

光化学シミュレーションモデルを用いた  
冬季北極域のオゾン破壊過程に関する研究

人間文化研究科 複合現象科学専攻  
池田奈生

2007年1月11日

# 要旨

冬季北極域で起こる大規模な化学的オゾン破壊は、極成層圏雲 (Polar Stratospheric Clouds; PSC) 上での不均一反応によって放出される塩素が主な原因である。不均一反応の反応速度は PSC 表面積の大きさに比例するため、PSC 表面積はオゾン破壊量を定量的に理解する上で重要なパラメータである。しかしながら、PSC 表面積は直接観測することが難しい。これまで、気温や大気中の  $\text{HNO}_3$  濃度といった他のパラメータから、PSC 表面積を理論的に求める方法が用いられてきたが、入力パラメータの誤差が小さくても PSC 表面積の誤差が大きくなり、PSC 表面積を定量的に評価することは難しい。そこで本論文では、PSC 表面積の変化に最も感度のある  $\text{ClONO}_2$  に着目し、冬季北極域での PSC 表面積を定量的に評価するためのシステム構築を行った。冬季北極域では、大気中の  $\text{ClONO}_2$  濃度と PSC 表面積には密接な関係があり、この関係と理論から導く方法を組み合わせ PSC 表面積の推定を行った。

このシステムの構築に当たり、まず光化学ボックスモデルと流跡線解析ツールを組み合わせたシミュレーションシステムの構築を行った。光化学ボックスモデルは、Kagawa and Hayashida(2003) で構築された化学反応モデルを基礎として構築を行い、さらに各反応速度定数の更新と太陽紫外線放射量計算の改良を行った。

次に、PSC 表面積と  $\text{ClONO}_2$  の関係を定量的に理解するため、 $\text{ClONO}_2$  と、 $\text{ClONO}_2$  の生成・消滅に関わるパラメータ (PSC 表面積、日照量、 $\text{ClO}$  量、 $\text{NO}_2$  量) の関係について解析を行った。解析には、本論文で構築したシミュレーションシステムを用い、1997 年冬季北極域を対象として、各化学種の濃度を求めた結果を使用した。この結果を用いて、まず、各空気塊の不均一反応の特徴を解析した。その結果、表面積が大きい PSC が長時間 (又は短時間) 発生した場合や、表面積が小さい PSC が長時間発生した場合などの、さまざまな状態を経験した空気塊が混在していることがわかった。そこで、これらのパターンの違いによる影響を受けることなく不均一反応の影響を評価するために、PSC 表面積積分値を指標に用いた。 $\text{ClONO}_2$  の不均一反応によるタイムスケールは数時間であることから、空気塊が受けた PSC 表面積が大きい場合と小さい場合では、PSC 表面積の増加に伴う  $\text{ClONO}_2$  減少率が異なると考えられる。そこで、PSC 表面積積分値の分布より、「不均一反応の影響が小さい空気塊」と「不均一反応の影響が大きい空気塊」の2つのグループに分類し、 $\text{ClONO}_2$  と PSC 表面積の関係について解析を行った。この結果、PSC 表面積積分値の増加に対する  $\text{ClONO}_2$  変化率は、不均一反応の影響が大きい方が、小さい方よりも約 1 桁小さくなっていった。これは、不均一反応の影響が大きい場合は、大気中の  $\text{ClONO}_2$  濃度が大きく減少してしまうためであることがわかった。

最後に、ADEOS (Advanced Earth Observing Satellite) 衛星に搭載された ILAS (Improved Limb Atmospheric Spectrometer) センサーで観測された  $\text{ClONO}_2$  デー

たと、観測された空気塊をシミュレーションシステムで再現することによって計算した ClONO<sub>2</sub> の生成・消滅に関わるパラメータからデータセットを作成し、これを Support Vector Machine(SVM) に与えることにより、PSC 表面積推定システムの構築を行った。SVM とは、Vapnik ら (1963) によって提案されたパターン認識手法である。不均一反応の影響の大小によって、PSC 表面積と ClONO<sub>2</sub> 濃度の関係が異なるため、この関係を推定できる 2 層構造システムを構築した。システム上層では、大規模な PSC 表面積とそれ以外の 2 つに分類する SVM を作成した。また下層では、上層で分離した 2 つの集合に対して、さらに分類を行う 2 つの SVM を作成した。そして作成したデータセットをトレーニングデータとテストデータに分け、SVM の学習とテストを行った。その結果、大規模な PSC 表面積とそれ以外の表面積は、システム構築に十分な識別率で識別可能であった。しかし、未だ入力となる観測データセットが少なく、PSC 表面積を定量的に識別することはできていない。今後、新たな観測により新たなデータセットを構築し、それを本システムに入力することで、詳細な PSC 表面積、つまりオゾン破壊量のより正確な見積りが可能となる。

