

34. 成層圏硫酸エアロゾルの生成に対する COS の寄与の再評価

REEVALUATION OF THE CONTRIBUTION OF COS TO FORMING STRATOSPHERIC SULFATE AEROSOL

伊藤 晃佳*, 村尾 直人**, 太田 幸雄**, 山形 定**

ITOH Akiyoshi*, MURAO Naoto**, OHTA Sachio**, YAMAGATA Sadamu**

ABSTRACT; In this study stratospheric sulfate production from carbonyl sulfide (COS) oxidation is calculated with a steady-state photochemical model including the currently available photochemical parameters⁽¹⁾. As a result, the sulfate production in the stratosphere is estimated to be 2 to 5 times larger than that obtained from previous studies by other authors. Additionally, the production is evaluated by 40 to more than 100% with regard to estimates of sulfate required to sustain the stratospheric background aerosol layer. Based on these results, contribution of COS to the stratospheric sulfate production can not be ignored. In the view of seasonal and latitudinal trend, sulfate production in the stratosphere is shown to be dominant in summer and tropics.

Keywords; Carbonyl sulfide (COS) , Stratospheric Sulfate Aerosol, Ozone Depletion

1. 研究目的と背景

地球温暖化やオゾン層破壊といった全球規模の大気環境問題においては、硫酸エアロゾルやその前駆体となるガス状硫黄化合物が大きな役割を果たしている。大気中に存在する硫酸エアロゾルは、太陽放射を強く散乱することで地球温暖化を抑制する効果がある。中でも、成層圏に存在する硫酸エアロゾルは、太陽放射の散乱とともに、成層圏オゾン破壊の不均一反応場として働くことが指摘されており、成層圏での硫酸エアロゾル濃度は、火山の影響をほとんど受けていない場合でも年に約 5% の割合で増加していると言われて⁽²⁾いる。この成層圏硫酸エアロゾルの前駆体として代表的なものに、硫化カルボニル (COS) がある⁽³⁾。COS は、他のガス状硫黄化合物に比べて対流圏内での寿命が非常に長いため、唯一成層圏にまで輸送され、成層圏での強い紫外線による光解離等により、最終的に硫酸エアロゾルへと変化するとされている。しかし、近年の研究では、成層圏硫酸エアロゾルの前駆体としての COS の寄与は非常に小さく、代わりに SO₂ や DMS といった短寿命の硫黄種の対流圏からの輸送あるいは航空機の排気ガスによる寄与が大きいという可能性も指摘されている (例えば Chin and Davis (1995)⁽⁴⁾ など)。しかし、このような近年の研究では、光解離における COS の量子収率の値について、現在提案されている値よりも低い値を使用しているため、成層圏での COS 分解量を過小評価している可能性がある。このように現在のところ、成層圏硫酸エアロゾルに対する COS の寄与の大きさについて、十分には評価されていない。

そこで本研究では、成層圏硫酸エアロゾルに対する COS の寄与を再評価するために、反応のみを考慮した定常光化学モデルを構築し、さらにこのモデルの入力値として、現在得られる最新の光化学的パラメータや反応速度定数を用いて、成層圏での COS 分解に伴う硫酸エアロゾル生成量の見積もりを行い、その結果をこれまでに公表されている研究結果と比較した。

* 財団法人日本自動車研究所 (Japan Automobile Research Institute)

** 北海道大学大学院工学研究科環境資源工学専攻 (Division of Environmental Resources Engineering, Graduate School of Engineering, Hokkaido University)

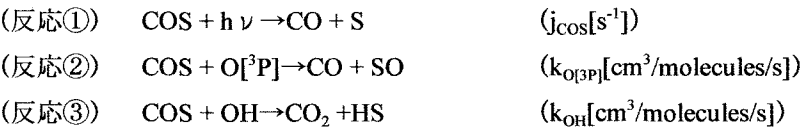
2. 方法

2-1 定常光化学モデルの構成

ここで使用するモデルは、大気を鉛直方向に高度 50km まで 1km ずつ分割し、成層圏の COS 分解に関わるすべての化学種や反応を各高度毎に設定することで、成層圏での COS の分解速度を求めることのできる光化学モデルである。成層圏における COS の分解速度は、成層圏の COS リザーバー量に比べて小さいため、このモデルでは、COS 分解反応に関わるすべての化学種の濃度について定常状態を仮定した。よって、このモデル上では、輸送、発生、沈着等の過程は直接考慮しておらず、設定した濃度分布に含まれている。

