

2. 長距離輸送モデル

2.1 長距離輸送モデルの概要

大気汚染質の長距離輸送モデルはラグランジュ型とオイラー型に分類される。前者は流跡線モデル (McNaughton et al., 1981, Eliassen et al., 1982, Gislason et al., 1983など) やパフ (Liu et al., 1982) または粒子モデル (Kimura et al., 1988) などから構成され、一方、後者は拡散方程式の解を格子点毎に数値的に得る格子モデル (Carmichael, 1984など) である。また、それぞれが日々の濃度変化を評価するような短期モデルと季節や年平均または積算濃度を評価するような長期モデルに分類することができる。酸性雨による被害は酸性物質の沈着が継続的に累積することから発生するために、酸性雨原因物質の輸送モデルでは殆どの場合、長期モデルが用いられている。本研究では短期モデルを1年間長時間積分することにより長期モデルとしての性格を持たせるようにした。

酸性雨を対象とした輸送モデルでは、図2.1に模式的に示されているように汚染質の輸送過程において光化学反応による二次汚染質の生成、乾性沈着、降水による汚染質の湿性沈着等が関与している。特に降水域や降水量のデータが必要不可欠であるが、東アジアの領域の多くは海洋によって占められているために、緻密な気象観測データに乏しく、観測データを直接モデルに用いることができない。そこで本研究では、輸送モデルのための気象変数は数値モデルによって予測する。すなわち、長距離輸送モデルは図2.2に示されるように気象予測モデルと移流・拡散モデルとから構成される。

気象予測モデルとしては気象庁のアジア領域数値予報モデルである旧 FLM (Fine-mesh

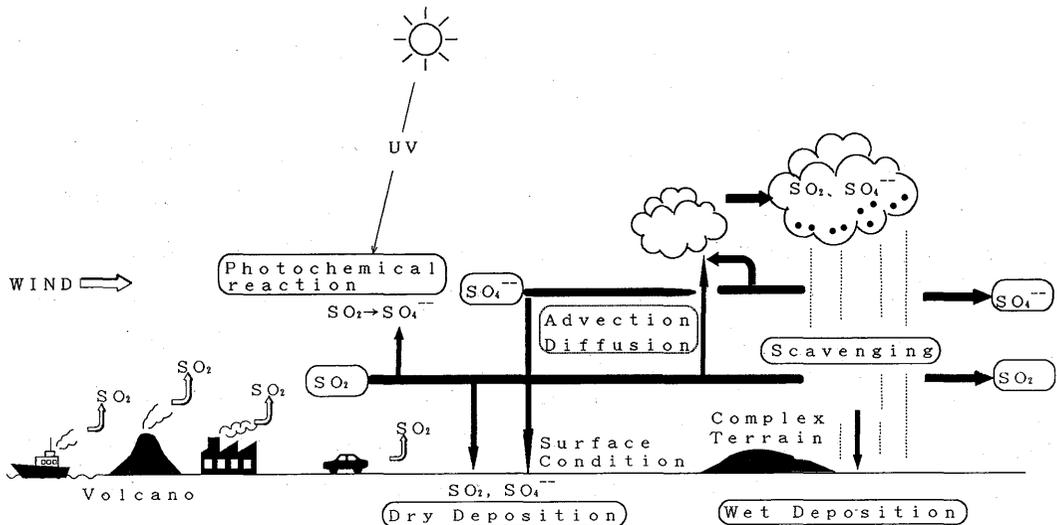


Fig. 2.1 Schema of the long-range transport process of sulfur oxides.

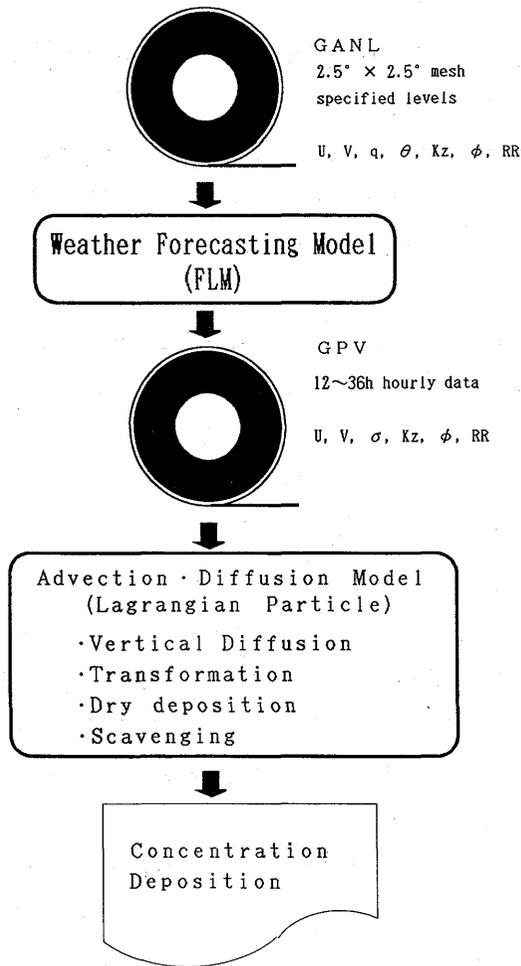


Fig. 2.2 Schematic flowchart of the MRI long range transport model.

Limited-area Model) を用い、これを拡散計算に適合するように改良した。気象予測モデル及び改良点については次の章で詳しく述べるが、主な改良点は鉛直方向の気層の数を増やすとともに拡散計算に都合が良いように下層を密にしたこと、また境界層における物理過程を換えたことであり、さらに気象庁において格子間隔が $2.5^\circ \times 2.5^\circ$ の全球客観解析 (GANL) が整備され、容易に使用可能となったため、初期値及び境界値には GANL を用いる。

一方、拡散モデルでは、汚染質の移流は気象モデルによる風に依存し、拡散は鉛直方向だけを考慮した。鉛直拡散係数は気象モデルによって算出されるものを用いる。1次汚染質である二氧化硫の酸化反応によって生成される2次汚染質としては硫酸イオン (サルフェート) を考慮し $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ の変質過程を拡散モデルに含ませた。さらに、地表面近傍では汚染質の地表面への乾性沈着を考慮し、湿性沈着については、降水域では降水洗浄による汚染質の湿性沈着は SO_2 と SO_4^{2-} とで

それぞれ異なった割合で沈着すると仮定した。一方、雲中における湿性沈着については重要な過程であるが、現モデルには含まれていない。これをモデル化するには非常に難しい問題が残されている。雲の生成機構や汚染質の雲中における化学反応、また雲核と汚染質との相互関係等が複雑に絡み合っている。しかし、最近の係留気球による観測（鶴田等，1988）によれば、この効果は非常に大きいので、将来には輸送モデルに付加する必要がある。

2.2 気象予測モデル

往來、移流・拡散モデルのための気象変数は風と温度場を各格子点毎に与えるだけで良かった。従って、これまでは MASCON モデル（Dickerson, 1978, Sherman, 1978）のように実測データを変分法によって内挿して格子点に配分する方法などが用いられていた。しかし、酸性雨に関連する長距離輸送を考慮する場合は、降水による湿性沈着量を評価する必要があるため、雨域や雨量を表現できるモデルでなければならない。すなわち、モデルによって降水等の気象状態を再現する力学的気象予測モデルが必要とされる。本研究では東アジア地域の長距離輸送モデルのための気象予測モデルとして、アジア域を予報領域とした気象庁旧数値予報モデルである FLM の物理過程を改良したものと拡散モデルを結合することによって降水を考慮した長距離輸送モデルの開発を行った。FLM については巽（1983）によって詳細に述べられているので、この章では FLM を基本とした力学的気象予測モデルについて概略的に述べておくことにする。

2.2.1 力学的気象予測モデルの支配方程式系

力学的気象予測モデルである FLM の鉛直方向には地表面とモデルの上端における気圧で標準化したシグマ (σ) 座標系が用いられており、支配方程式系はフラックス形式で表現する。モデル領域は 60°N におけるポーラステレオ投影面上に取られており、地球表面の曲率を考慮したマップスケールファクターが導入されている。緯度を Φ とすると、マップスケールファクター m は

$$m = \frac{1 + \sin 60^{\circ}}{1 + \sin \Phi}$$

で表される。

ここで以下に記述する FLM の方程式系に用いられている主な記号を示しておく。

π : 地表面気圧 (P_s) とモデル大気の上限における気圧 (P_{top}) の差

σ : $P - P_{\text{top}} / \pi$

u, v : x 及び y 方向の速度成分

$\dot{\sigma}$: σ 座標における鉛直速度成分 ($= d\sigma / dt$)

q : 比湿

P_0 : 温位 (θ) を定義する基準気圧 (1000hPa)

C_p : 乾燥空気の定圧比熱 ($1004.6\text{m}^2 \cdot \text{sec}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$)

R : 乾燥空気の気体定数 ($287.04\text{m}^2 \cdot \text{sec}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$)

κ : R/C_p

g : 重力の加速度 ($9.8\text{m}/\text{sec}^2$)

ϕ : 重力ポテンシャル

θ : 温位

τ : 風の鉛直シヤーによるレイノルズ応力

f : コリオリパラメーター

運動方程式は以下のように移流, 渦度, 気圧傾度力, サブグリッドスケールの水平及び鉛直拡散項によって表される。

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{u^*}{m} \right) = & -\frac{\partial}{\partial x} (u^*u) - \frac{\partial}{\partial y} (v^*u) - \frac{\partial}{\partial \sigma} \left(\frac{u^* \dot{\sigma}}{m} \right) \\ & + \frac{V^*}{m} \left\{ f - v \frac{\partial m}{\partial x} + u \frac{\partial m}{\partial y} \right\} - \frac{\pi}{m} \frac{\partial \phi}{\partial x} - C_p \frac{\pi \theta}{m} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{P}{P_0} \right)^{\kappa} + F_u - \frac{g}{m^2} \frac{\partial \tau_x}{\partial \sigma} \end{aligned} \quad (2.1)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{v^*}{m} \right) = & -\frac{\partial}{\partial x} (u^*v) - \frac{\partial}{\partial y} (v^*v) - \frac{\partial}{\partial \sigma} \left(\frac{v^* \dot{\sigma}}{m} \right) \\ & + \frac{v^*}{m} \left\{ f - v \frac{\partial m}{\partial x} + u \frac{\partial m}{\partial y} \right\} - \frac{\pi}{m} \frac{\partial \phi}{\partial y} - C_p \frac{\pi \theta}{m} \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{P}{P_0} \right)^{\kappa} + F_v - \frac{g}{m^2} \frac{\partial \tau_y}{\partial \sigma} \end{aligned} \quad (2.2)$$

