

成層圏微量成分の高度分布*

小 川 利 紘**

1. はじめに

成層圏のガス状微量成分は、大気熱収支を支配する重要な要素の一つである。オゾン(中間紫外域(2000—3000 Å)の太陽放射を吸収し、成層圏・中間圏の主要な熱源となっている。また炭酸ガス・水蒸気は赤外放射を吸収・放出し、大気熱輻射輸送(冷却)に重要な役割を演じている。他の微量成分の役割は第二義的であるが、化学反応を通じて上記の微量成分分布に影響を与える。すなわち、NO, NO₂, H, OH, HO₂等はO₃の消滅を、またCH₄, H₂はH₂Oの生成を支配し、それぞれO₃, H₂Oの密度に影響を与えている。さらにNO, NO₂, H, OH, HO₂の密度に影響を与えるものとして、N₂O, NH₃, HNO₃, H₂O等が加わってくるので、結局、数多くの微量成分が無視できない存在となっている。

一方、化学的に安定な(化学反応による生成・消滅量が小さい)微量成分の分布は種々の大気運動による輸送によって決まるので、この分布から逆に大気運動を追跡することができる。このような大気運動のトレーサーとして利用できる微量成分として、O₃, H₂O, CO₂の他にCH₄, H₂, CO, N₂O等も挙げることができよう。この点に関しては、単に微量成分分布を、大気運動(輸送過程)を調べる手段にすることができるということだけでなく、微量成分分布⇔熱構造⇔大気運動という相互作用の系に、大気運動→微量成分分布という作用経路があるということを強調しておきたい。ついでながら、熱構造→微量成分分布の影響の仕方は主に化学反応の温度依存性を通じて行なわれる。

* Height Distribution of Minor Constituents in the Stratosphere.

** T. Ogawa, 東大理学部地球物理研究施設。
—1975年1月30日受理—

このように考えてくると、微量成分分布、熱構造(温度分布)、大気運動を含めた selfconsistent な系としての取扱いが要請されるが、これは将来の問題として提起しておく。成層圏微量成分の研究は、ようやく系統的に行われ始めた段階で、微量成分分布というサブ・システム内での理論がようやく精密化されつつある現状であって、他のサブ・システム(温度分布・輸送効果)との相互作用を含めた理論は二・三の試みはあるものの、まだ総括的なものはない。

ここでは、微量成分分布という枠組の中だけで理論がどの程度まで精密化されているかを紹介するために、光化学反応と鉛直渦拡散にもとづく一次元モデルが、どの程度観測された(平均的な)微量成分密度の高度分布を再現できるかを調べることにしたい。

2. モデル計算

ある微量成分 i の数密度 n_i に対する連続方程式は

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = P_i - L_i n_i - \nabla \cdot F \quad (1)$$

で与えられる。ここで P_i, L_i は化学反応(光解離を含む)による生成率、消滅係数であって、化学反応の反応係数(これは一般的に温度の函数)、光解離の場合は光解離係数(これは太陽紫外放射の強度、紫外線を吸収するO₂, O₃の密度の函数)、反応にかかわる他の成分の密度の函数である。第三項は大気運動による輸送項で、 $F = n_i v$ は flux, v としては平均の mass motion, 分子拡散によるもの、fluctuate する部分に分けて考えることができる。分子拡散は成層圏では無視してよい。また平均の mass motion は、一次元モデルでは大気組成全体は静止しているとして、通常これを無視するが、二次元モデルで大循環を考慮するときは入れる。

渦拡散係数の一般的な定義は次のようにして与えられる(Lettau, 1951)。微量成分の種類に依存しない mix-

ing length k' を導入して、体積混合比 χ_i の fluctuation χ_i' を $\chi_i' = -k' \cdot \nabla \chi_i$ の形で表わすと、混合比の flux は (時間平均をとれば χ_i と v の fluctuate する部分 χ_i', v' の積の時間平均の項が残るから、

$$\overline{\chi_i' v'} = -(\overline{v' \cdot k'}) \cdot \nabla \chi_i \equiv -(D) \cdot \Delta \chi_i \quad (2)$$

で与えられる。ここで、 $(D) \equiv \overline{(v' \cdot k')}$ が渦拡散係数 (テンソル量) を与える。渦拡散係数 (D) の子午面内における二次元テンソル量としての値は Reed and German (1965) や Gudiksen *et al.* (1968) による見積がある。

鉛直方向の一次元モデルにおける flux F_z は、 D_{zz} $\equiv D$ とおいて、

$$\begin{aligned} F_z &= \overline{n_i' v_z'} = \overline{n_0 \chi_i' v_z'} = -n_0 D \frac{\partial \chi_i}{\partial z} \\ &= -n_0 D \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{n_i}{n_0} \right) \\ &= -D \left\{ \frac{\partial n_i}{\partial z} + n_i \left(\frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{m_0 g}{kT} \right) \right\}. \quad (3) \end{aligned}$$

ここで「0」の添字は大気組成全体についての量を表わす、したがって $\chi_i = n_i/n_0$ 。また大気組成全体については hydrostatic な平衡と理想気体の状態方程式が成り立つものとして、 $\partial p/\partial z = -n_0 m_0 g$, $p_0 = n_0 kT$ を用いた。

D の値は、ここでは 10-50 km の高度で (10 km を tropopause とする)、

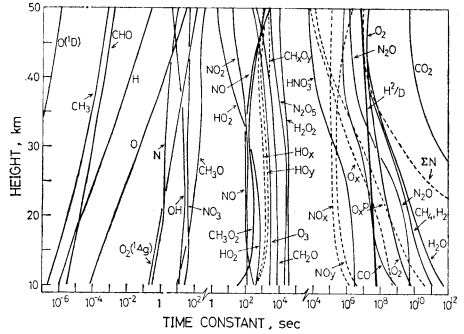
$$\begin{aligned} D &= 6.5 \times 10^3 \exp [0.07(z-10)] \text{ cm}^2/\text{sec}, \\ &(\text{height } z \text{ in km}), \quad (4) \end{aligned}$$

のように与える。これは観測された微量成分の高度分布をよく再現するように決めたものである。

方程式 (1), (3) の数値解法のテクニック、境界条件や、採用する (光解離を含む) 化学反応の系およびその反応係数、光解離係数の計算の手続き、および太陽紫外線強度・解離断面積などのデータについては Shimazaki and Ogawa (1974, a, c) を参照されたい。

3. モデル計算の結果

計算結果を紹介する前に、方程式 (1) で光化学反応の項 (第二項) と渦拡散による輸送項のどちらが効いているかを調べておこう。光化学反応項の大ききの尺度として光化学反応の時定数 $1/L_i$ (sec), 輸送項のそれとしては H^2/D ($H = kT/m_0 g$ は大気全体の scale height) をとればよいであろう。第1図には各成分についての $1/L_i$ の値と H^2/D の値 ($10^7 \sim 10^8$ sec の処にある太い



第1図 化学反応による各種成分の消滅に対する時定数 (本文参照)。

実線) を示す。 $1/L_i \gg H^2/D$ ならば n_i は渦拡散によって決まるし (O_2, CO_2 ; 部分的には CH_4, H_2O, H_2, N_2O), $1/L_i \ll H^2/D$ ならば n_i は光化学反応だけで決まるとしてよい。 CO, O_3, HNO_3 の分布はこれらの中間型であることもわかる。

