

A-10 衛星データを利用したオゾン層変動の機構解明に関する研究

(6) 光化学ラグランジアンモデルと気球観測データを用いた極域成層圏化学に関する研究

独立行政法人国立環境研究所

エコフロンティアフェロー

Emmanuel Rivière

受入研究者：成層圏オゾン層変動研究プロジェクト衛星観測研究チーム

中島英彰

平成13-15年度合計予算額 4,172千円

(平成15年度予算額

0千円)

[要旨] 本研究は、極地方におけるオゾン破壊メカニズムの解明を目的としている。極成層圏雲 (Polar Stratospheric Clouds; PSC) は、不活性ハロゲン・リザーバー物質を、オゾンを破壊するラジカルに変換する事から、この極域でのオゾン破壊に決定的役割を果たしていると考えられている。同時に、PSC は硝酸を含有する雲の粒子の沈降によって、成層圏における窒素酸化物の主要なリザーバーである HNO_3 を取り除くこと (脱硝) が判っている。現時点で、この PSC の役割がはっきりと証明されたとしても、PSC 形成過程の詳細は未だ不明な点が多い。オゾン層破壊の発生を将来的にモデル等で正確に予測するためには、この PSC 形成過程を正確に定量的に推定することが重要である。そこで、ここでは我々が開発した PSC の生成・消滅の微物理過程を取り込んだ光化学ラグランジアンモデル MiPLaSMO を用いた、衛星搭載分光計 ILAS による HNO_3 観測結果との比較解析に主眼を置いた。これによって、PSC の形成と成長、さらに PSC の脱硝に対する影響についての情報も、同様に取得することが可能になる。このため、ILAS による少なくとも2回の観測空気塊の化学的特性の変化を、マッチ解析手法を用いて調べた。南北両半球でそれぞれ17ケースのマッチペアーについて解析を行った。その結果、PSC の形成にあたって使用した気象データから得られた温度にバイアスのあるケースが存在すること、南極域での PSC の形成は、ほぼ現在考えられているシナリオで説明できそうなこと、北極域での PSC の形成メカニズムには、まだ不明な点が多いことなどが判った。また、南極域で、大粒径の硝酸三水和物粒子からなる PSC の存在も示唆された。

[キーワード] 極成層圏雲、脱硝、ラグランジアンモデル、マッチ解析手法、オゾン

1. はじめに

Farmanら (1985年) が、深刻な成層圏のオゾン破壊を証明した研究以降、科学界は、この破壊活動の主要原因メカニズムの理解に多大の努力をしてきた。今では、観測されたオゾン破壊の原因には、幾つかの過程が存在することが、よく知られている。第一に、ハロンやCFCなどのハロカーボン、成層圏のハロゲン物質の源となっている。極の冬季には、中緯度地方の気団から孤立した寒帯気団である、極渦と呼ばれる動的構造が出現する。極渦内の非常な低温状態は、極成層圏雲 (PSC) の形成を引き起こす。PSC表面の不均一反応が、 HCl 、 ClONO_2 、 BrONO_2 などの不活性ハロゲン・リザーバーを、非常に効率的な触媒回路を通じてオゾンを破壊する Cl 、 ClO 、 Br 、 BrO などのラジカルに変換することから、PSCは、オゾン破壊過程において重要な役割を果たしている。この過程は、塩素活性化と呼ばれる。春季のオゾン破壊の激しさも、この時期に成層圏

に存在する窒素酸化物 ($\text{NO}_x = \text{NO}_2 + \text{NO}$) や主要リザーバーである HNO_3 の量に依存している。実際のところ、窒素酸化物は ClO との反応を通して、塩素活性化（不活性化）を制限する。しかし、PSCが、不均一反応を通じて NO_x を HNO_3 に変換すること（窒素酸化物除去プロセス）や、硝酸三水和物（NAT粒子）を含有する雲の大粒子の沈降が、成層圏から HNO_3 の不可逆除去（脱硝）を招くことから、PSCはハロゲン物質の分配や総量を規定する上で重要な役割を担っている。春季の脱硝条件は、 NO_x の回復過程を遅らせ、オゾン破壊を長続きさせる。

