

3次元化学輸送モデルを用いた硫酸濃度に対する アンモニアの影響について

新添多聞*・木田秀次*

*京都大学大学院理学研究科

要 旨

対流圏硫黄循環の3次元化学輸送モデルにアンモニア循環を組み込み、アンモニアが硫酸濃度場に与える影響を調べた。その結果、アンモニアの豊富なヨーロッパと東アジアで冬季に雲水の酸性度の低下に伴う硫酸濃度の増大が見られた。ヨーロッパでは広い範囲で40%程度の増大が見られ、東アジアでは最大3倍にも及んだ。

キーワード：対流圏硫黄循環, アンモニア循環, 化学輸送モデル, 大気化学

1. はじめに

近年、対流圏硫酸エアロゾル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る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考えられ、特に改良の余地が残されている。(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

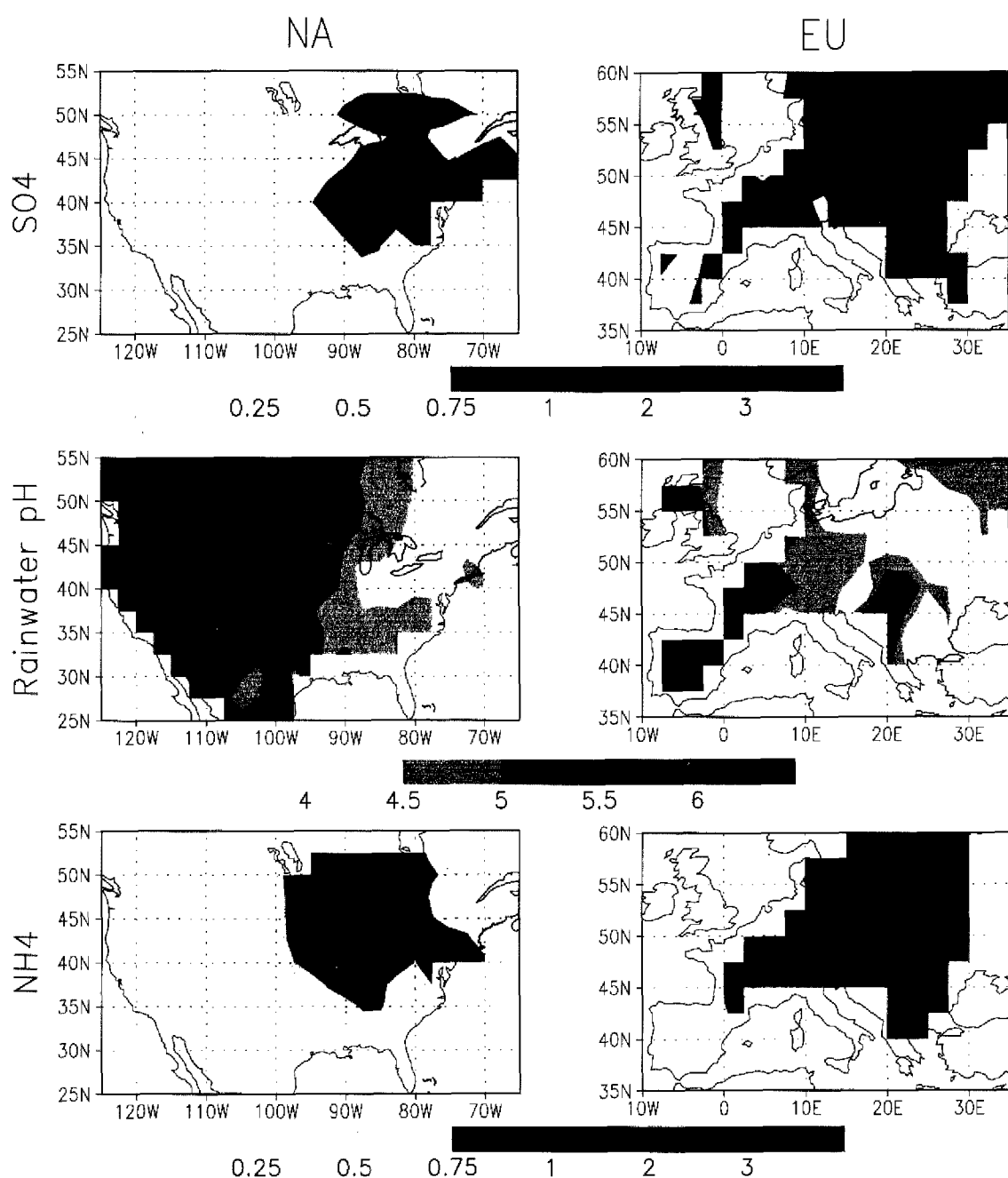


Fig. 1 Monthly averaged surface SO_4 concentration ($\mu gS/m^3$), rainwater pH, and surface NH_4 concentration ($\mu gN/m^3$) distribution at North America and Europe in January 1990, derived from CASTNet, NADP, and EMEP measurement.

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)。Rasch らは GCM を用いた収支解析を行い硫酸濃度の季節変化を支配する過程の特定を試みたが、液相酸化過程 (雲量、雲水量、酸化剤濃度)、鉛直輸送過程、湿性沈着過程の複雑な組合せにより支配されていると述べるにとどまっている (Rasch et al.,2000)。筆者らは新添・木田 (2001) において各過程の濃度変化に対する影響力を数値化し、北米と

ヨーロッパの違いを説明しようとしたが、人為起源 SO_2 の一次生成の季節変化以外に明確な答えは見出せなかった。

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。本研究では観測データとして北米の CASTNet(Clean Air Status and Trends Network), NADP/NTN(National Atmospheric Deposition Program/National 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。Fig.1 は北米、ヨーロッパにおいて 1990 年 1 月に観測された地表面付近の SO_4 , NH_4 濃度および雨水の酸性度の月平均値である。北米の西経 90 度より東、ヨーロッパの東経 20 度より西に注目すると、 SO_4 濃度は北米で $0.5 \sim 2 \mu g S/m^3$ なのに対し、ヨーロッパでは $1 \sim 2 g S/m^3$ と全体的にヨーロッパの方が高濃度であるにもかかわらず、雨水の pH($-\log[H^+]$) は北米で 4 ~ 4.5, ヨーロッパで 4.5 以上と酸性度はヨーロッパの方がむしろ低くなっている。一方、 NH_4 濃度は北米で $0.5 \sim 2 \mu g N/m^3$, ヨーロッパで $1 \sim 4 g N/m^3$ とヨーロッパの方が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 SO_4 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。

