

C-1 東アジアにおける環境酸性化物質の物質収支解明のための大気・土壌 総合化モデル
と国際共同観測に関する研究

(1) 東アジアスケールの環境酸性化物質の総合化モデルの開発に関する研究

① 環境酸性化物質の輸送・変質モデルと大気・土壌総合化に関する研究

研究代表者 国立環境研究所 村野 健太郎

国立環境研究所

地球環境研究グループ

酸性雨研究チーム

村野 健太郎

大気圏環境部

大気物理研究室

菅田 誠治

(委託先)

九州大学応用力学研究所

鶴野 伊津志

京都大学防災研究所

植田 洋匡

平成8-10年度合計予算額 53,718 千円

(平成10年度予算額 15,079 千円)

【要旨】

精密な化学反応スキームを用いた物質輸送・変質モデルとトラジェクトリー解析を、数千kmスケールの東アジア地域に適用し、その結果を大気中のエアロソル観測データと定量的な比較を行い、物質輸送・変質モデルの精度や問題点を検討した。モデルは、アイオワ大学で開発されたSTEM (Sulfur Transport Eulerian Model)を用いた。これは従来のわが国の長距離輸送モデル研究には見られない精密な化学反応を含むモデルである。モデルには、 HNO_3 の粒子化 (NH_4NO_3) の反応を含めたものである。冬季と梅雨季のモデル計算から、東アジアスケールの越境大気汚染の特徴として、以下の点が明らかにされた。1) 冬季には間欠的に非常に高濃度の SO_4^{2-} を観測する。1週間に1~2回の高濃度発現時の輸送過程は非常に類似しており、大陸の高気圧支配下で形成された高濃度汚染物質が、日本南岸域を低気圧が通過した後の北西気流に乗り輸送され、エアロソル濃度の上昇を引き起こすためであることが示された。2) 梅雨前線の北部には十分に化学反応の進行した SO_4^{2-} の高濃度汚染気塊が存在し、前線付近には非常に大きな濃度勾配があり、梅雨前線の南北の移動に伴って九州~西日本域が中国大陸や朝鮮半島起源の大気汚染物質の被われると濃度が上昇すること、逆に、太平洋からの海洋性気団に被われると濃度が減少することが示された。3) 大規模発生源から離れた地域(50km程度)では、ガス-エアロソル平衡はほぼ達成されており、平衡達成度は、アンモニア、塩酸、硝酸の順で、また微小粒子の方が良く、このことは、いわゆる「クロリンロス」はガス-エアロソル平衡として説明できた。相対湿度90%で、粒子中水分量は乾燥重量とほぼ同量になり、さらに高湿度下で指数関数的に増大する。逆に、相対湿度60%では水分率は10%以下になることが示された。

【キーワード】 長距離輸送モデル, サルフェート, ナイトレート, 乾性沈着

1 序

東アジアにおける化石燃料の消費量と大気汚染物質の排出量は年々増加の傾向にある。大気汚染物質は国境を越えて移流する懸念があることから東アジア全体での大気環境の保全を推進する必要性がある。

わが国は東アジア最大の排出量を持つ中国の東側に位置し、今後アジア大陸からの排出量の増大とともに環境酸性化物質の越境汚染による影響がますます強まると考えられる。環境庁が行った第1次(1983~1987年度)、2次(1988~1992年度)酸性雨対策調査では、硫酸イオン等の降下物が冬季の日本海側で多いことが確認されている。この傾向は1989年度から開始された日本本土を取り巻く6ヶ所の離島測定局の結果からも示され、環境酸性化物質の越境汚染の寄与が考えられている。

本研究では、精密な化学反応スキームを用いた物質輸送・変質モデルを、数千kmスケールの東アジア地域に適用し、大気・土壌総合化モデルの構築を目指すものである。そのため、精密な化学反応スキームを用いた物質輸送・変質モデルを数千kmスケールの東アジア地域に適用し、冬季に生じる間欠的な輸送と梅雨期の輸送プロセスの特徴について解析を行った。また同時に、天気図パターンと輸送プロセスの特徴についてもモデル解析を行った。

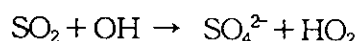
2 物質輸送・変質モデルとシミュレーション条件

物質輸送・変質モデルは、米国アイオワ大学で開発されたSTEMを用いた。このモデルは、気相・固相・液相反応過程や乾性・湿性沈着過程を含むリージョナルないしはメソスケールの物質輸送・変質過程をシミュレートすることが可能な3次元のオイラー型モデルである。

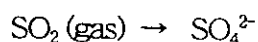
数値モデルは、移流、拡散、反応等の様々なモジュールで構成されており、適用する目的・現象に応じて各モジュールの精度を勘案する必要がある。特に、長距離輸送モデルの場合には、境界層中の乱流拡散モジュールの重要度は相対的に小さく、移流計算のための気象データ、化学反応系、除去過程が重要となる。

STEMモデルは、以上の他に液相・固相成分についての物質輸送・変換過程の方程式を連立している。ここでは、気相反応のみを考慮し、固相・液相反応や湿性沈着を含めずにモデル結果が、どの程度まで観測を再現するかを見極めることに主眼をおいた。

気相反応スキームとしてはLurmann *et al.*(1986)を用いている。この反応スキームは53個の化学成分と112本の化学反応式を含み、ガス状成分は、NO、NO₂、O₃、SO₂、HNO₃、炭化水素類やラジカル類などを含んでいる。粒子状のサルフェートSO₄²⁻の生成は、気相間の均相反応、

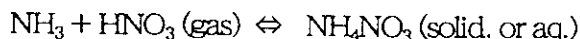


の他に、エアロゾル表面での不均一反応



を含めている。

Lurmann *et al.*には生物起源の炭化水素反応と、HNO₃の粒子化の反応を含まない。そのため、STEMでは、これらを含む反応スキームの拡張を行い、ガス成分に生物起源の炭化水素反応とNH₃が追加されている。NH₃とHNO₃の反応は、Stelson and Seinfeld(1987)とChang *et al.*(1986)による気液固平衡関係、即ち、



の反応式を導入し、粒子状成分として、NH₄NO₃が記述されている(この反応速度定数には詳細な温度、湿度の依存性が組み込まれている)。また、蒸気圧の低い粒子状のサルフェートSO₄については、その存在を(NH₄)₂SO₄と仮定し、大気中から相当量のNH₃を中和反応のために取り除いた。STEMによる計算は初期濃度ゼロ(ただし、O₃は35ppb)として開始した。

沈着過程で重要な乾性沈着速度は、海・平野・山岳別に、Wesely(1988)の乾性沈着モデルによって、主要な物質のメッシュ点毎の乾性沈着速度を与えた。

中国・朝鮮半島・日本列島を含む東経 110 度から 150 度、北緯 20 度から 50 度を計算領域とし、経緯度 1 度メッシュ（グリッド数：東西方向 41、南北方向 31）に分割した。モデルは鉛直方向に 10 レベルをとり、各グリッド点の高度は、200, 400, 700, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000, 7000, 10000m である。図 1 には、計算領域を示す。

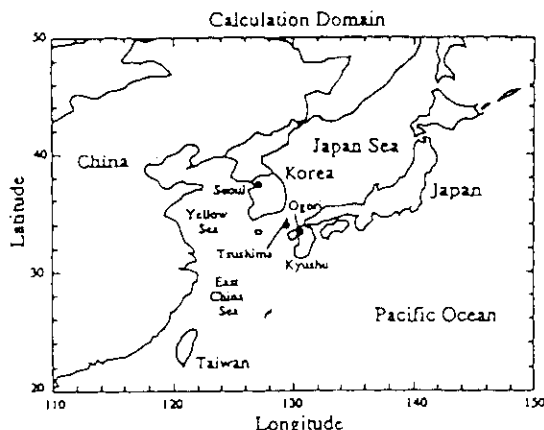


図 1 モデルの計算領域

東アジア地域における SO_2 と NO_x 排出量は Akimoto and Narita (1994) に

よる経緯度 1 度メッシュデータを用いた。また、S 分の 3% は直接サルフェートとして排出されるものと仮定した。非メタン炭化水素 (NMHC) 排出量は、Piccot *et al.* (1992) による国別成分別排出量を経緯度 1/3 度メッシュの人口データによって分解し、再度、経緯度 1 度メッシュデータに統合した。

