

A-3 成層圏オゾン層の物理的・化学的変動機構の解明とオゾン層変動の予測に関する研究

(1) オゾン層破壊に関与するエアロゾル粒子の生成・消滅過程等の解明に関する研究

② エアロゾル粒子の生成・消滅過程等のモデル化

研究代表者 名古屋大学 岩坂泰信

環境庁 国立環境研究所 地球環境研究グループ オゾン層研究チーム 中根英昭

(委託先) 名古屋大学 岩坂泰信

平成2-4年度合計予算額 6,466千円

[要旨] 本研究は極成層圏の冬期に発生するエアロゾル (Polar Stratospheric Clouds:PSCs)の形成およびそれにつづく粒子の成長や落下運動などがどのようにして極成層圏オゾンの消失反応を加速する環境を作り出すかを数値モデルによって検討したものである。硝酸を含んだエアロゾルが冬期の極成層圏で形成されそれらがかなりはやい速度で成長し一部は重力落下によって対流圏まで落下することが示された。また、これらの粒子が太陽放射のよい散乱体となって冬の時期においても極成層圏で光化学反応が進行することが示された。

[キーワード] 極成層圏オゾン、極成層圏雲 (P S C s)、成層圏の脱室、太陽放射の散乱

1、はじめに

冬の極成層圏に発生するエアロゾル (Polar Stratospheric Clouds:P S C sと略す)が、オゾンホール形成に大きな関わりをもっていることが指摘されて以来、P S C sの形成やその振る舞いについて強い関心が寄せられてきた。このP S C sがどのような物理・化学過程を通してオゾンホールに関わっているかは、いまだ全貌が明らかにされていないが大略以下の2つの機能出あろうと考えられている。すなわち1) P S C s表面が、化学的に安定な塩素化合物が分解し、活性の高い塩素酸化物に変換する反応場所として働く。2) 硝酸蒸気がエアロゾル化することによって成層圏での窒素酸化物濃度が著しく低下 (脱室された成層圏がうまれ) させること。前者は安定化した塩素化合物が活性化するために、塩素酸化物によるオゾン破壊反応が促進されることを意味し、後者は活性のある塩素酸化物を不活性なものにするときの反応相手である窒素酸化物の濃度が低くなっているために塩素酸化物の濃度が通常の成層圏の状態ほど低くならず結果として塩素酸化物のオゾン破壊を促進することになる。

これらの過程は、P S C sの発生にともなって生じるものであることから、当然のことながら、P S C sの発生状況やその後生じるさまざまなエアロゾル過程の影響を受けているものと考えられる。しかし、この方面の研究は、観測が不十分なことやエアロゾル過程そのものが本来的に観測しがたい側面をもっていることなどから、きわめて不十分な段階にある。

P S C s は、極成層圏の冬の時期のきわめて寒冷な環境下で形成されるものであり、その主なものは Type I P S C s と呼ばれている硝酸 3 水和物 (Nitric Acid Trihydrate; N A T ) を主成分とするもの、および Type II P S C s と呼ばれている氷を主成分とするものである。このような予測は、実験室のいろいろな観察からなされているものであるが、現実の大気中での形成過程を観察した例はない。

観測が多いのは、これらのエアロゾルの空間密度とその時間変動であり、粒子の形状、化学組成、結晶の構造などエアロゾル形成を解明するにもっとも必要な情報が皆無に等しい。

予想されている Type I P S C s の成長した時の大きさは、バックグランドにある硫酸エアロゾルのサイズよりかなり大きいと考えられている。ある程度の大きさになれば、オゾンホールの特異時間よりかなり短い時間で成層圏から重力落下によって抜け出してしまう。極成層圏の脱室が、単に Type I P S C s の形成によるのか、あるいはその粒子の重力落下があって初めて生じる現象なのか、大気圏の窒素循環の問題としても大きな興味もたれる。また、その P S C s の表面反応がオゾン破壊反応を加速するように働くのであれば、大きい P S C s がはやくに対流圏へ落下してしまうことはむしろ表面反応を生じている時間を短くすることになりオゾン破壊の程度が小さい粒子の場合に比べて少なくなることすら生じ得る。このように、粒子の成長・落下ひとつをとっても充分検討がなされていないのが現状である。

オゾンホールが春先に顕著に進行することから、この季節にみられる現象に関しては多くの研究者が強い関心を寄せている。いっぽう厳冬期については観測も少ないうえに、「厳冬期は太陽放射がないために光化学反応は進行しない」と考えられており十分な検討が加えられていない。しかし、通常使用される平行平面大気モデルではなく地球の曲率を考慮に入れた球面大気モデルを使用するならば、上記の考えは必ずしも的をえたものではない。