なお, ここで $u^* = \pi u/m$, $v^* = \pi v/m$ である。

熱力学第1法則は

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\pi \theta}{m^2} \right) = & -\frac{\partial}{\partial x} (u^* \theta) - \frac{\partial}{\partial y} (v^* \theta) - \frac{\partial}{\partial \sigma} \left(\frac{\pi \dot{\sigma}}{m^2} \right) \\ & + F_T + \frac{\pi Q}{m^2} + \frac{g}{C_p} \frac{1}{m^2 \left(\frac{P}{P_0} \right)^{\kappa}} \frac{\partial H}{\partial \sigma} \end{aligned} \quad (2.3)$$

水蒸気収支の式は

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\pi q}{m^2} \right) = -\frac{\partial}{\partial x} (u^* q) - \frac{\partial}{\partial y} (v^* q) - \frac{\partial}{\partial \sigma} \left(\frac{\pi \dot{\sigma} q}{m^2} \right) + F_q + \frac{\pi M}{m^2} + \frac{g}{m^2} \frac{\partial E}{\partial \sigma} \quad (2.4)$$

として表され、運動方程式における τ 、熱力学第1法則における H 、及び水蒸気収支における E はそれぞれ格子間隔より小さい（サブグリッド）スケールの渦による運動量、熱、及び水蒸気の鉛直フラックスであり、 F_u 、 F_v 、 F_q はそれぞれ運動量、熱及び水蒸気の水平拡散効果である。 Q は単位質量当たりの非断熱加熱または冷却、 M は水蒸気の凝結または蒸発による増減を示している。

連続の式は

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\pi}{m^2} \right) = -\frac{\partial u^*}{\partial x} - \frac{\partial v^*}{\partial y} - \frac{\partial}{\partial \sigma} \left(\frac{\pi \dot{\sigma}}{m^2} \right) \quad (2.5)$$

上の式を $\sigma=0$ から $\sigma=1$ まで積分し、モデルの上限と地表面で鉛直速度がゼロであるという境界条件を用いれば、地表面における気圧の時間変化を示す次式が得られる。

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\pi}{m^2} \right) = - \int_0^1 \left(-\frac{\partial u^*}{\partial x} + \frac{\partial v^*}{\partial y} \right) d\sigma \quad (2.6)$$

(2.5)式を $\sigma=\sigma$ から $\sigma=\sigma+\delta\sigma$ まで積分すればモデル大気のある1層における鉛直速度が以下の式で得られる。

$$\left(\frac{\pi \dot{\sigma}}{m^2} \right)_\sigma = \left(\frac{\pi \dot{\sigma}}{m^2} \right)_{\sigma+\delta\sigma} + \int_0^{\sigma+\delta\sigma} \left\{ \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\pi}{m^2} \right) + \frac{\partial u^*}{\partial x} + \frac{\partial v^*}{\partial y} \right\} d\sigma \quad (2.7)$$

静力学平衡の式は

$$\frac{\partial \phi}{\partial \sigma} = -C_p \theta \frac{\partial}{\partial \sigma} \left\{ \left(\frac{P}{P_0} \right)^k \right\} \quad (2.8)$$

$$\frac{\partial \phi \sigma}{\partial \sigma} = \phi - \sigma \pi \alpha \quad (2.9)$$

α は比容であり、気体の状態方程式は温度を T とすると次のように表される。

$$\alpha = \frac{RT}{P} = \frac{RT}{\pi \sigma + P_{\text{top}}} \quad (2.10)$$

ここで、 θ 、 σ 、 π はそれぞれ以下のように定義される。

$$T = \left(\frac{P}{P_0}\right)^k \theta \quad \text{または} \quad \theta = \left(\frac{P_0}{P}\right)^k T \quad (2.11)$$

$$\sigma = \frac{P - P_{top}}{\pi} \quad (2.12)$$

$$\pi = P_s - P_{top} \quad (2.13)$$

P_s は地表面での気圧、 P_{top} はモデルの上部境界における気圧であり、空気がこの面を通過しないように次のような境界条件を与える。

$$P = P_s \text{ 及び } P = P_{top} \text{ において } \dot{\sigma} = 0$$

$\dot{\sigma}$ は σ 座標系での鉛直速度で (2.7) 式から診断的に求められる。

2.2.2 モデル領域と格子構造

FLM の予報領域は東アジア地域であり、この領域を北緯60度で地球を切るポーラステレオ投影図上で東西方向73格子、南北方向55格子で覆っている。鉛直方向の気層の数はルーチンモデルとしてのFLMは12層であったが、今回使用した研究用FLMでは境界層の表現を向上させるために下層を密に16層に増設されている。水平格子間隔は60°Nで $\delta x = 127\text{km}$ 、30°Nでは δx は約100kmである。図2.3はモデル領域とこれに組み込まれた地形を示している。地形の高度は格子毎で平均されているため、ヒマラヤ山系や本邦の山岳等は実際の高さよりかなり低くなっている。

水平格子上の物理量の配置は図2.4に示されているように、スカラー量 π 、 θ 、 q 、 ϕ と $\dot{\sigma}$ は格子点上で、水平風は格子の中心点において定義される。鉛直方向の気層は図2.5に示されるように、シグマ座標上でエネルギー保存スキームに便利な層構造でなされており、モデルの上部境界は約100hPaで前述のように下層を密にしてある。物理量の配置は各気層において u 、 v 、 ϕ 、 θ 、 q は層の中央で、 $\dot{\sigma}$ は層の境界面で定義される。

2.2.3 境界層の物理過程と降水過程

接地境界層は地表面と大気の間で運動量や熱、水蒸気を交換するところであり、気象予測モデルにとっては重要なところであるばかりでなく、後述する汚染質の乾性沈着過程に対しても重要な気層である。しかしながら、接地境界層における運動量や熱、水蒸気等の物理量の鉛直輸送は、気象予測モデルでは表現できない大気の小さな乱れによって行われている。これを格子点上の値など

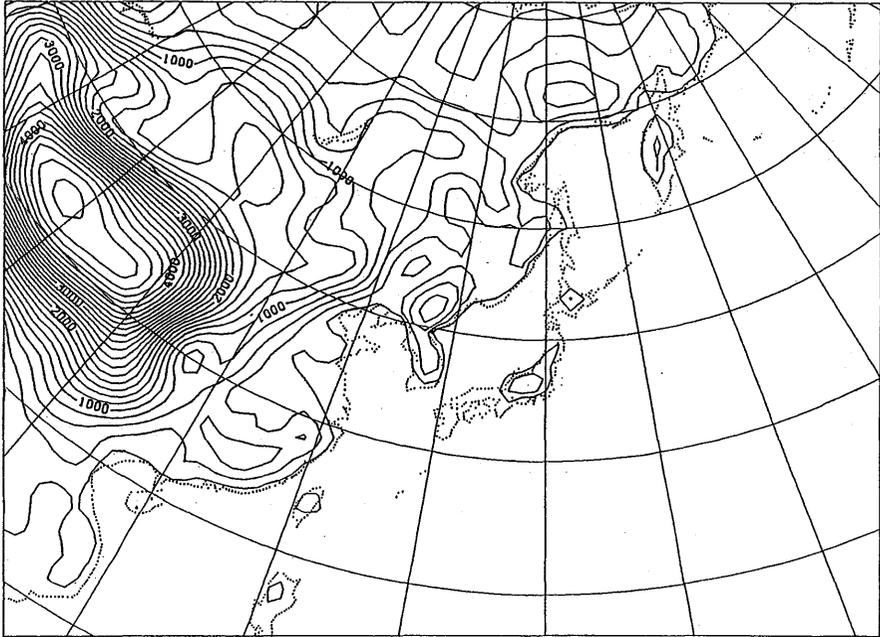


Fig. 2.3 The model domain and topography of the FLM.

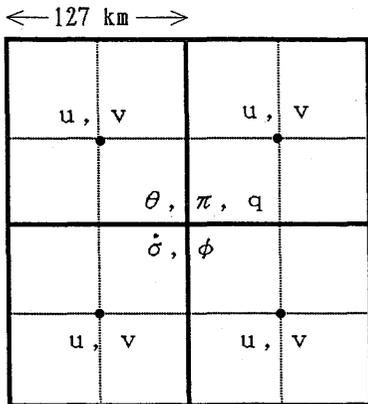


Fig. 2.4 Horizontal grid of the model and predictable variables.

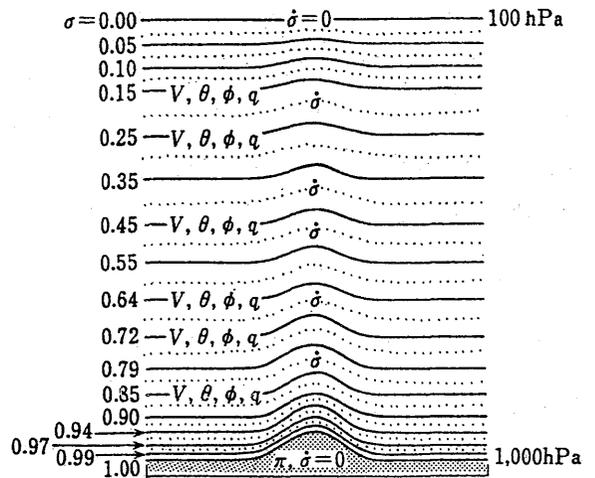


Fig. 2.5 Vertical structure of the model and predictable variables. Solid and dashed lines are center and boundary of the layer, respectively.

