$k_{\text{DMS}} = k \times [\text{OH}] \quad (23)$$

となる。また、Hynes *et al.*¹⁹⁾ によると

$$k = \frac{T \exp(-234/T) + 8.46 \times 10^{-10} \exp(7230/T) + 2.68 \times 10^{-10} \exp(7810/T)}{1.04 \times 10^{11} T + 88.1 \exp(7460/T)} \quad (24)$$

である。ここで、 T は温度 (K) である。

そして、OH ラジカル濃度 [OH] (molecule·cm⁻³) は光化学反応によって生成するもののみを考慮し、太陽放射強度と関連すると考えて Spirakovsky *et al.*²⁰⁾ による以下の式を用いて算出した。

$$[\text{OH}] = 1.0 \times 10^5 \times \{1.0 - 0.8 \cos(2\pi t/365)\} \quad (25)$$

t : ユリウス暦による日数 (day)

2.5.3 H₂S の SO₂ への転換反応過程

全地球的な生物起源の硫黄化合物は 40~100 (TgS·

y⁻¹) 発生しており、そのうち約 50% ずつがそれぞれ、海洋、土壌から発生していると考えられている²¹⁾。Möller²²⁾ によれば、海洋から発生する H₂S は無視できる量であるものの、土壌から発生する H₂S は土壌起源の還元態硫黄化合物発生量の約 60% を占めていると推定されており、広大な陸地面積を有する東アジア地域における硫黄化合物の動態を解析する上で重要な物質と考えられるため、本研究の対象物質とした。

本研究では 2.5.2 で述べた DMS の場合と同様に、H₂S の SO₂ への転換反応は



という反応式に基づいて転換速度を求めた。この式の反応速度定数を k' (cm³·molecule⁻¹·s⁻¹)、H₂S 濃度を [H₂S] (kg·m⁻³)、OH ラジカル濃度を [OH] (molecule·cm⁻³) とすると、

$$\frac{d[\text{H}_2\text{S}]}{dt} = -k'[\text{H}_2\text{S}][\text{OH}] \quad (26)$$

と表せる。これを H₂S の転換速度 $k_{\text{H}_2\text{S}}$ (s⁻¹) を用いて表すと、

$$\frac{d[\text{H}_2\text{S}]}{dt} = -k_{\text{H}_2\text{S}} \cdot [\text{H}_2\text{S}] \quad (27)$$

と書ける。これらより、

$$k_{\text{H}_2\text{S}} = k' \times [\text{OH}] \quad (28)$$

となる。また、Yvon *et al.*²³⁾ によると

$$k' = 6.0 \times 10^{-12} \exp(-75/T) \quad (29)$$

である。ここで、 T は温度 (K) である。

3. 湿性沈着モデルの概要

降雨による大気エアロゾルの除去機構である湿性沈着は雲内での除去 (レインアウト) と雲底下での除去 (ウォッシュアウト) の 2 つの過程に大別できる。レインアウトは雲粒生成時の凝結核となる、あるいはその成長時に雲粒内に取り込まれて、その結果として除去される過程である。それに対して、ウォッシュアウトは、雨滴が雲底から地上に降下するまでに、雨滴中に捕捉され、除去される過程をいう。

長距離輸送モデルで湿性沈着を扱う場合、通常その沈着速度を降雨強度の関数としてモデル化する場合が多い。しかし、降雨強度は被沈着物質である水分の量を表しているものではないので、適切にウォッシュアウトを表現しているとは言えず、また、レインアウトについては評価することが困難である。そこで、本研究では気象データから雲内水量 (凝結水量) を求めてレインアウトを評価することにし、更に、汚染物質の雲内での変質過程も考慮したモデル化を行った。

雲水相 SO₄²⁻ が形成されるメカニズムには、大気

中の SO_4^{2-} 粒子が凝結核として雲に取り込まれることや、ガス吸収によって雲水相に移動した SO_2 (液相では S(IV)) の酸化反応等があげられる。一方、雲水相の SO_4^{2-} は雲粒子の拡散、併合などによる雨粒子への移動や雲粒子の蒸発によるエアロゾル相への移動によって失われることが知られている。また、雨粒子中の SO_4^{2-} は、上記の諸過程により雲水相から供給されるとともに、各々の粒子が地表に降下するまでの間に慣性衝突によって大気中の粒子状 SO_4^{2-} を捕集、あるいはガス吸収によって気体 SO_2 を取り込み、それが引き続き液相酸化されることにより増加する過程や、また、逆に、落下中の雨滴が、蒸発することにより、これらの雨粒子中の SO_4^{2-} が大気中の粒子状物質に戻る過程もある。

本研究で取り扱う一連の湿性沈着過程は以下の3つの過程に分類することができる。

1. 雲中への取り込み過程
2. 降水による雲内の除去過程
3. 降水による雲低下の除去過程

なお、本研究ではその扱いが複雑であるため、落下中の雨粒子が、蒸発することにより雨粒子中の SO_4^{2-} が大気中の粒子状物質に戻る過程については、考慮しないことにした。

まず、湿性沈着モデルについて説明する前に、湿性沈着の各過程、特に雲中、雨滴中の液相酸化反応過程を考える上で重要である雲の凝結水量の評価手法、降水粒子の含水量の評価手法について述べる。

3.1 雲の凝結水量の評価

雲中の液相酸化反応は雲の凝結水の濃度 (凝結水量) に大きく依存するために、その効果を評価するためには雲の凝結水量のデータが必要になる。ところが雲の凝結水量の全球3次元データは観測、モデルの結果ともには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 (単位断面積を持つ、地上からの大気の上端までの気柱に含まれる水蒸気が、すべて凝結して落下したと仮定したときの降水量) 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、本研究で想定する鉛直方向 5000 m までの高度に存在する7種の雲、積雲 (Cu)、層雲 (St)、層積雲 (Sc)、高積雲 (Ac)、高層雲 (As)、乱層雲 (Ns)、積乱雲 (Cb) の雲量データを世界気象データから得て凝結水量を評価することにし、また降水強度に関しては降水量を降雨時間で除して求め、計算に用いた。以下にその過程を示す。

まず、雲の種類ごとに凝結水量を評価する。各種の

Table 4. Data of vertical heights of clouds and liquid water contents.