光化学反応の時定数を評価する際に注意しなければならない事がある。例えば、 O_3 の消滅は、



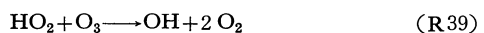
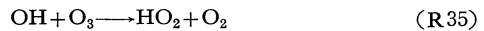
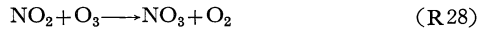
によって、大変大きな反応率で起る (第1図の O_3 の実線のように約 10^3 sec の時定数となる)。しかしこの反応でできた O は、

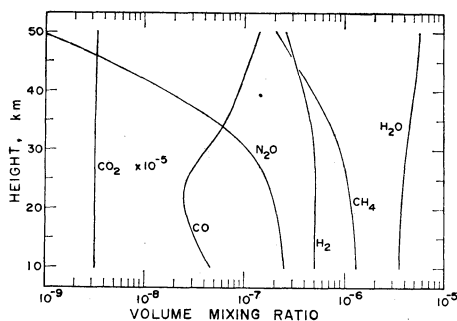


によってす早く O_3 にもどり、この二つの反応は大変よく釣合っているので、正味の O_3 の消滅とはならない (このような反応の組を交換反応と呼ぶことにする)。 O_3 の正味の消滅となるのは、



で、この時定数は第1図の O_x の点線のようにずっと長くなる (早い交換反応があるため、 O と O_3 は同等とみなして取扱わなければならない。このため O と O_3 を合わせて O_x と呼ぶ。成層圏では O 密度は小さいので、 $n(O_x) = n(O) + n(O_3) \approx n(O_3)$ 。 $O_3(O_x)$ は他に、





第2図 45°N, equinox での (以下計算値はこの条件に対するもの) 平均値として求めた定常解による体積混合比の高度分布.



の反応で消滅するので、この分を加えると第1図の O_x の点線となり、これが実際の O_3 の時定数を与えることになる。

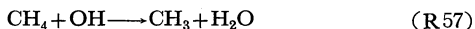
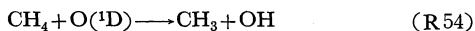
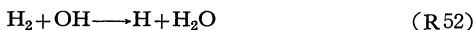
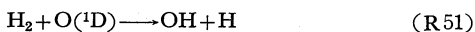
窒素のグループについても同じように考えて求めたものが第1図点線の NO_x , NO_y , ΣN であって ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$, $\text{NO}_y = \text{N} + \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{NO}_3$, $\Sigma\text{N} = \text{NO}_y + \text{HNO}_3 + 2\text{N}_2\text{O}_5$)、加え合わせるものを増やしていくと、打ち消し合う交換反応が増えて、時定数は段々長くなる。また $\text{HO}_x = \text{H} + \text{OH} + \text{HO}_2$, $\text{HO}_y = \text{HO}_x + 2\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{CH}_x\text{O}_y = \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_2\text{O} + \text{CHO}$ である。

第2図～第5図にモデル計算結果の代表的一例を示す。第2図は化学反応の時定数が比較的大きい成分の体積混合比の高度分布である。これらの成分については日変化はほとんど見られない。図に示したのは太陽高度 67.5° に対する定常解である。 CO_2 は化学反応は全く効かないので一定の混合比となっている。

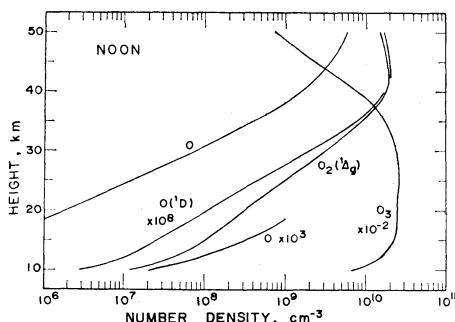
N_2O は、



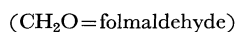
で壊れるので、約 30 km 以上では混合比が高度と共に急激に減っている。 H_2 , CH_4 の混合比が高度と共に減るのは、 OH , $\text{O}(^1\text{D})$ との反応によつて壊れるからである。すなわち



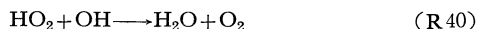
CH_4 に比べて H_2 の混合比の減り方が少ないのは、



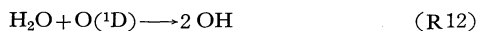
第3図 酸素グループの高度分布の計算値 (正午).



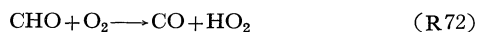
による H_2 の生成がある程度 (R51), (R52) による消滅を補っているからである。逆に H_2O は高度と共に混合比が増えているが、これは、(R52), (R57) によつて H_2O が生成されるからである。 H_2O の生成としては、



が最も大きい反応率を持っているが、この反応は



によつてほぼ打ち消されてしまう。したがって、 CH_4 , H_2 の酸化によつて H_2O ができ、このため成層圏では H_2O の混合比が高度と共に増大するということができる。 CO の混合比は下部成層圏で一度高度と共に減少し、約 25 km からは高度と共に増加する。 CO は



によつて生成される (CHO は CH_4 の酸化が進んでいく過程の中間生成物) が、一方下部成層圏では、

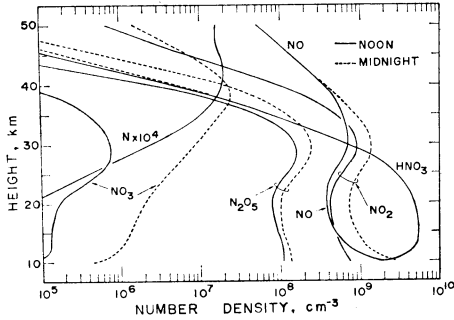


による消滅が CO の分布に大きく効いており、20~25 km での混合比の極小の成因となっている。

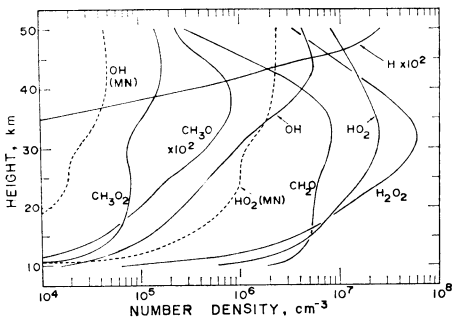
第3図は酸素グループの正午の分布を示す。 O_3 は一日中ほとんど一定密度であるが、他の成分は日射のなくなる夜間は消滅する。

第4図は窒素化合物の正午と午前0時の分布である。夜間には、





第4図 窒素化合物の高度分布の計算値 (実線は正午, 点線は午前0時の値).



第5図 水素化合物, 炭素水素化合物の高度分布の計算値 (日変化の平均値, MN と付した点線は午前0時の値).

