

冬季極域でのオゾン破壊過程シミュレーションモデルの構築について

池田 奈生*・林田佐智子**

1 はじめに

高度約 20km 付近に存在する成層圏オゾン層は、生物に有害な紫外線が地上に到達するのを防ぐという重要な役割を果たしている。しかしながら、近年人為起源物質による化学的オゾン破壊が全球的に進行し、特に冬の北極や南極で大規模な化学的オゾン破壊が観測されている。このオゾン破壊の主な原因は、大気中に放出された塩素系化学種によるものであることが知られている。冬季極域での大規模な化学的オゾン破壊は、次のようなプロセスを通して起こる。

冬季極域では、西風が強くなり極渦が発達する。これがいわば“壁”のように極渦内外の空気の混合を妨げる。この極渦内で気温が約-80 度以下になると極成層圏雲 (Polar Stratospheric Clouds:PSC) という特殊な雲が発生する。この雲は通常とは異なり高い高度で発生するため、日没後もわずかに太陽光があたる。この時アコヤ貝の内側のような色で発色するため、真珠母雲ともよばれている。通常大気中の塩素は、直接にはオゾンを破壊しない HCl や ClONO₂ といった不活性塩素に変換されている。しかしながら、PSC 上で起こる不均一反応によって、不活性塩素が Cl や ClO といった活性塩素に変換され、大気中に多量に放出されることにより、オゾンを大きく破壊する。この不均一反応速度は PSC の表面積の大きさに比例する。ここで、不均一反応とは PSC 表面上で起こる異相間反応のことである。さらに、気温が下がり PSC が気相中の HNO₃ を取り込み成長すると、粒子が重力落下し、対象としている高度から窒素系化学種が不可逆的に除去される。この現象は脱窒と呼ばれ、オゾン破壊の終息を妨げる。

PSC は両極域で発生するが、発生規模には大きな違いが存在する。南極では気温が PSC 形成気温より大きく下がり大規模な PSC が発生するため、オゾン破壊量の推定はある程度定量的に行われている。しかしながら北極は南極ほど気温が低下せず、さらに年ごとに気温変化が大きく異なるため PSC 発生などのオゾン破壊過程を定量的に推定することが難しく、その結果オゾン破壊量の推定も難しい。したがって、北極での PSC の発生に伴う塩素系化学種の変化、そしてこれに伴う化学的オゾン破壊への影響に対するさらなる理解が求められている。

これまで、極域での化学的オゾン破壊過程を理解するために、地上観測や飛行機観測などさまざまな方法でオゾンとオゾン破壊に関連する大気微量成分の観測が行われてきた。さらに近年では、広域で長期間連続観測が可能な衛星による観測も行われている。この中でも 1996 年に打ち上げられた日本の Advanced Earth Observing Satellite(ADEOS) 衛星に搭載された Improved

Limb Atmospheric Spectrometer(ILAS) センサーは、1997 年冬季北極域で ClONO₂ の連続観測に成功した。この時の ILAS の観測緯度帯は北緯 65 度から 70 度付近の極渦内外を含めた範囲で、冬から春にかけて長期間の連続観測を行なった。ClONO₂ は塩素系化学種の中でも主要な化学種であり、冬季北極域での塩素系化学種の変化を理解する上で重要な役割を果たす。一般に冬季北極域での ClONO₂ は一度不均一反応が起こると大きく減少するが、その後は増加傾向を示す。また減少した ClONO₂ 量が増加に転じるとき、生成速度は周囲に存在する NO₂ 量に依存する。したがって、この ILAS の ClONO₂ 観測値から PSC の発生に伴う塩素系化学種の変化を解析するためには、各空気塊が観測時以前に経験した不均一反応の程度と日照の影響を推定できるシミュレーションモデルが必要である。

そこで我々は、冬季北極域での化学反応過程を表現できるシミュレーションモデルの構築を行った。塩素系化学種の変化を解析するシミュレーションを行うには、化学種の濃度の時間変化を計算する光化学ボックスモデルと、観測された空気塊が進んできた経路を計算する流跡線ツールが必要である。流跡線計算を行うことにより、観測された空気塊が経験した光・温度環境の理解が可能となる。本稿では、第 2 節で光化学ボックスモデルの構築方法と、光化学ボックスモデルと流跡線計算モデルを組み合わせたシミュレーション方法について説明し、第 3 節で計算例について述べる。

2 シミュレーションモデルの開発と計算方法

2.1 光化学ボックスモデル

2.1.1 構築方法

本稿では、Kagawa and Hayashida[8] によって構築された光化学ボックスモデルを基礎とし、さらに改良を行った。

光化学ボックスモデルとは、各化学種の時間発展を連続微分方程式として表し、時間積分して各化学種の濃度を求めるものである。例えば次のような反応が起こるとき、



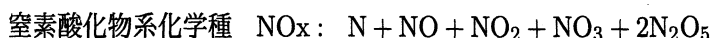
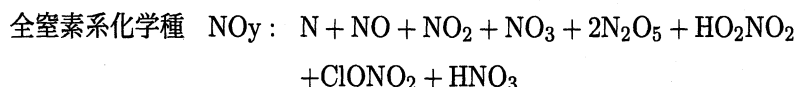
化学種 A の時間発展は A の生成項と消滅項から以下のように表される。

$$\frac{d[A]}{dt} = k_2[E][F] - k_1[A][B] - J_1[A] \quad (4)$$

このような微分方程式を各化学種毎に作成し、時間積分して時間発展を求める。

化学反応モデルを構築するにあたり、過去の研究では上記のような連立微分方程式を直接解く方法とファミリー法という 2 つの手法が用いられてきた。ファミリー法はすべての化学種に

ついて式(4)のような微分方程式を作成するのではなく、化学種をグループ化してグループごとに微分方程式を作成する方法である。このグループは相互に変化する化学種を1つのグループと考える。例として窒素系化学種をあげると、次のようなグループが考えられる。



ここで、 NO_y は全窒素系化学種、 NO_x は NO_y のうち比較的寿命が短いもので構成されている。そしてそれぞれの化学種の濃度は各グループ内に存在する分配比率を用いて決定される。

