

ILAS データによる PSCs の化学組成推定 -粒子の流跡線を考慮して-

齋藤尚子*、林田佐智子(奈良女子大理)、笹野泰弘(国立環境研究所)

1. 研究の背景および目的

極成層圏雲(Polar Stratospheric Clouds; PSCs)は、極域下部成層圏における大規模なオゾン破壊現象において重要な役割を果たしている[Solomon, 1990]。PSCs の表面上で引き起こされる不均一反応によって、オゾン破壊に不活性な物質が活性化される。また、PSCs 粒子が重力落下することによって、粒子中に取り込まれた硝酸が大気中から不可逆的に除去される(脱室)。PSCs の化学組成および相を知ることは、オゾン減少率を正確に評価し、冬季極域におけるオゾン破壊メカニズムの詳細を知る上で非常に重要である。Ravishankara and Hanson [1996]やBorrmann et al. [1997]は、液相粒子が固相粒子と比べて、より効果的に不活性塩素を活性化することを示した。また、固相粒子は、不均一反応においてだけでなく、粒子の重力沈降に伴う NO_y や水蒸気の再配置プロセスにおいても重要であることがわかっている。type II PSCs 粒子(氷粒子)が形成されるような温度条件になかなか達しない北極においては、硝酸を含む固相粒子の存在がしばしば北極で観測される大規模な脱室の主な原因になっているものと考えられている。

改良型大気周縁赤外分光計(Improved Limb Atmospheric Spectrometer; ILAS)は、ADEOS(Advanced Earth Observing Satellite)衛星に搭載された太陽掩蔽法のセンサーで、1996年11月から1997年6月までの約8ヶ月間にわたり、オゾン、硝酸、水蒸気等の成層圏大気微量成分およびエアロゾルの高度プロファイルを観測した。ILAS は一日に両半球の高緯度帯(北緯 57.1 ~ 72.7 度、南緯 64.3 ~ 88.2 度)のそれぞれ約 14 地点で観測を行っている。

1997年冬季および初春の北極域では例年になく大規模なオゾン減少が観測された。ADEOS 衛星と Earth Probe 衛星に搭載された TOMS(Total Ozone Mapping Spectrometer)は、1997年3月下旬および4月初旬の北極上空で記録的に低いオゾン全量を観測している[Newman et al., 1997]。ILAS はこの時期の北極域で PSCs を継続的に観測した唯一の衛星搭載センサーである。

本研究では、1997年冬季および初春の北極域で ILAS によって観測された PSCs の時間・空間分布を明らかにし、観測された PSCs の化学組成を推論することを目的としている。さらに PSC 粒子が経てきた気温履歴を調べ、結果を PSCs 形成理論と比較した。

2. PSCs 判定方法

ILAS 可視エアロゾルデータを用いて観測されたイベントが PSCs であるか否かを判定するために、Poole and Pitts [1994]や Fromm et al. [1997]らと似た手法を採用した。それらの研究では、PSCs が存在しないところでのエアロゾル消散係数レベル、すなわち成層圏におけるバックグラウンドエアロゾルレベルを定義し、そのレベルから著しく大きい消散係数値を持つデータを PSC イベントと定義している。我々は、極渦内で対応する気温が 200K 以上である領域のすべての消散係数データを 10 日ごと高度ごとに平均し、その平均値をそれぞれの期間のバックグラウンドエアロゾルレベルと定義した。次に、平均値と標準偏差を指標とした消散係数データヒストグラムを詳細に検討して閾値を平均値 + 5 倍の標準偏差に設定し、消散係数が同時期の閾値を越えていてかつ相対エラーが 100%を超えないイベントを PSC と判定した(“5sgm-selected”event)[Hayashida et al., 2000b]。この手法では、1月中旬の閾値が他の時期のそれと比べて極端に小さく設定されてしまうが、これはこの時期に 200K 以上という暖かい領域での観測が少なかったためであり、この領域で統計的に有意な閾値を決めることは困難である。

