

光化学2次元モデルによる対流圏オゾン変動

豊田賢二郎・村松 久史

TROPOSPHERIC OZONE VARIATIONS IN TWO-DIMENSIONAL PHOTOCHEMICAL MODEL

By *Kenjiro TOYOTA* and *Hisafumi MURAMATSU*

Synopsis

A two-dimensional transport-chemistry model has been developed to access the annual cycles of the tropospheric ozone and its precursors. The indirect effects on ozone through wet removal of HO_2 and CH_3O_2 radicals are of main interest.

HO_2 and CH_3O_2 radicals are moderately soluble, and their wet removal depresses the oxidation processes in the troposphere and may affect significantly in-situ photochemical production of ozone.

To quantify the above effects by the two-dimensional model, temporal and spatial distributions of wet removal intensity are estimated with the global database for clouds and precipitation. Clouds are considered to serve as downward-only transport devices of the soluble tracers.

The oxidizing capacity of the model troposphere is depressed by introducing washout terms for HO_2 and CH_3O_2 radicals, and the modeled mixing ratio of ozone is reduced mainly at high latitudinal regions in Spring.

1. はじめに

対流圏に存在するオゾン質量は全大気中のオゾン質量の約1割に過ぎないが、その挙動は次の2点で大気放射強制力への影響が重要である。

- 対流圏オゾン自身の赤外放射強制力
- O_3 の光解離から生成するOHラジカルは温室効果気体 CH_4 などのSinkとなる

対流圏のオゾン収支については成層圏から輸送、拡散されたオゾンが地表面で破壊(dry deposition)されるという2つの効果で説明できるという考え方が最初に提唱された。しかし最近20年のモデル・観測両面による研究成果は、対流圏内でのオゾン光化学生成・消滅項が成層圏からの輸送項にむしろ卓越していることを支持している。

対流圏オゾンの光化学収支は NO_x - HO_x - CO /炭化水素の連鎖反応により説明される¹⁾ので、これら ozone precursor についても正確な収支見積りを行なうことで初めて対流圏オゾン収支の定量的評価が可能となる。ところで ozone precursor の washout に関する議論はこれまで対流圏オゾン収支の観点からは見過ごされがちであった。その理由は

- オゾン自身が殆んど水に溶けない
- 水溶性化学物質の多くが対流圏では化学的に安定である

の2点であろう。

一方 peroxy radicals HO_2 , CH_3O_2 は強い酸化力を有するが、その水溶性については認知度が未だに低く、対流圏オゾン収支を考える数値モデルでは washout を考慮した例がない。そこで今回、peroxy radicals HO_2 , CH_3O_2 の washout 効果を緯度-高度2次元光化学-輸送モデルに導入し、対流圏オゾンの振舞いへの影響について調べた。

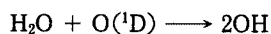
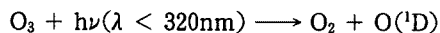
2. 対流圏オゾンの光化学

ここでは対流圏オゾンの光化学について簡単に触れておく。

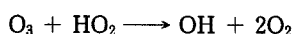
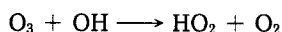
2.1 光化学消滅

対流圏オゾンの光化学消滅項は水蒸気も含めた水素酸化物による破壊過程がほとんどである。以下にその反応過程を示す。

- 近紫外線による光解離で生じた $\text{O}(^1\text{D})$ が水蒸気と反応する結果オゾン破壊する過程



- HO_x ラジカルによる破壊過程

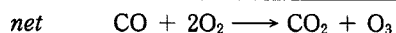
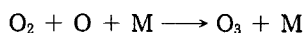
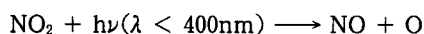
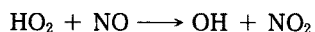
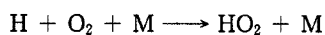
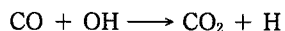


対流圏の OH ラジカルは大部分が $\text{H}_2\text{O} + \text{O}(^1\text{D})$ の反応を起源とし、 O_3 , CO 等と反応する結果 HO_2 ラジカルを生成する。

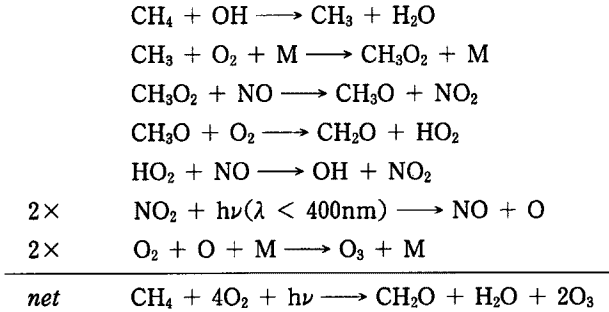
2.2 光化学生成

成層圏では O_2 の光解離が圧倒的なオゾン生成項となるが、対流圏では O_2 を光解離させるほどの短波長の紫外線がほとんど侵入しないため NO_2 の光解離がオゾン光化学生成の大部分を占める。対流圏の NO_2 の起源は多くが陸域からの NO_x 発生であると考えられるが、ほとんどは NO の形で放出されている²⁾。したがって NO がオゾンによる酸化以外の反応過程により NO_2 へ変換された場合は、それをオゾン光化学生成とみなせる。以下にそれらの反応過程を示す。

- OH ラジカルが CO を酸化する過程で生成する peroxy radicals HO_2 が NO を酸化する結果オゾン生成する過程



- OH ラジカルが CH_4 を酸化する過程で生成する peroxy radicals HO_2 , CH_3O_2 が NO を酸化する結果オゾン生成する過程



