

海洋性大気中でのオゾン光化学消滅

豊田賢二郎

PHOTOCHEMICAL OZONE LOSS IN MARINE AIR

By Kenjiro TOYOTA

Synopsis

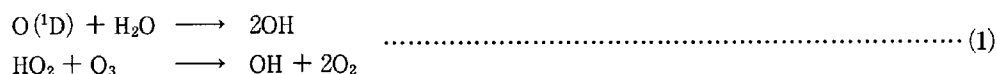
Photochemical aspects of low ozone levels observed in the marine atmospheric boundary layers are discussed. It is suggested by using photochemical box model that catalytic loss of ozone involving iodine radical of biogenic origin is one of the primary causes of observed levels of ozone. Estimated iodine cycle is so effective that the seasonal variations in ozone in the lower troposphere over the ocean might be quite largely affected by the local sources of organic iodine compounds.

To test the above hypotheses, observational evidences of anti-correlation relationships in the concentrations between ozone and iodine compounds would be required. It is also important to more investigate organic iodine burden in the natural atmospheres and oceans.

1. はじめに

対流圏オゾンの存在意義は単にオゾン自体の温室効果に留まらず、オゾンの光解離の結果生じるOHラジカルが種々の微量気体(CH₄, SO₂ etc.)を酸化することで間接的に大気放射収支に影響する点にまで及ぶ。

グローバルな意味での対流圏オゾン収支は、成層圏でO₂の光解離により生成したオゾンの輸送と地表面(特に陸面)での乾性沈着以外に光化学生成と消滅が重要な要素であると評価されている¹⁾²⁾³⁾。ここでの光化学生成と消滅はNO_x-HO_x-CO/炭化水素の連鎖反応により説明される場合が多く、その場合、NO_x混合比の高い北半球中緯度などではオゾン光化学生成が優勢となり、NO_x混合比が低い上に水蒸気混合比が高く紫外線量の豊富な低緯度域などではオゾン光化学消滅が活発となる。ここで言うオゾン光化学消滅反応のうち支配的なものは



であるが、両者の反応によって定義されるオゾンの光化学的寿命はもっとも短い低緯度域対流圏下層で5日程度のオーダーで、中・高緯度では10～20日以上である。

一方ハロゲンラジカルによる対流圏でのオゾン破壊の可能性も指摘されている。北極域では早春季に大気境界層内での急激なオゾン減少が観測されており、その要因として海藻から発生するCHBr₃の光解離で生成する臭素(Br)ラジカルのオゾン破壊サイクルなどが示唆されている⁴⁾。南極域でも程度的には北極域に及ばないものの大気境界層内での同様なオゾン減少傾向とCHBr₃の発生源の存在が報告されている⁵⁾。また海洋生物(植物プランクトン・海藻)に大部分の起源を有すると言われていた⁶⁾⁷⁾⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾ヨウ素(I)ラジ

カルのオゾン破壊サイクルが、海洋上の対流圏で観測される低濃度オゾンの要因となっている可能性も指摘されているが⁸⁾¹¹⁾、観測的な裏付けは殆んどない。

本報告では、太平洋・インド洋の広域にわたって大気境界層内で比較的程度の強いオゾン消滅過程が生じている観測事例を指摘し、その要因の有力候補と推察されるヨウ素ラジカルについてオゾン破壊サイクルを光化学ボックスモデルを用いて定量的な評価を行う。

2. 海上でのオゾン消滅

2.1 観測例 (JMA, 1988-1991)

海上での対流圏オゾン観測は航空機での直接サンプリング測定とライダー観測や船舶でのオゾンゾンデ観測以外に有効な手法が殆んど存在しないこともあって、特に外海での対流圏オゾン分布については過去の観測データが未だに乏しい状況と言えるが、1987～1991年に南極観測船「しらせ」が日本を出航して昭和基地に向かう途中に得られたオゾンゾンデ観測（気象庁と国立極地研究所の共同観測プロジェクトによる¹²⁾¹³⁾¹⁴⁾¹⁵⁾）では対流圏とくに大気境界層内のオゾン分布について非常に興味深い結果が得られているのでここで紹介する。

Fig. 1 に 1989 年 11～12 月の対流圏オゾン鉛直分布を示す。観測地点および観測日を Fig. 2 に示すが、「しらせ」は約 1 ヶ月の期間を要して西太平洋と東インド洋を縦断してオゾン分布の緯度-高度 2 次元断面を得る恰好になっている。南半球の夏季ではあるが、西太平洋の ITCZ の軸がやや北半球に寄っていることもあって対流圏オゾンのカラム全量の最小値は 11 月 20 日の北緯 5 度 6 分で見られる。11 月 25 日から 26 日には中・上部対流圏でオゾン混合比の増加傾向がみられるが、これは擾乱に伴って圏界面付近の気塊が輸送されてきたものと推察される。ECMWF 客観解析データから計算された渦位分布もこの見解を指示する結果となっている（図は示さない）。11 月 22 日から 24 日にかけても対流圏オゾンの増加傾向がみられるが、ECMWF データの渦位分布との明確な関連性が得られないこともあって原因はよく分からない。インドネシアやオーストラリアでのバイオマス燃焼の影響も考えられるが、今のところ明確な結論は出ていない。

また、Fig. 1 では緯度を問わず多くのオゾン鉛直分布において、明確な surface sink が同定できる。海面付近で 0 ppbv を示しているデータもしばしば見受けられ、かなり強い sink であると想像される。このようなオゾンの surface sink は 1987・88 年および 1990 年の「しらせ」観測データにも見られ、この観測領域ではかなり普遍的な現象と言える。

過去の文献によれば、大気境界層では早春季の極域でみられるオゾン減少⁴⁾以外に、中央太平洋の低緯度域でも広域にわたるオゾン低濃度状態 (< 5 ppbv) がしばしば観測されており¹⁶⁾¹⁷⁾¹⁸⁾、場合によっては Fig. 1 と同様に測定限界値の 1～2 ppbv を下回る。このような状況を作り出すには、(A) 相当強いオゾン消滅過程が働くか、(B) 自由対流圏からのオゾン供給が極端に少ない（逆転層の存在）か、あるいはその両者が条件である。

まず条件 (B) については、オゾンゾンデ観測で同時に得られた気温の鉛直プロファイルから 11 月 19・24・25・26 日および 12 月 4・6 日に inversion cap の存在が確認できる (Fig. 1 参照) が、これらは必ずしも大きなオゾン鉛直勾配の出現とは一致していないようである。そこで次節ではオゾン消滅過程について定量的な議論を試みる。