# 目次

<b>第1章 序論</b>	<b>5</b>
1.1 冬季極域での化学的オゾン破壊	5
1.2 冬季極域での塩素系化学種の振る舞い	8
1.3 冬季北極域での $\text{ClONO}_2$ の観測	10
1.4 モデルを用いたオゾン破壊量の定量的な推定	11
1.4.1 化学種濃度計算方法	12
1.4.2 PSC 表面積	13
1.5 Support Vector Machine	13
1.6 本研究の目的	14
<b>第2章 シミュレーションシステムの構築</b>	<b>16</b>
2.1 光化学ボックスモデル	16
2.2 不均一反応速度	23
2.2.1 PSC 表面積	23
2.2.2 取り込み係数 $\gamma$	24
2.2.3 $\gamma$ の計算結果	32
2.3 太陽紫外線放射量	35
2.4 流跡線に沿ったモデル計算方法	35
2.5 初期値の設定	36
<b>第3章 PSC 表面積の変化に伴う <math>\text{ClONO}_2</math> の振る舞い</b>	<b>37</b>
3.1 $\text{ClONO}_2$ の生成と消滅	37
3.2 解析方法	38
3.3 モデル計算結果	42
3.3.1 各化学種の濃度変化	42
3.3.2 空気塊毎の日照と不均一反応の規模の特徴	48
3.4 PSC 表面積の変化に伴う $\text{ClONO}_2$ の変化	53
3.4.1 不均一反応の影響が小さい場合	53
3.4.2 不均一反応の程度が大きい場合	57
3.5 まとめ	60

<b>第4章 SVMを用いたPSC表面積推定システム</b>	<b>61</b>
4.1 学習データセット	61
4.1.1 ClONO <sub>2</sub> 観測データ	61
4.1.2 データセット作成方法	62
4.2 PSC表面積推定システムの構築と検証	63
4.2.1 PSC表面積日平均積分値データ	66
4.2.2 PSC表面積推定システムの構築	68
4.3 まとめ	72
<b>第5章 結論</b>	<b>74</b>
<b>謝辞</b>	<b>76</b>
<b>参考文献</b>	<b>77</b>
<b>論文目録</b>	<b>84</b>

# 第1章 序論

## 1.1 冬季極域での化学的オゾン破壊

地球を取り囲む大気は気温の鉛直分布によって、図 1.1 に示すように対流圏 (Troposphere), 成層圏 (Stratosphere), 中間圏 (Mesosphere), 熱圏 (Thermosphere) の 4 つに分類される。また、成層圏にはオゾンが高密度で層状に存在し、このオゾン層が地球外から降り注ぐ有害な紫外線を吸収する役割を担っている。

Chapman(1930) は、酸素分子の光解離と三体反応によってオゾンが形成されることを示した。このオゾンが形成される理論は純酸素理論と呼ばれ、以下の 4 つの化学式で表される。



ここで M は大気分子を表す。Chapman はこの理論より、オゾン層が高度 45km 付近に存在することを示した。しかしながら、この理論で求められたオゾン層のピーク高度は観測で得られた結果よりも高高度に存在していたため、その後オゾン破壊過程を説明する為の触媒サイクルが次々と提唱された。

まず最初に、Bates and Nicolet(1950) によって HO<sub>x</sub> サイクルが提唱された。これは高度 70km 以上の中間圏で、水蒸気の光解離によって生成された OH がオゾン層を破壊するサイクルである。次に、Crutzen(1970), Johnston(1971) によって NO<sub>x</sub> サイクルが提唱された。このサイクルでは、亜酸化窒素 (N<sub>2</sub>O) の酸化によって放出された一酸化窒素 (NO) が、オゾンと反応することによってオゾン層を破壊する。このサイクルは中部成層圏でオゾン層を破壊する主な要因である。そして、Stolarski and Cicerone(1974) によって ClO<sub>x</sub> サイクルが提唱された。これは塩化メチルの光解離によって放出された塩素原子がオゾンと反応し、オゾン層を破壊する。さらに Molina and Rowland(1974) は、人為起源のフロンが成層圏の塩素の供給源となりオゾン層を破壊することを示した。

1980 年代に入り、冬季南極域でオゾン濃度が減少していることが報告された。Chubachi et al.(1984) は 1982 年の 9 月、10 月に南極の昭和基地上空でオゾン量が減少していたことを示した。一方 Farman et al.(1985) は、南極の Halley Bay 観測