2-2 成層圏における COS の分解

成層圏での COS の分解には以下の 3 つの反応がある。



COS の分解による生成物 (S, SO, HS) は、さらに酸化されて最終的には硫酸エアロゾルへと変換されるが、これら分解生成物が変換される速度は、COS の分解速度に比べて十分速いため、ここでは COS の分解速度と硫酸エアロゾルの生成速度が等しいと仮定する。この硫酸エアロゾルの生成速度 (=COS の分解速度) ($\text{molecules}/\text{cm}^3/\text{s}$) は、式 I のように表される。

(式 I) 硫酸エアロゾル生成速度 ($\text{molecules}/\text{cm}^3/\text{s}$) = ($j_{\text{COS}} + k_{\text{O}^3\text{P}}[\text{O}^3\text{P}] + k_{\text{OH}}[\text{OH}]$) [COS]

ここで、[] は各化学種の分子数濃度 ($\text{molecules}/\text{cm}^3$) を表す。

式 I の各項のうち、反応①の光解離定数 j_{COS} は、式 II のように定義される。

(式 II) $j_{\text{COS}} = \int_{\lambda} F_{\lambda} \sigma_{\lambda} \phi_{\lambda} d\lambda$

ここで、 F_{λ} は光化学作用フラックス ($\text{photon}/\text{cm}^2/\text{s}$)、 σ_{λ} は波長 λ における COS の吸収断面積 ($\text{cm}^2/\text{molecule}$)、 ϕ_{λ} は COS の光解離により CO と S を生成する際の量子収率である。本研究では、光化学作用フラックスについて、中山⁽⁵⁾によるデルタ P3 近似法を用いて計算し、COS の吸収断面積や量子収率については、様々な値をパラメータとして使用した。

式 I 第 2 項の O^3P は、成層圏でのオゾン生成反応 ($\text{O} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}; k_{\text{O},\text{O}_2}$) とオゾン消失反応 ($\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}; j_{\text{O}_3}$) について、擬定常近似を仮定すると、式 III のように表される。

(式 III) $[\text{O}^3\text{P}] = \frac{j_{\text{O}_3}[\text{O}_3]}{k_{\text{O},\text{O}_2}[\text{O}_2][\text{M}]}$

ここで、M は第三体、すなわち、窒素分子や酸素分子を表す。

式 III の右辺にある諸量を算出する

ために、 j_{O_3} は前述の j_{COS} の計算と同様に、デルタ P3 近似法を使用して求めた。また、オゾン濃度については、その濃度のわずかな変動により、光化学作用フラックスが大きく変化するため、本研究では COS の吸収断面積や量子収率と同様に、様

様なオゾン濃度をパラメータとして取り扱った。式 I や式 III のその他の項については、いずれも表 1 のように文献値を使用した。

表 1 モデル内で使用した化学種と反応速度定数の引用先

	Reference
$k_{\text{O}^3\text{P}}, k_{\text{OH}}, K_{\text{O},\text{O}_2}$	Atkinson et al. (1997) ⁽¹⁾
[COS]	Chin and Davis (1995) ⁽⁴⁾
[O ₂]	McClatchey et al. (1970) ⁽⁶⁾
[OH]	Prather and Spivakovsky (1990) ⁽⁷⁾ Crosley (1995) ⁽⁸⁾

3 結果と考察

3-1 Chin and Davis (1995) との比較

Chin and Davis (1995) ⁽⁴⁾ は、成層圏での COS の分解による硫酸エアロゾル生成速度を見積もるために、1 次元光化学モデルを用いた計算を行った。このモデルでは、全球での平均的状态を表すために、緯度 30 度、春秋分における気温、気圧、オゾン濃度の鉛直プロファイルモデルの初期値として使用した。また、COS の吸収断面積と量子収率には、研究者により様々な実験値があることを考慮し、COS の光解離定数 (j_{COS}) に上限値と下限値を設定し、その平均を best estimate として設定した。ここで、 j_{COS} の上限値とは、波長 185nm~388nm における COS の吸収断面積を使用し、この全波長範囲にわたって量子収率が 1.00 として計算したもので、 j_{COS} の下限値は、波長 185nm~300nm での COS の吸収断面積を使用し、量子収率を 0.72 としたものである。そこで、これらの値を実際に本研究の定常光化学モデルに入力し、成層圏各高度での反応①~③による硫酸エアロゾル生成速度を求めた。