球面大気モデルでは、太陽天頂角度がかなり大きい場合においても成層圏に太陽放射が優位な程度見られることがわかる。さらに、厳冬期は極上空に P S C s が発生しておりこれらが有効な散乱体として働き得るために太陽放射がやってくる可能性は高くなる。

本研究では、P S C s の成長過程とそれにもなう粒子の重力落下や、厳冬期における P S C s の太陽放射に対する散乱体としての能力などについて数値実験を行なった。

## 2、直接採集された P S C s 粒子の電子顕微鏡による形状観察

スエーデン・キルナで 1990 年の冬期成層圏の気球観測が行なわれ、インパクターによるエアロゾル採集器を搭載した。対流圏中層から約 30 km までの空間をおよそ 700 m 毎に、炭素およびニトロン薄膜上に採集した。

炭素膜上のエアロゾルは形態観察用に、ニトロン膜上のエアロゾルは硝酸ニトロンの結晶を作るか否かを検討するために使用された。

硝酸エアロゾルあるいは硝酸塩エアロゾルは、揮発性に富んでいるために直接電子顕微鏡観察することはできない。ここではニトロン薄膜上にエアロゾルを採集し、硝酸塩がニトロンと反応し硝酸ニトロンを作ることを利用した。硝酸ニトロンは高真空下でも蒸発する事無く電子顕微鏡でその独特な形状を観察することができる。

バックグランドエアロゾルの代表的な硫酸(塩)エアロゾルは、電子顕微鏡下でも比較的安定でありこれまで多くの研究者によって観察されてきている。

### 3、電子顕微鏡観察から示唆されるPSCsの形成過程

観測では、20 km以上の高度で硝酸イオンを含んだエアロゾルの層が同定され、気温を考えあわせてタイプIのPSCsが生成しているものと判定された(図1)。

ニトロン薄膜上に採集された粒子の形状を仔細に観察すると形状は一様ではなく、大別して2種類の粒子が存在することがわかった。

図1に示すものは、いずれも高度22 km付近で採集されたものであるが、周辺に硝酸ニトロン特有の結晶をもっており、エアロゾルがいずれもタイプIのPSCsであることをうかがわせている。これらの粒子の形状には大別して、左の写真のように中央部に円盤状の構造を持っているものとそうでないものがある。円盤状の構造を持っているものは明らかに採集された時点で液体状であったことを示唆しており、従来伝統的に採用されてきた「硝酸3水和物の結晶としてタイプIのPSCsは成長する」との考えに大きな疑問を呈するものである。

NATを形成する際の足場として選ばれるのは、バックグランドエアロゾルとして代表的な硫酸エアロゾルを想定することが多いがこの仮定自体がきわめてあいまいな点を持っている。まず、ニュークリエーションの足場になる硫酸エアロゾルが常識どおり液体なのかあるいはなんらかの結晶状の水和物なのかがはっきりしない。現在得られた結果は、「液体状の既存のエアロゾル(硫酸塩の可能性が高いがここからはこのことは結論できない)を足場に硝酸エアロゾル形成が行なわれている」ことを暗示している。また、ニトロン薄膜上のエアロゾルのすべてが円盤構造を持っているわけではないので、上記の過程は一部のNAT形成でのみ行なわれていると結論できる。

いずれにしても、液体状のNATの存在あるいは液体状の足場のうえにNATが形成する可能性が考えられる点は今後に大きな問題を残している。

NATの存在が確認されたとしてもこれらから冬の極成層圏の脱室について言及することはできない。NATが形成されることに加えてNATが落下し成層圏から対流圏へ運び込まれることが大きな脱室効果を生む可能性があるからである。落下する状況を観察することはきわめて大きな困難が予想されるためこの点についてはある程度数値モデルによって検討せざるをえない。

### 4、PSCs (Type I) の成長に関する数値モデル実験

初期の大きさ0.5 μmのエアロゾルから出発して、与えられた大気条件のもとでどのような成長曲線を、高度・粒径断面および高度・時間断面でシュミレーションした。

凝結による成長は以下の式で与えた：

$$dn/dt = 4\pi r^2 (C_i - C_s) V X$$

where

$$X = [4/\alpha + r^2 V / \{(r + \Delta) D\}]^{-1}$$

$$\Delta = 1 \text{ for } r < 1, \quad 2/3 \text{ for } r > 1$$

n : 粒子に含まれる分子数  
r : 粒子の半径  
 $\alpha$  : 衝突係数  
l : 分子の自由行程  
V : 分子の速度  
D : 拡散係数  
C<sub>s</sub> : 粒子表面での分子濃度  
C<sub>i</sub> : 粒子周辺での分子濃度

