

A-1 オゾン層変動の総合的観測及び解析に関する研究

(3) 成層圏エアロゾルがオゾン層に及ぼす影響に関する研究

②エアロゾルがオゾン破壊反応に及ぼす影響に関するモデル及び実験による研究

研究代表者 国立環境研究所 今村 隆史

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・秋吉 英治
大気圏環境部 鷲田 伸明
大気圏環境部 大気反応研究室 今村 隆史・猪俣 敏・
奥貫 幸夫・古林 仁

(委託先) 東京大学 幸田 清一郎
奈良女子大学 林田 佐智子

平成5年度～7年度合計予算額 34,646千円
(7年度当初予算額 12,161千円)

[要旨]

成層圏エアロゾル、特に硫酸エアロゾルがオゾン層に及ぼす影響を解明するために、硫酸エアロゾルを生成に関するラジカル反応、ClO及びBrOの関連したラジカル反応の実験的研究、硫酸を含む水溶液へのOHラジカルの取り込み係数の実験的測定、一次元モデルを用いた硫酸エアロゾルのオゾン層破壊への影響のシミュレーション、放射過程と光化学の間のフィードバックを含む一次元モデルを用いた、成層圏エアロゾルが成層圏気温とオゾンに及ぼす影響のシミュレーションを行った。その結果、硫酸エアロゾル生成においてラジカル反応、 $HS + O \rightarrow H + SO$ が重要であること、OHラジカルの液相への取り込みには液面での現象が重要であり、強酸性で大きくなること、シミュレーション結果によると、ピナツボ火山程度の成層圏エアロゾルでは、OHラジカルが大きな役割を果たしており、オゾンは最大8%破壊されることが明らかになった。

[キーワード] 不均一反応、ラジカル反応、硫酸エアロゾル、OHラジカル、取り込み係数、一次元モデル

1. 序

成層圏オゾン濃度の変動の観測と、変動現象を解明し将来予測をするためのモデリングは当面のオゾン層研究の両輪である。しかしながら、モデリングの現状は必ずしも満足すべき状況にはない。特にこれまでの均一化学反応中心の反応のモデルでは近年のオゾントレンドが明解に説明されず、成層圏エアロゾル表面上での不均一反応過程の導入が要望されている。図1.1にエアロゾルによるオゾン層破壊の促進の機構を示す。極成層圏雲上の不均一反応、極成層圏雲の生成機構については他のサブサブテーマで取り扱うので、本報告では、不均一反応にとって重要な気

相ラジカル反応及び硫酸エアロゾル関連の不均一反応に関する実験及びモデルによる研究について述べる。

2. 不均一反応に関連する気相ラジカル反応の研究

2.1 研究の目的

近年のオゾン層破壊を理解するためには成層圏エアロゾル上の不均一反応を考慮することが不可欠である。しかし、不均一反応に引き続いて起こる気相ラジカル反応が存在することによって初めてオゾンが実際に破壊される。また、成層圏エアロゾルの生成にとっても気相ラジカル反応が重要な役割を果たしている。本節で述べる研究においては、1)エアロゾル生成と係わりのある気相ラジカル反応の研究、2)国立環境研究所にある6m³光化学チャンバーを用いたオゾン破壊実験のモデル化とその場合のチャンバー表面反応の影響と見積もり、などの研究が行われた。これらの研究は図2.1に示す本サブサブテーマの研究の中で、1、3を担っている。

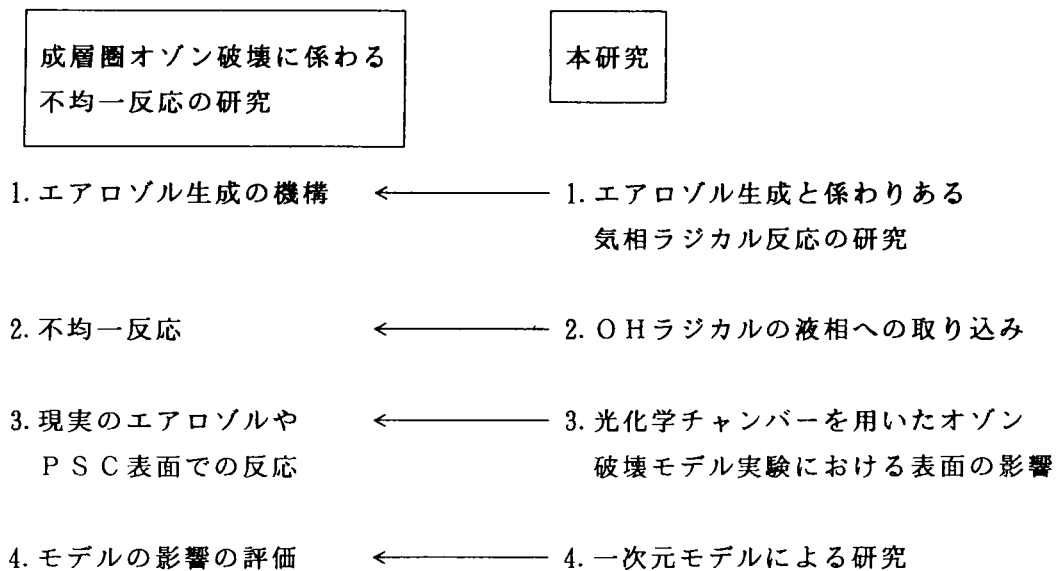


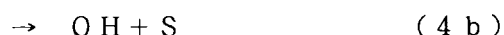
図2.1. 不均一反応研究における本研究の位置づけ

2.2 エアロゾル生成と係わりのある気相ラジカル反応の研究－HSラジカルと酸素原子の反応

HSラジカルは火山噴火などで放出される硫化水素(H₂S)が成層圏に侵入した場合、光や原子との反応で生成するラジカルである。



この生成したHSラジカルの消滅過程の一つに酸素原子O(³P)との反応がある。



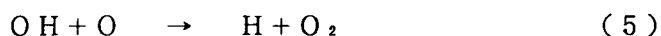
この反応の速度はよく分かっていないものの一つとし、NASAで発行している成層圏モデルの

ためのデータ集(DeMore *et al.* 1994)の中でも「今後測定が必要な反応」として位置づけられている。すなわち二原子分子と原子の系といった簡単な反応でありながら、過去に間接的方法による反応速度の推定が1件あるだけで、研究が行われていない反応である。本研究ではH₂SのA r Fエキシマレーザー(193nm)光分解と光イオン化質量分析計の組み合わせを用いて、反応(4)の反応速度と機構を解明した。

HSラジカルはH₂Sの193nmパルス光分解を用い反応(1)により生成した。HSラジカルはイオン化電圧が10.4eVであるためA rの共鳴線(11.8, 11.6eV)で光イオン化出来る。反応管にO₂/H e放電またはN+N O→N₂+O反応(この場合NはN₂の放電で生成する)で生成した酸素原子、O(³P)と、H₂Sを流し、その混合気体をエキシマレーザーで光分解し、HSラジカルをパルスの生成する。生成したHSラジカルを質量分析計のイオン化室にサンプリングし、光イオン化し、四重極マスフィルタで質量選別した後、検出する。得られたHS⁺のシグナルを図2.2(a)に示す。図2.2(a)は(1)で生成したHSが4の反応で減衰している様子を示している。すなわちパルスの生成したHSラジカルはO(³P)と反応し減衰する。図2.2(b)は同時に測定したSOのシグナルでHSの減衰に従って出現している。Sのシグナルが観測されないことから、反応(4)は主に(4a)の過程で進行していることが分かった。図2.2(b)の減衰時間(τ^{-1})を酸素原子濃度、[O]、を変化させて測定し、その τ^{-1} と[O]の直接関係の傾きから反応(4)の反応速度、k₄、が決定された。この様な測定を温度、圧力を変化させて測定した結果、1)反応速度は圧力に対して依存しない完全な二体反応であること、2)温度変化に対しては僅かな負の活性化エネルギー、E_a/R=(105±144)Kを示すが、誤差を考えると殆ど活性化エネルギーのない反応であること、3)反応速度は295Kで(1.39±0.32)×10⁻¹⁰cm³molecule⁻¹sec⁻¹と衝突頻度に近い、非常に速い反応であること、4)反応の生成物は大部分SO+Hであることが判明した。反応の圧力依存、温度依存の結果を図2.3(a), (b)に示す。

以上のことから、成層圏に侵入したH₂SはSOに変遷され、SO→SO₂→SO₃→H₂SO₄の過程を経て、成層圏の硫酸エアロゾルになることが指摘された。

図2.3(b)から分かるように反応(4)は僅かな負の活性化エネルギー(温度が低い方が反応が速くなる)を有する。この傾向は(4)の類似反応であり、かつ大気中で重要な反応であるOH+Oの反応(5)においても(絶対値は異なるが)見出されている(DeMore *et al.* 1994)。



その理由として中間体であるHO Oラジカル生成に回転のバリエーションがあると説明されているが、反応(4)においても中間体HSOにおいて同様のことが生じているものと考えられる。