そこで我々は、閾値を決める際にその期間のデータに前後 5 日分のデータを加えて計算を行った。その結果、以前より現実的な閾値を設定することができた。それでもなお 1月中旬の高高度で閾値が設定できないところがあったが、そのような高度では PSCs もあまり観測されていないので判定にはほとんど影響ないものと考えられる。今回の手法で PSCs である可能性が高いと判定されたイベントは約 200 あった。

3. 1997年冬季北極域 PSCs の時間・空間分布

図1は、ILASによるPSCs観測位置を示した経度・高度断面図である。ILAS観測地点での最低気温もあわせて示してある。1、2月は、ほとんどのPSCsはグリニッジを中心に東経90度から西経90度の範囲で観測されているが、3月にはさらに東よりの東経120度付近で観測されており、観測高度も低高度に遷移している。

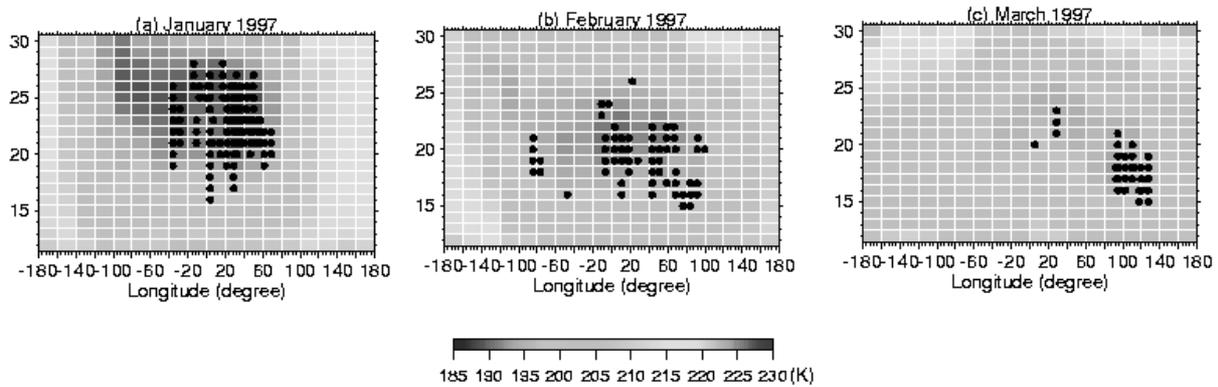


図1：1997年1月(a)、2月(b)、3月(c)のILAS観測地点での最低気温とPSCイベントの経度・高度断面図。黒丸はPSCイベントを示している。

4. PSCs 理論値との比較

ILASデータと様々な組成のPSC理論値とを比較することで、観測されたPSCsの化学組成を推定することが可能となる。PSCs組成と大気中の硝酸量、水蒸気量は非常に密接に関わっているが、ILASは消散係数だけでなく硝酸、水蒸気の高度プロファイルを広域にわたって同時に観測しているため、これらの理論値をより正確に計算することができる。本研究では、PSCsの組成としてSTS(supercooled ternary solution)、NAD(nitric acid dihydrate)、NAT(nitric acid trihydrate)を考慮し、それぞれの粒子の存在を仮定した時の理論値と観測値との比較を行った。

極渦内で対応する気温が200K以上のバックグラウンド状態と見なせる領域の全硝酸データ、全水蒸気データを10日ごと高度ごとに平均し、その平均値をそれぞれの期間の硝酸全量、水蒸気全量と定義した。硫酸全量はCarlawの理論式[Carlaw *et al.*, 1995]を高温条件下に適用し、ILASのバックグラウンドエアロゾルに合うように決めた(詳細はHayashida *et al.* [2000a]を参照のこと)。

