

- A-1 衛星データ等を活用したオゾン層破壊機構の解明及びモデル化に関する研究  
(4) 化学輸送モデルによる極渦の物理・化学過程に関する研究  
② 化学輸送モデルによる北極圏オゾン層破壊機構の解明

研究代表者

国立環境研究所 大気圏環境部

Lukyanov, Alexander

環境庁 国立環境研究所

大気圏環境部

中根 英昭

地球環境研究グループ オゾン層研究チーム

秋吉 英治

平成8-10年度合計予算額	3,705千円
(10年度当初予算額)	1,837千円)

〔要旨〕北極域においても南極オゾンホールのようなオゾン破壊が起こることが1997年の春に示された。しかし、数値モデルが十分にこの過程をシミュレートしている訳ではない。本研究では、欧州中期予報センター（ECMWF）が提供する全球の風のデータを用いて、風と共に動く気塊の中で光化学モデルを走らせ、北極域でのオゾン層破壊の機構を解明することを目的としている。この研究では、多数の粒子上でボックスモデルを走らせることにより、三次元ラグランジュアン光化学モデルを完成した。このモデルとオイラー型三次元光化学モデルによる計算結果を比較し良い一致が得られていることを確認した。また、極域成層圏雲（PSC）を通るトラジェクトリーについて詳細に検討した。その結果、NO<sub>x</sub>が多い条件では、PSCと太陽光線の共存効果がオゾン層破壊を加速することが明らかになった。

〔キーワード〕化学輸送モデル（CTM）、ラグランジュ型ボックスモデル、オゾン破壊速度、極域成層圏雲（PSC）、不均一反応、PSCと太陽光の共存効果

## 1. はじめに

極域のオゾン破壊が主に極域成層圏雲（PSC）表面上の不均一反応による塩素の活性化によることは広く受け入れられている。約195K以下の低温では、塩素の貯留分子（リザーヴァー）であるClONO<sub>2</sub>とHClは不均一反応を通じて一時的な貯留分子であるCl<sub>2</sub>やClNO<sub>2</sub>に変換されるが、それらは太陽光の存在下で分解し、活性塩素、Cl<sub>x</sub>(=Cl+ClO+2Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)になる。しかしながら、塩素の活性化はClONO<sub>2</sub>に戻るプロセスと強く競争するプロセスである。硫酸エアロゾルまたはPSC上でのN<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の加水分解によってNO<sub>x</sub>(=NO+NO<sub>2</sub>+NO<sub>3</sub>)はHNO<sub>3</sub>に変換されるが、それは冬の極域では温度依存性をもった速度でゆっくりと光解離する。この“denoxification”はNO<sub>x</sub>触媒サイクルによるオゾン破壊の役割を小さくするが、同時にPSC上での不均一反応を通して高い活性を持ったCl<sub>x</sub>がClONO<sub>2</sub>に戻るプロセスを促進するので、オゾン破壊の効率を高くする。

ECMWF データのような客観解析データによって拘束されたオフラインのオイラー三次元モデルは化学種の時間及び空間分布のシミュレーションに広く使われている<sup>1, 2)</sup>。しかし、大気の運動のラグランジュ的な記述もトレーサーの挙動の可視化や衛星データのマッピング<sup>3)</sup>に使われている。

Lutman et. al.<sup>4)</sup> は多数の”domain-filling” 前方トラジェクトリー上で光化学ボックスモデルを走らせたが、この場合、気塊が不規則的に発散してしまう傾向がある。これに対して、”reverse domain-filling” トラジェクトリーの場合には、通常のグリッド上に化学種の濃度の値を得ることができる<sup>5)</sup>。ここでは後者のアプローチを採用した。

## 2. モデルの詳細

濃度  $n_i$  の  $i$  番目の化学種に対する拡散を考慮しない連続の式は：

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \nabla(n_i \vec{v}) = P_i - L_i n_i \quad (1)$$