以上の様に peroxy radicals $\text{HO}_2, \text{CH}_3\text{O}_2$ は対流圏オゾンの光化学生成と消滅の両者に寄与している。したがって、対流圏オゾンの収支を考える上で peroxy radicals の washout 効果を考慮に入れることは非常に重要である。

3. モデルの構成

今回使用した光化学2次元モデルはオゾンを中心に55種類の化学種 ($\text{O}_x, \text{NO}_y, \text{HO}_x, \text{CHO}_x, \text{ClO}_x, \text{BrO}_x$) の濃度変化を計算するモデルで、基本的にはそれぞれの化学種 i についての帯状平均された連続式に初期値を与えて時間積分するものである。

$$\frac{\partial \bar{n}_i}{\partial t} + \frac{1}{a \cos \phi} \frac{\partial}{\partial \phi} (\bar{n}_i \bar{v} \cos \phi) + e^{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} (e^{-\xi} \bar{n}_i \bar{\omega}) + F_i = P_i - L_i \bar{n}_i - F_d - \frac{\bar{n}_i}{\tau_{rain}} \dots \dots \dots (1)$$

ただし、

\bar{n}_i : 化学種 i の数密度, $\bar{v}, \bar{\omega}$: 平均子午面循環, F_i : 渦拡散項, P_i : 光化学生成項, $L_i \bar{n}_i$: 光化学消滅項, F_d : 地上破壊項 (下端グリッド), τ_{rain} : 可溶性化学種の washout lifetime (下部対流圏)

である。 O_2, N_2 については混合比を固定したので上式の積分を行っていない。また、 H_2O の数密度も ECMWF および SAGEII データをもとに作成した季節値に対流圏および下部成層圏 (0-2.5 scale height) で強制した。

モデルの空間構造は水平 (緯度) 方向に $90^\circ\text{S} - 90^\circ\text{N}$ まで 10度 resolution, 鉛直方向は 0-8 scale height (0-60 km) まで 1/2 scale height (約 3.5 km) resolution である。経度方向の構造は各緯度、高度、時間で平均をとったいわゆる Eulerian mean で表現されている。

光化学生成項と消滅項の計算には 125 化学反応 (Fig. 1 参照) と 44 光解離 (Fig. 2 参照) とを考慮している。ファミリー法を用いて反応による交換時定数の短い化学物質間に光化学平衡が成立していると考えた。解離率の計算にはオゾンと酸素分子による吸収減衰, 大気分子による Rayleigh 散乱, 地表面アルベドの影響が考慮されている。地表面アルベドは各緯度帯ごとに年平均値³⁾に固定した。また、化学反応定数, 吸収断面積, 散乱断面積, 量子収率の値は DeMore et al. (1992)⁴⁾ と WMO (1986)⁵⁾ を参照した。積分時間ステップは基本的に1日であるが、3日に1度は1時間ステップでの計算を行ない解離率と混合比の日変化による影響を評価している。

気温, 循環, 拡散係数は季節変化を考慮した気候値を外的パラメータとして代入している。

$\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}_2, \text{HNO}_3$ については地上破壊項を考慮し, Hough (1991)⁶⁾ のパラメタリゼーションで与えた (付録 1 参照)。 CH_4, CO などの成分はステーションデータなどの観測値をもとにモデル地表面で混合比を固定した (Fig. 3 参照)。また NO_x は地上混合比を全球一様に 2 ppbv に固定した。これは都市圏での観測値に相当する⁷⁾が、対応する全球地表面 NO_x フラックスは $37.84 \text{ Tg}(\text{N})\text{yr}^{-1}$ となり Ehhalt et al. (1988)²⁾