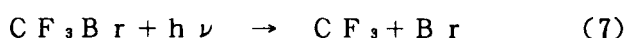
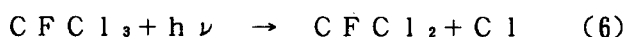
2. 3 6 m³光化学チャンバーを用いたオゾン破壊実験のモデルとチャンバー表面反応の影響の見積もり

国立環境研究所にある6 m³真空排気型光化学チャンバーを用いてCFC(CFC1₃、CF₂Cl₂)、BFC(CF₃Br、C₂F₄Br)、HCFC(CH₃CCl₂F、CF₃CHCl₂、CF₃CHFCl)それにCH₃Brによるオゾン破壊のモデル実験が行われ、いずれのハロカーボンによってもオゾンが効率よく破壊されていくことは既に報告した(Washida *et al.* 1994)。本研究ではCFC1₃(CFC-11)とCF₃Br(halon-1301)によるオゾン破壊実験のBoxモデルシミュレーションと、その際、チャンバー壁によるwall effect(壁効果)の影響評価が行われたのでそれに

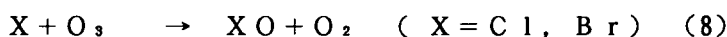
いて報告する。

光化学チャンバーには成層圏実験対応の紫外光を強化した19灯のXeアーク灯光源が設置されている。この光源は200nm付近の短波長の紫外照射が可能である。チャンバー内に1/10気圧程度の空気を導入し、この光源で照射すると酸素が光分解し、オゾンの生成がみられる。生成したオゾンはこの光で光分解するため、オゾンの生成と消滅がつり合い、いわゆる光定常状態濃度(一定濃度)のオゾンがチャンバー内に得られる。この過程はオゾン層の生成と全く同じであり、チャンバー内にオゾン層と同様のものが、いわゆるチャップマン反応で出来たことになる。

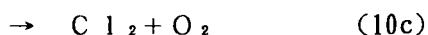
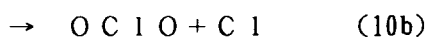
この光定常状態濃度のオゾンに CFCl_3 、 CF_3Br などを導入すると、30~60分程度で殆どのオゾンは消滅してしまう。それは CFCl_3 や CF_3Br の光解離によりClやBrがチャンバー内に放出され、それらのハロゲン原子によりオゾンが破壊されたからである。



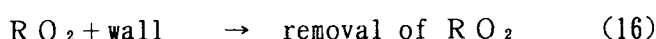
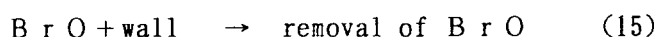
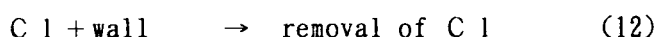
これらの実験結果は図2.4、図2.5の白丸プロットで示してある。このオゾン減少のプロセスは通常のオゾン層破壊の機構と同じであると考え、(8)および(9)の反応で進行していることになる。



ちなみに CFCl_3 や CF_3Br の光分解反応、(6)および(7)、で生成されるClやBr原子の数と、分解されたオゾンの量を比較すると、 CFCl_3 の場合、(8)および(9)で考えられる連鎖反応において1個のCl原子が破壊するオゾンの個数は17個、 CF_3Br の場合は40個であった。図2.4、2.5に示されているオゾンの破壊が実際に反応(8)および(9)によるものかどうかを明らかにするため図の反応系のBoxモデルシミュレーションを行ってみた。 $\text{O}_3 + \text{CFCl}_3 + h\nu$ 系の場合、シミュレーション計算は19の化学種をめぐる42個の反応に対して行われた。用いた反応速度と反応機構は文献2.1にあるものを採用した。(8)、(9)の連鎖反応の寄子についてはハロゲン濃度が高い時に起こるラジカル-ラジカル反応の寄子がどの程度であるかも重要な注目点であった。



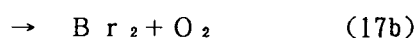
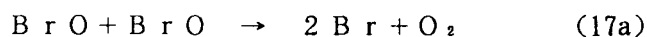
ラジカルのチャンバー表面での消失を無視して計算したシミュレーション結果は図2.4の点線で示されている。図から明らかなように実験と計算結果の一致は極めて悪いものであった。すなわち反応が均一反応だけで進行するならば、この場合オゾンの破壊はもっと迅速に進行せねばならない。このことは現実のラジカル数が計算値より少ないことを意味する。ここで各種ラジカルのチャンバー表面での消失反応、(17)-(22)をシミュレーションに加えてみた。



この場合(11)-(16)の反応の速度として $2 \times 10^{-3} \text{sec}^{-1}$ を用いた。得られたシミュレーション結

果を図2.4の実線で示す。実験と計算値は反応の終わり近くを除けばよく一致した。反応の終わり近くでは多くの推定できない反応の二次生成物が生成・蓄積していると考えられ、それら全てが上記の42の反応式に入っている訳ではないので不一致は止むを得ないものと判断した。図2.4の結果は本実験においてラジカルや原子のチャンパー壁での消失は無視できない程重要であり、それが同時にあまり長くない連鎖反応の長さを決めていることを示した。

$O_3 + CF_3Br + h\nu$ 系でのシミュレーション結果は図2.4の実線で示してある。この場合(11)–(16)式のwall効果は取り入れてある。シミュレーション計算は11の化学種をめぐる25の反応式で行ったものである。実験とシミュレーション計算の一致は $CFCl_3$ の場合よりはるかに満足すべきものである。その理由は系全体の反応がより単純でかつ反応が速く進行したためと考えられる。この場合、重要なラジカル間の反応は $BrO + BrO$ である。



両実験において反応(10)や(17)が重要な役割を果たしているかどうかを調べる目的で、初期のオゾン濃度が70および50%になった時点での $O(^3P)$ 、 Cl 、 ClO 、 Br 、 BrO の各ラジカル濃度がどのようなバランスになっているかを調べてみた。結果は表1に示してある。表から分かることは Br 系において Br 原子の濃度が極めて高いことである。このことは反応(17a)が反応(10a)や(10b)に比べて約50倍速いことに起因している。 $CFCl_3$ 系における反応(8)(9)と(10)の寄与率を調べてみると、オゾン破壊に係わっている連鎖反応の約90%が反応(6)、(8)、(9)で進行していることが判明した。他方 CF_3Br 系においては、連鎖反応の90%が反応(17a)によって生成された Br 原子によって(8)、(9)の連鎖反応が引き起こされていることが判明した。

以上本シミュレーション計算によって以下の2点が明らかになった。1. 光化学チャンパーを用いたオゾン破壊モデル実験ではチャンパーの壁面でのラジカルや原子の消去反応を無視することは出来ない。2. 一見同じ様な反応と見える $CFCl_3$ と CF_3Br によるオゾン破壊モデル実験でも起こっている反応はかなり異なる。すなわち、 $CFCl_3$ 系では通常考えられている $CFCl$ による成層圏オゾン破壊の機構に近く、 CF_3Br 系ではむしろオゾンホール内での反応系に近いことが判明した。

Exp. System	Reaction time sec	$[O_3]_t$ 10^{12} molecule cm^{-3}	$[O]_t$ 10^8 molecule cm^{-3}	$[X]_t$ 10^8 molecule cm^{-3}	$[XO]_t$ 10^{10} molecule cm^{-3}
	Time at $[O_3]_t = 0.7[O_3]_0$				
$O_3 + CFCl_3 + h\nu$	1320	5.26	2.93	[Cl] 0.96	[ClO] 8.68
$O_3 + CF_3Br + h\nu$	960	5.25	2.85	[Br] 8.34	[BrO] 2.64
	Time at $[O_3]_t = 0.5[O_3]_0$				
$O_3 + CFCl_3 + h\nu$	2100	3.75	2.15	[Cl] 1.43	[ClO] 9.59
$O_3 + CF_3Br + h\nu$	1320	3.61	1.98	[Br] 14.9	[BrO] 3.00

表2.1 $[O_3]_t = 0.7[O_3]_0$ と $[O_3]_t = 0.5[O_3]_0$ における $O(^3P)$, Cl , Br , ClO , BrO の濃度

