

A-1 オゾン層の回復を妨げる要因の解明に関する研究

(3) 温暖化及び大気組成変動がオゾン層破壊に及ぼす影響のモデル化に関する研究

独立行政法人国立環境研究所

成層圏オゾン層変動研究プロジェクト オゾン層モデリング研究チーム 今村隆史・秋吉英治

大気圏環境研究領域 大気反応研究室 畠山史郎・猪俣敏

東京大学気候システム研究センター 高橋正明

京都大学大学院理学研究科 鷲田伸明

広島市立大学工学部 石渡孝

姫路工業大学理学部 本間健二

平成11-13年度合計予算額 121,079千円

(平成13年度予算額 40,880千円)

[要旨] 1) 極域オゾン破壊と極域-中緯度間の輸送過程のモデル化: 3次元化学輸送モデル(CTM)への臭素光化学反応系の導入を行い、そのオゾン破壊への影響を見積もった結果、硫酸エアロゾルが増大した条件下の北極域において、臭素系反応が不均一反応によるオゾン破壊全体の40%を占めるケースも見出された。 N_2O を極渦内の空気塊のトレーサーとして、極渦崩壊時の中緯度空気との混合過程を化学輸送モデルでシミュレーション実験を行った。その結果、極域空気の特性は低濃度 N_2O 領域を極域空気塊の指標にした場合、渦位の消失から考えられるよりも長く存在する(約2ヶ月間)事が予想され、ILASデータと良い一致が得られた。2) CO_2 増加に伴う成層圏化学・放射過程の変化: 一次元光化学-放射結合モデルを用いた CO_2 倍増実験を行い、 CO_2 の増大が上部成層圏での気温低下→オゾン濃度の増大→下部成層圏への紫外線到達量の低下→ NO_x 生成量の減少→ NO_x サイクルの効率の低下→オゾン濃度の増大、を引き起こす事が明らかとなった。3) 火山噴火などによる成層圏エアロゾル変動のモデル化: 大気大循環化学モデルを用い、火山噴火を想定しない平穏時およびピナツボ火山噴火を想定した数値実験を行った。その結果、火山噴火直後の成層圏への大量の SO_2 の流入は $SO_2 \rightarrow H_2SO_4$ 変換時間の増加を招く事、エアロゾル生成に伴う放射強制力への影響が平穏時と比べて約1桁増加する事、エアロゾルの輸送過程の再現が観測結果と良い対応を示している事、噴火後の気象場への影響はエアロゾルの長波吸収が主として引き起こしている事、不均一反応を介したオゾン破壊の加速が認められる事、などが明らかになった。4) エアロゾル反応を考慮にしたメタン増加の影響評価: メタンの増加→ホルムアルデヒドの増加→ H_2CO を介した不均一反応による HO_x , NO_x , ClO_x の活性化→オゾン分解の加速、を評価するために $H_2CO + HNO_3 \rightarrow HC(O)OH + HONO$ 反応を中心とした不均一反応データを決定した。

[キーワード]

大気大循環化学モデル、三次元化学輸送モデル、成層圏オゾン、二酸化炭素、成層圏硫酸エアロゾル

1. 序

これまでの規制の結果、大気中のフロン・ハロンをはじめとした有機ハロゲン化合物の濃度は成層圏においても減少に転じ始めた。しかしながら、南極オゾンホールは今なお、そのサイズ・出現（存在）期間・オゾン破壊量のいずれの点からも拡大が続いている。また 1990 年代以降南極域に比べ規模こそ小さいが、春先の急激なオゾン減少は北極域にも出現するようになった。この様に、オゾン層破壊は単に大気中の有機ハロゲン濃度のみ依存した現象であるとは言えない。ハロゲン濃度以外に成層圏オゾン濃度に影響を及ぼし得る要因としては、二酸化炭素の増加に起因する対流圏の温暖化と成層圏の冷却化、メタンや N_2O をはじめとした大気組成の変動、火山噴火による成層圏エアロゾルの増大などが挙げられている。当然、個々の要因は各々が独立した一つの影響を与えるのではなく、相互に影響を及ぼし合う事も考慮されなければならない。

本サブテーマでは、温暖化および大気組成変動がオゾン層破壊に及ぼす影響のモデル化として、1 次元光化学-放射結合モデル、3 次元化学輸送モデル、3 次元大気大循環化学モデルの開発と数値モデル実験ならびに新たなオゾン破壊機構の評価のための反応データの決定を行った。主な研究のターゲットは次の通りである。(1) 極域オゾン破壊と極域-中緯度間の輸送過程のモデル化、(2) CO_2 増加に伴う成層圏化学・放射過程の変化の数値実験、(3) 火山噴火などによる成層圏エアロゾル変動のモデル化、(4) オゾン破壊に関与し得るメタン酸化を介した不均一反応データの決定、である。

2. 結果と考察

2. 1. 極域オゾン破壊と極域-中緯度間の輸送過程のモデル化

2. 1. 1. 化学輸送モデルへの臭素反応系の導入

臭素は塩素に比べて大気中の濃度は小さいが、オゾンの多い成層圏下部においても活性種の形で存在する割合が大きい。その結果 ClO_x や HO_x との相互の反応によって新たなオゾン破壊サイクルを形成するため、臭素系の反応の影響は相乗的なものとなる可能性がある。また、不均一反応を介したオゾン破壊への影響も無視出来ない可能性がある。そこで、新たに臭素 (Br) 系物質 (Br, BrO, HOBr, HBr, BrONO₂, BrCl, Br₂, CH₃Br, CHBr₃, CF₃Br, CF₂Br₂, CF₂ClBr) を導入した光化学モデルを開発した。取り扱う Br 系の化学物質のうちで短寿命成分は BrO_x ファミリーとして考えるファミリー法を用いた光化学スキームを開発した。開発した反応スキームを鉛直 1 次元光化学-放射結合モデルに導入し、反応スキームの妥当性をテストした。活性臭素 ($Br_y = Br + BrO + HOBr + HBr + BrONO_2 + BrCl + 2Br_2$) 源として CBr_y ($=CH_3Br, CHBr_3, CF_3Br, CF_2Br_2, CF_2ClBr$) の地表面における濃度を与え、 CBr_y の光解離や $O(^1D)$ との反応で生成する活性臭素の成層圏濃度を見積もった結果、約 20pptv と見積もられ、近年の成層圏下部での観測値と良い一致が見られた。この事は、Br 系の反応スキームが大筋で妥当なものである事を意味する。

次に、開発した臭素系物質の光化学スキームを 3 次元化学輸送モデル (CCSR/NIES ナッジング CTM: 詳細は 2.1.2 で述べる) に導入し、臭素系の光化学反応の存在がオゾン破壊に与える影響を調べた。3 次元モデルの利用は緯度や季節依存性を含めて臭素系の反応の影響を明らかにすることができる点が特徴である。まずモデルの水平解像度が T21(5.6°×5.6°) の条件で、気相反応のみのオゾン量に与える影響を調べた。図 1 は臭素系物質を含む結果から含まない結果を差し引い

た、経度平均のオゾン全量の時間-緯度断面である。1年を通して、熱帯から30°N、30°S付近までは、臭素の気相反応によるオゾン破壊は5~10DU、それより高緯度側で10~20DUという結果が得られた。次に不均一反応過程をナッジングCTMに導入して同様の数値モデル実験を行った。1997年の気象データを用いて、臭素系物質の有無ならびに不均一反応の有無の条件下でのモデル計算を行った結果、北極域では不均一反応によるオゾン破壊のうち、最大40%程度が臭素系の不均一反応が関与するものであることがわかった。

2. 1. 2. 極渦空気塊と中緯度空気の混合過程

2.1.1で述べた3次元化学輸送モデルは、国立環境研究所と東京大学気候システムセンターが共同で開発した気候3次元数値モデル^{1,2)}に大気微量成分の光化学反応過程と輸送過程を導入してオゾン分布などの大気微量成分の3次元分布を計算できるようにした3次元大気大循環化学モデル(以後単にCCSR/NIES AGCMと略す)をベースにしている。具体的には、微量成分の日々の分布を正確に再現するためCCSR/NIES AGCMで計算された水平風速と気温を、NCEPデータ³⁾の値にナッジングという手法で同化させたもので、微量成分の化学反応と輸送を気象観測データをもとに計算できるようにしたナッジング化学輸送モデル(CCSR/NIESナッジングCTM)である。ナッジングCTMの水平分解能を2.8°×2.8°(T42モデル)まで上げる事で、物質輸送過程を詳しく調べる事が可能となる。そこで、T42モデルを用いて1997年の大気微量成分の全球分布の計算を行い、特に北半球高緯度成層圏下部におけるN₂Oの分布に着目して、極域空気塊と中緯度空気の混合過程を調べた。

北極渦が崩壊し成層圏が変化の少ない安定した夏型循環に変わった後も北半球中緯度域の成層圏下部において、異常に濃度の低いN₂O濃度が数ヶ月間観測されたという事例が過去報告されている。⁴⁾ 冬季、高緯度の成層圏下部におけるN₂O濃度は極渦内では低濃度、逆に極渦外では高濃度と明確に区別される。よって先の観測事実は極渦内にあったN₂O濃度の低い気塊が、極渦崩壊後も周りの空気と容易に混合されず、低い濃度を保ち続けていたということを示唆する。関連する現象はILAS観測期間中にも現れており、1997年5月上旬に起こった北極渦崩壊後、極渦内起源と考えられる低N₂O濃度空気塊がILAS観測が終了した6月下旬まで観測された。そこでCCSR/NIESナッジングCTMを用いてILAS観測データのシミュレーション計算を行った。550 Kと600 Kの等温位面(高度約20 km~25 km)上での計算では、ILASで観測された低N₂O濃度空気塊は極渦崩壊時に極渦が急速に伸長し、ちぎれてできた幾つかの空気塊のうちのひとつである事が分かった。更に観測された空気塊は水平方向に1,000 km~1,500 km程度の半径をもち、北極渦崩壊後約2ヶ月間存在したことがわかった。モデル計算に基づくと、注目している低濃度N₂O空気塊は、初期の安定な丸い形をした時期を経て、西向きに移動しながら所々で気塊の東西方向の急速な伸長を経験し、その伸長を経験する毎にまわりの高濃度N₂O空気との濃度コントラストを失っていった(図2上段)。低濃度N₂O空気塊が東西方向の伸びを経験する時に濃度コントラストが弱まる原因の一つは、温位面に水平な等温位面上での混合が起こるためである。一方、このとき空気塊は鉛直方向には西に傾いており、そのうち東風の鉛直シアーによってこの低濃度N₂O空気塊の傾きが大きくなり、ついには引き裂かれて鉛直方向に周囲の空気との混合が起こり濃度コントラストが弱められていく効果も、水平方向の等温位面内の混合に劣らず大きいことが化学輸送モデルによる計算によって確認された。以上の事から、水平方向の混合と共にこのような鉛直方向の混合も起こり、極渦崩壊後の低濃度N₂O空気塊の濃度コントラストが弱められていったと考