Type of clouds	Vertical height ΔH_i (km)	Liquid water content lwc_i (g/m^3)
Cu	1.0	0.5
St/Sc	0.7	0.3
Ac/As	0.8	0.1
Ns	2.7	0.1
Cb	2.5	1.5

雲の平均的な鉛直規模 ΔH_i (i は雲の種類) を Table 4²⁴⁾ のように仮定すると、各層における雲の厚み $\Delta h_{i,k}$ (m) (i は雲の種類, k は鉛直方向の添え字を表す) が定まる。そして、雲は鉛直方向に一様であるとする、雲量 $CA_i(-)$ 、層の厚み ΔZ_k (m) から、各格子において雲が占める体積の割合 (体積占有率) $V_{i,k}(-)$ が求まる (Fig. 3)。ここで、体積占有率が 1.0 ということは、雲が当該格子内すべてに存在していることを意味している。

$$V_{i,k} = CA_i \times \frac{\Delta h_{i,k}}{\Delta Z_k} \quad (30)$$

今、各々の種類の雲は独立に存在する、つまり、重なり合う部分はないとして雲の中での平均的な凝結水量 lwc_i ($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) を仮定すると、格子内の凝結水量 m_{ci} ($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) は、

$$m_{ci} = lwc_i \times V_{i,k} \quad (31)$$

と表される。これを以下のように各種の雲について足しあわせて、格子内の凝結水量 m_c ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) を求める。

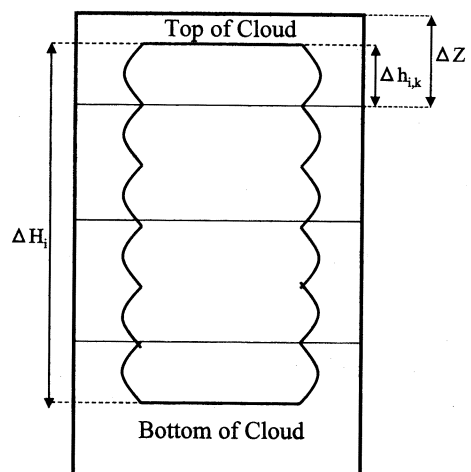


Fig. 3. Sketch of a cloud.

$$m_c = \sum_i m_{ci} \times 10^{-3} \quad (32)$$

本研究では降水に関係する雲として乱層雲 (Ns), 積乱雲 (Cb) を選んだ。

3.2 降水粒子の含水量の評価

雨滴中における SO_2 の液相酸化反応を考える上で、降水粒子の含水量を把握することは非常に重要であると言える。降水粒子の含水量 m_r ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) は以下のように定義される²⁵⁾。

$$m_r = \frac{\pi}{6} \times 10^{-6} \rho_w \int_{D_{0,\min}}^{D_{0,\max}} D_0^3 n(D_0) dD_0 \quad (33)$$

ρ_w : 水の密度 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)

D_0 : 雨滴の直径 (mm)

$n(D_0)$: 雨滴の粒径分布 (m^{-3})

雨滴の粒径分布は様々な研究者によって計測されてきた。雨滴の粒径分布の中で最も代表的なものは、Marshall と Palmer²⁶⁾ の研究によるもので以下の式で表される Marshall-Palmer 分布である。

$$\frac{dn(D_0)}{dD_0} = 0.08 \exp(-41 D_0 I^{-0.21}) \quad (34)$$

I : 降雨強度 ($\text{mm} \cdot \text{h}^{-1}$)

雨滴の粒径分布は式 (34) のように微分形で示されていることが多く、雨滴の中心径等の情報が欠如している。Best²⁷⁾ は、雨滴の各粒径について平均化した式を検討し、雨滴の中心径等の情報を補完した形で粒度分布を扱うように、Marshall-Palmer 分布を簡略化した。またこれをもとにして降水粒子の含水量 m_r を求めた。

$$1 - F = \exp\{-(D_0 I^{0.24})^{1.85}\} \quad (35)$$

$$m_r = 72 \times I^{0.88} \times 10^{-6} \quad (36)$$

F : 粒径 D_0 以下の雨滴の割合 (—)

以下では湿性沈着の各過程について説明する。文中での $[(a)]$ は大気中物質濃度 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) を, $[(cl)]$ は雲水中物質濃度 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) を, $[(r)]$ は雨水中物質濃度 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) を示す。ここで、本研究で考慮した湿性沈着モデルの概要を Fig. 4 に示す。

3.3 雲中への取り込み過程

3.3.1 雲中への SO_2 取り込み過程

Langner *et al.*²⁸⁾ によると、対流圏に存在する硫酸粒子の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おり、非常に重要な反応過程といえる。そのため、 SO_2 の液相酸化過程をなるべく忠実に表現することが必要である。

大気中の SO_2 ガスは雲水と接触すると、ガス吸収

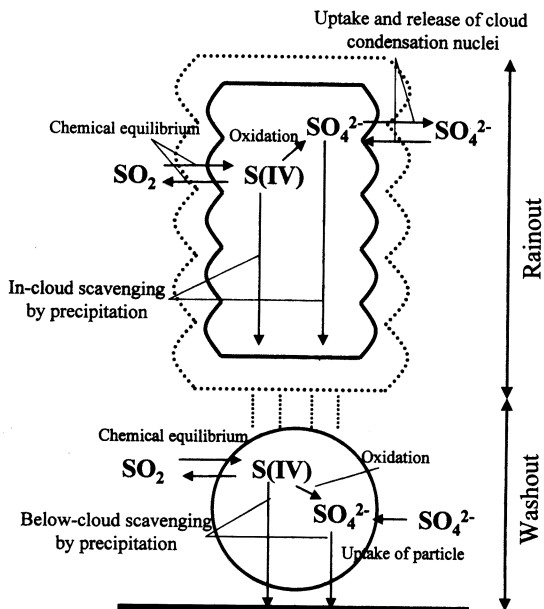
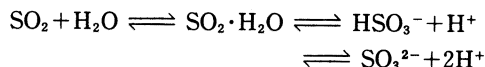


Fig. 4. Schematic sketch of wet deposition processes.