である。ここで、 $\vec{v}$  は速度ベクトルであり、 $P_i$  と  $L_i$  はそれぞれ  $i$  番目の化学種のソースとシンク

である。ここで、混合比  $\mu_i = \frac{n_i}{N}$  ( $N$  ; 空気密度) を用いると、(1)は次のように表せる。

$$\frac{d\mu_i}{dt} = \frac{P_i}{N} - L_i \mu_i \quad (2)$$

ここで、

$$\frac{d\mu_i}{dt} = \frac{\partial \mu_i}{\partial t} + \vec{v} \nabla \mu_i$$

従って、(2)の積分は次の二段階を経て行うことができる。

- 気塊のトラジェクトリーの計算；
- トラジェクトリー上の光化学ボックスモデル計算。

ここで、気塊同士の相互作用はないと仮定した。

### (1) トラジェクトリー計算

球面座標上で表現された粒子の運動の方程式は、ECMWF 客観解析データの風を時間的空間的に補間した4次のルンゲークッタ法を用いて積分した。鉛直運動については、等温位面上にトラジェクトリーを拘束する方法と ECMWF データ等の鉛直風を利用してトラジェクトリーを流す方法の両者について検討した。ECMWF データについては、 $2.5^\circ \times 2.5^\circ$  のグリッド、12時間間隔のものを用いている。また、両極のデータは精度が低いので、 $70^\circ \text{ S} \sim 70^\circ \text{ N}$  の範囲について計算を行った。

### (2) 光化学モデル

光化学ボックスモデルは次の36種類の化学種：

O<sub>3</sub>, O, O (<sup>1</sup>D), H, OH, HO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, HNO<sub>3</sub>, HNO<sub>4</sub>, Cl, Cl<sub>2</sub>, ClO,  
 Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, OClO, HCl, ClONO<sub>2</sub>, HOCl, ClNO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, CHO, CH<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>O, CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>H,  
 Br, BrO, BrCl, BrONO<sub>2</sub>, HBr, HOBr

と4つのファミリー：

$$O_x = O_3 + O(^1D) + O(^3P)$$

$$NO_x = NO + NO_2 + NO_3;$$

$$Cl_x = Cl + ClO + 2Cl_2O_2;$$

$$Br_x = Br + BrO$$

及び84の気相反応と32の光解離反応を含んでいる。反応速度定数や吸収断面積は DeMore *et al.*<sup>7)</sup>を用いた。N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>の濃度は固定した。

寿命の長い化学種やファミリーは、後方微分式を使って時間積分した。

$$\mu_i^{n+1} = \frac{\mu_i^n + \Delta t \bar{P}_i^{n+1}}{1 + \Delta t \bar{L}_i^{n+1}} \quad (3)$$

ここで、

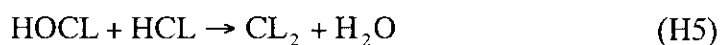
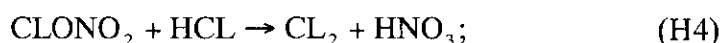
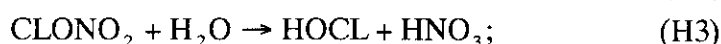
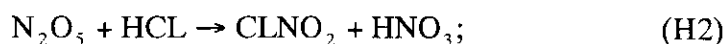
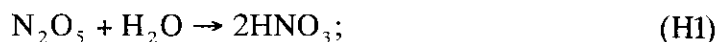
$$\Delta t = t^{n+1} - t^n$$

$$\bar{P} = \frac{P}{N}$$

このインプリシットスキームは Gauss-Seidel iteration によって解く<sup>7)</sup>。それに対して、寿命の短い化学種については、それぞれの時間ステップで定常状態を適用し、逐次的に解いた。Gauss-Seidel法を用いることによってインプリシットスキームをエクспリシットに解くことができるようになる(例えば、Newton iterationのように解く必要はない)。Gauss-Seidel iterationの回数は必要な精度による。10分以下のΔtであれば10日間の積分の結果に影響を与えない。従って、ここでは10分を採用した。

タイプIとタイプIIのPSCsは、気温が、それぞれ硝酸三水和物(NAT)粒子<sup>8)</sup>及び氷粒子<sup>9)</sup>の閾値以下になると生成するようにした。粒子の表面積を計算するためのPSCの半径は一定(それぞれ、1 μm及び10 μm)とした。過冷却液体粒子