えられる。

一方、力学的な保存量である渦位（極渦内で高い値、極渦外では低い値をもつ）に着目して同じ気塊を追跡すると、極渦内起源の高渦位を示す部分は、極渦崩壊後約3週間でまわりの空気との区別がつかなくなった（図2下段）。この事は極一中緯度空気の（物質の）混合過程を議論する際、力学的な保存量である渦位に注目するのではなく、 N_2O の様に成層圏下部でより長期間トレーサーとして追跡できる化学種の混合に注目しなければならない事を意味している。

ナッジングCTM計算で求めた低濃度 N_2O 空気塊の空間スケールと寿命を用いて、極渦崩壊後の北半球高緯度成層圏の水平渦拡散係数を拡散方程式から見積もると、 $1\sim 3\times 10^5\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$ という値が得られた。この渦拡散係数の値はプラネタリー波の活動によって成層圏大気の擾乱が卓越する冬季の渦拡散係数（ $10^6\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$ 程度）より小さく、これまで気象観測データなどから推定されてきた夏型循環の卓越する成層圏下部の渦拡散係数の値^{5,8)}とほぼ一致する事が分かった。その結果、本モデル計算と観測データの比較から、これまで考えられていた渦拡散係数の妥当性が物質混合の点から実証された。得られた渦拡散係数ならびに化学-輸送モデルでシミュレートされた低濃度 N_2O 空気塊の中高緯度域における移動の詳細は、極渦崩壊後の高緯度から中緯度への物質輸送と極渦内でのオゾン破壊によって生じたオゾン濃度の低い空気塊の中緯度へ拡散・混合を明らかにする上で重要である。

2. 1. 3. 化学輸送モデルを用いた極渦崩壊後の成層圏におけるオゾン分布と大気波動

前述の、極渦崩壊後の N_2O の輸送を計算したのと同じT42（水平解像度 $2.8^\circ\times 2.8^\circ$ ）化学輸送モデルを用いて、1997年の北極渦崩壊後のオゾンの分布を調べた。北極渦崩壊後の夏の成層圏下部のオゾン分布は、この高度でほとんど化学反応を起こさないトレーサーのように振る舞う N_2O の分布とは異なり、5月下旬頃から北極を中心に同心円上のオゾン濃度の低い領域が現れた。これは一日中昼間の極域で主に NO_x によるオゾン破壊が促進されたためと考えられる。注目している25km高度付近のオゾン極小域は、 NO_x による化学的なオゾン破壊のタイムスケールが適度に長いため、容易に大気波動による変形を受ける。1997年6月初旬に NO_x によるオゾン破壊によって同心円状にできたオゾン破壊域が、大気波動によって中緯度の方へ大きく張り出すことが、化学輸送モデルによる計算により確認された。夏の成層圏は波動活動が少なく穏やかであると言われてきたが、実際には、振幅は小さいが夏にも存在し得る波動活動によって、極域で破壊されたオゾンの影響が中緯度へおよぶ事が明らかとなった。

2. 2. 二酸化炭素の増加が成層圏オゾンに与える影響のモデル化

2. 2. 1. 一次元光化学反応モデルを用いた CO_2 倍増実験

成層圏における CO_2 の増加は対流圏とは逆に赤外放射の増大による冷却化をもたらすと考えられている。成層圏におけるオゾンの生成・消失に係わる化学反応は、気相反応のみを考慮した場合、温度の低下に伴いオゾン生成反応の加速+オゾン消失反応の減速をもたらす。それ故 CO_2 の増加はオゾン層の回復を促す方向に作用すると考えられる。しかしながら CO_2 の増加は他のプロセス（化学・力学過程）とは独立して成層圏全般における赤外放射のみに影響する、と言った単純なものではない。また化学反応過程も気相反応のみを扱うのでは不十分である。そこで本サブテーマでは、 CO_2 増加が成層圏プロセスに与える影響を調べる最初のステップとして、中・低緯度成層圏での化学-放射過程に対する影響に特化し、 CO_2 増加の影響の全体像を明らかにする目

的で、1次元光化学-放射結合モデルを用いたCO₂倍増数値実験を行った。

モデルではファミリー法による光化学反応スキームと光化学-放射結合過程の計算スキームを採用しており、成層圏で必要と思われる全部で163種類の酸素系、酸化水素系、窒素系、炭化水素系、塩素系、臭素系物質の気相反応を考慮している。また、不均一反応過程の導入が容易なように、不均一反応に関わる物質をファミリーから外し予報変数にして光化学スキームを組み立てた。開発した光化学-放射結合スキームを用いて鉛直1次元モデルを構築し、春分における中緯度の定常状態での気温と大気微量成分の濃度及び光解離率の鉛直分布を計算した。これらの分布の計算値を、JPL-97⁹⁾に示されている2次元モデルによる3月15日の40°N(北緯40度)における分布と比較したところ、10km~50kmの高度範囲でかなりよい一致が見られた。

この光化学-放射結合モデルを用いて二酸化炭素の突然倍増実験を行った。具体的にはCO₂濃度を350ppmvから700ppmvへ突然倍増した後、気温や大気微量成分濃度がほぼ定常状態に達した時点での値を比較する事でCO₂増加の影響を調べた。CO₂の増加の気温に対する影響として、対流圏及び地表では気温の上昇(地表で1.3度の上昇)が起きるのに対し、成層圏では逆に気温の低下が起き、45kmでは10.8度の冷却が見られた。しかし気温の低下の程度は、気温低下に伴うオゾンの生成反応の加速の結果、オゾン濃度が増加する40km以上の高度で二酸化炭素増加による成層圏の気温の低下のうちの30%程度が緩和されるということがわかった。

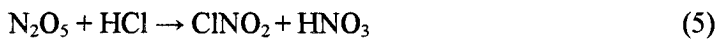
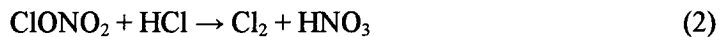
二酸化炭素倍増による大気微量成分濃度の変化は、気温の低下の影響以外に化学-放射間の相互作用を通した二次的影響を大きく受ける。先にも述べた様に成層圏上部では気温の低下に伴うオゾン濃度の増大をもたらした。一方、成層圏上部でのオゾン増加は、上部での短波吸収を増大させ、成層圏下部での光解離係数の変化を通して、直接・間接的に様々な物質の鉛直分布に影響を及ぼす。例えば、二酸化炭素倍増によるNO_yの減少は、気温のみの効果では30km以上の高度にほぼ限られるが、紫外線の減少効果によりその減少は高度10kmまで下層に拡張される。これは、紫外線の減少により成層圏中部・下部においてO₃+hν→O(¹D)+O₂の光解離速度が減少する事でO(¹D)濃度の低下を招き、その結果O(¹D)+N₂O→2NO反応によるNO_x生成が抑えられるためである。更に成層圏中部・下部におけるHNO₃やClONO₂の濃度はNO₂濃度の減少に加えて紫外線量の減少によるOH、ClO濃度の減少も影響していることがわかった。成層圏下部におけるオゾン濃度についても、成層圏下部における紫外線の減少の影響を受け、オゾン濃度の増加は低く抑えられる事が分かった。これは、オゾンの生成を支配する酸素分子の光解離(λ≤240nm)の方が、オゾンの光解離(λ≤1120nm)より紫外線での光解離の寄与が大きく、成層圏上部でのオゾン濃度の増加が結果として下部でのオゾン生成速度を低く抑える方向に働いたのが原因と分かった。このように、二酸化炭素倍増による大気微量成分の濃度変化は、気温の変化による化学反応速度の変化の影響のみならず、オゾン増加による太陽紫外線の減衰効果による影響を成層圏中部及び下部において大きく受けることがわかった。

また、光化学-放射結合モデルでは定常状態に落ち着くための時定数が放射-光化学結合しない場合に比べ長くなった。この事はCO₂の増加⇒成層圏上部[宇宙への赤外放射の増大⇒気温低下⇒オゾン生成の増大]⇒成層圏下部[上空のコラムオゾン量の増加⇒紫外線量の低下⇒O(¹D)濃度の減少⇒NO_yの減少⇒NO_xサイクルの減少⇒O₃濃度の増加]という一連の光化学-放射結合過程が働いたためと考えられる。すなわちO(¹D)とN₂Oの反応によってNO_yが生成する過程が成層圏下部で遅いためにNO_y濃度がゆっくりと変動する。NO_yのゆっくりとした変動はオゾン濃度

に直接影響を与える NO_x 濃度のゆっくりとした変動を引き起こす事になり、その結果オゾン濃度のゆっくりとした変動をもたらしたものと結論できる。

2. 2. 2. 大気大循環モデルの開発

CO₂ 増加が成層圏オゾンに及ぼす影響を化学・力学・放射の結合を考慮した 3 次元モデルで評価するために、大気大循環モデルに成層圏化学過程を陽に取り入れた化学大循環モデル (CCSR/NIES AGCM) の開発を行った。CCSR/NIES AGCM ではオゾンホール出現にとって重要な働きをする極成層圏雲 (PSC) としてタイプ I (NAT) およびタイプ II (氷晶) をモデル内の気温・水蒸気・硝酸蒸気を用い過飽和度に応じて PSC を発生させた。PSC の重力落下も考慮している。また、PSC 上での不均一反応としては ClONO₂, HCl, HOCl, N₂O₅ が関与する代表的な 5 つの反応を含めた。



初期段階では CCSR/NIES AGCM で計算されたオゾン全量の最小値は観測値に比べ約 100DU (DU=ドブソンユニット) ほど高い値であった。そこで、極渦の持続期間が長くなるように力学パラメータを調節するとともに、水蒸気をモデルの予報値から観測値にナッジングさせるなどの改良を加えた。その結果 CCSR/NIES AGCM で計算されたオゾン全量最小値は TOMS 観測と良い一致を示すようになったほか、オゾンホールの面積も観測値と良い一致を示した。オゾンホールの形状に関しては、CCSR/NIES AGCM で計算されたオゾンホールの形状は東西に対称的な形状をしており、TOMS 観測が南極半島方面に張り出した様子が見られるのとやや異なっていたが、概ね良好な対応が見られた (図 3 を参照)。