2.2 オゾン消滅機構についての考察

Ayers et al. (1992)¹⁹⁾ は Tasmania の海岸でオゾンおよびペルオキシドの日変化および季節変化を観測し、清浄な海洋性大気境界層のオゾン収支は消滅反応 (1) と自由対流圏からのオゾン供給では説明できるとした。HOx による消滅過程でオゾンは日中減少し、夜間には自由対流圏からのオゾン供給で濃度を回復する。観測されるオゾン濃度の日格差をオゾン濃度で規格化すると 10 % 程度となり、多くの光化学モデ

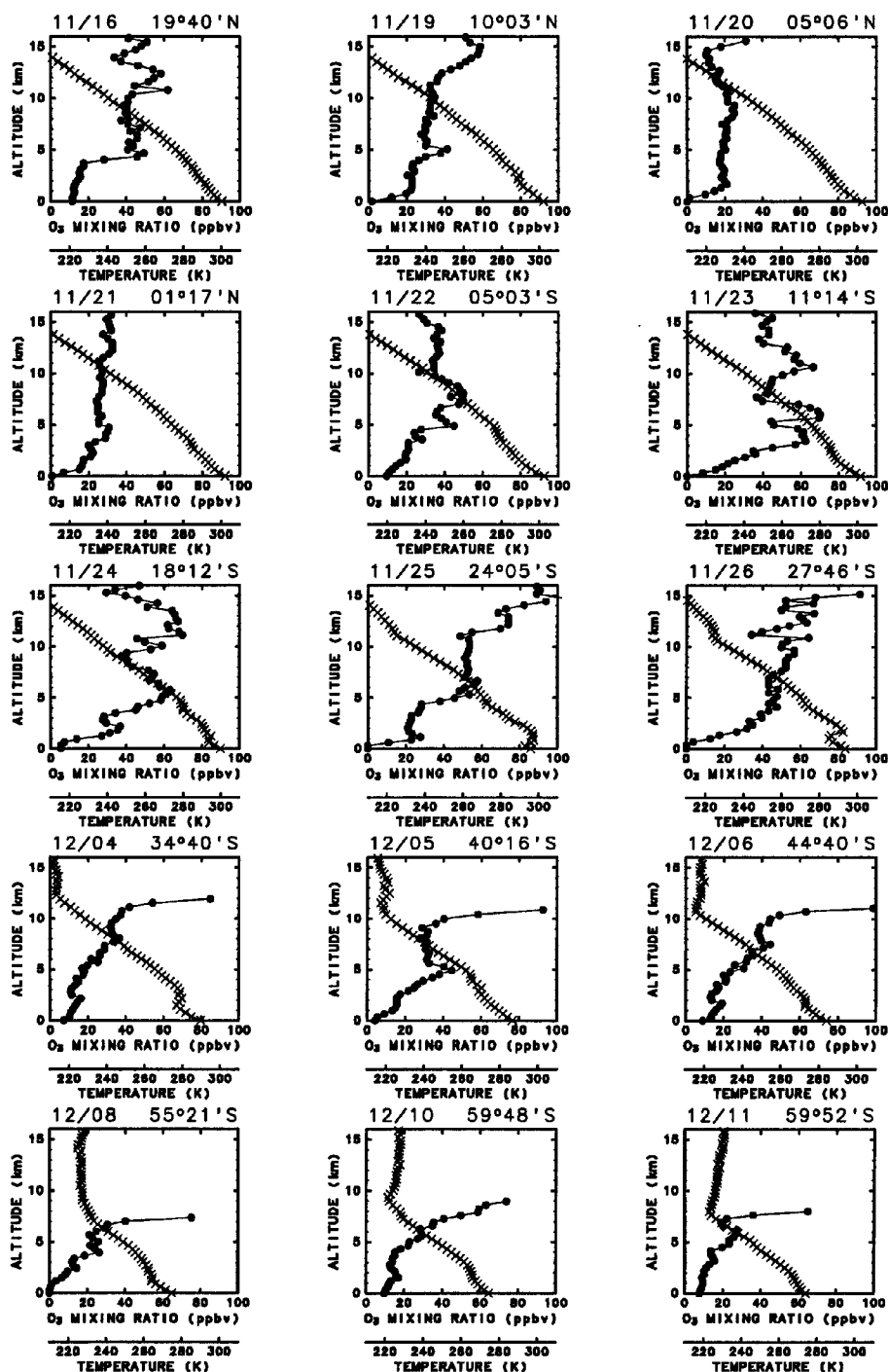


Fig. 1 Vertical profiles of ozone mixing ratios and temperatures in the troposphere obtained from ozonesonde soundings over the Pacific Ocean and the Indian Ocean during 1989 Nov-Dec¹⁴⁾ (see Fig. 2).

ルで計算される対流圏下層でのオゾンの光化学的寿命 (5 ~ 20 日) と矛盾のない結果を得るという。このように日中減少して夜間回復するというオゾン日変化パターンは、大西洋・アフリカ沿岸²⁰⁾、太平洋広域・インド洋広域¹⁷⁾でも多くの観測例があり、海上の大気境界層ではかなり普遍的なパターンであると思

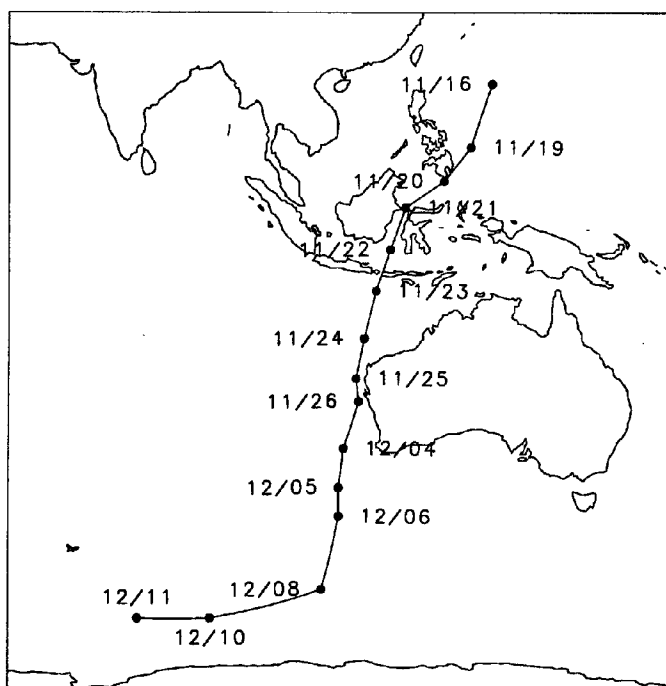


Fig. 2 The map showing ozonesonde sounding sites during the cruise of R/V Shirase in 1989¹⁴⁾

