

(26) 感度解析に基づく対流圏光化学反応計算の簡略化

A Simple Method for Parameterization of Tropospheric Photochemistry Based on Sensitivity Analysis.

○村尾直人*、中山里美*、太田幸雄*、山形 定*、溝口 勲*

Murao Naoto, Nakayama Satomi, Ohta Satio, Yamagata Sadamu, Mizoguchi Isao

Abstract ; In order to construct useful transport-chemistry model for large-scale variations of tropospheric trace species, accurate and low computational cost submodel for reaction is needed. Based on sensitivity analysis, Dunker¹⁾ developed a simple method for parameterization of atmospheric chemistry. We have investigated the possibility of applying the method to the equations of tropospheric photochemistry. Since the method was developed for urban air chemistry, some modifications were made. One-dimensional tropospheric model was used to test its accuracy and computational speed. The results indicated little loss of accuracy compared to detailed model simulations of chemistry with high time resolution. In addition, the computation time was reduced by about 2-order of magnitude.

Keywords ; Chemical modeling, Sensitivity Analysis, Tropospheric Chemistry, Parameterization

1. はじめに

酸性雨や地球温暖化といった地球規模大気環境問題に対して、対流圏における光化学反応の重要性が強く指摘されている。すなわち、対流圏の光化学反応は、温室効果気体である対流圏オゾンやメタンの濃度増加に大きく寄与していると考えられている。また、酸性雨の原因物質である硫酸や硝酸の生成に対しても光化学反応によって生成したOHラジカルの果たす役割がきわめて大きい。このため、これらの問題の現状評価や将来予測に重要な役割を果たしているモデル計算においても大気中の光化学反応過程を詳細に取り扱う必要があると考えられる。しかし、現状では次の二つの点からその取扱いが不十分となっている。第一は、計算に必要な入力条件である発生源データが不十分であることである。第二は、反応計算に膨大な計算時間を必要とすることである。欧米で開発されているオイラー型モデル（例えば、Chang ら²⁾）では、計算時間の8割以上を反応計算に費やしているのが現状である。広域の大気モデルでは計算点が多くなることと積分時間が長くなることから、それぞれの計算点について反応を基礎式から取り扱うことは現在のスーパーコンピュータを用いても現実的ではない。

近年、広域を対象として長い時間積分を行うモデルが地球環境問題との関連で多くなっているため、簡便な反応計算法の研究が数多くなされている。Marsden ら³⁾、Spivakovsky ら⁴⁾の方法は、対象とする化学種がとりうる濃度範囲に対していくつかの代表濃度を設定して反応計算を行い、その結果から光化学反応生成物質濃度を従属変数、様々な物質の初期濃度を独立変数として回帰分析を行い、多項式近似を行うものである。また、Dunker¹⁾の方法は対象とする化学種がとりうる濃度範囲に対していくつかの代表濃度を設定する点は同じであるが、初期濃度等に対する一次および二次の感度を求め、その結果を用いて2次のテイラー展

* 北海道大学工学部衛生工学科 Faculty of Engineering, Hokkaido University

開によって濃度計算を行うものである。一方、Jacob ら⁵⁾は、濃度を求める化学種の反応について考察を行ない、その化学種に対する影響の大小から反応物質をいくつかの物質へ統合し、それらについて反応計算を行っている。以上の方法の対流圏光化学計算への適用例は少なく、その具体的適用は都市の光化学スモッグに対するものが多いのが現状である。

以上の点を踏まえ、本研究では、Dunker¹⁾が都市の光化学スモッグに対して提案した方法を用いて、その対流圏光化学反応計算への適用可能性とそれに必要な計算条件の設定について検討を行った。具体的には、光化学反応計算では最も正確とされるギアー法⁶⁾を基礎として、様々な初期条件に対する各種化学種の感度を求め、その結果を用いてある時間後の各種化学種成分濃度をテイラー展開により求めるというものである。すなわち本研究の目的は、広域モデルに組み込むことが可能な簡便かつ正確な反応サブモデルの確立にある。

2 感度法の概要

2-1 感度法

Dunker¹⁾が提案した簡易計算法は、感度解析を利用した濃度計算法（以下、感度法）である。感度解析とは、多くの入力条件を用いる数値実験において、入力条件の変化が結果にどの程度影響しているかを知ることが目的とし、具体的には計算結果の入力条件に対する偏微分係数（感度係数）を求めることである。感度法では、この感度係数を利用して、様々な入力条件に対するある時間後の各種大気汚染物質濃度を求める。以下に感度法の概要を述べる。