この方法により連立微分方程式の数を減らし、また式(4)の右辺において極端に大きい項(速い反応)と極端に小さい項(遅い反応)を組み合わせた計算が少なくなるため、数値発散しにくくなるというメリットがある。しかしながら同時に新たな化学反応を追加しにくいというデメリットも存在する。

一方、すべての化学種についての連立微分方程式を直接解く方法では、計算コストが非常にかかるが、新しい化学反応の追加や修正が行いやすいというメリットがある。計算機の計算能力が限られていた頃はファミリー法がよく使われていたが、現在の計算機の計算能力はこの方法でも十分解けるレベルに達しているため、連立微分方程式を直接解く方法がよく用いられる。

化学反応の反応速度は反応ごとに大きく異なるため、式(4)は刻み幅の取り方によって振動的に発散してしまう”硬い(stiff)”方程式である。したがってこのような”硬い”方程式を解くには安定な数値積分法を使用する必要がある。Sanduら[14, 13]はこの問題に対する最適な数値積分法について検討を行い、半陰的ルンゲクッタ法であるRosen-Brock法が最も実用的であることを示した。

そこで我々はモデル構築にあたって、Rosen-brock法を採用したアメリカのACD(Atmospheric Chemistry Division)/NCAR(National Center of Atmospheric Research)で開発されたRODAS(Runge-Kutta Rosenbrock Solver)[14, 13]を用いて連立微分方程式を解くプログラムを作成した。RODASはすべての化学種について微分方程式を作成し、Rosen-Brock法を用いて数値積分を行うプログラムを作成する。

このモデルは成層圏での化学反応過程を十分に表現できるように59種類の化学種(表1)、102種類の気相反応(表6)、48種類の光解離反応(表7)、7種類の不均一反応(表2)を含んでいる。CFCとHCFCが $\text{O}(^1\text{D})$ と反応する反応は、最終的にClOを生成すると仮定している。反応速度定数、光解離定数はJPL2002[12]の推奨値を使用する。

2.1.2 不均一反応

PSC上での不均一反応の反応速度は次のように与えられる。

$$k = \gamma \times \frac{\bar{c}}{4} \times \frac{A}{V} \quad (5)$$

表 1: モデルに含めた化学種のリスト

O(¹ D), O, O ₃
H, OH, H ₂ , HO ₂ , H ₂ O, H ₂ O ₂
N, NO, NO ₂ , NO ₃ , N ₂ O, HNO ₃ , HO ₂ NO ₂ , N ₂ O ₅
Cl, ClO, Cl ₂ , CCl ₂ , OClO, ClOO, Cl ₂ O ₂ , HCl, HOCl, ClONO ₂
Br, BrO, HBr, HOBr, BrCl, BrONO ₂
CH ₄ , CHO, CH ₂ O, CH ₃ , CH ₂ , CH ₃ O, CH ₃ O ₂ , CH ₃ OOH, CO, CO ₂
CH ₃ Cl, CH ₃ Br
CCl ₄ , CH ₃ CCl ₃ , CFC11 (CCl ₃ F), CFC12 (CCl ₂ F ₂), CFC13 (CClF ₃)
CFC113 (CCl ₂ FCClF ₂), CFC114 (CClF ₂ CClF ₂), CFC115 (CF ₃ CClF ₂)
HCFC22 (CHClF ₂), HCFC141B (CH ₃ CCl ₂ F), HCFC142B (CH ₃ CClF ₂)
Halon1211 (CBrClF ₂), Halon1301 (CBrF ₃)
N ₂ , O ₂ (O ₂ = 0.2095, N ₂ = 0.7905 MR)

ここで、 γ は気相分子のエアロゾルへの取り込み係数 ($0 \leq \gamma \leq 1$)、 \bar{c} は平均分子速度、 $\frac{A}{V}$ は単位空気体積当たりのエアロゾル表面積である。

PSC の組成は主に表 4 のように分類される。 γ の値は PSC の組成には強く依存しないことが実験結果より示されていることから、本モデルでは STS (Supercooled Ternary Solution: 三成分過冷却液滴) のみを仮定した。

不均一反応の取り込み係数 γ は室内実験から求められ、推奨値が JPL2002[12] に記載されている。STS に対する γ は求められていないため、ここでは硫酸エアロゾルの推奨値を使用した。使用した γ の参考文献を表 2 に示す。

不均一反応において、PSC 中に生成される HNO₃ は、粒子中に溶け込むと仮定した。また、不均一反応で反応する HCl は、大気中の HCl が PSC 中に溶け込み、大気中の ClONO₂ と反応すると仮定した。PSC 表面積は、まず Carslaw ら [1] の熱力学平衡式を利用して生成される PSC の体積を求めた。次に Deshler ら [3] で求められた STS の粒径分布と Hofmann ら [6] で求められたバックグラウンド粒子の粒径分布を用いて、STS とバックグラウンド粒子に対する体積・表面積変換係数を求め、表面積へと変換した。このとき、気温が低いと STS が生成され、高いとバックグラウンド粒子が生成されることから体積・表面積変換係数は気温の関数として表現した。表 3 に使用した粒径分布のデータを示す。

表 2: モデルに含めた不均一反応と参考文献

不均一反応	参考文献
$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}_{(\text{aer.})} \rightarrow 2\text{HNO}_3(\text{aer.})$	JPL2002[12]
$\text{ClONO}_2 + \text{HCl}_{(\text{aer.})} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{HNO}_3(\text{aer.})$	Shi et al., 2001[15]
$\text{ClONO}_2 + \text{H}_2\text{O}_{(\text{aer.})} \rightarrow \text{HOCl} + \text{HNO}_3(\text{aer.})$	Shi et al., 2001 [15]
$\text{HOCl} + \text{HCl}_{(\text{aer.})} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}_{(\text{aer.})}$	Shi et al., 2001 [15]
$\text{BrONO}_2 + \text{H}_2\text{O}_{(\text{aer.})} \rightarrow \text{HOBr} + \text{HNO}_3(\text{aer.})$	Hanson et al.,2003 [5]
$\text{HOBr} + \text{HCl}_{(\text{aer.})} \rightarrow \text{BrCl} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{aer.})}$	Waschewsky and Abbatt, 1999 [16]
$\text{BrONO}_2 + \text{HCl}_{(\text{aer.})} \rightarrow \text{BrCl} + \text{HNO}_3(\text{aer.})$	JPL2002 [12]

