

ピナツボ火山エアロゾルによる窒素酸化物への影響

—1995年度山本・正野論文賞受賞記念講演—

小池 真*

1. はじめに

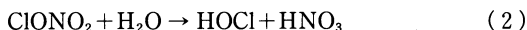
この度は、山本・正野論文賞というたいへん名誉な賞をいただきましてとても光栄に思います。

授賞の対象となりました論文 (Koike *et al.*, 1994) は、私が1993年にニュージーランドのローダー (Lauder) にある国立水圏大気圏研究所 (National Institute for Water and Atmosphere, NIWA) に文部省在外研究員派遣制度により10か月間滞在したときに行った研究をまとめたものです。この2年前の1991年6月にフィリピンのピナツボ火山が大規模な噴火を起こし、その結果成層圏中の硫酸エアロゾル濃度が非常に増大しました。ローダーでは、長年に渡り地上からのリモートセンシングにより成層圏の大気成分の連続観測を行ってきました。これらのデータを解析して、窒素酸化物 (二酸化窒素 NO_2 と硝酸 HNO_3) に対する硫酸エアロゾル増大の影響を調べたのが、本論文の仕事です。

2. 研究の背景

南極における成層圏オゾン (O_3) の減少 (いわゆる“オゾンホール”) の発見以降、南北両半球の中高緯度においても O_3 が年々減少していることが地上および人工衛星の観測から明らかになりました。この O_3 の減少は、人間が放出したフロンガスから生成した塩素酸化物 ($\text{Clx}=\text{Cl}+\text{ClO}$ など) が O_3 を破壊することが主たる原因と考えられています。しかしながら、このフロン増加による O_3 の減少を予測した現在の数値モデル計算では、中緯度で観測されている O_3 の減少よりも小さな減少率しか得られていません (WMO, 1994)。これらの数値モデル計算のひとつの鍵となるの

が、不均一反応 (heterogeneous reaction) です。南極オゾンホールの形成においては、気温が非常に低下することによって生成する極成層圏雲 (PSCs) の表面での不均一反応が重要な役割を果たしていることが分かりました。ただし PSCs は気温が十分に低下する極域の冬から春先にはか現れません。しかし、近年の実験室での化学反応の研究により、全球的に大気中に存在する硫酸エアロゾル表面上においても O_3 量に密接に関係する次の様な2つの不均一反応が起こることが分かってきました。



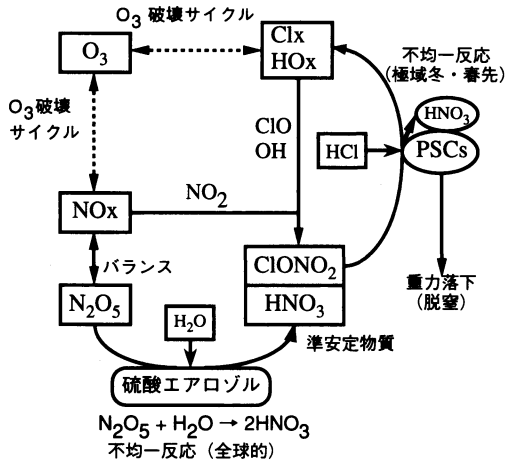
(これらの反応成分のうち H_2O は硫酸エアロゾル液滴中に液体 (液相) として存在する一方、 N_2O_5 と ClONO_2 は気体 (気相) であるため、この反応は異なった相間での反応ということで不均一反応と呼ばれています。) ピナツボ火山噴火はちょうどこの様な時期におこり、不均一反応を起こす場となる硫酸エアロゾルが増大しました。この“自然の大実験”とも言うべき火山噴火に伴う大気組成 (NO_2 と HNO_3) の変化を観測・解析することにより、この不均一反応が大気中で確かに起こっていることを強く示唆する証拠を示したのが本論文です。次にこの反応が大気中で起きているとすると成層圏中の大気化学反応系にどのような影響がでるのか説明したいと思います。

成層圏オゾン (O_3) は酸素原子 (O) との反応以外に、 $\text{NO}_x (= \text{NO} + \text{NO}_2)$, $\text{HO}_x (= \text{OH} + \text{HO}_2)$, $\text{Cl}_x (= \text{Cl} + \text{ClO})$ の3種類のラジカルによるそれぞれの触媒反応により、化学的に損失します (第1図)。 $\text{Br}_x (= \text{Br} + \text{BrO})$ も Cl_x と似た役割を果たしていますが、話を簡単にするためにここでは Cl_x で代表させたいと思います。これらのラジカルのうち、 NO_2 と ClO とは

* 名古屋大学太陽地球環境研究所。

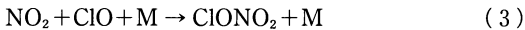
—1996年10月31日受領—

—1997年1月10日受理—

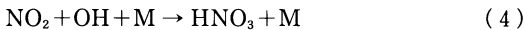


第1図 成層圏O₃破壊サイクルと、各ラジカル間の反応、および不均一反応のダイアグラム。硫酸エアロゾル上の不均一反応 $N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HNO_3$ は、NO_xを準安定物質であるHNO₃に変換し、結果的にHO_xとCl_xを増加させる。

次のような反応をおこします。



ここでMは、N₂やO₂などの大気分子です。この反応は、オゾン破壊するNO_xとCl_xの2つのラジカルを化学的に比較的安定な(準安定物質)ClONO₂に変換し、オゾン破壊能力を低くする重要な反応です。同様に次の反応も、NO_xとHO_xを準安定物質であるHNO₃に変換する重要な反応です。