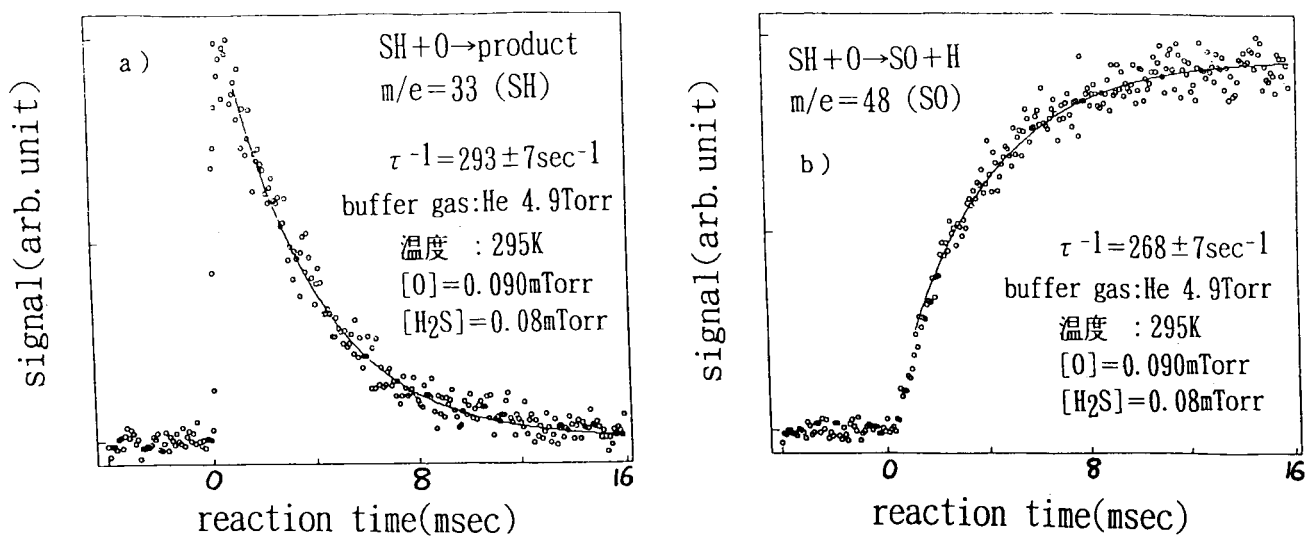


図 2. 2 SHおよびSOシグナルの時間変化.

光イオン化光源としてArの共鳴線(11.8, 11.6eV)を用いている。

a) SH⁺シグナル(m/e=33). 図はSH+Oの反応によるSHラジカルの減衰を示す。

b) SO⁺シグナル(m/e=33). 図はSH+O→SO+Hの反応によるSOラジカル生成を示す。

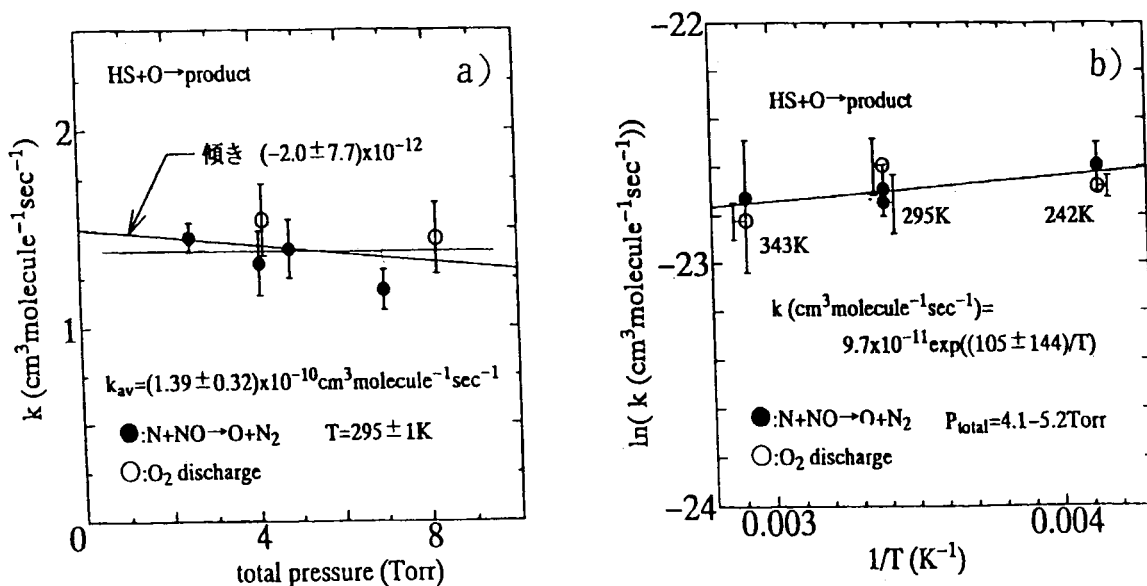


図 2. 3 HS+O反応の速度の圧力および温度依存性.

a) 圧力(2-8 Torr)依存性. b) 温度(-80~200° C)依存性.

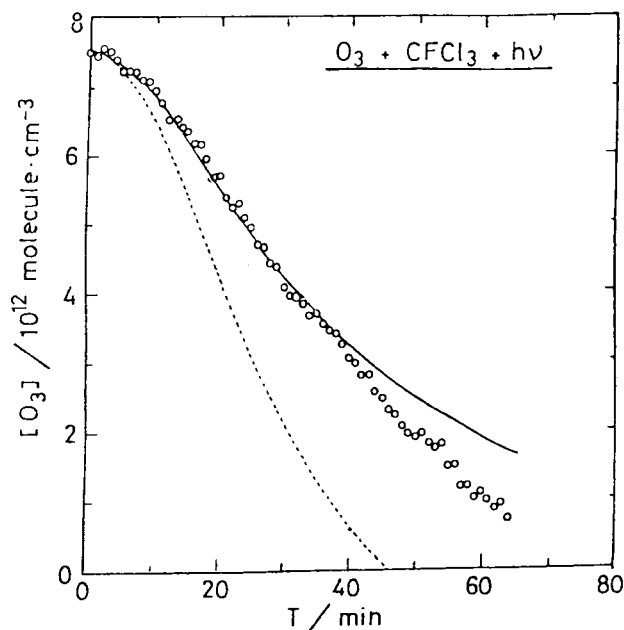


図 2. 4 光定常状態濃度(7.5ppm)のオゾンに CFCl_3 (5.9ppm)を加えた場合のオゾン濃度の変化。白丸は実験値、点線は不均一反応を含まない、実線は不均一反応を入れた場合のシミュレーション。

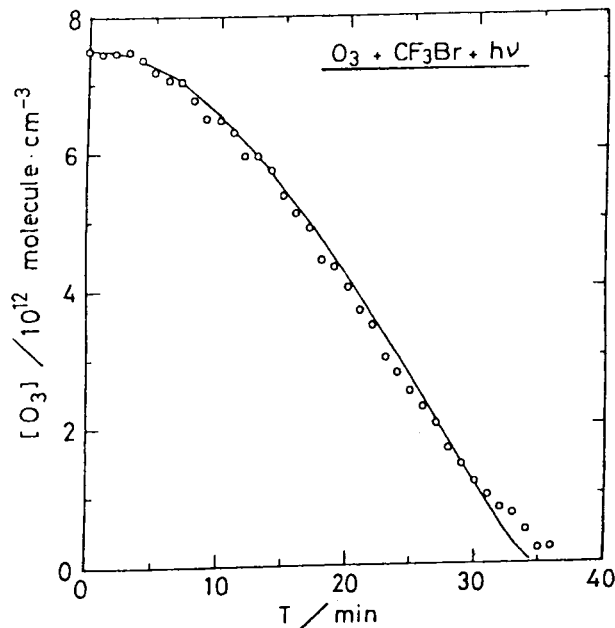


図 2. 5 光定常状態濃度(7.5ppm)のオゾンに CF_3Br (9.8ppm)を加えた場合のオゾン濃度の変化。白丸は実験値、実線は不均一反応を入れた場合のシミュレーション。

3. OHラジカルの液相への取り込み

3. 1 はじめに

オゾン層の破壊に対して、不均一反応の寄与があることは近年確実となってきたが、その速度やメカニズムは不明な点が多く、信頼性の高い正確な予測を困難にしている。不均一反応に寄与するもののひとつに硫酸エアロゾルがある。一般に液体の表面反応は、気相からの分子の取り込みと液相での反応が同時的に進行するため、物質移動速度と反応速度に実質的な相互作用効果が現れる。このため、気相からの取り込みの速度を測定することが重要となる。これまで、活性なラジカル種について、取り込み過程を測定したものはほとんどなかった。これは、活性であるほど気相での反応も速く、取り込み過程自体による気相からの消失速度を正確に測定する方法がなかったことによる。本研究では、新規に案出したインピンジングフロー法を用いて、種々の pH に調整した水面上の気相ラジカル濃度の空間分布を直接測定することによって、取り込み係数の検討を行った。特に大気化学で重要である OH ラジカルを対象とした結果を述べる。

3. 2 インピンジングフロー法による取り込みの測定

精密な取り込みの測定には、常に新しい気体と液面の接触をはかることが好ましく、接触時間はごく短いところから広い時間範囲にわたって可変であることが望ましい。また気相における物質移動が取り込みに対して律速にならないこと、あるいは少なくともその寄与が補正できることが必要である。今まで、フローチューブ法、液滴法、液体ジェット法、気泡カラム法、クヌッセ

ンセル法などが工夫され測定に用いられてきた。しかし、これらの方法は通常は、定常状態下の測定であり、反応性の強いラジカル種に適用するのは、かなり困難である。そこで、新たにインピンジングフロー法を案出(Shimono et. al., 1995)して、OHラジカルの取り込み過程を検討した。この方法は、ラジカルを含む気体の流れを水の流れに衝突させる方法であり、液面近傍のラジカル濃度をレーザー誘起蛍光法で測定する。得られた濃度分布を(1)式に従って解析し、取り込み係数 γ を決定する。

$$D_{g,a} \cdot dC/dz|_{z=0} = \gamma v_m C_s / 4 \quad (1)$$

ただし、 $D_{g,a}$ は当該分子の気相の拡散係数(当該分子の濃度は十分小さいと考える)、 C_s は液面のごく近傍の気相における分子濃度、 z は液面からの距離、 v_m は平均分子速度である。