によって雲水相に移動する。その反応は以下のように表される。



つまり水溶液中では、すべての4価のS濃度は

$$[\text{S(IV)}] = [\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{HSO}_3^-] + [\text{SO}_3^{2-}]$$

で表される。pHが2~6の範囲では大部分のS(IV)は HSO_3^- の形で存在する。これらのS(IV)化学種は種々の酸化剤によって SO_4^{2-} に酸化されるが、このうち寄与の大きなものとしては過酸化水素水 (H_2O_2)、オゾン (O_3)、FeやMnなどの金属触媒による酸化、水溶液中のOHラジカルによるものなどが考えられる。

汚染大気中ではFeやMnなどの金属イオンを触媒とする O_2 による酸化の効果は不明な点が多く、評価するのは困難であるため、本研究では最も主要な酸化反応であると考えられている H_2O_2 、または O_3 による酸化反応のみ扱うことにした²⁹⁾。

雲中への SO_2 取り込み反応による雲水中の SO_4^{2-} の濃度変化は以下のように表される³⁰⁾。

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{SO}_4^{2-}(\text{cl})]}{dt} &= 8.3 \times 10^5 [\text{H}_2\text{O}_2(\text{cl})][\text{SO}_2(\text{cl})] + 1.8 \\ &\quad \times 10^4 [\text{H}^+(\text{cl})]^{-0.4} [\text{O}_3(\text{cl})][\text{S(IV)}(\text{cl})] \quad (37) \end{aligned}$$

ここで、雲水中の水素イオン濃度はイオンバランス

Table 5. Equilibrium reactions and solubility constants.

Equilibrium reaction	Solubility constant (M or M·atm ⁻¹)
$\text{SO}_2(\text{a}) \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{cl})$	$K_{\text{HS}} = [\text{SO}_2(\text{cl})]/[\text{SO}_2(\text{a})] = 1.23e^{3020F(t)}$
$\text{SO}_2(\text{cl}) \rightleftharpoons \text{HSO}_3^-(\text{cl}) + \text{H}^+(\text{cl})$	$K_{1\text{S}} = [\text{H}^+(\text{cl})][\text{HSO}_3^-(\text{cl})]/[\text{SO}_2(\text{cl})] = 1.23 \cdot 10^{-2} e^{2010F(t)}$
$\text{CO}_2(\text{a}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{cl})$	$K_{\text{HC}} = [\text{CO}_2(\text{cl})]/[\text{CO}_2(\text{a})] = 3.40 \cdot 10^{-2} e^{2420F(t)}$
$\text{CO}_2(\text{cl}) \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-(\text{cl}) + \text{H}^+(\text{cl})$	$K_{1\text{C}} = [\text{H}^+(\text{cl})][\text{HCO}_3^-(\text{cl})]/[\text{CO}_2(\text{cl})] = 4.50 \cdot 10^{-7} e^{-1000F(t)}$
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{a}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2(\text{cl})$	$K_{\text{H}_2\text{O}_2} = [\text{H}_2\text{O}_2(\text{cl})]/[\text{H}_2\text{O}_2(\text{a})] = 7.10 \cdot 10^4 e^{6800F(t)}$
$\text{O}_3(\text{a}) \rightleftharpoons \text{O}_3(\text{cl})$	$K_{\text{O}_3} = [\text{O}_3(\text{cl})]/[\text{O}_3(\text{a})] = 1.13 \cdot 10^{-2} e^{2300F(t)}$

$$* F(t) = [1/T - 1/298]$$

から以下のように求められる。

$$\begin{aligned} [\text{H}^+(\text{cl})] &= [\text{HCO}_3^-(\text{cl})] \\ &+ [\text{HSO}_3^-(\text{cl})] + 2[\text{SO}_4^{2-}(\text{cl})] \\ &= \frac{K_{1\text{C}}K_{\text{HC}}[\text{CO}_2(\text{a})]}{[\text{H}^+(\text{cl})]} \\ &+ \frac{K_{1\text{S}}K_{\text{HS}}[\text{SO}_2(\text{a})]}{[\text{H}^+(\text{cl})]} \\ &+ 2[\text{SO}_4^{2-}(\text{cl})] \end{aligned} \quad (38)$$

pH=3~5の範囲では、 $[\text{S}(\text{IV})(\text{cl})] \cong [\text{HSO}_3^-(\text{cl})]$ と仮定でき、また $[\text{CO}_2(\text{a})] = 320 \text{ ppm}$ と設定した³¹⁾。ここで、各反応の平衡定数を Table 5 に示す。

そして、気相と雲水相の間で平衡が成立することを考慮すると、式 (37) は以下のように書ける。

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{SO}_4^{2-}(\text{cl})]}{dt} &= K_{\text{HS}} \cdot 8.3 \\ &\times 10^5 [\text{H}_2\text{O}_2(\text{cl})][\text{SO}_2(\text{a})] \\ &+ K_{\text{HS}}K_{1\text{S}} \cdot 1.8 \\ &\times 10^4 [\text{H}^+(\text{cl})]^{-1.4} [\text{O}_3(\text{cl})][\text{SO}_2(\text{a})] \end{aligned} \quad (39)$$

また、雲水中の酸化剤 H_2O_2 濃度は、雲水相と気相との間で平衡が成立すると仮定すると、以下のような保存式が成立する。

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{total}} = [\text{H}_2\text{O}_2(\text{a})] + V_f[\text{H}_2\text{O}_2(\text{cl})] \quad (40)$$

V_f : 雲中における水分の体積の割合 (—)

そこで、雲水中の H_2O_2 濃度は以下のように表される。

$$[\text{H}_2\text{O}_2(\text{cl})] = \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{total}}}{(K_{\text{H}_2\text{O}_2})^{-1} + V_f} \quad (41)$$

Table 6. Concentrations of H_2O_2 and O_3 .