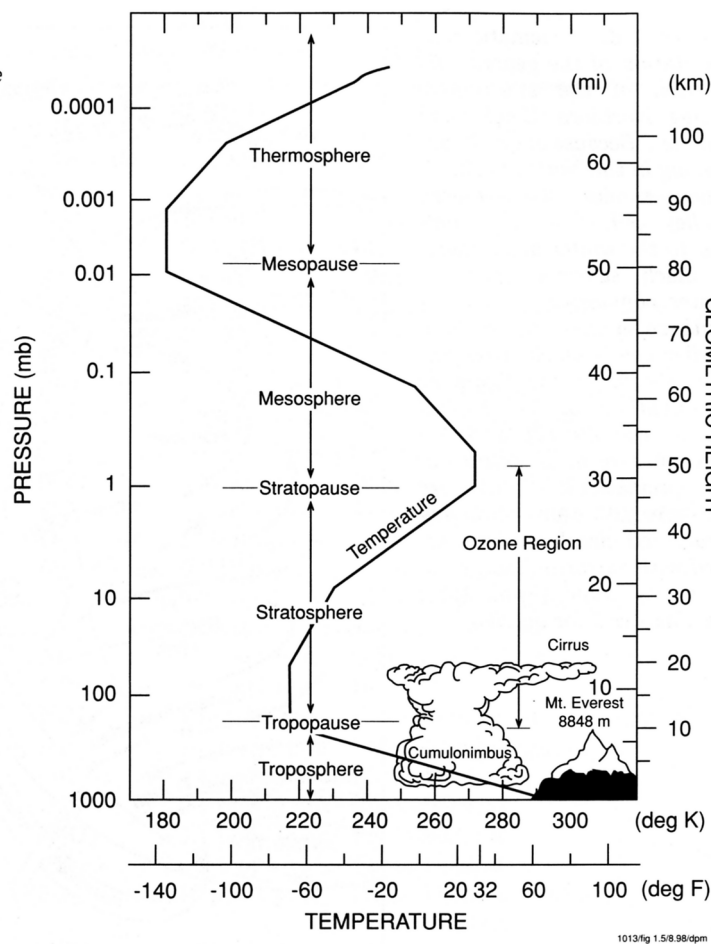


図 1.1: 地球の大気構造. (Brasseur et al.,1999)

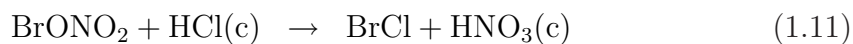
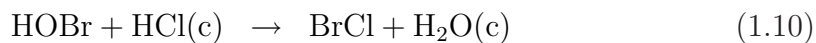
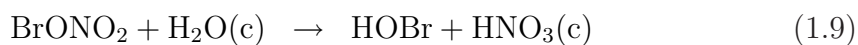
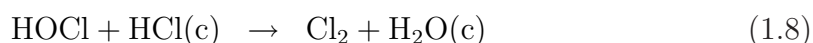
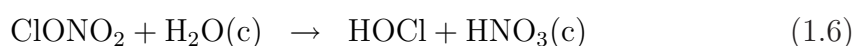
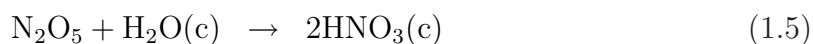
地点での 1957 年から 1973 年までの観測結果より、南半球春季に経年的にオゾン破壊が進行していることを報告した。そしてこの現象は衛星観測からも確認され (Stolarski et al.(1986)), 「オゾンホール」と呼ばれるようになった。

このオゾン破壊は、力学的要因と化学的要因によって引き起こされている。Schöberl et al.(1992), Holton et al.(1995) は、冬季極域上空の空気が孤立した状態になることを示した。冬季は日照が少なくなり緯度が高くなるにつれて気温の低下率が大きくなる為、特に極域付近では大きな温度勾配が発生し、これにより気圧勾配が形成される。この気圧勾配に地球の自転の効果が加わることで勾配に沿って強い西風(ジェット)が形成され、極域には数千 km スケールの巨大な渦が形成される。これは一般に「極渦」と呼ばれ、極渦が発生すると極渦内の空気は極渦外の空気と混合しにくくなり、孤立した状態になる。極渦内では、気温が約 195K 以下になると高度 20km 付近に極成層圏雲 (Polar Stratospheric Clouds;PSC) が形成される。PSC とは、冬季極域でまばらに発生する雲のことである。高度 20km 付

表 1.1: PSC の組成

	形態	成分
1 成分系 [H <sub>2</sub> O]	固体	ICE(氷晶)
2 成分系 [HNO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O]	固体	NAT(硝酸三水和物：HNO <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O) NAD(硝酸二水和物：HNO <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O) NAM(硝酸一水和物：HNO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O)
3 成分系 [HNO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O]	液体	STS(三成分過冷却液滴)

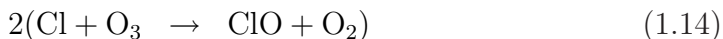
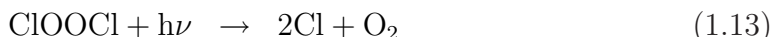
近に発生するため、日没後も太陽光がわずかにあたり、虹色に反射する。この色がアコヤ貝の内側の色彩に似ていることから、真珠母雲とも呼ばれている。また、PSC の組成は表 1.1 のように分類される。Solomon et al.(1986) は、極渦内に発生する極成層圏雲上で不均一反応が起こり、塩素が活性化され、冬春季の南極のオゾン破壊が起こることを推定した。この仮説は、その後現場観測で確認され、HCl や ClONO<sub>2</sub> などのオゾン破壊しない不活性な塩素が、Cl<sub>2</sub> や HOCl などのオゾン破壊する活性な塩素へと変換されることがわかった。以下に冬季極域で起こる主な不均一反応を示す。