は現在のところ含まれていない。このモデルには、次の5個の不均一反応が含まれている：



これらの不均一反応の内、(H1)と(H3)はバックグラウンド硝酸エアロゾル上でも起こる。

これらの反応の取り込み係数(uptake coefficient)は DeMore *et al.*<sup>6)</sup> に依った。

### 3. 結果と討論

#### (1) 化学種の空間分布

1997年3月10日に50 N~90 Nのグリッド上の1632点に粒子を置き、480Kの温位面(高度約19kmに対応)上で11日間の後方トラジェクトリー計算を行った。この2月28日の最終の点から光化学ボックスモデルを走らせながら元の点に戻すことにより、3月10日の1632点上の化学種の濃度を得た。2月28日に与えるべき化学種の混合比の初期値としては、ケンブリッジ大学の化学輸送モデルSLIMCATの結果を用いた。結果を図1に示す。硝酸が気体から固体に変換されて低濃度になっている領域は低温域と一致している。ClONO<sub>2</sub>の消費、塩素の活性化及びオゾン減少が起こっている領域は同じである。このように、化学種の分布は現実的、合理的である。これらの化学種の鉛直分布を得るためには、他の温位について計算を繰り返せばよい。

ラグランジュ的なアプローチの利点として：

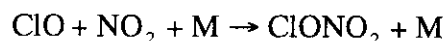
- “numerical diffusion”がない、
  - 粒子の数を増やすだけでより高い空間分解能が得られる、
  - 任意のトラジェクトリーに沿った任意の化学種の時間変化を調べることができる、
- ことがあげられる。主な欠点は、客観解析データ自身と補間に伴う誤差等のために、また、粒子が散逸するために、長期に実行した結果に問題がある可能性が高いことである。従って、ラグランジュ的なアプローチはオイラー的なアプローチの補間的な役割を果たすものであると考えられる。

#### (2) 化学種の時間変化—太陽光とPSCの共存効果について

ラグランジュ的なアプローチはトラジェクトリーに沿った、気温、日照、化学種の混合比などの時間変化を調べることが可能にする。そこで我々は、太陽光とPSCの共存の効果について数値実験を行った。この実験は、一回の短期間の太陽光とPSCの共存の効果がオゾン破壊速度にどれだけ影響を及ぼすかについて行ったものである。異なったNO<sub>x</sub>とN<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の混合比の条件でモデルRunを行った。Run Aは実際のトラジェクトリーに対応するもので、50時間の少し前に、太陽光とPSCによる不均一反応が共存している。Run BではPSCと共存する太陽光のみをモデル内で除去してモデルを実行した。温位435K(高度17-18kmに対応)上の10日のトラジェクトリーを選んで実行した。

初期条件として、PSCの影響を受けていない場合の混合比を与えた。すなわち、高いClONO<sub>2</sub> (0.6 ppbv)、及びHCl (2.1 ppbv)混合比と低いCl<sub>x</sub> (0.2 ppbv)混合比、及び高いNO<sub>x</sub> (1 ppbv)とN<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (1 ppbv)がその特徴である。

Run Aにおいては、太陽光が当たっていない時間帯では、PSCによる不均一反応によってHClとClONO<sub>2</sub>は部分的には消費されるが、太陽光が当たり始めるとClONO<sub>2</sub>は次の反応が早くなるので、急速に回復する。



そして、PSCがあるために再びHCLと反応してCl<sub>2</sub>とClONO<sub>2</sub>が作られ、太陽光があるためにClが生成し、ClONO<sub>2</sub>が作られてHCLとPSC上で反応し…とこの一連の反応が繰り返されてHCLが大きく減少し、活性塩素に変換される。Run Aでは、この間にNO<sub>2</sub>が完全にClONO<sub>2</sub>に変換されるため、PSCがなくなってもClO<sub>x</sub>が急速に活性を失うことはない。硝酸が光分解して徐々にNO<sub>2</sub>が放出されるのに伴って徐々に活性を失うのみである。従って、PSC閾値以上に気温が上昇してもオゾン破壊を続ける。これは、最初からNO<sub>x</sub>が枯渇していた場合と同じ状況である。

これに対してRun BではPSC存在下でCl<sub>2</sub>がClOに変換されることがないためHCLとClONO<sub>2</sub>からのそれ以上の活性塩素の放出が不可能なため、生成される活性塩素量が少なく、ClONO<sub>2</sub>に変換されてしまう。