気象データは、気象庁の全球客観解析データ GANAL (12 時間毎、1.875 度格子) の風速、温度、露点温度、等圧面高度を空間・時間補間して、計算領域内のメッシュ点データとした。同時に、モデルの計算結果をラグランジェ的に解析するためにトラジェクトリー解析を行った。なお、これらの数値モデル適用の詳細は鶴野ら (1997, 1998) を参考にされたい。

3 エアロゾル観測データ

数値モデルとの比較は、Wakamatsu *et al.* (1996)、森ら (1997) によるエアロゾル濃度の測定結果を用いた。エアロゾル測定は国設筑後小郡環境大気観測所 (以下小郡, E130° 34', N33° 24', 海拔 20m) と国設対馬酸性雨離島局 (以下対馬, E129° 17', N34° 14', 海拔 380m) 及び、韓国ソウル特別市の国立環境研究院屋上 (以下ソウル, E127° 56', N37° 36', 海拔 40m) で同時に行った。図 1 には、観測点の位置も同時に示してある。

4 冬季の間欠的な長距離越境輸送の特徴

Wakamatsu *et al.* のエアロゾル観測の中で 1992 年 2 月には最も高いレベルのエアロゾルが観測され、この高濃度現象は対馬と小郡ではほぼ一致していた。

図 2 には、1992 年 2 月の観測期間中の毎日 9 時に対馬上空 1500m に到達した等温位面に沿ったバックトラジェクトリーを 48 時間分示した (図中の数字はバックトラジェクトリーの計算開始日を示す)。1992 年 2 月はおおむね冬型の気圧配置条件で推移し、トラジェクトリー解析の結果は、西～北西方向の大陸起源の気塊の寄与を示している。

図 3 に 1992 年 2 月の対馬と小郡での nss-SO_4^{2-} 、 NO_3^- 及び NH_4^+ 粒子濃度と対馬巖原の降水量の時系列変化を示した。13 日を中心に小郡・対馬の両地点で nss-SO_4^{2-} 、 NO_3^- 粒子の高濃度が観測された。また、23 日～24 日にも nss-SO_4^{2-} 粒子の高濃度が観測された。両地点における nss-SO_4^{2-} 、 NO_3^- の挙動は比較的良好に一致しており、両地点を含む広範囲な汚染現象であると考えられる。以下に、1992 年 2 月に観測されたこれらの高濃度サルフェートの長距離輸送について、モデルシミュレーションを用いた輸送現象の特徴を示す。

図 4(a), (b) には式 (2) の不均一反応速度を 1% / h とした場合の、それぞれ、2 月 12 日～14 日、及び、2 月 22 日～24 日の 9 時におけるサルフェートの等濃度面 ($6.5\mu\text{g}/\text{m}^3$ と $13\mu\text{g}/\text{m}^3$) のコン

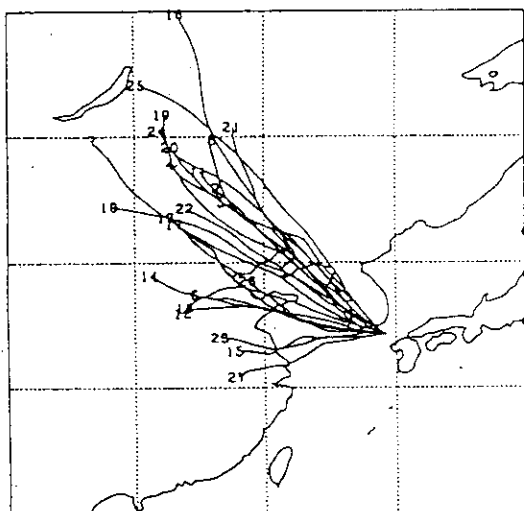


図2 対馬に到着する後方流席線
(1992年2月)

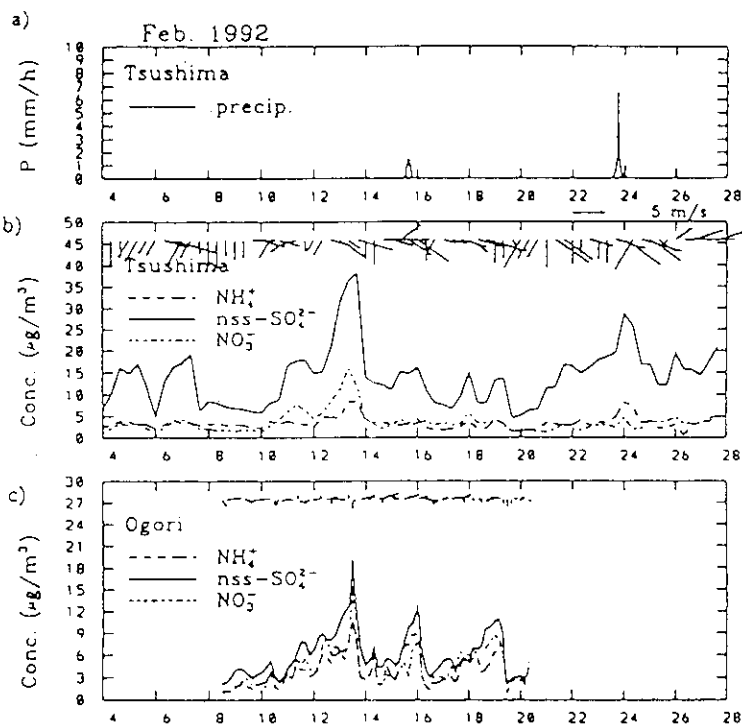


図3 1992年2月に観測された、(a) 対馬の降水量、(b) 対馬でのエアロゾル濃度、(c) 筑後小郡でのエアロゾル濃度の時間変化

コンピューターグラフィックスによる鳥瞰図を1日間隔に高度500mでの流線とともに示す

図5には、図4に対応する地上天気図を示す。

図示されたように、12~13日にかけて、前線を伴う低気圧が日本の南岸を東進するが、その背後には、上海付近の高気圧が位置している。そのため、低気圧が日本南岸を通過するにつれて、前線に向かって西よりの北西風が吹き下ろしている。

22~24日も同様に日本の南岸を低気圧が通過したあと、中国東部に高気圧が進んでいる。図2のトラジェクトリー解析では23日は中国東部の影響を受けたと考えられる。24日には前線に向かって13日と較べて強い北西風の流れ込みがみられ、トラジェクトリーは中国東部~朝鮮半島の範囲を起源としている。これらの輸送パターンは図4の流線にもよく示されている。

2月13日、23日の両日とも、図3に示したように対馬で高濃度を観測し(小郡では観測が20日で終了したため13日に高濃度を観測)、図4に3次的に示した示したサルフェート高濃度域の前後3日間の時間変化(輸送パターン)は極めて類似している。即ち、まず中国大陸の東部から北東部(渤海湾から遼東半島)かけて高濃度面が表れる。これは、上海北部に中心を持つ高気圧の後面を時計回りに高濃度の汚染気塊が輸送されることによる(図4(a)のa)と(b)のa)の渤海湾付近の黄色い角のような汚染気塊の存在)。また、両日に共通して台湾東部から九州南部にかけて低気圧が位置し、東進している。そのため低気圧の東進に伴い、大陸からの汚染気塊が図4(a)のb)、(b)のb)に示されたように黄海~朝鮮半島~九州北部へと帯状に輸送される。その後、図4(a)のc)、(b)のc)のように、この汚染気塊は南東に輸送され、台湾~沖縄~西日本域に到達する。一方、 $6.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の等濃度面は日本域を広く覆っていることがわかる。