粒子の成長は、硝酸蒸気と水蒸気の凝縮によるが、硝酸蒸気の凝縮が律速段階になる。粒子は、重力による落下運動する。この落下運動を評価する際に、粒子は球形であるとして単純化した。気温は、昭和基地で観測した値を用いた。水蒸気や硝酸蒸気は、中低緯度帯での観測値をもとに図2のように仮定した。

#### 5、PSCsの成長と消滅

図3に示したものは、硝酸3水和物のエアロゾル(タイプIのPSCs)が形成されている時の個々の粒子の振る舞いである。PSCsの上部で成長する粒子は、成長速度が早い。粒径の増大にともなって粒子は次第に落下する。成層圏の底部では、硝酸3水和物に対して未飽和であるためこの領域では粒子は蒸発し粒径は減少してゆく。この領域で粒子が完全に蒸発しないためには、この領域をきわめて短い時間で通過することが出来る程度に大きく成長している必要がある。図3(右側)のうちで、20kmあるいは22kmにおかれた粒子はこのような条件を満たしているので、対流圏界面付近まで落下してくることが出来る。18kmで成長をはじめた粒子は、およそ9km付近で急速に粒径を減じ、同時に落下速度も急速に小さくなって結局この高度で消滅する。

粒子の落下してゆく様子は、図3の左側に示してあるが、対流圏界面に到達する粒子についてみると成長開始点から対流圏界面にやってくるまでにはおよそ5.3日を必要としている。この時間は、PSCsの活動時間の長さ、およそ2~3ヶ月と比べると格段に短い。すなわち、PSCsの発生期間内に、成層圏の脱室が充分に行なわれていることを示唆している。

ここで示されたように、成層圏で生成した粒子の落下運動によって成層圏での窒素酸化物の濃度が減少する(成層圏脱室がおきると同時に対流圏では濃度が増加する)可能性が示された。この研究は、一つ一つの粒子の振る舞いを検討するには有効ではあるが、PSCs活動の全体的な様子を見るには必ずしも適当ではない。窒素酸化物濃度が低下した状態が観測されてはいるが、このような大気状態とオゾンホールとの関連を見るには、窒素酸化物の濃度の低い領域の広がりを立体的に明らかにすることや、その時間的な変化を明らかにすることが必要であろう。

#### 6、PSCsの生成と極成層圏の光化学反応

PSCsの生成は、大気中で生じる大規模な相変化でありこれまで述べてきたような化学的な影響は理解しやすい部類の減少である。これに反してPSCsが大気エアロゾルとして持つもうひとつの側面、散乱体としての役割についてはきわめて限られた報告しかない。PSCsが多量

、C

に発生する場所は極地方の成層圏に限られており、しかも時期的には冬であるため、古典的な概念からするとPSCsが成層圏の光化学反応に参与する機会はきわめて限られたものでしかないと予想される。

しかし、ひとたび古典的な平行平板大気モデルをすてて、曲面を考慮に入れたモデルを採用すると、そのように単純化したモデルでは予想されなかった冬の時期の光化学反応の可能性が出てくる。

図4は、本研究で検討した放射モデルの概念図である。このように地球の曲率を考慮に入れたモデルでエアロゾルフリーの状態では太陽放射の大きさを、波長=420nmの場合に高度20kmで計算してみると平行平板大気では当然のことながら太陽天頂角度が90度付近になると急速に減少し90度では0に収束する。しかし球面効果を考慮した場合には90度をこえてもなを放射がやってくることになる。

このことは、冬の極地方において成層圏高度では冬でも（太陽が完全に沈んでいる状態でも）散乱効果によって太陽放射が存在し得ることを示している。放射の強さは、PSCの存在によってさらに強化されるであろう。PSCsを観測結果を参考にして表のようにモデル化し、波長によってどのように太陽放射が変化するかを25kmの高度で見たものが図5に示してある。図5には、大気分子の散乱、PSCsの散乱、O<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、および