のモデルで取り扱えるようなスケールの物理量によって表現するために、パラメタライズしなければならない。旧ルーチン FLM では支配方程式系 (2.1) ~ (2.4) の右辺の最後の鉛直拡散に伴う運動量, 熱及び水蒸気の鉛直フラックス τ , H , E はバルク係数を用いて与えられる地表面フラッ

クスからバルク法によって計算されていた。この研究で使用した FLM では接地境界層における運動量，熱，水蒸気の乱流による鉛直拡散は相似則によって表現した。

一方，今回使用したモデルの基礎となった旧ルーチン FLM では接地境界層より上層の大気境界層では渦拡散法（K 理論）によって約800hPa の高さまで計算されていた。K 理論は物理量の鉛直フラックスをその量の鉛直傾度と比例定数である一定の拡散係数で以下のように表現する。

$$\begin{aligned} \tau &= -\frac{\rho^2 g}{\pi} K_M \frac{\partial V}{\partial \sigma} \\ H &= \frac{C_p \rho^2 g}{\pi} K_H \frac{\partial \theta}{\partial \sigma} \\ E &= \frac{\rho^2 g}{\pi} K_E \frac{\partial q}{\partial \sigma} \end{aligned} \quad (2.14)$$

ここで K_M , K_H , K_E はそれぞれ運動量，熱，水蒸気の鉛直拡散係数である。

$$\Psi = \sqrt{\frac{\rho g}{\pi} \left| \frac{\rho g}{\pi} \left(\frac{\partial V}{\partial \sigma} \right)^2 + \frac{g}{\theta} \frac{\partial \theta}{\partial \sigma} \right|} \quad (2.15)$$

使用した FLM では，これらは乱流クロージャーモデルのレベル 2（Mellor and Yamada, 1974）によって表現するように改良されている。レベル 2 のモデルでは大気安定度の効果としてリチャードソン数を加味し，

$$K = \ell^2 \left| \frac{\partial V}{\partial z} \right| F(\text{Ri}) \quad (2.16)$$

の形式になっている。この形式で問題は混合距離 ℓ をどう決めるかであるが，使用した FLM では Mellor and Yamada (1974) にならい，Blackadar (1962) の次の式を採用している。

$$\ell = \frac{\kappa z}{\ell + \kappa z / \ell_0} \quad (2.17)$$

ℓ_0 は乱流エネルギー q_t の 0 次モーメント，すなわち高度分布の重心の高さの 0.1 倍の長さが用いられている。

$$l_o = 0.1 \frac{\int_0^{\infty} q_t dz}{\int_0^{\infty} q_t dz} \quad (2.18)$$

乱流エネルギーは

$$q_t = \frac{1}{2} (\overline{u^2} + \overline{v^2} + \overline{w^2}) \quad (2.19)$$

である。

FLMの主たる改良点は表2.1に示すとおりである。表左側のFLMの諸元は数値予報モデルとして運用されていた当時のオリジナルのものである。また、海面温度はオリジナルなFLMと同じにそれぞれ気候値を用いている。

対流の効果と水蒸気の凝固過程は雲物理及び雲力学と深く関わっているが、この気象予測モデルではこれらの過程を直接取り扱うことはできない。したがって、これらはパラメタライズしなければならない。FLMの降水過程については以下のような取扱いがなされている。モデル大気は水蒸気の過飽和を許さないため、過飽和になれば相対湿度が100%になるように気温と水蒸気量をエネルギーが保存するように調節し、過剰な水蒸気は雨として落とす(大規模凝結過程)。さらに気温減率が相対湿度の関数として予め設定しておいた値を越えると、設定した減率に戻すように気温と水蒸気量の鉛直分布を調節する(湿潤対流調節)。しかし、相対湿度が50%以下の場合は気温だけを調節する(乾燥対流調節)ようになっている。

Table 2.1 Components of the meteorological prediction model.

	FLM	Improved FLM
Scheme	Differential	Differential
Grid size	127 km	127 km
Number of grids	73 x 55	73 x 55
Vertical level	12-layers	16-layers
Initial values	Asia analysis(ANAL)	Global analysis(GANL)
Initialization	No	No
Boundary condition	Northern hemisphere spectral model	Global analysis(GANL)
(Physical process)		
Surface boundary layer	Bulk method	Similarity theory
Planetary boundary layer	K-theory	Closure (level-2) model
Sea surface temperature	Climatology	Climatology
Precipitation	Large-scale condensation	Large-scale condensation
Adjustment	Moist, dry convective	Moist, dry convective

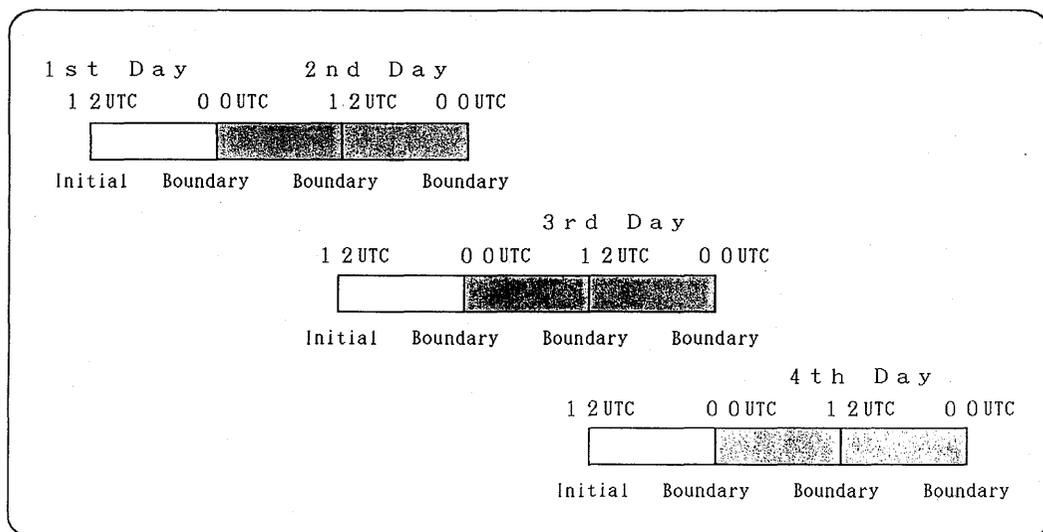


Fig. 2.6 Time integration of the meteorological model.

2.2.4 気象予測計算

上述した気象予測モデルによって気象変数の予測計算を行い、図2.2に示されているように移流・拡散モデルのための格子点データを蓄積する。初期値及び境界値には気象庁のGANLを用いた。GANLは今回対象とした1985年については全球 $2.5^{\circ} \times 2.5^{\circ}$ 間隔の格子点で12時間毎に提供されている。水平風や気圧等の気象要素の予測精度は予測時間が短いほど高いので、12時間毎に新しい初期値から計算を開始すれば良いのであるが、気象予測モデルはスピニアップの特性によりFLMの場合、計算を開始してから概ね12時間くらいは降水量がかなり過小に見積もられる傾向があるので、初期値より12時間までの雨量は利用できない。そこで長期間の気象変数の予測値を得るには図2.6に示すような運用方法を用いた。すなわち、12時(UTC)を初期値として積分を行い、36時間先までの1時間毎の予測値を得る。但し、境界値は12時間毎にGANLによる新しい解析値を与える。但し、計算結果のうち、始めの12時間についての予測値は利用しない。さらに翌日の12時(UTC)のGANLデータを初期値として更新し、また36時間の積分を行う。これを繰り返すことにより長期間の気象予測データを蓄積することができる。

2.3 降水の検証

酸性雨に関連する汚染質の湿性沈着量をモデルによって評価するためには、気象予測モデルによる降水域、降水量の再現性が重要な役割を占める。本輸送モデルでも降水による汚染質の沈着は、降水域において一定の割合で確率的に沈着するようになっている。そこで、モデルによる降水量と降水域の再現性を統計的に調べた。また、モデルによる降水の有無を判別するための最小降水量、

いわゆる「しきい値」を幾らに設定するかが重要であり、これらを調べるため、日本域において、気象予測モデルによる計算結果をアメダスデータを用いて検証を行った。

2.3.1 降水量・降水域の領域別統計

積算降水量の広域空間平均によるモデル降水量の検証には、まず、アメダスデータをモデルの格子点に内挿し、次にアメダスデータ及びモデルの降水量それぞれについて基本格子点毎の3時間降水量のファイルを作成し、これを基本として空間平均による統計計算を行った。降水量の空間平均は、基本データとして実測のデータのある格子点について集計を行い、時間平均は3時間値を基本とし、6時間、12時間降水量データを作成した。さらに以下のような空間領域で平均した：空間領域は大関（1985）や萬納寺（1988）と同じように日本域を1から6まで順に北海道、東北、関東・中部、近畿・中国・四国、九州、沖縄の領域に分割し、それぞれの領域における空間平均降水量に対して検証を行った。この領域はおおよそ500kmのスケールで検証を行っていることになる。図2.7は1985年6月について、アメダスとモデル結果の各領域平均による6時間降水量の時系列を比較したものであり、実線が計算値であり、破線は観測値である。領域3の関東・中部から領域5の九州までは雨の降り始め、降り終わりともかなり良く再現しているが、降水量は計算値の方がやや多い。領域1の北海道では降水日数が少なく、再現性があまり良くない。同様に図2.8は11月につ

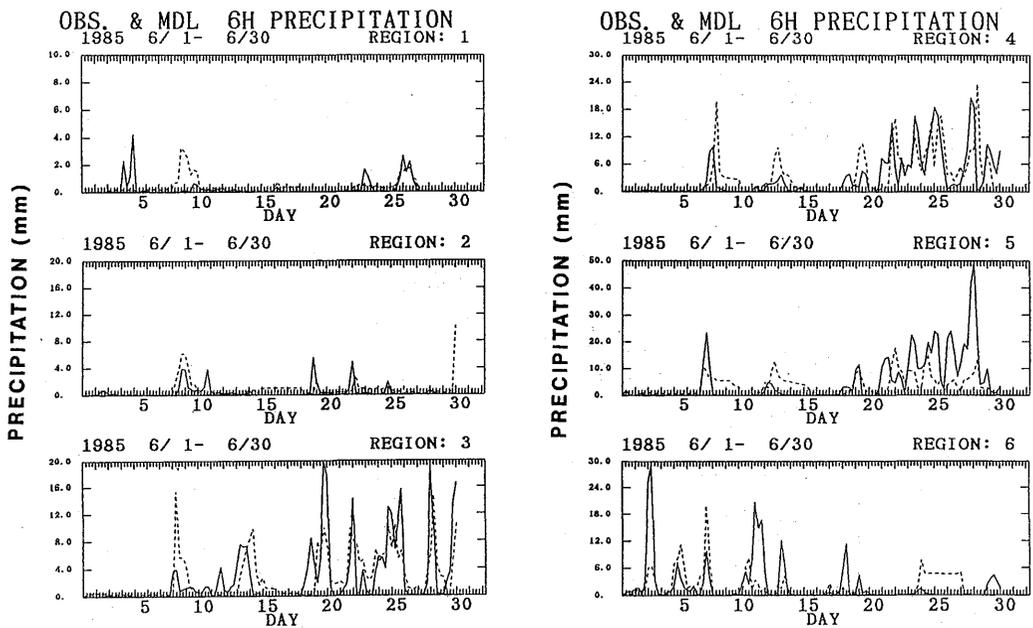


Fig. 2.7 The comparison of the time series between observed and calculated amount of 6-hour precipitation for each region on June 1985. Solid and dashed lines are model and observed precipitation, respectively.