すなわち、図3.1に示したように、比較的低圧力の気体の流れと水の流れを同一軸上で対向させて衝突する場をつくる。上下に向かい合う同軸の円管にそれぞれ気体と水の流れを導いた。対向円管のシステムは温度を所定温度に保ち、また圧力を低圧に保つため、より大きな円筒セルの中にセットしてある。円筒セルは2重円筒となっており、中間に熱媒体を流して、温度コントロールを行う。また全圧は、50-100Torrの条件下で実験を行った。気体は水を含むHeであり、衝突場に至る以前にマイクロ波放電領域を通してOHラジカルを含ませておく。水へのラジカルの取り込みがシンクとなるため、水面近傍の気相ラジカル濃度に分布がつく。この分布によってラジカルが水面へ輸送され、その流束に等しい速さで、水面を通したラジカルの移動が起こり、(1)式が成立する。

濃度分布を精度よく測定するためには、空間分解能として0.1mm程度が必要である。このため、OHラジカルの相対濃度測定には、310nm近傍において波長可変色素レーザーによって励起し、その結果生じるA-X遷移の蛍光を利用した。蛍光励起用の色素レーザー光は、この図では紙面に平行に照射され、プリュースター窓を通してインピンジングフロー部に導かれ、光路にOHラジカルが存在すると蛍光を発する。この蛍光を、窓を通して直角方向からレンズで集め光電子増倍管によって検出する。励起レーザー光は測定位置にレンズで絞りこむようになっている。全体の光学系によって、目的とする位置分解能は、高さ、奥行き方向に0.1mm、幅方向には0.3mmの程度である。水面上のレーザーの透過位置の高さを変えることにより、中心軸上での高さ方向の濃度分布を、目的とする空間分解能の条件下で求めることができる。

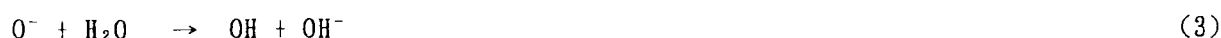
3.3 OH取り込み係数の測定値

取り込み係数の標準条件としては、 $T=293\text{ K}$ 、 $P=70\text{ Torr}$ とした。蛍光強度の高さ分布の測定値は、水蒸気による蛍光の消光効果の影響を受けているのでこれを補正した後、ラジカルの濃度の空間分布(相対値)を決定した。液面近傍0-1mmの範囲で分布を直線近似して(1)式によって取り込み係数を決定した。供給する水は、市販の2回蒸留水を用い、pH調整はアルカリ側はNaOHを、酸性側は H_2SO_4 によった。

図3.2に、蛍光強度分布の測定結果の1例を示した。液面上0-1mmの範囲でほぼ直線的な勾配が得られ、これに消光効果の補正をした後、(1)式によって取り込み係数を求めることができる。この結果は $\gamma = 0.01$ に対応する。

図3.3にpHを0.9 - 13.1と変化させた時の取り込み係数の変化を示す。また、図3.4には、気液の接触時間に対する取り込み係数の変化を示す。図3.3によると、アルカリ性側、酸性側で取り込

み係数が大きくなる傾向が認められる。このような取り込み係数の挙動は、アルカリ性側、酸性側で異なる化学反応が寄与していることを示唆する。考えられる化学反応は、



などである。これらの反応を考慮して、取り込み係数の解析を試みた。その結果は強アルカリ性側では、(2)式の反応によって、また酸性側では(5)式の反応によって取り込み係数が増加することを定性的に説明することができた。しかし定量的に説明することは困難であり、さらに図3.4に示した時間依存性も定量的に説明することは困難であった。これらの事実、OHの取り込みに、液相での反応だけではなく、水面上での特有な現象が関与していることを示唆するが、それが何であるかは、現段階では断定することはできない。

3. 4 取り込み係数の意味

過去、水に対するOHの取り込み係数は唯一、Hansonら(Hanson *et. al.*, 1992)によるフローチューブ法による値として0.0035が報告されている。ただし、この値は接触時間10sの程度で測定された値である。本研究では100ms程度の取り込み係数として0.004程度の値である。接触時間をより長くした測定も試みたが、信頼すべきデータを得るに至らなかった。しかし、定性的には取り込み係数は接触時間に強く依存していないことが示されたので、Hansonらと本研究の結果とは少なくともオーダーとしては矛盾するものではない。

さて、取り込み係数が比較的小さな値を示すことは、水面上での飽和が関係している可能性がある。この結果として、OHの取り込みは実質的にはあまり大きくならないと考えられる。一方、酸性の水溶液では取り込み係数は大きい。また、今回の測定においても、取り込み係数は温度の低下に伴って増加する傾向にある。これらの結果は、硫酸エアロゾルへのOHラジカルの取り込みは、定量的にその寄与を検討する必要があることを示しているものと考えられる。接触時間、OH濃度への依存性などをさらに明らかにする必要がある。

3. 5 まとめ

- 1) ラジカル生成法として放電流通法を用い、インピンジングフロー法を案出して、接触時間10-100msのオーダーにおいて、OHの取り込み係数を求めた。100ms程度の接触時間においてpH=5.6で取り込み係数として0.004の値を得た。取り込み係数は酸性側、アルカリ性側で増大した。
- 2) 取り込み係数の液相反応モデルによる定量的な解釈は不可能であり、このことから、液面での飽和などの特有の現象が関係してくる可能性が示唆される。
- 3) 取り込み係数は強酸性側で大きく、またその温度依存性からいっても、大気化学上、低温の硫酸エアロゾルへの取り込みをさらに考察していく必要がある。