	H_2O_2 (ppb)	O_3 (ppb)
Summer	1.00	45.0
Spring, Autumn	0.50	36.0
Winter	0.25	27.0

計算開始時の大気中における H_2O_2 と O_3 の濃度は Table 6³²⁾ のように設定し、また Table 5 より、 O_3 の液相への溶解性は低いため、雲水中の O_3 の濃度は雲水量に関わらず、変化しないものとして与えた³³⁾。

H_2O_2 、 O_3 の液相酸化反応速度定数をそれぞれ、 $k_{\text{H}_2\text{O}_2}$ 、 k_{O_3} とすると、それぞれ、

$$k_{\text{H}_2\text{O}_2} = K_{\text{HS}} \cdot 8.3 \times 10^5 [\text{H}_2\text{O}_2(\text{cl})] \quad (42)$$

$$k_{\text{O}_3} = K_{\text{HS}}K_{1\text{S}} \cdot 1.8 \times 10^4 [\text{H}^+(\text{cl})]^{-1.4} [\text{O}_3(\text{cl})] \quad (43)$$

と表せる。よって、式 (39) は以下のように書ける。

$$\frac{d[\text{SO}_4^{2-}(\text{cl})]}{dt} = (k_{\text{H}_2\text{O}_2} + k_{\text{O}_3}) [\text{SO}_2(\text{a})] \quad (44)$$

また、格子中の雲の割合を考慮すると式 (44) は以下のように書ける。

$$\frac{d[\text{SO}_4^{2-}(\text{cl})]}{dt} = b V_f (k_{\text{H}_2\text{O}_2} + k_{\text{O}_3}) [\text{SO}_2(\text{a})] \quad (45)$$

b : 雲量 (—)

よって、式 (45) は雲中への大気中 SO_2 取り込み速度 $k_{\text{cl}} (\text{s}^{-1})$ を用いて以下のように書ける。

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{SO}_4^{2-}(\text{cl})]}{dt} &= - \frac{d[\text{SO}_2(\text{a})]}{dt} \\ &= b V_f (k_{\text{H}_2\text{O}_2} + k_{\text{O}_3}) [\text{SO}_2(\text{a})] \\ &= k_{\text{cl}} [\text{SO}_2(\text{a})] \end{aligned} \quad (46)$$

3.3.2 SO_4^{2-} 粒子が凝結核として雲に取り込まれる過程

SO_4^{2-} 粒子が雲粒子の凝結核として雲に取り込まれる過程は未知の点が多い³⁴⁾。本研究では、雲水中の SO_4^{2-} 粒子がすべて凝結核として雲粒になるとし、また、格子内で雲量が増加すると、大気中の SO_4^{2-} 粒子は雲水中に取り込まれ、格子内で雲量が減少すると、雲水中の SO_4^{2-} 粒子は大気中に放出されると仮定する。この仮定をもとに雲中の SO_4^{2-} 粒子の濃度変化は以下のように表される。

$$\frac{d[\text{SO}_4^{2-}(\text{cl})]}{dt} = (k_{c2}[\text{SO}_4^{2-}(\text{a})] - k_{c3}[\text{SO}_4^{2-}]) \quad (47)$$

ここで、大気中 SO_4^{2-} が凝結核として雲に取り込まれる速度 $k_{c2}(\text{s}^{-1})$ 、雲中 SO_4^{2-} が大気中に放出される速度 $k_{c3}(\text{s}^{-1})$ は以下のように定義される。

$$k_{c2} = \frac{1}{2} \left(\frac{db}{dt} + \left| \frac{db}{dt} \right| \right)$$

$$k_{c3} = -\frac{1}{2} \left(\frac{db}{dt} - \left| \frac{db}{dt} \right| \right) \quad (48)$$

3.4 降水による雲内除去過程

大気中に浮遊している微粒子を核とする雲粒子は雲中の上昇気流に乗り、その際、雲粒子に向かって水蒸気分子が拡散し、その上に凝結する過程を経て成長する。その後、主にブラウン運動や空気に対する雲粒子の落下速度の違いにより、大気中で雲粒子が互いに衝突し、併合される過程を経て雨粒に成長する³⁵⁾。本研究では雲水中における降水による物質除去過程を雲水中の SO_4^{2-} 粒子、ガス吸収により溶解している S(IV) について考慮する。

3.4.1 雲水中の SO_4^{2-} 粒子の濃度変化

雲水中の SO_4^{2-} 粒子の降水による濃度変化については降水による雲水中 SO_4^{2-} 除去速度 $k_{p1}(\text{s}^{-1})$ を用いて以下のように表される。

$$\frac{d[\text{SO}_4^{2-}(\text{cl})]}{dt} = k_{p1}[\text{SO}_4^{2-}(\text{cl})] \quad (49)$$

ここで、 k_{p1} は以下のように定義される。

$$k_{p1} = \frac{1}{m_c} \frac{dm_p}{dt} \quad (50)$$

$$\frac{dm_p}{dt} : \text{降水生成速度 (kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})$$

また、降水生成速度 $\frac{dm_p}{dt}$ は以下のように定義される。

$$\frac{dm_p}{dt} = \int_0^\infty \frac{1}{4} \pi D_0^2 E V_\infty(D_0) n(D_0) dD_0 \quad (51)$$

E : 平均捕集効率 (—)

$V_\infty(D_0)$: 雨滴の終末速度 ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)

Kessler³⁶⁾によると、粒径別の雨滴の終末速度 $V_\infty(D_0)$ は以下のように表される。

$$V_\infty(D_0) = 130 \epsilon D_0^{0.5} \quad (52)$$

ここで、 $\epsilon = 1.0$ である。

また、雨滴の粒径分布が Marshall-Palmer 分布に従うと仮定すると、以下のように書ける。

$$n(D_0) dD_0 = n_0 \exp(-\lambda D_0) dD_0 \quad (53)$$

ここで、 $n_0 = 10^7 (\text{m}^{-4})$ である³⁷⁾。また、 λ は以下

のように書ける³⁶⁾。

$$\lambda = 42.2 N_0^{0.25} m_r^{-0.25} \quad (54)$$

式 (51) に式 (52) ~ (54) を代入すると

$$\frac{dm_p}{dt} = C E_m m_r^{1.875} \quad (55)$$

となる。

C : 定数 ($= 5.2 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

E_m : 平均捕集効率 ($= 0.1^{38)}$)

上式 (55) に近似式

$$m_r^{1.875} \cong m_r^2 \quad (56)$$

を用いると、降水生成速度 $\frac{dm_p}{dt}$ は以下のように書ける。

$$\frac{dm_p}{dt} = C E_m m_r^2 \quad (57)$$

3.4.2 雲水中の S(IV) の濃度変化

雲水中の S(IV) は大気中の SO_2 ガスが吸収により雲中に取り込まれて生成される。この雲水中 S(IV) の降水による濃度変化は降水による雲中 S(IV) 除去速度 $k_{p2}(\text{s}^{-1})$ を用いて以下のように表される。