NO<sub>2</sub>の吸収の効果が考慮してある。図から予想されるように、PSCsの散乱の効果は波長、太陽天頂角度、高度によって変化するためにきわめて複雑な様相を呈する。太陽天頂角度80度の場合に、放射強度がPSCsの有無によってどのような高度変化が見られるかあるいはどのような波長依存性がみられるかをまとめたものが図6に示してある。大雑把に言って、近紫外帯から可視帯にかけてPSCsの存在によって放射強度が増加していることPSCs層のある高度より低い領域ではわずかながら放射が減じている傾向が見られる。

このような大気放射の変動が、光解離反応にどのように影響するかを見たものが図7に示してある。(a)および(b)は、O<sub>3</sub>のChappius bandsの光解離定数の変化を見たものである。PSCs層の上部からPSCs層の上端に接している領域では光解離反応が下になっていることを示している。波長依存性があるために光解離反応への影響は成分によって異なる。図8には、本研究で検討した光解離定数をO<sub>3</sub>の例にならって示した。

PSCs層内で生じている反応で注目すべき点は、O<sub>3</sub>、HOCl、ClONO<sub>2</sub>などの物質の光解離が促進されるいっぽうで、O<sub>2</sub>の光分解が遅くなり、総体としてO<sub>3</sub>の光分解による消

滅反応が強調される傾向が生じ得る。冬期の極成層圏が太陽光と無縁な空間であると考えられる必然性は無いのである。

## 7、まとめ

PSCsのオゾンホール形成時における振る舞いをモデル化して考えることは、今後のオゾン層の消長を予想する上できわめて重要である。しかし、ここでも述べたように実際にはPSCsにかかわる個々のプロセス(elementary process)ですらまだ明らかになっていないものが多く、ましてやそれらのプロセス間の相互作用にいたっては多くの課題が残されている。本研究に即してこれらを整理する。

(1)

PSCsは、多くの研究者が予想していたように極成層圏では冬期にはきわめて寒冷な状態が出現し「このために硝酸蒸気が凝縮する」。「このために、硝酸蒸気濃度が低下し成層圏の窒素酸化物の濃度も低下する」。概略このような筋が見えてきているが、観測結果は新たな問題を提起している。すなわち、PSCs形成過程で、液体状態の核形成する時期が存在しているのではないかという可能性である。観測自体を素直に考えれば、液体状態で存在しているバックグラウンドの硫酸エアロゾルを足場にしてPSCsが形成するのであるから、PSCs形成初期には液体の状態を通過する可能性は極めて高い、ことになる。しかし、そうだとするとPSCsの核形成時のエネルギーの閾値はきわめて高いものになり、PSCsが観測されている気温ではとても形成できなくなる。

PSCsの形成にともなう成層圏の脱窒がオゾンホールが発達に大きな関わりがあることは観測によって充分示されてように見えるが、脱窒がどの程度PSCsの落下によって行なわれているのか否かについてはまだ確証が無い。本研究では、すべてのPSCsが落下によって脱窒を促進するのではなくPSCs層の比較的上部で生まれたPSCs粒子が選択的に対流圏へ落下していることが示唆されている。言い換えるならば、PSCs層の下部で生まれた粒子は硝酸蒸気の再配分を行なっていることになりこのことがオゾンホール形成にどのような影響を与えているかについては全く説明されていない。

PSCsの放射や光化学反応に与える影響についても研究はきわめて少なく、本研究では冬期においても光解離反応がPSCsの存在と地球大気が非平行平面である効果とによって進行する可能性を示したが、モデルがまだまだ単純化されすぎている。より実大気に近いモデルを得るうえで、厳冬期の放射観測やPSCs観測が望まれる。

#### 国際共同研究等の状況

極成層圏オゾン化学観測 (Chemistry of Ozone in the Polar Stratosphere)、Aerosol Sampler、CNRS アエロノミサーヴィス・気球共同観測

#### 研究発表の状況

Iwasaka, Y. and M. Hayashi, 1991: Nitric acid trihydrate particle formation in the polar stratosphere and its effect on nitric acid transport to the troposphere, J. Geomag. Geoelectr., 43, 667-675.

Iwasaka, Y. and M. Hayashi, 1991: Nitric acid transport from the stratosphere to the troposphere and ice sheet in antarctica through polar stratosphere, Proc. NIPR Symposium on Pol. Meteorol. Glaciol., 4, 12-21.

岩坂泰信、張 呈祥、1991:極成層圏雲 (PSC) が大気微量成分の光解離過程に与える影響、エアロゾル研究、6、237-247.

Iwasaka, Y., M. Hayashi, Y. Kondo, M. Koike, S. Koga, M. Yamato, P. Amedieu and W. A. Matthews, 1992: Chemical state of polar stratospheric aerosols, Proc. NIPR Symp. Polar Meteorol. Glaciol., 5, 1-8.