改良を加えた CCSR/NIES AGCM は後で述べる様に、火山噴火などのシミュレーションにも応用できる段階まで進んでおり、今後 CO₂ 増加実験を含めた将来予測への応用が期待できる。

2. 3. 火山噴火による成層圏エアロゾル変動のモデル化

2. 3. 1. 鉛直 1 次元光化学-放射結合モデルによるピナツボ実験

火山噴火による成層圏への多量の SO₂ 流入と成層圏硫酸エアロゾルの急増ならびにその後の硫酸エアロゾルの減少過程が、成層圏における気温やオゾンをはじめとする大気微量成分濃度を与える影響の全体像を知る目的で、鉛直 1 次元光化学-放射結合モデルを用いた数値実験を行った。このモデルでは次の 5 つの硫酸エアロゾル上での不均一反応を考慮した。



これらの不均一反応の反応係数は、JPL-2000¹⁰⁾によって、硫酸濃度の関数として計算した。成層圏エアロゾルの成分とその粒径分布としては火山噴火後の気球観測による典型的な成層圏硫酸エ

エアロゾルの粒径分布データを用いた。エアロゾルの表面積の時間空間分布はレーザレーダによるエアロゾルの後方散乱係数の鉛直分布データに、気球観測によるエアロゾルの個数密度の観測¹¹⁾、地上観測¹²⁾や衛星観測¹³⁾によるエアロゾルの光学的厚さのデータも考慮して算出した。

成層圏気温はピナツボ火山噴火後、約半年間上昇した(最大約4°C)。この気温上昇は主としてエアロゾルの長波吸収によるものであった。その後気温は、活発化した不均一反応によるオゾン濃度の減少に伴うオゾンの加熱効果の減少によりバックグラウンドの気温レベルまで低下した(噴火後約3年)。一方化学-放射結合を考慮しない計算では、バックグラウンドレベルより高い気温が噴火後4年以上続く結果となり、エアロゾル上での不均一反応が関与するオゾン破壊が成層圏気温に影響を及ぼしている事が分かった。

火山噴火が成層圏オゾンに与える影響として、数値実験から火山噴火後約1年~2年の間にオゾン全量が約5%程度減少する結果が得られた。また、図4に示す様に、20km付近のエアロゾル層の中心付近で不均一反応による ClO_x と HO_x の増加によるオゾンの減少が、30km付近では NO_x の減少によるオゾンの増加がそれぞれ計算された。この結果は観測事実¹⁴⁾をよく再現している。臭素系物質の硫酸エアロゾル上での不均一反応(6)はバックグラウンドレベルの硫酸エアロゾル条件では、1.5DU程度のオゾン破壊にしか寄与しないが、ピナツボ級の火山噴火によってエアロゾルの量がバックグラウンドレベルの40倍に増加すると、不均一反応(6)を考慮しない場合に比べてオゾン破壊量が約2倍程度になることが分かった。

2. 3. 2. CCSR/NIES AGCM を用いた平穏時の成層圏エアロゾルのモデル化

O_x 、 HO_x 、 NO_x 、 ClO_x に関する約150種類の化学反応過程を導入した大気大循環化学モデル(CCSR/NIES AGCM)に、OCSおよび SO_2 からの硫酸(H_2SO_4)生成に関わる光化学反応ならびにガス状硫酸から硫酸エアロゾルへ変換する過程をモデルに導入した。具体的にはモデルで地表面からの SO_x やOCSのフラックスを境界条件として与えて、モデルのなかで硫酸生成の化学反応を計算し、生成された硫酸ガスの過飽和分として成層圏硫酸エアロゾルを生成させた。対流圏起源 SO_2 は対流圏での寿命が短かつ人為起源エミッションが北半球中緯度に多い事から、成層圏硫酸エアロゾルのソースとしての寄与は小さいと予想されていた。しかしながら、対流圏での化学過程も含めた本モデル計算では、低緯度上部対流圏における SO_2 の混合比が比較的大きくなる結果が得られた。これはモデル内で積雲対流による鉛直輸送の効果を考慮している事、上部対流圏ではOHラジカル濃度が減少し結果としてOH反応による SO_2 の寿命が長くなる事、および SO_2 のwashoutの効果が薄れる事、が作用する事で得られたものである。モデル計算で対流圏から成層圏への SO_2 の輸送量は成層圏への全Sの流入量の約20%を占める事が予想された。この事は、人間活動がバックグラウンド時の成層圏エアロゾル量に影響を及ぼし得る事を示唆するものである。

不均一反応の速度決定に重要な役割を果たす硫酸エアロゾルの表面積分布に関して、図5にモデルで再現した月平均および東西平均した3月の硫酸エアロゾル表面積密度の緯度-高度断面図を示す。単位は $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ 、コンター間隔は $0.1\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ である。得られたエアロゾル表面分布は高緯度側にピークがあるダイポール構造を示している。数値モデルの結果は低緯度域ではやや過小評価傾向にあるものの、両極域での表面積の値や赤道域および両極域での鉛直分布のピーク高度が衛星観測データなどとほぼ一致しており、モデルの再現性は良好である事が分かった。

硫酸エアロゾル表面での不均一反応を導入し不均一反応の有無の条件でオゾン分布を計算する

事により、硫酸エアロゾルのオゾンへの影響を調べた。エアロゾル表面上での不均一反応によって NO_y 、 Cl_y における NO_x 、 ClO_x の割合が変化する事で、春先の両極域でのオゾン量が約 10% 程度の減少を示したほか、冬の中緯度で 4% 程度の増加が認められた。極域では ClO_x の活性化によるオゾン破壊反応の加速が、中緯度冬季では NO_x 減少によるオゾン破壊の弱化がその原因と判明した。顕著な影響以外に、平静時における硫酸エアロゾルのオゾンへの影響は全体として 2% 程度の減少傾向に寄与するものであった。

本研究では SO_x の地表放出から対流圏を通過しての成層圏硫酸エアロゾル生成を 3 次元大気大循環モデルで再現したが、このような試みはこれまでに例がなく、得られた成果は特筆すべき結果である。

2. 3. 3. CCSR/NIES AGCM を用いたピナツボ火山噴火の影響のモデル化

平穏時の成層圏エアロゾルのモデル化が可能となった事を受けて、次のステップとして、ピナツボ火山噴火を想定して CCSR/NIES AGCM を用いた数値実験を行なった。数値実験では、1991 年 6 月のピナツボ火山噴火に相当する 17Mt の SO_2 を赤道域下部成層圏に与えて、3 年間数値実験を行なった。

火山噴火によって成層圏に運びこまれた SO_2 は 4 日間程度は東風に運ばれてそのまま西進し、インド洋に達した頃から、西進するグループ、インド洋を南進するグループ、そしてチベット高原方向へ北進するグループに分岐する事が分かった (図 6 を参照)。成層圏に流入した SO_2 の 21-31km の高度域における減少は、噴火半年間の SO_2 の減少の様子から e-folding time が 45 日程度であると見積もられた。なお噴火直後の e-folding time は更に長くなっていることが分かった。これは成層圏に大量に流入した SO_2 により、 $\text{OH} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{HSO}_3$ 反応が進むことで OH 濃度が減少し、結果として SO_2 寿命が延びた事に起因している。また、OH 濃度の減少量は不均一反応による NO_x の減少を考慮しないと減少を過大評価することも分かった。北半球中緯度における硫酸エアロゾルの表面積密度は高度 20km 付近では 1992 年 1 月ごろに最大値を示した。これは衛星及び地上観測と良く一致している。またエアロゾル表面積密度の減少の e-folding time は不均一反応を考慮に入れた場合、約 360 日と見積もられ、衛星観測データと良い整合性があった。

硫酸エアロゾルによる放射強制力は上向き・下向きを合計した長波放射は最大で 1.1-1.3 W/m^2 の増大を、また短波放射は最大で 3.2-3.4 W/m^2 の減少を示しており、長波、短波ともに最大で平穏時の 10 倍以上の値を示した。図 7 に CCSR/NIES AGCM で計算された東西平均および 317-689nm で平均した地表での硫酸エアロゾルによる光学的厚さの緯度-時間断面図を示す。AVHRR や SAGEII などの衛星データと比べても、光学的厚さの定量性や冬半球側へ卓越する輸送による北半球中緯度における極大などが再現された。火山噴火による温度の変化は、噴火半年ほどは一次元モデルでも予想された様に、エアロゾルの長波吸収の影響を強く受け、赤道域下部成層圏の温度が 2-3K 程度上昇したが、このような短期間の温度変動には、エアロゾル表面上での不均一反応の有無が大きな影響を与えていない事が分かった。しかしながら、エアロゾル表面積密度が最大となる 1992 年 1 月以降に関しては不均一反応によるオゾンの減少が成層圏の温度変化に影響を及ぼし、不均一反応を考慮しない場合、温度上昇が 1 年以上長く継続してしまう事が分かった。

前でも述べた様に、エアロゾル表面上での不均一反応はエアロゾルの表面積密度が最大となる 1992 年 1 月頃から大きな影響力を持つ様になり、1992 年 7 月頃を極大とするオゾン減少を引き起

こしていた事がわかった。このオゾン減少量は衛星観測から見積られた値と比較すると中緯度から高緯度にかけて良く一致しており、1992/1993年の北極域の冷却化にオゾン減少が大きな寄与をしている事が確かめられた。また中緯度における NO_x および HNO_3 のコラム量は南北ともに地上観測における変化量と整合的であった。

本研究の成果は、ピナツボ火山（赤道域に位置している）以外の高緯度帯の火山噴火がオゾン層に及ぼす影響予測などへの応用も可能とするものであり、オゾン層変動の将来予測における火山噴火シナリオなどの導入などを可能とする点で、大きな成果である。

2. 4. 硫酸エアロゾル上での不均一反応データの決定

硫酸エアロゾル上での不均一反応が下部成層圏/上部対流圏の物質収支やオゾン層破壊に影響を及ぼし得る事はピナツボ火山噴火の例でも明らかである。しかしながら、物質収支やオゾン層破壊の点から不均一反応の影響を評価する上で必要な情報は必ずしも充分得られていない。そこで本研究では以下に示す不均一過程を評価するための実験を行なった。