による $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}$ の変換が起こらなくなり, 一方

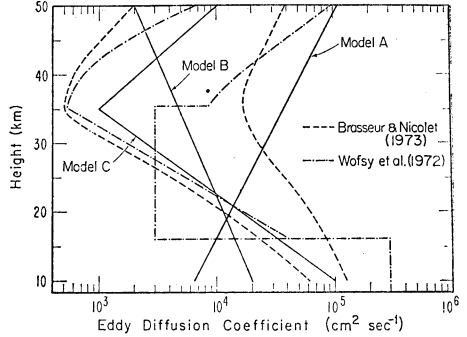


による $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$ の変換は引き続き起こるので, NO 密度は日没と共に急激に減少し, その分だけ夜間の NO_2 は増える. NO_2 が増えれば, これと O_3 との反応 (R28) によって NO_3 も増え, NO_2 と NO_3 の反応のできる N_2O_5 も増加する. HNO_3 は時定数が比較的長く, 約 40 km 以上からようやく日変化が見えはじめる. なおNは夜間には消滅する.

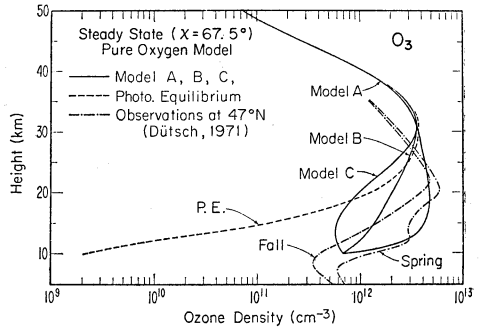
第5図は水素化合物と炭素水素化合物の日平均分布である. H_2O_2 , CH_2O , CH_3O_2 にはほとんど日変化は見られない. これに対してH, CH_3O , CH_3 は日没後急激に消滅する. OH, HO_2 は夜間には徐々に減少していき, 午前0時では図の点線のようになる.

4. オゾンについての議論

垂直渦拡散係数の値によって O_3 の高度分布がどのように変わるかを調べてみる. 第6図に示す渦拡散係数のモデル A, B, C に対応して, 第7図に示す O_3 の分布

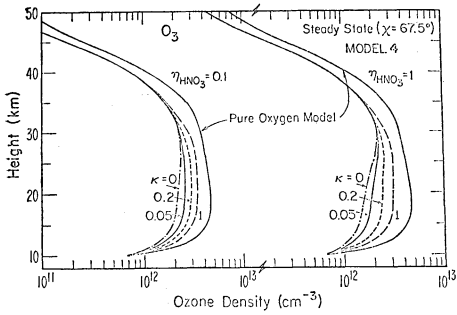


第6図 渦拡散係数の高度分布. Wofsy et al. は tropopause を 16 km にとっているのに対し Brasseur and Nicolet と Shimazaki and Ogawa は 10 km としている. Model A は式 (4) で与えられる (以下第9図まで Shimazaki and Ogawa 1974c による).



第7図 純酸素大気モデルの定常解として求めたオゾンの高度分布の渦拡散係数モデルによる違い (本文参照).

(緯度 45°N , equinox に対する平均値としての定常解) が得られ, 約 30 km 以下では渦拡散係数のとり方で O_3 分布が大いに変わることがわかる. 第7図には比較のため光化学平衡分布と観測値 (47°N の春・秋の平均値, Dütsch (1971)) が示してある. 光化学平衡分布は約 20 km 以下で大変小さな値となるが, 渦拡散による輸送を入れると約 25 km 以下では上方から O_3 が補給されるので, O_3 密度が増える. モデル B, C ではまだ観測値に比べて O_3 密度が小さすぎる. モデル A がほぼ妥当な O_3 分布を与える. 第7図に示した O_3 分布は, 酸素グループだけの化学反応で計算したものであるから, NO_x , HO_x による O_3 の消滅反応を入れると, O_3 密度は減少し, 約 30 km 以上の観測値と計算値の違いはなくなる.

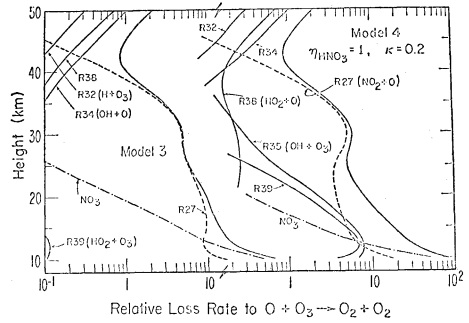


第8図 NO_x の高度分布の違いによるオゾン的高度分布の違い (κ, η, Model 4 の意味については本文参照).

NO_x, HO_x の反応を入れて計算した O₃ 分布を第8図に示したが、いずれのパラメタの場合も (η_{HNO₃}, κ の定義は後述。右側点線の η_{HNO₃}=1, κ=0.2 が代表的分布), 純酸素大気モデルによる計算値よりも小さくなって、NO_x, HO_x による O₃ の消滅がうまく働いていることがわかる。今度は 30 km 付近で計算値と観測値はよい一致を示す。しかしながら約 25 km 以下では O₃ が観測値より小さくなりすぎている。下部成層圏における O₃ の分布には水平方向の輸送もまた大きな役割をしていることはよく知られており、この不一致を垂直渦拡散係数が小さすぎることよるとして議論を展開するよりも、水平方向の輸送を取扱わない一次元モデルの限界がここに露呈されたとする方が合理的であろう。

O₃ 密度の値は他の成分の密度を決定する重要な要素であるので、O₃ 計算値が実測よりあまりかけ離れていると困るが、一次元モデルによる計算値も値としてはまずまずの所に入るので、その点の心配はそれ程ない。O₃ 以外の成分の密度を計算する際、O₃ 密度の観測値を使う方がより現実に近いであろうが、他の成分による O₃ の消滅効果を入れて O₃ を計算しないと、モデル全体としての consistency が失われてしまう。

第9図は NO_x および HO_x による O₃ (O_x) の消滅の重要性を示すもので、純酸素大気モデルの O₃ 消滅 (R3) に対する相対的な消滅率を与えてある。ここで、NO_x による O₃ の消滅反応は (R21) と (R28) であるが、(R21) でできた NO₂ は (J17) と (R27) で NO にもどり、このうち (J17) で生成された O は、(R2) によつてすぐ O₃ にもどるので、O₃ の正味の消滅にはならないが、(R27) による O の消滅は O₃ の消滅につながる。ところで (R21) と (J17)+(R27) はよく釣合っているの、結局 O₃ の消滅率としては



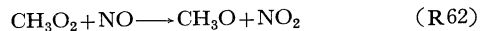
第9図 NO_x, HO_x によるオゾンの消滅率の比較 (本文参照).