大気中のアンモニアが雨水や雲水の酸を中和することは古くから知られている事であるが、それが硫酸濃度場に対してどのような影響を与えるかはこれまでほとんど関心を持たれなかったようである。過去において輸送モデルによるアンモニアの研究としては、主に土壌を酸化させる原因物質という観点からヨーロッパにおいて領域モデルを用いたものが多い(e.g. Galperin and Sofiev, 1998)。全球モデルを用いたものは非常に少ないが、Dentener and Crutzen(1994) は Langner and Rodhe(1991) の硫酸濃度場を用いてアンモニウムの全球分布を計算し、硫酸とのモル比や雲と雨の酸性度を見積もつ

Source	Emission <i>TgN/yr</i>
Domestic animals	21.6
Fertilizers	9.0
Oceans	8.2
Biomass burning	5.9
Crops	3.6
Human	2.6
Soils	2.4
Other	0.4
Total	53.6

Table 1 Annual Emissions by sources from Bouwman et al(1997)

ている。これらはいずれも、硫酸が豊富なら、より多くのアンモニアが硫酸エアロゾル内に取り込まれ、結果として湿性沈着により除去されやすくなるという影響を与えるだけで、アンモニアが硫酸の生成量に影響を与えるモデルではない。Adams et al.(1999) は硫酸エアロゾルがその成分によって光学特性が異なるという観点から、硫黄、アンモニア循環の詳細な化学及び熱力学のモデルを GCM に組み込み、硫酸エアロゾル組成の全球分布をシミュレートしているが、アンモニアがどれだけ硫酸濃度場に影響を与えているかについての解析は行われていない。

本研究では硫黄循環の 3 次元 CTM にアンモニア循環を組み込み、主に冬季において硫酸濃度場に対するアンモニアの影響を調べることを目的とする。

2. モデルの概要

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。化学種はガスとして SO_2 , DMS , NH_3 、エアロゾルとして SO_4 , NH_4 である。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 ~ 100hPa までの 10 層で、最下層は約 300m の厚みを持つ。time step は移流、拡散過程が 15 分、その他は 1 時間である。輸送過程の差分スキームは時間的には中央差分、空間的には質量保存に有利なように、key box method (Kurihara and Holloway, 1967) を用い、各ボックスの境界面を time step の間に通過

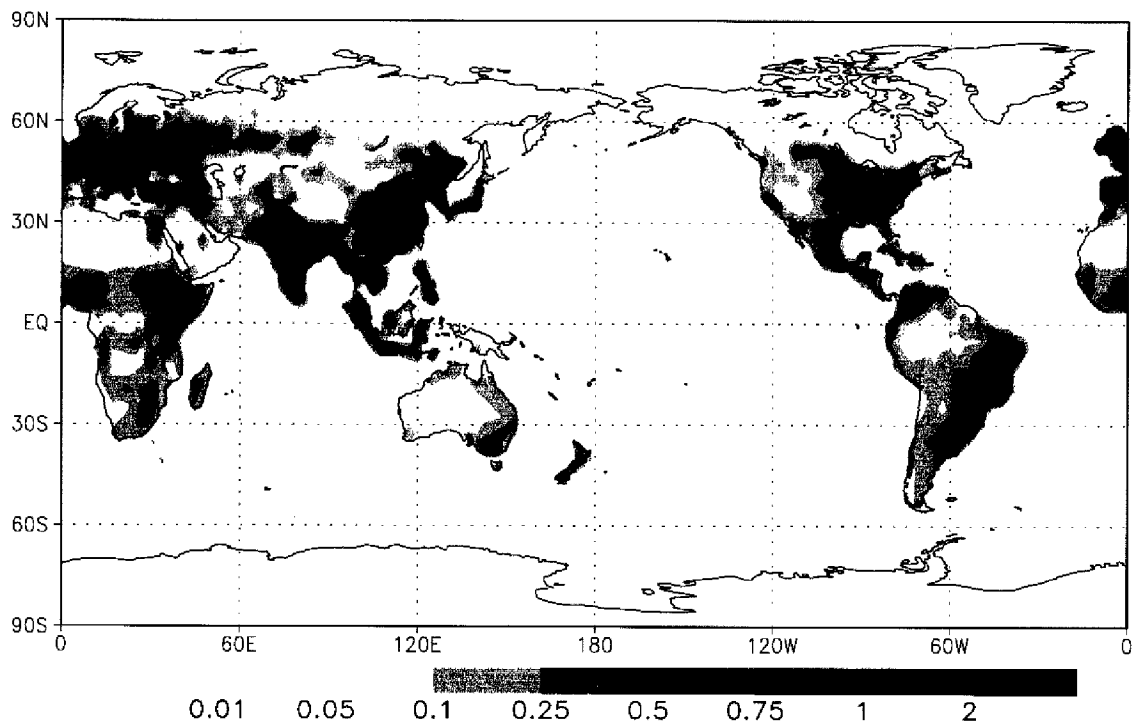


Fig. 2 Global NH_3 emission flux ($gNm^{-2}yr^{-1}$) from Bouwman et al. (1997).

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。

鉛直拡散は Vogelesang and Holtslag(1996) のバルク法を用いて大気安定度のパラメータから境界層高度を決定し境界層内では濃度を一様とした。境界層より上では Louis(1979) の渦拡散係数を用いた。水平拡散係数は $2.0 \times 10^6 m^2/s$ で一様とした。積雲対流による鉛直輸送量は Langner and Rodhe(1991) 同様 Feichter and Crutzen(1990) に従い DMS のみに適用する。乾性沈着速度は力学抵抗、副気相抵抗、接地抵抗の和の逆数とし、接地抵抗は Wesely(1989) に従った。地表面の植生と粗度長は Olson et al.(1985) の値を用いた。

2.1 雲の扱い

雲量は NASA の ISCCP D1 dataset から 7 つの cloud type(Cu, St/Sc, Ac/As, Ns, Cb) ごとの雲量と雲頂高度の日平均量を作成し、雲の鉛直規模を仮定して 3 次元量として与える。ただし ISCCP の Cb の雲量はかなり過大評価していると考えられるので一律 0.2 の係数を掛けた。雲の鉛直と雲水量は Lelieveld et al.(1989) の値を用いた。作成した雲量から雲水の liquid water path の月平均値を NASA の SSM/I dataset の値と比較したところ、全球分

布の特徴は再現できていたが、値の大きさはおおよそ 1.5 倍の過大評価となっている。

雲内部では、ガスは気液平衡を仮定し、エアロゾルはその 90% 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。

$$[H^+] = [OH^-] + [HSO_3^+] + [SO_4^{2+}] \times 2 + [NO_3^+] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \times 2 - [NH_4^+] \quad (1)$$