STS粒子形成を仮定した時に理論的に期待できる粒子体積および粒子に取り込まれた後に気相中に残存する硝酸量は、ILASデータから見積もられた硝酸量、水蒸気量、硫酸量を与えて、熱力学モデルに基づいたCarlawの理論式[Carlaw *et al.*, 1995]を援用することで計算することができる。NAD粒子、NAT粒子と平衡状態となる硝酸蒸気圧はWorsnop *et al.* [1993]とHanson and Mauersberger [1988]をもとに計算した。密度を仮定して(1.62g/cm³) [Hofmann and Deshler, 1991]、これらの粒子の体積も計算している。STS、NAD、NAT粒子の理論体積とILASのエアロゾル消散係数データとを比較するためには、PSCs粒子体積を0.78 μm 消散係数に変換しなければならない。STSの複素屈折率は気温依存を考慮した値を与え[Luo *et al.*, 1996]、NAD、NATの複素屈折率は赤外波長帯で測定された値を与えた[Toon *et al.*, 1994]。粒径分布は、PSCsの存在が強く示唆されるOPCデータ[Deshler *et al.*, 2000]をもとにフィッティングして得られたbimodal粒径分布を仮定し、ミー散乱理論を応用して、体積-消散係数変換係数を求めた。

図2は、1月中旬高度22、23kmでのILAS消散係数データとUKMO気温データ(a)、ILAS硝酸データとUKMO気温データ(b)の散布図である。黒丸はPSCsと判定されたデータを表している。10日ごと高度ごとにILASデータから見積もられた値を用いて計算されたSTS(実線)、NAD(点線)、NAT(破線)の理論曲線もあわせて示してあ

る。図 2(a)中、太実線は PSCs 粒子の変換係数を用いて粒子体積を消散係数に変換した理論値であり、細実線はバックグラウンド条件下の変換係数を用いて変換された理論値である。消散係数が小さく、PSCs の存在を示唆していないデータはバックグラウンド状態を仮定した STS 理論曲線によく対応している。図より、1 月中旬の高度 22km 付近で Type Ib STS PSCs が観測されていたことが強く示唆される。消散係数値が STS 理論値に対応して増加しているところで硝酸が減少しており、特に低温領域においては消散係数が大きくなると硝酸がより減少しているようである。特に 1 月 19、20 日は鉛直方向に比較的広範囲で Type Ib PSCs が観測されていた。