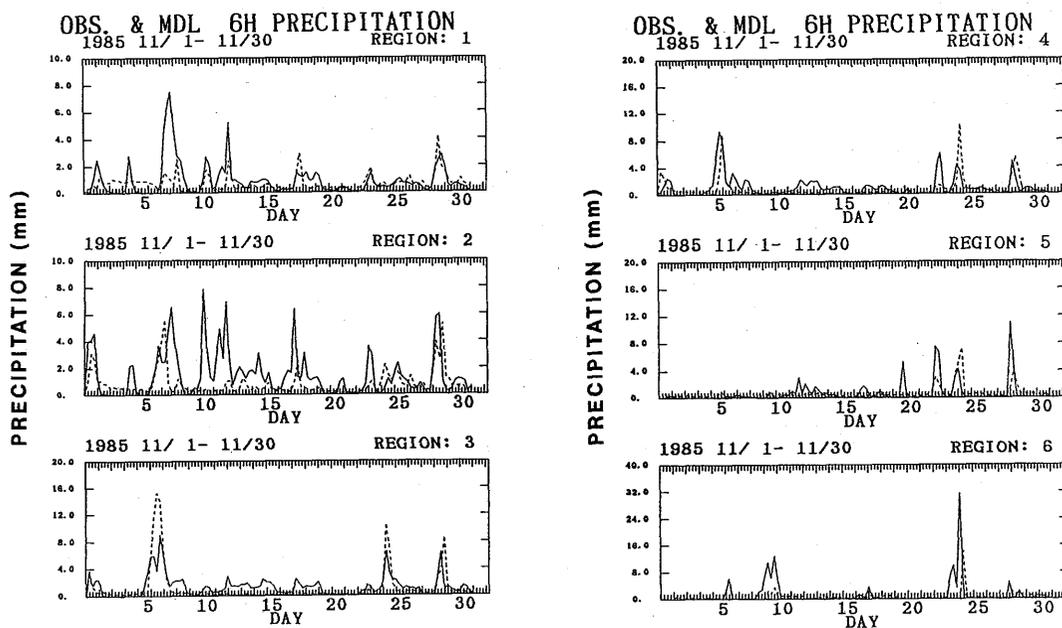


Fig. 2.8 Same as Fig. 2.7, but for November 1985.

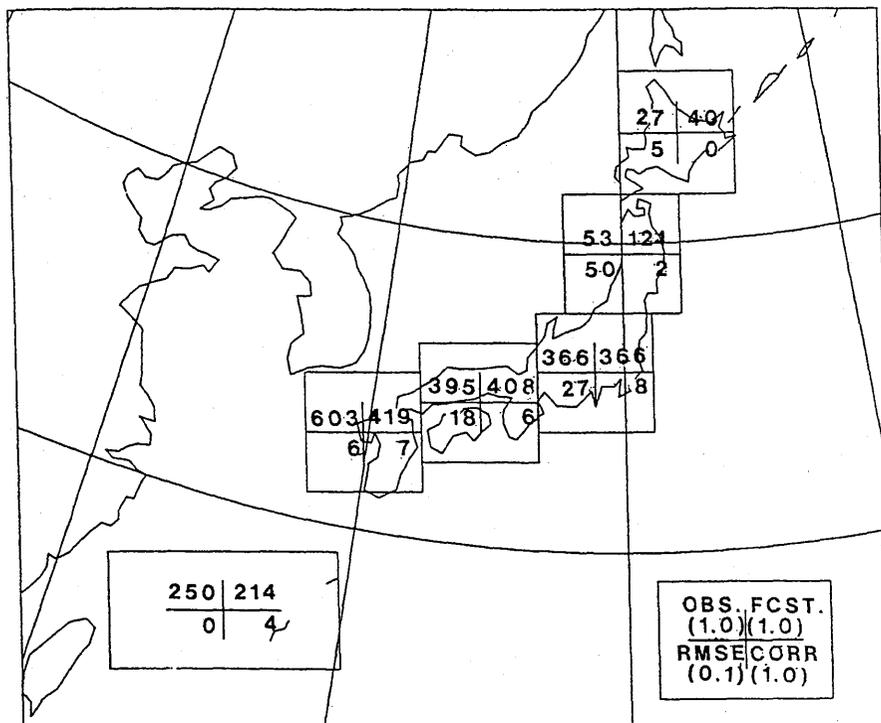


Fig. 2.9 The statistics of precipitation in each region for June, 1985.

いて比較したものである。11月では北海道が6月より良く再現されている。

一方、図2.9は例として1985年6月の降水量の領域別統計値の分布を示したものである。左上の数値は観測降水量，右上は予測降水量であり，左下はRMS誤差，右下は予測と観測との相関係数である。統計値は時系列の比較と同様に関東・中部から九州までは比較的相関が良い。

2.3.2 降水のしきい値の設定

降水による湿性沈着を加味した大気汚染質の長距離輸送モデルでは，降水域において汚染質が湿性沈着するので，降水域を精度良く見積もることが重要である。ここでは，まず降水量は無視し，降水の有無についてモデルの予測値の検証を行うことにした。すなわち，モデルが降水を予測していても，アメダスデータに降水が観測されているかどうか，またその逆を判定する。その際どれだけ降ったら降水と見なすかを判定する最小降水量，すなわち，「しきい値」を設定し，しきい値以上の領域を降水域とする。これらを設定，判別するためにスコア計算による方法を用いた。はじめにスコア計算に先だてて毎時の予測値及び観測値を表2.2に示した4つのカテゴリーに分類し，スコアはこのカテゴリーによって計算した。表に示された4つのカテゴリーは「予測にも観測にも降水があった (F・O)」，「予測したが降水が観測されなかった (F・NO)」，「予測しなかったけれども降水が観測された (NF・O)」，「予測も観測もされなかった (NF・NO)」であり，順に降水予測的中，空振り，見逃し，無降水の予測的中を表している。これらのカテゴリーを用いたスコアとその計算法は以下の通りである。

- ① Accuracy [= (FO+NF・NO) / (FO+F・NO+NF・O+NF・NO)] : 全観測に対して予測と観測が一致した割合，すなわち予測的中率を表す。
- ② Threat [= F・O / (F・O+F・NO+NF・O)] : 降水が予測も観測もされなかった場合 (NF・NO) を除いた的中率を表す。
- ③ Bias [= (F・O+F・NO) / (F・O+NF・O)] : 予測した地点の数を観測した地点の数で割ったものであり，予測の平均的雨域の広さが適切であるかの目安になる。

これらの各スコアについて降水量を0～2 mm/hまで計算し，極値を持つ①～③の3つのスコ

Table 2.2 Categories for score calculation.

	Event	
	Observed	Not observed
Predict event	F・O	F・NO
Predicted no event	NF・O	NF・NO

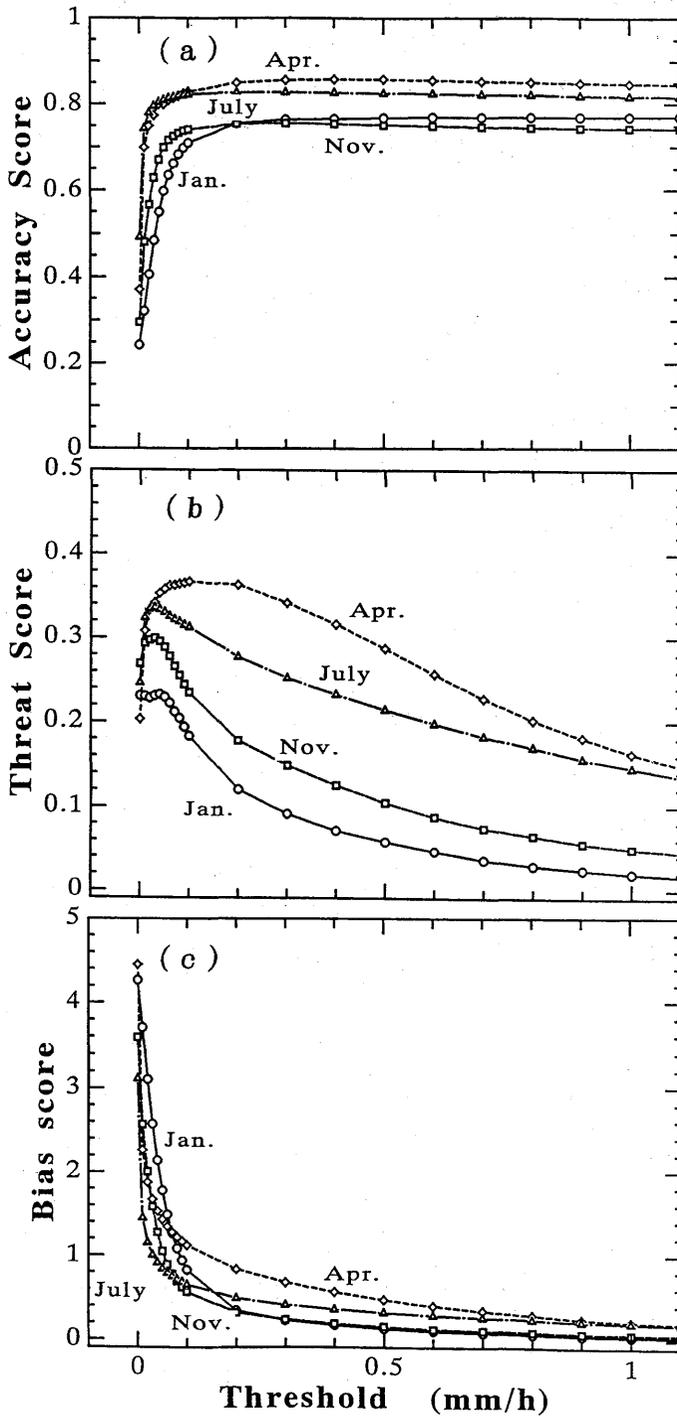


Fig. 2.10 The scores with various amount of precipitation, (a) Accuracy, (b) Threat, and (c) Bias score.