Kondo, Y., P. Amedieu, M. Koike, Y. Iwasaka, P. A. Newman, U. Schmidt,

W. A. Matthews, M. Hayashi, and W. R. Sheldon, 1992: Reactive nitrogen, ozone, and nitrate aerosols observed in the arctic stratosphere in January 1990. J. Geophys. Res., 97, 13025-13038.

Iwasaka, Y., M. Hayashi, A. Nomura, Y. Kondo, M. Koike, S. Koga, M. Yamato, P. Amedieu and W. A. Matthews, 1992: Seasonal change and chemical state of polar stratospheric aerosol, Proc. Intern. Conf. Role of the Polar Regions in Global Change, 720-729.

Iwasaka, Y. and M. Hayashi, 1993: Two different type nitrate aerosols in the winter polar stratosphere: Morphology of individual particles observed with an electron microscope J. Geomag. Geoelectr., 45, 1181-1192.

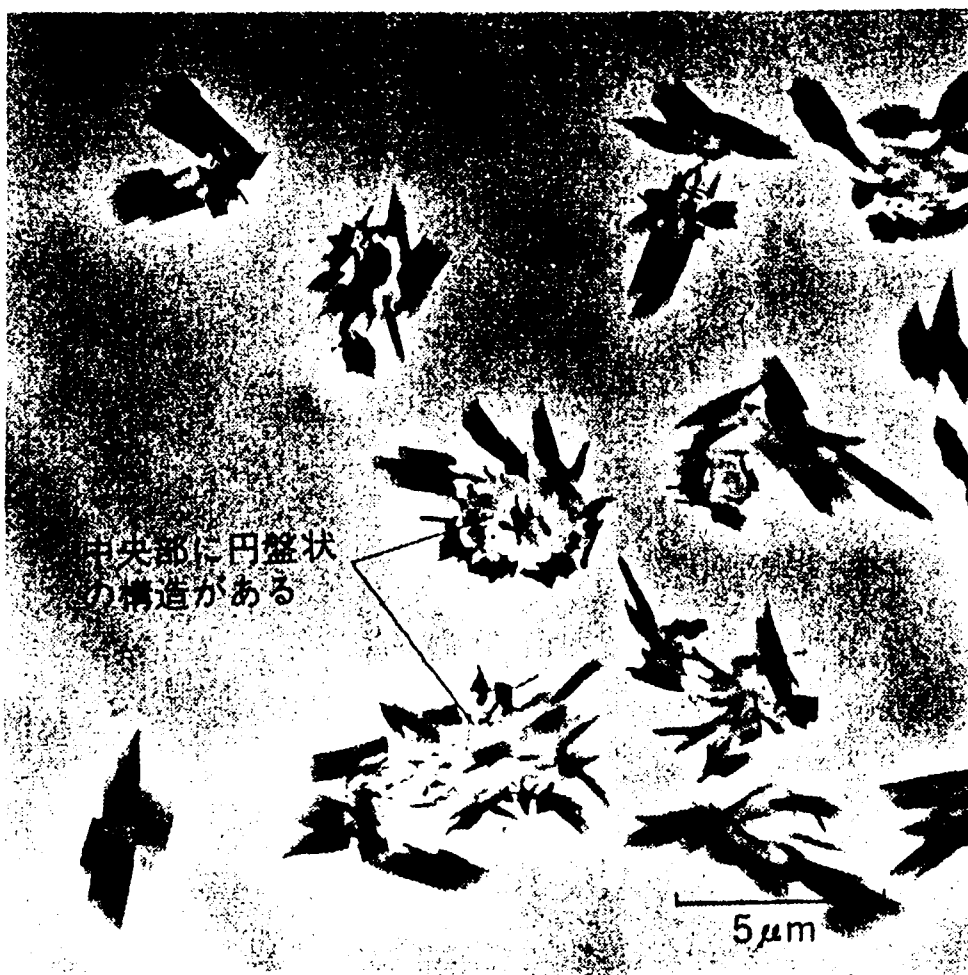


図1、冬の北極成層圏でニトロン薄膜の上に採集されたPSCs粒子。エアロゾルのなかに硝酸イオンが含まれていたために硝酸ニトロンの結晶が析出しており、タイプIのPSCsと考えられる。これらの粒子の形状には、中央部に円盤状の構造をもつものとそのような構造を持っていないものの2つの種類があり、前者は液体状態で浮かんでいた可能性が高い。(倍率3000倍)