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{S(IV)}(\text{cl})]}{dt} &= \frac{d[\text{SO}_2(\text{a})]}{dt} \\ &= -k_{p1}[\text{S(IV)}(\text{cl})] \\ &= -bk_{p1} V_f \frac{K_{\text{HS}} K_{\text{IS}}}{[\text{H}^+(\text{cl})]} [\text{SO}_2(\text{a})] \\ &= -k_{p2}[\text{SO}_2(\text{a})] \end{aligned} \quad (58)$$

3.5 降水による雲底下の除去過程

大気中の SO_2 ガスはガス吸収により雨滴に取り込まれ、雨滴中で酸化されて SO_4^{2-} 粒子となる。また、大気中の SO_4^{2-} 粒子は慣性衝突、さえぎり効果、ブラウン拡散、熱泳動、拡散泳動、静電力等によって、雨滴に捕集される。

以下に、本研究でとり扱う降水による雲底下の除去過程のモデル化について述べる。

3.5.1 大気中の SO_2 の濃度変化

大気中の SO_2 がガス吸収により雨滴に取り込まれ液相酸化される過程は降水による雲底下の大気中 SO_2 除去速度 $k_{p3}(\text{s}^{-1})$ を用いて以下のように表される。

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{SO}_4^{2-}(\text{r})]}{dt} &= \frac{d[\text{SO}_2(\text{a})]}{dt} \\ &= k_{p3}[\text{SO}_2(\text{a})] \end{aligned} \quad (59)$$

この反応は、3.3.1 の雲中への SO_2 取り込み過程と同様に考えられ、格子中の降水の割合は $m_r \times 10^{-3}$ で表されるので、以下のように定義される。

$$k_{p3} = (m_r \times 10^{-3}) \times (k_{\text{H}_2\text{O}_2} + k_{\text{O}_3}) \quad (60)$$

3.5.2 雨滴中の S(IV) の濃度変化

雨滴中の S(IV) は大気中の SO₂ ガスが吸収により雨滴中に取り込まれて生成される。雨滴中 S(IV) の濃度変化速度を k_{p4} とすると、雨滴中 S(IV) の濃度変化は以下のように表される。

$$\begin{aligned}\frac{d[S(IV)(r)]}{dt} &= -\frac{d[SO_2(a)]}{dt} \\ &= -\frac{1}{m_r} \frac{dm_p}{dt} [SO_2(a)] \\ &= k_{p4} [SO_2(a)]\end{aligned}\quad (61)$$

3.5.3 大気中 SO₄²⁻ の濃度変化

雲底下の降水による大気中 SO₄²⁻ の濃度変化は雨滴が捕集する SO₄²⁻ 量をすべての粒径について考えることで算出できる。そのため以下の式で表される。

$$\begin{aligned}\frac{d[SO_4^{2-}(a)]}{dt} &= -\int_0^\infty \frac{\delta[SO_4^{2-}(a)]}{\delta t} n(D_0) dD_0\end{aligned}\quad (62)$$

$$\frac{\delta[SO_4^{2-}(a)]}{\delta t} : \text{1 雨滴の } SO_4^{2-} \text{ 捕集率 (kg} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$$

ここで、雨滴は SO₄²⁻ 粒子よりも粒径がはるかに大きいことを想定すると、式 (62) は以下のように書ける。

$$\begin{aligned}\frac{d[SO_4^{2-}(a)]}{dt} &= -\int_0^\infty \frac{1}{4} \pi D_0^2 EV_\infty(D_0) n(D_0) dD_0 \\ &\quad \int_0^\infty x(D') dD'\end{aligned}\quad (63)$$

- E : 平均捕集効率 (—)
 $V_\infty(D_0)$: 雨滴の終末速度 (m·s⁻¹)
 D' : SO₄²⁻ 粒子の直径 (m)
 $x(D') dD'$: 直径が D' 以上 $D'+\Delta D'$ 以下の SO₄²⁻ 粒子の濃度 (kg·m⁻³)

Kessler³⁶⁾ によると、粒径別の雨滴の終末速度 $V_\infty(D_0)$ は以下のように表される。

$$V_\infty(D_0) = 130 \epsilon D_0^{0.5} \quad (64)$$

ここで、 $\epsilon = 1.0$ である。

また、雨滴の粒径分布が Marshall-Palmer 分布と従うと仮定すると、以下のように書ける。

$$n(D_0) dD_0 = n_0 \exp(-\lambda D_0) dD_0 \quad (65)$$

ここで、 $n_0 = 10^7 (\text{m}^{-4})$ である³⁷⁾。また、 λ は以下のように書ける³⁶⁾。

$$\lambda = 42.2 N_0^{0.25} m_r^{-0.25} \quad (66)$$

式 (63) に式 (64)～(66) を代入すると

$$\frac{d[SO_4^{2-}(a)]}{dt} = -CE_m m_r^{0.875} [SO_4^{2-}(a)] \quad (67)$$

となる。

C : 定数 ($= 5.2 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

E_m : 平均捕集効率 ($= 0.1^{38)}$)

上式 (67) に近似式

$$m_r^{0.875} \cong m_r \quad (68)$$

とみなすと、雲底下の降水洗浄による SO₄²⁻ の濃度変化は降水による雲底下の大気中 SO₄²⁻ 除去速度 k_{p5} (s⁻¹) を用いて以下のように表される³⁹⁾。

$$\begin{aligned}\frac{d[SO_4^{2-}(r)]}{dt} &= \frac{d[SO_4^{2-}(a)]}{dt} \\ &= CE_m m_r [SO_4^{2-}(a)] \\ &= k_{p5} [SO_4^{2-}(a)]\end{aligned}\quad (69)$$

本節で述べたモデルを前節の長距離輸送モデル中の反応項に代入することにより、大気中硫酸化合物濃度や沈着量が求められる。

4. 東アジア地域における大気輸送シミュレーション

4.1 入力条件

前節で説明した湿性沈着モデルを長距離輸送モデルに取り込み、1993 年の東アジア地域における大気輸送シミュレーションを行った。本研究における風速場については、客観解析法を用いることにし、世界気象データから取りだしたデータを MATHEW モデル⁴⁰⁾により推定した。ただし、本研究の対象とする領域では中国東部、日本列島など 1000～2000 m の地域が含まれていることを考慮し、対象領域を複雑地形としての取り扱いをする。以下の座標変換を行っている。

$$\begin{aligned}\xi &= x \\ \eta &= y \\ \xi &= z - h(x, y)\end{aligned}\quad (70)$$