(R1) $O(^1D) + O_2 \rightarrow O + O_2$	(R64) $Cl + CH_2O \rightarrow HCl + CHO$
(R2) $O(^1D) + N_2 \rightarrow O + N_2$	(R65) $HOCl + OH \rightarrow ClO + H_2O$
(R3) $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$	(R66) $HOCl + O \rightarrow ClO + OH$
(R4) $O + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$	(R67) $ClO + HO_2 \rightarrow HOCl + O_2$
(R5) $O(^1D) + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$	(R68) $ClONO_2 + O \rightarrow ClO + NO_3$
(R6) $O(^1D) + O_3 \rightarrow O_2 + 2O$	(R69) $ClO + NO_2 + M \rightarrow ClONO_2 + M$
(R7) $O + O + M \rightarrow O_2 + M$	(R70) $CH_3O_2 + CH_3O_2 \rightarrow 2CH_3O + O_2$
(R8) $NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$	(R71) $HO_2 + NO_2 + M \rightarrow HO_2NO_2 + M$
(R9) $NO + O + M \rightarrow NO_2 + M$	(R72) $HO_2NO_2 + M \rightarrow HO_2 + NO_2 + M$
(R10) $NO + HO_2 \rightarrow NO_2 + OH$	(R73) $OH + HO_2NO_2 \rightarrow H_2O + NO_2 + O_2$
(R11) $NO + NO_3 \rightarrow 2NO_2$	(R74) $CH_2Cl_2 + OH \rightarrow 3Cl + H_2O + Products$
(R12) $NO_2 + O \rightarrow NO + O_2$	(R75) $N + NO_3 \rightarrow N_2O + O$
(R13) $N + O_2 \rightarrow NO + O$	(R76) $OH + HO_2 + M \rightarrow H_2O + O_2 + M$
(R14) $NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$	(R77) $OH + OH + M \rightarrow H_2O_2 + M$
(R15) $NO_2 + O + M \rightarrow NO_3 + M$	(R78) $HO_2 + HO_2 + M \rightarrow H_2O_2 + O_2 + M$
(R16) $NO_3 + O \rightarrow NO_2 + O_2$	(R79) $OH + CH_3O_2H \rightarrow CH_3O_2 + H_2O$
(R17) $NO_2 + NO_3 + M \rightarrow N_2O_5 + M$	(R80) $Cl + NO_3 \rightarrow ClO + NO_2$
(R18) $N_2O_5 + M \rightarrow NO_2 + NO_3 + M$	(R81) $Cl + H_2O_2 \rightarrow HCl + HO_2$
(R19) $N + NO \rightarrow N_2 + O$	(R82) $Cl + HO_2 \rightarrow OH + ClO$
(R20) $NO_2 + OH + M \rightarrow HNO_3 + M$	(R83) $ClO + OH \rightarrow Cl + HO_2$
(R21) $HNO_3 + OH \rightarrow NO_3 + H_2O$	(R84) $Cl + CH_3Cl \rightarrow HCl + HCl + Products$
(R22) $N_2O + O(^1D) \rightarrow 2NO$	(R85) $CHF_2Cl + OH \rightarrow Cl + H_2O + Products$
(R23) $N_2O + O(^1D) \rightarrow N_2 + O_2$	(R86) $O(^1D) + CHF_2Cl \rightarrow ClO + Products$
(R24) $N_2 + O(^1D) + M \rightarrow N_2O + M$	(R87) $Cl + HOCl \rightarrow Cl_2 + OH$
(R25) $HO_2 + O \rightarrow OH + O_2$	(R88) $Cl + OClO \rightarrow ClO + ClO$
(R26) $HO_2 + O_3 \rightarrow OH + 2O_2$	(R89) $Cl + ClOO \rightarrow Cl_2 + O_2$
(R27) $OH + O_3 \rightarrow HO_2 + O_2$	(R90) $Cl + ClOO \rightarrow ClO + ClO$
(R28) $OH + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + H_2O$	(R91) $Cl + ClONO_2 \rightarrow Cl + ClO + NO_2$
(R29) $OH + O \rightarrow H + O_2$	(R92) $Cl + O_2 + M \rightarrow ClOO + M$
(R30) $OH + H_2 \rightarrow H + H_2O$	(R93) $ClO + O_2 \rightarrow Cl + O_2$
(R31) $H + O_3 \rightarrow OH + O_2$	(R94) $ClO + ClO + M \rightarrow Cl_2O_2 + M$
(R32) $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$	(R95) $Cl_2O_2 \rightarrow ClO + ClO$
(R33) $HO_2 + OH \rightarrow H_2O + O_2$	(R96) $ClO + ClO \rightarrow Cl + OClO$
(R34) $HO_2 + H \rightarrow H_2 + O_2$	(R97) $ClO + ClO \rightarrow Cl + ClOO$
(R35) $HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	(R98) $OH + Cl_2 \rightarrow HOCl + Cl$
(R36) $OH + OH \rightarrow H_2O + O$	(R99) $OClO + O \rightarrow ClO + O_2$
(R37) $H_2 + O(^1D) \rightarrow H + OH$	(R100) $OClO + OH \rightarrow HOCl + O_2$
(R38) $H_2O + O(^1D) \rightarrow OH + OH$	(R101) $OClO + NO \rightarrow NO_2 + ClO$
(R39) $H_2O_2 + O \rightarrow HO_2 + OH$	(R102) $OH + CH_3Br \rightarrow Br + H_2O + Products$
(R40) $CH_4 + OH \rightarrow CH_3 + H_2O$	(R103) $Br + O_3 \rightarrow BrO + O_2$
(R41) $CH_4 + O(^1D) \rightarrow CH_3 + OH$	(R104) $Br + OClO \rightarrow BrO + ClO$
(R42) $CH_3 + O_2 + M \rightarrow CH_3O_2 + M$	(R105) $BrO + O \rightarrow Br + O_2$
(R43) $CH_3O_2 + NO \rightarrow CH_3O + NO_2$	(R106) $BrO + ClO \rightarrow Br + OClO$
(R44) $CH_3O_2 + HO_2 \rightarrow CH_3O_2H + O_2$	(R107) $BrO + ClO \rightarrow Br + ClOO$
(R45) $CH_3O + O_2 \rightarrow CH_2O + HO_2$	(R108) $BrO + NO \rightarrow NO_2 + Br$
(R46) $CH_4 + O(^1D) \rightarrow CH_2O + H_2$	(R109) $BrO + NO_2 + M \rightarrow BrONO_2 + M$
(R47) $CH_2O + OH \rightarrow CHO + H_2O$	(R111) $O(^1D) + HBr \rightarrow Br + OH$
(R48) $CH_2O + O \rightarrow CHO + OH$	(R111) $Br + CH_2O \rightarrow HBr + CHO$
(R49) $CHO + O_2 \rightarrow CO + HO_2$	(R112) $Br + HO_2 \rightarrow HBr + O_2$
(R50) $CO + OH \rightarrow CO_2 + OH$	(R113) $BrO + BrO \rightarrow 2Br + O_2$
(R51) $Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2$	(R114) $OH + HBr \rightarrow H_2O + Br$
(R52) $ClO + O \rightarrow Cl + O_2$	(R115) $O + HBr \rightarrow OH + Br$
(R53) $ClO + NO \rightarrow Cl + NO_2$	(R116) $N_2O_5 + H_2O(L) \rightarrow 2HNO_3$ (S.A.)
(R54) $CF_2Cl_2 + O(^1D) \rightarrow ClO + Cl + Products$	(R117) $ClONO_2 + H_2O(L) \rightarrow HNO_3 + HOCl$ (S.A.)
(R55) $CFCl_3 + O(^1D) \rightarrow ClO + 2Cl + Products$	(R118) $N_2O_5 + H_2O(S) \rightarrow 2HNO_3(S)$ (PSC)
(R56) $CCl_4 + O(^1D) \rightarrow ClO + 3Cl + Products$	(R119) $ClONO_2 + H_2O(S) \rightarrow HNO_3(S) + HOCl$ (PSC)
(R57) $CH_2Cl + OH \rightarrow H_2O + HCl + Products$	(R120) $HCl + ClONO_2 \rightarrow Cl_2 + HNO_3(S)$ (PSC)
(R58) $HCl + OH \rightarrow Cl + H_2O$	(R121) $HCl + N_2O_5 \rightarrow Cl + NO_2 + HNO_3(S)$ (PSC)
(R59) $HCl + O \rightarrow Cl + OH$	(R122) $CH_2Cl_2 + O(^1D) \rightarrow 3Cl + Products$
(R60) $HCl + O(^1D) \rightarrow Cl + OH$	(R123) $CF_2ClCFCl_2 + O(^1D) \rightarrow 3Cl + Products$
(R61) $Cl + CH_4 \rightarrow HCl + CH_3$	(R124) $CF_2ClCF_2Cl + O(^1D) \rightarrow 2Cl + Products$
(R62) $Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$	(R125) $CF_3CF_2Cl + O(^1D) \rightarrow Cl + Products$
(R63) $Cl + HO_2 \rightarrow HCl + O_2$	

