

遠洋域におけるオゾン濃度日変化の数値シミュレーション

豊田 賢二郎*・村松 久史**

* 京都大学大学院理学研究科

** 京都大学名誉教授・名城大学理工学部

要 旨

遠洋域の海洋大気境界層におけるオゾン濃度日変化幅のガス状無機ヨウ素およびガス状無機臭素濃度への依存性について、光化学ボックスモデルによる数値計算結果をもとに検討した。その結果、ハロゲンによるオゾン消滅反応を含めることで、モデルが観測されるオゾン濃度日変化幅をよりよく再現する可能性があることが分かった。地表オゾン濃度の日変化を含む総合的な観測を行なうことによって、海洋大気境界層におけるハロゲンの光化学反応とオゾン収支との関連を裏付けることが可能と考えられる。

キーワード：対流圏オゾン, ヨウ素, 臭素, 海洋大気境界層, 光化学モデル

1. はじめに

対流圏オゾン濃度の時間・空間変動をもたらす因子としては、成層圏-対流圏間の物質輸送、炭化水素・窒素酸化物系 (NO_x 系) の光化学反応によるオゾン生成、地表面への乾性沈着、水蒸気・水素酸化物ラジカル系 (HO_x 系) の光化学反応によるオゾン消滅が重要であると考えられている (Warneck, 1988; and references therein)。 NO_x 濃度が非常に低い清浄な遠洋域の大気境界層 (Marine Boundary Layer; MBL) でのオゾン収支は、自由対流圏 (Free Troposphere; FT) からのオゾン供給が日中の MBL での正味光化学消滅および海面への乾性沈着とバランスする形で成立しており (Thomson and Lenschow, 1984; Ayers et al., 1992)、オゾン濃度の日変化パターンに着目すると、日中には正味光化学消滅が卓越してオゾン濃度が減少、夜間には FT からのオゾン供給が卓越してオゾン濃度が増加することが船舶 (Johnson et al., 1990) やベースライン測定局 (Ayers et al., 1992; Oltmans and Levy, 1994) での地表オゾン観測により裏付けられている。このように、遠洋域の MBL におけるオゾン収支と地表オゾン濃度日変化との関連は、 NO_x - HO_x 系の光化学反応に

より説明付けられてきた。

しかしながら、遠洋域の MBL におけるオゾン収支と地表オゾン濃度日変化との関連については、定量的な点で解決すべき問題がまだ残っている。Lal et al. (1998) はインド洋熱帯域で実施された地表オゾン観測結果に光化学ボックスモデル計算を適用し、観測されたオゾン濃度の日中の減少幅 (早朝の最大値と夕刻の最小値との差: ΔO_3 が 3 ~ 7 ppbv) が NO_x - HO_x 系の光化学反応によるオゾンの正味光化学消滅だけでは説明できないことを指摘している。また、Bremaud et al. (1998) は、Reunion Island (21°S, 55°E) で観測された地表オゾン濃度の夜間の増加幅 (ΔO_3 が 3 ~ 4 ppbv) を定量的に説明するためには、FT から MBL へのエントレインメント速度の日変化 (日中<夜間) を仮定せざるを得ないと述べている。彼らは、エントレインメント速度の大きな日変化が、島の中央に位置する山岳の斜面風と大規模場の貿易風との相互作用により引き起こされると推定した。さらに彼らは、Johnson et al. (1990) が報告している遠洋域での地表オゾン濃度の日変化幅の再現を光化学モデル計算で試みているが、エントレインメント速度の日変化を考慮することで再現性がよくなる可能性を示唆した。

Table 1 Conditions and results in model runs (A) ~ (D).

	~ conditions ~		~ results ~	
	total gaseous iodine	total gaseous bromine	amplitude of diurnal variations in	influx of ozone from the free troposphere
	mixing ratio	mixing ratio	ozone mixing ratio	
	(Total Ix)	(Total Brx)	($\Delta O_3 = [O_3]_{\max} - [O_3]_{\min}$)	(F_{O_3})
(A)	0 pptv	0 pptv	1.63 ppbv	1.86×10^{11} molecule cm^{-2} sec^{-1}
(B)	3 pptv	5 pptv	2.10 ppbv	2.47×10^{11} molecule cm^{-2} sec^{-1}
(C)	3 pptv	10 pptv	2.34 ppbv	2.81×10^{11} molecule cm^{-2} sec^{-1}
(D)	3 pptv	20 pptv	2.78 ppbv	3.55×10^{11} molecule cm^{-2} sec^{-1}