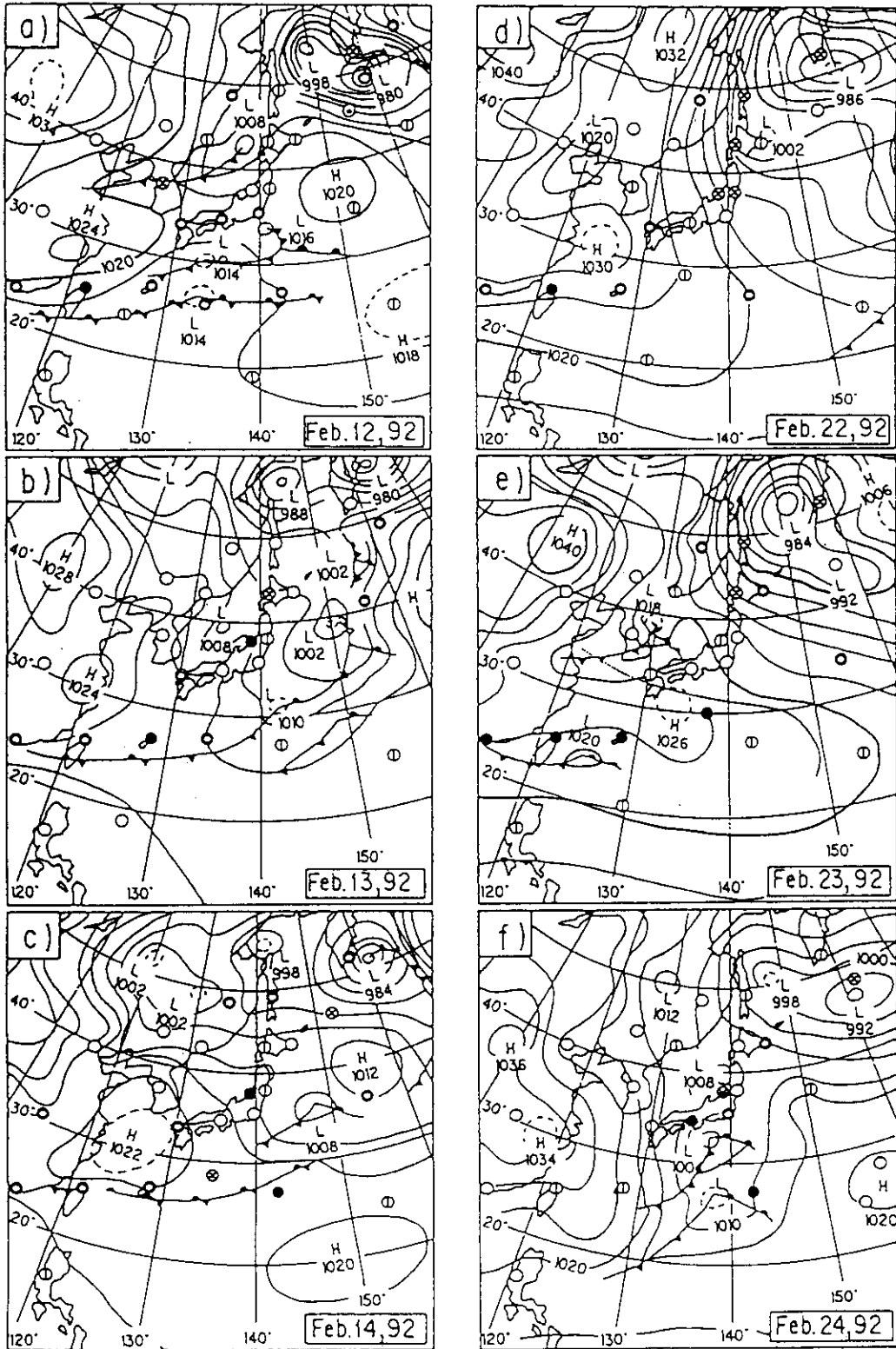


図5 図4に対応する天気図の変化

図6には 対馬, 小郡, ソウルでの SO_4^{2-} 濃度の観測とモデルの比較を示した(数値計算は不均一反応速度を 0.5, 1.0, 1.5, 2.0%/h の4通りについて感度解析を行った)。図中の矢印はモデル計算に用いた対馬に対応するグリッドの $z=1000\text{m}$ の風向・風速を示す。モデルによる SO_4^{2-} の計算結果は, 不均一反応速度 0.5 ~2.0 %/h のレンジで観測された濃度変動のパターンを再現し, 13 日の鋭いピークを除いて, 濃度レベルは観測値よく一致している。特に, 22 日~28 日の対馬での変化は驚くほどの一致を示している。しかしながら, 13 日の対馬での鋭いピークは, 排出源から十分に拡散していないプルーム状の汚染気塊によると考えられ, モデル計算は1度格子(水平分解能約 100 km)のため再現できていない。

ソウルのモデル結果にはサルフェートに明瞭な日変化が見られる。これは, ソウルが SO_2 の発生源地域に位置し, そこでの混合層の発達や化学反応による $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ の変換率の時間変化によるものである。一方, 小郡と対馬の計算値には明瞭な日変化が見られない。これは, 近傍に大規模な発生源域が存在しないことによっており, SO_4^{2-} の時間変化の気象的な要因がソウルと, 対馬・小郡では大きく異なっていることを示している。

観測された SO_4^{2-} の濃度が不均一反応速度 0.5~2.0%/h の補助線の間に入っていることは興味深い(0.5 %/h が下限, 2.0%/h が上限に近い)。高濃度時は, 2.0%/h が観測値に近く, 低濃度時には 0.5%/h が観測値に近くなっている。モデル結果は時間により 0.5 %/h か 2.0 %/h で観測値と非常によく一致するという事実は不均一反応が SO_4^{2-} の生成に重要であることを示している。また, その速度は時間的に変化することも示しており, ダストや雲粒での不均一反応を加味したモデルの必要性を意味している。

以上のことから, 1992 年 2 月に観測された SO_4^{2-} の高濃度現象は大陸の高気圧支配下で形成された高濃度汚染物質が, 日本南岸域を低気圧が通過した後の北西気流に乗り日本域に輸送されたためと考えられる。

図7には, 冬季に出現する典型的な気圧配置変化(森田,1998)を示すが, a)に示すような“典型的西高東低”の気圧配置下では大規模な越境大気汚染は生じず, むしろ, c),d)に示すような“日本海低気圧型”や“南岸低気圧型”のような低気圧の東進後に生じることが示されている。また, “典型的西

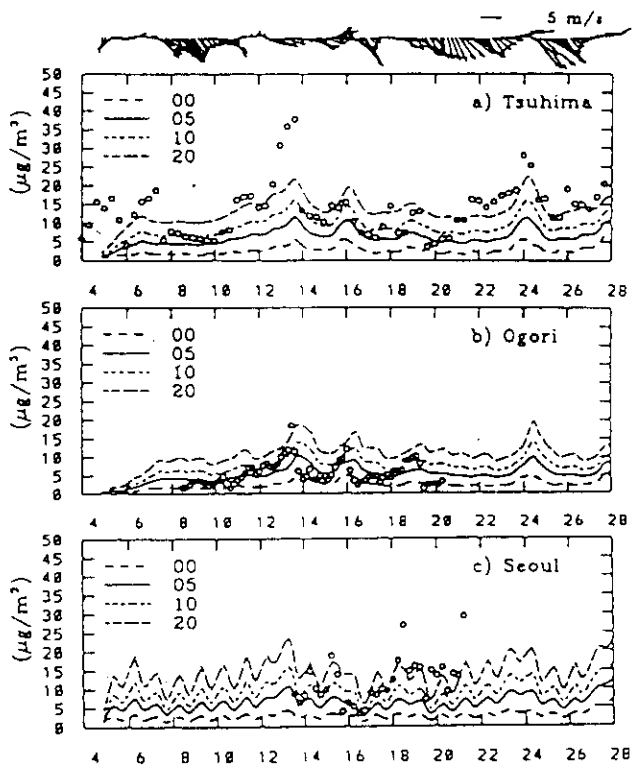


図6 図3に対応する観測とモデルの比較。図中の点線は $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ の変換率(×0.1 %/h)を示す。