したがって、PSCは、オゾン破壊メカニズム全体の主要要素であると考えられる。ところが、今日まで、PSCの形成と成長の道筋については、未だ不明な点が多い。しかしながら、脱硝の進展だけでなく、PSC粒子のタイプや大きさを決定し、塩素活性化量を定量化するためには、これらのパラメータの全てを知ることが、極めて重要である。

本研究では、1996年～1997年に運用された、極軌道ADEOS衛星搭載の改良型大気周縁赤外分光計(ILAS) (Sasanoら、1999年) による北極、南極大陸上空でのラグランジアンモデルと観測結果を用いた脱硝過程の分析に主眼を置く。モデルと観測結果の比較を可能にするために、少なくとも2回以上ILASが観測を行ったトラジェクトリー上での観測値の比較からなるマッチ解析手法を用いた。これにより、空気塊内の硝酸の時間的変化を追跡し、モデルに使った脱硝に関する現在に知識を検証することが可能になる。

2. 研究目的

本研究に用いたモデルは、光化学ラグランジアンモデルMiPLaSMO (Microphysical and Photochemical Lagrangian Stratospheric Model of Ozone) である。フランス国立科学研究センター(LPCE) で開発されたこのモデルは、幾つかのモジュールからなっている：

- デンマーク気候研究所 (Danish meteorological institute : DMI) で開発されたトラジェクトリーモデル[Knudsen *et al.*, 2001]。
- 125の反応による42物質の変化を説明するLPCEの化学モデル。Sander *et al.* [2000]によって更新されたDe More *et al.* [1997]の最先端の大気化学反応係数を取り込んである。
- 光化学用に、NCAR [Madronich と Flocke, 1999]の太陽フラックス計算モデルを用いた。
- PSCモデルは、当初DMIのN. Larsenによって開発された。このルーチンは、PSC形成の幾つかのシナリオの導入や微視的物理学理論の更新によって、改良された。4つのタイプの粒子を取り込んである。すなわち：液体粒子、硝酸三水和物 (NAT) からなるPSC1a、PSCタイプ2を構成する氷粒子、硫酸三水和物 (SAT) 結晶からなると思われる固体エアロゾルの4つである。各タイプの粒子のサイズ分布は、各時間ステップで算出した。PSCに関する10の不均一反応と成層圏エアロゾルを考慮に入れた。

より詳しい情報についてはRivière *et al.* [2000]を参照。

3. 研究方法

図1は、PSC形成に至る主要経路の概略である。これらの全ての経路は、MiPLaSMOにおいて考慮した。1) 温度が下がると、 H_2O と HNO_3 の吸収によって液体粒子は成長し、PSC 1bの形成に至る。2) 温度が氷結点Tice以下の閾値である約3Kまで下がると、液体粒子は凍結し、氷粒子/PSC 2粒子になる。Koopら (2000年) の発表による凍結率によれば、ほとんど全ての粒子の凍結は、Tice -3 KとTice -4 K前後の非常に狭い範囲の温度で起こる。したがって、モデルに用いた温度の精度は、PSC 2の発生を正確に予測するには重要である。同時に、NAT粒子は、氷晶内あるいは

