

# 大気オゾンの収支に関わる窒素酸化物の挙動

—2001年度日本気象学会賞受賞記念講演—

近藤 豊\*

## 1. 序

私はこれまで大気オゾン及びそれを支配する大気微量成分の挙動を中心に研究を行ってきた。オゾンは成層圏と対流圏では、生成—消失の機構や放射収支への役割が大きく異なる。また、オゾンを輸送する力学過程も2つの領域で大きく異なる（もちろん共通点もあるが）。このように、2つの異なった内容を限られたページの中で整理して述べることは難しい。従って、ここでは、今回受賞対象となった私の研究の中で成層圏オゾンを中心とした部分について述べる。良く知られているように、オゾンは紫外線を強く吸収する性質がある。このため地上の生物をその生存にとって有害な太陽光中の紫外線から保護する重要な役割を果たしている。また太陽紫外線の吸収は成層圏大気重要な熱源となり、これが大規模な成層圏での温度場、ひいては大規模な循環場を形成する原動力となっている。

## 2. 成層圏オゾンの研究史

オゾンの化学の研究は、1985年以前は、気相反応系の理解を中心に行われてきた。1931年にはチャップマンが、酸素族だけを考慮に入れたオゾン層形成の理論を発表した。1964年にはハンプソンが、成層圏オゾンの消失過程として $O+O_3$ の再結合過程以外に、 $HO_x$ 触媒反応を提唱した。1970年にはクルツェンが $NO_x$ 触媒反応を提唱し、SSTから排気される窒素酸化物によるオゾン破壊が環境問題として大規模に研究されるようになった。1974年にはストラルスキーとシセローンにより $ClO_x$ 触媒反応が提唱され、またモリナ、ローランドによってフロンによるオゾン破壊の可能性が指摘さ

れた。1985年ファーマンらによって南極オゾンホールが発見され、これが大きなきっかけとなり、フロンの生産を規制する1987年のモントリオール議定書の採択に繋がった。

オゾンホールの発見とその後の研究により、塩素ラジカルの生成に極域でのエアロゾル上での不均一系反応<sup>1)</sup>が重要な役割を果たすことが分かり、成層圏化学の研究が革新された。またグローバルに分布する硫酸エアロゾル上でも不均一系反応が重要であるとの認識が1990年代に深まってきた。私の今回受賞対象になった研究は南極オゾンホール発見以降、成層圏化学の認識が大きく変わっていった1990年代になされたものである。

私の窒素酸化物の挙動に関する研究成果は主として次の3つに要約される。1) まず気球観測用の高精度窒素酸化物測定器を開発したこと。2) それを用いた気球観測により硫酸エアロゾルによる不均一系反応過程を解明した。これはピナツボ火山噴火後のオゾン減少の原因解明に直接関係している。3) また気球観測およびADEOS衛星に搭載されたILAS (Improved Limb Atmospheric Spectrometer; 笹野, 2001) 測定器により得られたデータを用いて北極オゾン破壊を起こす化学、力学過程を解明したということである。

現在知られている窒素酸化物間の交換反応を模式的に第1図に示した。成層圏化学において窒素酸化物の果たしている役割は次の2つが特に重要である。

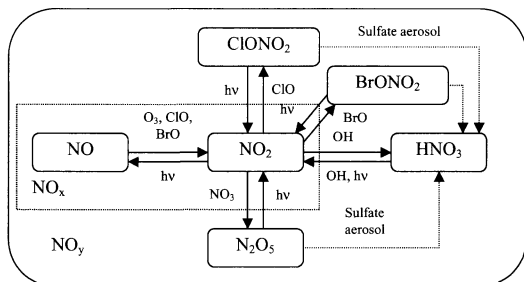
1. 触媒反応によりオゾンを消滅する。
2. 塩素や臭素ラジカルと反応してこれを不活性化する。(これと同じ作用は $HO_x$ ラジカルとの間にも起こる。)

\* 東京大学先端科学技術研究センター。

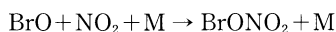
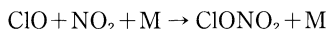
—2001年7月30日受領—

—2002年1月12日受理—

<sup>1)</sup> 気相と液相、気相と固相の間のように異なった相の間で起きる反応。成層圏の場合、気体分子が液体や固体のエアロゾル上で反応する過程が重要となる。



第1図 下部成層圏での各窒素酸化物間の交換過程の模式図。光解離反応は $h\nu$ で示した。矢印付き実線は気相反応を点線付き矢印はバックグラウンドエアロゾル上での不均一系反応を示す。点線で囲まれたボックスは $\text{NO}_x$ を、また実線で囲まれたボックスは $\text{NO}_y$ 成分系を表す。

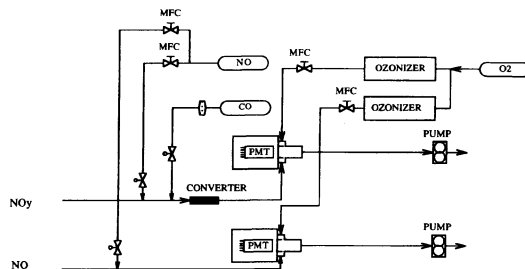


窒素酸化物の挙動を理解する上で非常に重要なパラメーターは  $\text{NO}_y = \text{NO} + \text{NO}_2 + 2\text{N}_2\text{O}_5 + \text{HNO}_3 + \text{ClONO}_2 + \text{BrONO}_2 + \text{nitrate aerosol}$  という量である。 $\text{NO}_y$ は窒素酸化物同士の交換反応によって変化しない保存量であるため、 $\text{NO}_y$ は窒素酸化物全体の挙動や個々の窒素酸化物 ( $\text{NO}_y$ )<sub>1</sub>の存在割合 ( $(\text{NO}_y)_1 / \text{NO}_y$ )等を調べるために極めて有用となる。我々は気球に搭載できる $\text{NO}_y$ 直接測定器を世界に先駆けて開発し、気球観測を行ってきた。

### 3. 中緯度窒素酸化物

#### 3.1 気球観測

大型気球による成層圏オゾン化学組成の直接測定は主として国際共同実験として行ってきた。その主な理由は、我々が測定する窒素酸化物等と関連する成分の同時測定が可能となり、化学過程をより定量的に調べられるからである。フランスの国立科学研究機構(CNRS)、国立宇宙機構(CNES)、ドイツのマックスプランク研究所、フランクフルト大学、アメリカ航空宇宙局(NASA)、デンバー大学、ワイオミング大学、またニュージーランドの国立大気水圏研究所(NIWA)が共同研究の相手であった。気球観測用測定器として、窒素酸化物、オゾン、エアロゾル測定装置を開発してきた。第2図に気球観測用の $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_y$ 同時測定装置の概念図を示す [Kondo *et al.*, 1984; 1996;