アに着目して1985年1月, 4月, 7月, 11月のデータによって四季を代表させて解析を行った。図2.10はいろいろな降水量に対する各スコアを示したものである。(a)のAccuracyスコアは予測が完全であれば1になるが, しかし予測と観測が対応するのはF・Oばかりでなく, 降水が予測も観測もされないNF・NOの場合も含まれている。そこでNF・NOの場合を除いた降水だけの的中率を表すThreatスコアを(b)に示した。このThreatスコアでは各月とも0.1mm/h以下で最大値を示している。Biasスコアは予測が完全であれば1になるが, 見逃しと空振りが同数であればスコアはやはり1になる。すなわち, 降水を予測した面積と降水を実際に観測した面積とが等しければその降水領域が重なっていないなくてもスコアは1である。スコアが1より大きければ降水を予測した面積が実際に降水を観測した面積より広く, 1より小さければ降水を予測した面積が降水を観測した面積より狭いことになる。(c)は前述した四季を代表する4つの月についてのBiasスコアを示したものであるが, 降水量が0.1mm/h近辺がほぼスコアが1であり, 降水量がこれより少なくなると急激に降水予測面積が広がってしまい, 0.1mm/hより多くなるにつれて降水を予測した面積が降水を観測した面積より次第に狭くなってゆく。

スコアによる解析結果をまとめたのが表2.3であり, 表はAccuracy及びThreatスコアを最大にし, Biasスコアを1にする降水量のしきい値を表したものである。降水のしきい値を1mm/hとした場合では, 降水は観測されているが予測では現れず, 見逃すことがある。0.3mm/hではまとまった降水がある場合には比較的予測されている。0.03mm/hでは予測される場合が多くなるが, 同時に観測されていない場合でも予測に現れ, 空振りが多くなる。以上を総合して, 降水のしきい値の年間値として0.03~0.1mm/hの間で設定するのが妥当と思われるが, 0.05mm/hで硫酸化物の沈着を試算した結果では, 降水による沈着量が過大に評価され, 後述する輸送モデルの検証のための北アメリカに対する試算では0.5mm/hで設定し, 結果は過小評価であった。これらのことを考慮して最終的には降水のしきい値を0.1mm/hに設定した。

Table 2.3 The amounts of precipitation to make accuracy and threat scores maximum, and to make bias score unity.

Score	Jan.	Apr.	July	Nov.
Accuracy	1.00	0.40	0.30	0.30
Threat	0.04	0.10	0.03	0.03
Bias	0.10	0.10	0.03	0.05

2.4 拡散モデル

2.4.1 ランダムウォークモデル

モデルによって予測された気象変数に従って大気汚染質は移流・拡散、乾性沈着及び降水による湿性沈着する。従来は移流・拡散モデルにはオイラー型が多用されてきたが、この方法には計算機能力から生じる格子間隔の制限等によって十分な空間分解能が得られないことや、計算スキームから発生する疑似拡散等の問題が含まれている。そこで本研究ではラグランジュ法による粒子モデルを用いることとした。この方法は各粒子毎に属性を付けることができるので、どの排出源で排出された粒子であるかを同定することが可能である。

排出源から汚染質の排出強度に応じた数で大気中に排出された粒子は、水平には気象予測モデルによって与えられる風の成分、 u , v によって移流するだけであり、水平拡散は無視した。

一度に多量の粒子を考え、一つ一つの粒子の鉛直方向の運動には鉛直流、 $\dot{\sigma}$ による粒子の動きに加えて拡散係数に対応したランダムな動きを与え、粒子の座標上の位置を求める。

$$\begin{aligned}\frac{dX}{dt} &= u, \\ \frac{dY}{dt} &= v,\end{aligned}\tag{2.20}$$

$$\frac{d\dot{\sigma}}{dt} = \dot{\sigma} + R$$

ここに、 R はランダム変数であり、以下のように定義される。

$$R = \pm \sqrt{2 K_z \delta t}\tag{2.21}$$

K_z は鉛直拡散係数であり、式中の複号はどの時間ステップにおいても全ての粒子についてランダムに正負いずれかを取る (Diehl et al., (1982))。例えば、時刻 t において高度 z にあった粒子の δt 時間後の高度は

$$z(t + \delta t) = z(t) + \dot{\sigma} \delta t \pm \sqrt{2 \delta t K_z}\tag{2.22}$$

のように移流項と拡散項の和で計算される。この手法を用いて Kimura et al. (1988) はチェリノブイリ原子力発電所の事故による放射性物質の拡散計算を行っている。 K_z が一定のとき、粒子の数が十分に多く、また時間ステップ数を十分に多く取れば、粒子の密度は拡散方程式の解析解に一致する。拡散項は拡散方程式の解析解と同じ形をとっており、ガウス型プルームモデルにおけるプルームの濃度分布の標準偏差 σ_z に対応するものである。

混合層内では鉛直拡散係数が高さ方向に変化するため、濃度の傾度がなくても鉛直フラックスを生じる等の誤差が発生する。この誤差を避けるため、(2.22) に補正項を付加するかまたは時間積分を以下のように2段階で計算して平滑化を行う二つの方法があるが今回は後者のオイラーバックワード法を用いた。まず、 $t + \delta t$ における粒子の位置 z^* を次の式によって計算しておく。

$$z^* = z(t) + \dot{\sigma} \delta t \pm \sqrt{2 \delta t K_z(z)} \quad (2.23)$$

次に z^* を用いて $t + \sigma t$ における粒子の位置を以下によって計算する：

$$z(t + \delta t) = z(t) + \dot{\sigma} \delta t \pm \sqrt{2 \delta t K_z(z^*)} \quad (2.24)$$

このスキームを用いて、 δt を十分に小さく（ほぼ2分間位）取ることによって誤差を少なく抑えることができる。これらの計算を全粒子について行い、時々刻々の位置を求めて対象地域内の粒子数から濃度を換算する。水平移流の場合の計算時間ステップは $\delta t = 10$ 分で実行されている。

気象予測モデルで Mellor and Yamada (1974) によるレベル2のクロージャーモデルを用いて運動量、熱及び水蒸気についての鉛直拡散係数を計算しているため、粒子の鉛直拡散係数もこれに等しいとすれば ($K_z = K_M = K_H = K_E$)、鉛直拡散係数は気象予測モデルにおいて与えられている。

2.4.2 汚染質の変質

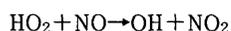
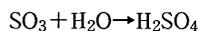
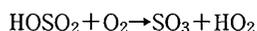
酸性雨の要因物質としての主要な汚染質は、排出量の大きさ等からみても硫酸化合物であると考えられる。汚染質の移流・拡散の他に長距離輸送モデルでは根本的な考え方として大気中における硫酸の質量保存が考慮されている。大気中に排出される二酸化硫黄及びサルフェートを Q_{SO_2} 及び $Q_{SO_4^{2-}}$ 、大気中における濃度を C_{aSO_2} 、 $C_{aSO_4^{2-}}$ とすれば、それぞれの濃度変化は

$$\frac{dC_{aSO_2}}{dt} = Q_{SO_2} - (\tau + D_d + D_w) C_{aSO_2} \quad (2.25)$$

$$\frac{dC_{aSO_4^{2-}}}{dt} = Q_{SO_4^{2-}} + \tau C_{aSO_2} - (D_d' + D_w') C_{aSO_4^{2-}} \quad (2.26)$$

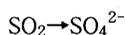
として表され、 τ は二酸化硫黄の酸化によるサルフェートの生成率であり、 D_d' と D_w' は二酸化硫黄の D_d' と D_w' はサルフェートの乾性沈着率及び湿性沈着率である。すなわち、大気中の二酸化硫黄の量は酸化によるサルフェートへの変質と乾性及び湿性沈着によって減少するだけである。一方、大気中のサルフェート量は二酸化硫黄の酸化による増加と乾性、湿性沈着による減少である。それぞれの過程については以下に順次述べて行くことにする。

硫黄酸化物の人為的な排出の多くは SO_2 であり、 SO_2 の大気中における酸化反応では酸化性ラジカルによる気相反応と雲中における H_2O_2 が介在する液相反応が主たるものであるが、ここでは気相反応による汚染質の変質のみを考慮し、輸送モデルに取り入れることにした。 NO_x が存在する汚染大気中では OH ラジカルによる下記のような連鎖反応による硫酸の生成が支配的である(畠山, 1986)。



M は N_2 , O_2 等の第3体を表す。また OH ラジカルは光化学反応による亜硝酸やアルデヒド等の分解によっても生成される。このように気相反応で生成された硫酸は全て粒子化されると考えてよい。生成された粒子はかなり純粋な硫酸水溶液であり、大気中の炭化水素と NO_x の役割は SO_2 を硫酸に酸化させることであり、それらが粒子化することはない(泉, 1988)。

このように大気中における気相反応によって SO_2 から粒子が生成される輸送モデルでは粒子は硫酸イオン(サルフェート: SO_4^{2-})であると仮定し、(2.25), (2.26) 式の右辺の第二項には



の変質を反応速度に相当するサルフェートの生成率 τ を時間の関数として $0.01/\text{h}$ を用いた。すなわち、1時間に1%の割合で SO_2 が変質し、サルフェートが生成されていくことになるが、全ての SO_2 がサルフェートに変質することは非現実的であるので、変質の上限を設定した。人為的発生源の影響が少ない大気バックグラウンド濃度の $\text{SO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ の比率が約 $0.08 \sim 0.11$ であること(Cuong et al., 1974) から90%を変換の上限値とした。

2.4.3 乾性沈着

二酸化硫黄 (SO_2) から化学反応により生成されるサルフェート (SO_4^{2-}) は粒径がサブミクロン

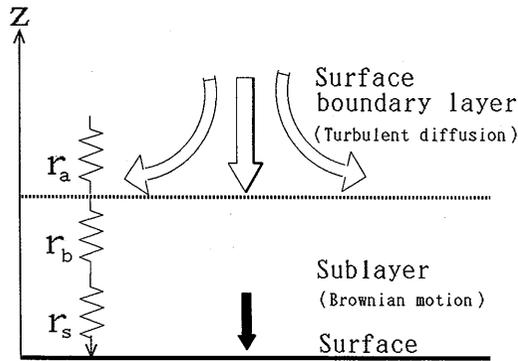


Fig. 2.11 Schema of the dry deposition process.