地形条件を考慮する場合、地図から地表面高度を読みとった後、各グリッドの平均高度を定める必要があるが、これについては都市域スケールの環境影響評価⁴¹⁾で用いられる手法を採用している。

数値計算における境界条件は、地表面以外について自由境界、地表面について最下層の格子における渦拡散項と乾性沈着フラックスが等しいと考えた設定をした。また、実際の計算においては輸送・変質・除去の過程に時間積分を行い、12 時間ごとに大気濃度、沈着フラックスが出力される。シミュレーションの前に、全空間で濃度 0 とした 2 週間の予備計算を行い、その後これを初期条件として 1 ヶ月間の計算を行っている。

発生源データについては山本ら⁴²⁾が本研究で設定

した対象領域、格子系上で推計した結果を使用し、また、自然発生源として火山、海洋、土壌からの放出を考え、火山については藤田ら⁴³⁾の結果、また、海洋、土壌からのDMSについてはBates *et al.*⁴⁴⁾の観測結果を、またH₂Sについてはインターネット上にあるインベントリーデータ (<ftp://io.harvard.edu/pub/exchange/>) をそれぞれ本研究で採用している格子単位で整理し直したものをを用いた。

4.2 実測値との比較

本研究では全国公害協議会酸性雨調査研究部会による観測データ⁴⁵⁾を用いて、長距離輸送モデルによって予測された硫黄化合物沈着量(乾性沈着, 湿性沈着)の現況再現性の検討を行った。この観測データは1991年4月~1994年3月の3年間に、日本全国約140地点において、ろ過式採取法により、乾性・湿性沈着物を同時に採取(バルク採取)し、酸性降下物(SO₄²⁻)の月間沈着量、季節変化量および年間沈着量を調査したものである。

本研究では1993年2月8日についてシミュレーションを行い、シミュレーションの結果得られた各観測地点が含まれる格子点の計算値と観測値との比較を行った。なお、同一格子内に複数の観測点が含まれる場合、各観測値の平均を算出して格子点の観測値とした。また、本研究ではSO₄²⁻粒子の発生源として、海塩起源を考慮していないため、比較に用いたSO₄²⁻の実測値は、すべて非海塩起源の値と仮定した。

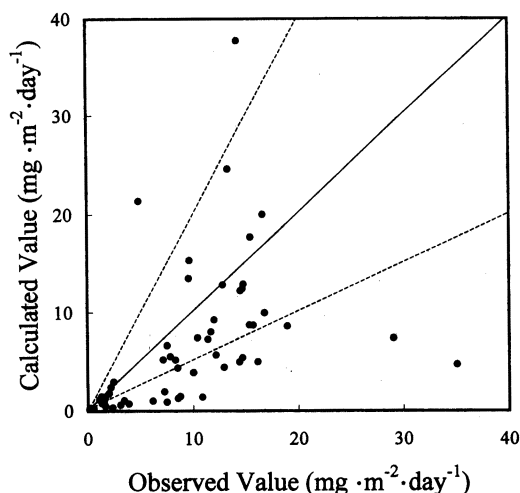


Fig. 5. Observed and calculated deposition flux of SO₄²⁻ in Feb. 1993.

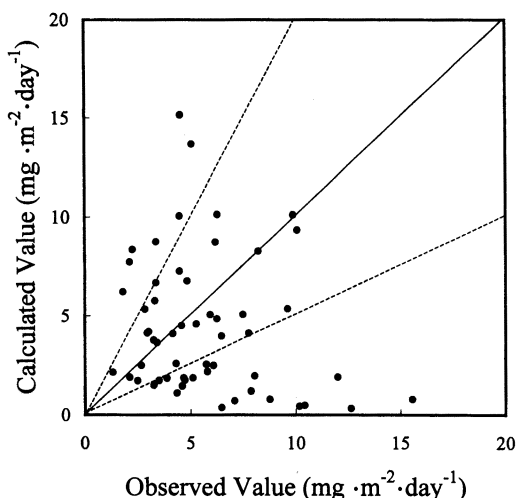


Fig. 6. Observed and calculated deposition flux of SO₄²⁻ in Aug. 1993.

4.3 妥当性の検討

1993年の2月と8月のSO₄²⁻の沈着量について、観測値と計算値を比較した結果をFig. 5, 6に示す。本研究で検討している長距離輸送モデルにおいては、大気中で起こる移流・拡散といった非線形現象を含んでいること、硫黄化合物排出量の推計において未考慮の発生源が存在すること、また、気象観測の制限のために全格子点における風速場が得られないことなどのために、計算値と観測値が完全に一致することは難しい。そのため、長距離輸送モデルの分野では、計算値と実測値がファクター2にあることがモデルの妥当性の一つの目安とされている⁴⁶⁾が、この点を考慮すると2月8月の両月ともに、本研究で検討した長距離輸送モデルは比較的精度よく再現できていると考えることができる。計算値と実測値の相関が特によい地点としては、2月の計算において東北(秋田, 山形, 仙台など)、山陰~北九州(長門, 北九州, 福岡など)、8月の計算においては北関東(前橋, 宇都宮, 浦和など)や中国~北九州(倉敷, 松江, 北九州, 長崎など)が挙げられ、また、近畿(大津, 京都, 大阪池田など)は両月ともかなり良い相関を示した。一方、2月と8月のシミュレーションにおいて特に実測値との相関がよい観測点をTable 7, 8に示すが、海洋沿岸地域、沖縄などの離島、火山近傍などに集まっていることが分かる。この原因として、発生源排出強度並びに風系、降水量などの気象条件が大きく影響していると考えられるが、格子解像度の制限から土地利用条件の設定が難しいこと、風速場推定における入力デ

Table 7. Over and under estimated points in Feb. 1993.

Observation Point	Calculated/Observed
Tomakomai (Hokkaidou)	0.19
Noboribetu (Hokkaidou)	0.15
Hachinohe (Aomori)	0.14
Muikamachi (Niigata)	0.12
Kawasaki (Kanagawa)	4.34
Kosugi (Toyama)	0.13
Wajima (Ishikawa)	0.18
Tokushima (Tokushima)	0.13
Aso (Kumamoto)	0.25
Oosato (Okinawa)	0.16

Table 8. Over and under estimated points in Aug. 1993.