高東低”後にみられることのある“南岸低気圧型”時にも、大規模な越境汚染が起こることが判明している。

5 梅雨期の越境汚染の特徴

梅雨は梅雨前線により特徴づけられる。この前線は北太平洋寒帯前線の一部で、北太平洋高気圧の周辺を回ってくる高温多湿な熱帯気団と冷涼なオホーツク海気団の境目に位置し、梅雨期の越境大気汚染の解析は少ない。森ら(1997)と Wakamatsu *et al*(1996) は、長崎県対馬、福岡県筑後小郡(以下、小郡)、韓国ソウルでの梅雨期のサルフェート等の高濃度の解析を行った。特に、森ら(1997)は、トラジェクトリ解析と梅雨前線の位置の南北移動から、九州北部での高濃度の出現は梅雨前線が九州南部以南に位置する場合であり、この前線が北上し九州北部が太平洋からの海洋性の気塊に覆われると濃度が低下することを指摘している。これは、九州北部が梅雨前線の北側に位置すると、中国や朝鮮半島起源の発生源の影響を受けた気団の影響下に入るためと考えられる。

以下では、梅雨期にみられる長距離越境汚染の特徴と大気汚染物質濃度の変化を、鶴野ら(1997)の3次元長距離輸送モデルを用いたシミュレーション結果と森ら(1997)の観測と対比し、その汚染物質の濃度変化の特徴を簡潔に示す。