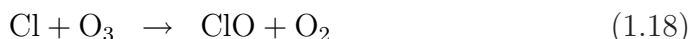
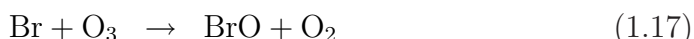
ここで、(c) は凝縮相 (condensed phase; ここでは液相又は固相) を示す。これらの反応によって放出された活性塩素 (HOCl, Cl<sub>2</sub>) に太陽光が当たることにより、塩素原子 (Cl) が大気中に放出される。この塩素原子が触媒となってオゾンと反応することにより、オゾン破壊が進行する。この反応は主に2つの触媒サイクルによって引き起こされる。これら触媒反応サイクルの化学反応を以下に示す。



## サイクル1



## サイクル2



春に近づくと気温の上昇に伴い、活性塩素が再び不活性塩素へと変換され、化学的オゾン破壊は収束する。

同様のプロセスは冬季北極でも起こりうる。しかしながら、冬季北極では冬季南極ほど気温が低下せず、また極渦は地形的要因により不安定となることから、1980年代は大規模なオゾン破壊は観測されなかったが、1990年代以降に冬季北極域の成層圏が異常に低温になる現象が続き、オゾンホールほどではないが、大規模な化学的オゾン破壊が観測されるようになった(WMO(2007))。北極域は南極域とは異なり人口密集地帯が多数存在するため、大規模な化学的オゾン破壊の発生は人類に大きな影響を及ぼす。したがって北極のオゾン破壊も重要な環境問題の一つとして取り上げられている。

## 1.2 冬季極域での塩素系化学種の振る舞い

冬季極域で起こる大規模な化学的オゾン破壊は、大気中の塩素系化学種の挙動に密接に関係している。ここでは冬季極域での塩素系化学種の振る舞いについて説明する。

図1.2はMichelsen et al.(1999)で示された、冬から春にかけての塩素系・窒素系化学種の振る舞いである。左上・左下図はそれぞれ冬季北極域・南極域での塩素系化学種の時間変化を示している。塩素系化学種は $\text{ClONO}_2$ ,  $\text{HCl}$ , 活性塩素( $\text{Cl}$ ,  $\text{ClO}$ ,  $\text{HOCl}$ ,  $\text{Cl}_2$  など)の3種類に分類されている。

大気中の塩素系化学種は、主に $\text{HCl}$ と $\text{ClONO}_2$ というオゾン破壊しない不活性な形で存在している。これらの化学種は比較的寿命が長く、活性塩素を一時的にため込む役割を持つことから「リザボア」と呼ばれている。図1.2に示されているように、秋から冬にかけてこれらの化学種が全量の大部分を占めている。冬季にPSCが発生して不均一反応が起こると $\text{ClONO}_2$ と $\text{HCl}$ が大きく減少し、活性塩

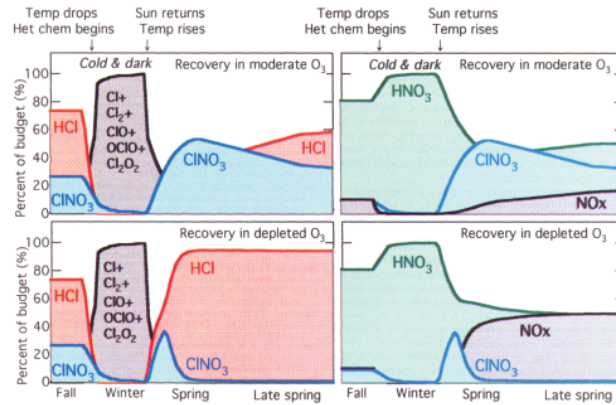


図 1.2: 上段は冬季北極域, 下段は冬季南極域, 左側は塩素系化学種, 右側は窒素系化学種の挙動を示した模式図. 各図において横軸は秋から春までの時間, 縦軸は各化学種が塩素系・窒素系化学種全量に占める割合を示す. (Michelsen et al., 1999, Plate 3)

素が大量に放出される. この時,  $\text{ClO}_x$  サイクルによってオゾン破壊が進行する. 春に近づくと, これらの活性塩素は  $\text{HCl}$  または  $\text{ClONO}_2$  へと変換される. この時, 北極域と南極域では活性塩素の不活性化過程が異なる.

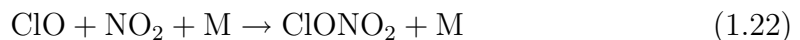
南極では気温が約 195K 以下まで十分に下がるため, PSC が大規模に発生し, 多量の活性塩素が放出される. このため  $\text{O}_3$  の大部分が破壊される. これにより式 (1.14) の反応が抑制され,  $\text{Cl}/\text{ClO}$  比が大きくなる. 増加した  $\text{Cl}$  は式 (1.20) の反応を通して不活性化され,  $\text{HCl}$  が生成される.