大気中の化学種濃度の時間変化は、適当な初期条件 $\vec{\lambda}$ （汚染物質濃度の時間 t_0 における濃度、光解離定数や温度）のもとで、次に示す(1)の連立常微分方程式を、解くことによって得られる。

$$\frac{d\vec{c}}{dt} = \vec{f}(\vec{c}, t, \vec{\lambda}) \quad (1)$$

ここで、 $\vec{c}$ 、 $\vec{f}$ は、それぞれ c_i 、 f_i （ $i=1, n$ 、 n は化学種の数）を要素に持つベクトルである。

大気中の光化学反応機構においては、相互に影響を及ぼしあう物質の濃度変化の時間スケールが異なる。このような機構に対する有効な解法としてギアー法があり現在最も正確な解が得られるものとされている。しかし、ギアー法には計算量が膨大になるという欠点もある。そのため、計算点を多く扱う必要のある地域モデルやグローバルモデルにおいては、ギアー法の適用はあまり現実的であるとはいえない。

感度法では、まず、ある一組の初期条件、 $\vec{\lambda}_0$ に対する時間 Δt 後の濃度 $\vec{c}_p(t_0 + \Delta t)$ を、ギアー法を用いて計算する。次に、 $\vec{\lambda}_0$ の成分 λ_{pi} 、 λ_{pj} について、一次の感度係数 $\vec{s}_{pi}(\partial \vec{c}_p / \partial \lambda_{pi})$ および二次の感度係数 $\vec{s}_{pi,j}(\partial^2 \vec{c}_p / \partial \lambda_{pi} \partial \lambda_{pj})$ を求める。そして、任意の初期条件 $\vec{\lambda}$ （ $\vec{\lambda}$ は $\vec{\lambda}_0$ の近傍とし、その成分を λ_i 、 λ_j とする）に対する、 Δt 時間後の物質濃度 $\vec{c}(t_0 + \Delta t)$ を、二次のテイラー展開を用いて次のようにして近似する。

$$\begin{aligned} \vec{c}(t_0 + \Delta t) = & \vec{c}_p(t_0 + \Delta t) + \sum_{i=1}^N \vec{s}_{pi}(\lambda_i - \lambda_{pi}) \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \vec{s}_{pi,j}(\lambda_i - \lambda_{pi})(\lambda_j - \lambda_{pj}) \end{aligned} \quad (2)$$

すなわち、感度法は式(2)を用いた濃度計算法である。

一次の感度係数 $\vec{s}_{pi}$ および二次の感度係数 $\vec{s}_{pi,j}$ の計算方法は以下のとおりである。

(1)式を λ_{pi} で微分すると、

$$\frac{\partial}{\partial \lambda_{pi}} \frac{d\vec{c}_p}{dt} = \frac{\partial}{\partial \lambda_{pi}} (\vec{f}(\vec{c}_p, t, \vec{\lambda})) \quad (3)$$

一次の感度係数に関する連立常微分方程式は、

$$\begin{aligned} \frac{d \vec{s}_{p,i}}{dt} &= \frac{d}{dt} \frac{\partial \vec{c}_p}{\partial \lambda_{p,i}} = \frac{\partial}{\partial \lambda_{p,i}} \frac{d \vec{c}_p}{dt} \\ &= J(\vec{c}_p, t, \vec{\lambda}) \vec{s}_{p,i} + \frac{\partial \vec{f}(\vec{c}_p, t, \vec{\lambda})}{\partial \lambda_{p,i}} \end{aligned} \quad (4)$$

ただし、J : Jacobian Matrix ($J_{i,k} = \partial f_i / \partial c_k$)

次に、式(4)を $\lambda_{p,i}$ で微分して二次の感度係数に関する連立常微分方程式を得る。

$$\begin{aligned} \frac{d \vec{s}_{p,i,j}}{dt} &= J(\vec{c}_p, t, \vec{\lambda}) \vec{s}_{p,i,j} + \left[\frac{\partial J(\vec{c}_p, t, \vec{\lambda})}{\partial \lambda_{p,i}} \right] \vec{s}_{p,i} \\ &+ \left[\frac{\partial J(\vec{c}_p, t, \vec{\lambda})}{\partial \vec{c}_p} \vec{s}_{p,j} \right] \vec{s}_{p,i} + \left[\frac{\partial J(\vec{c}_p, t, \vec{\lambda})}{\partial \lambda_{p,i}} \right] \vec{s}_{p,j} \end{aligned} \quad (5)$$

左辺の第一項～第三項は(4)式の第一項の微分により、また第4項は(4)式の第二項の微分により得られる。本研究では、(4)、(5)式の解法に the decoupled direct method⁷⁾を用いた。