の微粒子であるため、重力落下は無視することができるが、地表面における沈着を考慮する必要がある。図2.11は乾性沈着過程を模式的に示したものであるが、長距離輸送モデルでは地表面付近における汚染質濃度の鉛直分布の勾配は殆ど無いので、乾性沈着は地表面に非常に近い気層における気体または微粒子の下向きフラックスを F_c とすると、次のように定義される沈着速度、 v_d 、という速度の次元を持った概念で評価される。

$$F_c \doteq v_d C \tag{2.27}$$

また、 v_d は図2.11で示されたそれぞれの気層における抵抗の和の逆数として次のように求められる。

$$v_d = \frac{1}{r_a + r_b + r_s} \tag{2.28}$$

ここで r_a 、 r_b 、 r_s はそれぞれ接地境界層における空気力学抵抗、粗度長 z_0 の下層における副気層抵抗、および地表面抵抗である。 r_a は接地境界層の風速鉛直分布式を解くことによって得られる。従って、大気安定度に依存する。Businger (1973), Wyngaard (1973) に従えば、 r_a は次のように表される。

$$r_a = \frac{\ln \left(\frac{z}{z_0} \right) - \Psi_h}{\kappa u_*} \tag{2.29}$$

ここに、 κ はカルマン定数、 u_* は摩擦速度、 Ψ_h は安定度を表すパラメータである。

Wesely et al. (1977), Padro (1991), Padro et al., (1991) によれば Ψ_h について不安定条件 ($0 > z/L > -1$) では

$$\Psi_h = \exp \left\{ 0.598 + 0.39 \ln \left(-\frac{z}{L} \right) - 0.09 \left[\ln \left(-\frac{z}{L} \right) \right]^2 \right\}, \quad (2.30)$$

安定条件 ($0 < z/L < 1$) では

$$\Psi_h = -5 \frac{z}{L} \quad (2.31)$$

である。

一方, r_b については以下のように表される。

$$r_b = \frac{2}{\kappa u_*} \left[\frac{K_t}{D_m} \right]^{2/3} \quad (2.32)$$

ここに, K_t は空気の熱拡散係数であり, D_m は汚染質の分子拡散係数である。汚染質の種類によって沈着速度が異なるのは D_m が物質により異なるからである。 $r_a \geq r_b > r_s$ であるので, Waleck et al. (1986) は r_s について r_b と関連させた地表面沈着速度 v_{ds} で表現し, 安定度 (Monin-Obukhov 長さ) の関数としてパラメタライズしている。

$$(r_b + r_s) = v_{ds}^{-1} \quad (2.33)$$

沈着速度には地表面状態に依存するパラメーターが含まれ, そのために輸送モデルでは一般的には, 土地利用形態に応じて格子毎に重みを考慮して次のように与えることが考えられる。

$$V_d = \sum f_i v_{di} \quad (2.34)$$

Waleck et al. (1986) は気象データを用い, この方法によって土地利用形態別のサルフェートの季節毎の沈着速度を計算し, 北米における沈着速度マップを作成した。サルフェートの代表的な土地利用形態別, 季節別毎の最大沈着速度は表2.4に示す通りである。一方, Wesely (1989) は各種気体の乾性沈着を地域モデルのために考察している。また, 乾性沈着の効果が海陸風循環内における大気汚染濃度分布に与える影響を調べるために Kitada et al. (1986) は陸域においては (2.29) 及び (2.32) 式を用いる一方, 海面における乾性沈着速度も同様の方法で導いて数値実験を行っている。

本研究ではモデル領域が広く, 従って, 格子間隔も大きいため詳細な土地利用形態は無視して, 各格子を水域 (海, 湖) と陸域の2通りに分類し, そしてそれぞれの領域毎及び汚染質毎に異なった沈着速度を与えた。乾性沈着は σ 座標で $H_{dep} = 0.99$ より低い高度における粒子について評価され, それぞれの粒子と時間ステップ毎にランダムに与えられる数値が以下に定義される P_{ddep} より

Table 2.4 Maximum sulfate deposition velocities in cm/sec. (From Waleck et al., 1986)

Land type	Season			
	Spring	Summer	Autum	Winter
Urban	0.1	0.1	0.1	0.1
Agriculture	1.0	1.0	1.0	1.0
Range	1.0	1.0	1.0	1.0
Deciduous forest	1.0	1.0	0.1	0.1
Coniferous forest	1.0	1.0	0.8	0.8
Forest/Swamp	1.0	1.0	0.4	0.4
Water	1.0	1.0	1.0	1.0
Swamp	1.0	1.0	1.0	1.0
Agriculture/Range	1.0	1.0	1.0	1.0

Table 2.5 Dry deposition velocity in m/sec for SO₂ and SO₄²⁻ over land and water surface employed in present model.

Species	Land	Water
	SO ₂	0.51
SO ₄ ²⁻	0.21	0.02

小さければ乾性沈着する。

$$P_{ddep} = \frac{v_d \Delta t}{H_{dep}} \tag{2.35}$$

沈着速度は試算を繰り返したうえ、最終的に表2.5に示した値を用いた。ただし、(2.35) 式の P_{ddep} の計算においては $\sigma = 0.99$ は高度にしてほぼ100m であることから、 $H_{dep} = 100m$ とした。

2.4.4 湿性沈着

大気汚染質の湿性沈着過程には Scavenging と呼ばれ、雲底下 (below cloud scavenging または Washout) と雲の中 (in-cloud scavenging または Rainout) の2つの過程に分類される。前者の過程は汚染質と雨滴の衝突・吸着によって汚染質が雨滴と共に地表面に運ばれるものである。一方、後者の過程は汚染質が雲核として働き (Nucleation Scavenging)、雲粒を生成するかまたは雲粒との液相反応、併合等の化学的、物理的諸過程を経て雲粒に汚染質が包含される過程であり、最終的に汚染質が雨によって地表面に運ばれる現象である。

2.4.4.1 雲下における沈着過程

降水による汚染質の洗浄効果は粒子状汚染質と雨粒とが衝突する確率過程であるので、粒子の粒径分布、その大気中濃度、降水強度や雨滴の粒径分布に依存する。この確率過程は雨滴の捕捉率に包含されている。すなわち、捕捉率には衝突の確率と衝突後粒子状汚染質を雨滴に取り込む確率の両方が含まれている。雨域では水平方向に均一であるとする、雨が降り出して t 時間後の粒径 D_{sod} のサルフェート粒子の大気中濃度は

$$n(t, D_{so4}) = n_0(D_{so4}) \exp[-\Lambda(D_{so4})t] \quad (2.36)$$

であり、ここに、 $n_0(D_{so4})$ は雨の降る前の粒径 D_{so4} のサルフェート粒子濃度、 $\Lambda(D_{so4})t$ は降水による沈着率である。それぞれの雨粒が互いに独立であるとすれば、ある粒径のサルフェートに対する降水沈着率は

$$\Lambda(D_{so4}) = \int_0^\infty \left[N(D_r) \frac{\pi}{4} D_r^2 \varepsilon(D_r, D_{so4}) v(D_r) \right] dD_r \quad (2.37)$$

で表され、ここで、 N は単位体積当たりの雨粒数、 $N(D_r)$ は基準化した雨粒の粒径分布で対数正規分布またはマーシャル・パーマー分布 (Marshall and Palmer, 1948) で近似される。 $\varepsilon(D_r, D_{so4})$ は直径 D_r の雨粒が D_{so4} のサルフェート粒子を捕捉する効率、 $v(D_r)$ は D_r の雨滴の落下速度である。

いま、1個の雨粒が落下する間に粒子を捕捉することによって増加する質量は

$$\frac{\delta M'}{\delta t} = \int_0^\infty \frac{\pi}{4} (D_r + D_{so4})^2 \varepsilon(D_r, D_{so4}) |v(D_r) - v(D_{so4})| x \langle D_{so4} \rangle dD_r \quad (2.38)$$

ここで、 $x \langle D_{so4} \rangle$ は捕捉された直径 D_{so4} のサルフェート粒子の質量濃度である。降水によって捕捉される総質量濃度は全てのサイズの雨粒について積分することによって得られる。すなわち、

$$\frac{dM'}{dt} = \int_0^\infty \frac{\delta M'}{\delta t} N(D_r) dD_r \quad (2.39)$$

雨粒の粒径は0.5 ~ 数 mm である一方、サルフェートの粒径は1 μ m 以下 (サブミクロン) であり、雨粒の方が遥かに大きい。従って、(2.39) 式は次のようになる。

$$\frac{dM'}{dt} = \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{\pi}{4} D_r^2 \varepsilon v N(D_r) dD_r x \langle D_{so4} \rangle dD_r \quad (2.40)$$