Observation Point	Calculated/Observed
Hakkouda (Aomori)	0.27
Ishinomaki (Miyagi)	0.24
Akita (Akita)	0.15
Suwa (Nagano)	3.64
Kosugi (Toyama)	0.25
Koshino (Fukui)	3.34
Tokushima (Tokushima)	3.70
Aso (Kumamoto)	3.44
Oosato (Okinawa)	0.06

ータの不足、降雨強度の算出時に用いた降雨時間、降雨パターンの推定誤差、点発生源である火山からの放出を格子データとすることによることによる誤差などが主たる原因であろう。特に風速場推定に関しては、メゾスケール気象予測モデルの検討などにより改善されていくものと考えている。

5. 結 論

本研究では、輸送・変質・除去の各過程を気象観測で得られる物理量をパラメーターとして記述する長距離輸送モデルを開発した。モデル化にあたっては、特に湿性沈着過程について雲内の凝結水量を評価する手法について検討し、また雲内における化学反応過程を考慮することで、より正確な沈着量の評価を可能にすることを目的とした。また、このモデルを東アジア地域に適用して大気輸送シミュレーションを行い、更にその結果を観測データと比較したところ、かなりの相関が見られ、モデルの実用性が確かめられた。

今後はこのモデルを用いて、大気中濃度、沈着量の季節変動、また各発生源が日本における沈着量に及ぼす寄与の評価を行っていく予定である。

謝 辞

本研究の一部は、財団法人三菱財団平成9年度学術研究助成および日本学術振興会未来開拓学術推進事業プロジェクト (JSPS-RETF97P01002) および科学研究費補助金国際学術研究 (課題番号 09044161) の研究費によって実施された。ここに感謝の意を記します。

(受稿 1999.5.10)

文 献

- 1) G. R. Carmichael, M. Ferm, S. Adikary, J. Ahmad, M. Mohan, M-S. Hong, L. Chen, L. Fook, C. M. Liu, M. Soedomo, G. Tran, K. Suksomsank, D. Zhao, R. Arndt, and L. L. Chen: Observed regional distribution of sulfur dioxide in asia, *Water, Air, and Soil Pollution*, 85, 2289-2294 (1995).
- 2) 池田有光, 東野晴行, 伊原国生, 溝畑 朗: 東アジアを対象とした酸性降水物の沈着量推定—モデルの開発および現況再現性評価—, 大気環境学会誌, **32**, 116-135 (1997).
- 3) Yoichi Ichikawa, and Hiroshi Hayami, Shin-ichi Fujita: A long-range transport model for East Asia to estimate sulfur deposition in Japan, *J. Appl. Met.*, **37**, 1164-1174 (1998).
- 4) 高橋幹二編著: 応用エアロゾル工学, 養賢堂 (1984).
- 5) 鶴野伊津志, 大原利真, 森 淳子, 宇都宮彬, 若松伸司, 村野健太郎: 東アジアスケールの長距離物質輸送・変質過程の数値解析, 大気環境学会誌, **32**, 267-285 (1997).
- 6) Piotrt K. Smolarkiewicz: A simple positive definite advection scheme with small implicit diffusion, *Mon. Wea. Rev.*, **3**, 479-486 (1983).
- 7) C. C. Shir and L. J. Sheih: A Generalized urban air pollution model and its application to the study of SO₂ distribution in the St. Louis metropolitan area, *J. Appl. Met.*, **13**, 185-204 (1974).
- 8) Golder, D.: A comparison of stability parameters. M. S. Thesis, Department of Meteorology, The Pennsylvania State Univ., University Park, Pennsylvania (1970).
- 9) D. J. Carson: The development of a dry inversion-capped convertively unstable boundary layer, *Quart. J. R. Met. Soc.*, **99**, 450-467 (1973).
- 10) Sheih, C. M., M. L. Wesely, and B. B. Hicks: Estimated dry deposition velocities over the