しかるに近年、MBLでの臭素物質とヨウ素物質の光化学反応によるオゾン消滅の可能性について興味を持たれている。早春季の北極域で観測される急激な地表オゾン濃度減少は、臭素を中心としたハロゲン原子によるオゾン光化学消滅が要因になっていることが明らかにされつつある (Barrie et al., 1988; 1994; Sander et al., 1997)。特に臭素原子によるオゾン破壊に関しては、オゾン濃度減少イベントに前後して高濃度のBrOラジカルが検出されており、これが直接的証拠であると考えられている。(Hausmann and Platt, 1994)。極域大気でのハロゲン発生源はもっぱら海塩粒子とその雪氷への沈着物からの揮発であると考えられており (McConnell et al., 1992)、低緯度域や中緯度域のMBLでの海塩粒子からのハロゲン物質の揮発メカニズムとハロゲン原子によるオゾン光化学消滅のインパクトについても検討され始めている。例えば、Sander and Crutzen (1996) は光化学ボックスモデルを用いて、汚染大気のMBLでの変質過程と海塩粒子からのハロゲン (Br, Cl) 放出との関係、およびハロゲン原子によるオゾン光化学消滅へのインパクトについて議論している。また、Vogt et al. (1996) は同じ光化学ボックスモデルを用いて、清浄なMBLにおける海塩粒子からの自己触媒的なハロゲン (Br, Cl) 放出メカニズムとオゾン光化学消滅へのインパクトについて議論している。しかし、これらはいずれもモデル計算による仮説提唱に留まっており、今のところ観測による直接的なサポートがない。ヨウ素に関しては、極域大気でのハロゲンの問題が議論され始める前から、ヨウ化メチル (CH_3I) など海洋大気中に存在する有機ヨウ素物質の光解離で生成されるヨウ素原子が引き起こすオゾン光化学消滅の可能性が指摘されている (Chameides and Davis, 1980; Davis et al., 1996)。最近では、海岸での観測ではあるがMBLでのIOラジカル濃度が過去に報告されているモデル計算結果とほぼ同レベルであったという報告がなされている (Alicke et al., 1999)。

MBLにおけるオゾン収支とハロゲンの光化学反応との関連についての議論は今のところ仮説的な域を脱していないが、MBLのオゾン濃度日変化幅

(ΔO_3) とハロゲンの光化学反応との関連を調べることは非常に興味深い。そこで本報告では、 ΔO_3 のガス状無機ヨウ素物質およびガス状無機臭素物質の濃度レベルに対する依存性について、光化学ボックスモデルによる数値計算結果をもとに検討した。

2. 光化学ボックスモデル計算

2.1 モデル概要

今回用いるのは Toyota (1997) の光化学ボックスモデルである。詳細については Toyota (1997) を参照されたいが、本モデルではオゾンの光化学に関わる48化学種 (Ox, HOx, NOy, CHxOy, Ix, Brx) の106気相反応、31光解離反応、硫酸エアロゾル上の2不均一反応 (Brx)、乾性沈着、湿性沈着、自由対流圏からの流入フラックス (Ox, NOy) を考慮しており、各化学種の濃度時間発展を計算する。計算条件は Bremaud et al. (1998) が報告した Reunion Islandでの諸条件に設定した (MBL上端高度2km, 気温287K, オゾン全量270 DU, 21°Sにおける10月10日の太陽高度日変化)。オゾン混合比の日平均値が Bremaud et al. (1998) の報告している約30ppbvとなるように自由対流圏からMBLへのオゾン流入フラックス (F_{O_3}) を調整し、モデルの日変化パターンが収束するまで計算を行った。なお、 F_{O_3} には日変化がないものと仮定している。これらの条件のもと4種類のモデルランを行い、全無機ヨウ素 (Total Ix = $I + 2 \times I_2 + IO + 2 \times I_2O_2 + HOI + HI + INO + INO_2 + IONO_2$) と全無機臭素 (Total Brx = $Br + BrO + 2 \times Br_2 + HOBr + HBr + BrONO_2$) の濃度をそれぞれ異なる値に固定した (Table 1. 参照)。ケース (A) では Total Ix と Total Brx の混合比をゼロに固定し、ハロゲンによるオゾン光化学消滅が全く起こらない状況に設定した。ケース (B)(C)(D) では Total Ix 混合比を3 pptvに固定したが、Rancher and Kritz (1980) のギニア湾での測定結果 (約1 ~ 4 pptv) をもとに設定した値である。Total Brx 混合比については、ケース (B) では5 pptv、ケース (C) では10 pptv、ケース (D) では20 pptvに固定している。これらの値は、