(R27) の反応の2倍となる。図の R27 の点線はこれを示している (これを NO—NO₂ サイクルと呼ぶ)。さらに (R28) で生じた NO₃ の一部は、



のように NO₃ が壊れる際 O を生成するので、この部分は O₃ の正味の消滅とはならない。図の NO₃ と表示した鎖線は、この NO₂—NO₃ サイクルによる正味の O₃ 消滅率を示す。一方 HO_x による O₃(O_x) の消滅には、このように補い合う反応はない。

ここで、光化学スモッグでは NO_x が多量に存在しているにもかかわらず O₃ が生成されオキシダントの高濃度を実現しているのに、なぜ成層圏では NO_x が O₃ を壊しているのかという疑問に答えておこう。光化学スモッグの場合の特徴は炭化水素が化学反応系で大きな役割をしているのでこの違いが出てくる。すなわち、光化学スモッグ中では炭化水素の酸化によって生じた過酸化水素、例えば CH₃O₂ との反応



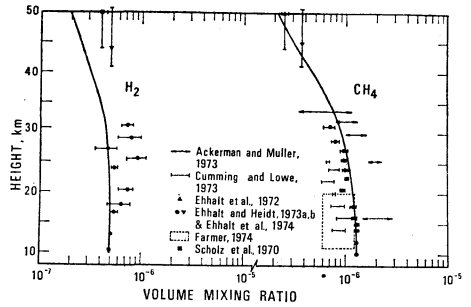
が、NO—NO₂ の変換として (R21) より効いている。一方 NO₂—NO の変換は、約 30 km 以下では O が小さくなるから (R27) は (J17) に比べて無視してよいので、光化学スモッグ中での NO—NO₂ サイクルは (R62) と (J17) の組合せになる。このサイクルでは、O₃ の消滅なしに ((J17) によつて) O ができ、この O は (R2) によつてす早く O₃ に変換されるから、正味の効果として O₃ が生成されることになるわけである。

第9図の左側の Model 3 は (R35) と (R39) の反応係数を Langley and McGrath (1971) の推定に基づ

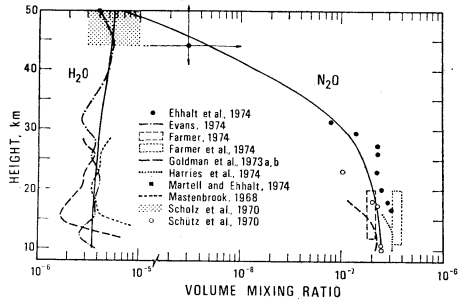
いて $1 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$ にとったモデル計算の結果であり、オゾン化学研究の1970~1972年頃の大勢はこうであった (Crutzen, 1970, 1971; Johnston, 1971). Hunt (1966) は (R35), (R39) の反応係数をそれぞれ $k_{35} = 5 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$, $k_{39} = 1 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$ と当時推定されていた値を用いて、OH, HO_2 との反応で O_3 を減らして成層圏・中間圏の O_3 分布をうまく説明することに成功したのであるが、この反応係数が大きすぎるとして新しく出された値が Langley and McGrath の値であった。このモデルでは約 40 km 以下では、NO- NO_2 サイクルによって O_3 が壊れていることになり、 O_3 を壊しているのは HO_x ではなく NO_x であると言われたわけである (NO_x が O_3 の消滅に効くという可能性は、すでに Hampson (1964), Konashenok (1968) に見られる)。ところが1972年暮から73年にかけて (R35) と (R39) の反応係数の信頼できる測定値が得られ始め、 $k_{35} = 1.3 \times 10^{-12} \exp(-960/T) \text{ cm}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$, $k_{39} = 3.3 \times 10^{-14} \exp(-1000/T) \text{ cm}^4 \cdot \text{sec}^{-1}$ (Anderson and Kaufman, 1973; Simonaitis and Heicklen, 1973; ここで T は絶対温度。成層圏の温度では、 $k_{35} = (2 \sim 4) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$, $k_{39} = (3 \sim 8) \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$ となる) と与えられた。この値を用いたモデル計算の結果が第9図の右側の model 4 に当り、20~40 km ではNO- NO_2 サイクルが重要であることには変わらないが、約 20 km 以下では HO_x による O_3 の消滅も NO- NO_2 サイクルによるものと同程度になることがわかる (ここいらの理論の発展は1973年に集中して起った。当時この方面の仕事に関係していた人は誰でも気がついていたことと思うが、書かれたものとしては、Crutzen (1974 a, b), Wofsy and McElroy (1974), Shimazaki and Ogawa (1974 a, c) がある)。したがって HO_x 説が一部復活したことになる。

なお 40 km 以上では (R32), (R34), (R38) による O_3 (O_x) の消滅が効いていることは従来と変わりなく、上部成層圏・中間圏については Hunt (1966) の提案は今でも生きている。また、下部成層圏 (約 15 km 以下) から対流圏では NO_2 - NO_3 サイクルの方が O_3 の破壊に効いているが、これは Crutzen (1973 a, b) や Dütsch (1973) の指摘がある。

先に HO_x 説の一部復活を述べたが、SST (超音速輸送機) の排気ガスの NO_x と H_2O とどちらが O_3 の破壊に効くかということになると、この点では NO_x が圧倒的に効くことには変わらない。その理由の一つは、

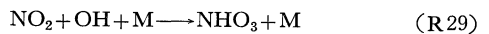
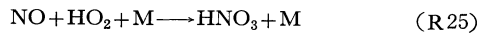


第10図 CH_4 と H_2O の体積混合比の計算値 (実線) と観測値の比較。



第11図 H_2O と N_2O について第10図に同じ。

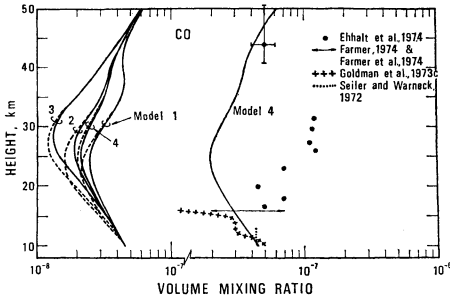
NO_x は自然状態での生成率が大変小さくかつ密度も 10^9 cm^{-3} と小さいので、少量の NO_x の排出でもその影響は重大であるのに対し、 H_2O はもともと量が多いので SST の排気ガス程度ではほとんど影響されないこと、もう一つは、たとえ H_2O が増加したとしても、 HO_x は H_2O の増加に対してそれ程敏感に増大しないし、 HO_x が増えるとむしろ、



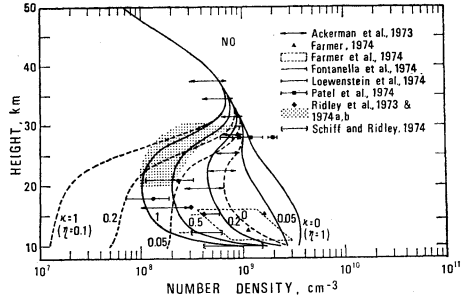
の反応で NO_x を喰ってしまうので、 NO_x の増加を抑え、 O_3 の消滅を抑制する働きを持っているからである (Shimazaki and Ogawa, 1974 b, c).

5. モデル計算と観測との比較

主として力学的輸送で分布が決まる CH_4 , H_2 , H_2O , N_2O について、第6図のモデルA (または式(4)) の渦拡散係数に対する計算結果と観測値を比べたものが第10図、第11図である。計算値と観測値の一致はおおむね良好で、仮定した渦拡散係数がかこれらの成分の高度分布については妥当であることがわかる。観測値は主として 30 km 以下で得られたものが多いが、約 40 km 以上で



第12図 CO について第10図に同じ (右側)。左側の実線・点線は異なった OH 分布による CO の体積混合比の変化を示す。Model の番号の意味については本文参照。