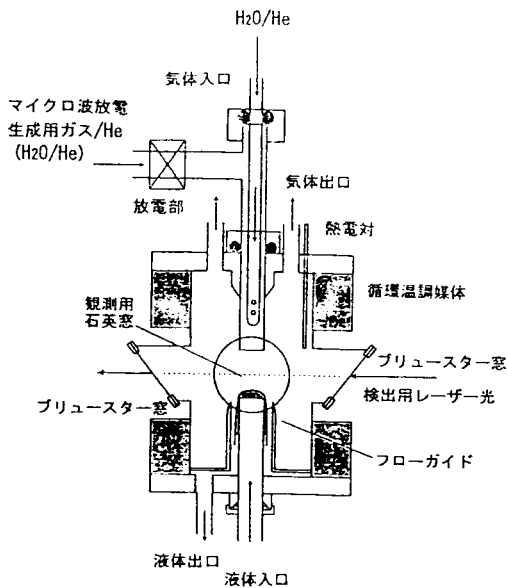


図 3. 1 インピンジングフロー装置図

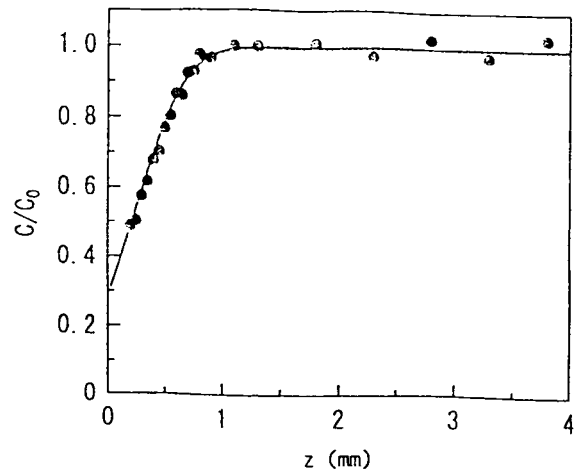


図 3. 2 OH蛍光強度の水面上高さ分布の測定例

$T=288\text{ K}$ 、 $P=69\text{ Torr}$ 、 $pH=5.6$

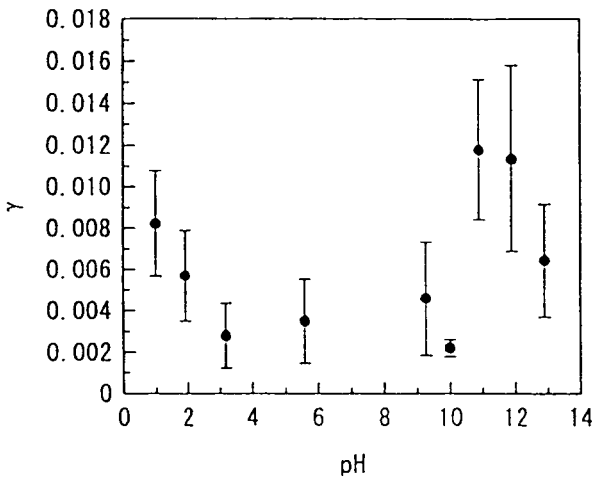


図 3. 3 OH取り込み係数の pH 依存性

$T=293\text{ K}$ 、 $P=70\text{ Torr}$

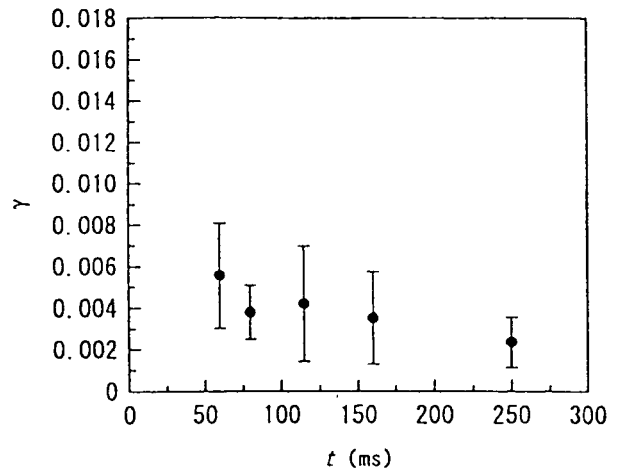


図 3. 4 OH取り込み係数の接触時間依存性

$T=294\text{ K}$ 、 $P=69\text{ Torr}$ 、 $pH=5.6$

4. 成層圏エアロゾルがオゾン層破壊に及ぼす影響の一次元モデルによる検討

4. 1 研究の背景

最近、成層圏オゾン層の化学的変動メカニズムの中で不均一反応の果たす役割が重要であることが明らかになりつつある。中低緯度の成層圏には、硫酸を主成分とする半径0.1ミクロンから数ミクロンの成層圏エアロゾルが常に浮遊している。成層圏エアロゾルの起源は、地表面起源の硫黄化合物と考えられている。大規模な火山噴火があると大量の二酸化硫黄 (SO_2) が成層圏に直接注入されるため、成層圏エアロゾルが飛躍的に増加する。この成層圏エアロゾルの表面で不均一反応が引き起こされ、その結果オゾン破壊する物質 (塩素酸化物など) が増加し、オゾンが破壊されると考えられている。過去の例では、1982年のエルチヨン火山噴火の後、数年間にわたって成層圏オゾンが減少したことが報告されている。1991年6月、フィリピンでピナツボ火山が大噴火を起こしたが、噴火の規模はエルチヨンの噴火を上回るものであった。ピナツボの噴火後、さまざまな観測から成層圏エアロゾルの増加が報告されている。

ピナツボ噴火で生じたエアロゾルの表面積は、高度20キロメートル付近でピークであり、およそ50平方ミクロン/立法センチメートルであったことが観測されている。この値は通常の100倍以上であり、不均一反応がオゾン層に少なからず影響を与えるであろうと推測される。

本研究ではエアロゾル上での不均一反応がオゾン層に与える影響を、一次元光化学拡散モデルを用いて評価し、ピナツボ火山のオゾン破壊への影響を検討した。

4.2. 考慮した不均一反応

南極オゾンホール形成過程において不均一反応が果たす役割についてはすでにその役割の重要性が知られている。中低緯度では、南極のように極端な低温とならず、極成層圏エアロゾル(PSCs)は発生しない。しかし、中低緯度で普通に観測される硫酸を主成分とするエアロゾルの表面上でも、いくつかの反応速度が十分速いことが室内実験によって明らかになった。表1にこれらの反応とそのsticking efficiency (γ)を示した。sticking efficiencyは、反応する分子が粒子表面に衝突する全衝突回数のうち、反応に有効な衝突回数の比を示している。反応(2)の γ は気温の関数で与えられることが実験から示されている。反応(3)-(5)については正確なデータが不足しているがここでは実験からもとめられた最小値を元に計算した。

$N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HNO_3$ (1)	$\gamma = 0.1$
$ClONO_2 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HOCl$ (2)	$\gamma = 0.006 \exp(-0.15(T-200))$ (T: 気温)
$CH_2O + aerosol \rightarrow products$ (3)	$\gamma = 0.08$
$OH + aerosol \rightarrow products$ (4)	$\gamma > 0.08$
$HO_2 + aerosol \rightarrow products$ (5)	$\gamma > 0.05$

表4.1 中緯度で重要と考えられている不均一反応

4.3. 一次元モデルを使った不均一反応の影響評価

[1] エアロゾル表面積の設定

図4.1は1991年つくばで観測されたピナツボエアロゾルの高度分布である。レーザーレーダーの結果と同時観測したオリオールメータの観測結果との比較から表面積を導出したものが示されている。高度20km付近にピナツボエアロゾルのピークがみられる。

計算に使用する火山噴火後のエアロゾル表面積のモデルは、図4.1をもとに図4.2の「Volcanic」のように設定した。図4.2の「Background」はこれまでの観測値をもとにし、両者の中間を「Moderate」とした。これは小規模な噴火後あるいは大規模火山噴火後1年くらい経過した時期のモデルに相当する。また極端な例としてピナツボの10倍の場合を「Extreme」とした。

[2] 一次元光化学拡散モデルによる計算結果

本研究では、米国エアロノミー研究所のS. Solomon博士の協力を得て、同博士が開発した一次元光化学拡散モデルに、表4.1の不均一反応を組み込んだ。計算は不均一反応を含まない気相反応モデル(Gas Phase Model)と、不均一反応を含むモデルの両者について行い、結果を比較した。不均一反応モデルとしては、反応(1)のみを含む「ケース1」、反応(1)・(2)を含む「ケース2」、

反応(1)から(5)のすべてを含む「ケース3」について図4.2に示した表面積を与えて行った。ケース1とケース2の結果にはあまり差が見られないので、ここではケース2についてのみを示すことにする。これは気温を標準大気の中緯度モデルにとっているために、反応(2)の γ が小さく評価されているためである。以下の図では不均一反応モデルの結果を気相モデルの結果に対する比として表示した。

・窒素酸化物 (NO_x) の減少

図4.3はケース2での二酸化窒素 (NO₂) の減少を示している。反応(1)によってN₂O₅が顕著に減少し、それがNO_x全体の減少につながるが、N₂O₅の生成速度に消滅速度が拮抗するといわゆる「飽和効果」が現れ、表面積の増加に比例した減少が起こらなくなる。図4.3では明らかに「飽和効果」がみられている。

・水酸化物 (HO_x) の増加

図4.4はケース2でのHO_x(=OH+HO₂+H₂O₂)の変化を示している。気相モデルの3倍以上にもなっているのがわかる。OHの生成・消滅の速度を反応ごとに調べると、気相モデルでは下部成層圏で最も主要なOHの生成過程はH₂Oの光解離とHNO₃の光解離である。ケース2ではHNO₃が増加することからHNO₃の光解離が増加しOHが増加する。この傾向はBackgroundの場合でも見られるが、特にVolcanicの場合では顕著である。

・塩素酸化物 (ClO_x) の増加

図4.5は ClOの変化である。ClOは反応



によってクロリンナイトレイト (ClONO₂) に変化する。従って反応(1)によってNO₂が減少すればClOは増加する(これを間接効果と呼ぶことがある)。(注:反応(2)はそれに対し直接リザボアであるクロリンナイトレイトをClOに変換するので直接的な効果がある。しかし上にも述べたように中緯度では気温が温暖でこの効果が小さい。)

一方、図4.6で示すようにクロリンナイトレイトはケース2では増加しており反応(6)の速度が減少することでは説明できない。つまり、上記の解釈だけではClOの増加を説明できない。実はこのClOの増加はHO_xの増加と関連している。

不均一反応モデルの結果を検討してみるとHClは気相モデルに比べて減少しており、ClO_xの増加量はHClの減少量と匹敵している。つまり、ClO_xの増加はHClからClO_xへの変換に依ることがわかる。このHClの減少は反応



によるもので、OHの増加がClO_x全体量を押上げる働きをしていることがわかる。ClO/ClONO₂の比はNO₂の減少とともに大きくなるが、そればかりでなく、OHの増加でHClからClO_xへの変換が進み、さらにClOが増加しているといえる。

・オゾンの変化

図4.7はオゾンの変化を示した(ケース2)。オゾンは30km付近ではNO_xによる消滅プロス

が減少するために増加傾向にある。一方、20 km付近では、ClOxだけでなくHOxのオゾン破壊反応速度が増加したことによって減少する。高度20 kmのエアロゾル層のピークで8%の減少となっている。

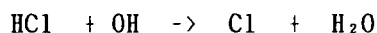
・ケースBの場合

CH₂O, HO₂, OHの不均一反応(3)-(5)を入れた場合はOHが減少するのでケースAに比べてオゾンの減少率が押さえられる。図4.8に結果を示した。Volcanicの場合で最大のオゾン減少率は6%となっている。

4.4 まとめ

計算結果を解析して得られた主要な知見は以下の通りである。

- (1) 反応(1)によってNOxが著しく減少する。
- (2) 反応(2)は中緯度の標準的な気温ではほとんど影響がない。
- (3) 反応(1)・(2)によってもたらされるHNO₃はHOxを増加させる。OHの増加により、