ここで $[S(IV)] = [HSO_3^+]$, $[S(VI)] = [SO_4^{2+}]$ を仮定した。また CO_2 濃度は 350ppmv で一様とした。 $[NO_3^+]$ は IPCC OxComp Workshop (IPCC, 2001) による Harvard GISS GCM II-prime の 2000 年を対象とした出力の月平均値から求める。rainout は地表面の降水強度を雲水量に比例して鉛直方向に分配した各層における降水強度と雲水内の濃度によって評価する。ただし $T < 253(K)$ では雲粒は全て氷であるとして液相酸化、rainout とともに起こらないとした。washout はガスについては雨水との気液平衡を仮定して rainout と同様に評価して。エアロゾルについては Scott(1978) を用いた。 $T < 273(K)$ では

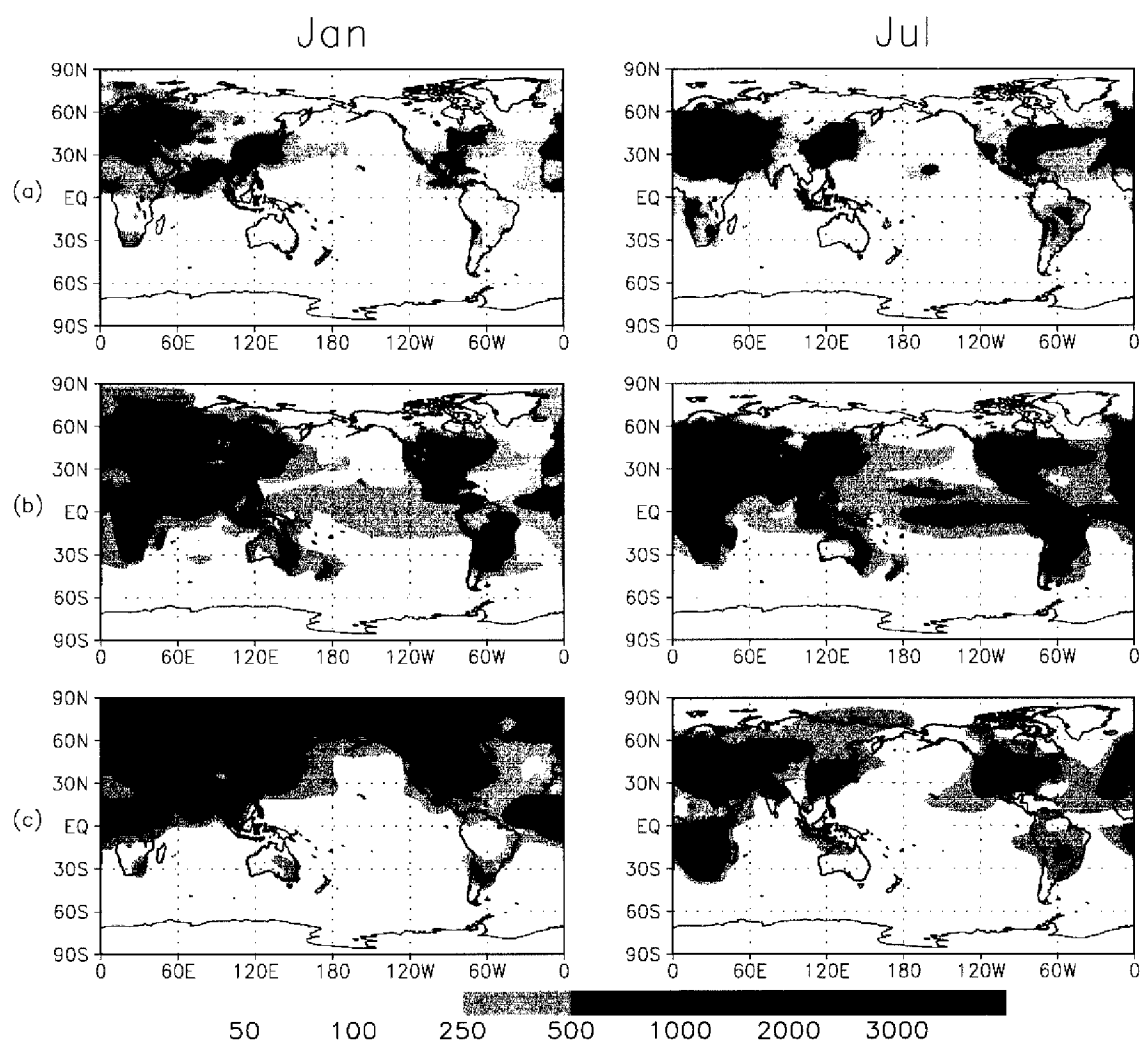


Fig. 3 Monthly averaged global distribution of SO_4 (a), $NH_x = NH_3 + NH_4$ (b), and NO_3 prescribed from GISS GCM(c) at near-surface for January and July. Unit is pptv.

降水は全て雪または氷であるとしてガスの washout は考慮しない。grid box の内、液相酸化、rainout は雲の内部だけ、washout は上方に雨雲 (Ns,Cb) の存在する部分だけで起こるものとし、1 時間分を計算した後、grid box 内の濃度を一様にする。

2.2 硫黄循環

人為起源 SO_x 放出フラックスとして 1990 年を対象とする EDGAR Ver.2 を用いた。ただし季節変化を持たないので、1985 年を対象とした GEIA Ver.1B と同じ振幅の季節変化を持つようにした。また SO_x フラックスの内 2.5% が SO_4 の一次生成であると仮定した。biomass burning による SO_2 , 海洋植物プランクトンによる DMS の放出フラックスは Spiro et al.(1992) を用いた。これらは月平

均値として与える。火山からの SO_2 放出フラックスは Andres and Kasgnoc(1998) の定常放出のみを年平均として用いた。 SO_2 は気相で OH と、液相で H_2O_2 , O_3 と反応して SO_4 を生成する。DMS は気相で OH, NO_3 と反応して SO_2 を生成する。各酸化剤の濃度は HNO_3 と同様 GCM の月平均値を用いた。液相酸化速度は雲水内の濃度から陽に計算するが、冬季汚染大気における H_2O_2 の枯渇現象 (oxidant limitation) を考慮するために、気相の SO_2 濃度が H_2O_2 より高い場合、time step 10 分の前方差分により SO_2 を酸化させた分だけ H_2O_2 濃度を減少させる。1 時間反応させた後、元の値に戻す。