従ってNO_xの量が減少すると(3)と(4)の反応が減少することにより、Cl_xやHO_xが増加し、結果的にCl_xとHO_xによるオゾン破壊反応が強められることとなります。この意味で、NO_x量は、Cl_xとHO_xによるオゾン破壊量をコントロールする重要な役割を果たしているといえます。このことが端的に分かるのはオゾンホール中での化学反応です。オゾンホールの中では気温が非常に低下し、この結果PSCsが形成されます。この表面上では次のような不均一反応が起こります。

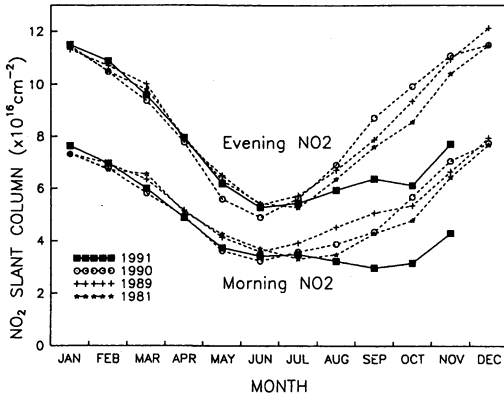


この反応は、準安定物質であるHClとClONO₂から活性な塩素Clを解放すると共に、窒素酸化物をPSCs

の表面上にHNO₃という準安定物質の形で閉じこめてしまいます(第1図右側の不均一反応)。さらに気温が低下しPSCs粒子が成長すると、PSCs粒子は重力落下し、窒素酸化物は完全に成層圏から除去(脱室, denitrification, 土壌中の細菌などによる脱室過程とは全く異なる過程)されてしまいます。この効果は、北極よりも気温が低く、しかも低温の期間が長く続く南極においてより顕著に見られます。この結果NO_x濃度は冬から春先にかけて非常に低くなり、ClOとの(3)の反応はほとんど起こらず、塩素はほとんど活性なCl_xなどの形で存在します。この高濃度のCl_xがオゾン破壊し続けることとなります。このオゾン破壊は、中緯度からのNO_xの輸送や、残ったHNO₃のゆっくりとした光解離によりNO_x濃度が春に再び高くなるまで続くこととなります。PSCs上では、(5)以外の不均一反応も起こりますが、全て基本的には塩素を活性化し、窒素酸化物をHNO₃の形でPSCs上に取り込んでしまう方向に働きます。

オゾンホールの発見は、大気化学の研究者に大気中での不均一反応が成層圏において極めて重要な役割をはたしていることを強く認識させました。ところで上記のようにこれらの不均一反応を起こす場となるPSCs粒子は両極の冬から春先にしか現れません。従ってその直接的な影響は時間的にも空間的にも限られたものとなります。しかし、成層圏大気中にはグローバル(全球的)に硫酸エアロゾルが存在します。上記の(1)と(2)の不均一反応はまさにこの硫酸エアロゾル上での反応です。このうち(2)は反応の速さに温度依存性があり、約210K以下という極域にしか現れないような温度でしかかきかないことが分かりました。しかし(1)の反応は温度依存性がないため、グローバルに起こっていることが予想されます。N₂O₅は夜間にNO_x(NO₂)から酸化反応により生成されていく一方、昼間には光解離することにより徐々にNO_xに戻っていきます。従って、N₂O₅が(1)の反応によりHNO₃に変換されてしまうと、結果的にNO_xを減少させることとなります。従って(1)の反応は直接には塩素を活性化させませんが、NO_xを減少させることによって上記のようにCl_xやHO_xを増大させる方向に働くこととなります(第1図下の不均一反応)。

(1)の不均一反応が本当にグローバルに大気中で起きているかどうかは重要であることのひとつの理由は、グローバルなオゾンのトレンドの問題との関連で



第2図 ニュージーランド、ローダーで観測されたNO₂の光路に沿った気柱積分量の月平均値 (Johnston *et al.*, 1992). 1991年の値は、ピナツボ火山エアロゾルにより大きく減少している。

す。フロンの増加によるオゾンの減少を予測した現在の最新の数値計算モデルでは、(1) および (2) の不均一反応を既に取り入れています。それでも上記のようにグローバルに観測されているオゾンの減少よりも小さな減少率しか得られていません。しかし、これらの不均一反応を取り入れる以前の、いわゆる気相反応だけを考えたモデルよりは、観測結果をはるかに良く説明することができます。これは大気中で(1)の反応が起きているとすると、オゾンの化学的損失におけるNO_x サイクルの相対的寄与は気相反応だけを考えた場合よりも小さくなり、逆にCl_x サイクルの寄与が大きくなることによります。この結果、フロンの増加はオゾンの減少にそれまでの予想よりも強く影響をおよぼすことになり、オゾンの経年的な減少傾向をより良く説明することが可能となりました。このため大気中で(1)の反応が確かに起きていることを実証することが、オゾンのグローバルな減少トレンドを理解する上で不可欠となってきました。