第2図 気球観測用の $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_y$ 同時測定器のダイアグラム。PMT：光電子増倍管、MFC：質量流量制御器、Ozonizer：オゾン発生器、Converter： $(\text{NO}_y)_1$ を $\text{NO}$ に還元する金触媒、 $\text{NO}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{O}_2$ はそれぞれの気体が高压で充填された容器。

1997a]。 $\text{NO}$ 測定は化学蛍光法 (chemiluminescence technique) に基づいている。 $\text{NO}$ が $\text{O}_3$ と



$$590 < \lambda < 3000 \text{ nm}$$

の反応を起こすときに生成される励起状態の $\text{NO}_2$ 分子は近赤外の光を発する。この蛍光強度は $\text{NO}$ 濃度に比例するため、蛍光の測定から $\text{NO}$ 濃度を定量的に求めることができる。具体的な測定器としては、大気をルーツ型のポンプで一定の体積流量で反応管に引き込み、酸素から高压放電で発生させた高濃度の $\text{O}_3$ を混合して化学蛍光を起こさせる。反応管は大気圧と等しく、感度はサンプル大気の高圧に大きく依存せずほぼ一定に保たれる。成層圏中での低濃度の $\text{NO}$ を高精度で測定するために、化学蛍光がなるべく光検出器の近くで起きるように反応チャンバーを設計した。また光検出器である光電子増倍管をドライアイスで $-50^\circ\text{C}$ 位に冷却し熱雑音を極力落とし、光子計数法により化学蛍光検出のS/Nを上げた。この結果5秒間隔での $\text{NO}$ 測定の検出限界は約3 pptv というように、高精度、高時間分解能の測定が可能となった。 $\text{NO}_y$ は $300^\circ\text{C}$ に加熱した金管の表面で試料大気に混合した $\text{CO}$ との反応



により $\text{NO}_y$ の各成分( $\text{NO}_y$ )<sub>1</sub>を $\text{NO}$ に還元する。生成した $\text{NO}$ を化学蛍光法で測定することにより $\text{NO}_y$ 濃度を求める。この方法で正確に大気中の $\text{NO}_y$ の測定を行うには細心の注意が必要である (Kondo *et al.*, 1997

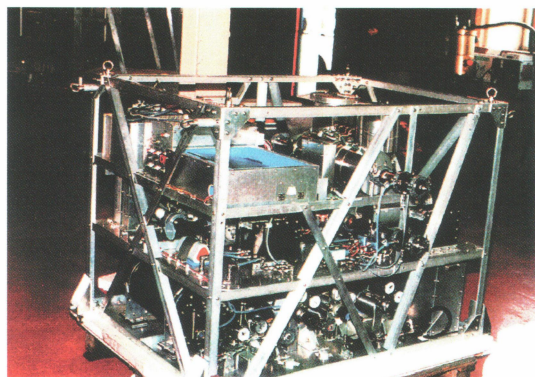
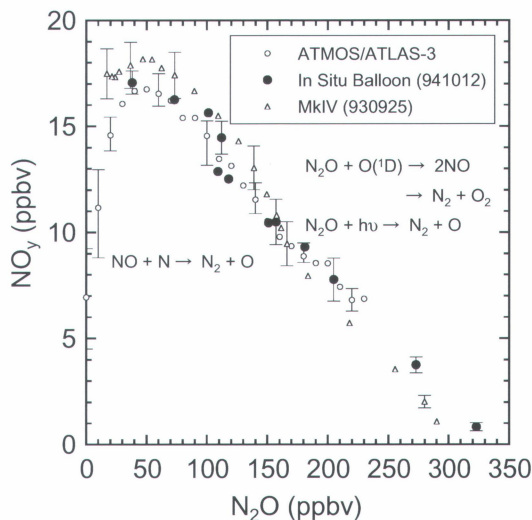


写真1 NO, NO<sub>y</sub>同時測定器.



写真2 フランスでの気球実験で放球前の様子. 手前が補助気球につり下げられたゴンドラ, 後方が主気球.



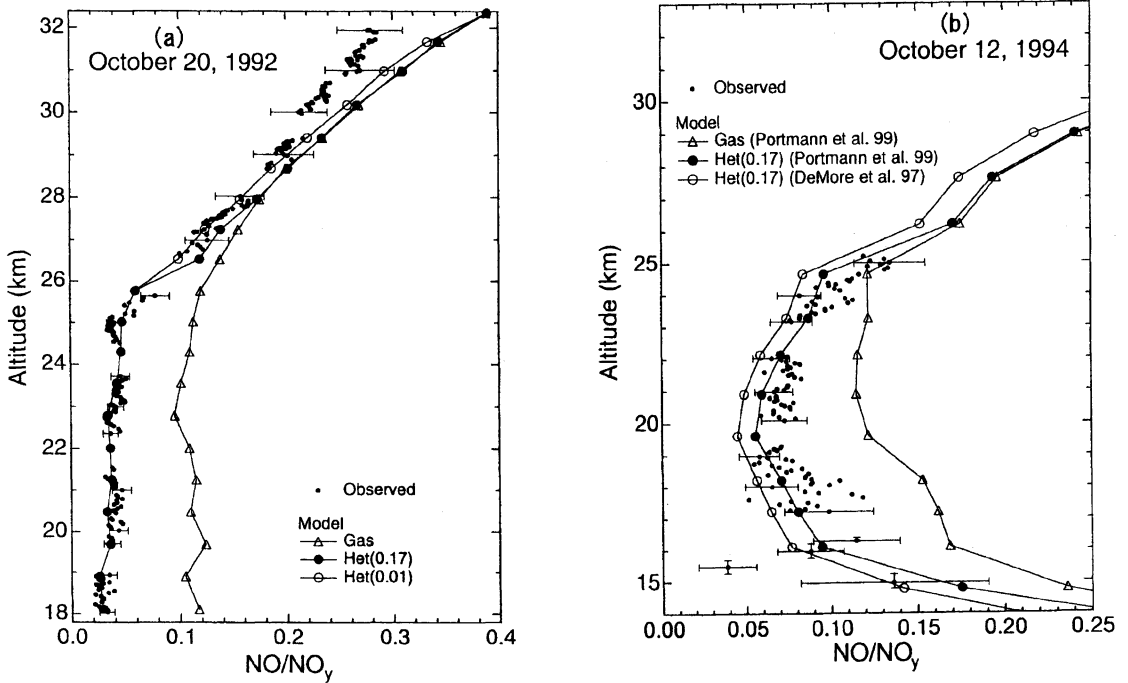
第3図 北半球中緯度での NO<sub>y</sub>-N<sub>2</sub>O 相関. 大きい黒丸 (In Situ Balloon) は1994年10月の気球観測データ [Kondo et al., 1996] を示す. ATMOS/ATLAS-3はスペースシャトルに搭載された FTIR 分光計による1994年11月の観測データ, Mk IVは気球に搭載された FTIR 分光計による1993年9月の観測データを表す.