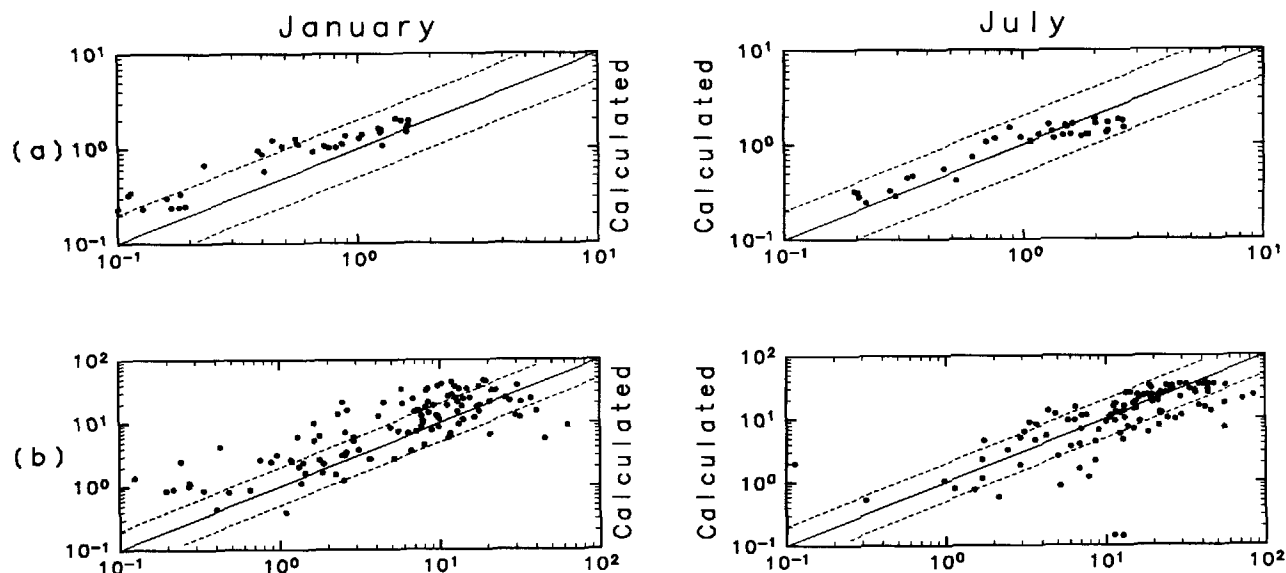


Fig. 4 Scatterplot of calculation versus CASTNet and NADP measurement at North America. (a) aerosol NH_4 concentration (b) NH_4 wet deposition flux. Unit is $\mu gN/m^3$ for monthly averaged concentration and $mgN/m^2/mon$ for monthly flux. Three lines represent 1:1 (solid), 1:2 and 2:1 (dashed), respectively.

2.3 アンモニア循環

NH_3 放出フラックスとして Bouwman et al. (1997) を年平均値として用いた。Table1 は各放出源の内訳である。家畜からの放出が最も多く約4割を占める。次に化学肥料と海からの放出が続く。家畜のし尿からのアンモニアの蒸発は気温が高い程活発であるはずであり (Bouwman et al., 1997)、また化学肥料の消費量や農地からの放出は農繁期に高いはずである (Adams et al., 1999)。したがって本来は春から夏にかけて高く、秋から冬にかけて低いという季節変化を持っているはずである。Fig.2 は年間放出量の全球分布である。これによると中国、インドが非常に高く、次にヨーロッパが高くなっている。北米、南米は全体的に見れば低い、北米は中部、特に五大湖西方で高くなっており、南米はアルゼンチンが高い。これらの地域は主に酪農が盛んであることを反映しているが、中国、インドで特に高いのは米作に用いられる、窒素を多く含む尿素肥料を大量に消費していることが原因である (Bouwman et al., 1997)。

アンモニアは大気中で OH ラジカルと反応し N_2O を生成する。 N_2O は成層圏での NO_x の主な前駆種であるから光化学には重要な反応であるが、アンモニア循環の sink としては小さい (Dentener and Crutzen, 1994) ので本研究では考慮しない。したがってモデル内でアンモニアは湿性、乾性沈着のみで除

去される。アンモニアはエアロゾルに取り込まれてアンモニウムとなるが、 $SO_2 \Rightarrow SO_4$ の場合とは違って可逆である。したがって $NH_x (= NH_3 + NH_4)$ の内、 NH_3 と NH_4 がいくらずつであるかはその場の状況により変化する。これを評価するにはエアロゾルの熱力学モデルを導入する必要があるが、計算時間短縮のため、Seinfeld and Pandis (1998) より以下のように診断的に評価する。

- if $[NH_x] \times 0.9 \geq [SO_4] \times 2 + [HNO_3]$
 $[NH_4] = [SO_4] \times 2 + [HNO_3]$
- if $[NH_x] \times 0.9 \leq [SO_4] \times 2 + [HNO_3]$
 $[NH_4] = [NH_x] \times 0.9$

ここで濃度はモル濃度である。

モデルの対象期間は 1990 年で、初期値 0 で 1989 年 10 月から 15 ヶ月計算し、最後の 12 ヶ月を解析に用いる。

3. 結果と考察

3.1 全球分布

Fig.3 は 1 月および 7 月における計算された SO_4 , NH_x 、および計算に使用した HNO_3 の地表面濃度分布である。まず SO_4 から特徴を見て行くと、濃度の最も高いのは中国を中心とする東アジアで、1 月、7 月ともに 2.5 ppbv を越える値を持っている。北太平洋への流出という点では 1 月の方