氷晶近辺で形成されるに違いない。3) 温度が上がると氷晶は、NAT粒子を残して蒸発する。最近まで、PSC 1aの発生や随伴するシノプティクススケール温度履歴と相反して、この経路はNAT粒子を形成する唯一の重要な道筋であると考えられていた (Larsenら、1997年)。4) 温度がNAT平衡温度 (TNAT) 以上に暖まると、NAT粒子は蒸発し、固体エアロゾル (SAT) が発生する。5) SATは210Kより上で溶解するか、6) 潮解し、冷却後PSC 1bの形成に至る。Salcedoら (2001年) の最近の実験室での研究やTabazadehら (2001年) のモデリング研究は、脱硝過程の理解に重要な段階である。7) 実験室で観測された硝酸二水和物 (NAD) 及びNAT凍結率は、温度が数日あるいは数週間TNATより下に留まる場合には、不安定なNADの均一凍結とその後のNATが、NATの大粒子生成の重要な道筋である可能性を示唆している。本モデルでは、Salcedoら (2001年) のパラメータ表示を、均一なNAT/NAD凍結率の計算に用いた。

結果として、HNO₃ ILASデータの分析によって、1996年～1997年冬季の上述理論を定量的に評価する機会が提供された。

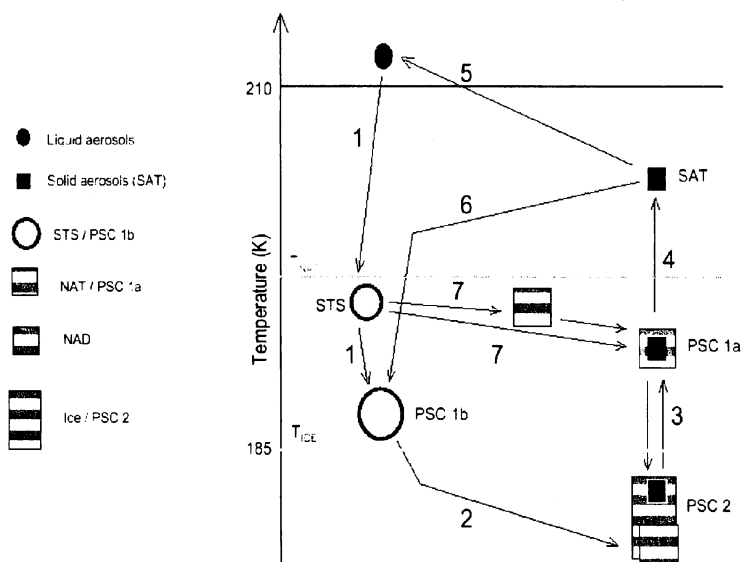


図 1 : MiPLaSMO に組み込まれる PSC 形成理論。詳細は本文を参照。

4. 結果・考察

(1) トラジェクトリー

本研究は、マッチ解析手法に基づいている (例: von der Gathenら、1995年)。この手法は、ラグランジアン・トラジェクトリー分析によって同じ気団であると特定する、少なくとも2回の異なる位置でのILASによる観測の分析からなっている。これによって、ラグランジアンモデルとの直接比較が可能になり、化学的、微視的物理的な気団特性の評価を続けることが可能になる。二重抽出した空気塊を特定するために、ILAS観測点から始めて、10日フォワード・トラジェクトリーを計算した。2回目の観測を行う場合には、近辺のトラジェクトリーを調査した。次に、最初の観測ポイントから開始するフォワード・トラジェクトリーのクラスターを計算した。これらの全てのトラジェクトリーは、2回目の観測点に接近していなければならない。また逆に、バック・トラジェクトリーのクラスターを2回目の観測から計算した。これらの全てのバック・トラジェクトリーは、1回目の観測に近接していなくてはならない。

詳細は、Teraoら (2002年) を参照のこと。この特別な研究のために、全マッチ・トラジェクトリーのうち、1回目と2回目 (有れば3回目) の観測で、少なくとも1 ppvbの硝酸変動が起こってい

るマッチ・トラジェクトリーを選択した。実際、正変動は、PSCでの不均一反応による硝酸の生成を示唆している可能性があるし、硝酸の減少は、PSCへのHNO₃吸収、若しくは硝酸を含有する大粒子の沈降を示唆しているに違いない。