2. 4. 1. 不均一反応の実験手法

回転可能な濡れ壁反応管内に硫酸溶液(SA)を保持し、SAに接触あるいは非接触する形で試料気体をフローさせ、SA上をフローさせた（あるいはフローをやめた）際の気体試料の濃度変化を質量分析法や発光法を用いてモニターした。SAの硫酸濃度は各々の温度での水蒸気圧を調整する事で制御し、実験中は常に一定に保たれた。SA重量濃度に関しては、水蒸気圧から見積られる濃度と酸塩基滴定によって決定された濃度との間には $\pm 1\%$ の範囲内で良い一致が見られた。

2. 4. 2. アセトンの硫酸エアロゾルへの取り込み過程

上部対流圏でのOHラジカルは対流圏から成層圏への物質移動量をコントロールする重要なラジカルである。例えば、2.3.2の SO_2 の成層圏への輸送の場合、上部対流圏でのOHラジカル濃度がモデルでの見積もりより2倍以上大きければ、人為起源の SO_2 の成層圏バックグランドエアロゾルへの影響はマイナーなものとなり得る。アセトンは近年上部対流圏での重要なOHラジカル源の一つである事が知られてきた。しかしながら、その発生源と消失源のバランスは未だにとれていない。最近、硫酸エアロゾルへの取り込みと反応がアセトンの消失源として重要である可能性が指摘された。¹⁵⁾もし、本当にこの過程が重要であれば、アセトンの発生量見積りにも大きく影響を与える事になる。そこで、本サブテーマではアセトンの消失過程として硫酸エアロゾル上での反応の重要性を見積もるための反応データを決定した。

50-79wt%硫酸溶液に対し、230-270Kの温度範囲でアセトンと硫酸溶液を接触させ、気相から液相へのアセトンの移動量の測定を行なった。その結果、全ての実験で気→液相および液→気相の物質移動に対応するアセトンの吸収と蒸発が観測された。気相から液相への単位時間当りのアセトンの吸収量は、測定初期に最大となり、その後測定時間と共に減少し最終的には飽和が認められた。逆に液相から気相への放出実験では、吸収実験とは逆の放出量の時間変化が観測された。また、吸収-蒸発サイクルでは吸収量=蒸発量の関係が成り立つ事が認められた。以上の事は硫酸へのアセトンの取り込みは可逆的な溶解過程が主であることを意味している。実験的に得られた溶解度を表1に示す。一方、アセトンの硫酸溶液中での反応速度定数は、吸収プロフィールの測定から本実験条件内では $<10^{-4} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ と見積られた。これらの値を用いて、硫酸エアロゾル上での不均一過程がアセトンの消失速度に及ぼす影響を見積った結果、光分解に比べその寄与は小さい

事がわかった。

表 1. 硫酸溶液におけるアセトンの溶解度

Acid contents (wt%)	Temperature (K)	Henry's law constant (M atm ⁻¹)
50	230	2.1×10^4
	250	1.3×10^3
60	230	8.2×10^4
	250	4.4×10^3
69	250	2.5×10^4
76	250	2.2×10^5
	270	2.2×10^4
79	270	9.5×10^4

2. 4. 3. 不均一反応を考慮したオゾン破壊に対するメタンの役割

メタンの増加は $\text{Cl} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HCl} + \text{CH}_3$ 反応を通して ClO_x サイクルの停止反応の加速をうながし、結果としてオゾン分解速度の低下（回復の促進）をもたらす、とされている。 $\text{Cl} + \text{CH}_4$ 反応は一方でメタン酸化を開始させる事で H_2CO を生成する。生成する H_2CO は硫酸エアロゾル上での不均一反応—特に HNO_3 との反応—によって HO_x , NO_x サイクルに影響を与え、結果としてオゾン分解速度の変化をもたらすと考えられている。実際成層圏での NO_x/HNO_3 バランスの観測とモデルの不一致を解消する不均一反応として、 $\text{H}_2\text{CO}(\text{g}) + \text{HNO}_3(\text{sa}) \rightarrow \text{HONO}(\text{sa/g}) + \text{HC}(\text{O})\text{OH}(\text{g})$ が提唱されている。ここで (g), (sa) はそれぞれ気相中、硫酸エアロゾル中を意味する。この不均一反応が成層圏で進行しているか否かを検証する一つの手段が反応で生成する $\text{HC}(\text{O})\text{OH}$ の観測である。 $\text{HC}(\text{O})\text{OH}$ が観測可能であるかを評価するためには、 $\text{HC}(\text{O})\text{OH}$ はエアロゾル中で $\text{HC}(\text{O})\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$ の分解の有無（反応性取り込みの有無）ならびに $\text{HC}(\text{O})\text{OH}$ の気/液の濃度バランス（溶解度）について明らかにする事が必要である。

そこで 50-77wt% 硫酸溶液に対し、230-270K の温度範囲で $\text{HC}(\text{O})\text{OH}$ の硫酸溶液への取り込み量の測定を行った。図 8 に 260K における 77wt% の硫酸溶液への $\text{HC}(\text{O})\text{OH}$ 吸収蒸発サイクルを示す。硫酸溶液と接触を開始した直後、気相中の $\text{HC}(\text{O})\text{OH}$ は直ちに硫酸溶液相へ取り込まれる事が分かる。しかし気相から液相への $\text{HC}(\text{O})\text{OH}$ の移動量は気液接触時間の増加とともに減少し、最終的には気相中の $\text{HC}(\text{O})\text{OH}$ 濃度は気液接触を行う前のレベルまで回復した。この事は液相中で $\text{HC}(\text{O})\text{OH}$ の不可逆的な消費反応が進行していない事を意味している。不可逆的な液相反応が遅い事は、 $\text{HC}(\text{O})\text{OH}$ の蒸発サイクルで、吸収した量と同じ量の $\text{HC}(\text{O})\text{OH}$ が放出されている事からも支持され、 $\text{HC}(\text{O})\text{OH}$ の取り込みは可逆的な溶解が主要な過程である事が分かった。図 9 に $\text{HC}(\text{O})\text{OH}$ の硫酸溶液への溶解度の温度および硫酸濃度依存性を示す。溶解度は温度の低下に伴ない単調に増大した。Henry の溶解度の温度依存性から 50-77wt% の酸溶解液では溶解に伴うエンタルピー変化は $\Delta H = 12 \text{ kcal/mol}$ 程度である事が分かった。溶解度の酸濃度依存性は 250K において、50wt% → 77wt% の範囲で $H = 4.5 \times 10^4 \rightarrow 1.5 \times 10^5 (\text{M/atm})$ である事が分かった。以上の事は成層圏条件において $\text{HC}(\text{O})\text{OH}$ の溶解度はそれ程大きくなく、 $\text{H}_2\text{CO} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HONO} + \text{HC}(\text{O})\text{OH}$ で生成した $\text{HC}(\text{O})\text{OH}$ は気相中に放出される事が分かった。

HONO 硫酸塩 (NOSO_4H) とされる針状結晶が硫酸エアロゾル中に見出されるなど、成層圏に HONO が存在する可能性が指摘されている。上記のホルムアルデヒドの不均一反応は成層圏での

HONO の生成源の一つと考えられている。更に HONO がもし HCl と硫酸エアロゾル上で十分な速度を持って反応— $\text{HONO} + \text{HCl} \rightarrow \text{ClNO} + \text{H}_2\text{O}$ —するならば、HONO の生成は塩素の活性化(HCl→Cl)をうながし、 ClO_x サイクルの加速につながる。そこで HONO の硫酸溶液への溶解度を調べたところ、高い酸濃度では大きな溶解度を有する事が分かった(例えば 70wt%, 215K では $H=1.0 \times 10^8 \text{ M/atm}$)。更に HONO は HCl と反応して ClNO を生成する事が認められた。しかしながら、HONO と HCl の溶解度が酸濃度に対して逆の依存性を示す事(HONO の溶解度が増大する高い酸濃度条件では、HCl の溶解度は小さな値になる)、HONO+HCl の反応速度が拡散律速反応に比べて小さい事、などから $\text{HONO} + \text{HCl} \rightarrow \text{ClNO} + \text{H}_2\text{O}$ 不均一反応による HCl の活性化は、バックグラウンド成層圏エアロゾル条件では、気相中で $\text{OH} + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ に比べて遅い事が分かった。

3. まとめ

本サブテーマでは温暖化及び大気組成変動がオゾン層破壊に及ぼす影響のモデル化として、(i)一次元光化学—放射結合モデルを用いて、光化学反応が中心的な役割を有する中低緯度成層圏で温室効果気体やエアロゾルの増加がオゾン層変動に対する影響の全体像を把握できた；(ii)3次元ナッジング化学輸送モデルを開発し、極域でのオゾン分解—特に今後の動向が注目される臭素化合物がかかわる反応—機構の解明と極域オゾン分解された空気塊と中緯度空気との混合過程をシミュレートした；(iii)三次元大気大循環化学モデルの開発を進め、南極オゾンホール実験でオゾンホールの再現を可能にするとともに、ピナツボ火山噴火がオゾン層に与える影響のモデル化を行い、大量の SO_2 の成層圏への流入の影響を明らかにした；(iv)メタン増加が ClO_x の停止反応としてではなく、 ClO_x 、 HO_x 、 NO_x の活性化の役割を果たす可能性のある不均一反応に関して、新たに反応データの決定を行った。

4. 参考文献

- 1) Numaguti, A., 1993: Dynamics and energy balance of the Hadley circulation and the tropical precipitation zones: significance of the distribution of evaporation, *J. Atmos. Sci.*, 50, 1874-1887.
- 2) Numaguti, A., S. Sugata, M. Takahashi, T. Nagajima, and A. Sumi, 1997: Study on the climate system and mass transport by a climate model, *CGER's supercomputer monograph report, vol.3*, 91pp.
- 3) Kalnay, E., M. Kanamitsu, R. Kistler, W. Collins, D. Deaven, L. Gandin, M. Iredell, S. Saha, G. White, J. Woollen, Y. Zhu, M. Chelliah, W. Ebisuzaki, W. Higgins, J. Janowiak, K. C. Mo, C. Ropelewski, J. Wang, A. Leetmaa, R. Reynolds, Roy Jenne, and Dennis Joseph, 1996: The NCEP/NCAR 40-year reanalysis project, *Bull. Am. Meteorol. Soc.*, 77, 437-471.
- 4) Ehhalt, D. G., E. P. Roth, and U. Schmidt, 1983: On the temporal variance of stratospheric gas concentrations, *J. Atmos. Chem.*, 1, 27-51.
- 5) Newman, P. A., M. R. Schoeberl, and R. A. Plumb, 1986: Horizontal mixing coefficients for two-dimensional chemical models calculated from National Meteorological Center Data, *J. Geophys. Res.*, 91, 7919-7924.
- 6) Plumb, R. A. and J. D. Mahlman, 1987: The zonally averaged transport characteristics of the GFDL General Circulation/Transport Model, *J. Atmos. Sci.*, 44, 298-326.
- 7) Yang, H., K. K. Tung, and E. Olaguer, 1990: Nongeostrophic theory of zonally averaged circulation. Part