Diurnal Variations in O₃ Mixing Ratio

Sensitivity on Total Brx (& Ix) Abundance

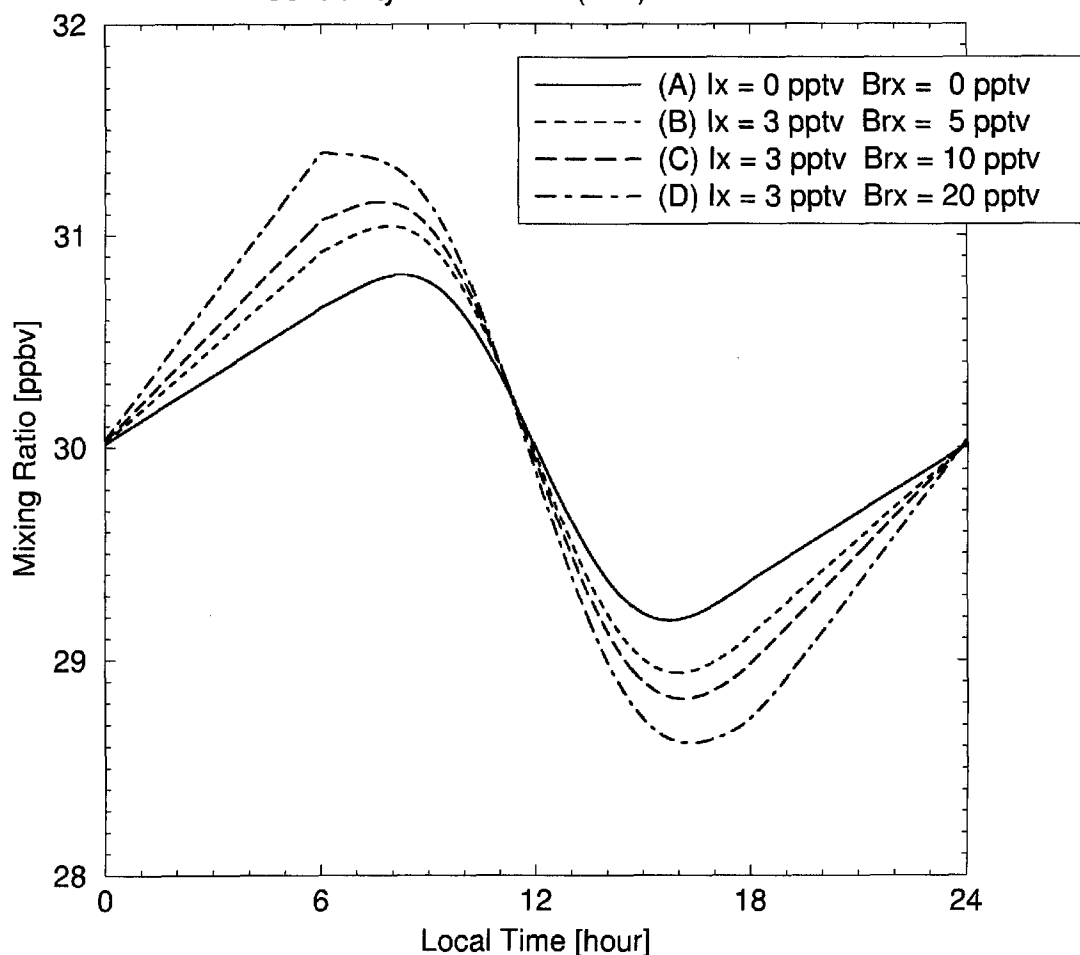


Fig. 1 Calculated diurnal variations in ozone mixing ratio in cases A ~ D.