われる（中央太平洋で明確なオゾン日変化パターンがみられなかった Liu et al. (1983)²¹⁾の観測例もある）。しかし、海上の大気境界層内部での水蒸気混合比は高度方向に比較的一様な場合が多いので、HOx 消滅過程により **Fig. 1** のような強いオゾン鉛直勾配は実現しないものと思われる。5～20 日というオゾン破壊時定数も観測されたオゾン鉛直勾配を説明するにはやや長すぎる。

また、海面へのオゾンの乾性沈着速度は $0.05 \sim 0.1 \text{ cm s}^{-1}$ ²²⁾²³⁾とされるが、大気境界層の深さが 1～2 km であると仮定すれば境界層内のオゾンの寿命は約 10～40 日ということになる。大気の鉛直拡散係数 $K_z = 10 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ と境界層の深さ 1 km を仮定して自由対流圏から海面への定常状態フラックス $K_z / \Delta z \times ([O_3]_{1 \text{ km}} - [O_3]_{\text{surface}}) = V_d [O_3]_{\text{surface}}$ を計算すると、海面でのオゾン混合比は自由対流圏に比べて 1 割程度低くなるに過ぎない。したがって乾性沈着メカニズムも **Fig. 1** オゾン鉛直勾配を十分には説明することができない。

アルケンには海に大きな起源を有することが予想されており、しかもオゾンと反応することで自身が酸化されてオゾンを消滅させる性質を持つ。しかし過去の文献にみられる海洋上での観測値のレベルから推算するとオゾンの化学的寿命は最短でも 70 日程度となり (**Table 1** 参照)、オゾン破壊への寄与は乾性沈着以下と考えられる。

以上のように、乾性沈着・HOx サイクル・アルケンによるオゾン消滅過程では、**Fig. 1** にみられる大気境界層のオゾン鉛直勾配は説明不可能な場合が多いものと思われる。

一方、海上の大気境界層中に 1～10 pptv 程度のオーダーで広範に分布している CH_3I は可視光でも光解離してヨウ素ラジカルを放出する。このヨウ素ラジカルによる触媒反応が、海洋性大気中とくに大気境界層内のオゾン破壊などを引き起こす可能性が議論されている⁸⁾。

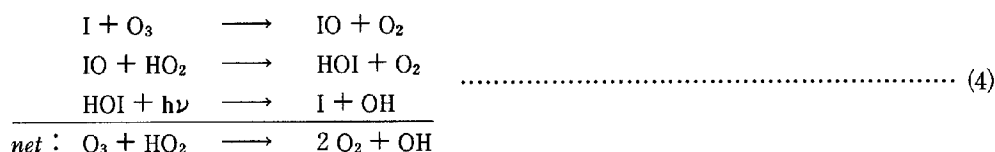
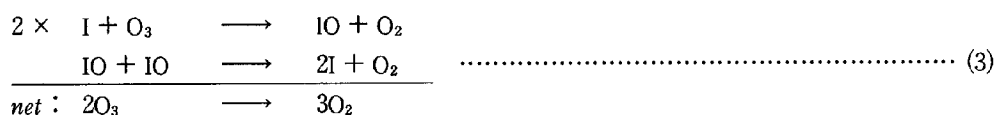


Table 1 Estimated atmospheric lifetime ($\tau_{\text{ozone}} = 1/k_1 \cdot [\text{Alkene}]$) of ozone for reactions with alkenes ($\text{O}_3 + \text{Alkene} \xrightarrow{k_1} \text{Products}$) over the oceans possibly of marine biogenic origin. Contributions to ozone loss in marine boundary layer seem to be much smaller than that of dry deposition to sea surface.

	$10^{18} \times k_1 (298)^\dagger$ $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ sec}^{-1}$	Abundances [‡] <i>pptv</i>	τ_{ozone} <i>day</i>
Ethene, C_2H_4	1.7	440-600	400-
Propene, C_3H_6	11.3	25-400	100-
1-Butene	11.0	2-8	5000-
1-Pentene	10.7	0.5-4	10000-
cis-2-Butene	130	0.5-2	1700-
trans-2-Butene	200	2-5	450-
2-Methyl-2-Butene	423	6-15	70-

[†]Gas phase reaction rate constants from Atkinson (1990)²⁵⁾.

[‡]Free tropospheric and atmospheric boundary layer air levels from measurements over North Atlantic Ocean²⁶⁾ and Equatorial Pacific²⁷⁾.



CH_3I は Lovelock et al. (1973)⁶⁾ によって初めて自然大気中での存在が確認された。発生源としては、海藻⁶⁾⁷⁾²⁸⁾²⁹⁾³⁰⁾ や植物プランクトン⁸⁾ が代表的なものとみられるが、その他に海水中に溶存する有機物質とヨウ素の光化学過程による無生物的な生成³¹⁾ も大きな発生源となり得ることが指摘されている。海洋生物活動が盛んな海域の大気中では CH_3I 混合比は 5 ~ 10 pptv かそれ以上の値⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾³²⁾ をとり、結果的に大気光化学サイクルに重大な影響を及ぼすことになる。

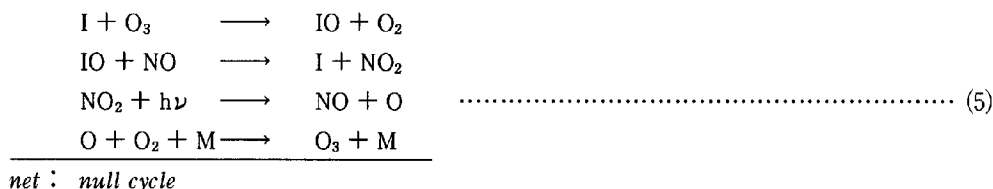
CH_3I 以外の有機ヨウ素化合物の存在も報告されている。 CH_2I_2 , CH_2ClI は自然大気中および海水中における存在と²⁸⁾³³⁾³⁴⁾³⁵⁾³²⁾, 海藻²⁸⁾³³⁾ や植物プランクトン³⁶⁾ からの発生が確認されている。また Klick and Abrahamsson (1992)³⁵⁾ によって CH_3I よりも分子量 (炭素数) の大きい有機ヨウ素化合物の存在が遠洋海水中で確認され、それらの大気中への放出量が CH_3I に匹敵しうることが指摘されている。これらの有機ヨウ素化合物は CH_3I よりも短い時定数で光分解や OH による分解を受けることが予想されることから、大気境界層のより低高度において IOx サイクルを活性化することも十分にありうるので、Fig. 1 にみられるような海上のオゾン混合比の鉛直勾配を説明する鍵となるかも知れない。