気球観測は中緯度では1983~1994年にフランスの Aire sur l'Adour (44°N, 0°W) 及び Gap (44.5°N, 6°E) にある CNES 気球実験場で9回行われ, 北極では1989~1997年にスウェーデンのキルナにある ESRANGE 実験場(68°N, 21°E)で8回行われた. NO, NO<sub>y</sub>, HNO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, O<sub>3</sub>, エアロゾル測定器を組み込んだゴンドラは約500 kgの重量になる(写真1, 2). フランス及びキルナの実験では, 測定器の回収率は100%であり, 観測のたびごとに測定器の改良を行うことができたことは幸運であった. 観測の成功率も100%であった. 1回だけフランスでの実験で気球が上昇中に破裂したことがあったが, CNESの好意により, 同じ期間中に再度実験をやってくれた事を今でも感謝の気持ちと共によく憶えている. 毎回の観測で得られた質の高い測定データを論文の形で出版してきたという点で, 気球観測による論文の生産率も100%であった.

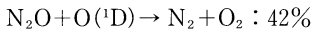
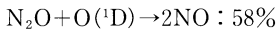
### 3.2 NO<sub>y</sub>-N<sub>2</sub>O 相関

NO<sub>y</sub>は以下のように N<sub>2</sub>O の O(<sup>1</sup>D) による酸化で生成される. ただし N<sub>2</sub>O 自体の主たる (約95%) 消失過程は紫外線による光解離 (N<sub>2</sub>O+hν → N<sub>2</sub>+O) であるとモデル計算では推定されている. N<sub>2</sub>O と O(<sup>1</sup>D) の反応は

b; Koike et al., 2000). 更に気球観測用測定器は, 高感度で, 低圧, 低温の環境下で安定して動作すること, 軽量で, 電力消費が小さいことが必要である. またデータの電送や測定器のコマンド制御が可能であり, 陸上回収の際の衝撃に耐える強度を持っていることも要求される.



第4図 (a) 1992年10月に観測された  $\text{NO}/\text{NO}_y$  比. 小さい黒丸は観測値, 大きい黒丸 Het (0.17) は半径  $0.18 \mu\text{m}$  以上のエアロゾルの全表面積を用いて不均一系反応を考慮した光化学計算値を表す. 大きい白丸 Het (0.01) は半径  $0.01 \mu\text{m}$  以上のエアロゾルの全表面積を用いて不均一系反応を考慮した光化学計算値, 三角は気相反応のみを入れた計算値を表す. (b) 1994年10月に観測された  $\text{NO}/\text{NO}_y$  比. (a) とはスケールが異なることに注意.

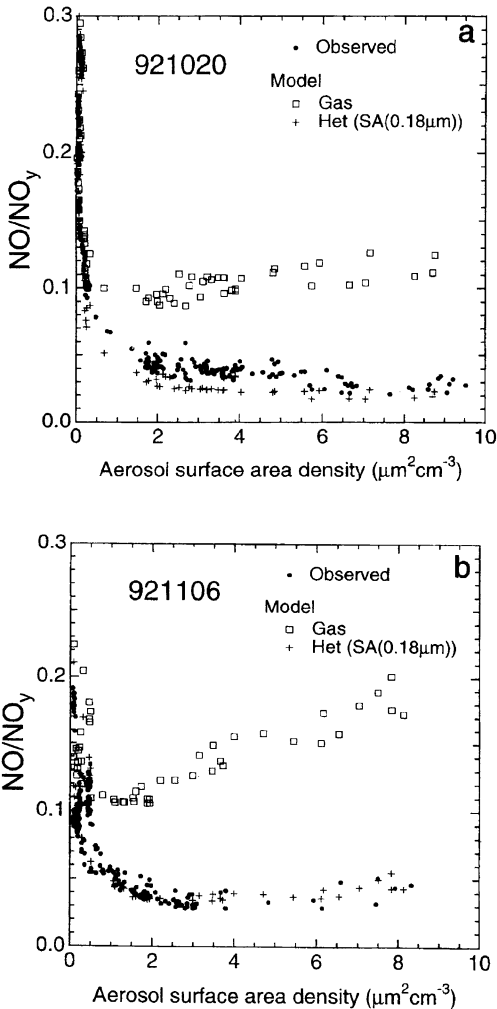


の2通りの経緯をたどり, 第1の反応が58%, 第2の反応が42%の割合で起きる. 従って成層圏に輸送される  $\text{N}_2\text{O}$  のうち, 約3%が  $\text{NO}$  の生成に関与すると計算から推定される. この  $\text{NO}_y$  生成過程を気球観測データから調べることができる. 第3図は1994年10月にフランスで30 km までの高度で得られた  $\text{NO}_y$  を  $\text{N}_2\text{O}$  の関数としてプロットしたものである (Kondo *et al.*, 1996).  $\text{N}_2\text{O}$  濃度は上部成層圏での光化学的分解のため高度と共に減少する. 一方, 失われた  $\text{N}_2\text{O}$  の一部は  $\text{NO}$  の生成につながるため  $\text{NO}_y$  と  $\text{N}_2\text{O}$  は互いに良く相関する. この相関の傾きは  $\text{N}_2\text{O}$  から約6%の効率で  $\text{NO}_y$  が作られる (つまり3%の  $\text{N}_2\text{O}$  が  $\text{NO}$  の生成につながる) ことを示している. 比較のために同じく中緯度で FTIR 分光法によりスペースシャトル及び気球から測定された  $\text{NO}_y$ - $\text{N}_2\text{O}$  相関を示す. FTIR 分

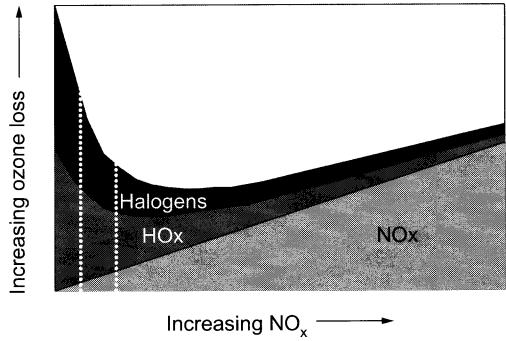
光法では  $\text{NO}_y$  を構成する個々の気体成分を測定し, それらを足し合わせるにより  $\text{NO}_y$  を求める. 中緯度の成層圏ではエアロゾル中の  $\text{NO}_y$  成分は無視できる位小さいことがこれまでの観測でわかっている. 独立な方法で測定した  $\text{NO}_y$  を  $\text{N}_2\text{O}$  座標上で比べると良く一致しており, 2つの  $\text{NO}_y$  測定方法の信頼性を示している.  $\text{NO}_y$ - $\text{N}_2\text{O}$  相関は  $\text{N}_2\text{O}$  が70 ppbv 以下で非線形になる. これは  $\text{N}_2\text{O}$  濃度の低い上部成層圏で  $\text{NO} + \text{N} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$  による付加的な  $\text{NO}_y$  の消失があるからである. 一般的に  $\text{NO}_y$  と  $\text{N}_2\text{O}$  のように下部成層圏で長い寿命を持ち, 上部成層圏で短寿命となる2つの成分が良く相関する機構は, Plumb and Ko (1992) によって定式化されている.