Rancher and Kritz (1980) のギニア湾での測定結果 (約 3 ~ 7 pptv) や国立環境研究所グループのベンガル湾での測定結果 (最大 40 pptv 程度; 向井, 1995, 私信; 横内, 1995, 私信) をもとに設定した。

2.2 計算結果と考察

計算されたオゾン混合比の日変化を Fig.1 に示す。ケース (A) ~ (D) のいずれの場合もオゾン混合比が日中に減少し、夜間に増加する日変化パターンをとっており、前述した Johnson et al. (1990), Ayers et al. (1992), Oltmans and Levy (1994) の観測結果や Thompson and Lenschow (1984) のモデル計算結果と定性的に合致している。

Fig.2 にケース (A) ~ (D) のオゾン収支を示しているが、Total Ix および Total Brx が高濃度の場合には、日中のオゾン光化学消滅量 (L_{O_3}) が増加し、それに対応する形でオゾン混合比日変化の振幅 (ΔO_3) も増大しているのが分かる (Fig.1 参照)。なお、本モ

デルでは L_{O_3} の増加分を F_{O_3} の増加によってバランスさせている (Table 1. および Fig.2 参照)。Total Ix および Total Brx を最も高濃度に設定したケース (D) では乾性沈着を含むオゾン消滅量の 38% がヨウ素と臭素の光化学反応によるものと計算された。そしてこのケース (D) では、 ΔO_3 が 2.78 ppbv (Table 1. 参照) にも達しており、Bremaud et al. (1998) が指摘しているような F_{O_3} の日変化を考慮しなくても、ハロゲン (ヨウ素・臭素) のオゾン光化学消滅過程により観測される ΔO_3 をある程度説明付けられる可能性を示唆している。その一方で、ハロゲンによるオゾン光化学消滅を全く考慮に入れないケース (A) では ΔO_3 が 1.63 ppbv にしか達していない。

ところで、Fig.1 のオゾン混合比の日変化パターンを注意深く観察すると、オゾン混合比の増加・減少の始まるタイミングが計算条件によって異なることが分かる。ハロゲンによる反応を考慮していな

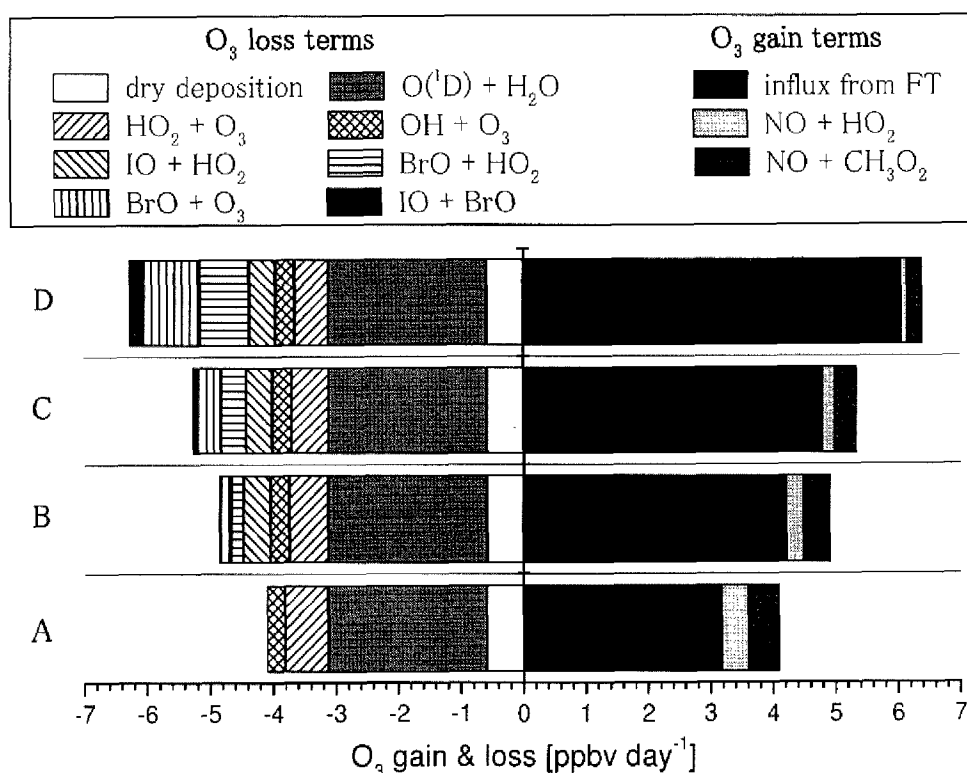
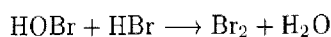
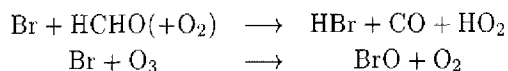


Fig. 2 Calculated ozone budgets in the marine boundary layer (MBL) in cases A ~ D.