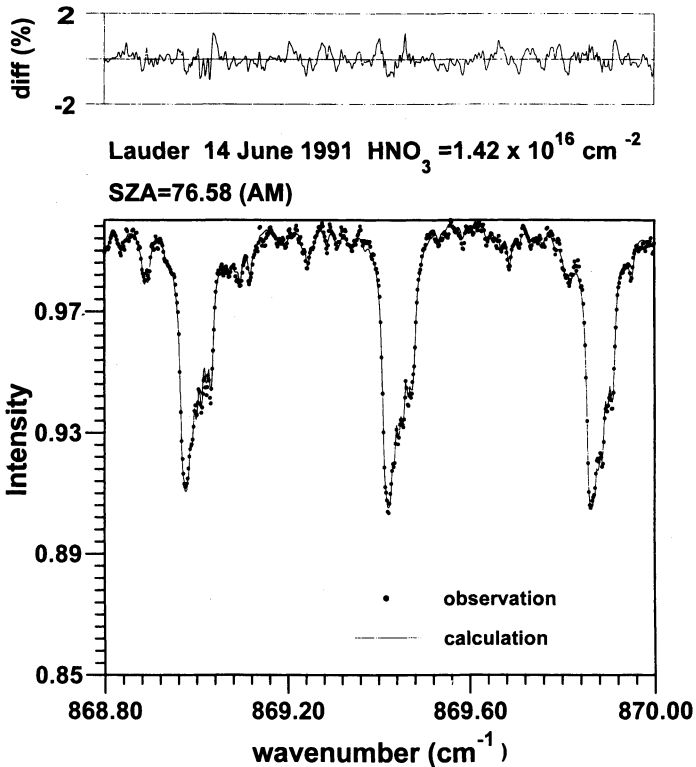
1991年6月にフィリピンのピナツボ火山が大規模な噴火を起こしました。この結果成層圏中の硫酸エアロゾルの濃度が増大しました。このエアロゾルの増大は、(1)の反応を加速するため、よりNO_xが減少し、HNO₃が増大することが予想されます。従って、火山噴火に伴うNO_xやHNO₃の変化を調べることにより、(1)の反応の果たしている役割、さらに火山噴火以外の通常のエアロゾル量(バックグラウンド・エアロゾル量)でのこの反応の役割を理解する絶好の機会となったわけです。実際に火山噴火の後、NO₂の減少

が、南半球中緯度 (Johnston *et al.*, 1992) および北半球中緯度 (Koike *et al.*, 1993; Mills *et al.*, 1993) で観測されました(第2図)。高高度飛行航空機ER-2の直接(in-situ)観測でも、NO_xやHNO₃を含んだ総反応性窒素酸化物(NO_y)に対するNO_xの比率(NO_x/NO_y比)がエアロゾルの増加と共に減少していることが確認されました (Fahey *et al.*, 1993)。PSCs上での不均一反応と異なり、(1)の反応で生成されたHNO₃は気体として大気中に残ることが予想されていました (Reihs *et al.*, 1990)。従って、NO₂の減少が確かに(1)の反応により生じていることを実証するには、この反応によるHNO₃の増加を観測から明らかにすることが必要でした。

3. HNO₃の季節変化

フーリエ変換型の赤外分光器 (FT-IR) による大気成分の観測が、ニュージーランドのローダー (45°S, 170°E) で1990年10月から開始されました。太陽から来ている赤外放射のスペクトル中には、地球の大気成分による吸収構造が、それぞれの成分ごとに固有な波長領域にあります。従って、その吸収量から各成分の気柱全量を導出することが可能となります。このうちHNO₃については私がローダーを訪れたときまでにはほとんど解析されていませんでした。私がローダーに行く前の1992年には、ピナツボ火山エアロゾルによるNO₂の劇的な減少が日本でも観測されていたため、私はローダーに到着するとすぐに、まず赤外スペクトルのデータ解析の手法を学び、そして次に約3年に渡って得られた数多くのHNO₃データを解析していきました。本研究では、データ解析にはNASA ラングレー研究所で開発されたSFITというプログラムを、また赤外吸収のラインパラメータとしては1992年版のHITRAN データベースを使用しています。第3図には、観測されたスペクトルと最終的に得られた解から計算した計算スペクトルの例を示しました。この図に見られるほとんどの吸収構造はHNO₃のもので、観測値と計算値は良く一致しており、観測及び解析の精度の高さを示しています。実際に約80%のデータについては、1日の内の複数回の観測結果が3%以内で一致しました。

HNO₃の鉛直気柱全量の1日の平均値をさらに月平均した結果を第4図に示しました。観測値につけられた縦線は、各月内の標準偏差 (5~15%) を示しています。ピナツボ火山エアロゾルの南半球中緯度への



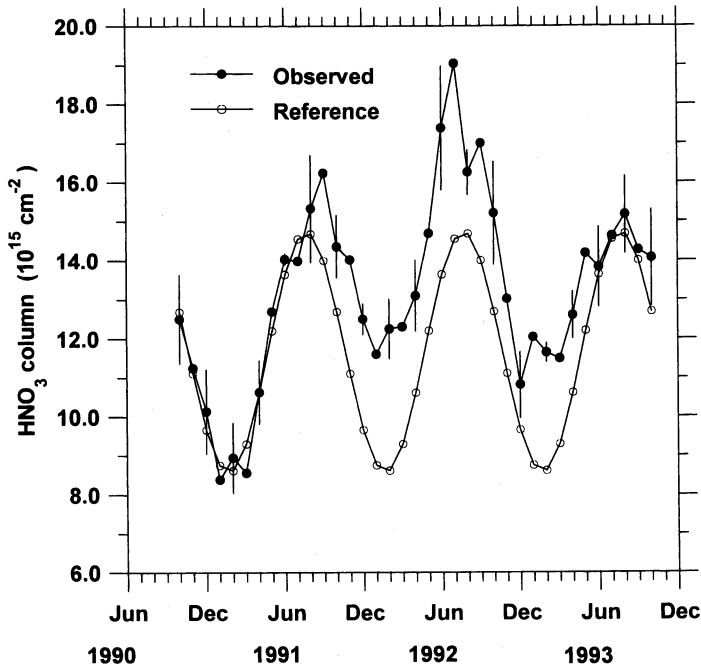
第3図 ローダーでFT-IRを使って観測されたHNO₃の吸収スペクトル(点)と、計算により再現されたスペクトル(実線)。上のパネルには、両スペクトルの残差を示した。