図 1 は、反応①に関して本研究で得られた 1 日平均の COS 光解離定数 (j_{COS}) の高度プロファイルと Chin and Davis (1995) の結果の比をとったものである。さらに、この図には、波長 185~300nm で COS の光解離の量子収率を 1.0 として計算した Turco et al. (1979) ⁽⁹⁾ による計算結果との比も示した。この図から、Turco et al.の結果と本研究の計算結果の差は、高度 25km より上で、およそ 20%ほどであるが、これは主に、本研究で設定した COS の量子収率(約 0.8)と Turco et al.が使用した COS の量子収率(1.0)の差を反映しているものと考えられる。また、20km より下では、本研究の値が Turco et al.の値より大きくなっているが、これは、 j_{COS} の上限値として波長 300nm より長い波長域での COS 吸収断面積を考慮しているためと考えられる。Chin and Davis の値は、本研究の値より最大で 50%ほど低く、高度 20km より上ではいずれの高度でも低い値となっている。Chin and Davis は、光化学作用フラックスの計算の際、186~201nm の波長範囲では散乱光などの直達光以外の放射フラックスを無視しているが、これが計算結果に差が生じた原因と考えられる。

図 2 は、本研究で求めた成層圏における反応①~③による硫酸エアロゾル生成速度とその合計の高度プロファイルである。この図から、成層圏上部では、光解離による COS の分解が卓越しており、ついで O^3P との反応、OH との反応の順で寄与が大きい。一方、下部成層圏では高度が下がるにつれて急激に光解離による COS の分解量が減少している。これは、高度 25km 付近に極大を持つオゾン層により、太陽放射の紫外部がほとんど吸収され、25km より下層の大気では COS の光解離に寄

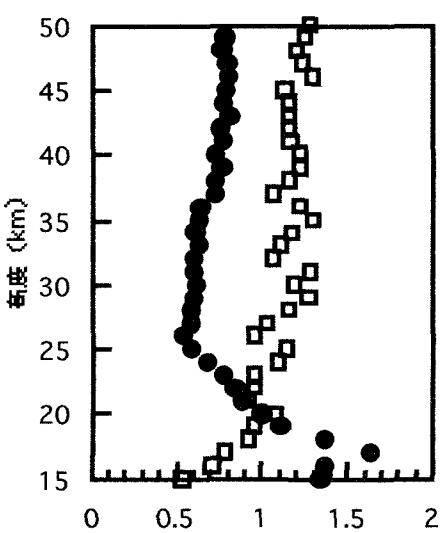


図 1 本研究の j_{COS} を基準にした場合の他者の j_{COS} (●Chin and Davis,1995; □Turco et al., 1979)

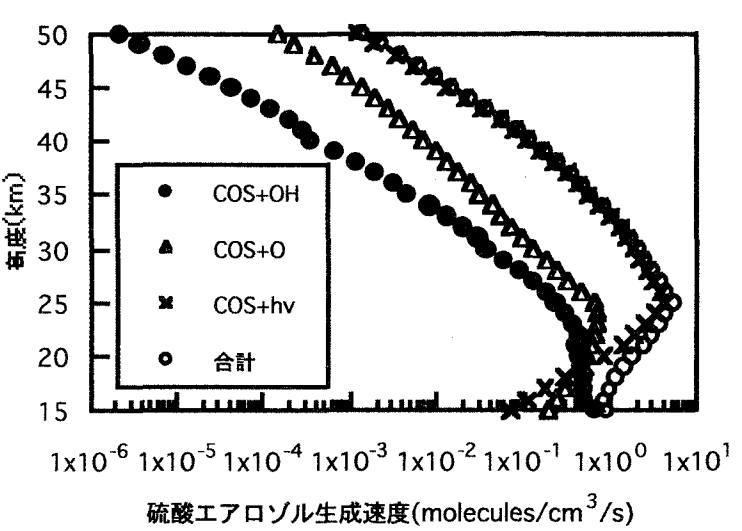


図 2 各反応による硫酸エアロゾル生成速度の高度プロファイル

与する太陽放射が急激に減少するためと考えられる。

図 2 で得られた各高度毎の硫酸エアロゾル生成速度を成層圏の全高度範囲で積分し、全球の成層圏での COS の分解による硫酸エアロゾル生成量を求めた結果と Chin and Davis による結果をまとめて表 2 に示す。3 つの反応全体で、硫酸エアロゾル生成量は 42GgS/year となり、内訳は、光解離により 30GgS/year (71%)、 $O(^3P)$ との反応により 6GgS/year (15%)、OH との反応により 6GgS/year (14%) となった。