- II: Eliassen-Palm flux divergence and isentropic mixing coefficient, *J. Atmos. Sci.*, 47, 215-241.
- 8) Haynes, P. and E. Shuckburgh, 2000: Effective diffusivity as a diagnostic of atmospheric transport 1. Stratosphere, *J. Geophys. Res.*, 105, 22777-22794.
- 9) DeMore, W. B., S. P. Sander, D. M. Golden, R. F. Hampson, M. J. Kurylo, C. J. Howard, A. R. Ravishankara, C. E. Kolb, and M. J. Molina, 1997: Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling, Evaluation Number 12, *NASA/JPL Publ.* 97-4.
- 10) Sander, S. P., R. R. Friedl, W. B. DeMore, D. M. Golden, M. J. Kurylo, R. F. Hampson, R. E. Huie, G. K. Moortgat, A. R. Ravishankara, C. E. Kolb, and M. J. Molina, 2000: Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling. Supplement to Evaluation 12: Update of Key Reactions, Evaluation Number 13, *NASA/JPL Publ.* 00-3.
- 11) Rosen, J. M., N. T. Kjome, R. L. McKenzie, and J. B. Liley, 1994: Decay of Mount Pinatubo aerosol at midlatitudes in the northern and southern hemispheres. *J. Geophys. Res.*, 99, 25733- 25739.
- 12) Russel, P. B., J. M. Livingston, E. G. Dutton, R. F. Pueschel, J. A. Reagan, T. E. Defoor, M. A. Box, D. Allen, P. Pilewskie, B. M. Herman, S. A. Kinne, and D. J. Hofmann, 1993: Pinatubo and pre-pinatubo optical-depth spectra: Mauna Loa measurements, comparisons, infrared particle size distributions, radiative effects, and relationship to lidar data, *J. Geophys. Res.*, 98, 22969-22985.
- 13) Long, C. and L. Stowe, 1994: Using the NOAA/AVHRR to study stratospheric aerosol optical thickness following the Mt. Pinatubo eruption, *Geophys. Res. Lett.*, 21, 2215-2218.
- 14) Koike, M., N. B. Jones, W. A. Matthews, P. V. Johnston, R. L. McKenzie, D. Kinnison, and J. Rodriguez, 1994: Impact of Pinatubo aerosols on the partitioning between NO₂ and HNO₃, *Geophys. Res. Lett.*, 21, 597-600.
- 15) Duncan, J. L., L. R. Schindler, and J. T. Roberts, 1998: A new sulfate-mediated reaction: Conversion of acetone to trimethylbenzene in the presence of liquid sulfuric acid, *Geophys. Res. Lett.*, 25, 631-634.

[国際共同研究等の状況]

WCRP (国際気候研究計画) の研究プログラムの一つである SPARC (成層圏プロセスとその気候変動への影響) の活動である「成層圏プロセス (重力波、下部成層圏/上部対流圏)」と密接な係わりにある。

WMO-UNEP の Ozone Assessment Panel に Reviewer としての参画および関連する成果のインプットなどで貢献。

[研究成果の発表状況]

(1) 論文発表

① S. Inomata, M. Furubayashi, T. Imamura, N. Washida, and M. Yamaguchi: *J. Chem. Phys.*, 111, 6356-6362, (1999).

“Laser-induced fluorescence of the CD₂CFO radical”

② T. Imamura: Proc. Int. Workshop Submillimeter-wave Obs. Earth's Atmos. from Space, 105-108 (1999).

“Heterogeneous processes of acetone and HONO on sulfuric acid solution”

- ③ M. Takigawa, M. Takahashi, and H. Akiyoshi: *J. Geophys. Res.*, 104, 14003-14018 (1999)
 “Simulation of ozone and other chemical species using a CCSR/NIES AGCM with coupled stratospheric chemistry”
- ④ M. Takahashi: *Geophys. Res. Lett.*, 26, 1307-1310 (1999).
 “Simulation of the quasi-biennial oscillation in a general circulation model”
- ⑤ S. Hatakeyama, T. Imamura, N. Washida: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 72, 1487-1500 (1999).
 “Enhanced formation of ozone by the addition of chloropicrin (trichloronitromethane) to propene/NO/Air/ photoirradiation systems”
- ⑥ T. Imamura and H. Akiyoshi: *Geophys. Res. Lett.*, 27, 1419-1422 (2000)
 “Uptake of acetone into sulfuric-acid solutions”
- ⑦ H. Akiyoshi: *J. Meteor. Soc. Japan*, 78, 563-584 (2000)
 “Modeling of chemistry and chemistry-radiation coupling processes for the middle atmosphere and a numerical experiment on CO₂ doubling with a 1-D coupled model”
- ⑧ R. Zils, S. Inomata, T. Imamura, A. Miyoshi, and N. Washida: *J. Phys. Chem. A*, 105, 1277-1282 (2001).
 “Determination of the equilibrium constant and thermodynamic parameters for the reaction of pentadienyl radicals with O₂”
- ⑨ T. Imamura and N. Washida: *Int. J. Chem. Kinet.*, 33, 440-448 (2001).
 “Rate constants for the reactions of HCCCO and NCCO radicals with molecular oxygen”
- ⑩ S. Inomata, I. Bridier, M. Furubayashi, T. Imamura, G. Inoue, M. Yamaguchi, and N. Washida: *J. Phys. Chem. A*, 105, 7559-7568 (2001).
 “Laser-induced fluorescence of the CHCICHO radical and reaction of oxygen atoms with halogenated ethylenes”
- ⑪ H. Akiyoshi: *J. Meteor. Soc. Japan*, in press (2002)
 “Chemistry and temperature perturbations calculated by a chemical-radiative coupled 1-D model due to Pinatubo aerosols”
- ⑫ M. Takigawa, M. Takahashi, and H. Akiyoshi: *J. Geophys. Res.*, in press (2002)
 “Simulation of stratospheric sulfuric acid aerosol using a Center for Climate System Research / National Institute for Environmental Studies atmospheric GCM with coupled chemistry: Part I, nonvolcanic simulation”
- ⑬ Y. Iida, K. Obi, and T. Imamura: *Chem. Lett.*, in press (2002)
 “Rate constant for the reaction of isoprene with OH at 298 ± 2 K”
- ⑭ T. Nagashima, M. Takahashi, M. Takigawa, and H. Akiyoshi: *Geophys. Res. Lett.*, in press (2002)
 “Future development of the ozone layer calculated by a general circulation model with fully interactive chemistry”
- ⑮ H. Akiyoshi, S. Sugata, T. Sugita, H. Nakajima, H. Hayashi, J. Kurokawa, and M. Takahashi: *J. Meteor. Soc. Japan*, in press (2002)
 “A low-N₂O air mass simulated by the CCSR/NIES nudging CTM and observed by ILAS in 1997”

(2) 口頭発表

- ①永島達也、高橋正明、滝川雅之、秋吉英治：第75回日本気象学会春季大会（1999）
「大気大循環モデルを用いた成層圏オゾン量の変動予測(1)」
- ②秋吉英治、滝川雅之、永島達也、高橋正明：第76回日本気象学会秋季大会（1999）
「CCSR/NIES 光化学モデルの開発－臭素系物質の導入と光化学スキームの改良」
- ③猪俣敏、今村隆史、鷲田伸明：第5回大気化学討論会（1999）
「SO ラジカルとメチルパーオキシラジカルの反応速度定数」
- ④永島達也、高橋正明、滝川雅之、秋吉英治：第76回日本気象学会秋季大会（1999）
「大気大循環モデルを用いた成層圏オゾン量の変動予測（2）～極域成層圏オゾン減少に対する力学的応答～」
- ⑤秋吉英治、菅田誠治、中根英昭、滝川雅之、永島達也、高橋正明、黒川純一：第10回大気化学シンポジウム（2000）
「CCSR/NIES-AGCM をベースにしたナudging CTM の開発」
- ⑥今村隆史：第10回大気化学シンポジウム（2000）
「濡れ壁反応管の製作と硫酸溶液へのアセトンの取り込み過程への応用」
- ⑦滝川雅之、高橋正明、秋吉英治：第10回大気化学シンポジウム（2000）
「化学結合 CCSR/NIES AGCM による硫酸エアロゾルの気候に及ぼす影響について」
- ⑧高橋正明、秋吉英治、佐藤薫、藤原正智、滝川雅之、永島達也、須藤健吾、河谷芳雄、中元美和：第77回日本気象学会春季大会（2000）
「高分解能大気大循環化学モデルによる物質輸送の研究」
- ⑨滝川雅之、高橋正明、秋吉英治：第77回日本気象学会春季大会（2000）
「気候－化学モデルを用いた火山噴火と気候変動に関する研究」
- ⑩永島達也、高橋正明、滝川雅之、秋吉英治：第10回大気化学シンポジウム（2000）
「大循環モデルを用いた成層圏化学モデリング」
- ⑪H. Akiyoshi, S. Sugata, H. Nakane, J. Kurokawa, M. Takigawa, T. Nagashima, and M. Takahashi: Quadrennial Ozone Symposium -Sapporo 2000-, (2000)
“Development of stratospheric nudging CTM”
- ⑫T. Nagashima, M. Takahashi, M. Takigawa, and H. Akiyoshi: Quadrennial Ozone Symposium -Sapporo 2000- (2000).
“A general circulation model study of ozone decrease”
- ⑬H. Akiyoshi, M. Takigawa, T. Nagashima, J. Kurokawa, M. Takahashi, S. Sugata, and H. Nakane: The 14th TOYOTA conference, “The present and future of modeling global environmental change -Toward integrated modeling“
“Development of CCSR/NIES nudging CTM and ozone simulation”
- ⑭秋吉英治、中根英昭、黒川純一、永島達也、滝川雅之、高橋正明：第78回日本気象学会秋季大会（2000）
「Schumann-Runge帯の化学－輸送モデルにおけるN₂O, CFC等の鉛直分布に及ぼす影響について」
- ⑮H. Akiyoshi, M. Takigawa, T. Nagashima, J. Kurokawa, S. Sugata, M. Takahashi, and H. Nakane: SPARC 2000, (2000)