### 3.3 不均一系反応

$\text{NO}_y$  を構成している個々の成分の分配を決めている化学過程を定量的に理解することは, 成層圏化学研究の基本的課題の1つである. この化学過程を調べるために, 中緯度で得た気球観測データは大変有効であった. まず生成された  $\text{NO}$  は短時間で  $\text{NO}_2$  と平衡に



第5図 1992年10月20日 (a) 及び11月6日 (b) の条件下でのエアロゾル表面積の関数としての  $\text{NO}/\text{NO}_y$  比。小さい丸は観測値、+Het (SA (0.18  $\mu\text{m}$ )) は半径0.18  $\mu\text{m}$  以上のエアロゾルの全表面積を用いて不均一系反応を考慮した光化学計算値を、四角は気相反応のみを入れた計算値を表す。気相反応のみを入れた計算値の場合には表面積は本来的には意味を持たないが、観測値や不均一系反応を入れた計算との比較のために、観測された表面積の関数として  $\text{NO}/\text{NO}_y$  比を示した。



第6図  $\text{NO}_x$  の濃度に対する  $\text{O}_3$  の損失率。  $\text{NO}_x$ 、 $\text{HO}_x$ 、 $\text{Halogens}$  はそれぞれのサイクルによるオゾンの損失率。点線で示したような現在の中緯度の典型的な低  $\text{NO}_x$  濃度領域では、オゾンの損失率は  $\text{NO}_x$  の濃度に反相関する。

や光解離で  $\text{NO}_x$  に戻るのに約1週間かかる。このため、下部成層圏では  $\text{HNO}_3$  が  $\text{NO}_y$  の主成分となるような化学平衡状態になる。硫酸エアロゾル上での不均一系反応 (第1図の点線) により、時定数の短い  $\text{N}_2\text{O}_5$  がより時定数の長い  $\text{HNO}_3$  に変換されることが、1990年代の初めに実験室で測定された。この不均一系反応は結果的に別の  $\text{NO}_x \rightarrow \text{HNO}_3$  の酸化過程を加えることになり、気相反応 (第1図の矢印付実線) のみが起こる場合に比べ  $\text{NO}_x$  濃度を低下させることが予測される。

この効果により、 $\text{NO}_x$  濃度が実際にどの程度低下するかを調べる絶好の機会が1991年のピナツプ噴火によりもたらされた。エアロゾル表面積が静穏時の約10倍に増加した1992年10月と、時間の経過と共に静穏時の約2倍までに低下した1994年10月にフランスで気球観測を行なった。気球で測定された  $\text{NO}/\text{NO}_y$  比と光化学モデルで計算した値との比較を第4図に示してある (Kondo *et al.*, 1997a ; 2000)。測定値は不均一系反応を考慮した計算値と良く一致している。また気相反応のみを考慮した  $\text{NO}/\text{NO}_y$  比は1992年では下部成層圏で測定値の3~4倍になっている。エアロゾル表面積のより小さい1994年ではこの差は2倍程度に縮まっている。

このように、不均一系反応効果は確かに  $\text{NO}_x$  濃度を大きく低下させるが、その効果はエアロゾル表面積に比例しているようには見えない。このことを定量的に調べるために、不均一系反応効果の指標である  $\text{NO}/\text{NO}_y$  比をエアロゾル表面積の関数として第5図にプ

達する (第1図に示した窒素酸化物間の交換反応スキームを参照)。  $\text{NO}_2$  は夜間  $\text{N}_2\text{O}_5$  に酸化される一方、  $\text{N}_2\text{O}_5$  は昼間には紫外線で数時間の時定数で分解され  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ) に戻る。また別の  $\text{NO}_x$  の酸化過程として  $\text{NO}_2$  と  $\text{OH}$  の反応がある。  $\text{HNO}_3$  は  $\text{OH}$  との反応

ロットした、 $\text{NO}/\text{NO}_y$ 比はエアロゾル表面積の増加と共に最初は急速に低下していくが、あるところから $\text{NO}/\text{NO}_y$ 比はほぼ一定になる。この理由は、不均一系反応の速度はエアロゾル表面積と $\text{N}_2\text{O}_5$ の濃度により決まっているからである。エアロゾル表面積が大きくなると不均一系反応の結果 $\text{N}_2\text{O}_5$ が枯渇してきて、 $\text{N}_2\text{O}_5$ の生成速度が不均一系反応の速度を律してしまうことをこの図は示している。

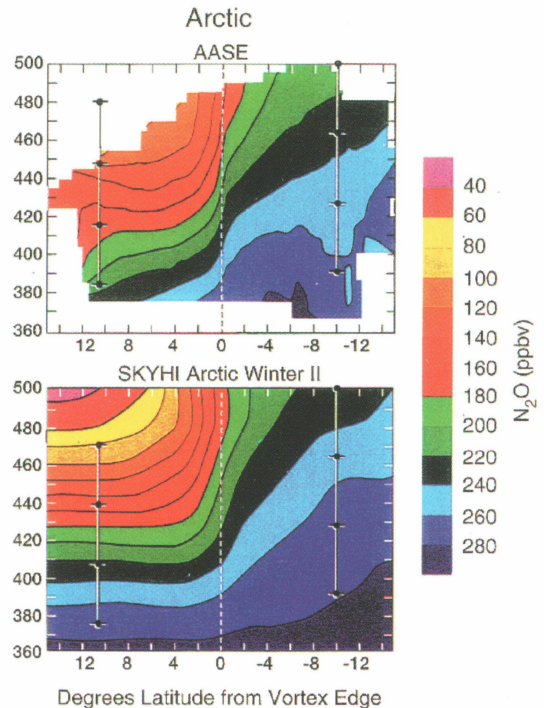
$\text{NO}_x$ 濃度が低下すると、 $\text{NO}_x$ サイクルによるオゾン破壊速度は低下する。しかし、先に述べたように $\text{NO}_x$ と相互作用し不活性化される $\text{HO}_x$ 、 $\text{ClO}_x$ 、 $\text{BrO}_x$ ラジカルの濃度は逆に増大し、これらのサイクルによるオゾン破壊速度は増加する(Wennberg *et al.*, 1994)。これら全ての効果を考慮すると、第6図に示したように、結局全オゾン破壊速度は増加し、オゾン濃度は低下することがモデル計算で予測される。一方、人工衛星や地上からのオゾン全量観測値及びオゾンゾンデデータの統計的解析は、ピナツポ噴火後2~3年間オゾン濃度が有意に低下したことを示している(WMO, 1999)。3次元モデルによるこの時期のオゾン濃度の低下予測は観測値と一致している(Solomon *et al.*, 1998)。我々の気球観測結果は、火山噴火によるオゾン濃度の低下の原因となる化学過程の理解の基礎となるものである。