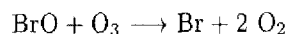
いケース (A) では、午前 9 時頃からオゾン混合比の減少が始まっているのに対し、ケース (D) では日の出直後の午前 6 時頃からすでにオゾン混合比の減少が始まっている。また、オゾン混合比の増加が始まるタイミングをみると、ケース (A) では午後 3 時頃から増加し始めるのに対し、ケース (D) では午後 4 時頃から増加し始めている。これらの違いは、おもに臭素物質濃度の日変化パターンに起因している。ケース (D) における早朝および夕刻のオゾン混合比減少は、おもに BrO ラジカルを介したオゾン消滅経路 (BrO + O₃ および IO + BrO) によるものである (Fig.3 参照)。本モデルでは、硫酸エアロゾル上での臭素の不均一反応を考慮しているので、主に HOBr、HBr として集積しているガス状無機臭素物質は不均一反応



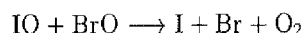
により、夜間に Br₂ へと変換されて蓄積する。Br₂ は波長 500 ~ 600 nm 付近の長波長領域にも強い吸収帯を有するので、早朝の太陽高度が低い時間帯でも容易に光解離して Br 原子を放出する。Br 原子の一部は HCHO と反応して HBr を生成するが、その多くはオゾンと反応して BrO ラジカルを生成しオゾン进行を消滅させる。



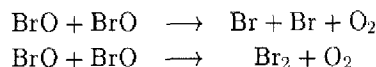
この BrO ラジカルは O₃ との反応



や IO との inter-halogen reaction



によって Br 原子を再生成する。あるいはまた、BrO の self reaction によっても Br 原子と Br₂ を再生成する。



このようなハロゲンのラジカル反応サイクルは太陽高度の低い早朝と夕刻に卓越する傾向があり、太陽高度の高い時間帯では HO₂ ラジカル濃度が高いため、



といった反応によってリザーバーである HOBr や HBr への集積が始まる (Fig.4 参照)。その一方で、硫酸エアロゾル上の不均一反応は太陽高度の高い時間帯においても重要なプロセスであり、Br と BrO の混合比が正午頃になってもある程度保たれるのは、不均一反応による Br₂ 生成とそれに引き続く Br₂ の光解離があるためである。