Fig. 1. Photochemical reactions used in the model.

(J1) $O_2 \rightarrow O + O(^1D)$	(J23) $CFCl_3 \rightarrow 3Cl + Products$
(J2) $O_2 \rightarrow O + O$	(J24) $CCl_4 \rightarrow 4Cl + Products$
(J3) $O_3 \rightarrow O_2 + O(^1D)$	(J25) $CH_3Cl \rightarrow Cl + Products$
(J4) $O_3 \rightarrow O_2 + O$	(J26) $HCl \rightarrow Cl + H$
(J5) $NO \rightarrow N + O$	(J27) $ClONO_2 \rightarrow ClO + NO_2$
(J6) $NO_2 \rightarrow NO + O(^1D)$	(J28) $HOCl \rightarrow Cl + OH$
(J7) $NO_2 \rightarrow NO + O$	(J29) $HO_2NO_2 \rightarrow HO_2 + NO_2$
(J8) $NO_3 \rightarrow NO_2 + O$	(J30) $CH_2Cl_2 \rightarrow 3Cl + Products$
(J9) $NO_3 \rightarrow NO + O_2$	(J31) $CHF_2Cl \rightarrow Cl + Products$
(J10) $N_2O_5 \rightarrow 2NO_2 + O$	(J32) $CF_2ClCFCl_2 \rightarrow 3Cl + Products$
(J11) $N_2O_5 \rightarrow NO_2 + NO_3$	(J33) $CF_2ClCF_2Cl \rightarrow 2Cl + Products$
(J12) $N_2O \rightarrow N_2 + O(^1D)$	(J34) $CF_3ClCF_2Cl \rightarrow Cl + Products$
(J13) $HNO_3 \rightarrow NO_2 + H$	(J35) $Cl_2 \rightarrow 2Cl$
(J14) $HNO_3 \rightarrow NO_2 + OH$	(J36) $Cl_2O_2 \rightarrow ClOO + Cl$
(J15) $H_2O \rightarrow OH + O$	(J37) $ClOO \rightarrow O + ClO$
(J16) $H_2O_2 \rightarrow OH + OH$	(J38) $OClO \rightarrow O + ClO$
(J17) $HO_2 \rightarrow OH + O$	(J39) $ClO \rightarrow Cl + O$
(J18) $CH_4 \rightarrow CH_3 + H$	(J40) $BrO \rightarrow Br + O$
(J19) $CH_3O_2H \rightarrow CH_3O + OH$	(J41) $BrONO_2 \rightarrow BrO + NO_2$
(J20) $CH_2O \rightarrow CO + H_2$	(J42) $CF_2ClBr \rightarrow Cl + Br + Products$
(J21) $CH_2O \rightarrow CHO + H$	(J43) $CF_3Br \rightarrow Br + Products$
(J22) $CF_2Cl_2 \rightarrow 2Cl + Products$	(J44) $CF_2BrCF_2Br \rightarrow 2Br + Products$

Fig. 2. Photolysis reactions used in the model.

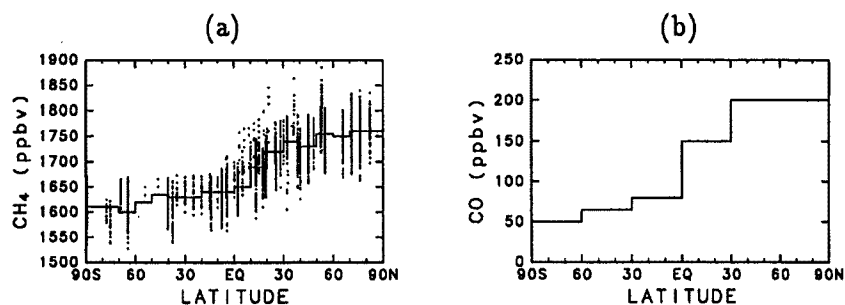


Fig. 3. Input data of surface mixing ratios for the model. (a) CH₄ mixing ratio at surface level. WMO WDCGG CH₄ monthly data (from 1983 to 1991) are also Plotted.; (b) CO mixing ratio at surface level. This profile is taken from Logan et al. (1981)⁷⁾.