表 3: 粒径分布

	平均半径 (μm)	標準偏差
STS	0.29	1.45
バックグラウンド エアロゾル	0.08	1.8

2.1.3 太陽紫外線放射量

オゾンを破壊するラジカル種の濃度は太陽光に敏感に反応する。また冬季極域のオゾン破壊がおこる高度 20km 付近では、太陽天頂角がしばしば 90 度を超えるため多重散乱の効果を考慮しなければならない。Kagawa and Hayashida[8] は Chapman function を用いて太陽天頂角が 90° 以上の時の大気路程の補正を行っていた。ここで、大気路程とは太陽光が大気を通過するときの距離の指標である。そこで本モデルではより正確な多重散乱の効果を含めた太陽放射量を求めるために、TUV(Tropospheric Ultraviolet and Visible Radiation Model) の version 4.4[9] を用いた。TUV はアメリカの NCAR/ACD で開発されたモデルで、対流圏・成層圏での多重散乱を含めた太陽放射量の計算が可能である。ここでは、オゾンの高度分布として 1997 年 1 月の ILAS が観測した高度分布を与え、高度・太陽天頂角毎の太陽放射量を計算した。太陽天頂角の計算は Pitts ら [4] を参照した。太陽天頂角のしきい値は式 (6) を用いて計算した。

$$Z_{\text{sun}} = \frac{\pi}{2} + \sqrt{\frac{2z}{a}} \quad (6)$$

ここで、 z は高度 [km]、 a は地球の半径 (約 6370km) である。この式で出力される天頂角の単位はラジアンである。

は脱室の効果を含めていないため、気温が上がると PSC は蒸発して PSC 表面積が小さくなり、PSC 内に取り込まれた HNO_3 は大気中に放出され、 HNO_3 量は回復する。 ClO は日照に大きく左右される化学種である。図 1 の (6) は 7 日間の間の日照時を 1、日没時を 0 で示しており、 ClO は日照とともに増加し、日没とともに減少していることがわかる。このように、構築したモデルは極域のオゾン破壊に関わる化学反応過程を理論的に表現できていることがわかる。

4 まとめ

我々は、冬季北極域でのオゾン破壊に関わる化学反応過程を再現するために光化学ボックスモデルと流跡線ツールを用いたシミュレーションモデルを構築した。光化学ボックスモデルには、極域での化学反応過程の表現に必要な化学反応を含めた。また過冷却三成分溶液 (STS) を仮定して極成層圏雲 (PSC) の発生をモデルに組み込み、その表面上での不均一反応を化学反応モデルに加えた。また、極域の高度 20km 付近ではしばしば太陽天頂角が 90° を超えるため、多重散乱の効果を考慮しなければならない。そこで、多重散乱を考慮した太陽放射量を計算するために TUV を使用した。そして、流跡線上で光化学ボックスモデルの計算を行った。

計算結果は、このモデルが冬季北極域での化学反応過程を理論的に表現できていることを示した。以上のように、このモデルは冬季北極域でのオゾン破壊に関する化学反応過程の解析に有効であることを示した。

謝辞

流跡線ツールを提供して下さった宇宙航空研究開発機構/地球観測研究センターならびに国立環境研究所の皆様には感謝いたします。RODAS と TUV は NCAR/ACD より提供いただきました。また、Susan Solomon の 1 次元モデルは NOAA エアロノミー研究所の Susan Solomon 博士に提供いただいたものです。計算に用いた ILAS のデータは国立環境研究所の衛星観測研究チームから提供を受けました。