感度係数 $\vec{s}_i$ は、正規化を行うことによりパラメータ別の感度の大きさの比較が容易になる。例えば、 λ_i に関する正規化した一次の感度係数 $\vec{S}_i$ は次式であらわされる。

$$\vec{S}_i = \frac{\partial \ln \vec{c}}{\partial \ln \lambda_i} = \frac{\lambda_i}{\vec{c}} \frac{\partial \vec{c}}{\partial \lambda_i} = \frac{\lambda_i}{\vec{c}} \vec{s}_i$$

したがって、 λ_i の変化率に対する $\vec{c}$ の変化率が $\vec{S}_i$ となる。 $\vec{c}$ の成分 c_j に関する正規化した一次の感度係数を $S_i(j)$ とすると、 $S_i(j)=1.0$ は λ_i の変化の割合が c_j の変化にそのまま反映されることを示しており、 $S_i(j)$ の絶対値が大きいほど λ_i の変化が c_j の変化に大きく影響する。また $S_i(j) > 0$ ならば λ_i の増加にともなって c_j も増加し、 $S_i(j) < 0$ ならば λ_i の増加にともなって c_j は減少する。

2-2 感度法における計算条件の検討

感度法を用いて実際の反応計算を行うためには、まず初期条件 λ のとり得る値の範囲を考慮し、感度を計算する(いくつかの)代表初期条件を選ぶことが必要となる。初期条件 λ は、各種化学種の初期濃度、気温、紫外線強度などであるが、大気的光化学反応機構に含まれる化学種数は、通常で数十個からそれ以上であり、それらの初期濃度すべてに対して感度を計算しようとする、計算は膨大なものとなり簡略化の意味がなくなる。そこで、まず Dunker が行った都市境界層内の化学種の分類¹⁾を参考にして、化学種をその性質によって分類し、初期条件 λ に含むべき化学種について検討を行うこととした。

Table 2.1 にその分類¹⁾を示す。この分類でタイプⅡに分類されているはフリーラジカル類で、これらの物質は反応性が極めて高く寿命が短いため、その濃度は初期濃度には関わりなく他の長寿命物質の濃度や紫外線量等によって決まると考えられる。また、タイプⅢの化学種は最終生成物で Δt 時間後の他の化学種や

それ自身の濃度に及ぼす影響は小さいとしている。その結果、タイプⅠに属する化学種のための初期濃度を初

Table 2.1 Classification of the chemical species in urban atmosphere

Type	Species	Examples
I	Reactants	NO _x , O ₃ , HC, aldehydes
II	Free radicals	OH, HO ₂ , NO ₃
III	Products	HNO ₃ , H ₂ O ₂

期条件 λ に含むべき化学種としている。これらの物質を以下では感度計算対象物質と呼ぶことにする。感度は感度計算対象物質のいくつかの初期濃度（以下、代表値と呼ぶ）の組み合わせに対して計算することとなる。

2-3 感度計算対象物質の妥当性

以上の感度計算対象物質設定の妥当性を評価するために、ギア法と感度法による反応計算を行い結果の比較を行った。計算の対象は、対流圏モデルへの適用を考慮して北半球中緯度地域陸上の日中とした。反応機構は Kleinman⁸⁾ に一部変更を加えたものを用い、感度計算対象物質は Table 2.2 に示す14種の化学種の初期濃度とし、さらに紫外線強度や温度についても感度を求めた。計算の時間幅 Δt は反応輸送モデルで使用される時間ステップを考慮して30分とした。また、大気中の濃度が他の物質と比べて大きく、場所や季節による濃度変動が小さい物質 (O_2 、 N_2 、 CO_2 、 CH_4) については初期濃度のみを設定した。初期濃度のみを設定しそれに対する感度計算を行わない物質を以下では初期濃度設定物質と呼ぶ。

以上の条件で感度法とギア法で6時間の反応計算を行った結果の比較を Table 2.3 に示す。 O_3 やアルデヒド、ケトン類などはギア法の結果とかなりよく一致した。一方、 NO 、 NO_2 、 CH_3OOH 、 C_3H_8 には6時間で約10%の濃度差があらわれた。この理由は感度計算対象物質の設定の不適切さによると考えて、次の二つの点から両法の間に大きな差が出た化学種について考察を行った。

Table 2.2 Independent variables used in the parameterization λ

1) Initial concentrations	
NO_x	HCHO
O_3	CH_3CHO
ALKAN	CH_3OOH
PAN	HONO
CO	CH_3COCH_3
C_2H_4	$C_2H_5COCH_3$
C_3H_8	HO_2NO_2
2) Temperature	
3) U.V. light intensity	