一方北極では, 南極ほど気温が低下しないため, PSC の発生規模は小さく, 放出される活性塩素量も南極ほど多量ではない. したがって  $\text{O}_3$  は大気中に残存するため, 式 (1.14) の反応を通して  $\text{Cl}/\text{ClO}$  比が小さくなる. 同時に式 (1.21) を通して  $\text{NO}/\text{NO}_2$  比も小さくなる.



これにより, 増加した  $\text{ClO}$  は式 (1.22) の反応によって  $\text{ClONO}_2$  へと不活性化される.



この時, PSC が成長し重力落下が起こると窒素系化学種が不可逆的に除去されてしまうため, 式 (1.22) の反応が抑制され, 塩素の不活性化が妨げられる. この現象は脱窒と呼ばれている.

これらの塩素系化学種の振る舞いは、Prather and Jaffe(1990)によって理論的に示された。Douglass et al.(1995)は、1991~1993年にUARS(The Upper Atmospheric Research Satellite)衛星に搭載されたCLAES(Cryogenic Limb Array Etalon Spectrometer)センサーにより極域で観測されたClONO<sub>2</sub>データと、同じくUARS衛星に搭載されたHALOE(Halogen Occultation Experiment)センサーにより観測されたHClデータを用いて解析を行い、Prather and Jaffe(1990)が提唱した理論を裏付けた。

### 1.3 冬季北極域でのClONO<sub>2</sub>の観測

前節で述べたように、塩素系化学種の振る舞いは化学的オゾン破壊量に大きく影響する。特に、北極ではPSCの発生が空間的に一様でなく、また年ごとに発生規模が大きく異なることから、オゾン破壊の過程や規模を理解する上でClONO<sub>2</sub>の振る舞いを知ることが重要になる。これまで、地上観測(Blumenstock et al.(2006), Melqvist et al.(2002))、航空機観測(Blom et al.(1995), Glatthor et al.(1998), Bonne et al.(2000), Wilmouth et al.(2006))、衛星観測(Roche et al.(1994), Dessler et al.(1995), Santee et al.(1996), Dufour et al.(2006))が行われた他、モデルによるシミュレーション(Chipperfield et al. (1995,1997))も行われ、Prather and Jaffe(1990)で示されたように、冬季北極域ではCl/ClO比とNO/NO<sub>2</sub>比が小さくなり、ClONO<sub>2</sub>の生成によって活性塩素が不活性化することが裏付けられた。

さらに冬季北極域では、PSCの発生が空間的に非一様であり、また塩素の活性化・不活性化・再活性化プロセスによりClONO<sub>2</sub>の空間的な分布は大きく異なると考えられる。したがって、これらの過程を検証するためには、長期間・広域で観測可能な衛星観測が必要となる。冬季北極域において、衛星から詳細にClONO<sub>2</sub>の観測を行ったのがILAS(Improved Limb Atmospheric Spectrometer)である。

ILASは環境省が開発し、ADEOS(Advanced Earth Observing Satellite)衛星に搭載されたセンサーで、1996年8月に打ち上げられた。ILASは太陽掩蔽法を用いてO<sub>3</sub>,HNO<sub>3</sub>,NO<sub>2</sub>,N<sub>2</sub>O,CH<sub>4</sub>,H<sub>2</sub>Oといった大気微量成分とエアロゾル消散係数を両極域で、極点を中心とした同心円上に一日約14回観測した。観測は1996年11月から1997年6月まで行われ、1997年冬季北極域での観測に成功した。さらに観測スペクトルから大気微量成分を導出するアルゴリズムの改良により、Version 6.1データでClONO<sub>2</sub>が導出され(Nakajima et al.(2006))、Version 7データではガス種とエアロゾルの同時導出が可能となり、PSC存在時の化学種の観測データも得られるようになった(Oshchepkov et al.(2005,2006))。このように、ILASは1997年の冬から春にかけての長期間、北極極渦内外のClONO<sub>2</sub>観測に成功した。

図1.3にILASによって観測されたClONO<sub>2</sub>混合比を示す。この図より、オゾン破壊が最も進行する温位475K(高度約20km)では、1月(20日目)から3月(80日目)にかけて極渦内(赤)でClONO<sub>2</sub>が急激に増加していることがわかる(ここで温位とは、ある気圧、気温状態での空気を断熱的に地表面気圧まで持ってきたとき