Chameides and Davis (1980)⁸⁾ は、オゾン破壊サイクルとしてはサイクル (3) と (4) が重要であると述べている。しかし実際には反応サイクル (3) で IO での self-reaction のうち I 生成チャンネルは全体の 20 % 以下で、残りは I_2O_2 生成チャンネル ($\text{IO} + \text{IO} + \text{M} \longrightarrow \text{I}_2\text{O}_2 + \text{M}$) とみられている。 I_2O_2 の光解離 ($\text{I}_2\text{O}_2 + h\nu \longrightarrow \text{O}_2 + 2\text{I}$) の時定数は湿性沈着の時定数と同程度と推察されるので結果的に反応サイクル (3) のオゾン破壊に対する重要性は低くなる¹¹⁾。したがってオゾン破壊サイクルとしては反応サイクル (4) が重要ということになるが、これは Br 生成チャンネルが支配的なために早春北極域での重要なオゾ

ン破壊サイクル因子となりうる BrO の self-reaction⁴⁾とは対照的である。

反応サイクル (4) では IO + HO₂ が律速反応となるので、この反応での IO 消滅率が実質的なオゾン消滅率とみなせる。IO + HO₂ の反応速度 ($k_{298} = 8.4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ sec}^{-1}$)³⁷⁾、海面高度での大気数密度 ($n = 2.5 \times 10^{19} \text{ molecule cm}^{-3}$) および日中における典型的な HO₂ 混合比 (10 pptv) から算定される IO の寿命は約 50 秒なので、IO が 1 pptv 存在する場合にはオゾン 1 ppbv を破壊するのに要する時間は約 13 時間と見積もられる。ここで重要な点は、IOx オゾン破壊サイクルでは反応 (1) と異なりオゾン消滅率がオゾン混合比に比例していないことである。特に 1~2 ppbv 以下のオゾン低混合比状態を形成するのに非常に有効な動因となりうるわけである。

また、NO_x (= NO + NO₂) はそれ自身がオゾン光化学生成を引き起こす (NO + HO₂ → NO₂ + OH) 性質以外に、上記のオゾン破壊サイクルの妨害する性質を持つ。



IO + NO の反応速度は IO + HO₂ の約 1/4 程度なので³⁷⁾、対流圏の HO₂ 混合比が 10 pptv 程度であることを考慮に入れば、NO_x (= NO + NO₂) 混合比が 100 pptv を超えるような上部対流圏や汚染大気中では IOx によるオゾン破壊サイクルが有効に機能しなくなることが予想される。しかし遠洋域などの清浄な大気境界層中の NO_x 混合比レベル (~ 10 pptv) では、サイクル (5) はさほど支配的でないものと思われる。

上述したように海面から発生する有機ヨウ素化合物が比較的短時間で光解離して生成する IOx (= I + IO) ラジカルのオゾン消滅サイクルというシナリオは、Fig. 1 に見られる強いオゾン鉛直勾配を説明する可能性を有する。

そこで IOx によるオゾン破壊過程の有効性について、次章では光化学ボックスモデルを用いて定量的に評価する。

3. 光化学ボックスモデルによる試算

この章では IOx のオゾン破壊サイクルについて光化学モデルを用いて定量的評価を行う。ただしヨウ素の起源として CH₃I のみを考慮する。

3.1 モデルの構成

使用する光化学モデルは空間 0 次元のボックスモデルで、光化学生成・消滅項、乾性・湿性沈着項、自由対流圏からの輸送項を含む連続式の時間発展を計算する。大気数密度と気温および化学種の体積混合比が深さ 1 km の大気境界層内でそれぞれ一様であると仮定した。

$$\frac{dc_i}{dt} = P_i - L_{ic_i} - F_d - \frac{c_i}{\tau_{wet}} + F_{trop} \quad \dots\dots\dots (6)$$

ただし、

c_i : 化学種 i の数密度, P_i : 光化学生成項, L_{ic_i} : 光化学消滅項,
 F_d : 乾性沈着項, τ_{wet} : 可溶性化学種の washout lifetime (10日)
 F_{trop} : 自由対流圏からの流入フラックス項
 である。

35 種類の化学種 (O_x , HO_x , NO_y , CH_xO_y , IO_x) の 82 気相反応および 17 光解離を考慮に入れているが、そのうち IO_x の光化学過程について **Table 2** に示す。 IO_x 以外の光化学過程はほぼ Thompson et al.

Table 2 Iodine chemistry in the 0-D photochemical box model.

reactions		references
$CH_3I + h\nu$	$\longrightarrow$	$CH_3 + I$ Porret et al. (1938)
$I + O_3$	$\longrightarrow$	$IO + O_2$ DeMore et al. (1994)
$I + HO_2$	$\longrightarrow$	$HI + O_2$ DeMore et al. (1994)
$OH + HI$	$\longrightarrow$	$H_2O + I$ DeMore et al. (1994)
$IO + HO_2$	$\longrightarrow$	$HOI + O_2$ DeMore et al. (1994)
$HOI + h\nu$	$\longrightarrow$	$I + OH$ Atkinson et al. (1992)
$IO + IO$	$\longrightarrow$	$I + I + O_2$ see note a
$IO + IO$	$\longrightarrow$	I_2O_2 see note a
$I_2O_2 + h\nu$	$\longrightarrow$	$O_2 + 2I$ $0.1 \times J(IO)$, assumed
$IO + NO$	$\longrightarrow$	$I + NO_2$ DeMore et al. (1994)
$IO + NO_2 + M$	$\longrightarrow$	$IONO_2 + M$ DeMore et al. (1994)
$IONO_2 + h\nu$	$\longrightarrow$	$0.5 \times (I + IO + NO_2 + NO_3)$ Atkinson et al. (1992)
		see note b
$O(^3P) + IO$	$\longrightarrow$	$O_2 + I$ Atkinson et al. (1992)
$IO + h\nu$	$\longrightarrow$	$I + O(^3P)$ Atkinson et al. (1992)
HI	$\longrightarrow$	deposition $\tau = 5$ day, assumed
HOI	$\longrightarrow$	deposition $\tau = 5$ day, assumed
I_2O_2	$\longrightarrow$	deposition $\tau = 5$ day, assumed
$IONO_2$	$\longrightarrow$	deposition $\tau = 10$ day, assumed

Quantum yields for photodissociations listed are assumed to be unity.

- I_2O_2 forming channel dominates by a factor of 4 over direct I forming channel¹¹⁾. Rate constant for reaction $IO + IO$ is taken from DeMore et al. (1994).
- Red shifted by 50 nm with absorption cross sections of $BrONO_2$ from DeMore et al. (1994).