Table 2.3 Results from the 6-hour test Simulation

	Initial Conc.	Gear method(c_e)	This work (c)	error* (%)
NO	7.15E-5	2.01E-5	2.18E-5	8.56
NO_2	3.28E-4	1.22E-4	1.31E-4	7.37
O_3	5.00E-2	5.19E-2	5.18E-2	-0.20
ALKAN	5.00E-4	3.75E-4	3.80E-4	1.29
PAN	3.00E-4	3.28E-4	3.20E-4	-2.42
CO	1.00E-1	9.87E-2	9.87E-2	0.06
C_2H_4	1.00E-4	4.74E-5	4.89E-5	3.17
C_3H_8	5.00E-5	4.41E-6	4.85E-6	9.87
HCHO	5.00E-4	4.80E-4	4.64E-4	-3.21
CH_3CHO	1.00E-4	7.56E-5	7.69E-5	1.84
CH_3OOH	8.00E-5	2.58E-4	2.20E-4	-14.77
HONO	1.00E-6	4.86E-7	5.13E-7	5.47
CH_3COCH_3	1.00E-4	2.35E-4	2.34E-4	-0.35
$C_2H_5COCH_3$	3.00E-5	7.20E-5	7.06E-5	-1.94
HO_2NO_2	1.00E-5	6.51E-6	6.79E-6	4.25

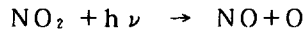
$$* \text{ error} = \{c - c_e\} / c_e \times 100$$

2-3-1 感度計算対象物質の追加

ここでは NO と CH_3OOH について不一致の原因を考察する。

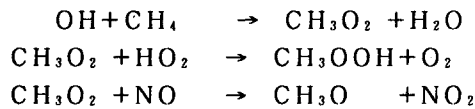
Table 2.3 より NO の不一致は、ギア法と感度法の差は感度計算を行った0~30分の間の NO の生成-消滅のバランスが、0~6時間の間のバランスと比較して生成側に偏っていたために生じたと考えられる。

大気中の反応によるNOの生成は、主にNO₂の光解離反応による。



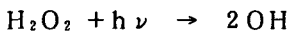
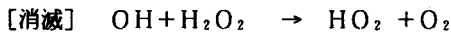
一方、消滅はO₃との反応、過酸ラジカル類との反応があげられる。このうちNO₂、O₃は感度計算対象物質に入っているため、問題となるのは過酸ラジカルである。NOに関するギアー法と感度法との不一致は、感度係数の計算を行う反応初期に反応全体と比較して過酸ラジカルが不足していることにより、NO₂への酸化が遅くなっていることが原因であると考えられる。これらの過酸ラジカルは炭化水素とOHとの反応によって生じるため、反応初期と全体に対してOH生成に関連する物質が感度計算対象物質として欠けていると考えられる。

次に、CH₃OOHの6時間の変化を比較する。ギアー法と感度法との差は感度計算を行った0～30分の間に、6時間の反応計算全体と比べて生成不足となっているために生じたものである。CH₃OOHはCH₄とOHラジカルとの反応によって生成したCH₃O₂ラジカルとHO₂ラジカルの反応によって生成するが、競争反応としてCH₃O₂とNOとの反応がある。すなわち、



ここで、CH₃O₂とHO₂との反応速度とCH₃O₂とNOとの反応速度を比較する。反応初期にはNO濃度が高いため、生成したCH₃O₂ラジカルは主にNOと反応して消滅する。しかし、反応後期ではNO濃度が低くなるため、この二つの反応の反応速度の差は小さくなっていく。感度係数は反応初期のNOとの反応が卓越しているときに計算された値なので、NO濃度が低くなる反応後期に、二つの計算法の間に大きな差が見られているということが考えられる。したがって、CH₃OOHの不一致の原因は前述のNOの不一致に求められると考えた。

以上より、各種物質濃度の不一致の原因として考えられるのは、OHラジカルの生成に関与するH₂O₂を感度計算対象物質に含めなかったことである。H₂O₂の生成、消滅は以下の通りである。



Dunkerの分類ではH₂O₂をタイプⅢの生成物に分類していたが、その計算対象は都市大気であり、NO_x濃度が高い。そのため、OH濃度にはNOと過酸ラジカルとの反応の寄与が大きく、H₂O₂の光解離によるOH濃度への寄与は小さいと考えられる。しかし本研究で対象としているのは対流圏であり、NO_x濃度は都市大気の1/100～1/10000程度である。そのため、H₂O₂の光解離によるOH濃度への寄与も考慮する必要がある。したがって、H₂O₂をタイプⅠのカテゴリーへ入れて、感度係数の計算を行うことが妥当であると考えた。