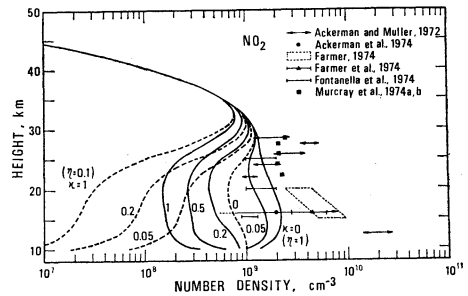


第13図 NO の太陽高度 67.5° の定常状態に対する計算値 (実線と点線、 η と κ の意味については本文参照) と観測値との比較。

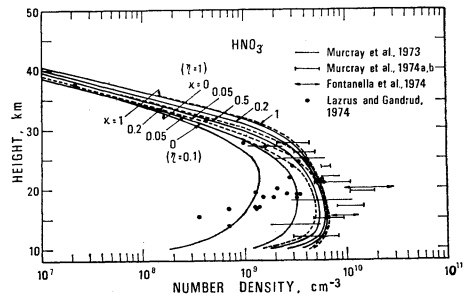
は、分布の形が渦拡散係数のモデルに敏感なので、40 km 以上の高度での観測値が増えればより精密な比較検討が可能になる。

H₂ については第10図に見られるように、計算と観測の一致はあまり良くない。観測値では 25 km 付近に混合比の最大値があるように見える。20 km から 30 km にかけて H₂ の生成率をもっと大きければ、25 km 付近の混合比は増加し、それにひきずられて 40~50 km でも観測値と合うようになるだろう。今のところ H₂ の生成反応は (J 24) が卓越しているが、この反応率をさらに大きくするような不確かさがモデルに入っているか (例えば、ホルムアルデヒド CH₂O の密度の計算値は観測で確かめられているわけではない)、あるいはモデルに入っていない別の有効な H₂ の生成反応があるという可能性も考えられる。また測定値の誤差も考えておかなければならない要素である。もし、20~30 km の混合比の増加を無視し、観測値が 10~50 km にわたって約 5×10⁻⁷ の一定値であるとすれば、渦拡散係数の高度分布を修正して観測に合うような計算結果を得ることは可能であろう (Ehhalt et al., 1974)。

第12図の左半分には (R 35) と (R 39) の反応係数が異なるモデルによる CO の混合比の違いを示してある。この違いは主としてモデルにより OH 密度が異なっていることによるもので、CO の分布は (R 74) の消滅反応によって左右されることがわかる。第12図の右側の実線は最新の (R 35) と (R 39) の反応係数に基づいたモデル計算の結果であるが、観測値とはかなりちがいがあがる。しかし約 20 km 以上の CO の観測例は一例だけであり、測定誤差もあると思われるので、この不一致についての議論は今のところ留保しておく。



第14図 NO₂ について第13図に同じ。



第15図 HNO₃ について第13図に同じ。

第13図~第15図は主に化学反応によって分布が決まる NO, NO₂, HNO₃ について、観測値と計算値との比較である。図中の実線と点線が計算値で、反応系のパラメータに未確定があるので、これらを変えて計算したものである。この不確定というのは、HNO₃ の生成と消滅にかかわるものである。すなわち、HNO₃ は (R 25) と (R 29) の反応で生成され、一方、



で壊れる。(R 29) の反応係数は $k_{29} = 3.2 \times 10^{-30} / (1 + 1.3 \times 10^{-19} \exp(+170/T)[M]) \text{ cm}^6 \cdot \text{sec}^{-1}$ [M] は第三

体の数密度, Simonaitis and Heicklen (1972), Anderson *et al.* (1974) による) とよくわかっているが, (R25) の反応係数は今のところ室内実験のデータはない. そこで (R25) の反応係数を (R29) のその κ 倍と仮定する. また (J15) の光解離効率について 0.1~1 の間の値が報告されているので (Bérces and Förgeteg, 1970; Johnston *et al.*, 1974), この解離効率を η と置いてある.

第13図~第15図の観測値は測定誤差が大きいことと, 精度は良くても測定値自体の変動があることから分散が大きい, ある一定の傾向を持つことはわかる. NO は化学蛍光法による測定 (Ridley *et al.*) が最も信頼できると思われるが, この値に比べて他の結果 (すべて赤外吸光法による) は大きく目に出るようである. NO₂ はすべて赤外吸光法による測定であるが, 化学蛍光法による NO の測定値が正しいとすると, この値も大きすぎる. というのは, NO と NO₂ の間には (R21) と (J17) + (J27) の間に大変早い交換反応があってこれがよく釣合っている, 良い近似で,

$$\frac{n(\text{NO}_2)}{n(\text{NO})} = \frac{k_{21}n(\text{O}_3)}{J_{17} + k_{27}n(\text{O})} \quad (5)$$

が成立する. ここで J_{17} は (J17) の解離係数, k_{21} , k_{27} は (R21), (R27) の反応係数で, $J_{17} = 8.3 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ (高度に無関係としてよい), $k_{21} = 9 \times 10^{-13} \exp(-1200/T) \div 4 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$ (高度 10~30 km の温度で; Hampson *et al.*, 1973), $k_{27}n(\text{O})$ は 30 km 以下では無視できるから,

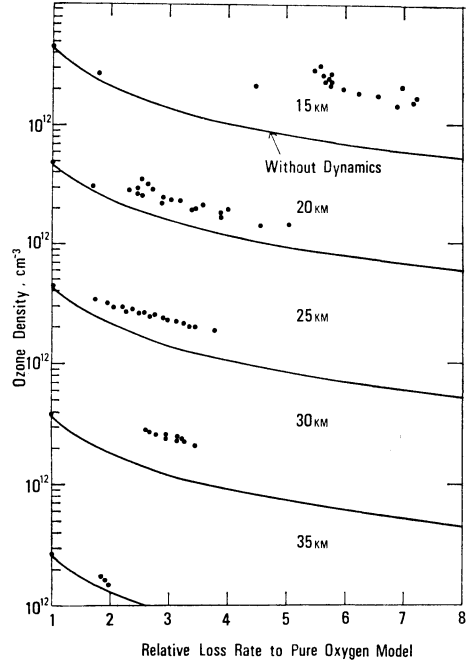
$$\frac{n(\text{NO}_2)}{n(\text{NO})} \div 5 \times 10^{-13} n(\text{O}_3) \quad (6)$$

となり, $n(\text{O}_3) = (1 \sim 5) \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ であるから,

$$n(\text{NO}_2)/n(\text{NO}) \div 0.5 \sim 2.5$$

となるはずである. この比の値に関する限り, NO₂ の測定値と赤外吸光法による NO の測定値とは矛盾しないが, 赤外吸光法では測定誤差を与える予期しない要素が介在する可能性が高いので (例えば未知の吸収物質の存在, 光源となるべき太陽スペクトルの吸収線の存在など), 赤外吸光法の結果は重視しないことにする.

HNO₃ の測定については, Lazrus and Gandrud の方法はフィルタへ吸着させてサンプリングを行なっているのに対し, Murcraey *et al.* は赤外発光法, Fontanella *et al.* は赤外吸光法を用いている. サンプリング法と分光学的方法では, 約 20 km 以下でちがいが大きい, 約 25 km 以上ではよく一致している.

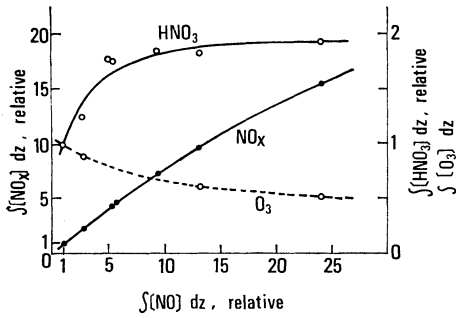


第16図 オゾンの消滅率に対するオゾン密度の関係をいくつかのモデル計算からとり出してプロットしたもの. 実線は化学反応だけの場合.