この結果から、 $O(^3P)$ との反応では両者の結果がほぼ一致しているが、本研究により得られた値は、3 つの反応の合計で Chin and Davis (1995) の値より 40%大きく、その大半が COS

表 2 硫酸エアロゾル生成量 (GgS/year) の計算値の比較

	Total	COS+h ν	COS+O[3P]	COS + OH
This Work	42	30	6	6
Chin and Davis	30	21	6	2

の光解離 (COS + h ν) によるもので、残りが OH との反応 (COS + OH) による差であった。上述のように、Chin and Davis は、光化学作用フラックスを計算する際、波長 186nm~201nm での散乱光を考慮していないため、成層圏上層、特に、高度 25km~35km において、 j_{COS} の値が本研究の値よりも低くなっており (図 1)、さらに、この高度範囲は、COS の光解離が最も盛んに起こっている場所であることから (図 2)、本研究の COS 光解離の計算結果がより大きくなったものと考えられる。また、OH との反応の計算結果で生じた差は、与えた OH の鉛直プロファイルの違いによるものである。

3-2 硫酸エアロゾル生成速度の再計算

前節では、Chin and Davis (1995) と本研究の定常光化学モデルの結果を比較した。しかし、Chin and Davis が使用した入力値は、特に新たな値が推奨されている COS の吸収断面積や量子収率、破壊が進んでいる成層圏オゾン濃度など、成層圏での COS の分解に関する現在の状況を適切に表しているとはいえない。そこで、前節の定常光化学モデルで用いた入力値を現在の状況を表すような最新の値に変更し硫酸エアロゾル生成速度を再計算した。変更したパラメータは主として、COS の吸収断面積と量子収率、オゾン濃度プロファイルで、具体的には、波長 185nm~388nm までの COS の吸収断面積を考慮し、この全波長範囲で COS の量子収率を 1.0 に変更した。また、オゾン濃度について、McClatchey et al. (1970) ⁽⁶⁾ によるオゾン濃度プロファイルを基準に、より現在のオゾン濃度に近い状態を再現するために、1970 年代から 1990 年代にかけての各緯度帯ごとのオゾン減少率の文献値 ^{(10) (11) (12)} を採用し、オゾン濃度を修正した。また、前節でのモデルの入力値は、いずれも緯度 30 度の春秋分を全球の平均状態と考えていたが、オゾン濃度の減少率は、一般に冬から春にかけて最も大きく、秋に小さいという年間サイクルを持っているため、春秋分が全球の平均的な状態を表しているとはいえないため、ここでは全球を 3 つの緯度帯 (熱帯、中緯度、高緯度) に分け、それぞれの緯度帯で春夏秋冬の 4 つの季節を考慮し、緯度・季節毎に別々の気温、気圧、オゾン濃度などの鉛直プロファイルを用いて硫酸エアロゾルの生成速度を計算した。

まず、COS の光解離 (反応①) について、表 3 に前節と本節で得られた高度 20km、30km、40km での COS の光解離による硫酸エアロゾル生成速度とその増加率を示す。この表から成層圏下部に行くほどエアロゾル生成速度が増加していることがわかる。これは高度 25km 付近にはオゾン濃度の極大域があり、モ

表 3 COS 光解離による硫酸エアロゾル生成速度とその増加

高度	エアロゾル生成速度 (molecules/cm ³ /s)		増加
	従来のデータに より算出	最新のデータに より算出	
40km	0.11	0.14	1.3 倍
30km	1.84	2.96	1.6 倍
20km	0.84	2.10	2.5 倍

デルの設定でオゾン濃度を現実 に即して減少させたために成層圏下部で光化学作用フラックスが増加し、 j_{COS} の値が大きくなったためと考えられる。なお、 O^3P と OH との反応による硫酸エアロゾル生成速度については、本節で行ったパラメータの変更による結果の大きな違いは見られなかった。