2-3-2 初期ラジカル濃度の影響

ギアー法と感度法の計算法の違いを考えて、ラジカルの初期濃度を設定することによる他の化学種濃度への影響を検討する必要があると考えた。ここで、あるラジカルの初期濃度を設定することの影響により、化学種Aの感度法による濃度が増加するということは、そのラジカルを加えたことによって様々な化学種のAに対する感度係数の値が増加するということである。Table 2.2を基本条件として、これに主要なラジカルを1種類づつ初期濃度設定したものについて感度係数を求め、大きな影響をもつラジカルを調べた。NOに対するO₃の一次の感度係数について、条件ごとの変化を比較した結果をTable 2.4に示す。各条件の設定は基本条件に、条件1：O(¹D)、条件2：OH、条件3：NO₃、条件4：HO₂、条件5：CH₃O₂、条件6：CH₃CO₃の各ラジカル初期濃度を与えたものとした。

Table 2.4 Normalized First-order Sensitivity coefficients
for NO to initial concentration of O₃

	Sensitivity coefficients	Chage from the base case
Base Case	-0.822	—
Case 1 (Base Case + O('D))	-0.822	—
Case 1 (Base Case + OH)	-0.822	—
Case 1 (Base Case + NO ₃)	-0.822	—
Case 1 (Base Case + HO ₂)	-0.818	0.004
Case 1 (Base Case + CH ₃ O ₂)	-0.820	0.002
Case 1 (Base Case + CH ₃ CO ₃)	-0.822	—

Table 2.4 を見ると、条件4と条件5に変化があることがわかる。特にHO₂は、様々な化学種のNOにたいする一次の感度係数の値を変化させるという点で重要である。したがって、これらのラジカルを初期濃度設定物質に加えることが必要であると考えた。しかし、前述のようにこれらのラジカル濃度は、他の大気汚染物質濃度や紫外線量等で異なるため、様々な代表条件に対して一定の初期濃度を設定することが困難である。そこで、本研究では濃度・感度計算に入る前に、2分間の予備濃度計算を行い、その結果を濃度・感度計算の初期条件とすることとした。

2-5 計算条件の変更による計算結果

以上の変更を行った上で、再度感度法とギア一法で6時間の反応計算を行い結果を比較した。Table 2.5に6時間後の結果を示す。Table 2.5より、以上の変更によって、感度法の反応後期におけるラジカル不足が解消され、そのために今まで問題であった反応全体に対する0～30分の間の生成-消滅のアンバランスも解消されたと考えられる。したがって、以上の変更を行うことで感度法を用いた対流圏化学の正確な濃度計算を行うことができると考えられる。

Table 2.5 Results from the 6-hour test Simulation

	Initial Conc.	Gear method(c _r)	This work (c)	error* (%)
NO	7.15E-5	1.97E-5	2.01E-5	1.81
NO ₂	3.28E-4	1.21E-4	1.22E-4	1.54
O ₃	5.00E-2	5.19E-2	5.20E-2	0.01
ALKAN	5.00E-4	3.74E-4	3.74E-4	0.08
PAN	3.00E-4	3.29E-4	3.25E-4	-1.03
CO	1.00E-1	9.87E-2	9.87E-2	0.00
C ₂ H ₄	1.00E-4	4.70E-5	4.71E-5	0.15
C ₃ H ₆	5.00E-5	4.31E-6	4.33E-6	0.51
HCHO	5.00E-4	4.79E-4	4.78E-4	-0.12
CH ₃ CHO	1.00E-4	7.52E-5	7.52E-5	0.06
CH ₃ OOH	8.00E-5	2.65E-4	2.62E-4	-1.04
HONO	1.00E-6	4.79E-7	4.78E-7	-0.33
CH ₃ COCH ₃	1.00E-4	2.37E-4	2.42E-4	2.12
C ₂ H ₅ COCH ₃	3.00E-5	7.23E-5	7.22E-5	-0.17
HO ₂ NO ₂	1.00E-5	6.48E-6	6.53E-6	0.75
H ₂ O ₂	2.00E-4	4.99E-4	5.00E-4	0.06

$$* \text{ error} = \{c_r - c\} / c_r \times 100$$

3. 対流圏一次元モデルへの感度法の適用

前章では感度法が地表近くの対流圏の濃度レベルに対して適用が可能であるということがわかった。ここでは、対流圏の全層を対象とした反応輸送モデルに対して感度法を用いた濃度計算を行って、ギアー法の計算結果との比較を行い、精度と計算時間について検討した。Table 3.1 にモデルの概要を示す。通常年間変動を対象としたモデルでは、光解離定数について日中平均値を用いることが多いが、本計算では、ギアー法と感度法との比較に目的があるため日平均値を用いた。この単純化は、 NO_2 および O_3 を10%程度過剰評価する⁹⁾。このモデルを用いて、2月の北半球中緯度地域（北緯40°）に対して、まずギアー法を用いて数日間の予備計算を行い、各感度計算物質の各層における代表値を決定した。その後、感度法とギアー法を用いて1ヵ月間の計算を行った。