(1983)³⁸⁾に準じている。NMHCについては考慮されない。 N_2 (0.7808), O_2 (0.2095), H_2O (0.018), H_2 (550 pptv), CH_4 (1.6 ppmv), CO (100 ppbv) については混合比を固定した。乾性沈着のパラメタリゼーションは Isaksen et al. (1985)²⁴⁾の表現を用いた。actinic flux の計算は 1 時間毎に波長域 290 ~ 850 nm について行ったが、波長解像度は近紫外域では約 1 nm, 可視域では 5 nm である。オゾンによる吸収と空気分子による Rayleigh 散乱を考慮した two-stream 近似³⁹⁾によるフラックス計算を行った。雲とエアロゾルの影響は考慮されていない。ここで、気温・大気数密度・オゾン混合比の鉛直プロファイルは AFGL 中緯度夏季大気プロファイル⁴⁰⁾, 太陽放射フラックスは WMO (1986)⁴¹⁾, オゾン吸収断面積は DeMore et al. (1994)³⁷⁾の値を参照し, Rayleigh 散乱断面積の値は Nicolet (1984)⁴²⁾の実験式を採用した。太陽天頂角は夏至の緯度 45 度での日変化を仮定した。海面のアルベドは 0.05, ボックスの気温は 298 K とした。気相反応に関わるの反応定数および吸収断面積・量子収率のデータベースとして Atkinson et al. (1992)⁴³⁾および DeMore et al. (1994)³⁷⁾の値を参照した。 CH_3I の光解離の吸収断面積については Porret et al. (1938)⁴⁴⁾の値を用いた。自由対流圏からの流入フラックスは $O_x (=O(^3P) + O(^1D) + O_3)$ については $5.0 \times 10^{10} \text{ molecules cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$, $NO_y (=NO + NO_2 + NO_3 + 2N_2O_5 + HNO_2 + HNO_3 + HNO_4)$ については $5.0 \times 10^8 \text{ molecules cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ に設定した。因みにこの設定値による IO_x の光化学過程を含まないモデル計算では、日平均値として $O_3 \sim 12.8$ ppbv, $HNO_3 \sim 28.5$ pptv, $NO_x \sim 6$ pptv を得た。連続式 (6) の時間積分は QSSA スキーム⁴⁵⁾により行い、タイムステップを 30 秒に設定した。適当な初期値を与えるとモデルは通常 5 ~ 20 日程度で準周期的な日変化サイクルを繰り返すようになるが、前日の日変化サイクル

からの摂動が1%以下になった日をもって計算を打ち切り、最終日の日変化サイクルについてのみの解析を行った。

3.2 モデル計算結果

CH₃I の混合比を (A) 0 pptv, (B) 2 pptv, (C) 5 pptv, (D) 10 pptv に固定した4通りのモデルランを行った。これらの値は海上の大気境界層内でとりうる観測値を想定したものである。CH₃I 混合比以外の初期値はすべて同じ値に設定したが、いずれのモデルランも15~25日程度で準周期的な状態に突入した。

オゾン混合比の日変化の比較を Fig. 3 に示す。ケース (B) は CH₃I がバックグランド値をとった場合で

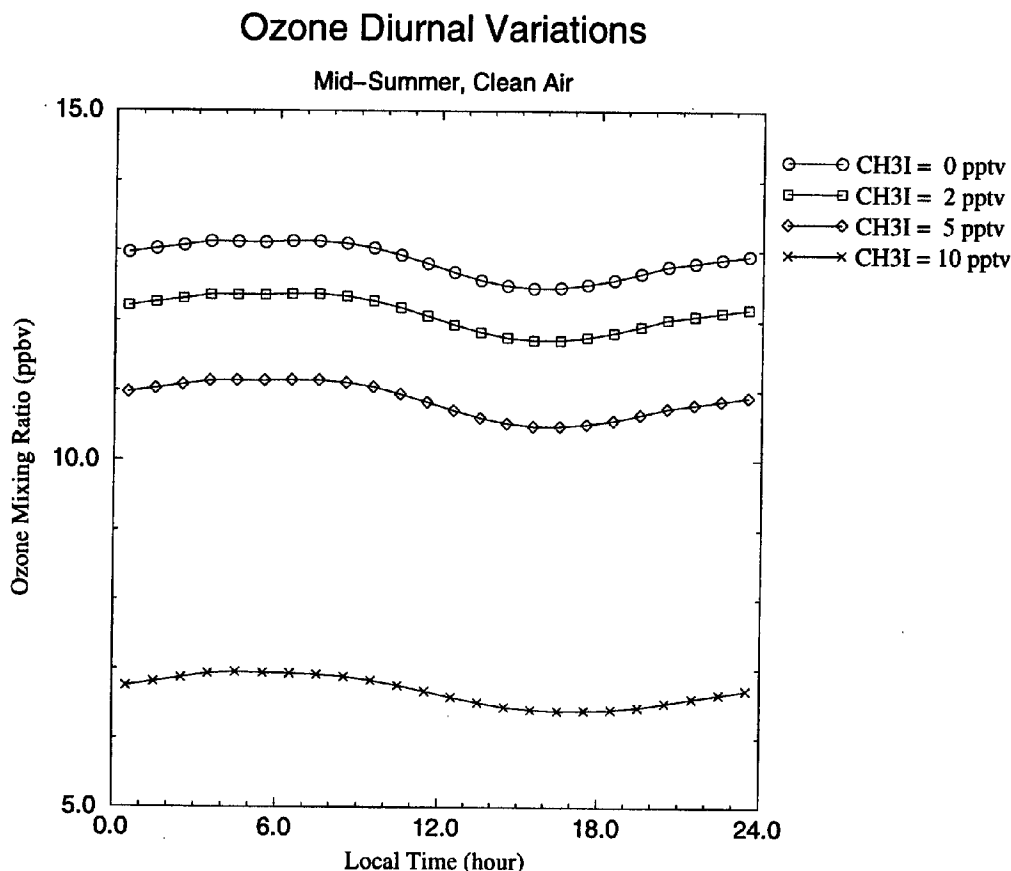


Fig. 3 Diurnal variations in ozone for various rm CH₃I levels (A = 0pptv, B = 2pptv, C = 5pptv, D = 10pptv). Initial values used in Case B ($\square$), C ($\diamond$), and D ($\times$) are identical except for CH₃I mixing ratios. In case A ($\circ$), mixing ratios of all iodine compounds are set to be zero. All model runs achieved their quasi-periodic states around 10 or 20 model days.