“Development of stratospheric chemical transport model based on CCSR/NIES AGCM”

⑩秋吉英治、黒川純一、菅田誠治、中根英昭、滝川雅之、永島達也、高橋正明：第77回日本気象学会春季大会（2001）

「CCSR/NIES nudging CTM による1997年の大気微量成分分布の計算－臭素系物質によるオゾン破壊と北極渦周辺の物質分布」

⑪H. Akiyoshi, S. Sugata, H. Nakane, J. Kurokawa, M. Takigawa, T. Nagashima, and M. Takahashi: The 8th Scientific Assembly of IAMAS (2001)

“Ozone destruction by bromine species and transport of Arctic polar air mass to the midlatitudes calculated by the CCSR/NIES nudging CTM”

⑫T. Nagashima, M. Takahashi, M. Takigawa, and H. Akiyoshi: The 8th Scientific Assembly of IAMAS (2001)

“On the variabilities of lower stratosphere in a general circulation model with interactive chemistry”

⑬永島達也、高橋正明、滝川雅之、秋吉英治：日本気象学会秋季大会（2001）

「北半球高緯度春季下部成層圏の低温下傾向について－化学大循環モデル実験を通じた考察－」

⑭今村隆史：第12回大気化学シンポジウム（2001）

「硫酸エアロゾルへのギ酸の取り込み過程」

(3) 出願特許

なし

(4) 授賞等

なし

(5) 一般への公表・報道等

なし

(6) その他成果の普及、政策的な寄与・貢献について

様々な講演会や公開シンポジウムで本研究の成果の紹介を行っている。

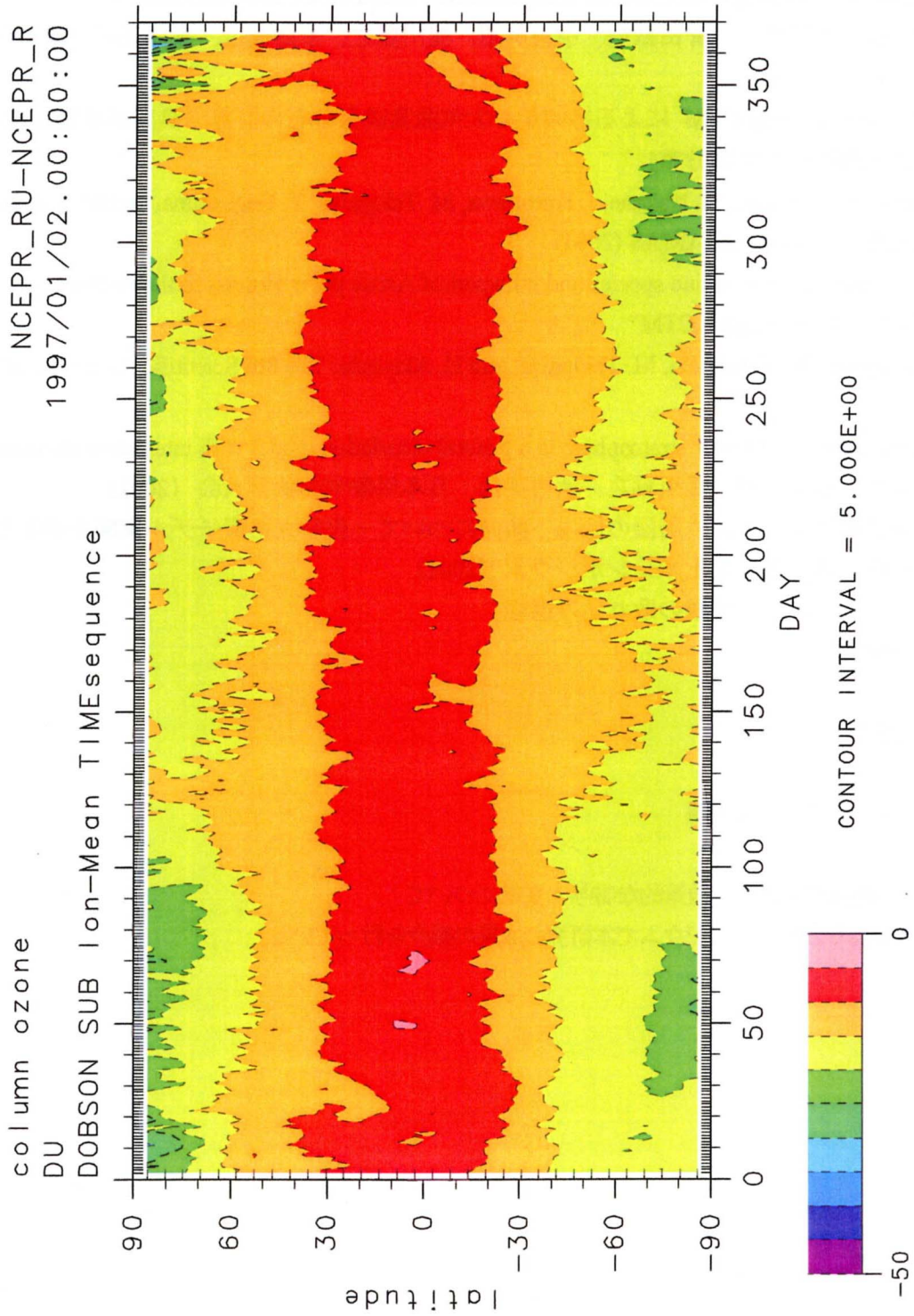


図1. 臭素の気相反応がオゾン全量に及ぼす影響の時間-緯度分布。臭素系物質を考慮に入れたモデルによるオゾン全量の計算値から臭素系物質を全く考慮に入れないモデルによるオゾン全量の計算値を差し引いたものを経度方向に平均したもの。横軸の左端が1月1日、右端が12月31日を表す。

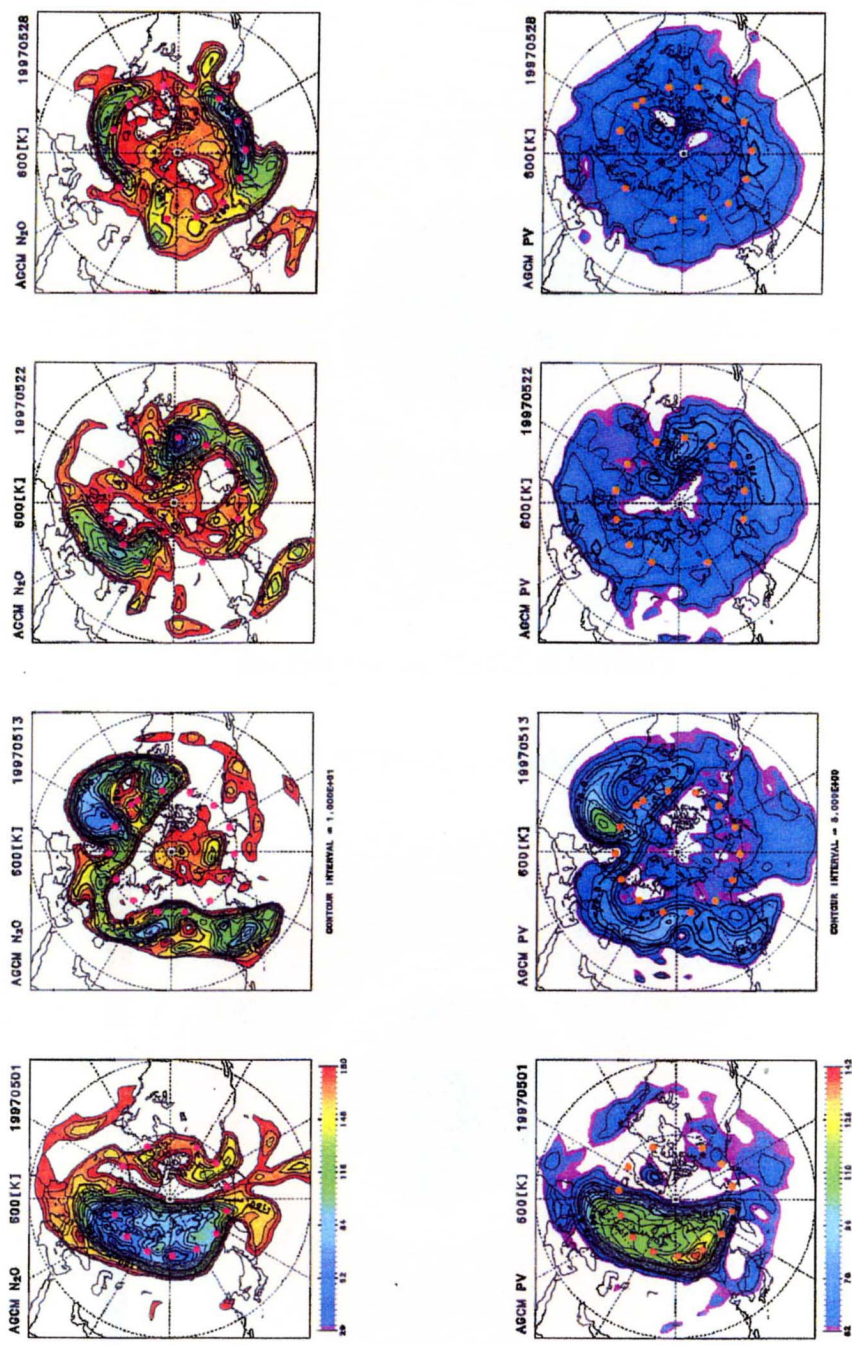
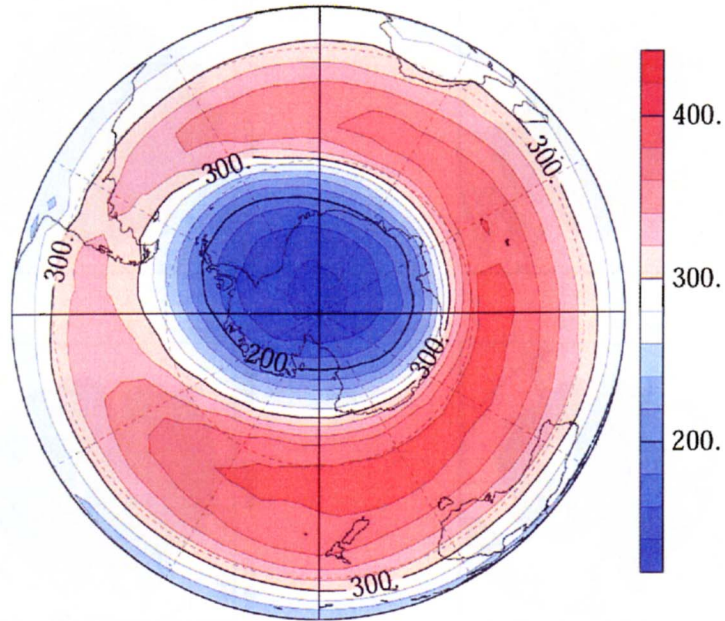