のレビュー値と整合する。

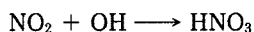
また可溶性化学種 HNO₃, H₂O₂, HO₂, CH₃O₂, HCHO, CH₃OOH, HCl, HBr の降水に対する大気中での寿命 (washout lifetime) を下部対流圏で与えたが, Giorgi et al. (1985)⁹⁾ をもとに化学種ごとの Henry's law constant や降水特性の時空間変動も考慮した詳細な washout parametrization を実現した (付録 2 参照)。今回のパラメタリゼーションでは雨滴の生成量が雲水量に比例すると仮定し, 雨滴の蒸発および上層への輸送は無視できるものとした。

4. モデル計算結果と考察

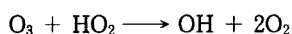
HO₂ と CH₃O₂ の washout 効果の対流圏オゾンへの影響を調べるために, 上述のモデルを用いて 2 つの場合の数値比較実験を行った。

- CASE 1 : HO₂, CH₃O₂ washout 項なし
- CASE 2 : HO₂, CH₃O₂ washout 項あり

両者の計算結果の違いは赤道域では小さいが, 高緯度域では比較的大きい。まず, 高緯度域下部対流圏でのオゾンカラム量の季節変化パターンを Fig. 4 に示す。HO₂, CH₃O₂ の washout 項導入により季節変化パターンが冬の single maximum 型から冬と夏の double maxima 型となった。これは CASE 2 のオゾン混合比が CASE 1 に比べて高緯度域下部対流圏の春から初夏にかけてを中心に減少したことを反映している (Fig. 5 参照)。ただこの結果は決して単刀直入なものではない。washout 項導入による HO₂ 減少に連動して OH も減少するので, NO_x 消滅反応



が抑えられて NO_x は増加しているからである。しかし今回の場合 washout 項導入による HO₂ の大幅減少で, オゾンの光化学消滅項



も抑制されるが, 同時に光化学生成項



も抑制されていることが鍵である。特に高緯度域の春から初夏にかけては, 後者の光化学生成項の抑制が

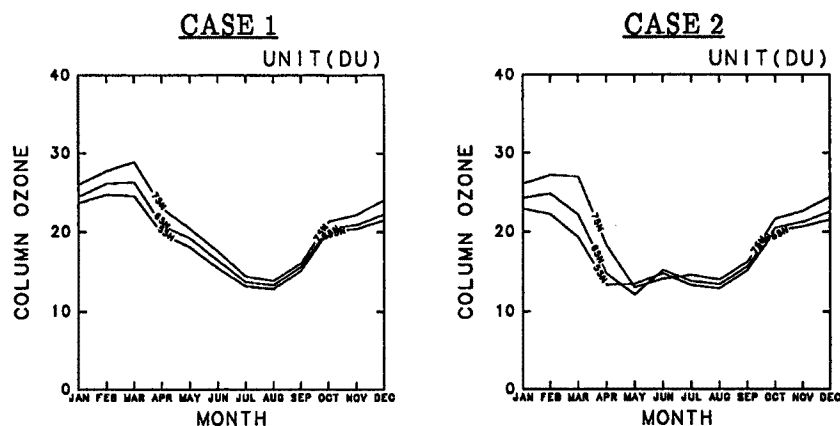


Fig. 4. Modeled seasonal variations of column integrated ozone in the lower troposphere (1,000 ~ 600 hPa) at high latitudinal regions (55°N, 65°N, 75°N). Washout terms for HO₂ and CH₃O₂ radicals have been introduced for CASE 2. The seasonal variation of column integrated ozone exhibits a double maxima profile for CASE 2, while a single maximum profile was shown for CASE 1.

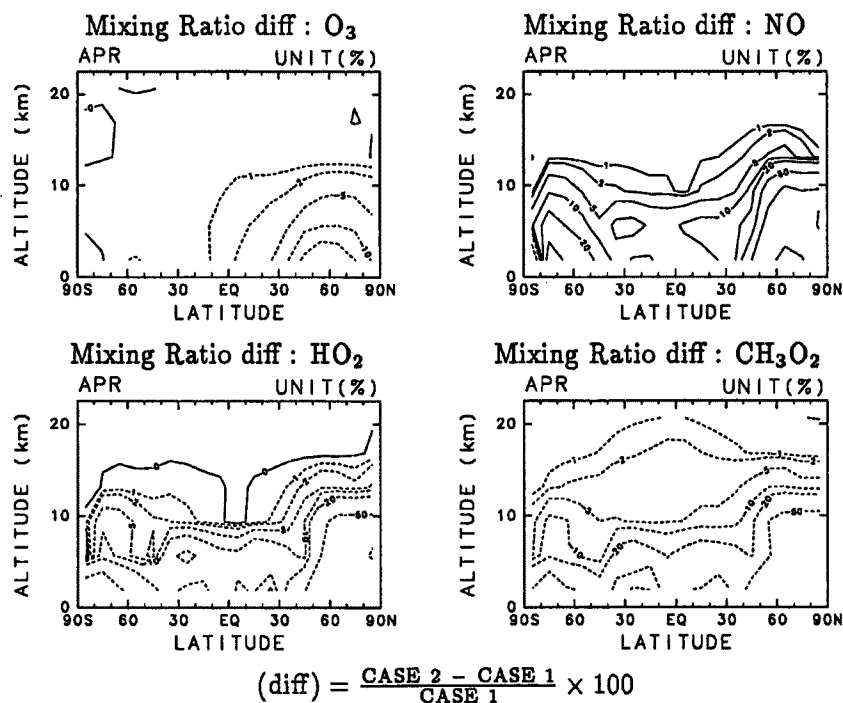


Fig. 5. The differences between the model distributions of four species (O₃, NO, HO₂, CH₃O₂) for CASE 1 and those for CASE 2 in April. Units in percent. Positive values (solid line) indicate that the mixing ratios are higher for CASE 2, while negative values (dashed line) indicate that they are higher for CASE 1.

Table 1. The photochemical budgets for ozone in April at 65°N latitude and 2 km height for two model run cases. All values are in $10^8 \text{ molecules cm}^{-3} \text{ day}^{-1}$ production of ozone. Only major terms are calculated. Net photochemical production of ozone is depressed by introducing the washout terms for HO₂ and CH₃O₂ radicals (CASE 2).