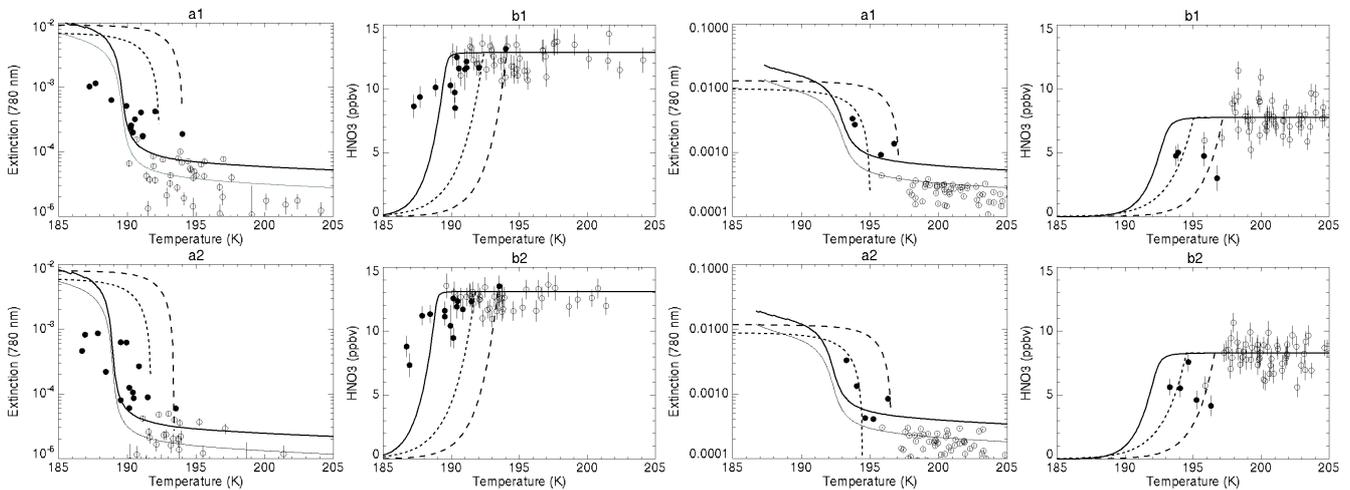


図 2：1 月中旬高度 22km(1)、23km(2)における ILAS 消散係数データと UKMO 気温データ(a)、ILAS 硝酸データと UKMO 気温データ(b)の散布図。黒丸は PSCs と判定されたデータを表している。STS(実線)、NAD(点線)の理論曲線も示されている。

図 3：3 月初旬高度 17km(1)、18km(2)における ILAS 消散係数データと UKMO 気温データ(a)、ILAS 硝酸データと UKMO 気温データ(b)の散布図。

図 3 は 3 月初旬高度 17、18km での消散係数データ、硝酸データの散布図である。PSCs 時期の後期、3 月初旬には、観測されている PSCs 粒子の数は少ないが、図 3 に示されているように、消散係数値、硝酸値ともに NAD 粒子、NAT 粒子の存在を示唆しているデータが見られる。理論値との比較解析の結果、明確な特徴をもったデータはかなりの確信でほぼすべて NAD か NAT (Type 1a PSCs) に分類できた。

観測値と理論値との比較から、60 以上の PSC イベントを STS、NAD、NAT いずれかに分類することができたが、理論値との比較のみでは組成が明確に推定できないデータもあった。太陽遮蔽法センサーは、一般に水平方向の空間分解能が乏しく、ILAS に関しては視線方向に約 200km(20km)の空間的広がりがあり、sampling volume が大きいため、観測対象物の特徴があいまいになってしまうことがある。消散係数値、硝酸値ともに STS、NAD、NAT 理論値の間の値をとっているためにどの組成にも分類できないデータがあったが、これらは両者の混合状態あるいは本研究で仮定した以外の組成である可能性が考えられる。同一プロファイル内に複数の組成の特徴が見られるデータがあるが、それは Shibata et al. [1997]の研究と矛盾していない。また、硝酸値が対応する消散係数値の大きさから期待される硝酸量を大きく下回っているデータが存在する。このような特徴を持つデータは 2 月中旬から 3 月初旬にかけて観測されていた。

5. 粒子の気温履歴

観測された PSCs 粒子が総観規模で経てきた温度状態を調べるために、ECMWF 再解析データを用いて 20 日間の backward 流跡線計算を行った。我々が使用した流跡線解析ツールは NASDA/EORC が開発し EORC-TAM である [Matuzono et al., 1998]。ILAS 観測地点と観測地点を中心としてそれぞれ東西南北 100km 離れた 4 地点からも流跡線計算を行い、気温履歴の信頼限界を調べた。その結果、それほど日を遡らないうちにそれぞれの空気

塊の位置が著しく離れてしまうクラスター、気温差が甚だしく大きくなるクラスターは解析対象としないことにした。

図4は、理論値との比較の結果 Type 1b PSCs の存在が強く示唆されるイベントの典型的な気温履歴を示したものである。太い黒色実線は観測地点から計算した気温履歴であり、観測地点を囲む4地点から計算した気温の振れ幅もあわせて示してある。Type 1b PSCs である可能性の高い粒子が経てきた気温履歴は、これら2つのパターンのいずれかに集約された。図4(a)に示されている気温履歴を持つイベントは、観測約1日前にSAT 溶解温度を経ており、その後観測されるまで単調に気温が減少している。ECMWF 気温の 1.4~1.6K というバイアス[Knudsen, 1996]を考慮に入れても、観測時の気温が T_{ice} 以下になっていないため、観測時の硫酸はほぼ確実に液相であり、液相 Type 1b PSCs が形成されたと考えられる[Tabazadeh et al., 1995]。図4(b)に示されている気温履歴を持つイベントも、20日間 T_{ice} 付近の低温を経験しておらず、固相粒子の核となりうる氷粒子も硫酸水和物も観測時には存在していなかったと考えられ、液相 Type 1b PSCs が形成されやすい状況であったといえる。