輸送にともなって、ローダーでは1991年8月からNO₂の減少が明瞭に見られました。そこで1990年10月から1991年7月までの10か月間のデータを使って、火山噴火の影響のない状態でのHNO₃の季節変化(リファレンス)を決めました。この季節変化は正弦波で良く近似できることができ、第4図には最小2乗法で決めた正弦波を重ね描きました。この期間のHNO₃の年平均値は $11.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ で、季節変化による最大値は8月に現れ、季節変化の振幅は $\pm 27\%$ ぐらいであることが分かりました。このリファレンスの値と実際の観測値との差の2乗平均値は、年平均値の4%程度の大きさなので、これは極めて明瞭な季節変化であるといえます。実はHNO₃の季節変化自体これまでほとんど報告が無く、スイスのユングフラウヨッホ観測所やアメリカのキットピーク天文台の数年間のFT-IRデータをつなぎ合わせたものや(Rinsland *et al.*, 1991)、人工衛星LIMSの約半年分の結果(WMO, 1985)ぐらいしかありませんでした。従ってHNO₃の南半球における気柱全量と季節変化をきちんと出したこと自体、大

気の数値モデルの検証をする上でも重要な結果だと考えています。この季節変化については、赤外スペクトルの解析の方法と共に、本論分と抱き合わせて掲載されたもうひとつの論文(Jones *et al.*, 1994)に詳しく報告しました。

4. HNO₃の増大

第4図から明かなように、1990年9月以降、HNO₃量はそれ以前に比べて系統的に大きいことが分かりました。このHNO₃の増大を明瞭に示した図は、本論文の掲載されたGeophysical Research Lettersの表紙を飾りました。このHNO₃の増大を定量的に調べるために、火山噴火以前のリファレンスの値に対する変化量の絶対値を第5図に、相対的変化量(%)を第6図に示しました。1990年10月から1991年7月まではリファレンスの値からの差は小さく、上記の様にこのリファレンスの値が良く季節変動を再現していることを示しています。これに対して1991年9月にはリファレンスよりも16%も高いHNO₃量が観測されました。



第4図 HNO₃の月平均値(黒丸). データにつけられた縦線は、各月の標準偏差. ピナツボ火山エアロゾルの影響を受けていない期間(1990年10月~1991年7月)の値を使って作られた火山噴火以前の季節変化(リファレンス)の値を白丸で示した.

1991年9月から1993年5月までの間、HNO₃量はリファレンス値に対して1.5~3.5×10¹⁵ cm⁻²、すなわち10から30%増大していることが分かりました。増大は1991年の終わりから、1992年の初めにかけて最も大きく、それから次第に少なくなっていっています。そして1993年の6月以降は、ほぼリファレンスの値に戻っています。

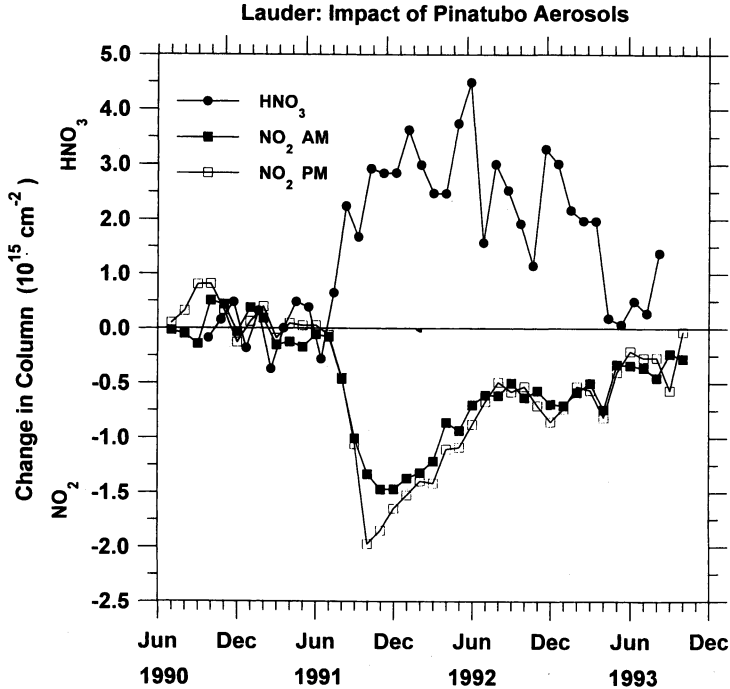
次にこの観測されたHNO₃の変化が本物であるかどうか、例えば測定器の変化は無かったかどうか、火山エアロゾルによる見かけ上のHNO₃の変化はないかどうかのチェックを行いました。このためにHNO₃の吸収構造の波長の近くにあるO₃の吸収ラインからO₃量を導出し、この結果をローダーで観測しているドブソンオゾン分光計の値と比較しました。この結果、両者はエアロゾル到来前と後とで同程度の一致を示し、HNO₃の観測結果も信頼性が高いことが確認されました。

またHNO₃の変化が本当であったとしても、特定の高度領域でのみHNO₃の増加が起きた場合に、その増加量を正しく求めることができているかどうかのチェックも行いました。これはHNO₃の気柱全量の変

化が全て特定の5 kmの幅の高度領域で起きていると仮定して、解析で用いるHNO₃の高度分布をいろいろ変化させて調べました。この結果この研究で使われているような高い波長分解能のデータ(0.0035~0.0070 cm⁻¹)においては、成層圏部分の高度分布の変化は、解析で求められる気柱全量に対してほとんど影響しない(3%以下)ことが分かりました。これらの解析により、ピナツボ火山エアロゾルの輸送と共にHNO₃量の増加が確かに起きていたことが確信されました。