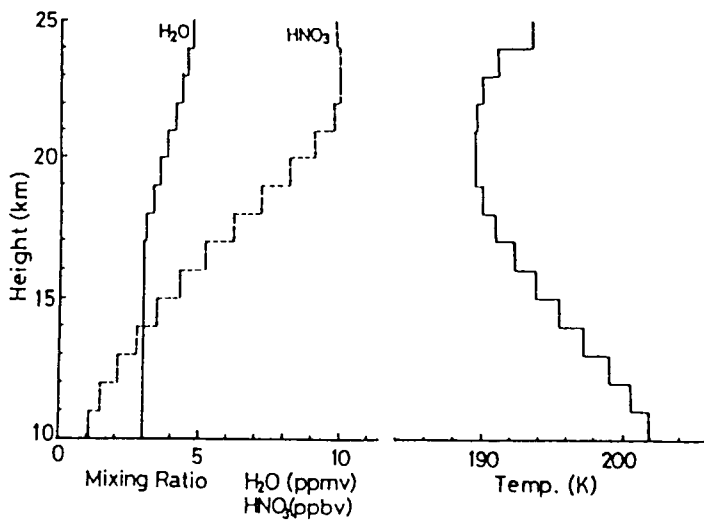


図2、エアロゾル (Type I PSCs) の成長・落下の数値実験に使用された大気モデル。

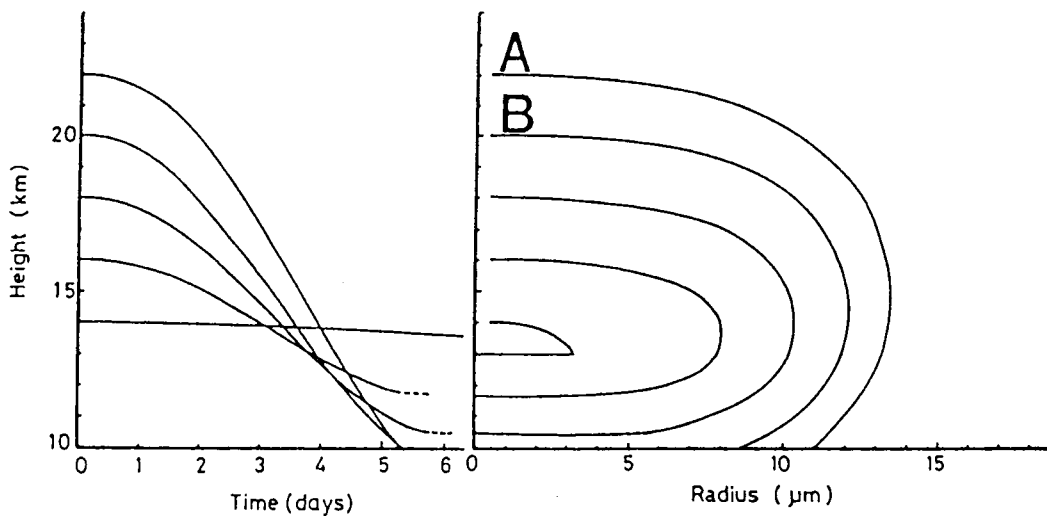


図3、エアロゾルの成長と粒子の高度との関係。粒子は短時間に重力落下する程度にまで成長するが落下運動を開始するとともに粒子の蒸発が起きている領域へ落下してゆく。この領域を短時間で通過する程度に大きく成長した粒子は対流圏まで落下することができるが、この領域をゆっくり通過する粒子はここで蒸発する可能性がある。