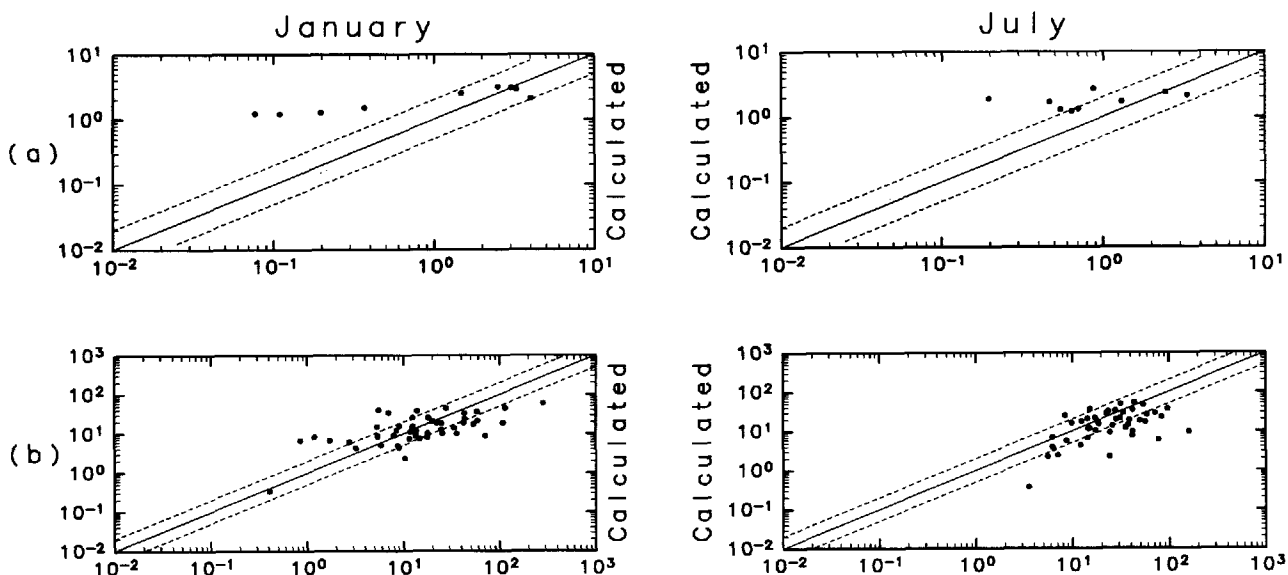


Fig. 5 Same as Fig.4 but for EMEP measurement at Europe.

が強く、250pptv を越える帯が東経 180 度より東へ続いている。ヨーロッパでも 1ppbv を越える領域が広範囲に広がっている。イギリスでは 7 月の濃度は 1 月の 3 倍を越える強い季節変化を見せているが、それ以外では 1.5 倍程度である。ヨーロッパからの流出という点では、7 月は南東への影響が強く、1ppbv を越える領域がアラビア半島まで広がっている。1 月は北東への影響が強く、東経 60 度を越えて延びている。また北半球高緯度では 25 pptv を下回っているが、1 月は 100pptv を越えている。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。北米では 1 月は 1ppbv に及ばないが、7 月は 2.5ppbv を越えるという強い季節変化を見せている。北大西洋は北米、ヨーロッパ双方の影響を受けており、特に 7 月は 500pptv を越える帯が大西洋を横断している。最も濃度が低いのは南極域であるが、1 月の南緯 10 度、7 月の北緯 10 度付近に低濃度の帯が見える。このあたりは活発な積雲活動による降水に除去されたものと考えられる。南半球中緯度も季節変化が強いが、北半球のような強い放出源が無い場合、DMS 放出量のローカルな季節変化によるものと考えられる。

NH_3 はほぼローカルな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、1 月には 20ppbv にも達する。次いでヨーロッパで高く、6ppbv を越える領域が広範囲に広がっている。さらにアメリカ中部からメキシコにか

けて 4ppbv、アルゼンチンで 2ppbv ほどとなっている。季節変化は SO_4 ほど大きくは無いが、全体的には冬の方が高濃度となっている。これは季節による降水強度の違いの影響であると考えてほぼ間違いない。北極域で 7 月に大きく減少しているが、これも SO_4 同様、ヨーロッパからの流入量の変化であると考えられる。

HNO_3 は計算に用いた GISS GCM による濃度分布をそのまま図にした。 HNO_3 は NO_x と OH の反応によって生成されるので、 NO_x 濃度の高い北米、ヨーロッパ、東アジアで高く、また OH 濃度の高いアフリカ中南部でも高濃度となっている。これら SO_4 、 NH_3 、 HNO_3 の分布から、ヨーロッパ、東アジアでは雲水の酸が大きく中和されることが期待されるが、北米東部では中和される程度が小さいと予想される。

3.2 観測データとの比較

計算結果と観測データの比較を行う。 SO_2 、 SO_4 については新添・木田 (2001) の結果とあまり傾向は変わらず、比較的良い一致を見たので今回は省略する。アンモニアガスはほとんど観測例が無い場合、1990 年 1 月と 7 月に北米とヨーロッパで測定されたアンモニウム濃度の月平均値と、湿性沈着の月間フラックスについて比較した。Fig.4 は北米でのデータとの比較である。 NH_3 と NH_4 の分離を非常に簡単な手法で行ったにも関わらずかなり良い一致を見せているが、1 月については NH_4 濃度、沈着フ

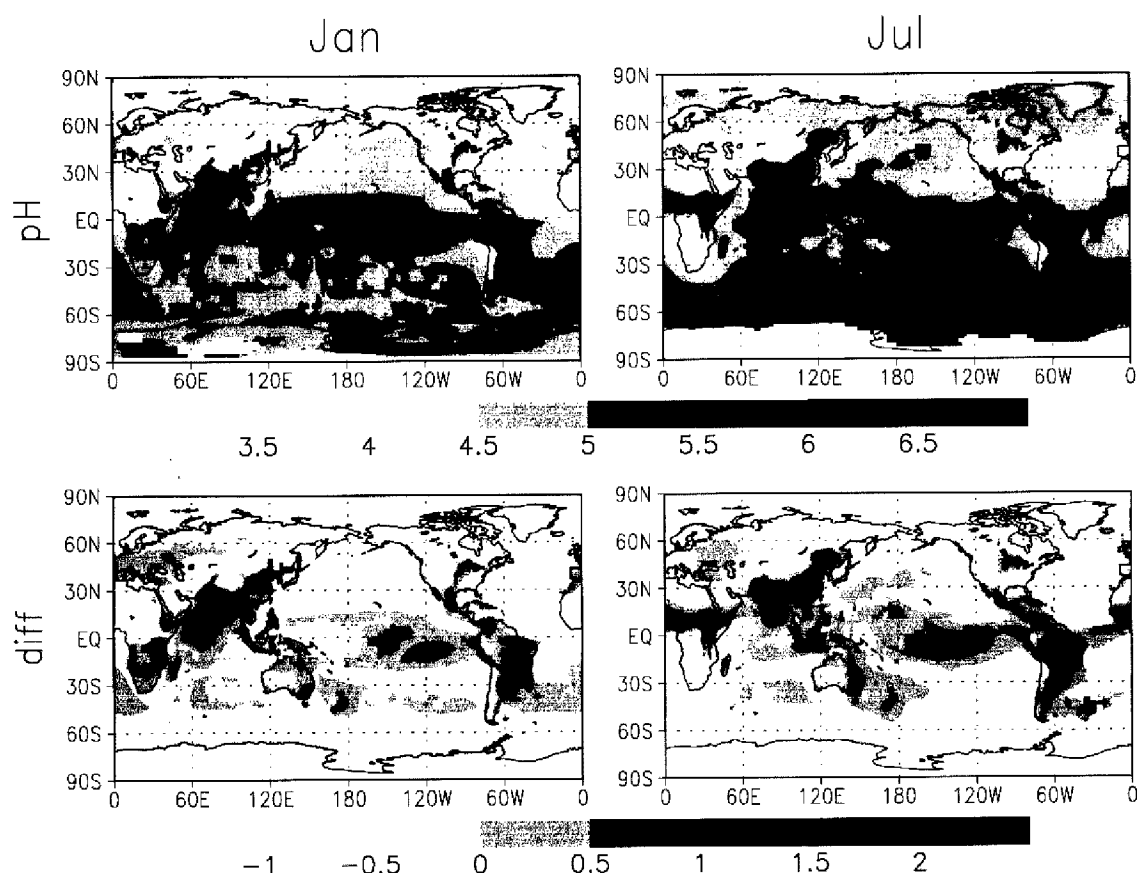


Fig. 6 Monthly averaged cloud water acidity (pH) and difference from implicit run (pH) around cloud base for January and July.