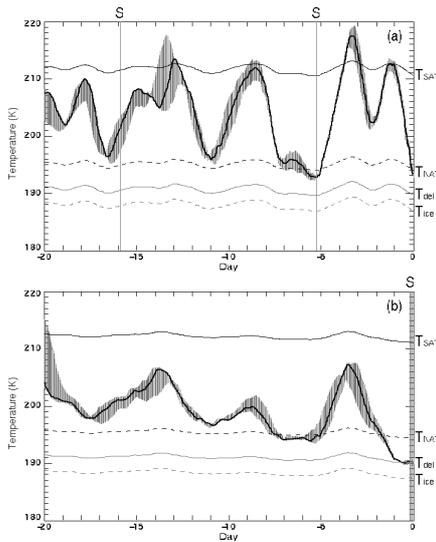


図4：1月に観測された type 1b PSC 粒子の20日間の気温履歴。SAT 融解温度[Zhang et al., 1993]、NAT 温度[Hanson and Mauersberger, 1988]、SAT 潮解温度[Koop and Carslaw, 1996]、ice 温度も図中に示してある。

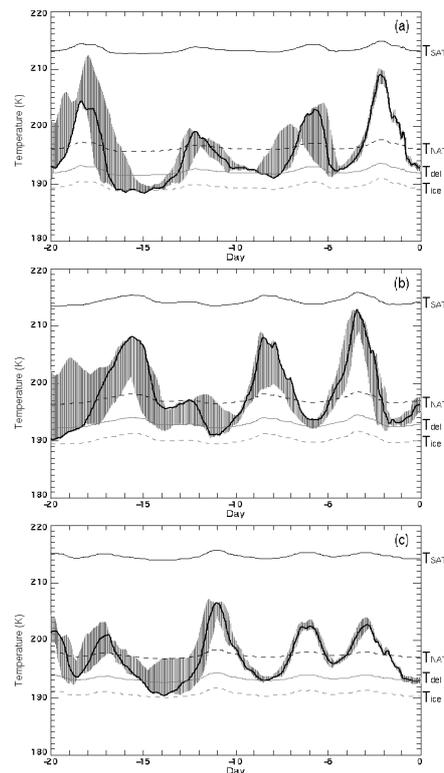


図5：3月に観測された type 1a PSC 粒子の気温履歴。

3月の9日、10日には高度数 km にわたって Type 1a PSCs が観測されていた。図5にそれらの Type 1a PSC プロファイルが経験した気温履歴を示す。図4に示されたイベントと違い、これらのイベントはいずれも T_{NAT} 以下経験時間が明らかに長く、20日間で T_{ice} 付近かそれ以下の気温まで下がっている。Larsen et al. [1997]は、総観規模で少なくとも1日連続して T_{NAT} 以下を経験するか、 T_{NAT} 以下で総観規模の気温振動を経験すれば粒子が凍ることを示した。3月に観測されたこれらのイベントは T_{NAT} 以下を数日間以上連続して経験しており、Larsen et al. [1997]の結果を支持するものである。また、これらのイベントは山岳波の影響を受ける可能性のある典型的な領域を通過しておらず、山岳波による冷却のために氷粒子が形成されていたとは考えられない。つまり山岳波による固相粒子形成を考慮に入れず総観規模の気温履歴だけでも固相粒子の形成が十分説明できる。