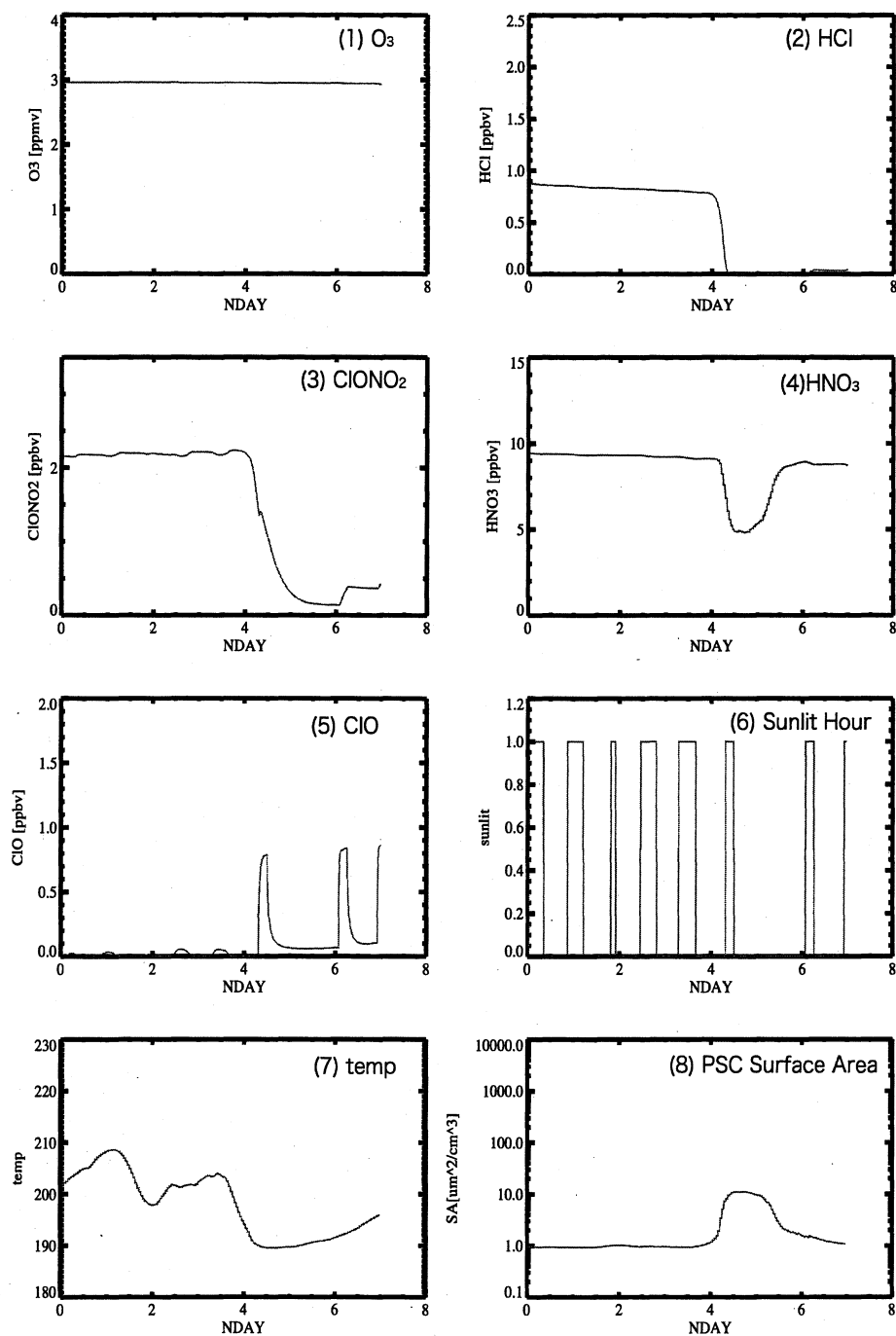


図 1: モデルの計算結果の一例。横軸は日数, 縦軸は各要素の値。 (1) O_3 [ppmv], (2) HCl [ppbv], (3) $ClONO_2$ [ppbv], (4) HNO_3 [ppbv], (5) ClO [ppbv], (6) 日照時間 (日照時は 1, 日没時は 0 で示している), (7) 気温 [K], (8) PSC の表面積 [$\mu m^2/cm^3$].

表 6: 気相反応リスト

Reaction	Rate Coefficient	reference
(1) $O + O + M \rightarrow O_2 + M$	$4.23 \times 10^{-28} \times (1./T) \times (1./T)$	JPL94
(2) $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$	$(6 \times 10^{-34}, 2.4, 1., 0.) \times 0.2095$	JPL00
(3) $O + O_3 \rightarrow 2O_2$	$8. \times 10^{-12} \times \exp(-2060./T)$	JPL97
(4) $O(^1D) + M \rightarrow O + M$	$0.2095 \times 3.2 \times 10^{-11} \times \exp(70./T)$ $+0.7905 \times 1.8 \times 10^{-11} \times \exp(110./T)$	JPL97
(5) $CH_4 + OH \rightarrow CH_3 + H_2O$	$2.45 \times 10^{-12} \times \exp(-1775./T)$	JPL97
(6) $CH_3 + O_2 + M \rightarrow CH_3O_2 + M$	$(4.5 \times 10^{-31}, 3., 1.8 \times 10^{-12}, 1.7) \times 0.2095$	JPL97
(7) $CH_3O_2 + NO \rightarrow CH_3O + NO_2$	$2.8 \times 10^{-12} \times \exp(300./T)$	JPL02
(8) $CH_3O_2 + CH_3O_2 \rightarrow 2CH_3O + O_2$	$2.5 \times 10^{-13} \times \exp(190./T) \times 0.3$	JPL97
(9) $CH_3O_2 + CH_3O_2 \rightarrow CH_2O + CH_3OH + O_2$	$2.5 \times 10^{-13} \times \exp(190./T) \times 0.6$	JPL97
(10) $CH_3O + O_2 \rightarrow CH_2O + HO_2$	$3.9 \times 10^{-14} \times \exp(-900./T) \times 0.2095$	JPL97
(11) $CH_3O + NO_2 + M \rightarrow CH_3ONO_2 + M$	$(5.3 \times 10^{-29}, 4.4, 1.9 \times 10^{-11}, 1.8)$	JPL02
(12) $CH_3O_2 + HO_2 \rightarrow CH_3OOH + O_2$	$4.1 \times 10^{-13} \times \exp(750./T)$	JPL02
(13) $CH_3OOH + OH \rightarrow CH_3O_2 + H_2O$	$3.8 \times 10^{-12} \times \exp(200./T) \times 0.7$	JPL97
(14) $CH_2O + OH \rightarrow CHO + H_2O$	9.0×10^{-12}	JPL02
(15) $CH_2O + O \rightarrow CHO + OH$	$3.4 \times 10^{-11} \times \exp(-1600./T)$	JPL97
(16) $CH_2O + Cl \rightarrow HCl + CHO$	$8.1 \times 10^{-11} \times \exp(-30./T)$	JPL97
(17) $CH_2O + NO_3 \rightarrow CHO + HNO_3$	5.8×10^{-16}	JPL97
(18) $CHO + O_2 \rightarrow CO + HO_2$	$5.2 \times 10^{-12} \times 0.2095$	JPL02
(19) $CO + OH \rightarrow HO_2 + CO_2$	$1.5 \times 10^{-13} \times (1. + 0.6 \times (\text{press}/1013.))$	JPL97
(20) $CH_4 + O(^1D) \rightarrow CH_3 + OH$	$1.5 \times 10^{-10} \times 0.75$	JPL97