- north-eastern United States, *Atmos. Environ.*, **13**, 1361-1368 (1979).
- 11) C. J. Walcek, R. A. Brost, J. S. Chang, and M. L. Wesely: SO₂, sulfate and HNO₃ deposition velocities computed using regional landuse and meteorological data, *Atmos. Environ.*, **20**, 949-964 (1986).
- 12) Wesely M. L., Hicks B. B., Dannevik W. P., Frisella S. and Husar R. B.: An eddy-correlation measurement of particulate deposition from the atmosphere, *ibid.*, **11**, 561-563 (1977).
- 13) Monin, A. S. and Obukhov, A. M.: Basic laws of turbulent mixing in the ground of the atmosphere, *Dokl. Akad. nauk, SSSR* **151**, 163-187 (1954).
- 14) 竹内清秀, 近藤純正: 大気科学講座 1 地表に近い大気, 東京大学出版会 (1981).
- 15) B. J. Finlayson-Pitts and J. N. Pitts, Jr.: *Atmos. Chem.*, Wiley, New York, p. 655 (1986).
- 16) J. G. Calvert and W. R. Stockwell: Acid generation in the troposphere by gas-phase chemistry, *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 428A-443A (1983).
- 17) R. M. Endlich, K. C. Nitz, R. Brodzinsky and C. M. Bhumralkar: A long-range air pollution transport model for Eastern North America-I. Sulfur Oxides, *Atmos. Environ.*, **18**, 2345-2360 (1984).
- 18) Johann Feichter, Erik Kjellstrom, Henning Rodhe, Frank Dentener, Jos Lelieveld: Simulation of the tropospheric sulfur cycle in a global climate model, *ibid.*, **30**, 1693-1707 (1996).
- 19) Hynes, A. J., Wine P. H. and Semmers D. J.: Kinetics and mechanisms of OH reactions with organic sulfides, *J. Phys. Chem.*, **90**, 4148-4156 (1986).
- 20) Spivakovsky, C. M., R. Yevich, J. A. Logan, S. C. Wofsky, M. B. Mcekroy, and M. J. Prather: Tropospheric OH in a three-dimensional chemical tracer model: An assessment based on observations of CH₃CCl₃, *J. Geophys. Res.*, **95**, 18441-18471 (1990).
- 21) 畠山史郎: 還元状態有機硫黄化合物の大気中への放出と酸化反応—全地球的な硫黄循環への寄与—, *大気汚染学会誌*, **20**, 1-11 (1985).
- 22) Möller, D. C.: On the global natural sulfur emission, *Atmos. Environ.*, **18**, 28-39 (1984).
- 23) S. A. Yvon, E. S. Saltzman, and D. J. Cooper, T. S. Bates, and A. M. Thompson: Atmospheric sulfur cycling in the tropical Pacific marine boundary layer (12S, 135W): A comparison of field data and model results 1. Dimethylsulfide, *J. Geophys. Res.*, **101D3**, 6899-6909 (1996).
- 24) Hegg, D. A.: The importance of liquid-phase oxidation of SO₂ in the troposphere, *ibid.*, **90D**, 3773-3779 (1985).
- 25) Hans R. Pruppacher and James D. Klett: Microphysics of clouds and precipitation, *D. Reidel Publishing Co.*, 22-27 (1978).
- 26) J. S. Marshall and W. M. Palmer: The distribution of raindrops with size, *J. Meteor.*, **5**, 165-166 (1948).
- 27) A. C. Best: The size distribution of raindrops, *Q. J. R. Met. Soc.*, **76**, 16-36 (1950).
- 28) Langner, J., and Rodhe, H.: A global three-dimensional model of the tropospheric sulfur cycle, *J. Atmos. Chem.*, **13**, 225-263 (1991).
- 29) Penkett, S. A., Jones, B. M. R., Brice, K. A. and Eggleton, A. E. J.: The importance of atmospheric ozone and hydrogen peroxide in oxidising sulphur dioxide cloud and rain water, *Atmos. Environ.*, **13**, 123-137 (1979).
- 30) Martin L. R. and Damschen D. E.: Aqueous oxidation of sulfur dioxide, nitric oxide, nitrogen dioxide and ozone, *ibid.*, **15**, 1615-1621 (1981).
- 31) Kitada, T., P. C. S. Lee and H. Ueda: Numerical modeling of long range transport of acidic species in association with meso-β-convective clouds across the Japan sea resulting in acid snow over coastal Japan-Part I. Model description and qualitative verifications, *ibid.*, **27A**, 1061-1076 (1993).
- 32) Barth, M. C., Hegg, D. A., Hobbs, P. V., Walcega, J. G., Kok, G. L. Heikes, B. G. and Lazarus, A. L.: Measurements of atmospheric gas-phase and aqueous-phase hydrogen peroxide concentrations in winter on the east coast of the United States, *Tellus*, **41B**, 61-69 (1989).
- 33) Simpson, D. and Hov, O.: Long period modeling of photochemical oxidants in europe. Calculations for July 1985, The Norwegian Met. Inst. EMEP/MSC-W note 2/90, Oslo, Norway, pp. 70

- (1990).
- 34) Jensen, J. B. and Charlson, R. J.: On the efficiency of nucleation scavenging, *Tellus*, **36B**, 367-375 (1984).
 - 35) 浅井富雄, 武田喬男, 木村竜治: 大気科学講座2 雲や降水を伴う大気, 東京大学出版会, pp. 72-106 (1984).
 - 36) Kessler, E.: On the distribution and continuity of water substance in atmospheric circulation, *Meteor. Monogr.*, **32**, 84 pp (1969).
 - 37) Merceret, F. J.: Relating rainfall rate to the slope of raindrop size spectra, *J. Appl. Meteor.*, **14**, 259-260 (1975).
 - 38) Radke, L. F., Hobbs, P. V. and Eltgroth, M. W.: Scavenging of aerosol particle by precipitation, *ibid.*, **19**, 715-722 (1980).
 - 39) Berge, E.: Coupling of wet scavenging of sulfur to clouds in a numerical weather prediction model, *Tellus*, **45B**, 1-22 (1993).
 - 40) C. A. Sherman: A mass-consistent model for wind fields over complex terrain, *J. Appl. Met.*, **17**, 312-319 (1978).
 - 41) 財団法人日本気象協会: 大気中の浮遊物質の広域輸送に関する研究報告書 (関西地域), 40-45 (1988).
 - 42) 山本浩平, 星野順至, 吉田知央, 笠原三紀夫: 東アジア地域における人為起源硫黄化合物排出量地図の作成, 大気環境学会誌, **34**(6), 435-444 (1999).
 - 43) 藤田慎一, 外岡 豊, 太田一也: わが国における火山起源の二酸化硫黄の放出量推計, 大気汚染学会誌, **27**, 336-343 (1992).
 - 44) T. S. Bates, B. K. Lamb, A. Guenther, J. Dignon, and R. E. Stoiber: Sulfur emissions to the atmosphere from natural sources, *J. Atmos. Chem.*, **14**, 315-337 (1992).
 - 45) 全国公害研協議会酸性雨調査研究部会: 酸性雨全国調査報告書 (平成3年度から平成5年度), 全国公害研会誌, **20**(2), 000 (1995).
 - 46) 市川陽一: 酸性物質の長距離輸送, 大気環境学会誌, **33**(2), A9-A18 (1998).

Estimate of Sulfur Deposition from Natural and
Anthropogenic Sources in East Asia
—Development of Long-range Transport Model with Rainout
and Washout Processes—

Kouhei YAMAMOTO, Tomohiro YOSHIDA, Shin ARAKI,
Masashi HOSHINO and Mikio KASAHARA

Graduate School of Energy Science, Kyoto University Gokanoshō, Uji 611-0011, JAPAN

A long-range transport model in East Asia with detailed models for wet deposition processes was developed. The parameters in this model comprised meteorological data, and both in-cloud scavenging process and below-cloud scavenging process with chemical reactions were included in the model. Not only anthropogenic pollutants but natural sulfur compounds such as SO₂ from volcanos, DMS from ocean and land soil, and H₂S from vegetation were considered as sources of sulfur compounds. We adopted 60 km × 60 km grid, oblique-terrain coordinate system, and wind fields were simulated with objective analysis. With the model, atmospheric concentrations and deposition fluxes of SO₂ and SO₄²⁻ in Feb. and Aug. of 1993 were calculated. Estimated deposition fluxes were in good agreement with the observed data.

Key words: long-range transport, sulfur compounds, wet deposition model, natural emission, east asia