η , κ を適当に選べば, 計算値を NO, NO₂, HNO₃ の測定値に合やすことはできるが, これら三つの成分について同時に満足する η , κ の値の組合せを決めることは不可能である. しかし NO について計算と観測の比較から少くともはっきり言えることは, $\eta \sim 0.1$, または $\kappa \geq 0.1$ でなければならないということである. これは (J15) の解離効率が 1 よりかなり小さいか, (R25) の反応が重要であることを暗示している. さらに議論を進めれば, (J15) の解離効率は最新の Johnston *et al.* (1974) の値 ($\eta = 1$) をとるのが妥当であろうから, (R25) の反応を (R29) の $\kappa \geq 0.1$ 倍の反応係数を持つとしなければならない. さらに Ridley *et al.* の測定値が NO 密度として最も信頼できることを考慮すると $k = 0.5 \sim 1$ とする必要があり, (R25) の重要性は増してくる (Shimazaki and Ogawa, 1974 a, c). この場合 HNO₃ については, 信頼のおける Murcraey *et al.* の測定値はよく再現される, しかし既存の NO₂ の測定値は 20 km 附近では 1 桁程度大きすぎるということになる.

6. SST 排気ガスのオゾンに対する影響

O₃ の化学反応による消滅率と O₃ 密度の関係を示し

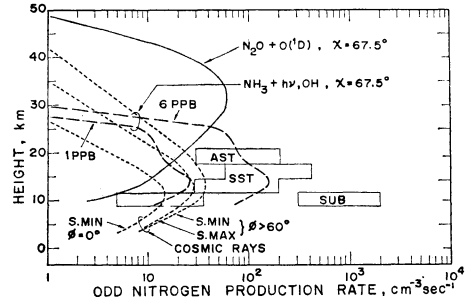


第17図 NO 全量の増加に対する NO_x 全量, HNO₃ 全量の増加, O₃ 全量の減少の関係。

たのが第16図で、消滅率が純酸素大気モデルの場合の消滅反応 (R 3) の何倍になったとき O₃ 密度がいくらになるかを、いくつかのモデル計算結果からとってプロットしたのが黒点である。実線は消滅率が m 倍になると O₃ 密度は $1/m$ になるという化学反応だけを考えた仮想的な場合に対応する。この図で示したいことは、O₃ の消滅率が増加しても、約 30 km 以下では上方からの輸送によってある程度その減少分が補われているということである。ここでは垂直方向の mixing しか考慮していないが、水平方向の mixing も当然働らくわけで、実際には O₃ の化学反応による消滅率が local に増加した場合、垂直・水平方向の mixing によって O₃ 密度の減少はある程度抑えられるということが出来る。このことは、SST 排気ガスによるオゾン層の破壊を評価するときにも考慮されなければならない要素である。

NO 量が現在の何倍に増えると O₃ 全量がどれだけ減るかを column 密度の関係で示したのが第17図で、これは Shimazaki and Ogawa (1974 b) が SST 排気ガスの効果を時間的に追って計算した結果から、いくつかのモデルについて10年後および15年後の値を取ったものである。この図から、NO_x 量の現在値の2倍、5倍、10倍の増加に対して、O₃ 量の減少分は現在値の6%、18%、29%であることがわかる。NO の増加につれて O₃ は減少するので、NO と NO₂ の割りふりの比が変わってきて (式(6)参照)、NO_x=NO+NO₂ としてはNOの増加の仕方よりやや鈍くなっている。また NO が増えると、(R25)、(R29) によって生成率が増えるので、HNO₃ は当初急激に増える。現在値の約2倍のところ HNO₃ 量が飽和するのは、(R25)、(R29) で OH、HO₂ が喰われて (OH、HO₂ の生成率はほとんど増えないので)、OH、HO₂ 密度が減少し、結局 (R25)、(R29) による HNO₃ の生成を off-set してしまうから

1975年5月

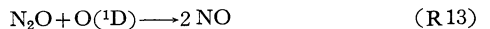


第18図 NO の生成率。N₂O, NH₃ からの生成率は太陽高度 (λ) が 67.5° に対する値 (NH₃ の場合は、対流圏での NH₃ の体積混合比が 6 ppb, 1 ppb として計算した NH₃ 分布に対応する可能な最大値)。宇宙線による電離の結果生成される NO の生成率は緯度 (ϕ) が 60° より高い処での太陽活動極大期 (S. MAX) と極小期 (S. MIN), 赤道 ($\phi=0$) における太陽活動極小期の値を示した。SST, AST, SUB はそれぞれ Supersonic transports, advanced supersonic transports, subsonic transports による1990年における予想排出量の範囲を示す。

である。

SST の排気ガスによって、成層圏の NO_x 量がどれだけ増え、それによる O₃ 量の減少分がどれだけになるかという見積りについては、例えば Shimazaki and Ogawa (1974 b), McElroy *et al.* (1974) などを参照されたい。この見積りについては、よくわかっていない重要な要素がいくつかある。自然状態の NO_x の生成量の評価にまだ未確定さがあるし、local に放出された NO_x が空間的にどの程度まで拡がるのか、拡散過程と化学的消滅とがからまっているので難しい問題である。

第18図は考えられる NO (或は odd nitrogen—1ケのN原子を含む分子の総称) の生成率を示したものである。



は成層圏で最も重要な NO の生成反応で、この反応率は比較的良好に決めることができる。また、下部成層圏では、宇宙線による N₂, O₂ の電離の後に起るイオン反応 (あるいは N₂ の解離) による NO (あるいは N) の生成が重要になってくる。この場合、宇宙線によって生成されたイオン1ケにつきほぼ1ケの NO が生成されるものと推定される (Brasseur and Nicolet, 1973)。宇宙線による電離率は、緯度変化・太陽活動変化について成

層圏における観測からよくわかっており (Neher, 1967, 1971), 太陽活動度の極大期より極小期の方が大きく, また緯度的には高緯度の方が大きい. 第18図には太陽活動極大期と極小期における 60° より高緯度での平均値と, 太陽活動極大期の赤道での平均値を示してあり, 実際の宇宙線による NO の生成率としては, 両極端の場合のこれらの曲線の間に入るものと思われる.

もう1つの NO の生成の可能性は, NH_3 が壊れて出来た生成物の NH_2 , NH が酸化されて NO が生成されることである. しかしこの機構は反応係数がわからない. 例え, NH_2 , NH には NO と反応して N_2 にしてしまう反応が知られているので, 場合によっては正味の効果として NO の生成よりも消滅として働らくかも知れない (McConnell, 1973; McConnell and McElroy, 1973). また成層圏内の NH_3 密度もよく知られていないので, この点での不確定さも含んでいる. 対流圏での NH_3 混合比の測定結果の代表的な値として 6 ppb, 1 ppb ($1 \text{ ppb} = 1 \times 10^{-9}$; Junge, 1963) を選んで成層圏の NH_3 分布を求め, さらに壊れた NH_3 がすべて NO に変換されたとして計算した NO の生成率が第18図に示されている. これは対流圏での NH_3 の体積混合比が 6 ppb, 1 ppb である場合の考えられる最大の NO の生成率に当たる.