あるが、ケース (A) の IO_x サイクルを考慮しない場合に比べてオゾン混合比が約10%低い。モデルが1ヵ月以内に準定常状態に入っていたことから、IO_x サイクルの導入によって大気境界層内のオゾン収支が10%程度は修正されることを示唆している。CH₃I 混合比を高くすると IO_x サイクルによるオゾン破壊が加速する結果、ケース (D) の CH₃I 混合比が10 pptv の場合にはオゾン混合比の日平均値が約7 ppbvで、ケース (A) の約半分の値にまで落ち込む。ケース (D) における主要なオゾン光化学破壊経路を Fig. 4 に示すが、IO_x によるオゾン破壊サイクル (3) (4) が HO_x によるオゾン破壊サイクル (1) を凌いでいることが分かる。つまり海洋生物活動の盛んな海上の大気では IO_x サイクルによるオゾン破壊が極めて重要な動因であることが示唆されるが、それでもなお、Fig. 1 に見られるオゾン鉛直勾配を説明するには広域に

Photochemical Ozone Loss Rate

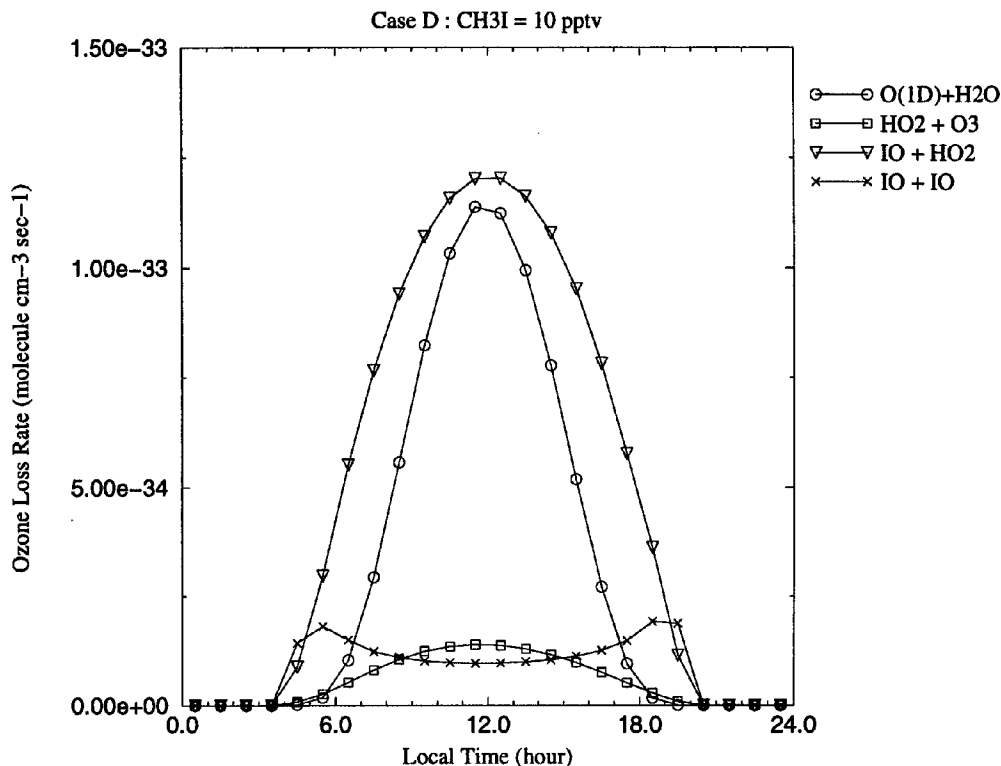


Fig. 4 Diurnal variations in ozone loss rates due to HOx and IOx pathways in Case D (CH₃I = 10 pptv). Ozone loss via IO + HO₂ (▽) dominates over that via O(1D) + H₂O (○).

わたる CH₃I の高濃度（極めて活発な海洋生物活動）を仮定せねばならないのが弱点となる。その一方でこのモデル計算結果は、海上の下層大気のオゾン混合比季節変化がローカルな規模での CH₃I 発生にも大きく依存する可能性を示唆している。

最後にケース（D）における IOx partitioning の日変化を Fig. 5 に示すが、HOI と HI は 1 日を通して濃度が高く、IONO₂ および I₂O₂ は夜間に濃度が急上昇する。I と IO は日中のみに 1 pptv のオーダーで現れる。

さて、この仮説的な IOx オゾン消滅過程の有効性の検証にはオゾンとヨウ素化合物の混合比の間に逆相関の関係が見られるかどうかを観測によって裏付けられる必要がある。その場合、I または IO ラジカルの濃度測定が直接的な証拠を提供すると思われるが、HI, HOI, IONO₂ などの reservoir の濃度測定も間接的ながら有力な証拠となりうる。

また IOx の chemical kinetics には室内実験データの欠如による不確実性が大きい³⁷⁾⁴³⁾ので、今後のこの方面のデータ充実を期待したい。

4. 結語

海洋上の大気境界層内にはいわゆる HOx サイクル以外に重要なオゾン消滅過程が存在する可能性が高い。IOx のオゾン破壊過程は海洋大気境界層内の CH₃I バックグランド値 (2 pptv) でも 10 % 程度のオゾン破壊促進をもたらすほどの影響力がある。CH₃I が 10 pptv 存在する場合には HOx サイクル以上のオゾン破壊が

Diurnal Variations in IOx

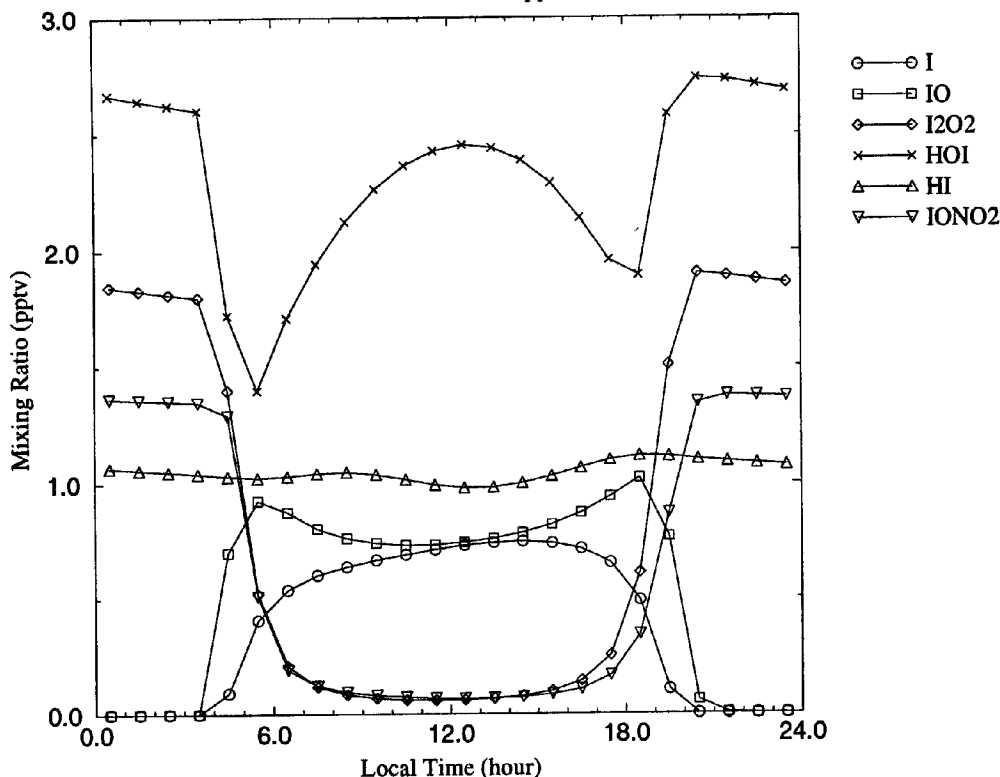
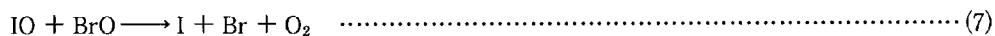
Case D : CH₃I = 10 pptv

Fig. 5 Diurnal variations in IOx species. HOI (×) is the most predominant, while the concentration of HI (△) is also large. At night, IONO₂ (▽) and I₂O₂ (◇) abundances are greatly enhanced. Spikes of IO (□) concentration at sunrise and sunset are seen.