の反応が速くなり、その結果、塩素酸化物のリザボアであるHClから、アクティブな塩素が放出されることになりオゾン破壊に寄与する。

(4) 反応(1)・(2)を化学反応系に組み込むと、ピナツボを想定した程度のエアロゾルの場合でオゾンは最大約8%減少する。

(5) 高度30 km以上では塩素酸化物によるオゾン破壊が進むが、その反対に窒素酸化物の減少でオゾン破壊速度は減少し、オゾンは増加する傾向がある。下部成層圏ではHOx自体がオゾンを壊す効果が顕著である。

(6) 水酸化物の不均一反応を含めるとオゾン破壊はやや押さえられる。これら反応速度を正確に求める実験的研究が今後重要である。

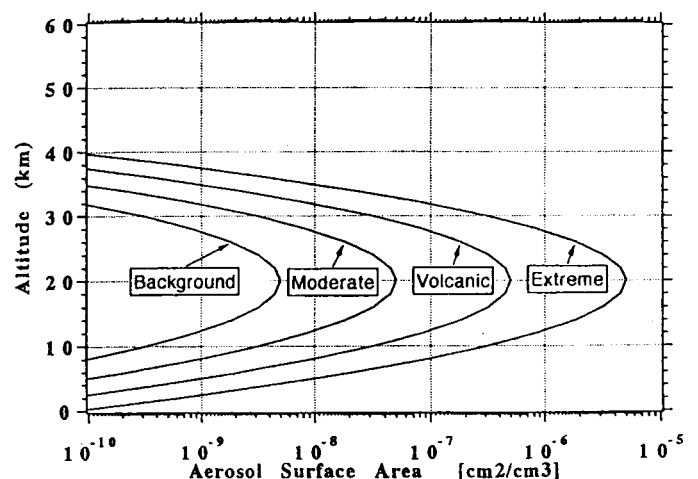
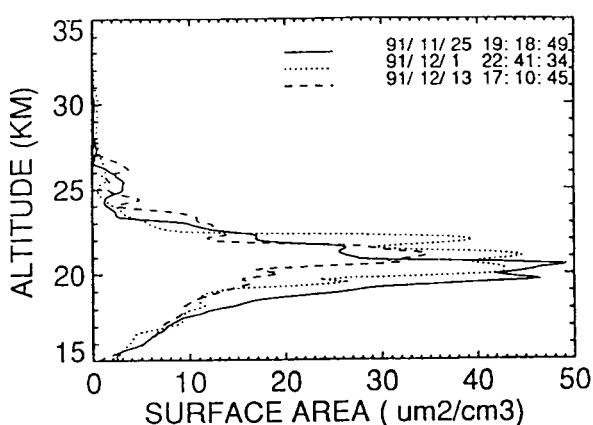


図4.1 つくば上空で観測されたピナツボエアロゾルの表面積高度分布。レーザーレーダーとオリオールメータとの同時観測に基づく (Hayashida et al., 1992)。

図4.2 計算に与えたエアロゾル表面積のモデル。Background : 平穏時、Moderate : 中間的な場合、Volcanic:ピナツボ級の火山噴火後、Extreme:極端な場合。

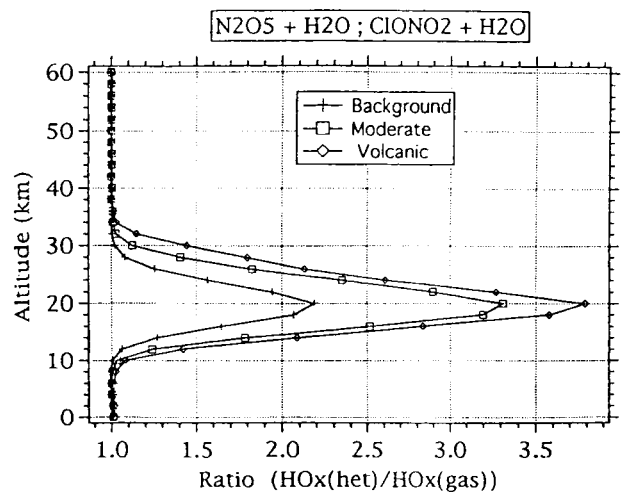
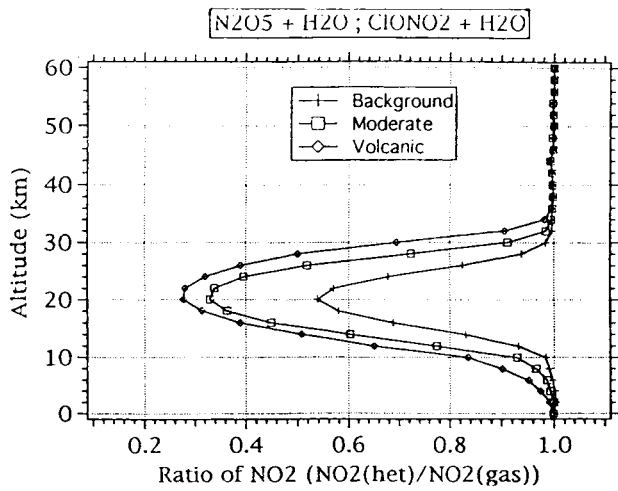


図4.3 不均一反応を含むモデル(ケース2)で計算された NO_2 の気相モデルに対する比の高度分布。 図4.4 HOx の変化。図4.3と同様に示した。

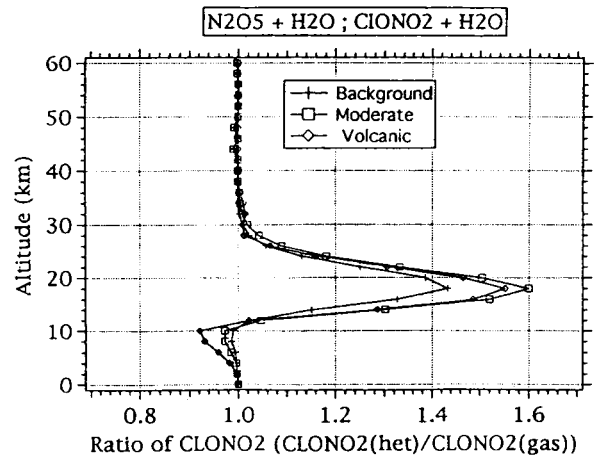
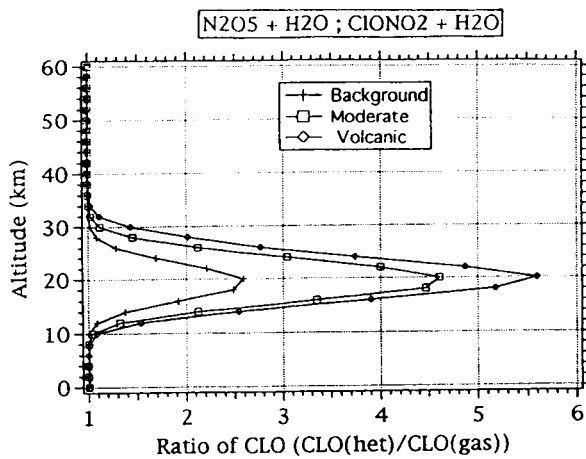


図4.5 ClO の変化。図4.3と同様に示した。 図4.6 ClONO_2 の変化。図4.3と同様に示した。

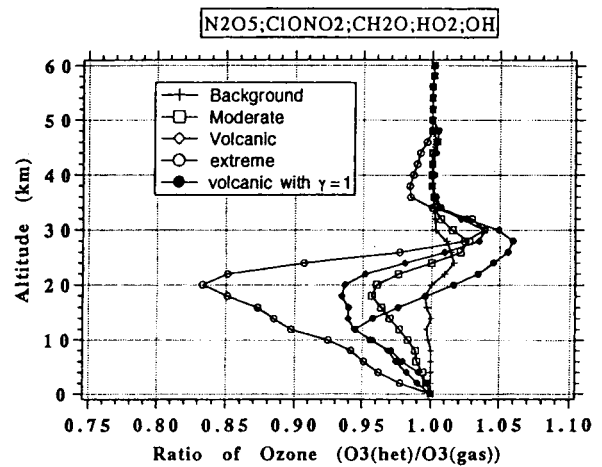
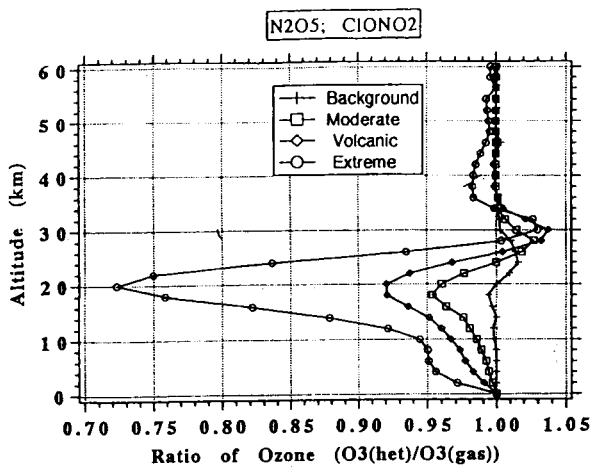