#### 4. 北極オゾンの破壊

##### 4.1 気球観測

1990年代に入ると、北極域においても春季のオゾンの減少傾向が見られるようになった。成層圏温度が低かった1993, 95, 96, 97年の3月のオゾン全量が低いことが人工衛星センサーTOMSなどによって観測されている。我々は衛星による本格的な解析が行われる以前の1989年と1990年にキルナで行った気球観測から、北極でのオゾン破壊を見出した(Koike *et al.*, 1991)。このような観測結果などにより、北極オゾンの破壊につながる化学及び輸送過程についての関心が高まっていった。

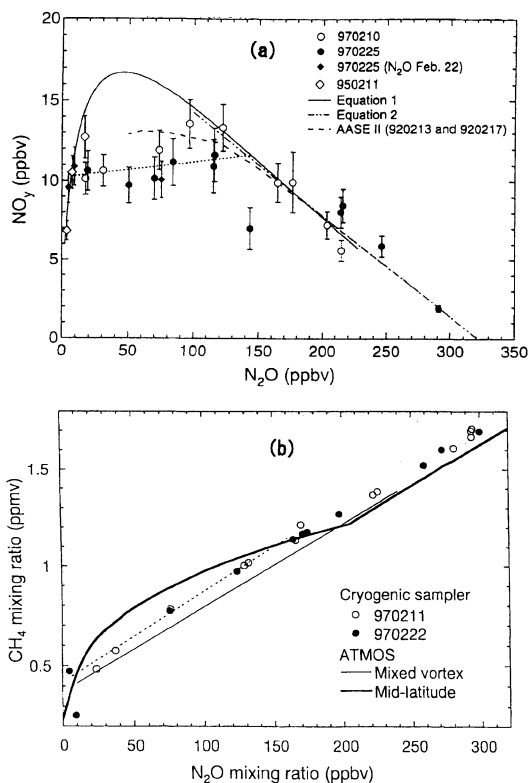
良く知られているように南極及び北極では冬季に気温が195 K以下に低下すると、水、硝酸、硫酸が凝結したエアロゾル粒子(これら3成分の組成比は様々である)の集合体であるPSC(Polar Stratospheric Cloud)が発生する。このPSC粒子の粒径が大きくなると、重力落下し硝酸が成層圏から除かれることになる。これが脱室と呼ばれる現象である。硝酸は春になると、紫



第7図 北極高緯度の冬に航空機で観測された $\text{N}_2\text{O}$ 混合比の平均値を温位面上でプロットした図(上の図)。横軸は極渦の境界からの緯度(正の値は高緯度側)。同様に3次元GCMモデルで計算された $\text{N}_2\text{O}$ 混合比の平均値を温位面上でプロットした図(下の図)。

外線で分解し $\text{NO}_2$ を生成する。この $\text{NO}_2$ はオゾン破壊に関わる $\text{ClO}$ と反応してオゾンを壊さない $\text{ClONO}_2$ に変換する。しかし、硝酸濃度が低下するとそれに伴い $\text{NO}_2$ 濃度も低下し、 $\text{ClO}$ の寿命が延び、オゾンの破壊が増幅されることになる。脱室はこのように極域春季のオゾン破壊を増幅すると考えられるが、この過程の効果を定量的に評価するためにはどのような条件で、どのような種類の粒子が硝酸を取り込んで落下するかということを理解する必要がある。北極では南極に比べ冬季の気温が高いため脱室は起きにくいと考えられていた。しかし、北極でも1995年の冬のように低温になれば大きな脱室が起きることを観測した(Sugita *et al.*, 1998)。この観測をきっかけにして、1)更に高精度で脱室の程度を評価するということと、2)脱室が起きる条件を詳しく調べようという方向に我々の研究が進むことになる。

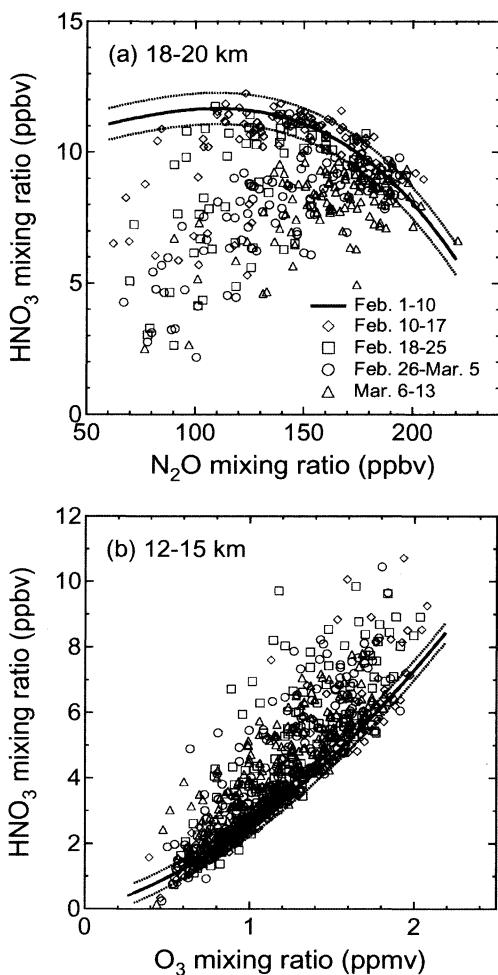
まず、第1の点を考える。冬の極域成層圏では極渦



第8図 (a) 1997年2月極渦内部での気球観測で得られた  $\text{NO}_y$ - $\text{N}_2\text{O}$  相関. Equation 1, Equation 2は北半球中緯度で観測された相関関係. AASE IIは1992年2月に北極の極渦内部の下部成層圏で観測された値 (b)  $\text{CH}_4$ - $\text{N}_2\text{O}$  相関. Cryogenic sampler: 1997年2月に北極の極渦内部の下部成層圏で直接サンプリングにより観測された値. ATMOsはスペースシャトルに搭載されたFTIRで中緯度(太い実線), 及び極渦内外の混合があった場合(細い実線)の値 [Michelsen *et al.*, 1998].

内での冷却により, もともと中緯度の高高度にあった空気塊が短期間に大きく下降する. その結果, 第7図で示されるように, 等温位面上で比較すると極渦内部では外部に比べ  $\text{N}_2\text{O}$  混合比が低くなる (WMO, 1995). あるいは同じ  $\text{N}_2\text{O}$  混合比で比べると, 極渦内部の方が外部より温位が低い (非断熱冷却のために) といっても良い. この下降してきた極渦内の空気は, 極渦の孤立性が不十分な場合, 等温位面上で極渦外の空気と混合する. つまり, 異なった  $\text{N}_2\text{O}$  の値を持つ極渦内外の空気の混合が起きる.