上式を積分するには雨粒の落下速度及び雨粒の粒径分布を与える必要がある。雨粒の落下速度は Kessler (1969) によれば、

$$v_r = 130 \gamma D_r^{1/2} \quad (2.41)$$

であり、 γ は雨粒で1.0、氷粒で0.7である。一方、雨粒の粒径分布はマーシャル・パーマー分布

$$N_r \langle D_r \rangle dD_r = N_0 \exp(-\lambda_r D_r) dD_r \quad (2.42)$$

で近似する。ここで、 λ_r は分布曲線の傾きであり、雨粒の粒径分布については以下のように与え

られる。

$$\lambda_r = 42.2 N_{Or}^{1/4} M^{-1/4} \quad (2.43)$$

M は雨粒の混合比 (g/m^3), N_{Or} は Merceret (1975) によれば 10^7 (m^{-4}) である。ここで (2.41) ~ (2.38) 式を (2.35) 式に代入し、積分すると全ての粒径の雨粒が汚染粒子を捕捉する割合が次のように得られる。

$$\frac{dM'}{dt} = C_1 \eta m M^{0.875} \quad (2.44)$$

m は捕捉された汚染粒子の質量濃度 (g/m^3) であり, C_1 は定数で, Scott (1978) によれば水滴では 5.2×10^{-3} , 氷粒では 3.7×10^{-3} である。

本輸送モデルでは前述したように雨量の「しきい値」を設定し, しきい値以上の雨量では一定の沈着率でサルフェートの微粒子が雲底下において以下に示す確率によって湿性沈着するものとした。

$$P_{wdep} = C_{dep} \cdot \Delta t \cdot RR \quad (2.45)$$

ここで, C_{dep} は降水による沈着率, dt は湿性沈着の評価時間 (1時間) で RR は降水ファクターであり, 以下のように定義される。

- ・格子点にある粒子については気象モデルによって予測された降水量がしきい値である 0.1mm/h より大きければ $RR=1$ でそれ以外は $RR=0$ である。
- ・格子点の間にある粒子については粒子の周囲の RR を用いて RR を内挿する。

降水による沈着率については今までいろいろな値が提唱されているが, これらを参照し, 試算を繰り返した結果, 本輸送モデルでは気象モデルの予測するしきい値以上の降水がある雨域において用いた降水による沈着率は, SO_4^{2-} に対しては 3×10^{-5} (1/sec) であり, SO_2 に対しては 1×10^{-5} (1/sec) である。

2.4.4.2 降水沈着のトレーサー実験

微粒子状物質の降水による沈着率を見積もるために, 降水中において気体状と微粒子状の2種類のエア・トレーサーによる拡散実験を実施した。気体状物質は粒子状物質と比較して降水による沈着率は小さいと考えられるので, 両者のトレーサーを同時に降水時の大気中に地上2.5mから散布し, それぞれの大気中濃度及び微粒子状物質の雨水中の濃度を検出し, 比較することによって沈着率を見積もる。トレーサーは気体状のトレーサーとして六沸化硫黄 (SF_6) 及び微粒子状トレーサーとして希土類元素であるディスプレイシウム (Dy) の塩化合物 ($DyCl_3$) を用いた。Dy トレーサーは可

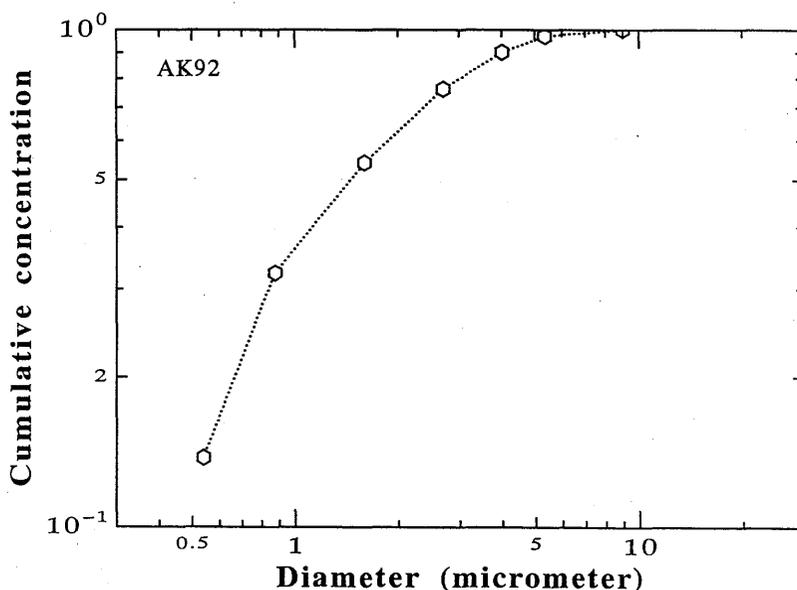


Fig. 2.12 Cumulative distribution of the dysprosium particle diameter in the atmosphere. Particles were generated by the combustion of the methyl alcohol solution.

能な限り粒径を小さくして大気中に放出するために D_y をメタノールに溶解し、この溶液をバーナーで燃焼させることによって微粒子を発生させた。大気中における D_y の粒径分布はアンダーセンサンプラーによって粒径別にフィルター上に捕集した各粒径毎の濃度から求めた。図2.12に示されているように、直径が $2 \mu\text{m}$ 以下の粒子が全体の50%以上を占めており、 $9 \mu\text{m}$ より大きな粒子はない。 D_y の大気中濃度はフィルター上に捕集したサンプルを放射化分析により求めた。放射化分析は原子炉内で捕集したサンプルに中性子を照射して放射化し、 D_y から放射される γ 線のスペクトルと波高分析によって濃度を求める方法で、分析精度が非常に高い。実験中に容器に採取した雨水も濃縮した上で放射化分析を行い、雨水中に含まれる D_y の量を求めた。容器に溜まった雨水の量から実験領域における降水量の分布が得られる。一方、 SF_6 の捕集はポリエステルの袋に空気を引き込み、これを電子吸着検出器のガスクロマトグラフィーによって濃度を検出した。雨滴の粒径分布の計測は粒子映像化装置を用いて行った。図2.13はトレーサールームの軸に沿った SF_6 と D_y の大気中規準化濃度と降水による D_y の規準化した沈着量の例を示したものである。濃度はトレーサーの放出率と風速で、沈着量は放出率、風速、降水量で規準化してある。 SF_6 の降水による沈着量が非常に小さく無視できると仮定すれば、 SF_6 濃度と D_y 濃度との差が降水によって沈着したことになる。図に示した例の場合、トレーサーの放出率を1とすると実験領域内における 1m^2 当たりの1時間沈着量は平均的には約 8×10^{-5} である。降水強度は 1mm/h で、それぞれの測定点における降水沈着率は $9 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-6}$ の範囲にあり、平均的には $2.3 \times 10^{-5} / \text{sec}$ 程度である。

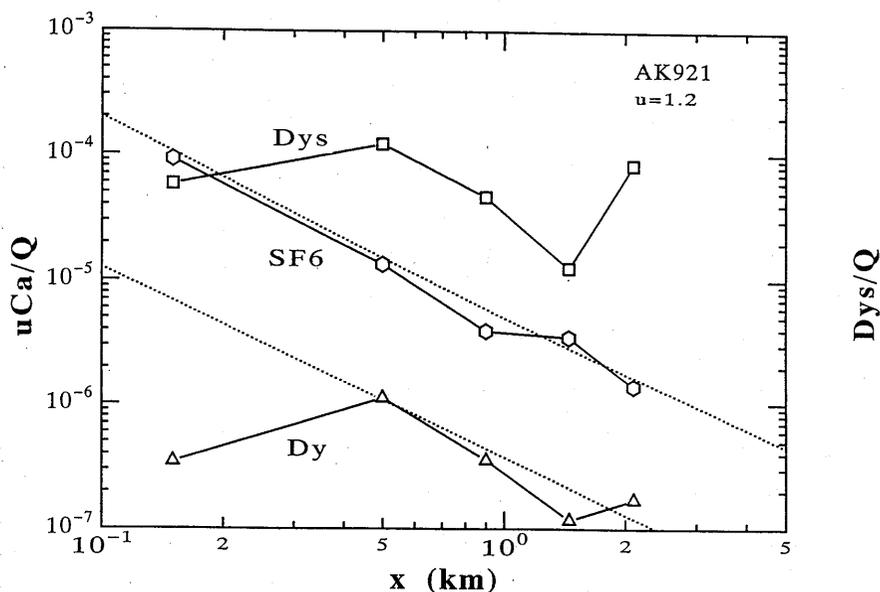


Fig. 2.13 The axial concentration of the sulfur hexafluoride and dysprosium tracers, and deposition of dysprosium tracer due to precipitation with distance downwind.

降水沈着率は降水強度に依存するものと考えられ、この実験の場合は降水強度が1 mm/hと比較的弱いので 10^{-5} のオーダーになったものと思われる。他の例では0.6mm/hの降水強度で 1.8×10^{-5} であった。

2.4.4.3 雲中における沈着過程

輸送モデルの気象予測モデルでは雲物理過程が陽に含まれていないので、雲を陽に表現することができない。従って、in-cloud scavenging過程は考慮されていないが、少しふれておくことにする。

雲中における沈着過程 (in-cloud scavenging) は酸性雨にとって非常に重要な過程であることが指摘されており (鶴田等, 1988), 雲と共に汚染質が長距離輸送されることから輸送の面でも重要な過程である。しかしながら, in cloud scavenging過程を取り扱い, これを長距離輸送モデルに組み込んだ例はほとんど皆無である。本輸送モデルでもこの過程は含まれていないが, 近い将来, この過程をモデル化して長距離輸送モデルに付加することが考えられるので, in cloud scavenging過程について概略的に少し触れておくことにする。すなわち, モデル化を前提とするため, 雲の消長に係わる微物理的考察及び汚染質の雲中における詳細な液相化学反応等は可能な限り省略し, 硫黄酸化物の雲中における変遷や濃度の収支だけを考慮する。

いま大気中に存在する気体状の SO_2 と微粒子状のサルフェートが雲に遭遇した場合を想定し, 雲中における諸過程を経て降水粒子中のサルフェートとして湿性沈着するとすれば, 図2.14に示す