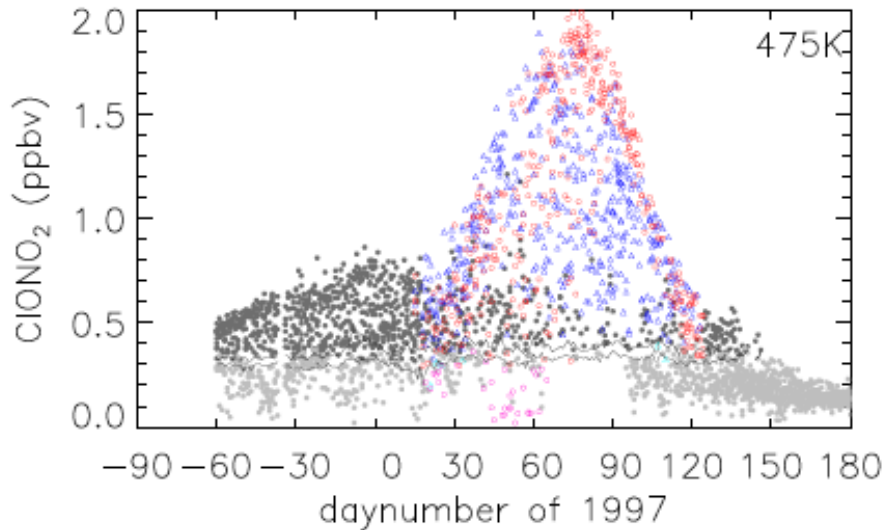


図 1.3: ILAS で観測された温位 475K(高度約 20km) での  $\text{ClONO}_2$ (Version 7). 縦軸は  $\text{ClONO}_2$  混合比 (ppbv), 横軸は 1997 年 1 月 1 日を 1 とする日数. 赤は極渦内, 青は境界領域, 灰色は極渦外を示す. 実線はエラーが 100%未満の時のエラー幅. エラーが 100%以上のイベントはピンク (極渦内), 水色 (境界領域), 薄灰色 (極渦外) で示している. 1 日に約 14 個の観測値が存在する.

の温度のことである). これは冬季北極域では塩素不活性化時に  $\text{ClONO}_2$  が卓越するためである. 一方,  $\text{ClONO}_2$  増加時に低濃度の観測値も存在するが, これらの低濃度の  $\text{ClONO}_2$  観測値は PSC 上での不均一反応の影響を受けている可能性が高い (Hayashida et al.(2006)).

## 1.4 モデルを用いたオゾン破壊量の定量的な推定

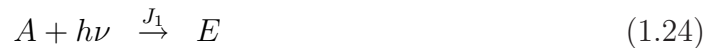
北極での化学的オゾン破壊量を定量的に見積もるために, これまで様々なモデルシミュレーションが行われてきた. 地球の大気に存在する化学種濃度のシミュレーションを行うには, 移流・拡散などといった物理的な濃度変化と, 化学反応による濃度変化を考慮しなければならない.

現在, 冬季極域でのオゾン破壊量の推定には, 化学輸送モデル (Chemical Transport Model;CTM) がよく用いられる. CTM は地球全体の大気を格子状に細分化したグリッドを作成し, グリッド毎に大気の流れと化学反応過程を計算するモデルである. 気象データは大気大循環モデル (General Circulation Model;GCM) によって生成された予報値や客観解析データを用いている. オイラー的に計算を行うモデルであるため, 空気塊の履歴をとらえることはできない. このモデルでは全球規模で計算を行うため, 計算コストが非常に高くなり, またグリッドスケールが大きいため, CTM のグリッド間隔よりも小さい規模の現象を解析することは

難しい。そこで、計算コストを低く、かつ局所的な現象をとらえるために用いられるのが流跡線解析と光化学ボックスモデルを用いる方法である。光化学ボックスモデルは緯度・経度・高度情報を持たない0次元のモデルである。このモデルは力学的効果を含まないため、空気塊内での化学反応過程の解析によく用いられる。このモデルを、空気塊の移動経路を計算する流跡線ツールと組み合わせることにより、極渦内の個々の空気塊の化学種の濃度変化をラグランジュ的にとらえることができる。これによりモデル内で移流・拡散過程を計算する必要がないため、計算量を押さえることが可能である。これまでに、この方法を用いて様々なシミュレーションが行われた (Muller et al.(1994), Becker et al.(1998,2000), Kagawa and Hayashida(2003),Pierce et al(2003),Dufour et al.(2006))。

### 1.4.1 化学種濃度計算方法

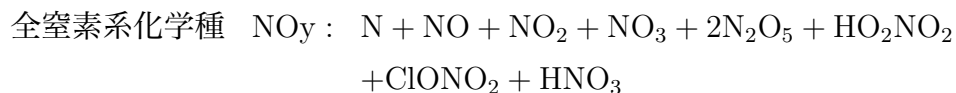
光化学ボックスモデルでは、各化学種の時間発展を連続微分方程式として表し、時間積分して各化学種の濃度を求めている。例えば次のような反応が起こるとき、



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。

$$\frac{d[A]}{dt} = k_2[E][F] - k_1[A][B] - J_1[A] \quad (1.26)$$

これまで、このような連立微分方程式を解くには、連立微分方程式を直接解く方法とファミリー法の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(1.26)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毎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、 $\text{NO}_y$  は全窒素系化学種、 $\text{NO}_x$  は  $\text{NO}_y$  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すことができ、また式 (1.26) 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、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。化学反応の反応速度は反応ごとに大きく異なるため、式 (1.26) 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 et al.(1997a,1997b) 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。以前は計算機の能力が限られていた為ファミリー法がよく用いられていたが、現在では連立微分方程式を直接解く方法がよく用いられている。