N_2O , NH_3 の場合はいずれも, 対流圏から運ばれてきたこれらの分子が成層圏内で変換されて NO_x になったのであるが, NO_x が直接対流圏から運ばれうるかどうかは皆目わかっていない. 人間活動によって対流圏に放出される NO_x は増加し続けており, この影響が成層圏まで及ぶかどうかは検討すべき問題である.

第18図には各種の超・亜音速輸送機による NO_x の1990年における予想排出量の範囲を, 3 km の高度幅毎に示した. これは米国運輸省発表の NO_x 排出量が, 地球全体に拡がったとした場合を最小値, 中緯度で緯度幅 30° , 経度幅 1000 km の範囲に拡がったとした場合を最大値として, 排出量の範囲を決めたものである.

第18図からわかるように, 排出された NO_x がどの範囲に拡散するか, 自然状態で NH_3 が NO の生成にどれだけ効いているかに不確定さがあるが, 下部成層圏で SST の排出する NO_x の量は, 自然状態で生成される NO_x の量の1/3~10倍と推定される. NO_x の生成量が現在値の1.3倍に増えた場合は, オゾン層に対する影響が問題になるほど NO は増加しないかも知れないが, NO_x の生成量が今の10倍になればオゾン層に重大な影

響が現われることは間違いない. 今のところ SST のオゾン層に対する影響は, 最も大きく見積って20~30%のオゾン全量の減少をもたらすとされている. オゾン全量の20~30%の変動は季節変化・緯度変化として現実に現われているが, 自然状態での変動は増加・減少を繰り返す回復可能な変動とみなすことができるのに対し, SST の影響は一方的なオゾンの減少が長時間続くという現われ方をする事を強調しておきたい.

オゾン層に対する SST の影響をさらに精確に論ずるには, NH_3 - NH_2 - NH 系の光化学がよく判った段階で, 少なくとも二次元の光化学・拡散モデルによって, NO_x の化学的生成・消滅と, NO_x , O_3 の輸送過程とを含んだ simulation が必要であろう.

文 献

- Ackerman, M., and C. Muller, 1972: Stratospheric nitrogen dioxide from infrared absorption spectra., *Nature*, **240**, 300-301.
- , and —, 1973: Stratospheric methane and nitrogen dioxide from infrared spectra., *Pure Appl. Geophys.*, **106-108**, 1325-1335.
- , D. Frimout, C. Muller, D. Nevejans, J.-C. Fontanella, A. Girard, and N. Louisnard, 1973: Stratospheric nitric oxide from infrared spectra., *Nature*, **245**, 205-206.
- , —, —, —, —, —, —, L. Gramont, and N. Louisnard, 1974: Recent stratospheric spectra of NO and NO_2 . *Can. J. Chem.*, **52**, 1532-1535.
- Anderson, J.G., and F. Kaufman, 1973: Kinetics of the reaction $\text{OH}(\nu=0) + \dot{\text{O}}_3 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$. *Chem. Phys. Letters.*, **19**, 483-486.
- , J.J. Margitan, and F. Kaufman, 1974: Gas phase recombination of OH with NO and NO_2 . *J. Chem. Phys.*, **60**, 3310-3317.
- Bérces, T., and S. Förgeteg, 1970: Kinetics of photolysis of nitric acid vapour. Part 1. -Direct photolysis at low conversion., *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 633-639.
- Brasseur, G., and M. Nicolet, 1973: Chemospheric processes of nitric oxide in the mesosphere and stratosphere., *Planet. Space Sci.*, **21**, 939-961.
- Crutzen, P.J., 1970: The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content., *Quart. J. Roy. Met. Soc.*, **96**, 320-325.
- , 1971: Ozone production rates in an oxygen-hydrogen-nitrogen oxide atmosphere., *J. Geophys. Res.*, **76**, 7311-7327.
- , 1973 a: A discussion of the chemistry of some minor constituents in the stratosphere and troposphere., *Pure Appl. Geophys.*, **106-108**,

- 1385-1399.
- , 1973 b: Gas-phase nitrogen and methane chemistry in the atmosphere., *Physics and Chemistry of Upper Atmosphere*, B.M. McCormac ed., D. Reidel Pub. Co., 110-124.
- , 1974 a: Photochemical reactions initiated by and influencing ozone in unpolluted tropospheric air., *Tellus*, 26, 47-57.
- , 1974 b: A review of upper atmospheric photochemistry., *Can. J. Chem.*, 52, 1569-1581.
- Cumming, C., and R.P. Lowe, 1973: Balloon-borne spectroscopic measurement of stratospheric methane., *J. Geophys. Res.*, 78, 5259-5264.
- Dütsch, H.U., 1971: Photochemistry of atmospheric ozone., *Adv. Geophys.*, 15, 219-322.
- , 1973: Recent developments in photochemistry of atmospheric ozone., *Pure Appl. Geophys.*, 106-108, 1361-1384.
- Ehhalt, D.H., and L.E. Heidt, 1973 a: Vertical profiles of CH₄ in the troposphere and stratosphere., *J. Geophys. Res.*, 78, 5265-5271.
- , and —, 1973 b: The concentration of molecular H₂ and CH₄ in the stratosphere., *Pure Appl. Geophys.*, 106-108, 1353-1360.
- , —, and E.A. Martell, 1972: The concentration of atmospheric methane between 44 and 62 kilometers altitude., *J. Geophys. Res.*, 77, 2193-2196.
- , —, R.H. Lueb, and N. Roper, 1974: Vertical profiles of CH₄, H₂, CO, N₂O and CO₂ in the atmosphere., *Proc. 3rd. Conf. CIAP*, 153-159.
- Evans, W.F.J., 1974: Rocket measurements of water vapour in the stratosphere., *Proc. Intern. Conf. Structure, Composition and General Circulation of the Upper and Lower Atmospheres and Possible Anthropogenic Perturbations*, vol. I, 249-256.
- Farmer, C.B., 1974: Infrared measurements of stratospheric composition., *Can. J. Chem.*, 52, 1544-1559.
- , O.F. Raper, R.A. Toth, and R.A. Schindler, 1974: Recent results of aircraft infrared observations of the stratosphere., *Proc. 3rd Conf. CIAP*, 234-245.
- Fontanella, J.-C., A. Girard, L. Gramont, and N. Louisnard, 1974: Vertical distribution of NO, NO₂, and HNO₃ as derived from stratospheric absorption infrared spectra., *Proc. 3rd Conf. CIAP*, 217-232.
- Goldman, A., D.G. Murcray, F.H. Murcray, W.J. Williams, and J.N. Brooks, 1973 a: Distribution of water vapor in the stratosphere as determined from balloon measurements of atmospheric emission spectra in the 24-29- μ m region., *Appl. Opt.*, 12, 1045-1053.
- , —, —, and —, 1973 b: Balloon-borne infrared measurements of the vertical distribution of N₂O in the atmosphere., *J. Opt. Soc. Am.*, 63, 843-846.
- , —, —, —, —, and C.M. Bradford, 1973 c: Vertical distribution of CO in the atmosphere., *J. Geophys. Res.*, 78, 5273-5283.
- Gudiksen, P.H., A.W. Fairhall, and R. J. Reed, 1968: Roles of mean meridional circulation and eddy diffusion in the transport of trace substances in the lower stratosphere., *J. Geophys. Res.*, 73, 4461-4473.
- Hampson, J., 1964: Photochemical behavior of the ozone layer., *Can. Armament Res. Develop. Estab. Tech. Note 1627/64 Carde*, Quebec, Canada.
- Hampson, R.F., W. Braun, R.L. Brown, D. Garvin, J.T. Herron, R.E. Huie, M.J. Kurylo, A.H. Laufer, J.D. McKinley, H. Okabe, M.D. Scheer, W. Tsang, and D.H. Stedman, 1973: Survey of photochemical and rate data for twenty-eight reactions of interest in atmospheric chemistry., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 2, 267-311.
- Harries, J.E., D.G. Moss, and N.R. Swann, 1974: H₂O, O₃, H₂O and HNO₃ in the arctic stratosphere., *Nature*, 250, 475-476.
- Hunt, B.G., 1966: Photochemistry of ozone in a moist atmosphere., *J. Geophys. Res.*, 71, 1385-1398.
- Johnston, H.S., 1971: Reduction of stratospheric ozone by nitrogen oxide catalysis fromsupersonic transport exhaust., *Science*, 173, 517-522.
- , S.-G. Chang, and G. Whitten, 1974: Photolysis of nitric acid vapor., *J. Phys. Chem.*, 78, 1-7.
- Junge, C.E., 1963: *Air chemistry and Radioactivity.*, Academic Press, New York.
- Konashenok, V.N., 1968: On the photochemical theory of ozone., *Izv. Atm. Ocean. Phys.*, 4, 457-458 (797-799 in the original Russian version).
- Lazrus, A.L., and B.W. Gandrud, 1974: Distribution of stratospheric nitric acid vapor., *J. Atm. Sci.*, 31, 1102-1108.
- Lettau, H., 1951: Diffusion in the upper atmosphere. *Compendium of Meteorology.*, Am. Met. Soc., 320-333.
- Loewenstein, M., J.P. Paddock, I.G. Poppoff, and H.F. Savage, 1974: NO and O₃ measurements in the lower stratosphere from a U-2 aircraft., *Nature*, 249, 817-818.