一方, 第3図からわかるように下降してくる中緯度



第9図 a: 1997年2~3月に高度18~20 kmの極渦内部でILAS観測により得られた  $\text{HNO}_3$ - $\text{N}_2\text{O}$  相関. 脱室が起きる前の2月1~10日の間の  $\text{HNO}_3$ - $\text{N}_2\text{O}$  相関の平均値(実線)  $\pm 1\sigma$  (点線) も示した. b: 1997年2~3月に高度12~15 kmの極渦内部でILAS観測により得られた  $\text{HNO}_3$ - $\text{O}_3$  相関.  $\text{NO}_y$  の増加が起きる前の2月1~10日の間の  $\text{HNO}_3$ - $\text{O}_3$  相関の平均値(実線)  $\pm 1\sigma$  (点線) も示した.

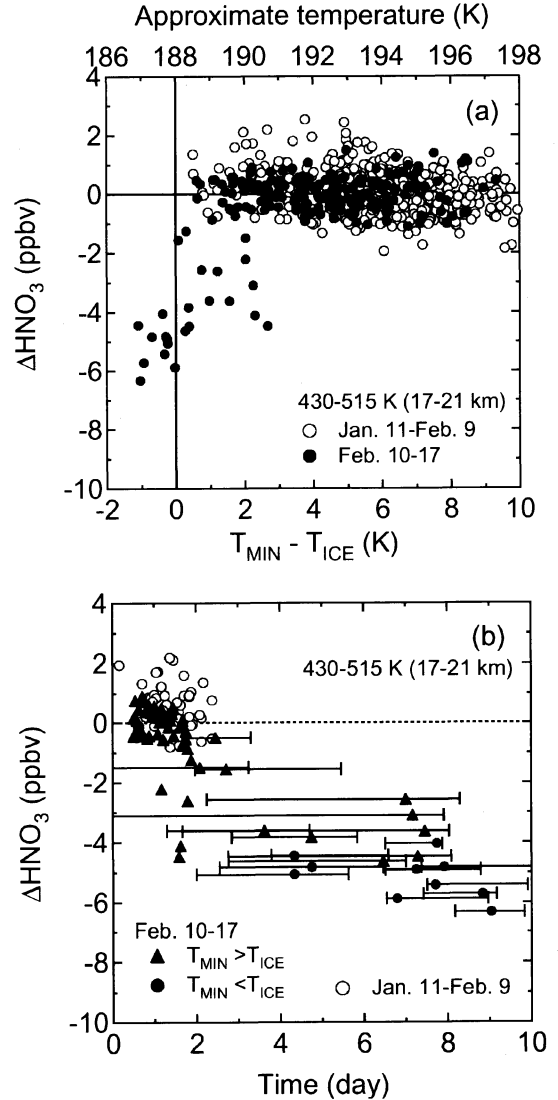
起源の空気塊中の  $\text{NO}_y$ - $\text{N}_2\text{O}$  相関は  $\text{N}_2\text{O}$  が70 ppbv以下で非線形になっている. 極渦内部の  $\text{N}_2\text{O}$  が70 ppbv以下の空気と極渦外部の  $\text{N}_2\text{O}$  が70 ppbv以上の空気が混合すると, 極渦内の  $\text{NO}_y$ - $\text{N}_2\text{O}$  の相関はもともとの中緯度の相関関係(第3図)と異なってくる.

脱室を定量化する場合, 脱室を受けていない極渦内部の空気の  $\text{NO}_y$ - $\text{N}_2\text{O}$  相関が必要となる. このために, 第3図のような中緯度で得られた  $\text{NO}_y$ - $\text{N}_2\text{O}$  相

関を適用する方法を多くの研究者（我々を含めて）が用いてきた。しかしこの基準となる中緯度の  $\text{NO}_y$ - $\text{N}_2\text{O}$  の相関は脱窒がなくても、空気の非断熱的沈降と極渦内外の混合が起きると極渦内部では変化してしまっている可能性がある。我々はこのことを1997年2月に北極渦内で実施した気球観測により示した (Kondo *et al.*, 1999) (第8図 a)。この図からわかるように  $\text{N}_2\text{O}$  が120 ppbv 以下の領域では  $\text{N}_2\text{O}$  が7 ppbv と145 ppbv のデータ点を結ぶような  $\text{NO}_y$ - $\text{N}_2\text{O}$  相関関係になっている。つまり  $\text{N}_2\text{O}$  濃度が極めて低い極渦内部の空気と  $\text{N}_2\text{O}$  濃度が高い極渦外部の空気との混合が起きた結果、極渦内部では、 $\text{N}_2\text{O}$  濃度が120 ppbv 以下では中緯度の  $\text{NO}_y$ - $\text{N}_2\text{O}$  相関と異なっていることを示している。このような極渦内外の混合は  $\text{NO}_y$ - $\text{N}_2\text{O}$  以外にも、中緯度で非線形の相関を持つ成分間の相関を用いても示すことができる。中緯度では  $\text{CH}_4$ - $\text{N}_2\text{O}$  相関も非線形になることが観測されている (第8図 b)。この時期に極渦内部で観測された  $\text{CH}_4$ - $\text{N}_2\text{O}$  相関も  $\text{N}_2\text{O}$  が7 ppbv と145 ppbv のデータ点を結ぶような相関になっており、 $\text{NO}_y$ - $\text{N}_2\text{O}$  相関と整合性良く極渦内外の混合効果を示している。このように  $\text{NO}_y$ - $\text{N}_2\text{O}$  相関を用いた脱窒の推定には注意が必要であることが現在認識されるに到っている (Kondo *et al.*, 1999; Plumb *et al.*, 2000)。図は示さないが  $\text{O}_3$ - $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{O}_3$ - $\text{CH}_4$  相関を用いた極渦中のオゾンの化学消失についても同様のことが言える。このようなことを踏まえ、脱窒やオゾン破壊の推定にどのように相関を利用するかは今後の課題である。その1つの方法は脱窒が起きる直前の相関を基準にすることである。次に述べるように、この混合効果を考慮しつつ ILAS の観測データを解析した。

#### 4.2 ILAS 観測

1997年の1~2月の初めに ADEOS 衛星に搭載された ILAS により得られた18~20 km での  $\text{HNO}_3$ - $\text{N}_2\text{O}$  相関関係を第9図に示す。また12~15 km での  $\text{HNO}_3$ - $\text{O}_3$  相関関係も第9図に示す。硝酸は冬季  $\text{NO}_y$  の大部分を占めるのでほぼ  $\text{NO}_y$  を代表するとみなして良い。用いた  $\text{HNO}_3$  データは Koike *et al.* (2000) によりその精度が検証されている。更に、気球で得られた相関と ILAS によって得られた相関がほぼ一致し、ILAS の精度が再確認できる。観測された  $\text{N}_2\text{O}$  濃度に対して、この相関関係から決まる  $\text{HNO}_3$  濃度を  $\text{HNO}_3^*$  と表す。しかし2月の半ばから急に硝酸がこの相関より低くなる。この結果はこの時期に脱窒が起き