Diurnal Variations in Ozone Budget

Case (D) : Total Ix = 3 pptv ; Total Brx = 20 pptv

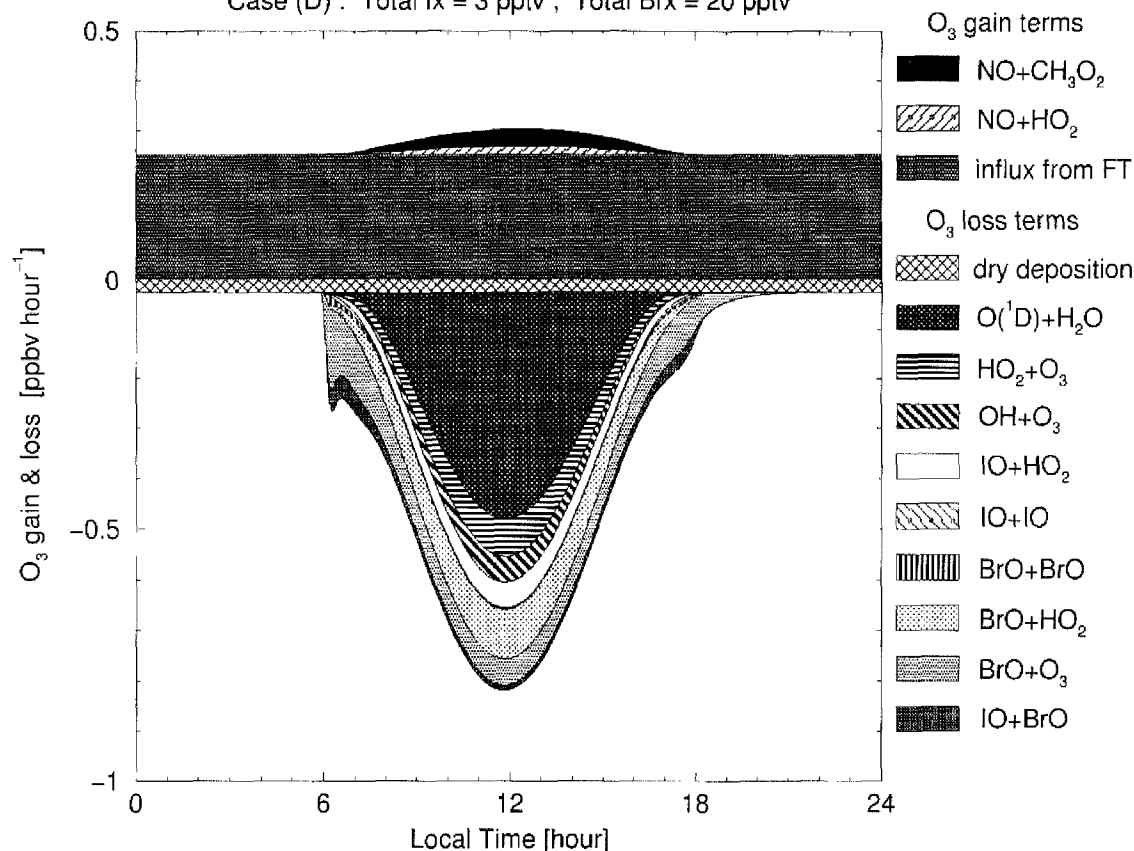


Fig. 3 Diurnal Variations in ozone budget in case D.

さて、臭素あるいはヨウ素によるオゾン光化学消滅を観測により直接的に検証するには、BrO ラジカルあるいは IO ラジカルの現場測定を行なう必要がある。ラジカル濃度の絶対値の把握はもとより、Fig.4にみられるような早朝や夕刻におけるラジカル濃度の増加が観測により確認されれば、非常に有力な検証となるはずである。しかしながら、現在行なわれている BrO ラジカルおよび IO ラジカルの測定方法は非常に大がかりなものであり (Hausmann and Platt, 1994; Alicke et al., 1998)、船舶や航空機による観測に頼らざるを得ない遠洋域での測定は困難である。そこで改善の策として、オゾン濃度の連続測定に加えて、測定が比較的容易な Total Brx と Total Ix の濃度、および不均一反応の指標となりうるパラメーター (エアロゾル表面積など) を同時測定し、今回行なったような光化学モデル計算を適用すれば、間接的なながらも非常に有力な検証となりうると考えられる。

また、今回のモデル計算ではハロゲンの光化学反応によるオゾン消滅率の増加分を、FT から MBL へのオゾン流入フラックス (F_{O_3}) を増加させることで辻褄を合わせた。したがって、MBL におけるオゾン収支に関する理解をさらに深めるために、 F_{O_3}

と MBL 内でのオゾン光化学生成・消滅量を同時に評価できるような総合的観測を行い、観測される ΔO_3 とオゾン収支の見積りとの間の整合性が取れるかどうかのチェックを行うことが非常に有意義であると思われる。

3. まとめ

光化学ボックスモデルによる数値計算をもとに、清浄な遠洋域の大気境界層 (MBL) におけるオゾン濃度日変化幅 (ΔO_3) に対する臭素およびヨウ素の光化学反応の影響について検討した。過去の文献値をもとに、全ガス状無機臭素物質 (Total Brx) と全ガス状無機ヨウ素物質 (Total Ix) の濃度をそれぞれ異なる値に設定した 4 種類の条件でモデル計算を行ない、Total Brx と Total Ix の濃度レベルが ΔO_3 値に大きな影響を持つことを示した。Total Brx を 20 pptv、Total Ix を 3 pptv に設定したモデル計算では、オゾン光化学消滅のうち 38% が臭素系とヨウ素系の光化学反応による寄与となった。また、この場合の ΔO_3 は 2.78 ppbv にも達し、Total Brx と Total Ix の濃度をゼロに設定した場合の 1.63 ppbv を大きく上回った。