以上の結果を成層圏の全高度範囲で積分し、各反応毎の成層圏における硫酸エアロゾル生成量と他の研究者による値（単位； GgS/year ）を表 4 にまとめる。

この結果から、成層圏における硫酸エアロゾルの生成量は、 COS の光解離により 53GgS/year 、 O^3P と OH との反応によりそれぞれ 6GgS/year となり、成層圏中での COS 分解に関わる様々なパラメータを最新のもの、あるいは現在推奨されている値に変更することで、成層圏での硫酸エアロゾル生成速度は従来の値の 2 倍から 5 倍に増加し、その増加分のほとんどが COS の光解離に由来するものであることが示された。

表 5 は、様々な研究者により提案されているバックグラウンドの成層圏硫酸エアロゾル層を維持するために必要な成層圏への硫黄供給量（単位； GgS/year ）を表している。これらの値の範囲は非常に広く（ $43\sim 170\text{GgS/year}$ ）、大きな不確実性が含まれているが、これらの値と本研究により導き出された成層圏での硫酸エアロゾル生成速度の値（ 65GgS/year ）を比較すると、約 40% から 100% 以上を占める値となっている。このことから、成層圏硫酸エアロゾルに対する COS の寄与は、無視できないことが示された。

3-3 緯度・季節毎に見た硫酸エアロゾルの生成量

図 3 は、光解離による硫酸エアロゾル生成量全体に占める緯度、季節毎の生成量の寄与率を表したものである。この図から、 COS の光解離による硫酸エアロゾル生成量は、熱帯の春、夏、秋と中緯度の夏の寄与が卓越しており生成量全体の約 75% を占める。図 4 は、同様に O^3P と COS との反応による硫酸エアロゾル生成量全体に占める緯度、季節毎の寄与率を表したものである。この図から、 O^3P と COS の反応による硫酸エアロゾル生成量は、図 3 の COS の光解離による生成量と比べると、季節や緯度による差が小さいが、熱帯、中緯度の寄与が大きいことがわかる。

よって、 COS の光解離や O^3P との反応による硫酸エアロゾルの生成量は、熱帯地方の春から秋と中緯度地方の夏に卓越することが示された。

表 4 硫酸エアロゾル生成速度 (GgS/year) と他者との比較

	$\text{COS}+\text{hv}$	$\text{COS}+\text{O}$	$\text{COS}+\text{OH}$	Total
This Work	53	6	6	65
Chin and Davis (1995)	21	6	2	30
Kjellstrom (1998) ⁽¹³⁾	—	—	—	13~20

表 5 バックグラウンド成層圏硫酸エアロゾルを維持するために必要な成層圏への硫黄供給量の見積もり ⁽⁴⁾

Reserchers	硫黄供給量 (GgS/year)
Lazrus and Gandrud (1974)	70
Crutzen (1976)	43
Hofmann et al. (1976)	170
Turco et al. (1982)	160
Servant (1986)	130
Hofmann (1991)	63

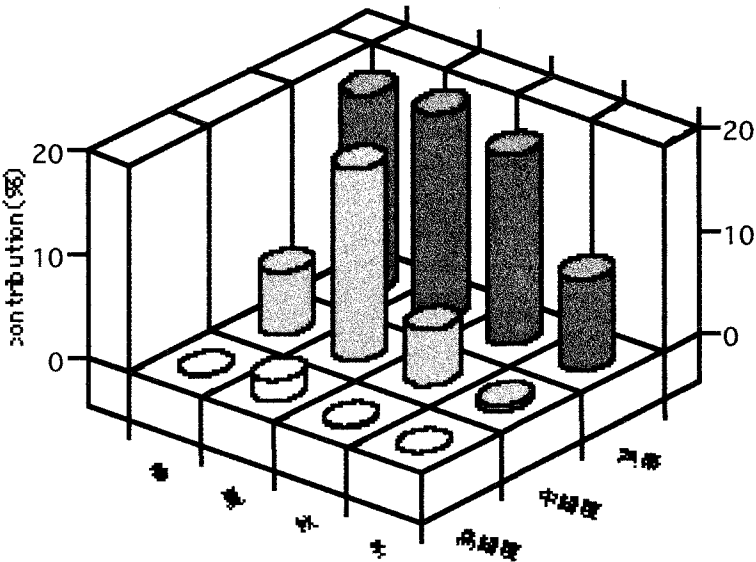


図 3 光解離による硫酸エアロゾル生成量の緯度・季節毎の寄与

4 結論

本研究では、近年、その寄与が小さく評価されている成層圏硫酸エアロゾルに対する COS の寄与を定常光化学モデルにより再評価した。COS の分解による成層圏での硫酸エアロゾル生成速度は、COS と OH との反応により 6GgS/year、COS と $O(^3P)$ との反応により 6GgS/year、COS の光解離により 53GgS/year、合計 65GgS/year であることが示された。ここで算出された合計量は、従来の研究により得られた成層圏における COS 由来の硫酸エアロゾル生成量の 2 倍から 5 倍の値であり、