(21) $CH_4 + O(^1D) \rightarrow CH_2O + H_2$	$1.5 \times 10^{-10} \times 0.05$	JPL97
(22) $CH_4 + O(^1D) \rightarrow CH_3O + H$	$1.5 \times 10^{-10} \times 0.2$	JPL97
(23) $H_2O + O(^1D) \rightarrow 2OH$	2.2×10^{-10}	JPL00
(24) $H_2 + O(^1D) \rightarrow H + OH$	1.1×10^{-10}	JPL97
(25) $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$	$(5.7 \times 10^{-32}, 1.6, 7.5 \times 10^{-11}, 0.) \times 0.2095$	JPL97
(26) $OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$	$4.8 \times 10^{-11} \times \exp(250./T)$	JPL00
(27) $OH + OH \rightarrow H_2O + O$	$4.2 \times 10^{-12} \times \exp(-240./T)$	JPL97
(28) $OH + HNO_3 \rightarrow H_2O + NO_3$	$(X1 + X3/(1. + X3/X2))$ $X1 = 2.4 \times 10^{-14} \times \exp(460./T)$ $X2 = 2.7 \times 10^{-17} \times \exp(2199./T)$ $X3 = 6.5 \times 10^{-34} \times \exp(1335./T) \times A$	JPL00
(29) $OH + NO_2 + M \rightarrow HNO_3 + M$	$(2.0 \times 10^{-30}, 3.0, 2.5 \times 10^{-11}, 0)$	JPL02
(30) $HO_2 + NO_2 + M \rightarrow HO_2NO_2 + M$	$(1.8 \times 10^{-31}, 3.2, 4.7 \times 10^{-12}, 1.4)$	JPL97
(31) $HO_2NO_2 + M \rightarrow HO_2 + NO_2 + M$	$(30)/(2.1 \times 10^{-27} \times \exp(10900./T) \times A)$	JPL97
(32) $HCl + OH \rightarrow H_2O + Cl$	$2.6 \times 10^{-12} \times \exp(-350./T)$	JPL97
(33) $ClO + HO_2 \rightarrow HOCl + O_2$	$2.7 \times 10^{-12} \times \exp(220./T)$	JPL02
(34) $H + O_3 \rightarrow OH + O_2$	$1.4 \times 10^{-10} \times \exp(-470./T)$	JPL97
(35) $OH + O \rightarrow O_2 + H$	$2.2 \times 10^{-11} \times \exp(120./T)$	JPL97
(36) $HO_2 + O \rightarrow O_2 + OH$	$3.0 \times 10^{-11} \times \exp(200./T)$	JPL00
(37) $OH + O_3 \rightarrow HO_2 + O_2$	$1.7 \times 10^{-12} \times \exp(-940./T)$	JPL02
(38) $HO_2 + O_3 \rightarrow OH + 2O_2$	$1.0 \times 10^{-14} \times \exp(-490./T)$	JPL02
(39) $HO_2 + NO \rightarrow OH + NO_2$	$3.5 \times 10^{-12} \times \exp(250./T)$	JPL97
(40) $HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$2.3 \times 10^{-13} \times \exp(600./T)$ $+1.7 \times 10^{-33} \times \exp(1000./T) \times A$	JPL97
(41) $H_2O_2 + OH \rightarrow HO_2 + H_2O$	$2.9 \times 10^{-12} \times \exp(-160./T)$	JPL97
(42) $OH + N \rightarrow NO + H$	5.0×10^{-11}	JPL97
(43) $OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$	$5.5 \times 10^{-12} \times \exp(-2000./T)$	JPL97