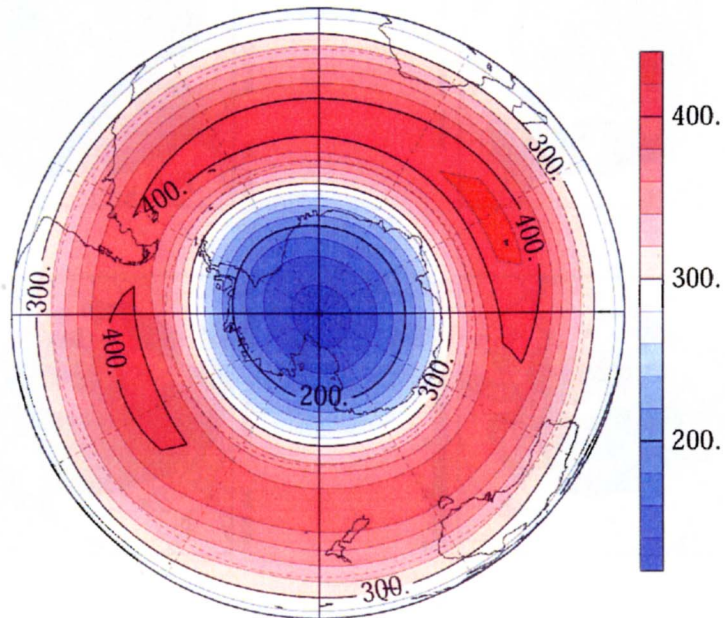
図2 600 K 等温位面上のN₂O 体積混合比 (上段:左の列) と渦位 (下段:右の列) の北極周辺における分布。ナッジング CTM による計算結果。上が 0°E、左が 90°E の平射図法で表す。左から右へ、1997 年 5 月 1 日、13 日、22 日、28 日の分布。30°N と 60°N の緯度線が点線の円で示されている。経度線は 30° 毎に点線で描かれている。極渦内外の空気のコントラストを明確に示すため、N₂O の体積混合比が 180 ppbv を越える領域と渦位の値が $62 \times 10^6 \text{ K m}^2 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 以下の領域は白く描かれている。図中のピンク (上段) とオレンジ (下段) の丸い点は、ILAS の観測点を示す。

(a) TOMS (1990-1994) 10/1-10/10 [DU]



CONTOUR INTERVAL = 2.000E+01

(b) Model 11/1-11/10 [DU]



CONTOUR INTERVAL = 2.000E+01

図3 南半球春季オゾン全量の水平面分布。上図はTOMS観測(1990~1994年)の10月1日から10日の平均で、下図はモデルの11月1日から10日の平均である。単位はDU(ドブソンユニット)で、コンター間隔は20DU。

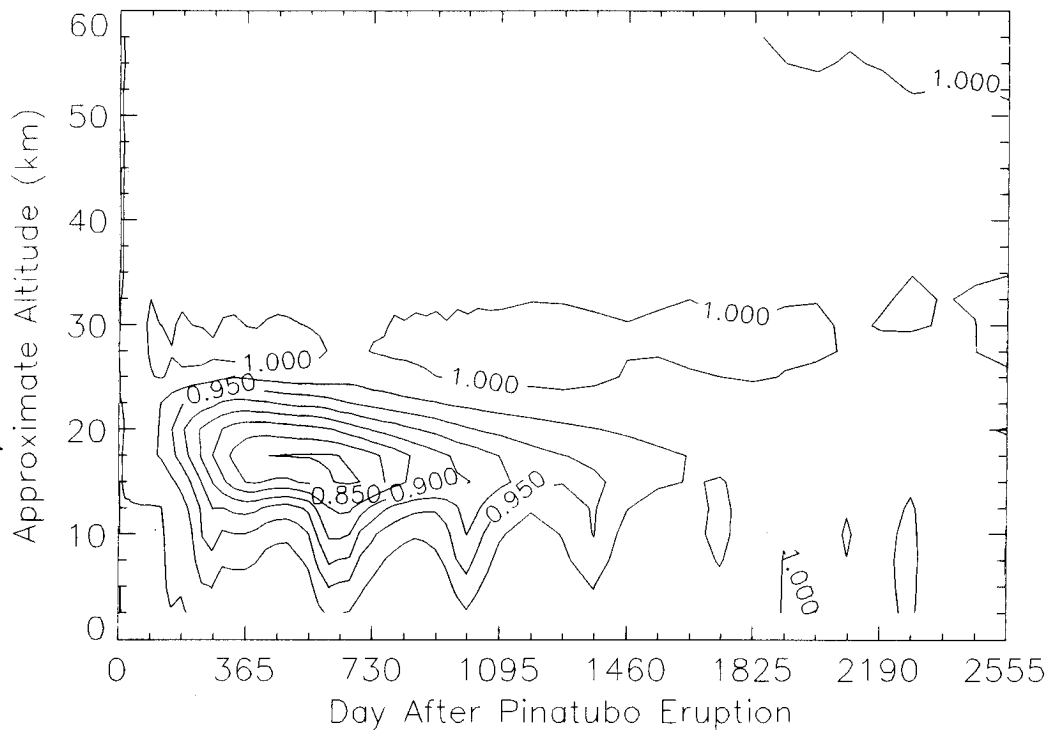


図4 1次元光化学-放射結合モデルによって計算されたオゾン混合比の、ピナツボ火山爆発前の定常状態における値からの変化率の時間-高度分布。気象研究所のレーザーレーダによる後方散乱係数のデータを直接使用した計算結果。

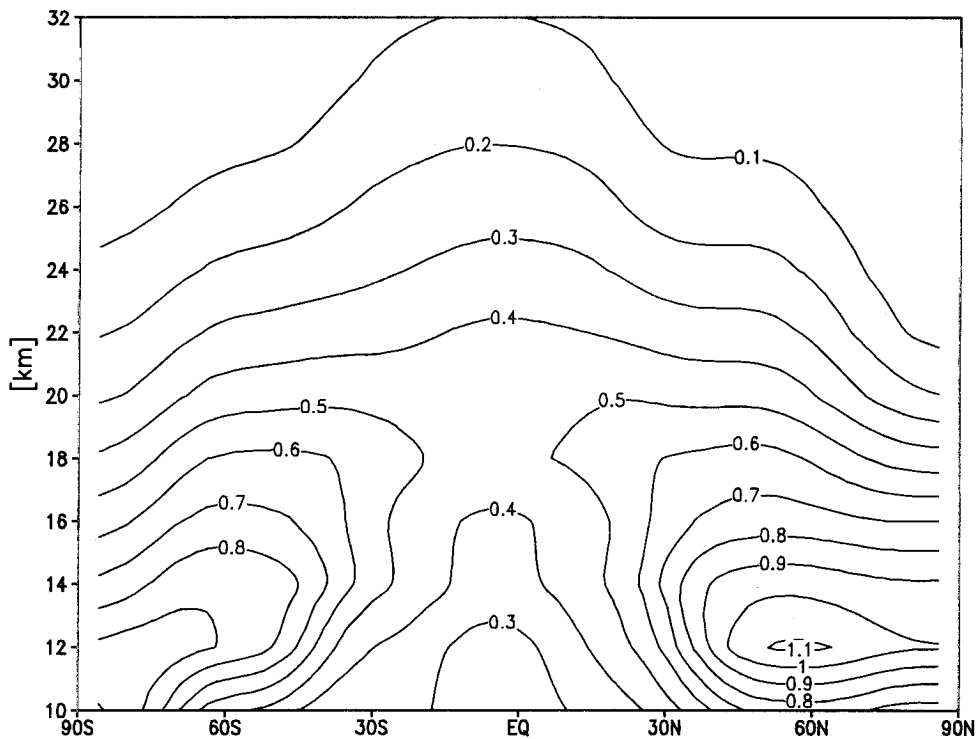


図5 CCSR/NIES AGCM を用いて計算された平穩時の月平均、東西平均した3月の表面積密度の緯度-高度断面図。単位は $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ で、コンター間隔は $0.1 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ 。