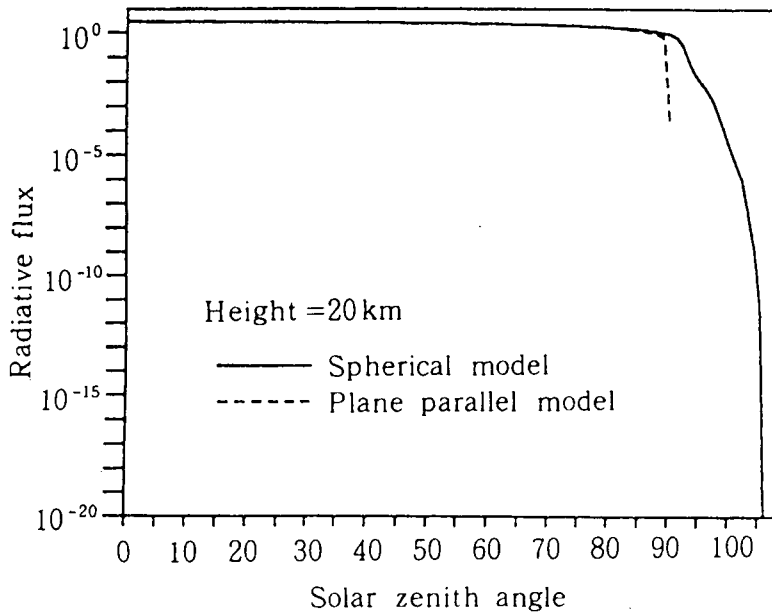


図4、球面大気の放射。球面効果をいれた場合とそうでない場合とでは太陽が低い位置にきた場合には大きな差が生じる。ここでは、直達成分と散乱成分の和を波長420nm高度20kmの条件で比較した。

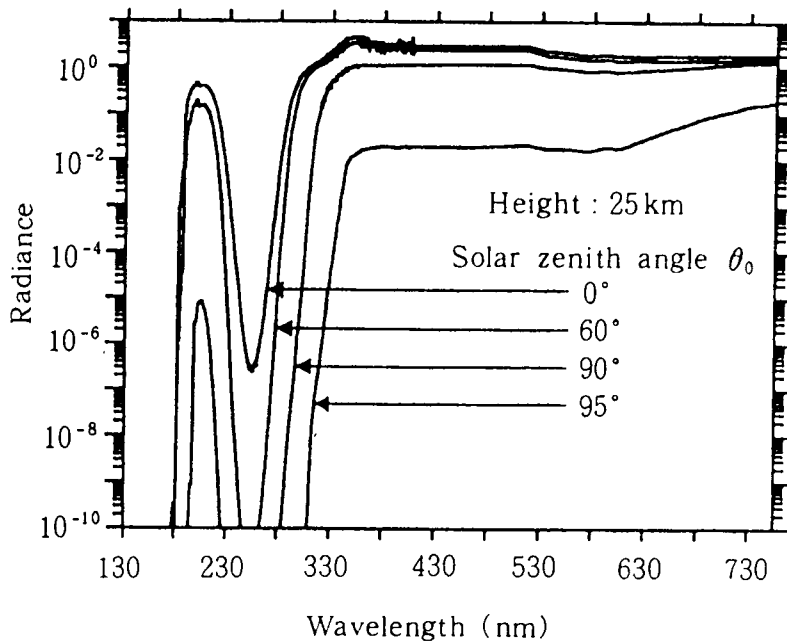


図5、観測結果をもとにモデル化したPSCsをもちいて、球面大気を採用したときにはどのような放射がみられるかを予想した。ここでは、大気分子、PSCs粒子の散乱の他に酸素分子、オゾン、2酸化1窒素の光解離を考慮してある。