第10図 a: 高度17~21 km で失われた硝酸の量 ( $\Delta\text{HNO}_3$ ) を空気塊が測定時以前の10日間で経験した最も低い温度の関数としてプロットしたもの。白丸は脱窒が起きる前の1月11~2月9日の間のデータで黒丸は脱窒が起き始めた頃の2月10~17日の間のデータ、b: 空気塊が190 K 付近まで冷却されてから連続して硝酸三水和物 (NAT) 凝結の平衡温度以下にあった日数に対する失われた硝酸の量 ( $\Delta\text{HNO}_3$ ) のプロット。

たことを明確に示している (Kondo *et al.*, 2000)。脱窒の大きさは  $\Delta\text{HNO}_3 = \text{HNO}_3 - \text{HNO}_3^*$  と定義できる。12~15 km 高度ではこの時期、呼応して硝酸濃度が増加している。ただし第9図 b は  $\text{N}_2\text{O}$  の代わりに



O<sub>3</sub>をトレーサーとして用いている。これは落下したエアロゾル粒子が低高度で蒸発し、気体の硝酸を放出したことを意味している。このように、北極においてPSC粒子の成長・重力落下を通して硝酸の吸収と放出が異なる高度でほぼ同時期に起きることを初めて実証した。

観測頻度が多いILASデータからどのような条件で脱室が起きたかを調べることができる。第10図aに空気塊が測定時以前の10日間で経験した最も低い温度の関数として、脱室の程度をプロットした。氷の凝結温度付近(187–190 K)以下の温度に冷却されることが、脱室の必要条件であることが分かる(Kondo *et al.*, 2000; Irie *et al.*, 2001)。最近の実験室の結果から、この温度でNAT(硝酸三水合物)<sup>12</sup>の核ができるという考えもある(Tabazadeh *et al.*, 2001)。また第10図bは連続してNAT温度以下にあった日数を示しているが、190 K以下の温度になってから3~8日程度連続してNATの凝結温度以下に保たれることも大きな脱室を引き起こす条件であることが示される。生成したNATがこの間に大きく成長し、重力落下すると解釈できる。このことを裏付けるように直径20 μmにもなる巨大NATが存在することが2000年1月に北極で行われたER-2航空機観測により初めて観測された(Fahey *et al.*, 2001)。

## 5. 今後の課題

限られた量の硝酸を原料に巨大NAT粒子が成長するためには、ごく少数の粒子上に硝酸蒸気が凝縮する必要がある。実際にER-2で観測された巨大NAT粒子の個数密度は10<sup>-4</sup>cm<sup>-3</sup>程度であり(Fahey *et al.*, 2001)、一方成層圏中でのバックグラウンドエアロゾル個数密度は10 cm<sup>-3</sup>程度であることを考えると、巨大NAT粒子の成長が少数の粒子を核にして選択的に起きていることがわかる。ILASデータの解析により、限られた数の粒子が結晶化し巨大NAT粒子として成長するための温度の範囲を決めることができたといえる。しかし、この核形成の物理化学的過程としては幾つかの可能性が考えられ、どの過程が重要なのかは依然として不明である。成層圏での固体粒子の生成条件については実験室でも、不確実な理解しか得られてい

ない。脱室や北極オゾン破壊に重要な役割を果たす固体PSCの生成過程を今後の研究によりさらに進展させる必要がある。

安定な塩素、および臭素化合物は生産の規制により21世紀後半にその濃度が1980年のレベルに回復すると予測されている。しかし一方温室効果気体の増加により成層圏は今後寒冷化していくと考えられる。また成層圏水蒸気の濃度も長期的な増加傾向にある(Oltmans and Hofmann, 1995)。この傾向が続けば、PSCの発生頻度が上がり、脱室も起き易くなる。このことにより、フロン濃度が低下する21世紀中頃になっても、北極の春のオゾンは十分に回復しないという計算結果もある(Shindell *et al.*, 1998)。従って、成層圏オゾンの今後の変動を正確に予測する上で、脱室過程をより良く理解することが重要である。

## 謝辞

以上述べてきた研究は多くの国内及び国外の人々との共同研究により実施されたものである。小池 真(東京大学)、中島英彰、杉田考史(国立環境研究所)、鳥山哲司、金田昌弘(名古屋大学)諸氏とは国外での多くの気球観測を共に実施することができた。高精度のデータの取得にはこれらの方々多くの努力に負うところが非常に大きい。また笹野泰弘氏をリーダーとする国立環境研究所の衛星観測プロジェクト(神沢 博、横田達也、鈴木 睦(現宇宙開発事業団)、中島英彰、杉田考史)の皆様の多大な努力により、高精度のILASのデータが使用可能になった。大学院生の入江仁士君(名古屋大学)とは、ILASデータの解析で議論を重ねてきた。このほか、成層圏科学の多くの研究者の方々から大きな刺激を与えて頂いたことに深く感謝する。また小川利紘先生(東京大学名誉教授、宇宙開発事業団)には長年にわたって研究のご指導を頂いてきており、深く感謝します。

## 参考文献

- Fahey, D. W., R. S. Gao, K. S. Carslaw, J. Kettleborough, P. J. Popp, M. J. McLaughlin, T. L. Thompson, R. H. Winkler, D. G. Baumgardner, B. Gandrud, P. O. Wennberg, S. Dhaniyala, K. McKinney, Th. Peter, R. J. Salawitch, T. P. Bui, J. W. Elkins, C. R. Webster, E. L. Atlas, H. Jost, J. C. Wilson, R. L. Herman, A. Keinöhl and M. von König, 2001: The detection of large HNO<sub>3</sub>-containing particles in the

<sup>12</sup> (硝酸三水合物): 硝酸と水蒸気が低温で同時に凝結して生成するHNO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>Oの組成を持つ固体結晶からなる粒子。