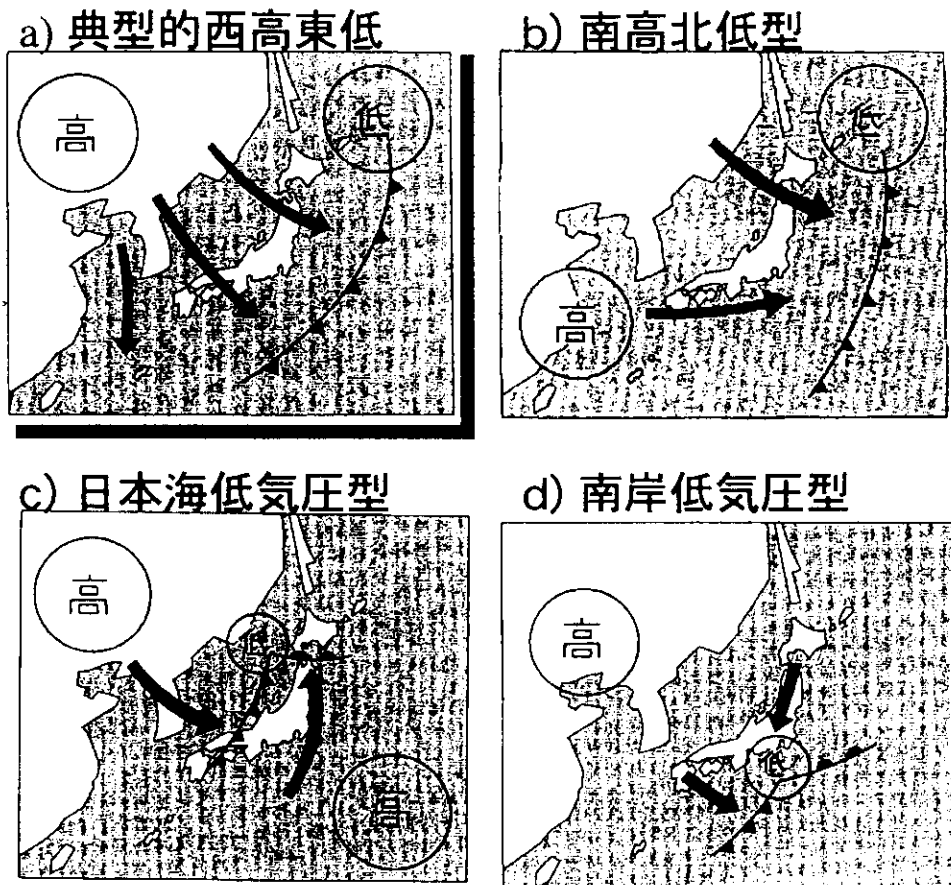


図7 冬季の典型的な天気図型

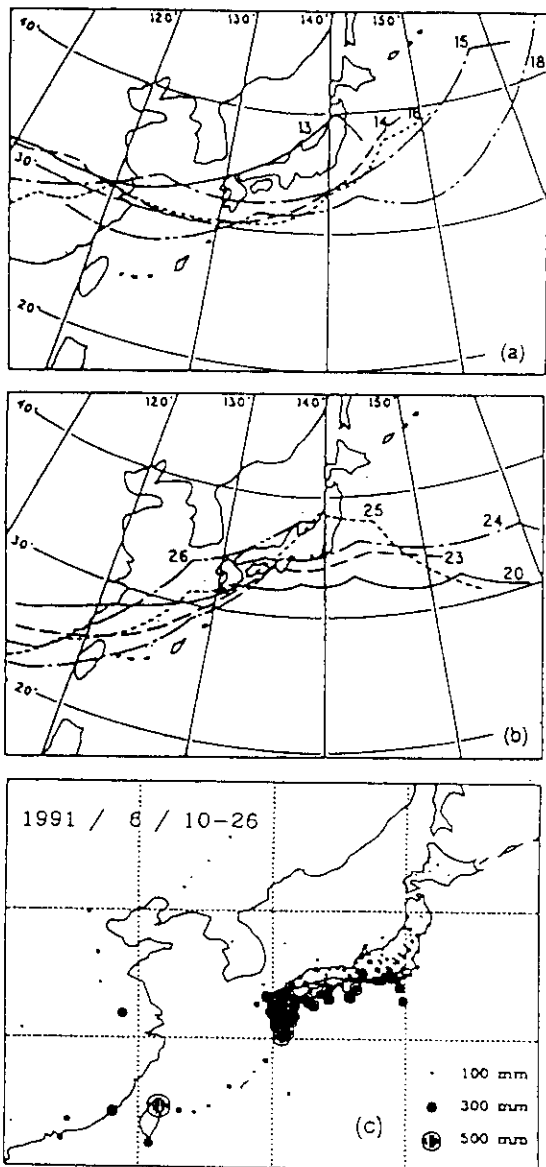


図8 1991年6月の梅雨前線の位置と総降水量の地域分布

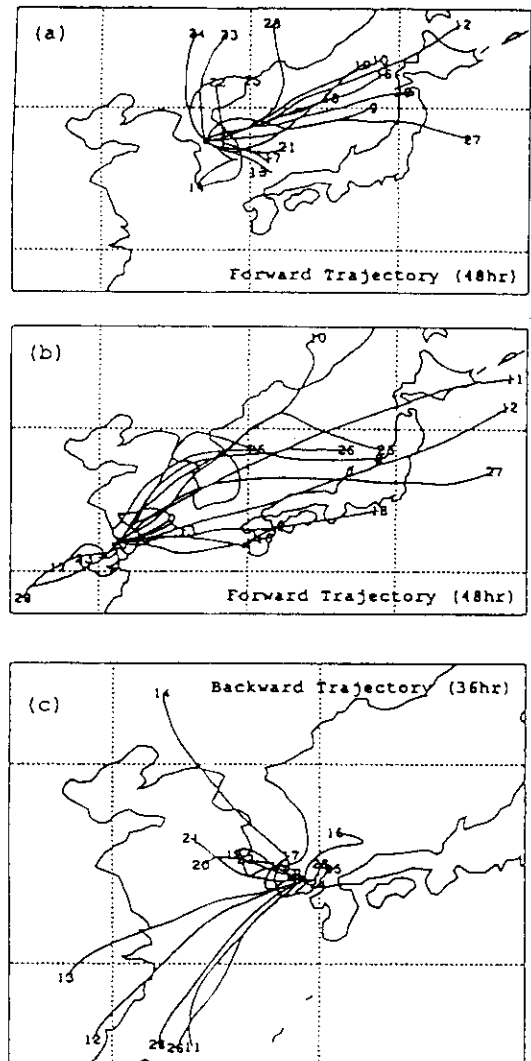


図9 (a) ソウルからの前進流跡線、
(b) 揚子江河口付近からの前進流跡線、
(c) 対馬に到着する後方流跡線

図8には、6月13日～25日にかけての梅雨前線位置と10～26日までの総降水量の地域分布を示す(図中の×は降水が観測されなかった点を示す)。地上天気図によると12日に日本海で活発化した梅雨前線は13日に本州上を南下し西日本では南西方面からの暖湿流の流れ込みにより大雨となった。その後、梅雨前線は台湾・上海付近から日本の南岸海上に停滞し、26日の沖縄地方の梅雨明けに伴い梅雨前線は九州北部海上にまで北上した。この間15日と19～20日には梅雨前線の活動が活発化した。対馬では13日に43mmの降水があった他に、12、15、19、20、25日に1.5～4.5mm(合計14.0mm)の降水が観測された。

図8(c)に示したように、観測期間中の降水域は梅雨前線付近に集中し、台湾～九州南部～四国～太平洋岸で降水が多い。一方、梅雨前線の北部に位置する朝鮮半島、日本海側、北海道では降水量が少ない。

図9には、(a)ソウル、(b)上海北部からの前進トラジェクトリー（48時間分）と(c)対馬からのバックトラジェクトリー（36時間分）を示す。トラジェクトリーの計算は、ヨーロッパ中期予報センター(ECMWF)の全球客観解析データ（12時間毎、2.5度格子）を用い、各地点の上空1500m地点を出発する等温位面に沿ったトラジェクトリーを求めた。

梅雨前線の南側は太平洋高気圧の外縁を回り込む海洋性の南西気流が卓越し(図1.1参照)、前線の北側は大陸性気団が存在し、前線付近に収束域を形成する。そのため、図9(a)、(b)に示したように、梅雨前線の北部では中国～朝鮮半島～日本のスケールの長距離越境汚染が生ずる。しかし上海北部の17日、20日～23日には梅雨前線が南下するため南南西方向への輸送が見られ、輸送の方向は梅雨前線位置の変化が重要である。一方、前線付近に位置する対馬では13日以前と26日以降はトラジェクトリーは南西方向からの移流を示すが、それ以外の日についてはトラジェクトリーの移動距離は短く、大気が停滞気味であることが判る。

図10には、対馬、小郡、ソウルで観測された硫酸塩 SO_4^{2-} 濃度(○印)と対馬での時間降水量の時系列変化を示す。なお、図中の矢印は後述のモデル計算で用いた観測地点の上空 $z=1000m$ の風向・風速、実線・破線はモデルの結果を示す。

図に示したように、対馬では高濃度が14日、18日～23日にかけて観測され、小郡も濃度レベルは低いが同様な日変化を示している。対馬と小郡で高濃度の SO_4^{2-} を観測した日は梅雨前線が九州南岸に停滞しかつ降雨のなかった時期と一致している。その間は図9(c)に示したようにトラジェクトリーの移動距離も小さく、大気は停滞状態であった。梅雨前線の北部には揚子江北部から山東半島西部・北部と朝鮮半島南部の SO_2 の大発生源地域がある。これらの大発生源から排出された大気汚染物質が梅雨前線の北部を変質しながら輸送され、梅雨前線の南下に伴って九州北部にもたらされたと考えられる。これらの観測データとトラジェクトリー解析の結果は、梅雨期においても高濃度の大気汚染物質の越境汚染が生じる可能性を示している。

図11には、高度 $z=200m$ での6月14、16、18、20、22、25日の日平均 SO_4^{2-} 濃度(等値線)を日平均風速ベクトルを示す。図中のHLは主要な高低気圧の位置を示す。

図10には、対馬、小郡、ソウルの地上の SO_4^{2-} のモデル結果(破線と実線はそれぞれ、不均一反応速度 $0.1\%/h$ を示す)と観測値の比較を示してある。

図11から梅雨前線の南側は太平洋高気圧の外縁を回り込む南西気流が卓越する。一方、前線の北側には高気圧が渤海や日本海に位置することが多く、気流の方向は場所的に変化するが、前線付近に収束域を形成することが判る。

梅雨前線の北側の揚子江北部から山東半島西部・北部と朝鮮半島南部に SO_4^{2-} の高濃度域が見られ、その南側は清浄な海洋性の気塊が支配している。図1.1から示される重要な点は、朝鮮半島南部と九州北部には非常に大きな濃度勾配が存在することである。その結果、梅雨前線を境として汚染の状況が大きく異なっていることが判る。

(以上、国立環境研究所、九州大学担当)