2月中旬から3月初旬にかけて、硝酸値が対応する消散係数値の大きさから期待される硝酸量を大きく下回っているデータが観測されていた。これらのイベントが経験した気温履歴を調べてみると、20日間の間にかなりの長い時間 T_{ice} かそれ以下の気温を経験していたことがわかった。そのような低温を経験したことで大粒子が形成され、脱窒が引き起こされた可能性がある。そのため、低温になっても硝酸が少ないために期待されるほど粒子が成長できなかったと考えられる。

6. まとめ

ILAS は 1997 年 1 月から 3 月にかけて、北極上空で約 60 の PSC プロファイルを観測していた。1 月中旬高度 23km

付近で最も頻度高く PSCs が観測されており、3 月中旬まで継続的に観測されていた。1 月中旬は消散係数、硝酸とも STS 理論値によく対応していた。粒子体積が大きくなると周囲の硝酸が減少しており、STS 粒子形成にともない、粒子中に硝酸が取り込まれていたことが示唆される。1 月 19、20 日には広い高度範囲で type 1b STS PSCs が観測されていた。3 月に観測された PSC イベントは少数であるが、その PSCs 発生時期後期のイベントは NAD か NAT(type 1a PSCs)に分類された。

Type 1b PSC 粒子の気温履歴は 2 つのパターンに分類された。両者とも固相粒子形成の核となりうる硫酸水合物および氷粒子が観測時に周囲に存在していなかったことを示しており、type 1b 液相粒子が形成されやすい状況であったことがわかった。これらは Tabazadeh *et al.* [1995]の液相粒子形成シナリオに矛盾していない。3 月初旬に観測された type 1a PSC 粒子は、 T_{NAT} 以下を数日間連続して経験しており、時折 T_{ice} 以下かそれ付近の低温を経験している。これは Larsen *et al.* [1997]の固相粒子形成プロセスを支持するものであり、総観規模の気温履歴でも固相粒子形成を説明できることがわかった。2 月中旬から 3 月初旬にかけて、硝酸値が対応する消散係数値の大きさから期待される硝酸量を大きく下回っているデータが観測されていた。これらのイベントが経験した気温履歴を調べてみると、20 日間の間にかかなりの長い時間 T_{ice} かそれ以下の気温を経験していたことがわかった。そのような低温を経験したことで大粒子が形成され、脱窒が引き起こされて硝酸が減少したため、低温になっても期待されるほど粒子が成長できなかった可能性が考えられる。

7. 参考文献

- Borrmann, S., S. Solomon, J.E. Dye, D. Baumgardner, K.K. Kelly, and K.R. Chan, Heterogeneous reactions on stratospheric background aerosols, volcanic sulfuric acid droplets, and type I polar stratospheric clouds: Effects of temperature fluctuations and differences in particle phase, *J. Geophys. Res.*, *102*, 3639-3648, 1997.
- Carslaw, K.S., B. Luo, and T. Peter, An analytic expression for the composition of aqueous HNO₃-H₂SO₄ stratospheric aerosols including gas phase removal of HNO₃, *Geophys. Res. Lett.*, *22*, 1877-1880, 1995.
- Deshler, T., B. Nardi, A. Adriani, F. Cairo, G. Hansen, F. Fierli, A. Hauchecorne, and L. Pulvirenti, 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.*, *105*, 3943-3953, 2000.
- Fromm, M.D., J.D. Lumpe, R.M. Bevilacqua, E.P. Shettle, J. Hornstein, S.T. Massie, and K.H. Fricke, Observations of Antarctic polar stratospheric clouds by POAM II: 1994-1996, *J. Geophys. Res.*, *102*, 23,659-23,672, 1997.
- Hanson, D., and K. Mauersberger, Laboratory studies of the nitric acid trihydrate: Implications for the south polar stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, *15*, 855-858, 1988.
- Hayashida, S., N. Saitoh, M. Horikawa, Y. Amemiya, C. Brogniez, T. Deshler, and Y. Sasano, Stratospheric background aerosols and polar stratospheric clouds observed with satellite sensors - Inference of particle composition and sulfate amount -, in *Soc. Photo Opt. Instrum. Eng. (in press)*, Sendai, Japan, 2000a.
- Hayashida, S., N. Saitoh, A. Kagawa, T. Yokota, M. Suzuki, H. Nakajima, and Y. Sasano, Arctic polar stratospheric clouds observed with the Improved Limb Atmospheric Spectrometer during winter 1996/1997, *J. Geophys. Res.*, *105*, 24,715-24,730, 2000b.
- Hofmann, D.J., and T. Deshler, Stratospheric cloud observations during formation of the antarctic ozone hole in 1989, *J. Geophys. Res.*, *96*, 2897-2912, 1991.
- Knudsen, B.M., Accuracy of arctic stratospheric temperature analyses and the implications for the prediction of polar stratospheric clouds, *Geophys. Res. Lett.*, *23*, 3747-3750, 1996.
- Koop, T., and K.S. Carslaw, Melting of H₂SO₄ 4H₂O particles upon cooling: Implications for polar stratospheric clouds, *Science*, *272*, 1638-1641, 1996.