5. NO₂の減少と硫酸エアロゾル表面積

第5図および第6図にはまたローダーで観測されたNO₂の鉛直気柱全量の月平均値について、同様にリファレンス値からの差を示しました。ただし、第5図ではHNO₃と縦軸のスケールを変えてあります。NO₂は地球大気に散乱された太陽の可視域の光の中に現れる吸収を使って日の出および日没時に観測することができます。ここでは太陽天頂角90度の値を使っています。NO₂の変動のうち1991年11月までの結果については、第2図に示した通り既に論文で報告されていました。本研究ではあらたに1993年10月までのデータを解



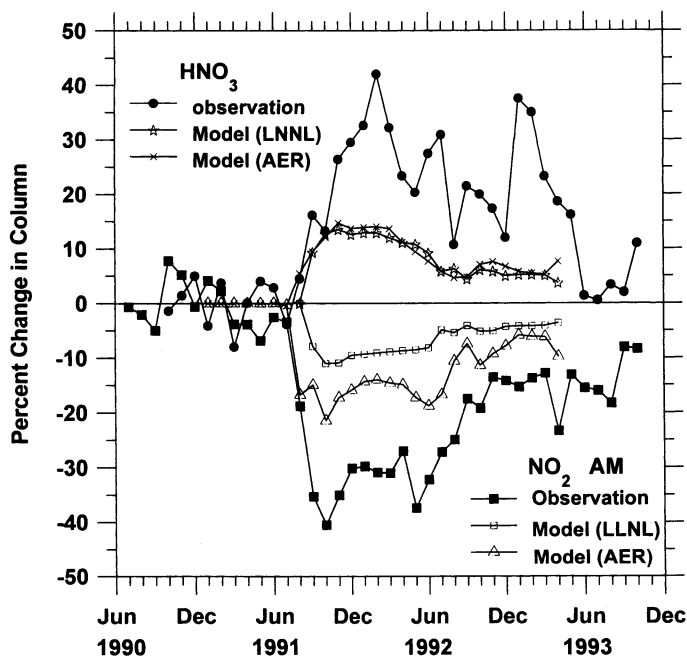
第5図 HNO_3 の月平均値の火山噴火前のリファレンス値からの差(黒丸), NO_2 のリファレンス値からの差を日の出(黒四角)と日没(白四角)の観測についてそれぞれ示した。ただし、縦軸のスケールが、 HNO_3 と NO_2 とで異なることに注意。ピナツボ火山エアロゾルの到来と共に、 HNO_3 の増加と NO_2 の減少が観測された。

析し、1991年11月以降の減少および回復について調べました。 NO_2 の減少は1991年8月から明瞭に始まっており、1991年10月には最大40%まで減少しています。 NO_2 の減少量の絶対値を見ると(第5図)、 NO_2 は1991年の10月以降単調に回復していっているように見えます。しかし夏に最大、冬に最小の NO_2 の季節変化(第2図)の結果、相対的な変化(第6図)を見ると、冬の時期にあたる1992年の5から6月で再びやや大きく減少し、その後1992年10月までに急激に回復していることが分かります。1992年11月以降は、リファレンスの値より系統的に7~15%低い値に落ちついているように見えます。

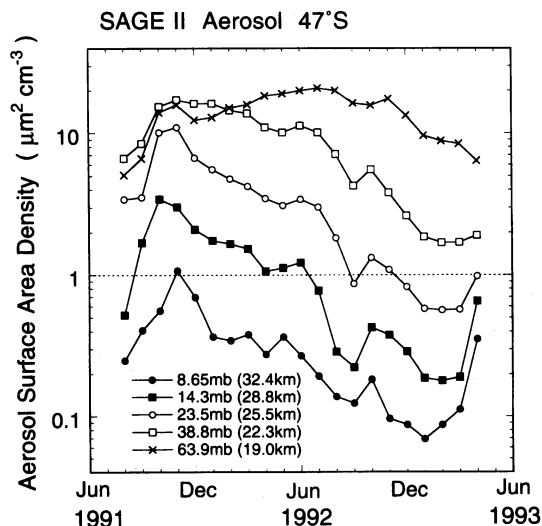
これらの図から、 NO_2 の減少と HNO_3 の増加は1991年8~9月において急激に始まり、1991年末から1992年初めにかけて最大の変化をおこし、その後に徐々に回復していき、両者の変動は非常に良い対応を示していることが分かります。このことは、最初に述べた不均一反応(1)が確かに大気中で起きており、硫酸エアロゾルの濃度(正確には反応を起こす場となる表面積)の増大によりこの反応が加速され、

窒素酸化物内の分配比が変化したことを強く示唆しています。

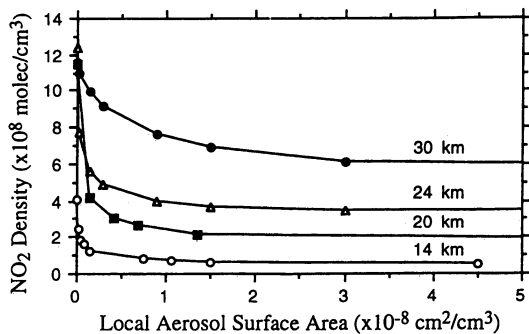
第7図には実際に人工衛星測器 SAGE II によって観測されたエアロゾルのデータから計算された、緯度47°Sにおける硫酸エアロゾルの表面積密度の時間変化を示しました。高度25 km以上においては、表面積の最大値は1991年10月あたりに現れている一方、高度19 km以下においては、高高度のエアロゾルが落下してきた後の1992年中ごろに最大値が現れています。すなわち表面積の大きさは小さいものの、高度25~32 kmの表面積の変化が NO_2 や HNO_3 の変化と良く対応していることが分かります。実際に高度28.8 kmの値に注目してみると、1992年の5月から9月にかけての4か月の内に表面積が急激に減少し、約5分の1になっています。これは第6図に見られたこの同じ時期の NO_2 の急激な回復に非常に良く対応していることが分かります。 NO_2 の数密度の最大は高度25~30 kmにあると考えられているため、この高度の NO_2 減少は、気柱全量の減少に大きく寄与すると思われます。またこの高度では火山噴火の影響を受けていない時の



第6図 HNO₃ (黒丸) と NO₂ (日の出, 白四角) のリファレンスからの相対的変動 (%). ローレンスリバモア研究所 (LLNL) と大気環境研究所 (AER) の不均一反応を入れた二次元数値モデルの計算結果も示してある. これらのモデル計算においては, 人工衛星 SAGE II の観測から得られた硫酸エアロゾル表面積が使われている.