### 1.4.2 PSC 表面積

オゾン破壊量を定量的に推定する上で重要なのは、PSC 上で起こる不均一反応過程である。この反応過程によって、大気中に放出される活性塩素量が決定される。そしてこの不均一反応の反応速度は、PSC の表面積に大きく依存する。PSC 表面積は直接観測することが難しいため、これまで、気温や大気中の  $\text{HNO}_3$  濃度といった他のパラメータから、PSC 表面積を理論的に求める方法が用いられてきた。しかしながら、光化学ボックスモデル計算に使用される全球客観解析の気温データには、少なからず誤差が存在し (Knudsen(1996)), PSC 表面積の見積りに大きな影響を与えている。

## 1.5 Support Vector Machine

PSC 表面積のように推定が難しいパラメータを推定する方法の一つとして、Support Vector Machine(SVM) が考えられる。SVM とは、文字認識や音声認識などのパターン認識手法のことである。SVM は、1960 年代に Vapnik(1963) が考案した Optimal Separating Hyperplane を起源とし、1990 年代になって、カーネル学習法と組み合わせた非線形の識別手法へと拡張された。SVM は現在知られている手法の中で、最もパターン認識性能が優れた学習モデルの一つである。ここでパターン認識とは、認識対象がいくつかの概念に分類できる時、観測されたパターンをそれらの概念のうちの一つに対応させる処理のことである。

SVM は多次元の特徴ベクトルを、2つのクラスに識別する 2 値クラスの線形識別器である。例えばあるサンプル  $x$  が  $d$  次元空間に存在した時、識別器はこのサンプルを、A か B という 2つのクラスのどちらかに識別する。識別を行う識別器

は識別関数  $f(x)$  の形で表され、サンプル  $x$  は  $f$  が正ならクラス A, 負ならクラス B に識別される。識別関数は次のように表される。

$$f(x) = \mathbf{w} \cdot \mathbf{x} + b \quad (1.27)$$

$$= \sum_{i=1}^n w_i x_i + b \quad (1.28)$$

ここで  $w$  は重みベクトル,  $x$  は入力ベクトル,  $b$  はバイアスである。  $f(x) = 0$  をみたす点  $x$  の集合は、2つのクラスの境界面を形成し、この面を識別面と呼ぶ。識別関数にはパラメータ  $w$  が付随しており、  $w$  を変化させることによって識別面の位置を操作できるようになっている。図 1.4 は、二次元空間での識別面の例である。識別面は、2つのクラスの真ん中を通る超平面となっている。SVM では、識別面と訓練サンプルとの最小距離 (マージン) を評価関数として用いている。このマージンが最大になるように識別面を決定することによって、学習データの識別精度を高めている。このようにして識別面を決定したとき、最小距離に対応する訓練サンプルは複数存在することが多い (図 1.4 の破線上にあるサンプル)。これらの訓練サンプルを”サポートベクター”と呼ぶ。マージンを最大化することにより、学習データが少なくても特徴ベクトルの次元を増加させることが可能である。さらに、非線形問題への対応はカーネル関数を用いて実現されている。また、SVM を複数組み合わせることにより、多クラス分類問題への応用が可能である。

大気化学モデルには観測が難しく、推定が難しいパラメータが多数存在する。SVM に求めたいパラメータの振る舞いを学習させることにより、様々な条件下でのパラメータ値の推測が可能になると考えられる。

## 1.6 本研究の目的

冬季北極域では、極渦内の場所や年毎に PSC の発生規模が大きく異なるため、オゾン破壊量の定量的な推定を行うことが難しい。PSC 上での不均一反応の程度を左右する PSC 表面積は、直接観測することが難しく、また推定手法においても誤差が存在するため、定量的な推定が難しいパラメータである。本研究では、この PSC 表面積を推定するために  $\text{ClONO}_2$  に着目する。大気中の  $\text{ClONO}_2$  量は PSC の発生規模に大きく依存して減少することから、PSC 表面積を局所的に推定する為の情報を含んでいると考えられる。1997年に冬季北極域で観測を行った ILAS の  $\text{ClONO}_2$  データは、極渦内外に存在する様々な空気塊の状態をとらえており、このデータから各空気塊が経験した PSC 表面積の推定が可能と考えられる。そこで本研究では、ILAS の  $\text{ClONO}_2$  データ及びシミュレーションシステムを用いて、冬季北極域での PSC 表面積と  $\text{ClONO}_2$  の生成・消滅に関わるパラメータ量を推定し、これらを SVM のトレーニングデータとして用いることにより、PSC 表面積推定システムを構築することを目的とする。