表 6: 気相反応リスト

Reaction	Rate Coefficient	reference
(44) $\text{N}_2\text{O} + \text{O}(^1\text{D}) \rightarrow 2\text{NO}$	6.7×10^{-11}	JPL00
(45) $\text{N}_2\text{O} + \text{O}(^1\text{D}) \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$	4.9×10^{-11}	JPL00
(46) $\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	$1.5 \times 10^{-11} \times \exp(-3600./T)$	JPL97
(47) $\text{N} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$	$2.1 \times 10^{-11} \times \exp(100./T)$	JPL97
(48) $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$3.0 \times 10^{-12} \times \exp(-1500./T)$	JPL00
(49) $\text{NO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	$5.6 \times 10^{-12} \times \exp(180./T)$	JPL00
(50) $\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$	$1.2 \times 10^{-13} \times \exp(-2450./T)$	JPL97
(51) $\text{NO}_2 + \text{NO}_3 + \text{M} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5 + \text{M}$	$(2. \times 10^{-30}, 4.4, 1.4 \times 10^{-12}, 0.7)$	JPL00
(52) $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{M} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3 + \text{M}$	$(51)/(3. \times 10^{-27} \times \exp(10991./T) \times A)$	JPL00
(53) $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}$	$2.4 \times 10^{-12} \times \exp(-1250./T)$	JPL02
(54) $\text{CH}_3\text{CCl}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 3\text{Cl}$	$1.6 \times 10^{-12} \times \exp(-1520./T)$	JPL02
(55) $\text{CCl}_4 + \text{O}(^1\text{D}) \rightarrow \text{ClO}$	$3.3 \times 10^{-10} \times 0.9$	JPL97
(56) $\text{CCl}_4 + \text{O}(^1\text{D}) \rightarrow \text{O} + \text{CCl}_4$	$3.3 \times 10^{-10} \times 0.1$	JPL97
(57) $\text{CFC11} + \text{O}(^1\text{D}) \rightarrow \text{ClO}$	$2.3 \times 10^{-10} \times 0.9$	JPL97
(58) $\text{CFC11} + \text{O}(^1\text{D}) \rightarrow \text{O} + \text{CFC11}$	$2.3 \times 10^{-10} \times 0.1$	JPL97
(59) $\text{CFC12} + \text{O}(^1\text{D}) \rightarrow \text{ClO}$	$1.4 \times 10^{-10} \times 0.9$	JPL97
(60) $\text{CFC12} + \text{O}(^1\text{D}) \rightarrow \text{O} + \text{CFC12}$	$1.4 \times 10^{-10} \times 0.1$	JPL97
(61) $\text{CFC113} + \text{O}(^1\text{D}) \rightarrow \text{ClO}$	$2. \times 10^{-10} \times 0.9$	JPL97
(62) $\text{HCFC22} + \text{O}(^1\text{D}) \rightarrow \text{ClO}$	$1.0 \times 10^{-10} \times 0.55$	JPL02
(63) $\text{HCFC22} + \text{O}(^1\text{D}) \rightarrow \text{O} + \text{HCFC22}$	$1.0 \times 10^{-10} \times 0.28$	JPL02
(64) $\text{HCFC22} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$1.05 \times 10^{-12} \times \exp(-1600./T)$	JPL02
(65) $\text{HCFC141} + \text{O}(^1\text{D}) \rightarrow \text{ClO}$	$2.6 \times 10^{-10} \times 0.9$	JPL97
(66) $\text{HCFC141} + \text{O}(^1\text{D}) \rightarrow \text{O} + \text{HCFC141}$	$2.6 \times 10^{-10} \times 0.1$	JPL97
(67) $\text{HCFC142B} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$1.3 \times 10^{-12} \times \exp(-1770./T)$	JPL02
(68) $\text{HCFC142B} + \text{O}(^1\text{D}) \rightarrow \text{ClO}$	$2.2 \times 10^{-10} \times 0.9$	JPL97
(69) $\text{HCFC142B} + \text{O}(^1\text{D}) \rightarrow \text{HCFC142B} + \text{O}$	$2.2 \times 10^{-10} \times 0.1$	JPL97
(70) $\text{CH}_4 + \text{Cl} \rightarrow \text{HCl} + \text{CH}_3$	$9.6 \times 10^{-12} \times \exp(-1360./T)$	JPL00
(71) $\text{Cl} + \text{O}_3 \rightarrow \text{ClO} + \text{O}_2$	$2.3 \times 10^{-11} \times \exp(-200./T)$	JPL00
(72) $\text{ClO} + \text{O} \rightarrow \text{Cl} + \text{O}_2$	$3.0 \times 10^{-11} \times \exp(70./T)$	JPL00
(73) $\text{ClO} + \text{NO} \rightarrow \text{Cl} + \text{NO}_2$	$6.4 \times 10^{-12} \times \exp(290./T)$	JPL97
(74) $\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}$	$3.7 \times 10^{-11} \times \exp(-2300./T)$	JPL97
(75) $\text{Cl} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{O}_2$	$1.8 \times 10^{-11} \times \exp(170./T)$	JPL97
(76) $\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{HO}_2$	$1.1 \times 10^{-11} \times \exp(-980./T)$	JPL97
(77) $\text{HCl} + \text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{Cl}$	$1.0 \times 10^{-11} \times \exp(-3300./T)$	JPL97
(78) $\text{ClO} + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{ClONO}_2 + \text{M}$	$(1.8 \times 10^{-31}, 3.4, 1.5 \times 10^{-11}, 1.9)$	JPL97
(79) $\text{HOCl} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{ClO}$	$3.0 \times 10^{-12} \times \exp(-500./T)$	JPL97
(80) $\text{ClO} + \text{ClO} + \text{M} \rightarrow \text{Cl}_2\text{O}_2 + \text{M}$	$(1.6 \times 10^{-32}, 4.5, 2.0 \times 10^{-12}, 2.4)$	JPL02
(81) $\text{ClOO} + \text{M} \rightarrow \text{Cl} + \text{O}_2 + \text{M}$	$(2.7 \times 10^{-33}, 1.5, 1, 0)/(5.7 \times 10^{-25} \times \exp(2500./T) \times A)$	JPL97
(82) $\text{Cl}_2\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow 2\text{ClO} + \text{M}$	$(80)/(1.27 \times 10^{-27} \times \exp(8744./T) \times A)$	JPL00
(83) $\text{ClO} + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{Cl}$	$7.4 \times 10^{-12} \times \exp(270./T)$	JPL00
(84) $\text{ClO} + \text{OH} \rightarrow \text{HCl} + \text{O}_2$	$6.0 \times 10^{-13} \times \exp(230./T)$	JPL02
(85) $\text{ClO} + \text{ClO} \rightarrow \text{OClO} + \text{Cl}$	$3.5 \times 10^{-13} \times \exp(-1370./T)$	JPL97
(86) $\text{ClO} + \text{ClO} \rightarrow \text{ClOO} + \text{Cl}$	$3.0 \times 10^{-11} \times \exp(-2450./T)$	JPL97
(87) $\text{ClO} + \text{ClO} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{O}_2$	$1.0 \times 10^{-12} \times \exp(-1590./T)$	JPL97
(88) $\text{Br} + \text{O}_3 \rightarrow \text{BrO} + \text{O}_2$	$1.7 \times 10^{-11} \times \exp(-800./T)$	JPL97
(89) $\text{BrO} + \text{O} \rightarrow \text{Br} + \text{O}_2$	$1.9 \times 10^{-11} \times \exp(230./T)$	JPL97
(90) $\text{BrO} + \text{NO} \rightarrow \text{Br} + \text{NO}_2$	$8.8 \times 10^{-12} \times \exp(260./T)$	JPL97
(91) $\text{BrO} + \text{ClO} \rightarrow \text{Br} + \text{OClO}$	$9.5 \times 10^{-13} \times \exp(550./T)$	JPL00
(92) $\text{BrO} + \text{ClO} \rightarrow \text{Br} + \text{ClOO}$	$2.3 \times 10^{-12} \times \exp(260./T)$	JPL00

表 6: 気相反応リスト

Reaction	Rate Coefficient	reference
(93) $\text{BrO} + \text{ClO} \rightarrow \text{BrCl} + \text{O}_2$	$4.1 \times 10^{-13} \times \exp(290./T)$	JPL00
(94) $\text{BrO} + \text{BrO} \rightarrow 2\text{Br} + \text{O}_2$	$2.4 \times 10^{-12} \times \exp(40./T)$	JPL97
(95) $\text{Br} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{O}_2$	$1.5 \times 10^{-11} \times \exp(-600./T)$	JPL97
(96) $\text{Br} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{HO}_2$	$1.0 \times 10^{-11} \times \exp(-3000./T)$	JPL97
(97) $\text{HBr} + \text{OH} \rightarrow \text{Br} + \text{H}_2\text{O}$	1.0×10^{-11}	JPL97
(98) $\text{HBr} + \text{O} \rightarrow \text{Br} + \text{OH}$	$5.8 \times 10^{-12} \times \exp(-1500./T)$	JPL97
(99) $\text{BrO} + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{BrONO}_2 + \text{M}$	$(5.2 \times 10^{-31}, 3.2, 6.9 \times 10^{-12}, 2.9)$	JPL97
(100) $\text{BrO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HOBr} + \text{O}_2$	$3.4 \times 10^{-12} \times \exp(540./T)$	JPL97
(101) $\text{Br} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{HBr} + \text{CHO}$	$1.7 \times 10^{-11} \times \exp(-800./T)$	JPL97
(102) $\text{CH}_3\text{Br} + \text{OH} \rightarrow \text{Br}$	$2.35 \times 10^{-12} \times \exp(-1300./T)$	JPL02