第7図 SAGE II の観測から得られた各高度における硫酸エアロゾル表面積. N₂O₅+H₂O の不均一反応が飽和する (エアロゾル量が増えても反応が進まない) エアロゾル量の目安として 1 µm²cm⁻³ を破線で示した.



第8図 硫酸エアロゾル表面積の変化に対する各高度の NO₂ 量の変化 (Mills *et al.*, 1993). 一次元数値モデルを使って中緯度の条件で得られた. 硫酸エアロゾルの増加に対して不均一反応が飽和している.

エアロゾル量 (バックグラウンド・エアロゾル量) が非常に少ないため, 火山噴火による影響がより下の高度と比較して大きく出ていると考えられます.

このエアロゾル表面積の増大に対する NO₂ 量の変化は, 非線形的であることがモデル計算から予想され

ました。第8図は Mills *et al.* (1993) の1次元モデルによる、各エアロゾル量に対する NO_2 量の変化を各高度毎に示したものです。この図を見ると、高度によっても異なりますが、約 $1 \mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$ よりもエアロゾル表面積が増えても、それ以上 NO_2 の減少が進まないことを示しています。これは不均一反応(1)が表面積の増大に対して飽和している (saturate している) と言えます。これは、 NO_2 から N_2O_5 を作る反応が比較的ゆっくりとしているため、ある程度以上エアロゾル表面積が大きくなり不均一反応が速くなると、 N_2O_5 の生成が律速段階となり、 NO_2 の減少は表面積とは無関係に N_2O_5 の生成速度で決まってしまうためです。この不均一反応の飽和を起こすエアロゾル表面積の大きさは緯度や季節によっても多少変化しますが、だいたいの目安としてこの図の値を使うことができます。このことを念頭において再び第7図を見てみると、この図の $1 \mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$ より上での表面積の変動は、その高度の NO_2 の変化をあまり引き起こさないことが予想されます。すなわち、高度 22.3 km では、第7図で示されている1993年4月までは不均一反応はほとんど飽和しており、この期間にエアロゾルは約10分の1に減少しているにもかかわらず NO_2 はほとんど回復していないことが予想されます。一方、先ほど指摘した高度 28.8 km における1992年5月からのエアロゾル表面積の急激な減少はちょうど、 $1 \mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$ ぐらいからの減少であり、この高度ではこの表面積の減少に伴って NO_2 が回復していったことが予想されます。エアロゾル表面積は高高度ほど小さいので、火山噴火後、高い高度から順番に不均一反応が飽和する表面積を下回ったはずで、この結果、高い高度から順番に NO_2 の回復が始まったと考えられます。

HNO_3 の回復も従って高い高度から順番に起きたと予想されます。しかし HNO_3 は NO_2 と比較して日々変化が大きく、またひと月の内の観測日数が限られるため、残念ながらエアロゾル表面積との詳しい時間変化の対応関係は見ることができませんでした。

6. 数値計算モデルとの比較

上記のように、定性的には人工衛星によって観測されたエアロゾル表面積と、ローダーで観測された NO_2 と HNO_3 の変化は、非常に良く対応していることが分かりました。そこで今度は観測されたエアロゾル表面積を使って、実際に不均一反応(1)および(2)を入れた数値計算モデルで理論的に予測される NO_2 と

HNO_3 の変化を計算してみました。この計算は、ローレンスリバモア研究所(LLNL, アメリカ)の D. Wuebbles (Wuebbles *et al.*, 1991) と大気環境研究所(AER, アメリカ)の J. Rodriguez (Rodriguez *et al.*, 1993) に委託しました。両者とも SAGE II から得られたエアロゾル表面積を入れた2次元モデルです。エアロゾルの影響は化学反応のみとし、気温、放射、輸送過程等は年々変動させていません。ただし、エアロゾル表面積の与え方は両モデルで異なり、また LLNL モデルでは日平均を計算している一方、AER モデルでは日変化も取り入れている等の差もあります。第6図にこれらのモデルによって計算された火山噴火以前からの相対的変動を観測値と共に示しました。この図から明らかなように、数値計算モデルはエアロゾル表面積の増大に伴う NO_2 や HNO_3 の急激な増加や、その後の回復など、相対的変動の特徴を良くとらえています。しかし定量的には NO_2 と HNO_3 共に数値モデルの結果は小さい変化を予測しています。この食い違いを生ずる原因としては子午面循環の年々変動など幾つか考えられますが、現在のところまだ定量的な説明はなされていません。またここには示してありませんが、AER モデルの日没時の NO_2 の減少量は、第5図で示した日の出時の減少量よりも良く観測とあっています。しかし、観測ではこの NO_2 の相対的な減少量は日の出時の方が日没時よりも大きい一方、モデル計算では日没時の方が大きく、 NO_2 の日変化についても観測とモデルとの間の食い違いがあります。このように我々の窒素酸化物の化学反応系の理解はまだ完全ではなく、これらの変動を定量的に再現するためには、まだ今後の研究が必要とされています。