最終的に、南北両半球でそれぞれ17のマッチ・トラジェクトリーを選択した。

(2) 初期設定

O₃、CH₄、H₂O、NO₂、HNO₃は、ILASの1回目の観測値により初期化した。本モデルのオゾンカラムとエアロゾルの初期化も、ILASデータから行った。Br₂やCl₂などの他の物質は、北極用のREPROBUS化学輸送モデル（CTM）と南極大陸用のSLIMCAT CTMによって初期化した。MiPLaSMOの結果は、2回目（有れば3回目）の観測と比較した

5. 本研究により得られた成果

(1) 南極の結果

実際の計算は、英国気象庁から与えられた温度誤差を、一定の範囲（T_{UKMO}-2K；T_{UKMO}+2K）で振ることによって実施した。こうした不確実性は、特に前年冬季のUKMO分析で見られた。次に、ILAS観測の不確実性の範囲内でモデルを初期化し、シミュレーションと2回目の観測（有れば3回目の観測）の一致を求めた。17ケースの研究で、14ケースでシミュレーションと観測の一致を得た（ILAS観測のエラー・バー及び温度不確実性範囲内で）。

その結果得られたケースの中には、北極成層圏において、NATへの均一凍結が起こる証拠を示したものもあった。図2は、そのような1997/06/08/06:21 UTと1997/06/16/11:09 UTのそれぞれのマッチケースの例である。

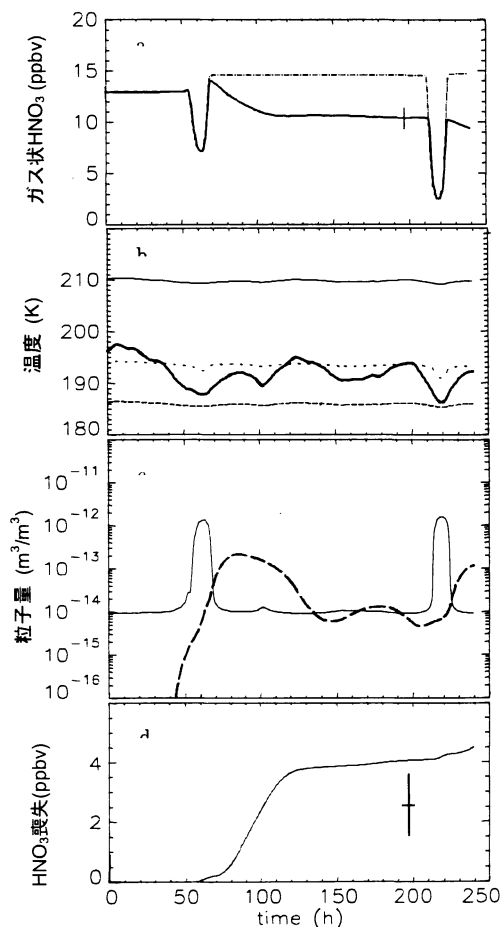


図2 南極大陸上空 500K の 1997/06/08/06:21 UT、1997/06/16/11:09 UT のマッチケースのシミュレーション。この図に表された全ての結果は、+0.5K の温度偏りを用いて得た。a) NAT への均一凍結を考慮したガス状硝酸の時間的進化（実線）、考慮しないもの（点線）。全体的な不確実性を伴う ILAS による観測は、このパネルでは灰色で表されている。b) UKMO 分析に基づくマッチ・トラジェクトリーに沿った温度履歴（太実線）。閾値 TSAT（細実線）、TNAT（D 点線）、 T_{ice} （点線）もグラフ化した。c) 液体粒子の総量（実線）、NAT 粒子（太点線）の進化。d) 500K からの成層圏粒子による硝酸の総合的喪失。1 回目の観測と 2 回目の観測の硝酸変動は、図のように（濃い黒）2 回目の観測の不確実性と共にグラフ化した。