- Larsen, N., B.M. Knudsen, J.M. Rosen, N.T. Kjome, R. Neuber, and E. Kyro, Temperature histories in liquid and solid polar stratospheric cloud formation, *J. Geophys. Res.*, *102*, 23,505-23,517, 1997.
- Luo, B., U.K. Krieger, and T. Peter, Densities and refractive indices of H₂SO₄/HNO₃/H₂O solutions to stratospheric temperatures, *Geophys. Res. Lett.*, *23*, 3707-3710, 1996.
- Matuzono, T., T. Sano, and T. Ogawa, Development of the trajectory analysis model (EORC-TAM), pp. 55-68, NASDA/EORC, Tokyo, 1998.
- Newman, P.A., J.F. Gleason, R.D. McPeters, and R.S. Stolarski, Anomalously low ozone over the Arctic, *Geophys. Res. Lett.*, *24*, 2689-2692, 1997.
- Poole, L.R., and M.C. Pitts, Polar stratospheric cloud climatology based on Stratospheric Aerosol Measurement II observations from 1978 to 1989, *J. Geophys. Res.*, *99*, 13,083-13,089, 1994.
- Ravishankara, A.R., and D.R. Hanson, Differences in the reactivity of Type I polar stratospheric clouds depending on their phase, *J. Geophys. Res.*, *101*, 3885-3890, 1996.
- Shibata, T., Y. Iwasaka, M. Fujiwara, M. Hayashi, M. Nagatani, K.-i. Shiraishi, H. Adachi, T. Sakai, K. Susumu, and Y. Nakura, Polar stratospheric clouds observed by lidar over Spitsbergen in the winter of 1994/1995: Liquid particles and vertical "sandwich" structure, *J. Geophys. Res.*, *102*, 10,829-10,840, 1997.
- Solomon, S., Progress towards a quantitative understanding of Antarctic ozone depletion, *Nature*, *347*, 347-354, 1990.
- Tabazadeh, A., O.B. Toon, and P. Hamill, Freezing behavior of stratospheric sulfate aerosols inferred from trajectory studies, *Geophys. Res. Lett.*, *22*, 1725-1728, 1995.
- Toon, O.B., M.A. Tolbert, B.G. Koehler, A.M. Middlebrook, and J. Jordan, Infrared optical constants of H₂O ice, amorphous nitric acid solutions, and nitric acid hydrate, *J. Geophys. Res.*, *99*, 25,631-25,654, 1994.
- Worsnop, D.R., L.E. Fox, M.S. Zahniser, and S.C. Wofsy, Vapor pressures of solid hydrates of nitric acid: Implications for polar stratospheric clouds, *Science*, *259*, 71-74, 1993.
- Zhang, R., P.J. Wooldridge, J.P.D. Abbatt, and M.J. Molina, Physical chemistry of the H₂SO₄/H₂O binary system at low temperatures: Stratospheric implications, *J. Phys. Chem.*, *97*, 7351-7358, 1993.