また、バックグラウンドの成層圏硫酸エアロゾル層を維持するために必要な硫黄量の 40%~100% 以上に相当する値である。よって、成層圏硫酸エアロゾルに対する COS の寄与は無視できないことが示された。

また、COS の分解に由来する成層圏での硫酸エアロゾル生成量の緯度別分布を見ると、熱帯や中緯度地方での寄与が大きいことが示された。地域的な特徴として熱帯地方では、夏に強い上昇気流（積雲対流）が発達するため、地上における COS の発生源が成層圏に対して直接影響する可能性がある。また、熱帯地方の国々は開発途上段階である場合が多く、これらの国々の大気汚染問題は、現在非常に深刻な問題になっていることから、熱帯地方が COS の発生源や成層圏硫酸エアロゾル層に対して大きく寄与する可能性がある。

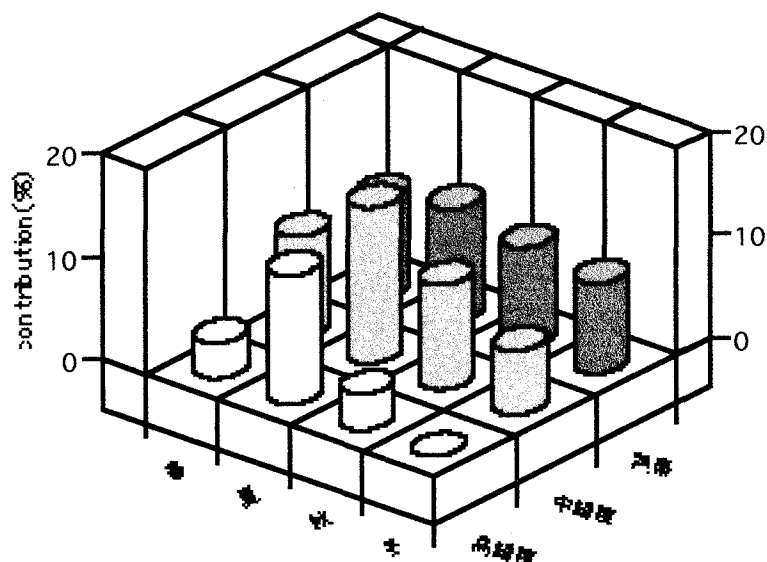


図4 $O(^3P)$ との反応によるエアロゾル生成量の緯度・季節毎の寄与

参考文献

- (1) Atkinson et al. (1997) ; Journal of Physical and Chemical Research Data, Vol. 26, 1329-1499
- (2) Hofmann, D. J. (1990) ; Science, Vol. 248, 996-1000
- (3) Crutzen, P. J. (1976) ; Geophysical Research Letters, Vol. 3, 73-76
- (4) Chin, M., Davis, D. D. (1995) ; Journal of Geophysical Research, Vol. 100, 8993-9005
- (5) 中山里見 (1994) ; 平成 6 年度北海道大学大学院工学研究科衛生工学専攻博士論文
- (6) McClatchey et al. (1970) ; Environmental Research Papers, No. 331
- (7) Prather, M., Spivakovsky, C. M. (1990) ; Journal of Geophysical Research, Vol. 95, 18723-18729
- (8) Crosley, D. R. (1995) ; Journal of the Atmospheric Sciences, Vol. 52, 3299-3314
- (9) Turco et al. (1979) ; Journal of the Atmospheric Sciences, Vol. 36, 699-717
- (10) Sahai et al. (2000) ; Journal of Geophysical Research, Vol. 105, 19823-19828
- (11) Winter-Sorkina, R. D. (2001) ; Atmospheric Environment, Vol. 35, 1615-1625
- (12) Logan et al. (1999) ; Journal of Geophysical Research, Vol. 104, 26373-26399
- (13) Kjellstrom, E. (1998) ; Journal of Atmospheric Chemistry, Vol. 29, 151-177