	CASE 1	CASE 2
O(¹ D) + H ₂ O	- 15.3	- 11.3
O ₃ + OH	- 15.1	- 2.95
O ₃ + HO ₂	- 55.6	- 3.95
HO ₂ + NO	244.0	70.5
CH ₃ O ₂ + NO	17.8	4.48
Net photochemical production	166.0	40.8

CASE 1 : HO₂, CH₃O₂ washout terms are not included

CASE 2 : HO₂, CH₃O₂ washout terms are included

卓越した結果オゾン正味光化学生成項が抑えられる格好になっている (Table 1 参照)。

さて、高緯度域での地上オゾン観測から示唆される下部対流圏オゾン混合比の季節変化には CASE 2 と同様な double maxima 型の傾向が見られる¹⁰⁾。今回の数値実験はこのオゾン季節変化パターンが降水活動に伴う大気の酸化力低下 (peroxy radicals の減少) によるという新しい可能性を提示している。

5. ま と め

これまで global photochemical model では意識されていなかった peroxy radicals HO₂, CH₃O₂ の washout 効果を緯度—高度 2 次元光化学—輸送モデルに導入した。さらに化学種ごとの Henry's law constant や降水特性の時空間変動も考慮した詳細な washout parametrization を実現した数値モデルで、対流圏オゾンモデリングを行なった。

新 washout 項導入前と比較すると下部対流圏のオゾン混合比が高緯度の春から初夏にかけてを中心に減少した。それに伴い高緯度における対流圏オゾン混合比の季節変化が冬の single maximum 型から冬と夏の double maxima 型となった。高緯度域での地上オゾン観測から示唆される下部対流圏オゾン混合比の季節変化には上と同様な double maxima 型の傾向がしばしば見られるが、これが降水活動に伴う大気の酸化力低下によるという可能性が今回の数値実験で示された。

今後、hourly または daily のオゾン観測結果を 3 次元光化学—輸送モデルにより検証する試みが必要である。

謝 辞

気象研究所の佐々木徹氏に光化学 2 次元モデルを提供して頂きましたことを深く感謝致します。京都大学防災研究所の田中正昭助教授、西憲敬助手、寺尾徹氏と京都大学理学部の木田秀次教授には有意義な議論と助言を頂いたことを感謝致します。

参 考 文 献

- 1) Madronich, S. : Tropospheric photochemistry and its response to UV changes, in *The Role of the Stratosphere in Global Change*, NATO ASI Series Ser. I, Vol. 18, 1993, pp. 437 - 461.
- 2) Ehhalt, D. H. and J. W. Drummond : NO_x sources and the tropospheric distribution of NO_x

- during STRATOZ III, in *Tropospheric Ozone, NATO ASI Series Ser. C*, Vol. 227, 1988, pp. 217 - 237.
- 3) Henderson-Sellers, A. and M. F. Wilson : Surface albedo data for climatic modeling, *Rev. Geophys. Space Phys.*, Vol. 21, 1983, pp. 1743 - 1778.
 - 4) 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 10, *JPL Publication 92-20*, 1992.
 - 5) WMO : Atmospheric Ozone 1985, WMO Global Ozone Research and Monitoring Project, *Report No. 16*, 1986, Chapter 7.
 - 6) Hough, A. M. : Development of a two-dimensional global tropospheric model : model chemistry, *J. Geophys. Res.*, Vol. 96, 1991, pp. 7325 - 7362.
 - 7) Logan, J. A., M. J. Prather, S. C. Wofsy, and M. B. McElroy : Tropospheric chemistry : a global perspective, *J. Geophys. Res.*, Vol. 86, 1981, pp. 7210 - 7254.
 - 8) Thompson, A. M., M. A. Huntley and R. W. Stewart : Perturbations to tropospheric oxidants, 2, Model calculations of hydrogen peroxide in chemically coherent regions, *Atmos. Environ.*, Vol. 25 A, 1991, pp. 1837 - 1850.
 - 9) Giorgi, F. and W. L. Chameides : The rainout parameterization in the photochemical model, *J. Geophys. Res.*, Vol. 90, 1985, pp. 7872 - 7880.
 - 10) Oltmans, S. J. : Surface ozone measurements in clean air, *J. Geophys. Res.*, Vol. 86, 1981, pp. 1174 - 1180.
 - 11) Isaksen, I. S. A., O. 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.
 - 12) Lelieveld, J., P. J. Crutzen and H. Rodhe : Zonal Average cloud characteristics for global atmospheric chemistry modelling, *Rep. CM-76*, Dep. of Meteorol., Stockholm, 1989.
 - 13) Lelieveld, J. and P. J. Crutzen : The role of clouds in tropospheric photochemistry, *J. Atmos. Chem.*, Vol. 12, 1991, pp. 229 - 267.

付録 1. 地上破壊項のパラメタリゼーションについて

O_3 , HNO_3 , H_2O_2 については地表面での破壊を考慮した。これらの化学種は地表面との相互作用により分解し大気中から取り除かれる。地上破壊項 F_d の表現には Hough (1991)⁶⁾ のパラメタリゼーションを用いた。

$$F_d = \frac{V_d n_i}{\Delta z} \dots \dots \dots \text{付- (1)}$$

ただし、 V_d , n_i , Δz はそれぞれモデル下端グリッドの乾性沈着降下速度 (dry deposition velocity), 化学種 i の数密度, 鉛直グリッドの長さ ($\sim 4 \text{ km}$) である。乾性沈着降下速度は地表面の種類によって変化するので (Table 2 参照), モデルでは陸面 / 海面 / 雪水面分布データから緯度帯別, 季節別に沈着速度の値を求めた (Fig. 6 参照)。なお地表面パラメタの緯度分布と季節変化は ISCCP C 2 デー