IO_x により生じていると推定される。ただし「しらせ」の太平洋およびインド洋でのオゾンゾンデ観測で得られた大気境界層オゾン鉛直プロファイル IO_x サイクルによって説明する場合、CH₃I の光解離以外のヨウ素発生源を考える必要がある。しかしながら、植物プランクトン活動の盛んな早春・夏季の沿岸域や湧昇領域では大気中のヨウ素化合物濃度が高いことが予想され、IO_x によるオゾン破壊過程が重要な役割を演じているものと思われる。したがって海域の対流圏下層のオゾン混合比の季節変化は比較的ローカルな CH₃I 発生にも依存している可能性が高い。

本報告で述べた IO_x のオゾン破壊サイクルの有効性を実証するには I や IO を大気中で直接測定するか、reservoir である HOI, HI, IONO₂ などの大気中での濃度測定を行い、オゾン変動との間に逆相関的な関係を引き出すことが必要である。それに加えて、CH₃I およびそれ以外の有機ヨウ素化合物の自然大気中での分布について、全球的な観測をさらに推進することが望まれる。

また, inter-halogen reaction



は実験室での反応速度の測定値がこれまで存在しないが、BrO + ClO と同程度の反応速度を有することが推定されており、極めて有効なオゾン破壊サイクルを提供する可能性が指摘されている⁴⁶⁾。CHBr₃ や海塩粒子起源の BrO_x と IO_x との相互作用は今回の見積もりを超えるオゾン破壊をもたらすこともあり得るので、重要な考察対象である。

今後、力学的な効果（自由対流圏との物質交換・大気境界層内での輸送効率）なども視野にいれながら、海上の大気境界層でのオゾン消滅過程についてさらに考察を加えていく予定である。

謝 辞

京都大学防災研究所の村松久史教授には多くの議論と指導を賜ったことを深く感謝いたします。また京都大学防災研究所災害気候部門の皆様にも有意義な議論をして頂いたことを感謝いたします。本研究で使用した南極観測船「しらせ」で得られたオゾンゾンデデータは、気象庁と国立極地研究所の共同研究観測プロジェクトによって得られたものである。気象庁南極観測事務室より、フロッピーディスク上に編集収録されたデータの提供を受けた。データはJapan Meteorological Agency, Antarctic Meteorological Data Vols. 29-32に既に印刷済みである。しらせオゾンゾンデデータの入手に際しては北海道大学大学院理学研究科の塩谷雅人助教授に便宜をはかっていただいた。また同氏の有意義な助言と議論に感謝いたします。本研究で用いた光化学モデルはCentre for Atmospheric Science, Cambridge Universityで開発されたASADパッケージのサブルーチンを一部使用している。

参 考 文 献

- 1) Fishman, J., and P.J. Crutzen : The origin of ozone in the troposphere, *Nature*, Vol. 274, 1978, pp. 855-858.
- 2) Fishman, J., S. Solomon, and P.J. Crutzen : Observational and theoretical evidence in support of a significant in-situ photochemical source of tropospheric ozone, *Tellus*, Vol. 31, 1979, pp.432-446.
- 3) Liu, S. C., D. Kley, M. McFarland, J.D. Mahlman, and H. Levy II : On the origin of tropospheric ozone, *J. Geophys. Res.*, Vol.85C, 1980, pp.7546-7552.
- 4) Barrie, L.A., J.W.Bottenheim, R.C.Schnell, P.J.Crutzen and R.A.Rasmussen : Ozone destruction and photochemical reactions at polar sunrise in the lower Arctic atmosphere, *Nature*, Vol.334, 1988, pp.138-141.
- 5) Sturges, W.T., C.W. Sullivan, R.C. Schnell, L.E. Heidt, and W.H. Pollock : Bromoalkane production by Antarctic ice algae, *Tellus*, Vol.45B, 1993, pp.120-126.
- 6) Lovelock, J.E., R.J. Maggs, and R.J. Wade : Halogenated hydrocarbons in and over the Atlantic, *Nature*, Vol.241, 1973, pp.194-196.
- 7) Lovelock, J.E. : Natural halocarbons in the air and in the sea, *Nature*, Vol.256, 1975, pp.193-194.
- 8) Chameides, W.L., and D.D.Davis : Iodine : Its possible role in tropospheric photochemistry, *J. Geophys. Res.*, Vol.85C, 1980, pp.7383-7398.
- 9) Rasmussen, R.A., M.A.K.Khalil, R.Gunawardena, and S.D.Hoyt : Atmospheric Methyl Iodide (CH_3I), *J. Geophys. Res.*, Vol.87C, 1982, pp.3086-3090.
- 10) Singh H.B., L.J. Salas, and R.E. Stiles : Methyl halides in and over the eastern Pacific ($40^\circ\text{N} - 32^\circ\text{S}$), *J. Geophys. Res.*, Vol.88C, 1983, pp.3684-3690.
- 11) Jenkin, M.E. : A comparative assessment of the role of iodine photochemistry in tropospheric ozone depletion, in *The tropospheric chemistry of ozone in the polar regions*, NATO ASI Series, Vol. 17, H. Niki and K.H.Becker (eds.), Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1993, pp.405-416.
- 12) Japan Meteorological Agency : Antarctic Meteorological Data, Vol. 29, 1988.
- 13) Japan Meteorological Agency : Antarctic Meteorological Data, Vol. 30, 1989.
- 14) Japan Meteorological Agency : Antarctic Meteorological Data, Vol. 31, 1990.