Diurnal Variations in Brx Mixing Ratio

Case (D) : Total Brx = 20 pptv

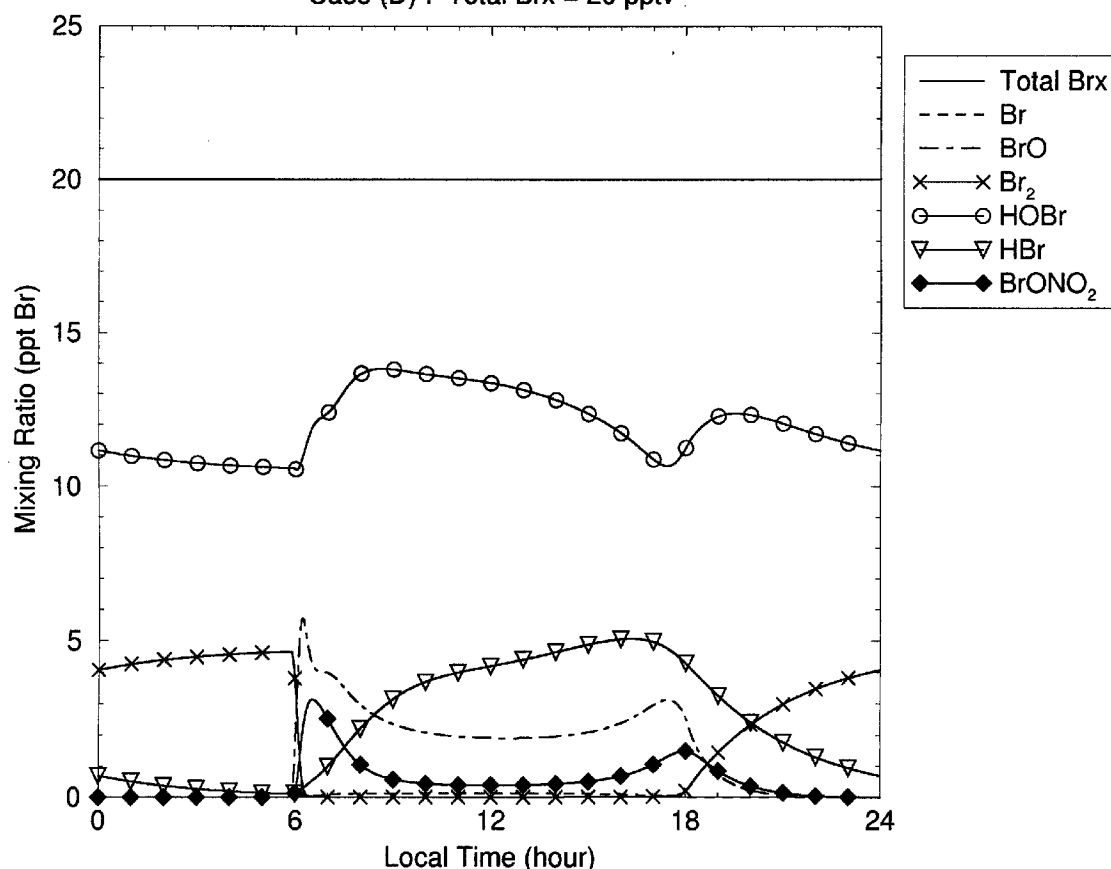


Fig. 4 Diurnal Variations in mixing ratios of gaseous inorganic bromine compounds in case D.

実大気中の MBL で観測される ΔO_3 とオゾン収支 (自由対流圏からの流入・光化学生成および消滅・乾性沈着) との整合性の確認を目指した総合的観測を行なうことは今後の重要な課題である。