Table 3.1 One-dimensional photochemical model used in this study

Model region	Clean continental (40N)
Vertical domain	1010 ~ 300mb (10 Layer)
Parameters	Diffusion coefficients, emission fluxes, deposition velocities are taken from Kasting and Singh ¹⁰⁾ . Rain out rates are taken from Isaksen and Rodhe ¹¹⁾ . The seasonal variations of temperature, humidity and u.v. light intensity are approximate climatological averages.
Chemical scheme	taken from Stockwell et al. ¹²⁾ . The number of reaction is 156, and the number of chemical species is 67.
Integration	chemistry : Gear method ⁶⁾ or the method developed in this study diffusion : Crank-Nicolson scheme

3-1 予備計算

まず、各感度計算対象物質について各層の代表値を決定するために予備計算を行った。これは、炭化水素類の清浄地域における実測例は非常に少なく、実測例があっても本研究で感度計算対象物質として用いたすべての炭化水素類を測定している例はないために、代表値を決定することが困難なためである。予備計算では、各感度計算対象物質に対して初期濃度を文献等から適宜設定した。予備計算の初期には、どの化学種においてもかなりの濃度変動が見られたが、濃度変動は早いもので3日、変動が大きいのでも10日程度でおさまり、その後は変動が緩やかになる。本研究ではこの予備計算をもとに、感度計算対象物質の濃度範囲を各層ごとに設定し代表濃度を与えた。

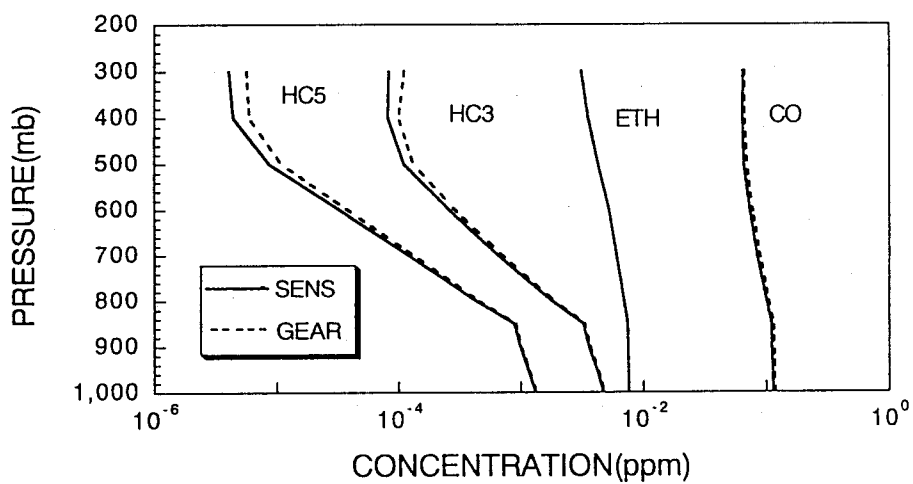
3-2 結果

3-2-1 鉛直分布

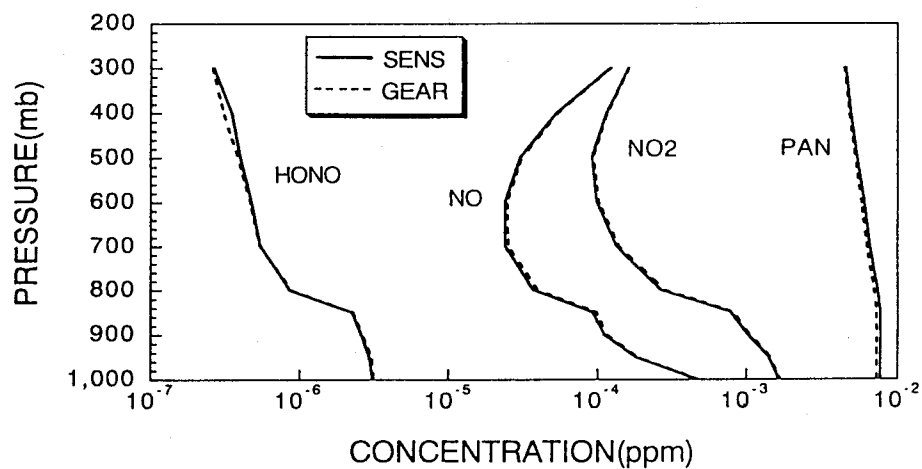
2月について1ヵ月の計算を行った結果を図3. 1(a)~(d)に示す。これらの図は3月1日の9時における化学種濃度の鉛直分布である。炭化水素類などは全層においてギアー法の結果とほぼ一致した。上層において若干の誤差がある化学種がみられるが、これは計算にあたって設定した代表条件が不十分であったためと考えられる。しかし、感度計算条件の設定に十分な注意を払えば、対流圏の反応輸送モデルに感度法を適用していくことは十分に可能であると考えられる。