ラックスともにおよそ 1.5 倍程度の過大評価となっている。Fig.5 はヨーロッパでの測定値と同様に比較したものである。 NH_4 については測定データが少ないため判断が難しいところであるが、濃度の低いところで観測より高い値が出ている。一方沈着フラックスは比較的良好な結果となっている。

エアロゾル NH_4 濃度は SO_4 、もしくは HNO_3 濃度が実際より大きくなっていけば大きく評価してしまう。一方、 NH_3 ガスよりエアロゾル NH_4 の方が降水によって除去されやすいとはいえ、 NH_3 ガス自体が非常に水に溶けやすいため NH_4 沈着フラックスは NH_4 濃度ほど SO_4 、 HNO_3 の影響を受けないと思われる。ヨーロッパでは NH_4 沈着フラックスはあまり問題が無かったため、 SO_4 または HNO_3 濃度が過大評価している可能性がある。しかし SO_4 濃度を観測と比較したところ、過大評価しているという傾向は見られなかったため HNO_3 濃度にその可能性がある。 HNO_3 ガスの観測例がほとんど無いため結論は出せないが、特にヨーロ

ッパは HNO_3 濃度が最も高い地域であるため、その誤差の影響も大きいと思われる。

一方、北米では 7 月は NH_4 濃度、沈着フラックスともに問題は無かったが、1 月は濃度、沈着フラックスともに過大評価となっていた。こちらも SO_4 濃度と観測データの比較では過大評価の傾向はない。もし HNO_3 濃度を過大評価していたとしても、沈着フラックスに与える影響は小さいと考えられるから、 NH_3 の一次放出強度の精度に問題があった可能性が大きい。前述したようにアンモニアの放出フラックスは夏に高く、冬に低くなると考えられるため、この季節変化を考慮しなかったのが原因である可能性が大きいと考えられる。

3.3 アンモニアの硫酸濃度への影響

アンモニアを陽に計算した効果を見るために、アンモニアを含まないモデルとの比較を行った。ただしアンモニアを全く考慮しない場合、硫酸濃度の高い地域の酸性度を非現実的な程高く見積もってしま

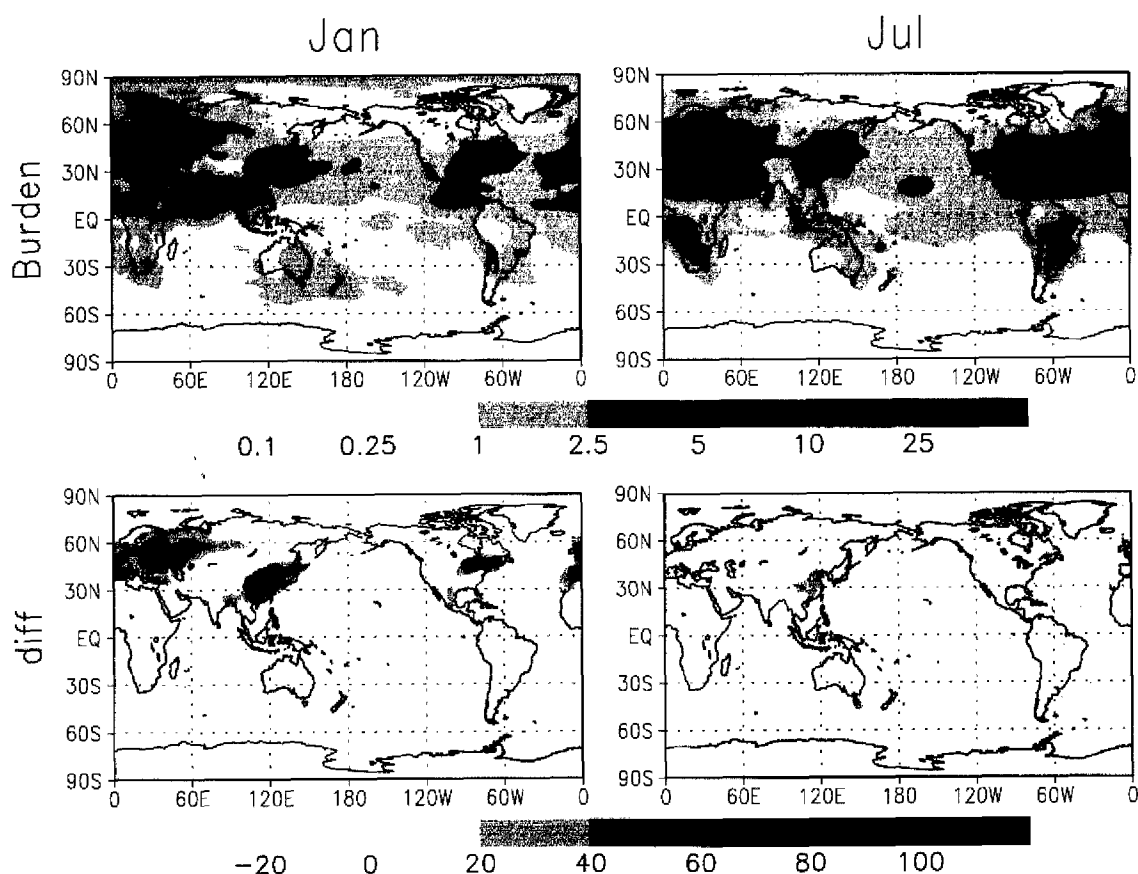


Fig. 7 Monthly averaged sulfate column burden (mgS/m^2) and difference from implicit run for January and July. $((V_{\text{cont}} - V_{\text{imp}})/V_{\text{imp}} \times 100, \%)$

うため、全球一律に $[\text{SO}_4] = [\text{NH}_4]$ を仮定し、式 (1) において $\text{NO}_3, \text{CO}_3, \text{HCO}_3$ も無視し、

$$[\text{H}^+] = [\text{HSO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}]$$