この結果は、UKMO 温度における +0.5K の偏りを仮定して得られた。パネル a) では、2 種類のシミュレーションを行った。点線で表した最初のシミュレーションは、NAT/NAD への均一凍結が切断されたケースに相当する。第 2 のシミュレーションは、この過程を考慮に入れたケースに相当する。温度が T_{NAT} より下がり、最小値に達すると（パネル b）、硝酸と水の吸収によって、液体粒子の成長が起こる（パネル c）。この最小値は、氷への過程を含まない T_{ice} より 3K 高温の値である。これらの温度条件は、液体粒子の均一凍結を開始させる、高い NAT 飽和率に相当する。温度が $t=60h$ から上昇すると、液体 PSC は蒸発し、気相に硝酸を放出する。この事象の最後には、窒素量は初期値を超える。これは、液体 PSC での不均一反応による HNO_3 生成のせいである。この時から、2 つのシミュレーションの違いが出てくる。温度が、2 回目の観測まで液体 PSC 形成を妨げるのに十分なほど暖かいままだと、硝酸量は、最初のシミュレーションの残りの部分に対して、一定である。第 2 のケースでは、硝酸量は $t=120h$ まで減少する。これは、 T_{NAT} より下の温度、及び NAT 粒子の沈降による、NAT 形成、NAT 成長の同時効果のせいである（パネル a、c、d）。

実際のところ、NAT 数密度は、最も低温の事象で最大に達し、NAT 粒子の沈降が始まる。温度が T_{NAT} より下に留まることから、硝酸の取り込みによる NAT 粒子の成長のせいで（パネル c）、たとえ沈降が始まっても、NAT 量は $t=80h$ まで増加する。その後、沈降過程の効率が、成長過程よりも高くなるという事実のために、NAT 総量の減少が始まる。更に粒子の半径が大きくなればなるほど、沈降効率はより高くなる。平均半径が、 $t=100h$ で最大 $7 \mu m$ に達するときの、対応数密度は約 $10^4 cm^{-3}$ である。これら 2 つの値は、Fahey ら（2001 年）によって観測され、いわゆる「NAT ロック」と呼ばれる非常に大きいけれども、数が少ない粒子の定義に非常に近い。このシミュレーションは、こうした過程が、南極大陸上空でも起こりうることを示唆しているのかもしれない。NAT 数密度が最小に達する $t=85$ と $t=140$ の間では、3.5ppbv 以上の硝酸喪失が、本モデルによって計算された（パネル d）。この最小値の後、2 回目の観測までは、何らかの NAT 過程を引き起こすには温度が暖か過ぎて、著しい追加脱硝が計算されなかった。2 回目の観測による 2 回目のシミュレーションは、観測結果に非常に良く一致しているが、均一凍結無しのシミュレーションは、 HNO_3 観測をほぼ 5ppbv 過大評価している。この結果は、ILAS によって観測された脱硝を説明するには、NAD/NAT への均一凍結が必要であることを示している。このケースでは、1 回目の観測 ($4.49 \pm 0.44 ppmv$) と 2 回目の観測 (4.61 ± 0.54) の間の水蒸気のごく僅かな変動は、この結論と整合性がある。: NAT への均一凍結には、温度が効率的である T_{ice} より下である必要がないことから、脱硝は脱水が無くても生じる。パネル d) では、計算された脱硝は、1 回目の観測と 2 回目の観測の硝酸変動を超えている。更に、2 回目の観測での ILAS と MiPLaSMO の間で見られた一致は、液体 PSC の脱硝 (HNO_3 喪失) と HNO_3 生成の両方の効果によるものである。シミュレーション中の窒素酸化物の供給可能性を計算に入れているため、北極の冬季の初期には、 N_2O_5 あるいは $ClONO_2$ リザーバーの全てが、完全に HNO_3 に変換される訳ではない。