A: 大気分子密度

press: 気圧 [hPa]

JPL97: DeMore et al.[1997][2]

JPL00: Sander et al.[2000][11]

JPL02: Sander et al.[2002][12]

三体反応は (a,b,c,d) で表現している。ここで、反応速度 k は

$$k(t) = \left(\frac{k_0(t)A}{1 + \frac{k_0(t)A}{k_\infty(t)}} \right) 0.6 \left\{ 1 + \left[\log_{10} \left(\frac{k_0(t)A}{k_\infty(t)} \right) \right]^2 \right\}^{-1}$$

で表される。 $k_0(t)$, $k_\infty(t)$ はそれぞれ

$$k_0(t) = a \cdot \left(\frac{t}{300} \right)^{-b}$$

$$k_\infty(t) = c \cdot \left(\frac{t}{300} \right)^{-d}$$

である。

reference が JPL02 と表記されている反応は、JPL2002 で反応速度定数が更新された反応である。本モデルでは、Kagawa and Hayashida[8] で使用された JPL2000 のデータから JPL2002 への更新を行った。

表 7: 光解離反応のリスト

Photolysis
(1) $\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{O}$
(2) $\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}(^1\text{D})$
(3) $\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$
(4) $\text{CH}_4 + h\nu \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$
(5) $\text{CH}_4 + h\nu \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}_2$
(6) $\text{CH}_4 + h\nu \rightarrow \text{CH} + \text{H}_2 + \text{H}$
(7) $\text{CH}_3\text{OOH} + h\nu \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$
(8) $\text{CH}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{H} + \text{CHO}$
(9) $\text{CH}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$
(10) $\text{CO}_2 + h\nu \rightarrow \text{CO} + \text{O}$
(11) $\text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{H} + \text{OH}$

表 7: 光解離反応のリスト

Photolysis	
(12)	$\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{OH}$
(13)	$\text{HO}_2\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_3$
(14)	$\text{N}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}(^1\text{D})$
(15)	$\text{NO} + h\nu \rightarrow \text{N} + \text{O}$
(16)	$\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}$
(17)	$\text{NO}_3 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$
(18)	$\text{NO}_3 + h\nu \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}$
(19)	$\text{N}_2\text{O}_5 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O} + \text{NO}_3$
(20)	$\text{N}_2\text{O}_5 + h\nu \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3$
(21)	$\text{HNO}_3 + h\nu \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$
(22)	$\text{HO}_2\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{HO}_2 + \text{NO}_2$
(23)	$\text{CH}_3\text{Cl} + h\nu \rightarrow \text{Cl} + \text{CH}_3$
(24)	$\text{CH}_3\text{Br} + h\nu \rightarrow \text{Br} + \text{CH}_3$
(25)	$\text{CCl}_4 + h\nu \rightarrow 4\text{Cl}$
(26)	$\text{CH}_3\text{CCl}_3 + h\nu \rightarrow 3\text{Cl}$
(27)	$\text{CFC11} + h\nu \rightarrow 3\text{Cl}$
(28)	$\text{CFC12} + h\nu \rightarrow 2\text{Cl}$
(29)	$\text{CFC113} + h\nu \rightarrow 3\text{Cl}$
(30)	$\text{CFC114} + h\nu \rightarrow 3\text{Cl}$
(31)	$\text{CFC115} + h\nu \rightarrow 3\text{Cl}$
(32)	$\text{HCFC22} + h\nu \rightarrow \text{Cl}$
(33)	$\text{HCFC142B} + h\nu \rightarrow \text{Cl}$
(34)	$\text{HAL1211} + h\nu \rightarrow \text{Br} + \text{Cl}$
(35)	$\text{HAL1301} + h\nu \rightarrow \text{Br}$
(36)	$\text{HCl} + h\nu \rightarrow \text{H} + \text{Cl}$
(37)	$\text{ClONO}_2 + h\nu \rightarrow \text{Cl} + \text{NO}_3$
(38)	$\text{HOCl} + h\nu \rightarrow \text{OH} + \text{Cl}$
(39)	$\text{Cl}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow \text{Cl} + \text{ClOO}$
(40)	$\text{Cl}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{Cl}$
(41)	$\text{ClONO}_2 + h\nu \rightarrow \text{ClO} + \text{NO}_2$
(42)	$\text{OCIO} + h\nu \rightarrow \text{ClO} + \text{O}$
(43)	$\text{BrCl} + h\nu \rightarrow \text{Br} + \text{Cl}$
(44)	$\text{BrO} + h\nu \rightarrow \text{Br} + \text{O}$
(45)	$\text{HBr} + h\nu \rightarrow \text{Br} + \text{H}$
(46)	$\text{HOBr} + h\nu \rightarrow \text{Br} + \text{OH}$
(47)	$\text{BrONO}_2 + h\nu \rightarrow \text{BrO} + \text{NO}_2$
(48)	$\text{BrONO}_2 + h\nu \rightarrow \text{Br} + \text{NO}_3$