を解くことで酸性度を計算する。これは従来の硫黄循環モデルでよく用いられる手法である (e.g. Barth et al, 2000)。このモデルを control run に対して implicit run と呼ぶことにする。

Fig. 6 は control run の雲底付近 (地表から約 1km) の雲水の酸性度と implicit run との差である。pH の値は北半球の清浄域で 4 ~ 4.5、南半球の大部分で 5 ~ 6 となっていて、かなり現実味のある値である。値の最も高いのは 1 月、7 月ともインドとアルゼンチン付近で 6 を越えている。これらはアンモニアの強い放出源の近くで、しかも $\text{SO}_4, \text{HNO}_3$ の濃度が低い地域である。北米ではアンモニア放出源の中部は 5 を越える高い値を持つが、東部では 4 以下で、7 月は 3.5 を下回る場所も見られる。ヨーロッパは 1 月 4 ~ 5、7 月 3.5 ~ 4.5 となつて

いて、北米東部より 0.5 ほど高い。東アジアでは中国大陸上はアンモニアの恩恵を受けて 5 を越える値を持つ。implicit run との差を見ると pH の値が高いところはそのまま差も大きい。北米東部はおよそ 0.5 の減少。ヨーロッパでは 1 月は 0.5 の増加、7 月は 0.5 の減少。中国付近は 1 の増加である。予想に反してヨーロッパで 7 月に pH が減少しているのは、7 月に $\text{SO}_4, \text{HNO}_3$ 濃度とも増加していることに加えて主に降水による沈着過程でアンモニア濃度が減少していることが原因と考えられる。また 1 月の pH の増加が意外に小さいのは、 SO_2 ガスが大量に存在するため pH のわずかな増加によって SO_4 生成量が大きく増加してしまい、その結果 pH を下げる働きをするからであると思われる。

Fig. 7 は control run による硫酸総量と implicit run からの増加率である。硫酸は下層に集中するため、総量の全球分布は Fig. 3 で見た地表面濃度に似たパターンを持つ。最も高いのは東アジアで 1 月、7 月ともに $15\text{mgS}/\text{m}^2$ 以上の値を持つ。ヨーロッ

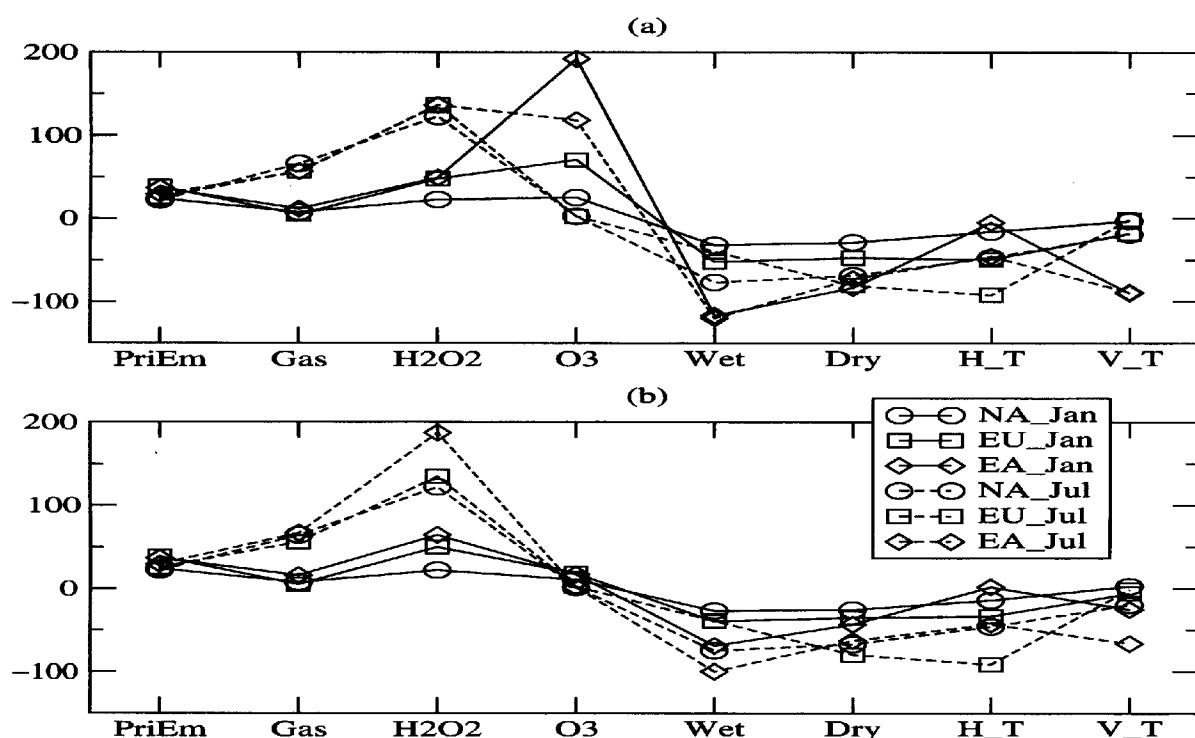


Fig. 8 Monthly regional sulfate budget of control run (a) and implicit run (b) for three heavy source region, North America (NA, 25 ~ 50N, 65 ~ 95W, represented circle), Europe (EU, 35 ~ 60N, -10 ~ 20E, square), and East Asia (EA, 20 ~ 45N, 100 ~ 120E, diamond) for January (solid line) and July (dashed). Flux of each process is in unit of GgS/mon. Positive value represents gain process and negative does loss. PriEm: Primary Emission, Gas: Gaseous Oxidation, H2O2: Aqueous Oxidation by H_2O_2 , O3: Aqueous Oxidation by O_3 , Wet: Wet Deposition, Dry: Dry Deposition, H_T: Horizontal Transport, V_T: Vertical Transport

パは $5mgS/m^2$ を越えるところが広範囲に及んでいる。中心では $15mgS/m^2$ 程度である。北米上空は季節変化が大きく、1月 は $3mgS/m^2$ ほどであるのに対して7月 は $15mgS/m^2$ より大きい値を持つ。1月 は東アジアから北太平洋への、7月 はヨーロッパから中央アジアへ、北米東部、ヨーロッパ双方から北大西洋への流出が見てとれる。 SO_2 の強い放出源の影響を受けない陸上、及び北半球海洋上では概ね $1mgS/m^2$ 、南半球海洋上では $0.5mgS/m^2$ 程度の値を持つ。

implicit run からの変化率を見ると、1月 は東アジアでは雲水の酸性度の大幅な低下を受けて総量が最大3倍ほどに増加し、また60%程度増加した領域が日本の北海道あたりにまで延びている。ヨーロッパでは大西洋岸から東経60度以東の広い範囲に渡って40%以上の増加となり、カスピ海付近では80%程度の増加となる。北米では五大湖から西経60度ほどまで約40%増加した領域が広がっている。この他には北緯30度あたりを境に北で減少、