3ケースについては、モデルと観測の一致は得られなかったので、より上部の高度で生成してシミュレーション層上部から落下し、 HNO_3 の掃除作用を引き起こすNAT粒子の寄与の推定を試みた。そこでこの3ケースについては、シミュレーション層の上部層の温度履歴を調査した。しかしこれらの全てのケースで、温度はNATの大粒子と共存するには、暖かすぎることが判った。その結果、これらの仮説では、観測された結果を説明できない。この点は、更なる調査が必要である。

(2) 北極の結果

調査した17ケースのうち、10ケースのみに於いて、シミュレーションと観測の満足な一致をみた。北極の極渦で、NATへの均一凍結が起こることを図2で示したのと同様のアプローチを提示することができた。しかし、7ケースは未だに説明がつかない。7ケースのいずれもが、非常に暖かな温度に一致しており、脱硝を引き起こすことができる、大きなNAT粒子の形成には適合しない。また、シミュレーション層上部の温度も、シミュレーション層に落下する大粒子による HNO_3 の掃除作用を引き起こすには、暖かすぎる。よって、ILASによって観測された脱硝を説明するには、他の過程も必要であることが示唆される。当該過程は、ILASによって観測されたように、著しい水蒸気変動には至らなかった。温度摂動を引き起こす山岳波が、地域スケールでの氷あるいはNAT PSCを生成するが、シノプティックスケールでの温度は、何らかの極成層圏雲の形成を引き起こすまでには低温にならないことが、北極については過去に示されている。NAT粒子が小さな氷晶を生成するメソスケール上で生成したとすれば、こうしたメカニズムが、ここ北極域で起こる可能性がある。これらの氷晶の短い寿命が、結果として著しい脱水（氷PSCの沈降による水蒸気の喪失）を招くことはないだろうが、寿命がより長いはずのNAT粒子の生成を助ける可能性がある。Bussら（2002年）は、ジェット不安定性によって発生する成層圏重力波が、PSC形成に同様の役割を果たしていることを示した。メソスケール・モデルの使用は、この仮説の確認にとって有意義なものになるかもしれない。

(3) 結論

我々は、ILASの HNO_3 観測とラグランジアン・シミュレーションの比較によって、NATへの均一凍結が、南北両半球の極渦で起こることを示した。更に、著しい脱硝を引き起こすには、氷晶を形成する必要がない事もわかった。南極大陸の解析で得られた比較的良い一致から、Salcedoら（2001年）により発表された、均一凍結率の大きさが正しいことを論理的に推定することができた。しかしながら北極では、この唯一の過程は、調査した大半のケースを説明するには十分ではないことも判った。山岳波あるいは重力波など、本モデルで考慮しなかった追加メカニズムによって、北極域に見られた矛盾を説明できるかもしれない。

6. 引用文献

- 1) 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, Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling, Evaluation 12, *JPL Publ.*, 97-4, 1997.
- 2) Farman, J.C., B.G. Gardiner, and J.D. Shanklin, Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO_x/NO_x interaction, *Nature*, 315, 207-210, 1985
- 3) von der Gathen, P., M. Rex, N.R.P. Harris et al., Observational evidence for chemical ozone depletion over the Arctic in the winter 1991-92, *Nature*, 375, 131-134, 1995.