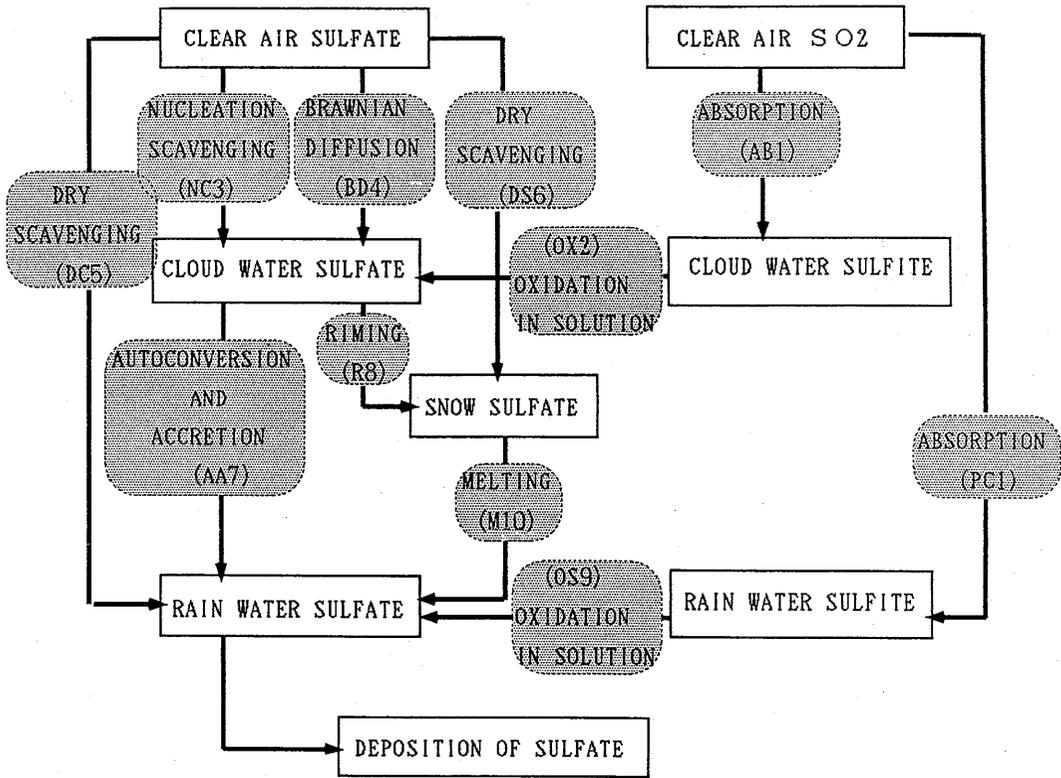


Fig. 2.14 Removal of sulfur oxides in cloud.

ような雲中における諸過程が考えられる。そしてそれぞれの諸過程において SO_2 及びサルフェートの変遷及び濃度の収支を求めればよい。すなわち、

- ①大気中の SO_2
- ②大気中のサルフェート
- ③雲水中のサルフェート
- ④雪中サルフェート
- ⑤雨水中のサルフェート

の濃度収支を計算する。

先ず①の大気中の SO_2 の濃度収支では、大気中 SO_2 の濃度（重量混合比）の変化率は SO_2 の雲水と雨水への吸着によるサルファイト (HSO_3^-) 生成（この過程を $AB1$ で表す）、さらにこの雲水及び雨水におけるサルファイトが液相酸化によってサルフェート (SO_4^{2-}) を生成する過程 ($OX2$) 等、それぞれの過程を経た汚染質の変質、移行によって決まる。すなわち、大気中の SO_2 濃度は吸着と液相酸化によって減少するので、

$$\frac{dC_{so2}}{dt} = - (AB1 + OX2 + OS10) \quad (2.46)$$

として表される。SO₂の雲水と雨水への吸着過程 (AB1) は, Hegg 等 (1984) によれば以下のよう
に表される。

$$AB1 = 10^3 c_1 C_{so2} \gamma_{cond} \quad (2.47)$$

ここに C_{so2} は SO₂ の大気中における重量混合比 (g/g_{air}), γ_{cond} は凝結率, c₁ は

$$c_1 = 1.75 \times 10^{-14} \exp \{5.19 \times 10^3 / T\} / [H^+] \quad (2.48)$$

であり, ここに T は温度 (°K), [H⁺] は水素イオン濃度である。この過程で生成されたサルファイト
の液相酸化 (OX2) は

$$OX2 = 10^3 c_2 C_{so2} q_c \quad (2.49)$$

q_c は雲水量で c₂ は Penkett 等 (1979) の過酸化水素 (H₂O₂) による酸化では,

$$c_2 = 1.09 \times 10^{-8} \exp \{2.41 \times 10^3 / T\} / [H^+]^{0.27} \quad (2.50)$$

また, Hegg と Hobbs (1982) による野外観測では

$$c_2 = 5.37 \times 10^{-19} \exp \{6.778 \times 10^3 / T\} / [H^+] \quad (2.51)$$

である。

一方, 雨水に吸着した SO₂ の液相酸化過程 (OS9) は

$$OS9 = 10^3 c^2 C_{so2} q_r \quad (2.52)$$

ここに, q_r は雨水の混合比である。

②の大気中のサルフェート濃度収支は次の4つの取り込み過程を通じて減少していくことが考え
られる。サルフェート粒子の雲核化による雲粒への取り込み (NC3), ブラウン拡散による雲水へ
の取り込み (BD4), 降水粒子との慣性衝突による捕捉 (DC5), 雪片との慣性衝突による捕捉であ
る。すなわち, 大気中のサルフェートは

$$\frac{dC_{so4}}{dt} = - (NC3 + BD4 + DC5 + DS6) \quad (2.53)$$

によって減少していく。

雲核化による大気中サルフェートの減少は

$$NC3 = F_a \frac{C_{so4}}{\delta t} \quad (2.54)$$

δt は単位時間, F_a は雲核化率で Hegg 等 (1984) の観測によれば, 雲の種類によって多少の違いはあるものの, 直径 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ のサルフェートに対しては平均的に $F_a = 0.7 \pm 0.2$ である。これはサルフェートの70%が雲核化することを意味している。鶴田等 (1988) は雲底部における雲粒, 雨粒及び大気中のエアロゾル及び SO_2 濃度を調べ, 大気中の濃度が非常に低いこと, 同じ高度の雨粒中よりも雲粒中の濃度が高かったことから, 雲粒の汚染質の全体的な捕捉率は100%に近いと推測している。

サルフェート粒子のブラウン拡散による雲水への取り組み (BD4) は

$$BD4 = 1.68 \times 10^{-8} \frac{C_{so4} K_{bd} q_c}{\bar{d}^2} \quad (2.55)$$

で表され, K_{bd} は粒子のブラウン拡散係数であり, ほぼ $2 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{sec}$ 程度, \bar{d} は雲水の平均直径で大体 $2 \times 10^{-3} \text{cm}$ 程度である。

雲中における雨粒との慣性衝突によるサルフェート粒子の沈着 (DC5) は雲中の雨粒の大きさに比べてサルフェートの粒径は非常に小さく無視できるので, 雲底下における衝突と全く同様に考えることができる。雲中における雨粒との慣性衝突によるサルフェート粒子の沈着率は (2.47) で与えられている。さらにサルフェートと雪片との慣性衝突 (DS6) は雨粒との衝突と基本的には同じと考えられるが, 粒径分布, 落下速度, 捕捉率が異なる。落下速度や捕捉率は粒径だけでなく, 雪片の結晶型によっても異なる。Gunn と Marshall (1958) によれば, 雪片の落下速度, v_s (cm/sec) は融解したときの直径を D_s (cm) とすると

$$v_s = k D_s^{0.31} \quad (2.56)$$

として表され, k は樹枝状結晶では160, 角板結晶と角柱状結晶では234である。雪片の粒径分布は雨粒と同じマーシャル・パーマー分布で表されるが (Gunn and Marshall, 1958), 分布曲線の傾き λ_r , N_{or} が雨粒と異なり, λ_r は Rutledge と Hobbs (1983) によれば,

$$\lambda_r = \left(\frac{\pi \rho_s N_{or}}{\rho q_s} \right)^{0.25} \quad (2.57)$$

であり, ρ_s は雪片の密度, q_s は雪片の混合比である。Gunn と Marshall (1958) は観測から $\lambda_r = 25.5R^{-0.48} (\text{cm}^{-1})$, $N_{or} = 3.8 \times 10^3 R^{-0.87} (\text{m}^{-3} \text{mm}^{-1})$, $D_r = 0.144R^{0.48} (\text{cm})$ のように全て降雪強度

Rに依存することを示している。

次に③の雲水中のサルフェートの収支は以下のような過程が考えられる。

$$\frac{dSO_4}{dt} = \frac{3}{2}OX2 + NC3 + BD4 - AA4 - R8 \quad (2.58)$$

雲水に入ってくるサルフェートは、雲水中におけるSO₂の液相酸化によるサルフェートの生成(OX2)、サルフェート粒子の雲核化(NC3)、サルフェートのブラウン拡散による雲水への侵入(BD4)である。一方、雲水から出ていくサルフェートはサルフェートを含んだ雲水の雨粒及び雪片による捕捉(AA7及びR8)である。雨粒と雪片による雲水の捕捉は過程は同じであるがそれぞれの捕捉率が異なるだけであると仮定する。すなわち、単位雲水量当たりに含まれるサルフェートの量に雨粒、雪片の捕捉率を掛けたものが出ていくサルフェートである。

④の雪片に含まれるサルフェートの収支は

$$\frac{dCso_4^{2-}}{dt} = DS6 + R8 - M10 \quad (2.59)$$

であり、雪片に入ってくるサルフェートとしては雪片とサルフェートの慣性衝突によるもの(DS6)と雪片がサルフェートを含んだ雲水を捕捉するもの(R8)であり、出ていくサルフェートは雪片の融解による雨水への相変化に伴って雨水中サルフェートに移行するもの(M10)である。

最後の⑤の雨水中におけるサルフェートの収支は

$$\frac{dCso_4^{2-}}{dt} = DC5 + AA7 + \frac{3}{2}OS9 + M10 \quad (2.60)$$

であり、雲の中における雨水ではサルフェートは入って来るだけで出ていくものはない。雨粒に含まれるサルフェートは雨粒とサルフェートの慣性衝突(DC5)、サルフェートを含んだ雲水の雨粒による捕捉(AA7)、雨粒に含まれているSO₂の液相酸化によるサルフェートの生成(OS9)、雪片の融解による雨粒への移行(M10)によるものである。