3-2-2 反応計算に要した時間

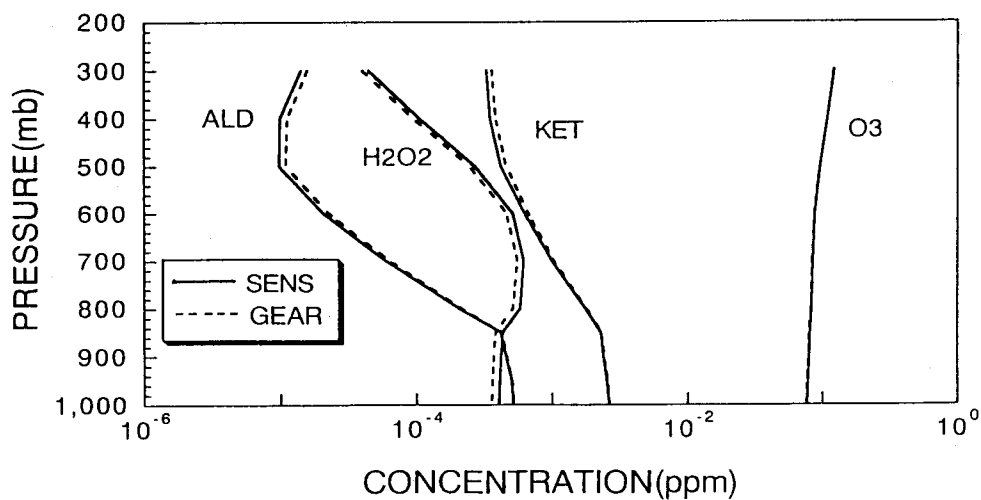
一次元モデルの中で、30分の反応計算に要した時間は、北海道大学大型計算機センターのHITAC S820/80を用いた場合、ギアー法では1.2091秒、感度法では0.0086秒で、感度法を用いることにより計算に要する時間を約1/140に短縮することができた。これは、最も簡単な全球モデル（72×36×10層、一つの水平格子の大きさは5°×5°、中緯度で経度方向約390km×緯度方向約550kmの分解能）に適用した場合、実時間30分の反応計算に、ギアー法では3134秒（約52分）要するのに対し、感度法では22.4秒で計算が可能であることに相当する。



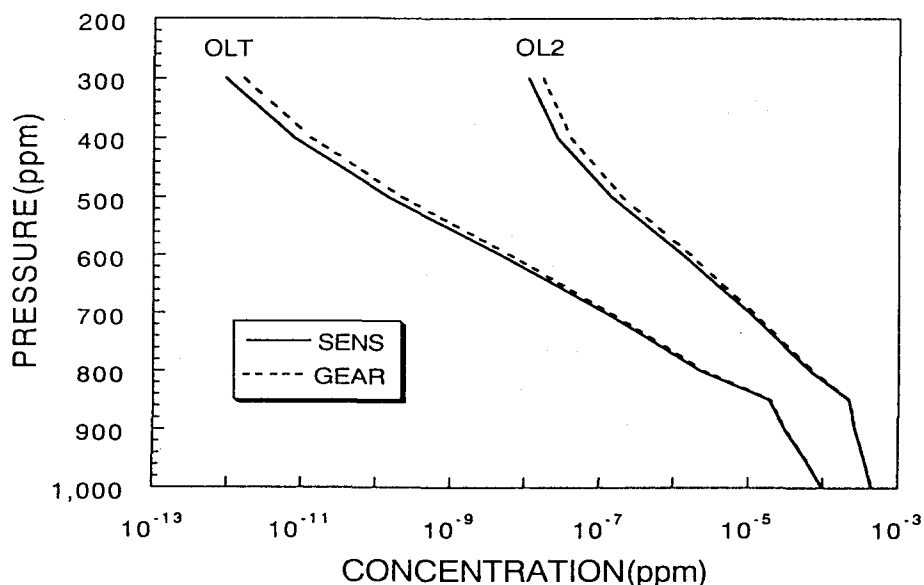
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 3.1 Predicted profiles of chemical species from the one-month model integration (March 1). Results from Gear method (solid lines) and from this study (dashed lines) are compared.