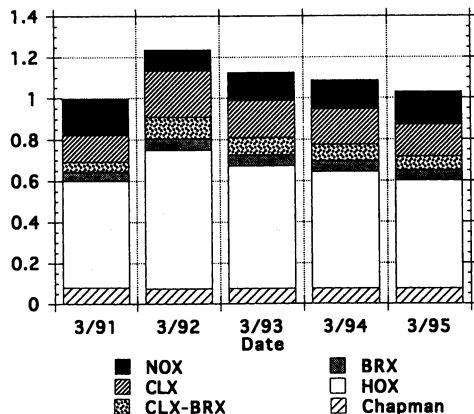
7. オゾンの変化

本論文ではピナツボ火山噴火に伴う O_3 の変化については述べられていません。しかし、 O_3 の変動は多くの方々が興味があると思われるので、簡単にふれておきたいと思います。1992年から1993年にかけてグローバルに O_3 の減少が観測されました(例えば Gleason *et al.*, 1993; WMO, 1994)。人工衛星 TOMS などの O_3 の気柱全量観測によると、これらの年のグローバルな O_3 の平均値は、1980年代の値に比べて3~4%少ない値でした。これまでの O_3 の変動を多重回帰解析することにより、これらの減少のうち半分ぐらいは準二年振動(QBO)などの影響によって説明することも可能ですが、残りの1~2%はこの様なモデルでは説

明不可能な異常な減少 (anomaly) と考えられます。この異常減少は北半球で特に大きく、1993年2月～4月には6～10%もの異常減少が観測されました。これらのO₃の異常減少において、ピナツボ火山エアロゾルによる放射の変化や大気循環の変化のはたしていた役割については、まだ多くの不明な点があります。一方、ピナツボ火山噴火による硫酸エアロゾル表面積の増大に伴う化学的影響については、幾つかの数値モデル計算による研究の報告がなされています (Rodriguez *et al.*, 1994; Tie *et al.*, 1994)。これらのモデルにおいては、観測されたO₃の減少の空間的な広がりや、時間的な変動の特徴を、ある程度とらえることに成功しています。

ピナツボ火山噴火による硫酸エアロゾル表面積の増大は、上記のように直接的には不均一反応の加速による窒素酸化物の中の分配比を変化させることに現れます。O₃の変化はこの窒素酸化物の変化 (NOx) の減少に伴う、2次的な効果といえます。第9図には、Rodriguez *et al.*, (1994) の数値モデルによる、各O₃破壊サイクルの大きさを示しました。この図から、硫酸エアロゾル表面積の増大した1992年3月には、NOxによるO₃破壊サイクルの相対的な寄与は小さくなる一方、ClxやHOxによるO₃破壊サイクルの寄与が増大し、結果的にO₃破壊量全体が増加していることが分かります。これは始めに第1図を使って説明したように、NOxの減少がClxやHOxの増大を引き起こした結果です。1992年以降、モデル計算されたO₃の単位時間あたりの破壊量は徐々に回復していています。O₃の破壊量が1992年に多いにもかかわらず、観測された全量O₃の異常減少が1993年春先で最も大きいことは次の2点によって説明されます。第1に、1992年に比べて1993年にはO₃の破壊量は確かに減少していますが、その減少の程度はエアロゾルの減少よりもゆっくりとしたものになっています。これは上で述べたように不均一反応がエアロゾル表面積に対して飽和しているため、エアロゾル量がある程度以上まで減少しないとO₃破壊が減少しないためです。第2に、O₃の化学的寿命が冬期下部成層圏で1年以上と長いこと、O₃破壊効果が蓄積し、エアロゾル量が増大した後、約1年後ぐらいにこのO₃破壊の蓄積効果が最大となったためと考えられます。

以上のように、ピナツボ火山噴火に伴う硫酸エアロゾルの増大によって成層圏大気化学反応系は大きく揺さぶられ、結果的にその反応系の応答を観測すること



第9図 各O₃破壊反応サイクルの寄与の時間変化 (Rodriguez *et al.*, 1994)。高度13～23 km、緯度32°N～63°Nの平均を示した。棒グラフの上から、NOx、Clx、Clx-Brx、Brx、HOx、Ox (チャップマン・メカニズム) の各O₃破壊サイクルの寄与を示している。ピナツボ火山エアロゾルにより、NOxによるO₃破壊が減少し、ClxとHOxによるO₃破壊が増加し、結果的にO₃破壊量全体も増加したことが分かる。

によって反応系をより深く理解することができました。ひとことで言えば、硫酸エアロゾル上での不均一反応(1)と(2)の重要性が確認されたということです。このような認識に立って、逆にピナツボ火山噴火の影響を受けた期間のみならず、1970年代から現在までの期間に渡って、O₃の変動をモデルによって再現しようという試みが最近なされています。Solomon *et al.*, (1996)は、QBOなどの影響を多重回帰解析などによって差し引いた後の全量O₃の説明できない異常変動を、成層圏中のClxとBrxの増加と共に、大気中エアロゾルの変動によってかなり良く再現することに成功し、世界的にも大きな関心を呼んでいます。今後、この不均一反応を鍵として、より多くの研究が進んでいくことが予想されます。

謝辞

この研究をするためにニュージーランドの国立水圏大気圏研究所 (NIWA) を訪問する機会を作ってください、またこの研究を完成させるまで多くの建設的な助言をくださった、名古屋大学太陽地球環境研究所の近藤豊教授に感謝したいと思います。また、私の訪問を快く引き受けて下さり、共同で研究を進めてくださった、共著者のNIWAのW.A. Matthewsおよび