- 15) Japan Meteorological Agency : Antarctic Meteorological Data, Vol. 32, 1991.
- 16) Routhier, F., R. Dennett, D.D. Davis, A. Wartburg, P. Haagenson, and A.C. Delany : Free tropospheric and boundary-layer airborne measurements of ozone over the latitude range of 58°S to 70°N, *J. Geophys. Res.*, Vol.85C, 1980, pp.7307-7321.
- 17) Johnson J.E., R.H. Gammon, J. Larsen, T.S. Bates, S.J. Oltmans, and J.C. Farmer : Ozone in the marine boundary layer over the Pacific and Indian Oceans : Latitudinal gradients and diurnal cycles, *J. Geophys. Res.*, Vol.95D, 1990, pp.11,847-11,856.
- 18) Vömel, H. : private communication, 1995.
- 19) Ayers, G.P., S.A. Penkett, R.W. Gillet, B. Bandy, I.E. Galbally, C.P. Meyer, C.M. Elsworth, S.T. Bantley, and B.W. Forgan : Evidence for photochemical control of ozone concentrations in unpolluted marine air, *Nature*, Vol.360, 1992, pp.446-449.
- 20) Stallard, R.F., J.M. Edmond, and R.E. Newell : Surface ozone in the south east Atlantic between Dakar and Walvis Bay, *Geophys. Res. Lett.*, Vol.2, 1975, pp.289-292.
- 21) Liu, S.C., M. McFarland, D. Kley, O. Zafiriou, and D. Kley : Tropospheric NO_x and O₃ budgets in the Equatorial Pacific, *J. Geophys. Res.*, Vol.88C, 1983, pp.1360-1368.
- 22) Galbally, I.E., and C.R. Roy : Destruction of ozone at the earth's surface, *Quart. J. Roy. Met. Soc.*, Vol.106, 1980, pp.599-620.
- 23) Lenschow, D.H., R. Pearsom, Jr., and B.B. Stankov : Measurements of ozone vertical flux to ocean and forest, *J. Geophys. Res.*, Vol.87C, 1982, pp.8833-8837.
- 24) Isaksen, I.S.A., Ø. Hov, S.A. Penkett, and A. Semb : Model analysis of the measured concentrations of organic gases in the Norwegian Arctic, *J. Atmos. Chem.*, Vol.93, 1985, pp.3-27.
- 25) Atkinson, R. : Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds : A review, *Atmos. Environ.*, Vol.24A, 1990, pp.1-41.
- 26) Penkett, S.A., F.C. Fehsenfeld, and J.M. Prospero : Atmospheric chemistry and composition of air over the North Atlantic Ocean, in *Global Atmospheric-Biospheric Chemistry*, R.G. Prinn (eds.), Plenum Press, New York, 1994, pp.19-38.
- 27) Donahue, N.M., and R.G. Prinn : In situ nonmethane hydrocarbon measurements on SAGA 3, *J. Geophys. Res.*, Vol.98D, 1993, pp.16,915-16,932.
- 28) Class, Th., and K. Ballschmitter : Chemistry of organic traces in air VIII : Sources and distribution of bromo- and bromochloromethanes in marine air and surface water of the Atlantic Ocean, *J. Atmos. Chem.*, Vol.6, 1988, pp.35-46.
- 29) Manley, S.L., and N.M. Dastoor : Methyl halide (CH₃X) production from the giant kelp, *Macrocystis*, and estimates of global CH₃X production by kelp, *Limnol. Oceanogr.*, Vol.32, 1987, pp.709-715.
- 30) Manley, S.L., K. Goodwin, and W.J. North : Laboratory production of bromoform, methylene bromide, and methyl iodide by macroalgae and distribution in nearshore southern California waters, *Limnol. Oceanogr.*, Vol.37, 1992, pp.1652-1659.
- 31) Moore, R.M., and O.C. Zafiriou : Photochemical production of methyl iodide in seawater, *J. Geophys. Res.*, Vol.99D, 1994, pp.16,415-16,420.
- 32) Reifenhäuser, W., and K.G. Heumann : Determinations of methyl iodide in the Antarctic atmosphere and the South Polar Sea, *Atmos. Environ.*, Vol.26A, 1992, pp.2905-2912.
- 33) Class, Th., and K. Ballschmitter : Chemistry of organic traces in air IX : evidence of natural marine sources for chloroform in regions of high primary production, *Fres. Z. Anal. Chem.*, Vol.327, 1987, pp.40-41.

- 34) Moore, R.M., and R. Tokarczyk : Chloro-iodomethane in N. Atlantic waters : A potentially significant source of atmospheric iodine, *Geophys. Res. Lett.*, Vol.19, 1992, pp.1779-1782.
- 35) Klick, S., and K. Abrahamsson : Biogenic volatile iodated hydrocarbons in the ocean, *J. Geophys. Res.*, Vol.97C, 1992, pp.12,683-12,687.
- 36) Tokarczyk, R., and R.M.Moore : Production of volatile organohalogens by phytoplankton cultures, *Geophys. Res. Lett.*, Vol.21, 1994, pp.285-288.
- 37) 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 : Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling, evaluation number 11, *JPL Publication 94-26*, 1994.
- 38) Thompson, A.M., and R.J. Cicerone : Clouds and wet removal as causes of variability in the trace-gas composition of the marine troposphere, *J. Geophys. Res.*, Vol.88C, 1983, pp.8881-8826.
- 39) Thompson, A.M. : The effect of clouds on photolysis rates and ozone formation in the unpolluted troposphere, *J. Geophys. Res.*, Vol.89D, 1984, pp.1341-1349.
- 40) Anderson, G.P., S.A.Clough, F.X.Kneizys, J.H.Chetwynd and E.P.Shettle : AFGL atmospheric constituent profiles (0-120 km), AFGL-TR-86-0110, AFGL (OPI), Hanscom AFB, MA 01736, 1986.
- 41) WMO : Atmospheric Ozone 1985, WMO Global Ozone Research and Monitoring Project, *Report No. 16*, 1986, Chapter 7.
- 42) Nicolet, M. : On the molecular scattering in the terrestrial atmosphere : An empirical formula for its calculation in the homosphere, *Planet. Space Sci.*, Vol.32, 1984, pp.1467-1468.
- 43) Atkinson, R., D.L. Baulch, R.A. Cox, R.F. Hampson, J.A. Kerr, J. Troe : Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry : Supplement IV, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol.21, 1992, pp.1125-1568.
- 44) Porret, D., and C.F. Goodeve : The continuous absorption spectra of alkyl iodides and alkyl bromides and their quantal interpretation, *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A.*, Vol.165, 1938, pp.31-42.
- 45) Hesstvedt E., Ø.Hov, and I.S.A.Isaksen : Quasi-steady-state approximations in air pollution modeling : Comparison of two numerical schemes for oxidant prediction, *Int. J. Chem. Kinet.*, Vol.10, 1978, pp.971-994.
- 46) Solomon, S., R.R. Garcia, and A.R. Ravinshankara : On the role of iodine in ozone depletion, *J. Geophys. Res.*, Vol.99D, 1994, pp.20,491-20,499.