参考文献

- Alicke, B., Hebestreit, K., Stutz, J., and Platt, U. (1999) : Iodine oxide in the marine boundary layer, *Nature*, **397**, 572-573.
- Ayers, G.P., Penkett, S.A., Gillett, R.W., Bandy, B., Galbally, I.E., Meyer, C.P., Elsworth, C.M., Bentley, S.T. and Forgan, B.W. (1992) : Evidence for photochemical control of ozone concentrations in unpolluted marine air, *Nature*, **360**, 446-449.
- Barrie, L.A., Bottenheim, J.W., Schnell, R.C., Crutzen, P.J. and Rasmussen, R.A. (1988) : Ozone destruction and photochemical reactions at polar sunrise in the lower Arctic atmosphere, *Nature*, **334**, 138-141.
- Barrie, L.A., Bottenheim, J.W. and Hart, W.R. (1994) : Polar Sunrise Experiment 1992 (PSE 1992): Preface, *J. Geophys. Res.*, **99D**, 25,313-25,314.
- Bremaud, P.J., Taupin, F., Thompson, A.M. and Chaumerliac, N. (1998) : Ozone nighttime recovery in the marine boundary layer: Measurement and simulation of the ozone diurnal cycle at Reunion Island, *J. Geophys. Res.*, **103D**, 3463-3473.
- Chameides, W.L. and Davis, D.D. (1980) : Iodine: Its possible role in tropospheric photochemistry, *J. Geophys. Res.*, **85C**, 7383-7398.
- Davis, D., Crawford, J., Liu, S., McKeen, S., Bandy, A., Thornton, D., Rowland, F. and D. Blake (1996) : Potential impact of iodine on tropospheric levels of ozone and other critical oxidants, *J. Geophys. Res.*, **101D**, 2135-2147.
- Hausmann, M. and Platt, U. (1994) : Spectroscopic measurement of bromine oxide and ozone in the high Arctic during Polar Sunrise Experiment 1992, *J. Geophys. Res.*, **99D**, 25,399-

- 25,413.
- Johnson, J.E., Gammon, R.H., Larsen, J., Bates, T.S., Oltmans, S.J. and Farmer, J.C. (1990) : Ozone in the marine boundary layer over the Pacific and Indian Oceans: Latitudinal gradients and diurnal cycles, *J. Geophys. Res.*, **95D**, 11,847-11,856.
- Lal, S., Naja, M. and Jayaraman, A. (1998) : Ozone in the marine boundary layer over the tropical Indian Ocean, *J. Geophys. Res.*, **103D**, 18,907-18,917.
- McConnell, J.C., Henderson, G.S., Barrie, L., Bottenheim, J., Niki, H., Langford, C.H. and Templeton, E.M.J. (1992) : Photochemical bromine production implicated in Arctic boundary-layer ozone depletion, *Nature*, **355**, 150-152.
- Oltmans, S.J. and Levy II, H. (1994) : Surface ozone measurements from a global network, *Atmos. Environ.*, **28**, 9-24.
- Rancher, J. and Kritz, M.A. (1980) : Diurnal fluctuations of Br and I in the tropical marine atmosphere, *J. Geophys. Res.*, **85C**, 5581-5587.
- Sander, R. and Crutzen, P.J. (1996) : Model study indicating halogen activation and ozone destruction in polluted air masses transported to the sea, *J. Geophys. Res.*, **101D**, 9121-9138.
- Sander, R., Vogt, R., Harris, G.W. and Crutzen, P.J. (1997) : Modeling the chemistry of ozone, halogen compounds, and hydrocarbons in the arctic troposphere during spring, *Tellus*, **49B**, 522-532.
- Thompson, A.M. and Lenschow, D.H. (1984) : Mean profiles of trace reactive species in the unpolluted marine surface layer, *J. Geophys. Res.*, **89D**, 4788-4796.
- Toyota, K. (1997) : The circulation of halogens in the maritime air and its implications for ozone budget, in *Program and Extended Abstracts for International Symposium on Atmospheric Chemistry and Future Global Environment, Nagoya Congress Center, Nagoya, Japan, 11-13 November 1997*, 311-314.
- Vogt, R., Crutzen, P.J. and Sander R. (1996) : A mechanism for halogen release from sea-salt aerosol in the remote marine boundary layer, *Nature*, **383**, 327-330.
- Warneck, P. (1988) : Chemistry of the Natural Atmosphere, Academic Press, 757 pp.

Photochemical model calculations relating the diurnal variations in ozone mixing ratio in the marine boundary layer

Kenjiro TOYOTA* and Hisafumi MURAMATSU**

* Graduate School of Science, Kyoto University

** Professor Emeritus of Kyoto University; Faculty of Science and Technology, Meijo University

Synopsis

We present photochemical box model calculations to investigate a sensitivity of the diurnal variability in ozone mixing ratio in the remote marine boundary layer (MBL) on gaseous inorganic iodine and bromine abundance. It is shown that ozone loss reactions involving halogen is feasible to account for the diurnal variability in ozone mixing ratio. Suggestions for future observational studies to relate halogen reactions to the ozone budget in the MBL are also made.

Keywords : tropospheric ozone, iodine, bromine, marine boundary layer, photochemical model