南で増加となるが、大きな違いでは無い。一方、7月については目立った変化は見られなかった。地表濃度の変化も総量とほぼ同じである。

Fig.8 は SO_2 放出強度の大きい3つの領域、北米東部 (NA, 65 ~ 95W, 25 ~ 50N)、ヨーロッパ (EU, -10 ~ 20E, 35 ~ 60N)、東アジア (EA, 100 ~ 130E, 20 ~ 45N) の各領域の境界層 (地表 ~ 約1km) について、1月、7月の硫酸の月間収支を control run と implicit run で比較したものである。これによると北米については目立った変化は見られない。元々 O_3 による酸化過程はほとんど効いていなかった上にアンモニアを陽に計算することで雲水の酸性度はむしろ上がる傾向を見せていたことから当然の結果である。ヨーロッパでは7月はほとんど変化が無かったものの、1月は O_3 による生成フラックスが $18.3GgS/mon$ から $70.7GgS/mon$ に増加し、 H_2O_2 による酸化過程より大きく卓越している。これにより領域内の硫酸質量も約40%増加している。最も劇的な変化が見られたのは1月の東アジアで、 O_3 に

よる硫酸生成量が 17GgS/mon から 192GgS/mon に増加し、硫酸質量は 2 倍近くになっている。更に注目すべきは境界層から自由対流圏への鉛直輸送量が増加している点で、生成された硫酸が除去されずに領域外への流出量の増加に繋がっている。Fig.7 で、硫酸総量が 60% 増加した領域が日本にまで及んでいたのはこの効果によると考えられる。即ち、アンモニアを陽に計算するかどうかが東アジアからの硫酸流出量の評価が大きく変わる可能性がある。一方、7 月の東アジアは O_3 による生成量が大きく増加しているが、増加したのとほぼ同じ分だけ H_2O_2 による生成量が減少し、生成量全体としては微増に留まっている。これはつまり、雲内部の SO_2 全てを十分速い時間で酸化させてしまえるほどに H_2O_2 が豊富に存在するということを表している。したがって、生成量は雲量で決まっていると考えべきである。

4. 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循環を組み込み、アンモニア濃度場を陽に計算して雲水の酸性度を予報する CTM を開発した。更に、従来のモデルに多用されたスキームを用いたモデルとの比較から、アンモニアが硫酸濃度場に与える影響を調べた。

北米とヨーロッパでの NH_4 濃度と湿性沈着フラックスの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、若干過大評価しているように思われた。その原因として地表面からの NH_3 放出フラックスの季節変化を考慮していないことが考えられ今後検討が必要である。

アンモニア濃度場を陽に計算するモデルとしないモデルの比較では、夏は明確な違いは見られなかったものの、冬はアンモニアの豊富なヨーロッパと東アジアで雲水の酸精度の低下とそれに伴う硫酸濃度の増大が見られた。硫酸総量で見た場合、ヨーロッパでは 40% 程度の増大が広範囲に及び、東アジアでは最大 3 倍もの増大が見られた。特に東アジアでは増大した硫酸がローカルに沈着することなく領域外へ流出している様子が見られ、アンモニアを陽に計算するかどうかが流出量の評価が変わる可能性がある。

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

- 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
- Barrie,L.A.,Y.Yi,W.R.Leaitch,U.Lohmann, P.Kasibhatla,J.Roelofs,G.J.Wilson,F.McGovern, C.Benkovitz, M.A.Mélieures, K.Law, J.Prospiero, 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
- 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
- Dentener,F.J. and P.J.Crutzen, A three-dimensional model of the global ammonia cycle, *J.Atmos.Chem.*, 19, 331-369, 1994
- Feichter,J., and J.Crutzen, Parameterization of vertical tracer transport due to deep cumulus convection in a global transport model and its evaluation with ^{222}Rn measurements, *Tellus*, 42B, 100-117, 1990
- 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.*, D3, 102, 3737-3759, 1997
- Langner, J., and Rodhe, H., A Global Three-Dimensional Model of the Tropospheric Sulfur Cycle, *J. Atmos. Chem.*, 13, 225-263, 1991
- Lelieveld, J., Crutzen, P.J., and Rodhe, H., Zonal average cloud characteristics for global atmospheric chemistry modeling, Report CM-76, International Meteorological Institute, University of Stockholm, 1989
- 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
- Louis, J.-F., A parametric model of vertical eddy fluxes in the atmosphere, *Boundary-Layer meteorol.*, 17, 187-202, 1979
- Olson, J.S., J.A. Watts and L.J. Allison, Major world ecosystem complexes ranked by carbon in live vegetation: a database, NDP-017, Carbon-dioxide Information Center, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee
- Rasch, P.J., M.C. Barth, J.T. Kiehl, S.E. Schwartz and C.M. Benkovitz, A description of the global sulfur cycle and its controlling processes in the National Center for Atmospheric Research Community Climate Model, Version 3, *J. Geophys. Res.*, 105, 1367-1385, 2000
- 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
- Scott, B.C., Parameterization of sulfate removal by precipitation, *J. Appl. Meteor.*, 17, 1375-1389, 1978
- Seinfeld, J.H. and S.N. Pandis, *Atmospheric chemistry and physics*, John Wiley, New York, 1998
- 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
- Volgelezang, D.H.P. and A.A.M. Holtlag, Evaluation and Model Impacts of alternative boundary-layer height formulations, *Boundary-Layer meteorol.*, 81, 245-269, 1996
- Wasely, M.L., Parameterization of surface resistances to gaseous dry deposition in regional-scale numerical models, *Atmos. Env.*, 23, 1293-1304, 1989
- 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(2), 京都大学防災研究所年報, 第44号, B-1, 105-112, 2001

Effect of ammonia on sulfate concentration simulated by a three-dimensional chemistry transport model

Tamon NIISOE* and Hideji KIDA*

*Graduate School of Science, Kyoto University

Synopsis

A three-dimensional chemistry transport model of tropospheric sulfur and ammonia cycle is used to evaluate effect of ammonia on global sulfate distribution. Abundant ammonia is found to increase sulfate concentration with decreasing cloud water acidity in Europe and East Asia in winter. The degree of increasement is about 40% in large region in Europe, and is up to factor of 3 in East Asia.

Keywords : Tropospheric sulfur cycle, Ammonia cycle, Chemistry transport model, Atmospheric chemistry