- Martell, E.A., and D.H. Ehhalt, 1974: Hydrogen and carbon compounds in the upper stratosphere and lower mesosphere. Proc. Intern. Conf. Structure, Composition and General Circulation of the Upper and Lower Atmospheres and Possible Anthropogenic Perturbations, vol. I., 223-229.
- Mastenbrook, H.J., 1968: Water vapor distribution in the stratosphere and high troposphere., J. Atm. Sci., 25, 299-311.
- McConnell, J.C., 1973: Atmospheric ammonia., J. Geophys. Res., 78, 7812-7821.
- , and M.B. McElroy, 1973: Odd nitrogen in the atmosphere., J. Atm. Sci., 30, 1465-1480.
- McElroy, M.B., S.C. Wofsy, J.E. Penner, and J.C. McConnell, 1974: Atmospheric ozone: possible impact of stratospheric aviation., J. Atm., Sci. 31, 287-303.
- Murcray, D.G., A. Goldman, A. Csoeke-Poeckh, F.H. Murcray, W.J. Williams, and R.N. Stocker, 1973: Nitric acid distribution in the stratosphere., J. Geophys. Res., 78, 7033-7038.
- , —, W.J. Williams, H.F. Murcray, J.N. Brooks, R.N. Stocker, and D.E. Snider, 1974 a: Stratospheric mixing ratio profiles of several trace gases as determined from balloon-borne infrared spectrometers. Proc. Intern. Conf. Structure, Composition and General Circulation of the Upper and Lower Atmospheres and Possible Anthropogenic Perturbations, vol. I, 292-303.
- , —, —, —, —, J. Van Allen, R.N. Stocker, J.J. Kusters, D.B. Barker, and D.E. Snider, 1974 b: Recent results of stratospheric trace-gas measurements from balloon-borne spectrometers., Proc. 3rd. Conf. CIAP, 184-192.
- Neher, H.V., 1967: Cosmic-ray particles that changed from 1954 to 1958 to 1965., J. Geophys. Res., 72, 1527-1539.
- , 1971: Cosmic rays at high latitudes and altitudes covering four solar maxima., J. Geophys. Res., 76, 1637-1651.
- Patel, C.K.N., E.G. Burkhardt, and C.A. Lambert, 1974: Spectroscopic measurements of stratospheric nitric oxide and water vapor., Science, 184, 1173-1176.
- Reed, R. J., and K.E. German, 1965: A contribution to the problem of stratospheric diffusion by large-scale mixing., Mon. Wea. Rev., 93, 313-321.
- Ridley, B.A., H.I. Schiff, A.W. Shaw, L. Bates, C. Howlett, H. LeVaux, L.R. Megill, and T.E. Ashenfelter, 1973: Measurements *in situ* of nitric oxide in the stratosphere between 17.4 and 22.9 km., Nature, 245, 310-311.
- , —, —, L.R. Megill, L. Bates, C. Howlett, H. LeVaux, and T.E. Ashenfelter, 1974 a: Measurement of nitric oxide in the stratosphere between 17.4 and 22.9 km., Planet. Space Sci., 22, 19-24.
- , —, —, and —, 1974 b: *In-situ* measurements of NO in the stratosphere using chemiluminescence., Proc. 3rd. Conf. CIAP, 193-196.
- Schiff, H.I. and B.A. Ridley, 1974: Additional measurements of NO., Proc. 3rd Conf. CIAP, 216.
- Scholz, T.G., D.H. Ehhalt, L.E. Heidt, and E.A. Martell, 1970: Water vapor, molecular hydrogen, methane, and tritium concentrations near the stratopause., J. Geophys. Res., 75, 3049-3054.
- Schütz, K., C. Junge, R. Beck, and B. Albrecht, Studies of atmospheric N₂O., J. Geophys. Res., 75, 2230-2246.
- Seiler, W., and P. Warneck, 1972: Decrease of the carbon monoxide mixing ratio at the tropopause., J. Geophys. Res., 77, 3204-3214.
- Shimazaki, T., and T. Ogawa, 1974 a: On the theoretical model of vertical distributions of minor neutral constituents concentrations in the stratosphere., NOAA Tech. Memo. ERL OD-20.
- , and —, 1974 b: Theoretical modeling of minor constituents' distribution in the stratosphere and the impact of the SST exhaust gases., Proc. Intern. Conf. Structure, Composition and General Circulation of the Upper and Lower Atmospheres and Possible Anthropogenic Perturbations, vol. II, 1062-1092.
- , and —, 1974 c: A theoretical model of minor constituent distributions in the stratosphere including diurnal variations., J. Geophys. Res., 79, 3411-3423.
- Simonaitis, R., and J. Heicklen, 1972: The reaction of OH with NO₂ and the deactivation of O(¹D) by CO., Intern. J. Chem. Kinetics, 4, 529-540.
- , and —, 1973: Reaction of HO₂ with O₃., J. Phys. Chem, 77, 1932-1935.
- Wofsy, S.C., J.C. McConnell, and M.B. McElroy, 1972: Atmospheric CH₄, CO, and CO₂., J. Geophys. Res., 77, 4477-4493.
- , and M.B. McElroy, 1974: HO_x, NO_x, and ClO_x: their role in atmospheric photochemistry., Can. J. Chem., 52, 1582-1591.