Kagawa and Hayashida[8] では JPL2000 の推奨値が用いられていたが、本モデルでは JPL2002 のデータへの更新を行った。

参考文献

- [1] Carslaw, K. S., Luo, B. and Peter, T.: An analytic expression for the composition of aqueous HNO_3 - H_2SO_4 stratospheric aerosols including gas phase removal of HNO_3 , *Geophys. Res. Lett.*, Vol. 22, No. 14, pp. 1877-1880 (1995).
- [2] DeMore, W. B., Sander, S., Golden, D. M., Hampson, R. F., Kurylo, M. J., Howard, C. J., Ravishankara, A. R., Kolb, C. E. and Molina, M. J.: Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in stratospheric modeling, Jet Propulsion Laboratory (1997).
- [3] Deshler, T., Nardi, B., Adriani, A., Cairo, F., Hansen, G., Fierli, F., Hauchecorne, A. and Pulvirenti, L.: Determining the index of refraction of polar stratospheric clouds above Andoya (69°N) by combining size-resolved concentration and optical scattering measurements, *J. Geophys. Res.*, Vol. 105, No. D3, pp. 3943-3954 (2000).
- [4] Finlayson-Pitts, B. J. and J. N. Pitts, J.: *Chemistry of the upper and lower atmosphere*, Academic Press (1999).
- [5] Hanson, D. R.: Reactivity of BrONO_2 and HOBr on sulfuric acid solutions at low temperatures, *J. Geophys. Res.*, Vol. 108, No. D8, p. 4239 (2003).
- [6] Hofmann, D. J. and Rosen, J. M.: On the temporal variation of stratospheric aerosol size and mass during the first 18 months following the 1982 eruptions of El Chichon, *J. Geophys. Res.*, Vol. 89, pp. 4883-4890 (1984).
- [7] Irie, M., Koike, M., Kondo, Y., Bodeker, G. E., Danilin, M. Y. and Sasano, Y.: Redistribution of nitric acid in the Arctic lower stratosphere during the winter of 1996-1997, *J. Geophys. Res.*, Vol. 106, No. D19, pp. 23,139-23,150 (2001).
- [8] Kagawa, A. and Hayashida, S.: Analysis of ozone loss in the Arctic stratosphere during the late winter and spring of 1997 using the Chemical Species Mapping on Trajectories (CSMT) technique, *J. Geophys. Res.*, Vol. 108, No. D22, p. 4698 (2003).
- [9] Madronich, S.: Photodissociation in the atmosphere: 1. Actinic flux and the effect of ground reflections and clouds, *J. Geophys. Res.*, Vol. 92, pp. 9740-9752 (1987).
- [10] Matsuzono, T., Sano, T. and Ogawa, T.: *Development of the Trajectory Analysis Model (EORC-TAM)* (1998).
- [11] Sander, S., Friedl, R. R., DeMore, W. B., Golden, D. M., Kurylo, M. J., Hampson, R. F., Huie, R. E., Moortgat, G. K., Ravishankara, A. R., Kolb, C. E. and Molina, M. J.: Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Modeling, Jet Propulsion Laboratory (2000).

- [12] Sander, S., Friedl, R. R., Golden, D. M., Kurylo, M. J., Huie, R. E., Orkin, V. L., Moortgat, G. K., Ravishankara, A. R., Kolb, C. E. and Molina, M. J.: Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, Jet Propulsion Laboratory (2003).
- [13] Sandu, A., Verwer, J. G., Blom, J. G., Spee, E. J., Carmichael, G. R. and Potra, F. A.: Benchmarking stiff ode solvers for atmospheric chemistry problem 2: Rosenbrock Solvers, *Atmos. Environ.*, Vol. 31, No. 20, pp. 3459–3472 (1997b).
- [14] Sandu, A., Verwer, J. G., Vanloon, M., Carmichael, G. R., Potra, F. A., Dabdub, D. and Seinfeld, J. H.: Benchmarking stiff ode solvers for atmospheric chemistry problems-1. Implicit vs explicit, *Atmos. Environ.*, Vol. 31, No. 19, pp. 3151–3166 (1997a).
- [15] Shi, Q., Jayne, J. T., Kolb, C. E., Worsnop, D. R. and Davidovits, P.: Kinetic model for reaction of ClONO_2 with H_2O and HCl and HOCl with HCl in sulfuric acid solutions, *J. Geophys. Res.*, Vol. 106, No. D20, pp. 24,259–24,274 (2001).
- [16] Waschewsky, G. C. G. and Abbatt, J. P. D.: HOBr in sulfuric acid solutions: Solubility and reaction with HCl as a function of temperature and concentration, *J. Phys. Chem. A*, Vol. 103, pp. 5312–5320 (1999).
- [17] Woodbridge, E. L., Elkins, J. W., Fahey, D. W., Heidt, L. E., Solomon, S., Baring, T. J., Gilpin, T. M., Pollock, W. H., Schauffler, S. M., Atlas, E. L., Loewenstein, M., Podolske, J. R., Webster, C. R., May, R. D., Gilligan, J. M., Montzka, S. A., Boering, K. A. and Salawitch, R. J.: Estimates of total organic and inorganic chlorine in the lower stratosphere from in situ and flask measurements during AASE II, *J. Geophys. Res.*, Vol. 100, No. D2, pp. 3057–3064 (1995).
- [18] 河瀬祥子：成層圏大気微量成分再現手法の提案とその信頼性の検証，修士論文，奈良女子大学大学院 (2002).

A technical note on a simulation model for polar ozone destruction

IKEDA Nao and HAYASHIDA Sachiko

Stratospheric ozone destruction by anthropogenic chemical substances is well known as one of the serious global environmental problems. In the Polar Regions, significant chemical ozone destruction has been observed. The understanding of chemically induced ozone loss in the polar stratosphere has increased significantly over the past decade. However, quantitative estimates of ozone loss remain uncertain. Especially in the Arctic, chemical conditions in the winter stratosphere highly depend on dynamic processes; thus, it is difficult to estimate the amount of chemical ozone destruction quantitatively. Therefore, a detailed study on chemical ozone destruction processes is required.

We constructed a simulation model of polar ozone destruction processes using a chemical box model combined with a trajectory tool. The chemical box model includes the sufficient number of chemical reactions in order to explain the chemical processes in winter polar region. It also includes the TUV (Tropospheric Ultraviolet and Visible Radiation Model) to calculate multiple scattering of solar ultraviolet flux, which is important for simulating radical species that are sensitive to ultraviolet intensity. The chemical box model is run along the trajectories to obtain the mixing ratios of the chemical species.

The simulation model reproduced ozone destruction processes in winter polar region successfully. This report describes the details of the simulation model and demonstrates its validity for ozone studies.