従って、PSCと太陽光の共存効果は、ある程度NO<sub>2</sub>が存在する状況、すなわち極渦の縁や、minor warming後など、NO<sub>2</sub>の多い状況からNO<sub>2</sub>の枯渇した状況への過渡期に役割を果たすものと考えられる。

#### 4. まとめ

ラグランジュ型の多点トラジェクトリー光化学ボックスモデルを作成し、"Reverse domain-filling (RDF)"の手法を用いて等温位面上の化学種のマッピングを行い、現実的で合理的な分布が得られた。また、トラジェクトリーモデルの特性を生かして、気温、日照、化学種の時間変化を調べることにより、PSCと太陽光の共存効果を見出した。この効果は、ある程度NO<sub>2</sub>が存在する状況、すなわち極渦の縁や、minor warming後など、NO<sub>2</sub>の多い状況からNO<sub>2</sub>の枯渇した状況への過渡期に有効であると考えられる。ラグランジュ型の多点トラジェクトリー光化学ボックスモデルはILASやHALOE等の高度分解能は良いが、必ずしも短期間で全球をカバーする訳ではない衛星データから、より広い領域の化学種のマッピングをする際にも有効であると考えられる。

#### 6. 引用文献

- 1) Chipperfield, M.P., D. Cariolle, P. Simon, R. Ramarosan, D.J. Lary, A three-dimensional modeling study of trace species in the Arctic lower stratosphere during winter 1989-1990, *J. Geophys. Res.*, 98, 7199-7218, 1993.
- 2) Lefevre, F., G. P. Brasseur, I. Folkins, A. K. Smith, and P. Simon, Chemistry of the 1991-1992 stratospheric winter: Three-dimensional model simulations, *J. Geophys. Res.*, 99, 8183-8195, 1994.
- 3) Morris, G. A., M. R. Schoeberl, L. C. Sparling, P. A. Newman, L. R. Lait, L. Elson, J. Waters, R. A. Suttie, A. Roche, J. Kumer, and J. Russel, III, Trajectory mapping and applications to data from the Upper Atmospheric Research Satellite, *J. Geophys. Res.*, 100, 16,491-16,505, 1995.

- 4) Luthman, E.R., J.A. Pyle, M.P. Chipperfield, D.J. Lary, I. Kilbane-Dawe, J.W. Waters, N. Larsen, Three-dimensional studies of the 1991/1992 northern hemisphere winter using domain-filling trajectories with chemistry, *J. Geophys. Res.*, 102, D1, 1479-1488, 1997.
- 5) Shoeberl, M.R., A.R. Douglass, S.R. Kawa, A.E. Dessler, P.A. Newman, R.S. Stolarski, A.E. Roche, J.W. Waters, J.M. Russell, Development of the Antarctic ozone hole, *J. Geophys. Res.*, 101, 20,909-20,924, 1996.
- 6) DeMore W.B., S.P. Sander, D.M. Golden, R.F. Hampson, M.J. Kurylo, C.J. Howard, A.R. Ravishankara, C.E. Kolb, M.J. Molina, Chemical Kinetics and Photochemical Data for use in Stratospheric Modeling, Evaluation 12, *NASA JPL Publ. 97-4*, 1997.
- 7) Verwer, J.G., J.G. Blom, M. Van Loon, E.J. Spee, A comparison of stiff ODE solvers for atmospheric chemistry problems, *Atmos. Environment*, vol. 30, No 1, pp. 49-58, 1996.
- 8) Hanson, D.R., K. Mauersberger, Vapour-pressures of  $\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{O}$  solutions at low temperatures, *J. Phys. Chem.*, 92, 6167-6170, 1988.
- 9) Murray, F.W., On the computation of saturation vapour pressure, *J. Appl. Met.*, 6, 203-204, 1967.

[国際共同研究等の状況]

研究計画名；THESEO(Third European Stratospheric Experiment on Ozone)  
 カウンターパート；EU、ロシア中央大気観測所（CAO）、ケンブリッジ大学。  
 連携の状況；データの交換、CTM結果の利用等。

[研究発表の状況]

(1) 口頭発表

- ①秋吉英治・A.Lukyanov・中根英昭・高橋正明・滝川雅之・永島達也、成層圏光化学モデルの開発、第9回大気化学シンポジウム、63-66、豊橋、1999.