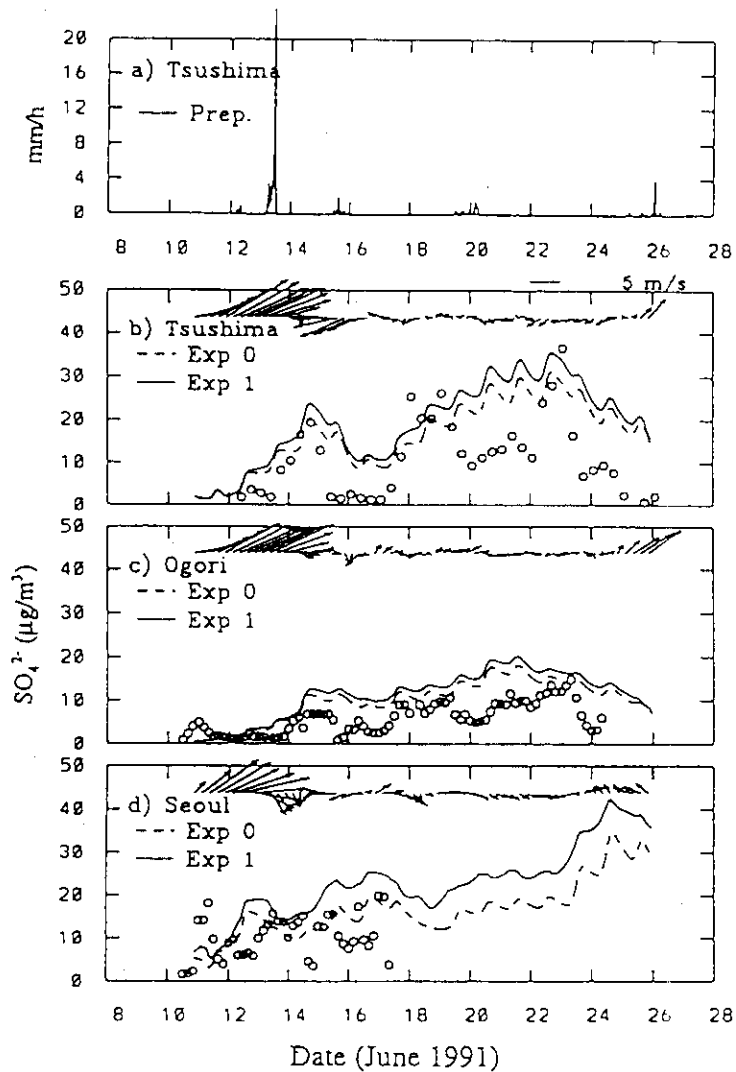


図10 対馬、筑後小郡、ソウルでのサルフェートの観測値と数値計算の比較

6 長距離輸送時の大気エアロゾル中無機揮発性成分の挙動

大気エアロゾルを構成する多くの化学成分のうち、ナイトレート、クロライド、アンモニアなどの無機揮発性成分はサルフェートと共に、エアロゾルの酸性度を決定する成分であり、健康影響はもとより環境酸性化にとって重要である。また、比較的湿度の高い環境下では、水溶性物質は水溶液として粒子中に存在するため、水分もまた注目すべき揮発性物質である。特に、湿度の高いときには水分は粒子の重量を大きく増大させるため、重量を基準としている「環境基準」にも影響を及ぼす。さらに、粒子中の水分量は、雲物理過程を支配することで間接的に、粒子の光学的、放射的性質に影響を及ぼすことで直接的に、地球温暖化(寒冷化)に大きく関与している。

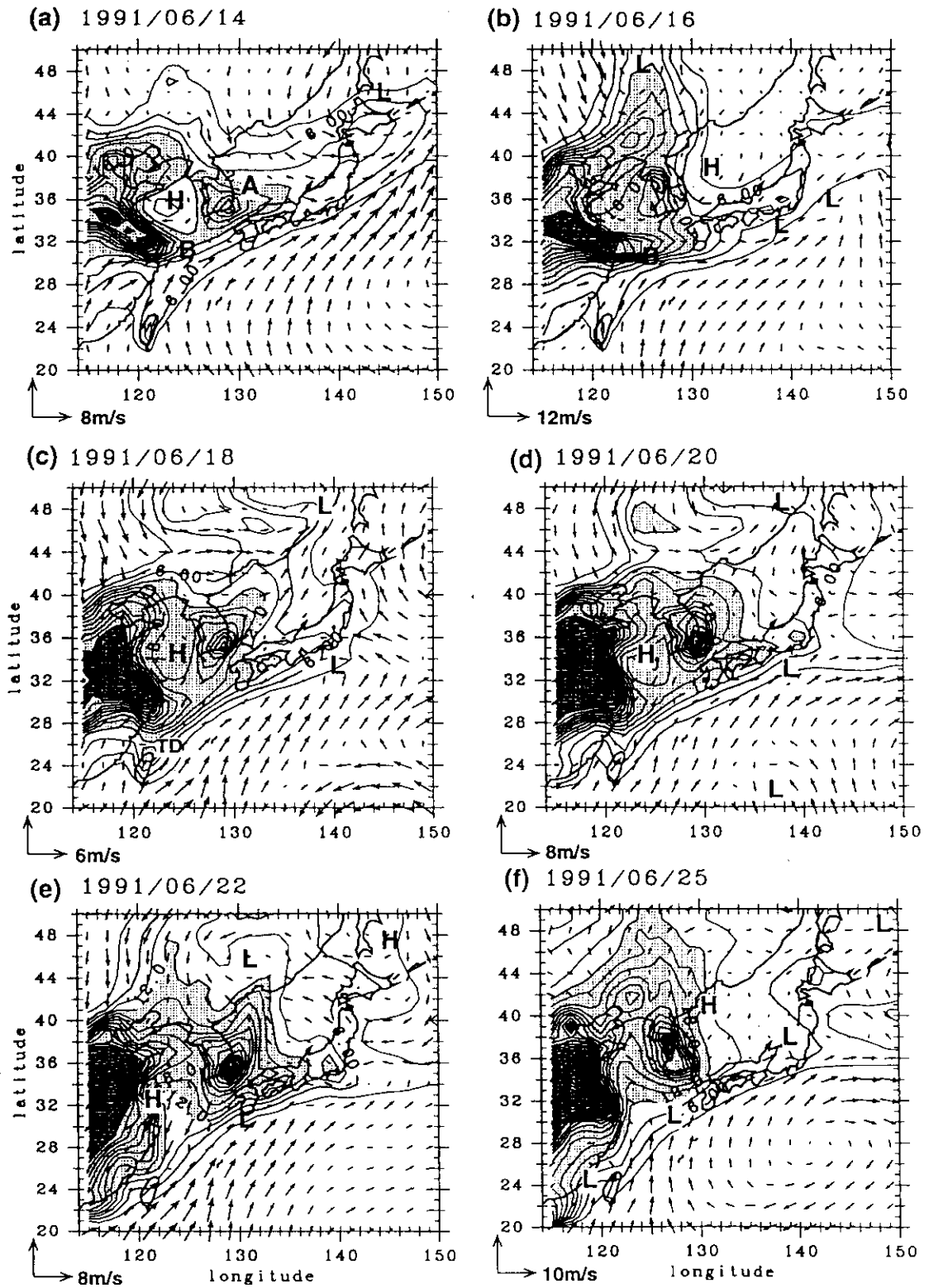


図11 モデルで計算された上空200mでのサルフェート濃度分布と風速ベクトル。
 コンターは $3\mu\text{g}/\text{m}^3$ 間隔

これらの無機揮発性物質は、粒子中では環境中の湿度の応じて固相あるいは液相の状態が存在する。これらは、気相—粒子相の間で互いに影響しあい、液相の場合には他の電解質とも影響を及ぼしあっている。しかし、こうした反応の「速度」を直接見積もることは困難である。本研究では、多成分系のエアロゾルと大気との間の平衡関係を記述するモデルの構築を行い、現実大気中でどれだけガス—エアロゾル間の平衡状態が確立されているか、そして平衡モデルがどれだけ適用できるかについて観測結果の基づいて検討した。

モデルは、粒子中のすべての重要な無機成分 (SO_4^- , HSO_4^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , H^+ , 水分) と気相中の NH_3 , HNO_3 , HCl , 水蒸気を含む、多成分系として取り扱っている。この系の中で起こりうるすべての化学反応式において、系全体は平衡状態になっているとき化学ポテンシャルの合計がゼロになる。いま、 i 成分の化学ポテンシャルを μ_i とすると、平衡状態では(Denbigh, 1981)

$$\sum \nu_{ij} \mu_i = 0, \quad (1)$$

ここで ν_{ij} は i -成分の j 化学反応式における量論数である。 μ_i はその標準状態での値 μ_i^0 を用いて、

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i, \quad (2)$$

と書ける。 T は温度、 R は気体定数、 a_i は i 成分の活量である。 j 反応の平衡定数は、

$$K_j = \prod a_i^{\nu_{ij}} = \exp[-\sum \nu_{ij} \mu_i^0 / RT], \quad (3)$$

のように書け、 μ_i^0 の関数として表せる。

(1) 固相: 相対湿度が潮解湿度以下のとき粒子は固体状である。このとき、標準化学ポテンシャル μ_i^0 は標準生成 Gibbs 自由エネルギー ΔG_i^0 、標準生成エンタルピー ΔH_i^0 、標準定圧モル熱容量 C_p を用いて、

$$\begin{aligned} \mu_i^0 / RT = & \Delta G_i^0 / RT_0 + \Delta H_i^0 (T_0/T - 1) / RT_0 \\ & + C_{p,i} (1 + \ln(T_0/T) - T_0/T) / R. \end{aligned} \quad (4)$$

と表される。式中のパラメータの値を NBS Thermodynamic Tables (Wagman et al., 1982) から得ることによって平衡定数の値が定まる。