図4.7 ケース2のオゾンの変化。図4.3と同様に示した。

図4.8 ケース3のオゾンの変化。図4.3と同様に示した。図中で $\gamma=1$ とあるのは反応(4)(5)の γ を1としたテスト計算の結果。

5. 成層圏エアロゾルが成層圏気温・組成に及ぼす影響の一次元モデルの開発

5. 1 背景

1991年のフィリピン・ピナツボ火山の爆発により、多量のSO₂ガスが成層圏に注入された。その量は、1982年のエルチチョン火山爆発によるものの約3倍と推定されている。成層圏へ注入されたエアロゾルは、その後光化学反応により硫酸へと変化し、濃い成層圏エアロゾル層を形成し、その増加と拡散・その後の減少の様子は、人工衛星、レーザーレーダ等によって観測された。同時にそれに伴う気温の変化、太陽スペクトルの変化、オゾン濃度の変化なども、様々な観測によって、報告されている。さらに、成層圏エアロゾルの増加に伴うオゾンの減少は、ピナツボ火山が爆発した年の冬よりも、さらに1年を経た次の年の冬の方が激しかったという興味深い事実も報告されている。このようなそれぞれの個別の観測事実に関して、そのメカニズムの一応の説明は行われてきてはいるが、光化学過程、放射過程、輸送過程及びそれらの間の相互作用を陽に取り扱った、統一的な数値モデルによる観測事実の再現、及びそのメカニズムの説明を行った例はまだ少なく、不十分な点も残されている。成層圏エアロゾルの増加と気温・大気微量組成成分の変化の因果関係は非常に複雑であり、大気中で起こる光化学過程や、放射過程、輸送効果なども含めた総合的なモデルの開発と、それによる数値実験からの機構解明が必要とされている。

5. 2 目的

グローバル平均、年平均的なイメージで、光化学過程、放射過程、及びそれらの間の結合過程を陽に取り扱った鉛直1次元モデルを開発と、それによる数値実験を行い、成層圏エアロゾルが気温と大気微量成分濃度に及ぼす影響のメカニズムを解明する。

5. 3 本研究の特色

地球大気の構造は、鉛直方向に変化が激しいために、そこで作用している光化学・放射過程や輸送過程も鉛直方向にかなり異なる。本研究は、成層圏エアロゾルが気温・大気微量組成成分に及ぼす影響のメカニズムの解明の手始めとして、地球大気の東西南北方向の変化を落としたより簡単な鉛直1次元モデルにより、光化学-放射-鉛直輸送の結合した系の、成層圏エアロゾルや二酸化炭素増加時の応答を調べる。これによって、成層圏大気中で起こる複雑な結合過程のメカニズムをより明確に捉えることができる。と同時に、東西南北方向の変化及び季節変化を排除した、気温や微量成分濃度の長期変動を簡単に抽出できる。このような1次元モデルによる計算結果は、地球上の各々の観測地点で得られたデータをグローバルに平均し、更に1年位のタイムスケールで時間平均して得られたデータが示す変動に対応するものである。

5. 4 グローバル平均年平均イメージ鉛直1次元光化学-放射結合モデル

(1) モデルの概要

開発した1次元モデルには、O_x、HO_x、NO_x、メタン、CFC等約40種類の大気微量成分と、それらの間で起こる約100種類の光化学反応、及び硫酸エアロゾル上で起こる2種類の不均一反応を考慮に入れ、実際の計算にはファミリー法を用いている。一方、気温や紫外線の量などを決定する放

射過程は、太陽放射に関しては、2-stream近似と呼ばれる大気分子とエアロゾルの散乱効果を含んだ放射理論を、地球赤外放射に関しては、二酸化炭素、水蒸気、オゾンについてのランダムモデルパラメタリゼーションを用いた。このモデルの特長は、放射スペクトルを細かく区切り（全部で161分割）、放射計算のアウトプットである各波長毎の放射収支から気温変化を計算するのみならず、それから微量成分の光解離係数をも同時に計算することにある。従来の簡単な1次元モデルでは、光解離係数を標準的な大気に対するパラメタとして与えていたために、成層圏エアロゾルや二酸化炭素が増加して、大気の状態（気温の鉛直分布など）が標準的なものからずれてしまった場合に、正確な光解離係数を与えることができなかった。また、放射計算サブルーチンによって更新された温度は、化学反応係数の温度依存性と微量成分の吸収断面積の温度依存性の計算に、光化学反応計算サブルーチン内で使われる（図5.1）。

（2）太陽高度の決定

光化学-放射結合モデルでは、太陽高度の日変化を考慮する必要がある。というのも、太陽高度の時間変化が、オゾンの鉛直分布に影響し、それが温度の鉛直分布にも影響を与えるからである。オゾンの分布を固定したいいわゆる放射平衡モデルでは、太陽光度の日変動を考慮した場合と、太陽高度を昼間一定とした場合で、温度の鉛直分布にほとんど差はなかったが、結合モデルでは、オゾンの生成の元となる太陽紫外線の大気への侵入の深さの違いが、オゾン濃度に敏感に反映して、それが温度に反映するため、差は無視できない。

1次元モデルをグローバル平均的な描像を与えるものとするため、太陽高度もグローバル平均的に決定した。しばしば行われる緯度30度の春分・秋分の日々の太陽高度の日変化を用いるといったことはせず、地球が太陽からグローバルに受け取るエネルギーと一致するように、1時間毎のグローバル平均的な太陽高度を決定した。即ち、春分又は秋分の日々の、地球の昼夜の境界が北極点と南極点を通る状態において、地球を経度15度毎の経度帯に分割し、その経度帯を太陽から見たときの断面積をその経度帯の実面積で割ったものが、太陽天頂角の余弦に等しいとする

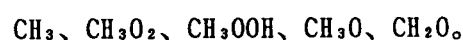
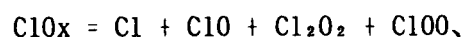
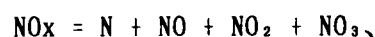
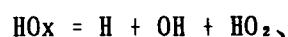
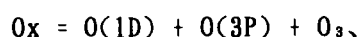
（図5.2）。それゆえ、季節変動的な要素は含まれない。

（3）光化学反応

大気微量成分の濃度計算には、ファミリー法を用いるため、実際に時間積分して予測する成分・ファミリーと、予測されたファミリー内で光化学平衡の仮定の下に分配して、濃度を求める成分とがある。

予測成分：CH₄、CO、N₂O、CCl₄、CFCl₃、CF₂Cl₂、CH₃CCl₃、CH₃Cl、CClF₂CCl₂F、CHClF₂、
H₂O、HF、H₂O₂、N₂O₅、HNO₃、HNO₄、ClONO₂、HCl、HOCl。

予測ファミリー及び光化学平衡の仮定の下に計算する成分：



硫酸エアロゾル上の不均一反応：

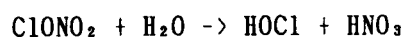
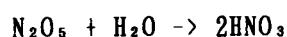


図5. 3に、硫酸エアロゾルを瞬間的に高度18. 75 km~26. 25 kmの間に入れた場合の微量成分の変化を示す。エアロゾルの上、高度30 kmではオゾン層の2-3%の減少、HOxとNOxの数%の増加が見られた。このモデルは硫酸エアロゾルによる不均一反応を含んでおらず、エアロゾルによる放射過程の変化を通じた気温と光化学過程の変化、フィードバック過程による変化である。