HC5 : C₅, C₆ alkane, HC3 : C₃, C₄ alkane, ETH : Ethane
OLT : Terminal alkene, OL2 : Ethylene

4 今後の展望

感度法は、対象とする大気中における化学種の濃度変化が比較的小さい場合に適した計算法である。このことから、濃度の日変動を考える必要のある都市のスケールよりも、濃度変動が季節のスケールである地域スケールやグローバルスケールの反応輸送モデルへの適用に適しているといえることができる。本論文で示した感度法の計算精度と計算時間の短縮は、そのような適用が可能であることを示すものであるが、実際の適用にあたってはいくつかの注意が必要である。そのうち、特に問題となるのが代表条件の設定である。広域スケール（例えば、全球を対象として対流圏全層）を対象として長時間（例えば、年間）の計算を行うとすると、濃度のみならず温度や紫外線強度も取りうる範囲が広く、それに対して精度が保証される代表条件を適切に設定することは容易ではない。本論文で示した一次元モデルでは、前もって行う代表条件の設定と感度計算を層別に行ったが、三次元モデルではそれに加えて、地域別（例えば Thompsonら¹³⁾は、Chemically Coherent Region と称して Urban mid-latitude, Clean continental mid-latitude, Marine mid-latitude, Marine low-latitude, Continental low-latitude, Southern hemisphere mid-latitude の6地域にそれぞれ一次元モデルを適用している）の代表条件の設定と感度計算が必要となると思われる。

参考文献

- ¹⁾ Dunker, A.M. (1986) : The Reduction and Parameterization of Chemical Mechanisms for Inclusion in Atmospheric Reaction-Transport Models, *Atmos. Env.*, **20**, 479-486.
- ²⁾ Chang, J.S., Brost, R.A., Isaksen, I.S.A., Modronich, S., Middleton, P., Stockwell, W.R. and Walcek, C.J. : A Three-Dimensional Eulerian Acid Deposition Model: Physical Concepts and Formulation, *J. Geophys. Res.*, **92**, 14681-14700.
- ³⁾ Marsden, A.R., Jr., Frenklach, M. and Reible, D.D. (1987) : Increasing the Computational Feasibility of Urban Air Quality Models that Employ Complex Chemical Mechanisms, *JAPCA*, **37**, 370-376.
- ⁴⁾ Spivakovsky, C.M., Wofsy, S.C. and Prather, M.J. (1990) : A Numerical Method for Parameterization of Atmospheric Chemistry : Computation of Tropospheric OH, *J. Geophys. Res.*, **95**, 18433-18439.
- ⁵⁾ Jacob, D.J., Sillman, S., Logan, J.A. and Wofsy, S.C. (1989) : Least Independent Variables Method for Simulation of Tropospheric Ozone, *J. Geophys. Res.*, **94**, 8497-8509.
- ⁶⁾ Gear, C.W. : Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ.
- ⁷⁾ Dunker, A.M. (1984) : The Decoupled Direct Method for Calculating Sensitivity Coefficients in Chemical Kinetics, *J. Chem. Phys.*, **81**, 2385-2393.
- ⁸⁾ Kleinman, L.I. (1986) : Photochemical Formation of Peroxides in the Boundary Layer, *J. Geophys. Res.*, **91**, 10889-10904
- ⁹⁾ 小杉智純(1994) : 対流圏光化学反応過程における雲の役割、北海道大学工学部卒業論文
- ¹⁰⁾ Kasting, J.F., and Singh, H.B. (1986) : Nonmethane Hydrocarbons in the Troposphere : Impact on the Odd Hydrogen and Odd Nitrogen Chemistry, *J. Geophys. Res.*, **91**, 13239-13256
- ¹¹⁾ Isaksen, I. and Rodhe, H. (1978) : A Two-Dimensional Model for the Global Distribution of Gases and Aerosol Particles in the Troposphere, Rep. AC-47, Int. Meteorol. Inst., Stockholm
- ¹²⁾ Stockwell, W.R., Middleton, P., Chang, J.S. : The Second Generation Regional Acid Deposition Model Chemical Mechanism for Regional Air Quality Modeling, *J. Geophys. Res.*, **95**, 16343-16367.
- ¹³⁾ Thompson, A.M., Huntley, M.A., Stewart, R.W. : Perturbations to Tropospheric Oxidants, 1985-2035
1. Calculations of Ozone and OH in Chemically Coherent Regions, *J. Geophys. Res.*, **95**, 9829-9844.