Table 2. Dry deposition velocities V_d for various surface types. All values (in cm sec^{-1}) are taken from Hough (1991)⁶⁾.

	land	ocean	snow/ice
O_3	0.6	0.1	0.05
HNO_3	4.0	1.0	0.05
H_2O_2	1.0	1.0	0.05

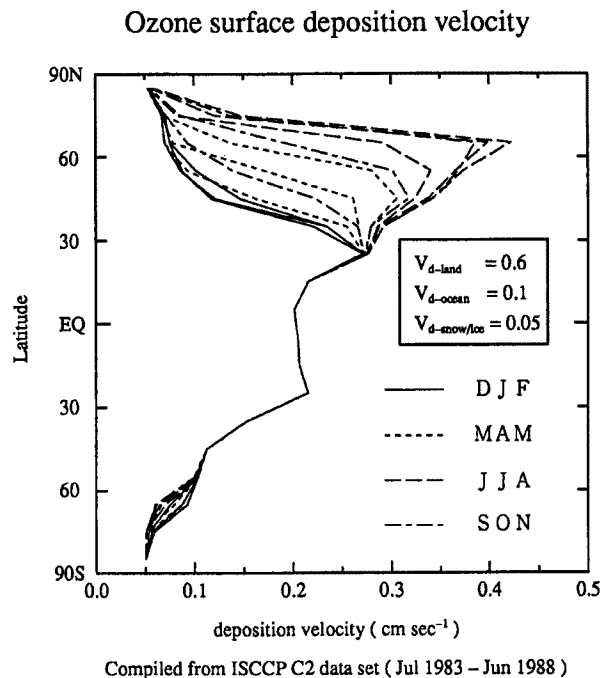


Fig. 6. Monthly zonal-mean surface deposition velocities for ozone estimated from the ISCCP C2 data of the global distributions of surface type and snow/ice cover.

タの1983年7月から1988年6月までの5年分の月別データを用いた。また Table 2 の沈着速度 V_1 は高度 1 m での値なのでこれをモデル下端グリッドの中間高度 ($\Delta z/2 \sim 2\text{ km}$) での値 V_d に変換せねばならないが、これには

$$V_d = \frac{V_1}{1 + V_1 \left(\frac{\Delta z/2}{K_z} \right)} \dots\dots\dots \text{付-(2)}$$

を用いた¹¹⁾。 K_z の値はモデルに入力される地表面での鉛直渦拡散係数 K_{zz} ($\sim 5\text{ m}^2\text{sec}^{-1}$) を採用した。

付録2. washout パラメタリゼーションについて

washout 効果は HNO_3 など可溶性化学種の対流圏での混合比決定に大きく影響する。オゾンが雨滴に直接取り込まれることはほとんどないが、オゾン生成前駆物質を通しての間接的影響を受ける。

本モデルでは可溶性化学種として $\text{HNO}_3, \text{H}_2\text{O}_2, \text{HO}_2, \text{CH}_3\text{O}_2, \text{HCHO}, \text{CH}_3\text{OOH}, \text{HCl}, \text{HBr}$ の8つを考慮し、washout lifetime τ_{rain} を下部対流圏で与えている。

化学種による溶解度の違いや降水過程の季節や緯度による変化を考慮した詳細なパラメタリゼーションを行なっているが、それについて以下で詳しく述べる。

水蒸気の rainout lifetime を $\tau_{\text{H}_2\text{O}}$ とすると水蒸気の連続式における rainout removal rate

$$W_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{\tau_{\text{H}_2\text{O}}} \dots\dots\dots \text{付-(3)}$$

が定義できる。Giorgi et al. (1985)⁹⁾ は鉛直1次元モデルにより τ_{H_2O} を計算して、対流圏内で一様に10日であると述べている。この値と水蒸気の数密度分布とを組み合わせれば上式より W_{H_2O} を求めることができる。

さて可溶性化学種 i の removal rate W_i は以下のように表現できる。

$$W_i = \frac{[C_i]_{eq}}{55.6} W_{H_2O} \dots\dots\dots \text{付-(4)}$$

ただし、 $[C_i]_{eq}$ は化学種 i の液相中の濃度で単位は $mol\ l^{-1}$ 、 W_{H_2O} の単位は $molecules\ cm^{-3}sec^{-1}$ 、55.6 (= 1000/18) は H_2O の単位を mol から l へ変換する定数である。

$[C_i]_{eq}$ は Henry の法則より次の様に決定される。

$$[C_i]_{eq} = n_i^{eq} H_i RT \dots\dots\dots \text{付-(5)}$$

ただし、 n_i^{eq} は化学種 i の平衡状態における気相中の数密度、 R 、 T は気体定数および気温、 H_i は effective Henry's law coefficient で一般には気温の関数で表現され、化学種により値が異なる。(Table 3 参照)。気相・液相中における化学種 i の総量 n_i は

$$n_i = [C_i]_{eq} AL \times 10^{-9} + n_i^{eq} \dots\dots\dots \text{付-(6)}$$

ただし、 A はアボガドロ数、 L は雲水量 (liquid water content) で単位は $g\ m^{-3}$ である。以上をまとめると

$$[C_i]_{eq} = \frac{n_i}{AL \times 10^{-9} + (H_i RT)^{-1}} \dots\dots\dots \text{付-(7)}$$

となり、化学種 i の removal rate W_i は

$$W_i = \frac{W_{H_2O}}{55.6} \times \frac{n_i}{AL \times 10^{-9} + (H_i RT)^{-1}} \dots\dots\dots \text{付-(8)}$$

washout lifetime τ_i は

$$1/\tau_i = \frac{W_{H_2O}}{55.6} \times \frac{1}{AL \times 10^{-9} + (H_i RT)^{-1}} \dots\dots\dots \text{付-(9)}$$

となる。このパラリゼーションを用いることによって化学種の溶解度による washout lifetime の違いを表現できる。

本モデルでは積分の時間ステップが1日なので、 HNO_3 のように極めて水に溶けやすい化学種については τ_i と n_i との相関性にも注意を払わねばならない。

Table 3. Effective Henry's law coefficients are listed in $mol\ l^{-1}\ atm^{-1}$. H 91 refers to Hough (1991)⁶⁾, and L 91 to Lelieveld et al. (1991)¹³⁾.