(2) 液相: 相対湿度が潮解湿度以上になると、粒子は液体状で存在する。非電解質においては、溶質の活量はそのモル濃度と近似できるが、揮発性成分を含めた上記の無機成分は強電解質溶液になり、イオン同士の相互作用が非常に強くなるので、その活量は活量係数 γ_i とモル濃度の積になり、平衡定数は

$$K_j = \prod a_i^{\nu_{ij}} = \prod (\gamma_i m_i)^{\nu_{ij}}, \quad (5)$$

モデルの重要な部分は、この活量 a_i したがって、モル濃度 m_i と活量係数 γ_i を如何に求めるかということに帰着する。ここで、モル濃度(モラリテイ) m_i は溶媒である水分量を基準にして定義されたものである。そこで、まず、粒子中の水分量を決定する必要がある。

粒子中の水分量の見積もりには、ZSR 法 (Zdanovskii, 1948; Stokes and Robinson, 1966) を用いた。ZSR 法では、水分量 W は次式で与えられる。

$$W = \sum M_i / m_w(a_w), \quad (6)$$

ここで、 M_i は大気 1 m^3 当たりのモル濃度、したがってモラリテイ m_i は M_i / W 、また、 $m_w(a_w)$ は水分の活量が a_w ($=\text{RH}/100$) のときの i 成分のモル濃度である。

このようにして粒子中の水分量が決定され、つぎに、活量係数 γ_i を決定する。潮解湿度付近の環境条件では、液体状の粒子は非常に高濃度の強電解質溶液になっている。このようなときの活量係数を決定するモデルとして、本研究では Bromley (1973), Meissner and Kusik (1973)、Pitzer (1979) のモデルを用いた。

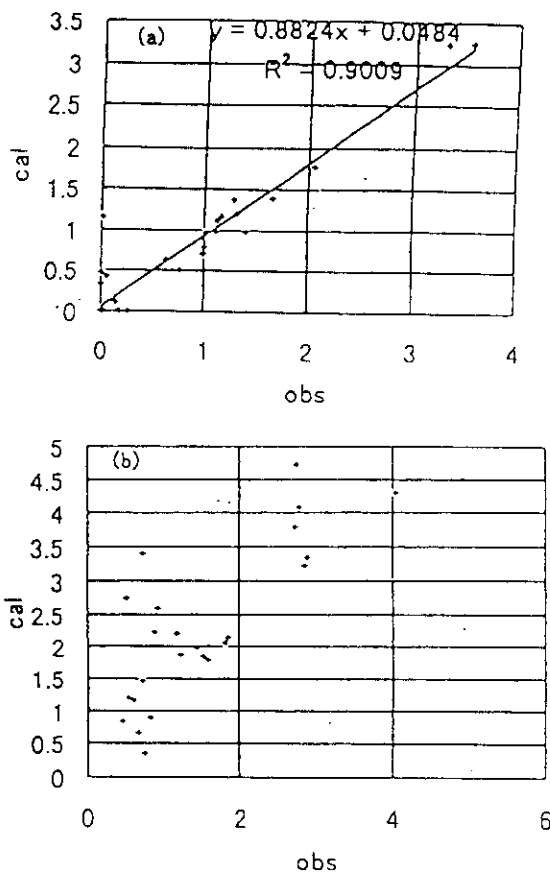


図12 HCl濃度の予測値と観測値の比較
(a) 軽井沢、(b) 横浜

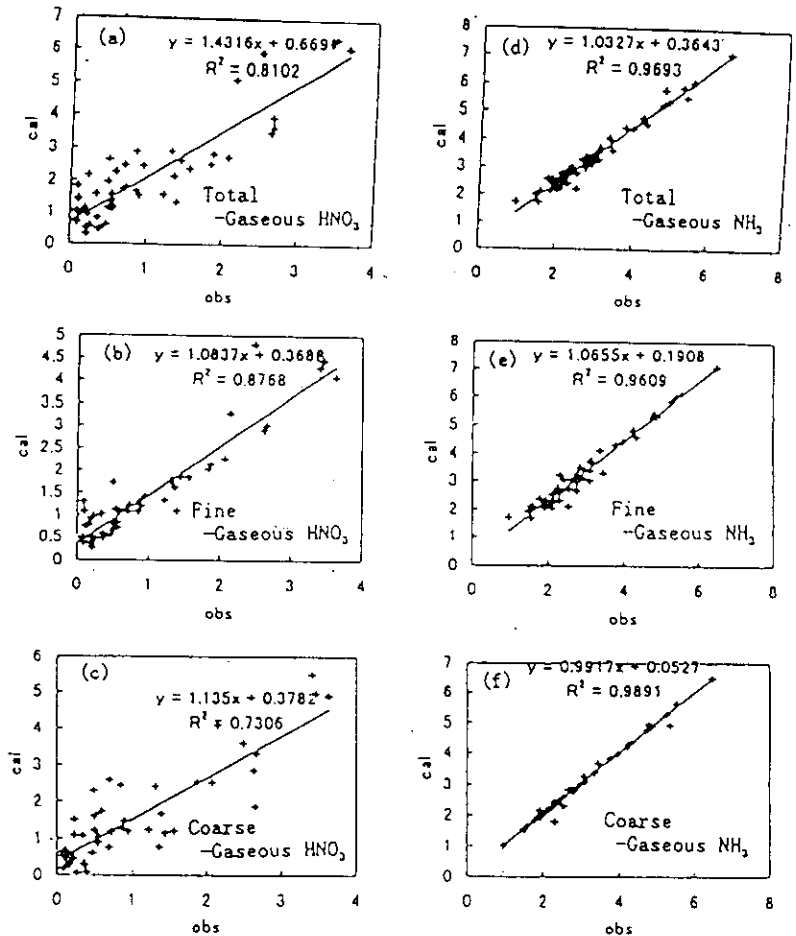


図13 上田市でのHNO₃とNH₃の粗粒子と微粒子モード毎の予測値と観測値の比較

観測データとして、1983-86年関東甲信地域にわたる夏季の広域光化学大気汚染の観測データを用いた(Sasaki et al. 1988)。汚染物質の発生源地域から100km以上離れた軽井沢での、観測値とモデル予測値との比較を図12、13に示した。アンモニアについては、モデルでの平衡の見積もりは観測値と実によく一致する(相関係数:0.98)。塩酸、硝酸についても、モデルの再現性は良い(相関係数:0.94, 0.86)。粗大粒子と微小粒子とを分けた場合、相関係数は微小粒子の方が良くなる(例えば、硝酸の場合、それぞれ0.96, 0.85)。このことから、軽井沢では平衡関係がほぼ成立していると結論できる。少なくとも、微小粒子については平衡関係が達成されている。同程度の平衡度(相関係数)は赤城山、上田、高崎など内陸域で確認できた。これに対して、横浜、東京では相関係数が低く(0.8以下)、一次粒子や海塩粒子の排出、大気反応の影響を強く受け、平衡達成度は悪い。

大規模発生源から離れた地域(50km程度)では、ガス-エアロゾル平衡はほぼ達成されている。平衡達成度は、アンモニア、塩酸、硝酸の順で、また微小粒子の方が良い。このことは、いわゆる「クロリンロス」はガス-エアロゾル平衡として説明できることを示している。また、エアロゾルの含水率についても、モデルはWinklerの経験式(1973)を良く説明することができる。相対湿度90%で、粒子中水分量は乾燥重量とほぼ同量になり、さらに高湿度下で指数関数的に増大する。逆に、相対湿度60%では水分率は10%以下になる。

(京都大学・防災研究所担当)

7 まとめ

精密な化学反応スキームを用いた物質輸送・変質モデルとトラジェクトリー解析を、数千kmスケールの東アジア地域に適用し、その結果を大気中のエアロゾル観測データと定量的な比較を行い、物質輸送・変質モデルの精度や問題点を検討した。モデルは、アイオワ大学で開発された STEM (Sulfur Transport Eulerian Model)を用いた(今回は、気相反応部分を用い、雲・降水プロセスは考えなかった)。これは従来のわが国の長距離輸送モデル研究には見られない精密な化学反応を含むモデルである。モデルには、 HNO_3 の粒子化 (NH_4NO_3) の反応を含めた。