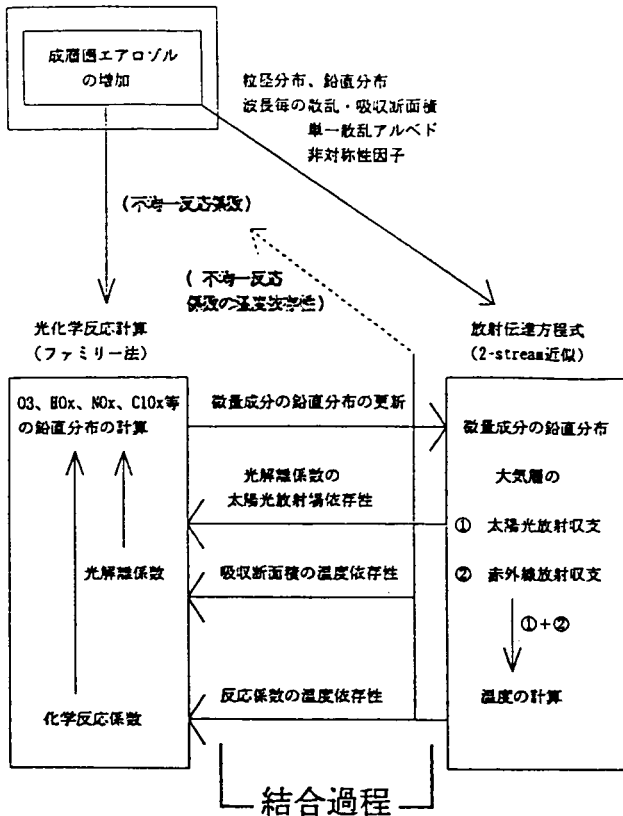


図5. 1 一次元光化学結合モデルの構造

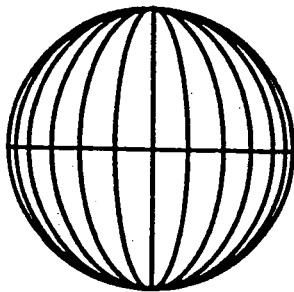


図5. 2 グローバル平均的な太陽天頂角を求めるための経度帯

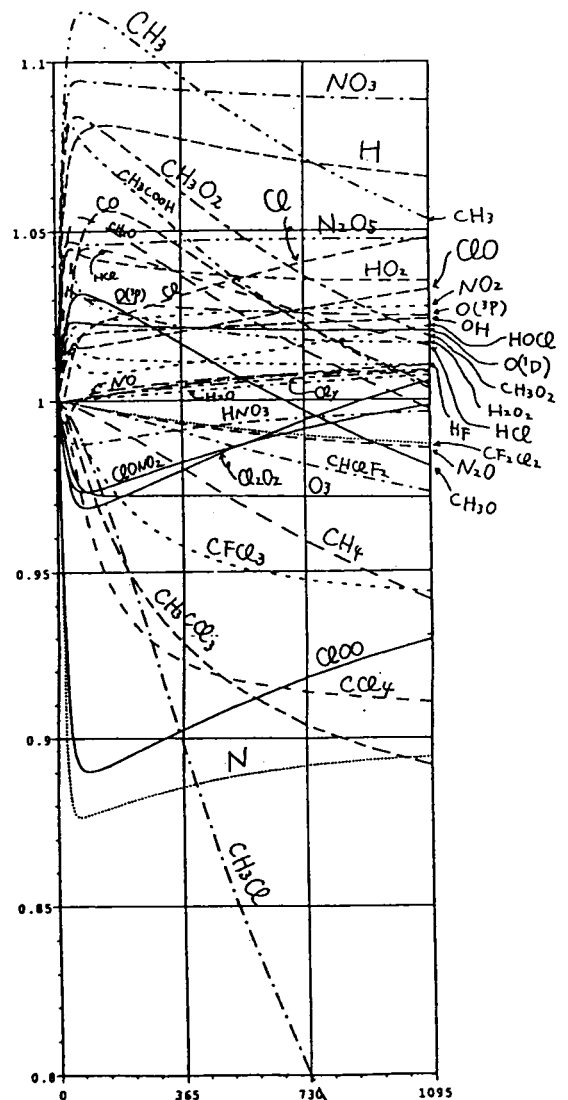


図5. 3 硫酸エアロゾルを瞬間的に注入した後の微量物質の変化

6. 本研究によって得られた成果

本研究により、エアロゾルがオゾン破壊反応に及ぼす影響に関して以下の成果が得られた。

- (1) レーザー (193nm) 光分解と光イオン質量分析計の組み合わせを用いて、成層圏において H₂S から生じた HS の消滅機構が、 $\text{HS} + \text{O} \rightarrow \text{H} + \text{SO}$ であることを明らかにし、その反応速度定数を決定した。このことから、成層圏に侵入した H₂S は SO に変換され、 $\text{SO} \rightarrow \text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$ の過程を経て成層圏になることが示唆された。
- (2) 6 m³ 光化学チャンバーを用いたオゾン破壊実験のモデルとチャンバー表面反応の影響を累積し、ラジカルや原子の反応実験において壁の効果が無視できないこと、ハロンによるオゾン破壊実験においては、 $\text{BrO} + \text{BrO} \rightarrow 2\text{Br} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Br}_2 + \text{O}_2$ が重要な役割を果たしていること等を明らかにした。
- (3) OH ラジカルの液相への取り込みに関して、取り込み過程のモデルと取り込み係数、インピンギングフロー法による取り込みの測定、OH 取り込み係数の測定を行い、OH の取り込み係数として、pH=5.6 で 0.004 の値を得た。取り込み係数は酸性側、アルカリ性側で増大した。また、取り込み係数の液相反応モデルによる定量的な解釈は不可能であり、このことから、液面での飽和などの特有の現象が関係してくる可能性が示唆されること、取り込み係数は強酸性側で大きく、またその温度依存性からいっても、大気化学上、低温の硫酸エアロゾルへの取り込みをさらに考察していく必要があることが明らかになった。
- (4) 一次元モデルによって、ピナツボ火山程度の成層圏硫酸エアロゾルによって、OH の増加により、 $\text{HCl} + \text{OH} \rightarrow \text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ の反応が速くなり、その結果、塩素酸化物のリザボアである HCl から、アクティブな塩素が放出されることになりオゾン破壊に寄与すること、その大きさは、高度 20 km で最大であり、8% に達することが明らかになった。
- (5) 放射と光化学反応の間のフィードバックを含む一次元モデルを用いて、硫酸エアロゾルを瞬間的に高度 18.75 km ~ 26.25 km の間に入れた場合には、エアロゾルの上、高度 30 km ではオゾン層の 2 - 3% の減少、HO_x と NO_x の数% の増加が見られたが、このモデルは硫酸エアロゾルによる不均一反応を含んでいないので、エアロゾルによる放射過程の変化を通じた気温と光化学過程の変化、フィードバック過程による変化である。

謝辞：

第三節、OH ラジカルの液相への取り込みの研究遂行にあたり、多大の尽力をいただいた、東京大学大学院生 下野彰夫、加藤俊吾両氏に深く感謝いたします。また、第四節、成層圏エアロゾルがオゾン層破壊に及ぼす影響の一次元モデルによる検討の研究は、米国エアロノミー研究所の スーザン ソロモン博士の協力を得て行われたものです。ここに感謝の意を表します。

7. 参考文献

- 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(1994): Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling. JPL Publication
- Hanson, D. R., J. B. Burkholder, C. J. Howard and A. R. Ravishankara(1992): J. Phys. Chem., **96**, 4979-4985.
- Shimono, A. and S. Koda(1995): J. Chem. Eng. Japan, **28**, 779-785.
- Washida, N., T. Imamura and H. Bandow(1994): Experimental Studies of Ozone Depletion by BFC's HCFC's and CH₃Br by using a 6-m³ Photochemical Chamber. The 13th UOEH International Symposium & The 2nd Pan Pacific Cooperative Symposium on Impact of Increased UV-B Exposure on Human Health and Ecosystem. Y. Kodama and S. D. Lee(eds.), 91-106

8. 研究発表の状況

(a) 誌上発表 (○印は査読誌)

- Washida, N., T. Imamura and H. Bandow(1996): Experimental Studies of Ozone Depletion by Chlorofluorocarbons(CFC'S), Bromofluorocarbons(BFC's), Hydrochlorofluorocarbons (HCFC's) and CH₃Br Using a 6-m³ Photochemical Chamber. Bull. Chem. Soc. Jpn., **69**, 535-541
- Shimono, A. and S. Koda(1995): Laser-spectroscopic measurement of uptake coefficients of gaseous species on aqueous surfaces. J. Chem. Eng. Japan, **28**, 779-785.
- Shimono, A. and S. Koda(1996): Laser-spectroscopic measurement of uptake coefficients of SO₂ on aqueous surfaces. J. Phys. Chem. in press.
- 下野彰夫、幸田清一郎(1996):エアロゾル表面反応と物質移動、エアロゾル研究 in press.

(b) 口頭発表

- 奥貫幸夫、今村隆史、鷲田伸明: "H S ラジカルと O(³P) の反応", 分子構造総合討論会, 東北大学、仙台、1995年 9月22-25日

猪俣 敏、鷺田伸明：“NH₂ラジカルとO(³P)およびN(⁴S)の反応”，分子構造総合討論会，東北大学、仙台、1995年 9月22-25日

奥貫幸夫、今村隆史、鷺田伸明：“SHラジカルと酸素原子の反応速度とその温度変化”，日本化学会第70春季年会，青山学院大学、東京、1996年 3月28-31日

猪俣 敏、奥貫幸夫、鷺田伸明：“NH₂ラジカルと酸素原子の反応”，日本化学会第70春季年会，青山学院大学、東京、1996年 3月28-31日

猪俣 敏、古林 仁、奥貫幸夫、今村隆史、鷺田伸明：CH₃、H₂CNラジカルと窒素原子N(⁴S)の反応，日本化学会，第70春季年会、青山学院大学、東京、1996年 3月28-31日

Shimono, A. and S. Koda(1994):Transport processes of active species onto aqueous surface. 4th Internatl. Aerosol Conference, LA, USA, 28 Aug.-2 Sep.

加藤俊吾、下野彰夫、幸田清一郎(1996):レーザー分光法によるOHラジカルの水への取り込み係数。日本化学会第70春季年会。

秋吉英治、内野 修：“硫酸エアロゾルの増加による成層圏微量成分と気温の変化”，日本気象学会 1995年春季大会，東京、1995年5月

秋吉英治：“1次元放射-光化学結合系の二酸化炭素倍増に対する応答”，日本気象学会 1995年秋季大会，大阪、1995年10月

秋吉英治、高橋正明：“光化学輸送モデルによるオゾン層変動の研究”，第6回大気化学シンポジウム，名古屋、1995年12月