	$H_i\ (mol\ l^{-1}\ atm^{-1})$	reference
HCHO	$6.3 \times 10^3 \exp [6485 (1/T - 1/298)]$	H 91
CH ₃ O ₂ H	$2.21 \times 10^2 \exp [5607 (1/T - 1/298)]$	H 91
CH ₃ O ₂	$2.0 \times 10^3 \exp [6600 (1/T - 1/298)]$	L 91
H ₂ O ₂	$7.36 \times 10^4 \exp [6621 (1/T - 1/298)]$	H 91
HNO ₃	$3.3 \times 10^6 \exp [8700 (1/T - 1/298)]$	H 91
HO ₂	$2.0 \times 10^3 \exp [6600 (1/T - 1/298)]$	L 91

washout removal による n_i の変動幅が1日のうちに無視できない量に達するため、降水の間欠性 (transient effects) を考慮すると断続的な τ_i の変動との相関により、 n_i と $1/\tau_i$ の変動成分の積が日平均値の積に匹敵するためである。つまり高い溶解性をもつ化学種に対して (8)式をそのまま適用すると washout 効果を過大評価することになる。Giorgi et al. (1985)⁹⁾ はこの降水の間欠性を考慮することにより上式をさらに modify して

$$W_i^* = \frac{n_i}{T_s Q_i} \left[1 - \exp\left(-\frac{T_s}{\tau_i}\right) \right] \dots\dots\dots \text{付- (10)}$$

ただし

$$Q_i = 1 - f + \frac{f}{T_s/\tau_i} \left[1 - \exp\left(-\frac{T_s}{\tau_i}\right) \right]$$

を得た。ここで、 $T_s = T_d + T_w$ は降水が開始・終了して次に開始するまでの特性時間周期で、 T_d , T_w はそれぞれ“乾燥期”と“降水期”の特性時間、そして $f = T_w/T_s$ である。 τ_i は (9)式から求められる。 HNO_3 , H_2O_2 など effective Henry's law coefficients の値が大きい化学種に対しては (10)式を適用すべきである。

以上をまとめると可溶性化学種の washout removal rate W_i を計算するのに必要な情報は

- 化学物質ごとの effective Henry's law coefficients
- 水蒸気の rainout removal rate $W_{\text{H}_2\text{O}}$
- 気象学的条件 (気温・雲水量・降水サイクル)

である。

しかし Giorgi et al. (1985)⁹⁾ の1次元モデルでは鉛直拡散係数を一定値に固定した単純なモデルでの $W_{\text{H}_2\text{O}}$ を計算しているに過ぎず、現実大気の時空間変化を考慮しているとは言えない。

そこで、雨滴の生成量が雲水量 (liquid water content) に比例していると仮定すれば以下の方法により $W_{\text{H}_2\text{O}}$ が計算できる。

雲水量 L の緯度-高度分布 $L(\phi, \xi)$ が分かれば雨滴の緯度-高度分布 $D(\phi, \xi)$ は

$$D(\phi, \xi) = \alpha \times L(\phi, \xi) \dots\dots\dots \text{付- (11)}$$

と推定できる。ただし α は比例定数である。雨滴鉛直総量 D_{total} を

$$D_{total}(\phi) = \int_0^{\xi_{top}} D(\phi, \xi) d\xi = \alpha \times \int_0^{\xi_{top}} L(\phi, \xi) d\xi = \alpha \times L_{total}(\phi)$$

と定義すると、時間降水量 P の緯度分布 $P(\phi)$ から雨滴の rainout lifetime τ_{drop} は

$$\tau_{drop}(\phi) = \frac{D_{total}(\phi)}{P(\phi)} \dots\dots\dots \text{付- (12)}$$

なので、雨滴の rainout removal rate W_{drop} は

$$W_{drop}(\phi, \xi) = \frac{D(\phi, \xi)}{\tau_{drop}(\phi)} = \frac{L(\phi, \xi) \times P(\phi)}{L_{total}(\phi)} \dots\dots\dots \text{付- (13)}$$

となるが、今の場合、前述の水蒸気の rainout removal rate $W_{\text{H}_2\text{O}}$ は雨滴の rainout removal rate W_{drop} と等価である。

以上をもとに本モデルの washout パラメタリゼーションでは雲水量と降水量のデータから $W_{\text{H}_2\text{O}}$ の緯

度分布と季節変化を計算してモデルへ外的に入力, effective Henry's law coefficient (Table 3 参照) と気温のデータも参照して化学種ごとの washout lifetime τ_i を計算している。雲水量および降水サイクルの緯度-高度分布の季節変化は Lelieveld et al. (1989)¹²⁾ を採用した。ただし ice cloud については washout 効果への寄与が少ないものと仮定して無視した。降水量の緯度分布の季節変化は Susskind TOVS Gridded Fields データ, effective Henry's law coefficient は Hough (1991)⁶⁾ および Lelieveld et al. (1991)¹³⁾ をそれぞれ参照した。また, HCl, HBr については対流圏光化学活動への寄与が小さいので, washout lifetime τ_{rain} は effective Henry's law coefficient 等の考慮をしない Logan et al. (1981)⁷⁾ の簡単なパラメタリゼーションで与えた。