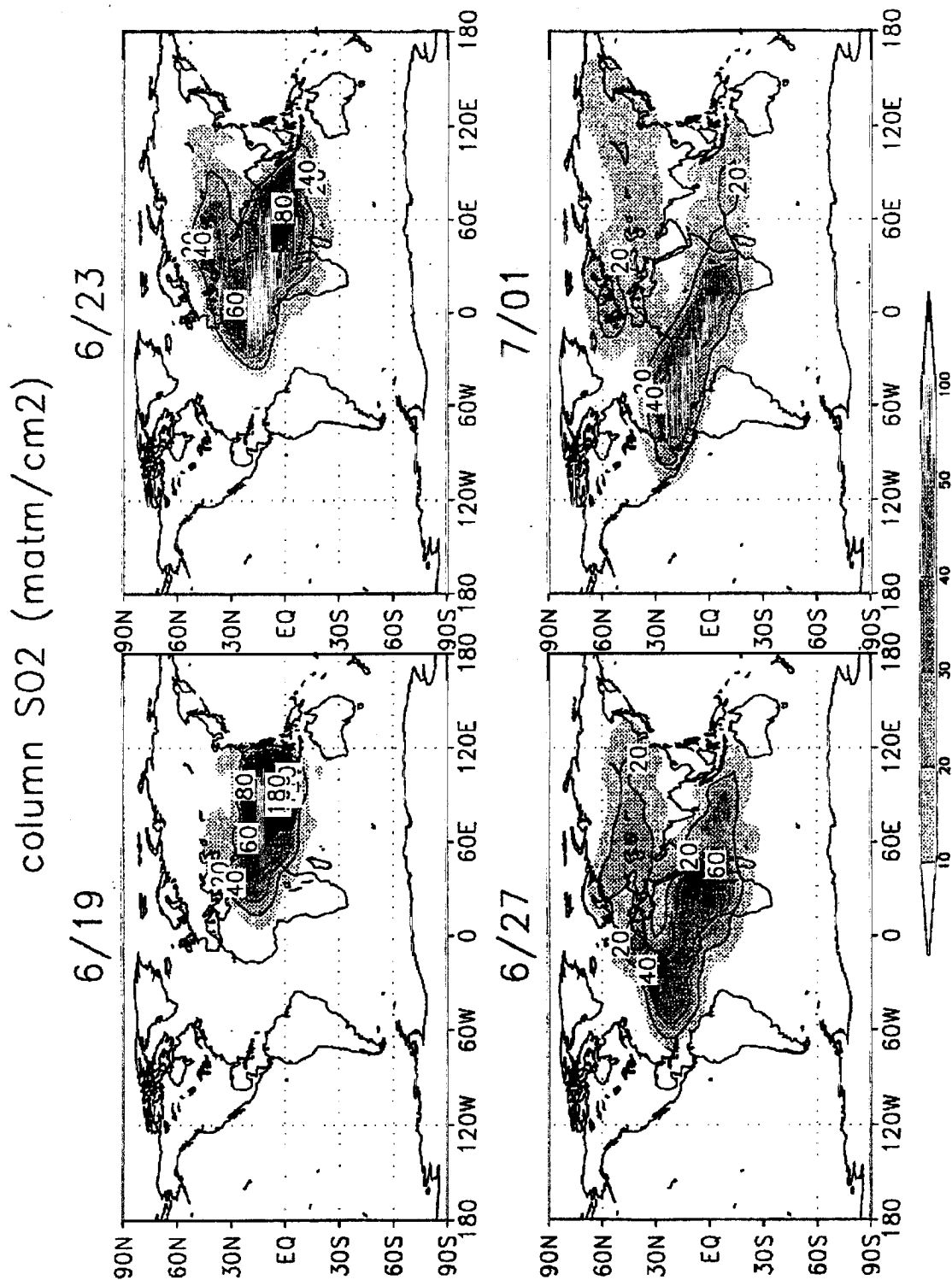


図6 CCSR/NIES AGCM を用いて計算された、コラム SO₂。単位は matm cm。

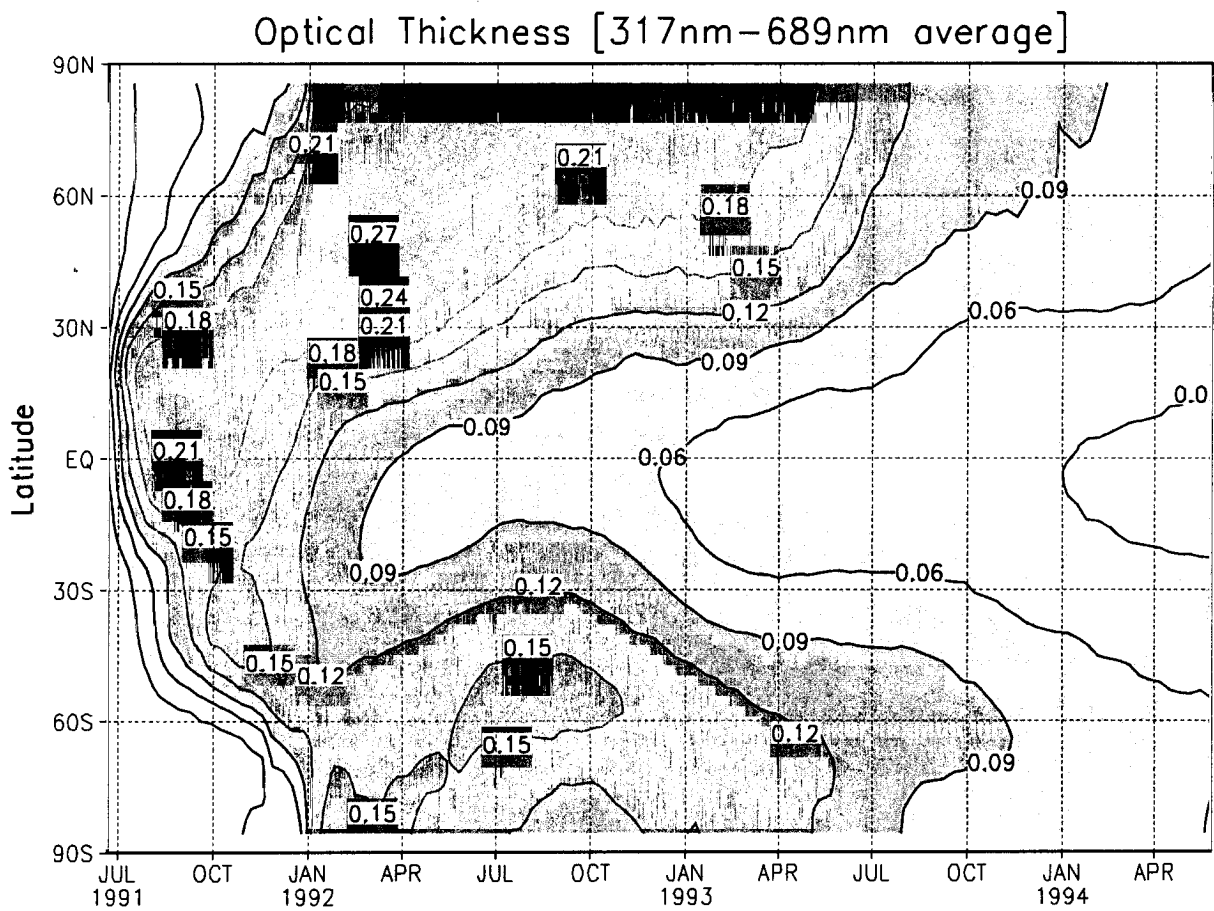


図7 CCSR/NIES AGCM を用いて計算された、火山噴火条件下での東西平均および317 nm - 689 nm の波長域で平均した光学的厚さの緯度-時間断面図。コンター間隔は0.3。

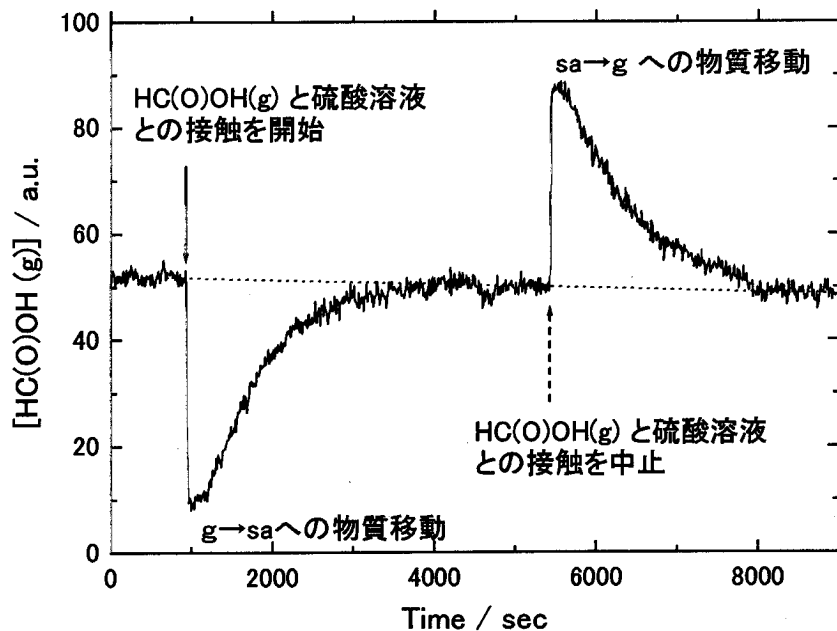


図8 260K、77 wt%硫酸溶液に対するHC(O)OHの吸収-蒸発曲線。図の実線矢印部分で気-液接触を始める。次に破線矢印部分で、気-液接触を止める。図中の点線はフローさせているガス状HC(O)OHの濃度レベル。点線より下側は気→液相への物質移動が、上側は液→気相への物質移動がある事を意味している。

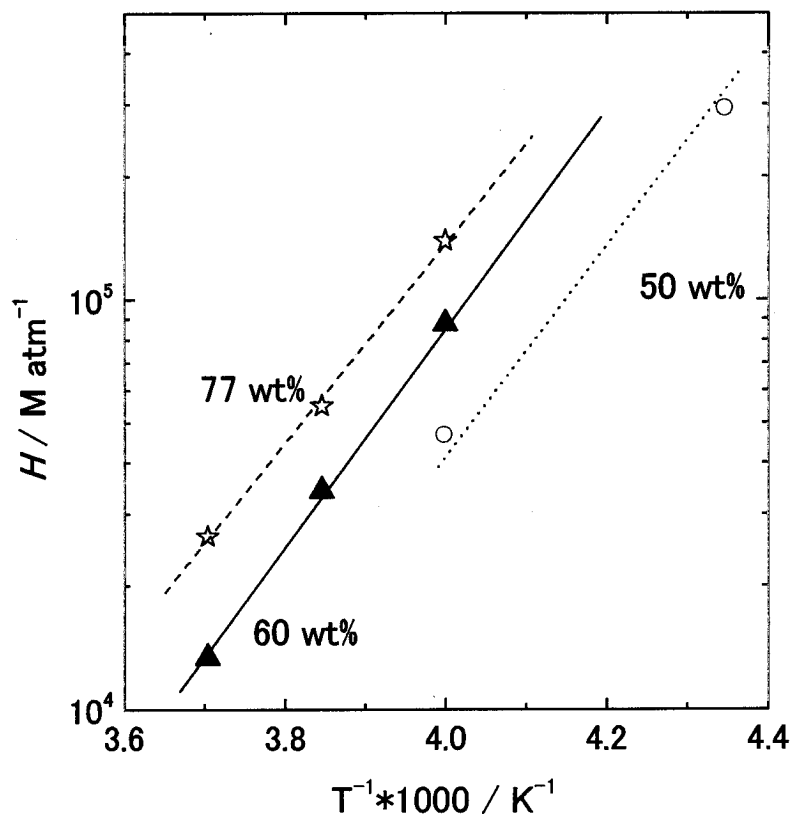


図9 硫酸溶液へのHC(O)OHのHenry溶解度定数の温度、酸濃度依存性