(2) 論文発表

- ①Lukyanov, A., V. Yushkov, H. Nakane and H. Akiyoshi, Ozone loss rate from box model studies and ozone sonde data along the air mass Trajectories arriving at Yakutsk station in winter-spring season, Polar stratospheric ozone 1997, Proceedings of the fourth European symposium, Schliersee, 297-300, 1997.

run A

run B

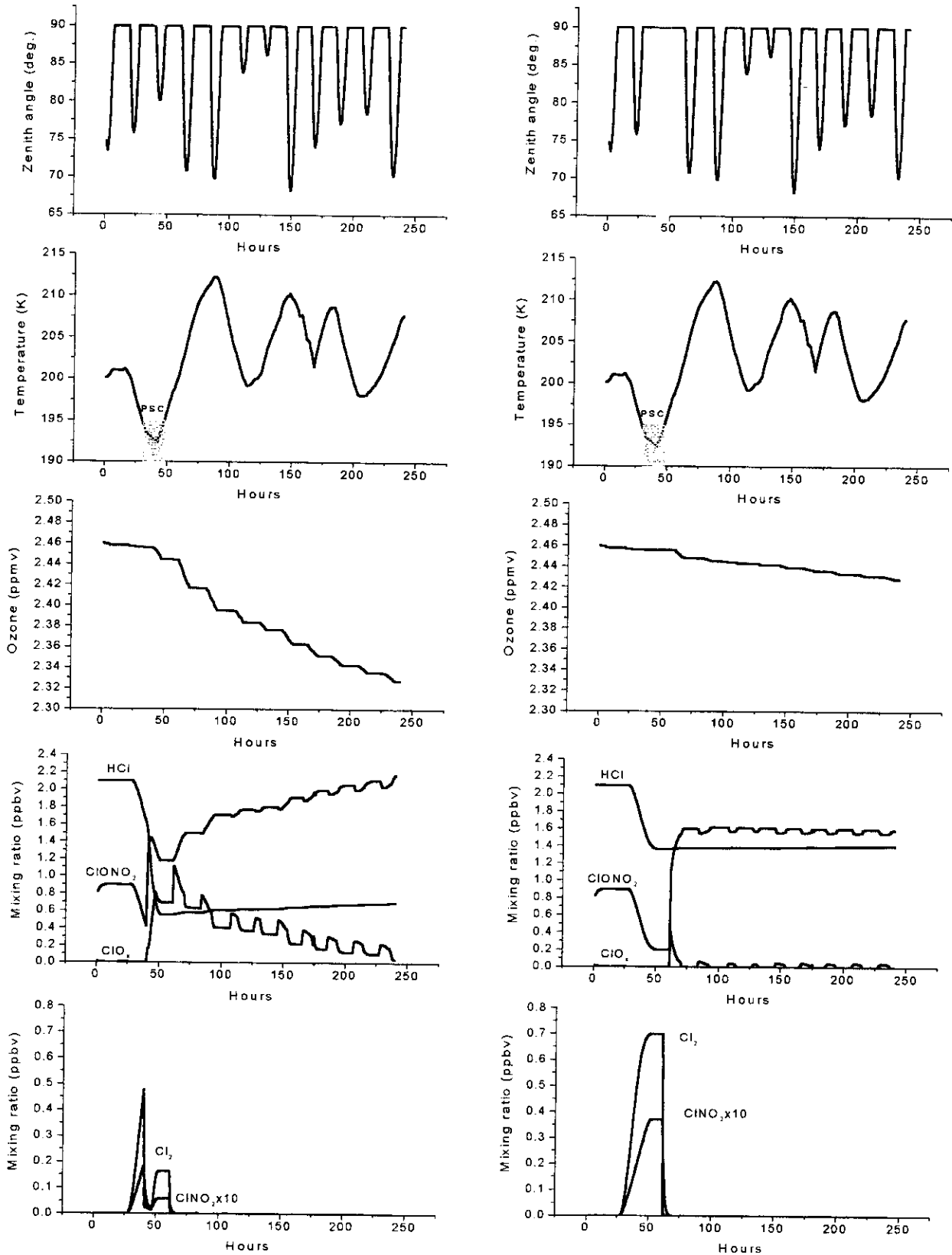


図1 PSCと太陽光の共存効果がある場合 (Run A) と共存効果のない場合 (Run B) のオゾン及び関連化学種の挙動の違い