N.B. Jones 博士にもここから感謝したいと思いません。NIWA のその他のスタッフの方々にも、観測や研究において非常にお世話になりました。またこの研究とは直接関係ありませんが、大気化学研究の面白さを教えてくださり、大学院で博士課程を修了するまで御指導して下さった、東京大学の小川利紘教授にもお礼を申し上げたいと思います。最後に、ニュージーランド滞在中にも一貫して私の研究活動を支えてくれた家内にもこの場をかりて感謝したいと思いません。

参 考 文 献

- Fahey, D.W., S.R. Kawa, E.L. Woodbridge, P. Tin, J. C. Wilson, H.H. Jonsson, J.E. Dye, D. Baumgardner, S. Borrmann, D.W. Toohey, L.M. Avallone, M.H. Proffitt, J. Margitan, M. Loewenstein, J.R. Podolske, R.J. Salawitch, S.C. Wofsy, M.K.W.Ko, D.E. Anderson, M.R. Schoeberl, and K.R. Chan, 1993 : In Situ measurements constraining the role of sulphate aerosols in midlatitude ozone depletion, *Nature*, **363**, 509-514.
- Johnston, P.V., R.L. McKenzie, J.G. Keys, and W.A. Matthews, 1992 : Observations of depleted stratospheric NO₂ following the Pinatubo volcanic eruption, *Geophys. Res. Lett.*, **19**, 211-213.
- Jones, N.B., M. Koike, W.A. Matthews, and B.M. McNamara, 1994 : Southern hemispheric midlatitudes seasonal cycle in total column nitric acid, *Geophys. Res. Lett.*, **21**, 593-596.
- Koike, M., Y. Kondo, W.A. Matthews, P.V. Johnston, K. Yamazaki, 1993 : Decrease of stratospheric NO₂ at 44N caused by Pinatubo volcanic aerosols, *Geophys. Res. Lett.*, **20**, 1975-1978.
- Koike, M., N.B. Jones, W.A. Matthews, P.V. Johnston, R.L. McKenzie, D. Kinnison, and J. Rodriguez, 1994 : Impact of Pinatubo aerosols on the partitioning between NO₂ and HNO₃, *Geophys. Res. Lett.*, **21**, 597-600.
- Mills, M.J., A.O. Langford, T.J. O'Leary, K. Arpag, H. L. Miller, M.H. Proffitt, R.W. Sanders, and S. Solomon, 1993 : On the relationship between stratospheric aerosols and nitrogen dioxide, *Geophys. Res. Lett.*, **20**, 1187-1190.
- Reihs, C.M., D.M. Golden, and M.A. Tolbert, 1990 : Nitric acid uptake by sulfuric acid solutions under stratospheric conditions : Determination of Henry's law solubility, *J. Geophys. Res.*, **95**, 16545-16550.
- Rinsland, C.P., R. Zander, and P. Demoulin, 1991 : Ground-based infrared measurements of HNO₃ total column abundances : Long-term trend and variability, *J. Geophys. Res.*, **96**, 9379-9389.
- Rodriguez, J.M., M.K.W.Ko, N.D.Sze, C.W.Heisey, G. K. Yue, and M.P.McCormick, 1994 : Ozone response to enhanced heterogeneous processing after the eruption of Mt. Pinatubo, *J. Geophys. Res.*, **21**, 209-212.
- Solomon, S., R.W.Portmann, R.R.Garcia, L.W. Thomason, L.R.Poole, and M.P.McCormick, 1996 : The role of aerosol variations in anthropogenic depletion at northern midlatitudes, *J. Geophys. Res.*, **101**, 6713-6727.
- Tie, X., G.P.Brasseur, B.Briegleb, C.Granier, 1994 : Two-dimensional simulation of Pinatubo aerosol and its effect on stratospheric ozone, *J. Geophys. Res.*, **99**, 20,545-20,562.
- WMO, 1985 : WMO Global ozone research and monitoring project rep. No.16, Atmospheric ozone.
- WMO Global ozone research and monitoring project rep. No.37, Scientific assessment of ozone depletion.
- Wuebbles, D.J., D.E.Kinnison, and J.Lean, 1991 : Solar variations and trace gas emissions on recent trends in stratospheric ozone and temperature, *J. Geomag. Geoelectr.*, **43**, 709-718.

Impact on Pinatubo Aerosols on the Partitioning
between NO_2 and HNO_3

Makoto Koike*

* *Solar-Terrestrial Environment Laboratory, Nagoya University, Toyokawa 442, Japan.*

(Received 31 October 1996 ; Accepted 10 January 1997)

平成9年度東レ科学技術賞および東レ科学技術研究助成の
候補者推薦要領の概要について

東レ科学振興会から下記のお知らせがありました。
詳しいお知らせ（推薦要領や推薦書用紙）は6月頃に
気象学会宛に届く予定です。

記

I. 東レ科学技術賞（概要）

1. 候補者の対象
貴学協会に関する分野で、下記に該当するもの
(1)学術上の業績が顕著なもの
(2)学術上重要な発見をしたもの
(3)重要な発明をして、その効果が大きいもの
(4)技術上重要な問題を解決して、技術の進歩に
大きく貢献したもの
2. 科学技術賞
2件前後、1件につき、賞状、金メダルおよび
賞金500万円
3. 候補者推薦件数
1学協会から2件以内

4. 推薦締切期日
平成9年10月9日（木）必着

II. 東レ科学技術研究助成（概要）

1. 候補者の対象
貴学協会に関する分野で国内の研究機関におい
て基礎的な研究に従事し、今後の研究の成果が
科学技術の進歩、発展に貢献するところが大き
いと考えられる独創的、萌芽的研究を活発に
行っている若手研究者
2. 研究助成金
総額1億3千万円、1件3千万円程度まで10件
程度。
3. 候補者推薦件数
1学協会から2件以内
4. 推薦締切期日
平成9年10月9日（木）必着

III. 日本気象学会への届出締切

- 平成9年9月12日（金）