- 4) Knudsen, B. M., J.-P. Pommereau, A. Garnier, M. Nunez-Pinharanda, L. Denis, G. Letrenne, M. Durand and J. M. Rosen. Comparison of stratospheric air parcel trajectories based on different meteorological analyses. *J. Geophys. Res.*, *106*, pp. 3415-3424, 2001.
- 5) Koop, T., Beiping Luo A., Tsias A., and Peter T., Water activity as the determinant for homogeneous ice nucleation in aqueous solutions, *Nature*, *406*, 6796, 611-614, 2000.
- 6) Larsen, N., B. Knudsen, J. Rosen, N. Kjome, R. Neuber and E. Kyrö, Temperature histories in liquid and solid polar stratospheric cloud formation, *J. Geophys. Res.*, *102*, pp. 23505-23517, 1997.
- 7) Madronich, S., and S. Flocke, The role of solar radiation in atmospheric chemistry, in *Handbook of Environmental Chemistry* (P. Boule, ed.), Springer-Verlag, Heidelberg, pp. 1-26, 1999.
- 8) Rivière, E.D., N. Huret, F. G.-Taupin, J.B. Renard, M. Pirre, S.D. Eckermann, N. Larsen, T. Deshler, F. Lefèvre, S. Payan, and C. Camy-Peyret, Role of lee waves in the formation of solid polar stratospheric clouds: Case studies from February 1997, *J. Geophys. Res.*, *105*, D5, pp. 6845-6853, 2000.
- 9) Salcedo, D., L.T. Molina, and M.J. Molina, Homogeneous freezing of concentrated aqueous nitric acid solutions at polar stratospheric temperatures, *J. Phys. Chem.*, *105*, no 9, pp. 1433-1439, 2001.
- 10) Sander, S.P., R.R. Friedl, DeMore, W.B., D.M. Golden, M.J. Kurylo, R.F. Hampson, R.E Huie, G.K. Moortgat, A.R. Ravishankara, C.E. Kolb, et M.J. Molina, Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling, supplement to evaluation 12: Update of key reactions, Evaluation number 13, *JPL Publ.*, 00-3, 2000.
- 11) Sasano, Y., M. Susuki, T. Yokota, and H. Kanzawa, Improved Limb Atmospheric Spectrometer (ILAS) for stratospheric ozone layer measurements by solar occultation technique, *Geophys. Res. Lett.*, *26*, pp. 197-200, 1999.
- 12) Tabazadeh, A., E.J. Jensen, O.B. Toon, K. Drdla, and M.R. Schoeberl, Role of the stratospheric polar freezing belt in denitrification, *Science*, *291*, 2591-2594, 2001
- 13) Terao, Y., Y. Sasano, H. Nakajima, H.L. Tanaka and T. Yasunari, Stratospheric ozone loss in the 1996/1997 Arctic winter: Evaluation based on multiple trajectory analysis for double-sounded air parcels by ILAS, *J. Geophys. Res.*, *107*, D24, 8210, 10.1029/2001JD000615, 2002

7. 国際共同研究等の状況

この研究については、フランス国立科学研究センターのFranck Lefèvre博士との共同研究を実施している。

8. 研究成果の発表状況

(1) 誌上发表 (学術誌・書籍)

<学術誌 (査読あり)>

- ① Rivière, E. D., Y. Terao, and H. Nakajima, A Lagrangian method to study stratospheric nitric acid variations in the polar regions as measured by ILAS, submitted to *J. Geophys. Res.*, April 2003.
- ② Rivière, E. D., M. Pirre, G. Berthet, J. -B. Renard, F. G. Taupin, N. Huret, M. Chartier, B. Knudsen, and F. Lefèvre, On the interaction between nitrogen and halogen species in the Arctic polar vortex

during THESEO and THESEO 2000., *J. Geophys. Res.*, **108**, 8311, doi: 10.1029/2002JD002087, 2003.

(2) 口頭発表

- ① Rivière, E. D., Y. Terao, F. Lefèvre, and H. Nakajima, H., Analysis of HNO₃ ILAS measurements using Lagrangian modeling and match method, The 4th ILAS-II Science Team Meeting, Osaka, 19-21 March, 2002.

(3) 出願特許

なし

(4) 受賞等

なし

(5) 一般への公表・報道等

なし

9. 成果の政策的な寄与・貢献について

WMO Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2002, Global Ozone Research and Monitoring Project, Report No. 47, 2003での被引用を通じて、国際的な政策決定へ科学的立場から貢献した。