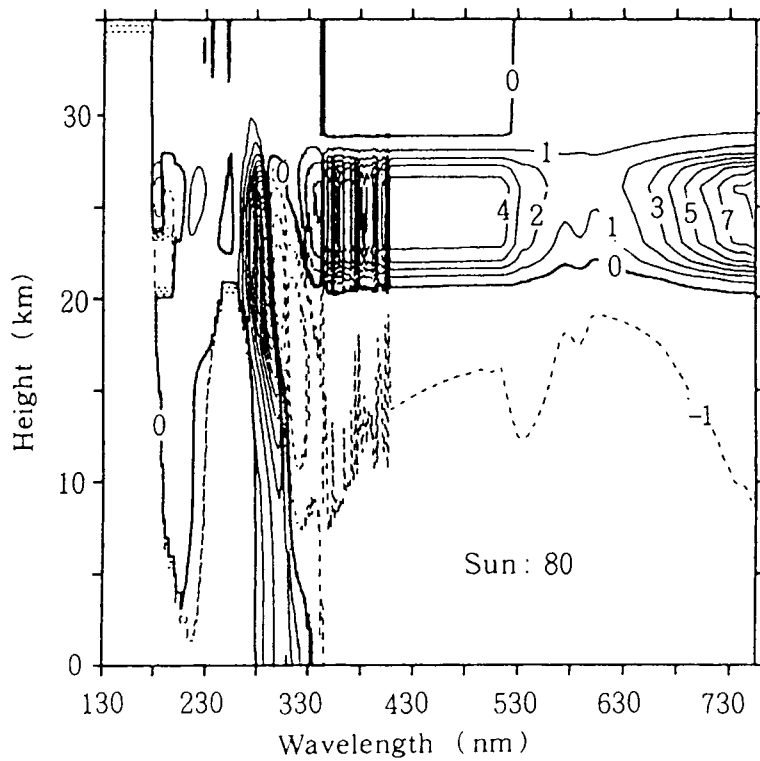


図6、太陽天頂角度を80度に固定した時、高度25 kmで観測される放射の強さ。PSCsの有無、波長による違い等が顕著に出る。

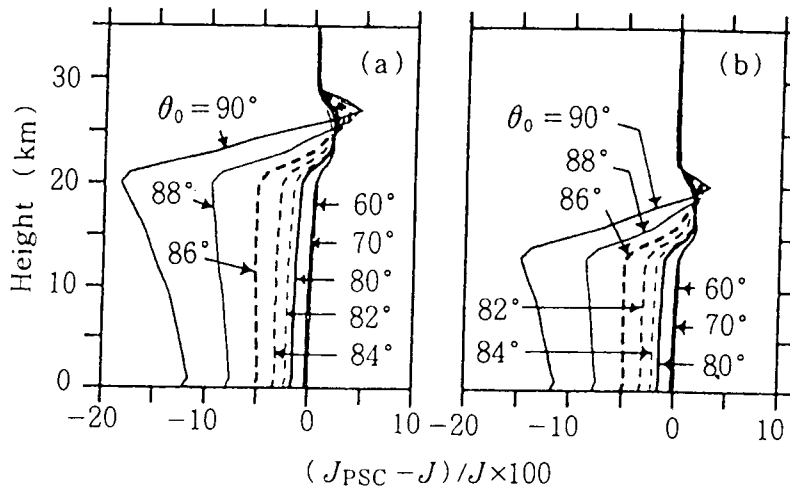


図7、PSCsの2つのモデルをもちいて、オゾンの光解離定数の高度変化をみた。PSCsの効果を含んだ場合の乗数 $J_{psc}$ と含まない場合の乗数 $J$ を比べ、 $[J_{psc} - J] / J \times 100$ の値で示してある。

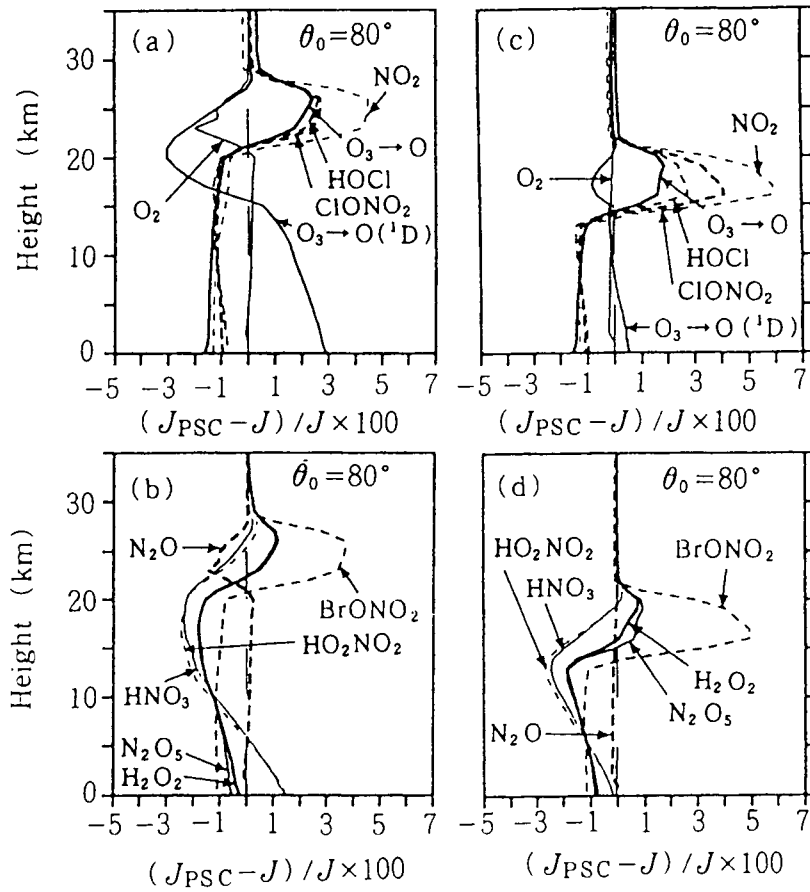


図 8、オゾン以外の微量成分について、図 7 と同様に 2 つの P S C s モデルについて計算した結果。