冬季と梅雨季のモデル計算から、東アジアスケールの越境大気汚染の特徴として、以下の点が明らかにされた。

- 1) 冬季には間欠的に非常に高濃度の SO_4^{2-} を観測する。1週間に1~2回の高濃度発現時の輸送過程は非常に類似しており、1992年2月に観測された SO_4^{2-} の高濃度現象は、大陸の高気圧支配下で形成された高濃度汚染物質が、日本南岸域を低気圧が通過した後の北西気流に乗り輸送され、エアロゾル濃度の上昇を引き起こすためであることが示された(南岸低気圧型の天気図パターン)。これは、高濃度のエアロゾルの発現には、低気圧・高気圧の通過が重要な因子となっており、日本域に高濃度エアロゾルがもたらされる一つの気象条件が明らかにされた。
- 2) SO_4^{2-} 濃度についてモデル計算を観測を比較した。観測値は不均一反応速度を 0.5 ~ 2.0 %/h と設定したモデル計算結果の範囲に概ね入っていた(0.5 %/h が下限, 2.0%/h が上限に近い)。この事実は不均一反応が SO_4^{2-} の生成に重要であることを示している。
- 3) 梅雨前線の北部には十分に化学反応の進行した SO_4^{2-} の高濃度汚染気塊が存在し、前線付近には非常に大きな濃度勾配があり、梅雨前線の南北の移動に伴って九州~西日本域が中国大陸や朝鮮半島起源の大気汚染物質の被われると濃度が上昇すること、逆に、太平洋からの海洋性気団に被われると濃度が減少することが示された。
- 4) 冬季の北西季節風によって大気汚染物質が輸送されることについての報告は多いが、観測データと長距離輸送モデルから、梅雨期に特徴的な気象条件下においても大気汚染物質が輸送されることが明らかとなった。
- 5) 大規模発生源から離れた地域(50km 程度)では、ガス-エアロゾル平衡はほぼ達成されており、平衡達成度は、アンモニア、塩酸、硝酸の順で、また微小粒子の方が良い。このことは、いわゆる「クロリンロス」はガス-エアロゾル平衡として説明できることを示している。相対湿度 90% で、粒子中水分量は乾燥重量とほぼ同量になり、さらに高湿度下で指数関数的に増大する。逆に、相対湿度 60% では水分率は 10% 以下になることが示された。

参考文献

- Akimoto, H., Narita, H. (1994): Distribution of SO_2 , NO_x and CO_2 emissions from fuel combustion and industrial activities in Asia with $1^\circ \times 1^\circ$ resolution, *Atmos. Environ.*, 28, 213-225.
- Bromley, L.A. (1972) *American Institute of Chemical Engineering Journal* 19, 313-320.
- Carmichael, G.R., Peters, L.K. and Kitada, T. (1986): A second generation model for regional-scale transport/chemistry/deposition, *Atmos. Environ.*, 20, 173-188.
- Carmichael G.R., Feroz, M., Adikary, S., Ahmad, J., Mohan, M., Hong, M-H., Chen, L., Fook, L., Liu, C.M., Soedomo, M., Tran, G., Suksomsank, K., Zhao, D., Arndt, R. and Chen, L.L. (1995): Observed Regional Distribution of Sulfur Dioxide in Asia. *Water, Air and Soil Pollution*, 85, 2289-2294.

- Chang, Y.-S., Carmichael, G.R., Kurita, H. and Ueda, H. (1986): An investigation of the formation of ambient NH_4NO_3 aerosol, *Atmos. Environ.*, 20, 1969-1977.
- Denbigh, K. (1981) *The principles of Chemical Equilibrium*, Cambridge University Press, Cambridge.
- Lurmann, F.W.; Lloyd, A.C.; Atkinson, R. (1986): A chemical mechanism for use in long-range transport/acid deposition computer modeling, *J. Geophys. Res.*, 91, 10905-10936.
- Meissner, H.P. & Kusik, C.L. (1973) *Industrial Engineering Chemistry. Process Design Development* 12, 205-208.
- 森 淳子, 宇都宮 彬, 鶴野 伊津志, 若松 伸司, 大原 利眞: 九州北部地域におけるエアロゾル濃度の変動と高濃度エピソードの解析, *大気環境学会誌*, 32, 73-89 (1997).
- 森田正光 (1996): 10年天気図, 小学館
- Picoot, S.; Watson, S.D.; Jones, J.W. (1992): A global inventory of volatile organic compound emissions from anthropogenic sources, *J. Geophys. Res.*, 97, D9, 9897-9912.
- Pitzer, K.S. (1979) In *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*, ed. by Pytkowicz, R.M., Vol I, pp.209-265. CRC Press, Boca Ration, Florida.
- Sasaki, K., Kurita, H., Chang, Y.-S., Carmichael, G.R., Murano, K. & Ueda, H. (1988): *Atmospheric Environment*, 22, 1301-1308.
- Stelson, A.W. and Seinfeld, J.H. (1982): Relative humidity and temperature dependence of the ammonium nitrate dissociation constant, *Atmos. Environ.*, 16, 983-992.
- Ueda, H., Takemoto, T. & Kim, Y.P. & Sha W. (1999) *Atmos. environment* 33 (in press).
- 鶴野伊津志, 大原利眞, 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・変質過程のシミュレーション, *大気環境学会誌*, 32, 267-285 (1997).
- 鶴野伊津志, 村野 健太郎, 若松伸司: 春季の移動性高気圧通過時の二次汚染物質の輸送・変質過程の数値解析, *大気環境学会誌*, 33, 164-178, 1998.
- 鶴野伊津志, 森淳子, 宇都宮彬, 若松伸司: 梅雨期の東アジアスケールの長距離輸送の解析, *大気環境学会誌*, 33, 109-116, 1998.
- Wakamatsu, S., Utsunomiya, A., Han, J.-S., Mori, A. Uno, I. and Uehara, K.: Seasonal variation in atmospheric aerosols concentration covering Northern Kyushu, Japan and Seoul, Korea. *Atmospheric Environment*, 30, 2343-2354, 1996.
- Wesely, M.L. (1988): Improved parametrizations for surface resistance to gaseous dry deposition in regional scale model, EPA/600/3-86/037 (PB86-218104).
- Winkler, P. (1973) *Aerosol Science* 13, 373-387.
- Zdanovskii, A.B. (1948) *Zhur. Fiz. Kim.* 22, 1475-1485.

国際共同研究等の状況

なし

研究発表の状況

(論文発表)

- 鶴野伊津志, 大原利眞, 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・変質過程のシミュレーション, *大気環境学会誌*, 32, 267-285, 1997.
- 鶴野伊津志, 若松 伸司, 植田 洋匡, 村野 健太郎, 酒巻 史郎, 栗田秀實, 薩摩林 光, 寶来俊一: 春季の移動性高気圧通過時の九州地域での二次汚染物質と火山性 SO_2 の挙動, *大気環境学会誌*, 32, 404-424, 1997

- 鶴野伊津志、森淳子、宇都宮彬、若松伸司：梅雨期の東アジアスケールの長距離輸送の解析、大気環境学会誌, 33, 109-116, 1998.
- 鶴野伊津志、若松伸司：春季の移動性高気圧通過時の二次汚染物質の輸送・変質過程の数値解析、大気環境学会誌, 33, 164-179, 1998.
- Uno, I, T. Ohara and K. Murano: Simulated acidic aerosol long-range transport and deposition over east asia - role of synoptic scale weather systems, Air Pollution Modeling and its Application, XII, Plenum Press, p. 185-193, 1998