- winter Arctic stratosphere, *Science*, **291**, 1026-1031.
- Irie, H., M. Koike, Y. Kondo, G. E. Bodeker, M. Y. Danilin and Y. Sasano, 2001 : Redistribution of nitric acid in the Arctic lower stratosphere during the winter of 1996-1997, *J. Geophys. Res.*, **106**, 23139-23150.
- Koike, M., Y. Kondo, M. Hayashi, Y. Iwasaka, P. A. Newman, M. Helten and P. Amedieu, 1991 : Depletion of Arctic ozone in the winter 1990, *Geophys. Res. Lett.*, **18**, 791-794.
- Koike, M., Y. Kondo, G. L. Gregory, B. E. Anderson, G. W. Sachse, D. Blake, H. B. Singh, A. Thompson, K. Kita, Y. Zhao, T. Sugita, R. Shetter, H. Ikeda, S. C. Liu, L. Jeagle and N. Toriyama, 2000 : Impact of aircraft emissions on reactive nitrogen over the North Atlantic Flight Corridor region, *J. Geophys. Res.*, **105**, 3665-3677.
- Koike, M., Y. Kondo, H. Irie, F. J. Murcray, J. Williams, P. Fogal, R. Blatherwick, C. Camy-Payret, S. Payan, H. Oelhaf, G. Wetzel, W. Traub, D. Johnson, K. Jucks, G. C. Toon, B. Sen, J.-F. Blavier, H. Schlager, H. Ziereis, N. Toriyama, M. Y. Danilin, J. M. Rodriguez, H. Kanzawa and Y. Sasano, 2000 : A comparison of Arctic HNO<sub>3</sub> profiles measured by ILAS and balloon-borne sensors, *J. Geophys. Res.*, **105**, 6761-6771.
- Kondo, Y., A. Iwata, M. Takagi and W. A. Matthews, 1984, Balloon-borne chemiluminescent sonde for the measurement of tropospheric and stratospheric nitric oxide, *Rev. Sci. Instrum.*, **55**, 1328-1332.
- Kondo, Y., U. Schmidt, T. Sugita, P. Amedieu, M. Koike, H. Ziereis and Y. Iwasaka, 1994 : Total reactive nitrogen, N<sub>2</sub>O, and ozone in the winter Arctic stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, **21**, 1247-1250.
- Kondo, Y., S. R. Kawa, D. Lary, T. Sugita, Ann R. Douglass, E. Lutman, M. Koike and T. Deshler, 1996 : Interpretation of nitric oxide profile observed in January 1992 over Kiruna, *J. Geophys. Res.*, **101**, 12555-12566.
- Kondo, Y., U. Schmidt, T. Sugita, A. Engel, M. Koike, P. Amedieu, M. R. Gunson and J. Rodriguez, 1996 : NO<sub>y</sub> correlation with N<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub> in the mid-latitude stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, **23**, 2369-2372.
- Kondo, Y., T. Sugita, R. J. Salawitch, M. Koike and T. Deshler, 1997a : Effect of Pinatubo aerosols on stratospheric NO, *J. Geophys. Res.*, **102**, 1205-1213.
- Kondo, Y., S. Kawakami, M. Koike, D. W. Fahey, H. Nakajima, Y. Zhao, N. Toriyama, M. Kanada, G. W. Sachse and G. L. Gregory, 1997b : The performance of an aircraft instrument for the measurement of NO<sub>y</sub>, *J. Geophys. Res.*, **102**, 28663-28671.
- Kondo, Y., M. Koike, A. Engel, U. Schmidt, M. Mueller, T. Sugita, H. Kanzawa, T. Nakazawa, S. Aoki, H. Irie, N. Toriyama, T. Suzuki and Y. Sasano, 1999 : NO<sub>y</sub>-N<sub>2</sub>O correlation observed inside the Arctic vortex in February 1997 : Dynamical and chemical effects, *J. Geophys. Res.*, **104**, 8215-8224.
- Kondo, Y., T. Sugita, M. Koike, S. R. Kawa, M. Y. Danilin, J. M. Rodriguez, S. Spreng, K. Gollinger and F. Arnold, 2000 : Partitioning of reactive nitrogen in the midlatitude lower stratosphere, *J. Geophys. Res.*, **105**, 1417-1424.
- Kondo, Y., H. Irie, M. Koike and G. E. Bodeker, 2000 : Denitrification and nitrification in the Arctic stratosphere during the winter of 1996-1997, *Geophys. Res. Lett.*, **27**, 337-340.
- Michelsen, H. A., G. L. Manney, M. R. Gunson, C. P. Rinsland and R. Zander, 1998 : Correlations of stratospheric abundances of CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O derived from ATMOS measurements, *Geophys. Res. Lett.*, **25**, 2777-2780.
- Oltmans, S. J. and D. J. Hofmann, 1995 : Increase in lower-stratospheric water vapor at a mid-latitude Northern Hemisphere site from 1981 to 1994, *Nature*, **374**, 146-149.
- Plumb, R. A. and M. W. K. Ko, 1992 : Interrelationship between mixing ratios of long-lived stratospheric constituents, *J. Geophys. Res.*, **97**, 10145-10156.
- Plumb, R. A., D. W. Waugh and M. P. Chipperfield, 2000 : The effects of mixing on tracer relationships in the polar vortices, *J. Geophys. Res.*, **105**, 10047-10062.
- 笹野泰弘, 2001 : ILAS による極域成層圏衛星観測プロジェクトの10年, *天気*, **48**, 452-460.
- Shindell, D. T., D. Rind and P. Lonergan, 1998 : Increased polar stratospheric ozone losses and delayed eventual recovery owing to increasing greenhouse-gas concentrations, *Nature*, **392**, 589-592.
- Solomon, S., R. W. Portmann, R. R. Garcia, W. Randel, F. Wu, R. Nagatani, J. Gleason, L. Thomason, L. R. Poole and M. P. McCormick, 1998 : Ozone depletion at mid-latitudes : Coupling of volcanic aerosols and temperature variability to anth-

- ropogenic chlorine, *Geophys. Res. Lett.*, **25**, 1871-1874.
- Sugita, T., Y. Kondo, H. Nakajima, U. Schmidt, A. Engel, H. Oelhaf, G. Wetzel, M. Koike and P. A. Newman, 1998 : Denitrification observed inside the Arctic vortex in February 1995, *J. Geophys. Res.*, **103**, 16221-16233.
- Tabazadeh, A., E. J. Jensen, O. B. Toon, K. Drdla and M. R. Schoeberl, 2001 : Role of the stratospheric polar freezing belt in denitrification, *Science*, **291**, 2591-2594.
- Wennberg, P. O., R. C. Cohen, R. M. Stimpfle, J. P. Koplów, J. G. Anderson, R. J. Salawitch, D. W. Fahey, E. L. Woodbridge, E. R. Keim, R. S. Gao, C. R. Webster, R. D. May, D. W. Toohey, L. M. Avalone, M. H. Proffitt, M. Loewenstein, J. R. Podolske, K. R. Chan, S. C. Wofsy, 1994 : Removal of stratospheric O<sub>3</sub> by radicals : In situ measurements of OH, HO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, ClO and BrO, *Science*, **266**, 398-404.
- World Meteorological Organization (WMO), Scientific Assessment of Ozone Depletion : 1994, 1995 : World Meteorological Organization Global Ozone Research and Monitoring Project, Geneva, Rep. 37.
- World Meteorological Organization (WMO), Scientific Assessment of Ozone Depletion : 1998, 1999 : World Meteorological Organization Global Ozone Research and Monitoring Project, Geneva, Rep. 44.

---

## Behaviors of Reactive Nitrogen Controlling the Budget of Atmospheric Ozone

Yutaka KONDO

*Research Center for Advanced Science and Technology, University of Tokyo  
4-6-1 Komaba, Meguro-ku, Tokyo 153-8904, Japan*

(Received 30 July 2001 ; Accepted 12 January 2002)

---