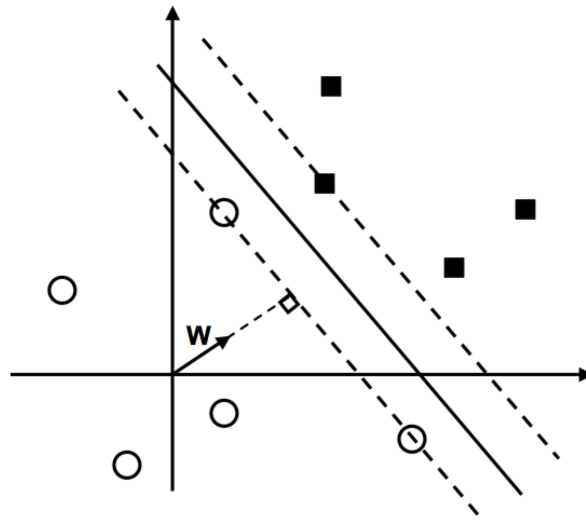


図 1.4: 二次元空間での識別面の例. 丸がクラス A の訓練サンプル, 四角がクラス B の訓練サンプル, 実線が識別面. 津田 (2000)

第 2 章では, 本研究で使用するシミュレーションシステムの構築について説明する. このシステムは光化学ボックスモデルと流跡線解析ツールから成り立っている. ここでは主に光化学ボックスモデルの詳細な構築方法について説明する.

第 3 章では, 第 2 章で構築したシミュレーションシステムを用いて,  $\text{ClONO}_2$  と, PSC 表面積を含めた  $\text{ClONO}_2$  の生成・消滅に関わるパラメータとの関係について解析を行う.

第 4 章では, PSC 表面積推定システムの構築について述べる. まず, ILAS で観測された空気塊を第 2 章で構築したシミュレーションシステムで再現する. この再現結果からトレーニングデータセットを作成し, SVM に与えることにより,  $\text{ClONO}_2$  量から PSC 表面積を推定するシステムを構築する. ここで, 大気中の  $\text{ClONO}_2$  量は PSC 表面積のみで決定される量ではなく, 他のパラメータとのバランスから決定される量である. そこで, SVM に与えるトレーニングデータには,  $\text{ClONO}_2$  と, 第 3 章で解析を行った PSC 表面積を含む  $\text{ClONO}_2$  の生成・消滅に関するパラメータを使用する. 最後に, 第 5 章で本論文の結論を述べる.



## 第2章 シミュレーションシステムの構築

本章では、本論文で使用するシミュレーションシステムの構築、計算手法について説明する。

### 2.1 光化学ボックスモデル

本研究では、アメリカの ACD (Atmospheric Chemistry Division)/ NCAR (National Center of Atmospheric Research) で開発され、Rosen-brock 法を採用した RODAS (Runge-Kutta Rosenbrock Solver) というジェネレーターを用いた。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。さらに、Kagawa and Hayashida(2003) によって構築された光化学ボックスモデルを基礎とし、改良を行った。

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 2.1), 102 種類の気相反応 (表 2.2), 48 種類の光解離反応 (表 2.3), 7 種類の不均一反応 (表 2.4) を含んでいる。CFC と HCFC が  $O(^1D)$  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 JPL レポート 2002(Sander et al.(2003)) の推奨値を使用する。JPL レポートとは、室内実験に基づき大気化学研究のための化学反応定数と光解離定数をまとめたデータブックであり、NASA/Jet Propulsion Laboratory が発行している。2,3 年ごとに更新され、大気化学モデルの構築・更新に統一的に参照されるデータブックである。

表 2.1: モデルに含めた化学種のリスト

---

O( <sup>1</sup> D), O, O <sub>3</sub>
H, OH, H <sub>2</sub> , HO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
N, NO, NO <sub>2</sub> , NO <sub>3</sub> , N <sub>2</sub> O, HNO <sub>3</sub> , HO <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Cl, ClO, Cl <sub>2</sub> , CCl <sub>2</sub> , OClO, ClOO, Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , HCl, HOCl, ClONO <sub>2</sub>
Br, BrO, HBr, HOBr, BrCl, BrONO <sub>2</sub>
CH <sub>4</sub> , CHO, CH <sub>2</sub> O, CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> O, CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> OOH, CO, CO <sub>2</sub>
CH <sub>3</sub> Cl, CH <sub>3</sub> Br
CCl <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub> , CFC-11 (CCl <sub>3</sub> F), CFC-12 (CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> ), CFC-13 (CClF <sub>3</sub> )
CFC-113 (CCl <sub>2</sub> FCClF <sub>2</sub> ), CFC-114 (CClF <sub>2</sub> CClF <sub>2</sub> ), CFC-115 (CF <sub>3</sub> CClF <sub>2</sub> )
HCFC-22 (CHClF <sub>2</sub> ), HCFC-141b (CH <sub>3</sub> CCl <sub>2</sub> F), HCFC-142b (CH <sub>3</sub> CClF <sub>2</sub> )
Halon-1211 (CBrClF <sub>2</sub> ), Halon-1301 (CBrF <sub>3</sub> )
N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> = 0.2095, N <sub>2</sub> = 0.7905 Mixing Ratio)

---

表 2.2: 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) $CH_2O + OH \rightarrow CHO + H_2O$	$9.0 \times 10^{-12}$	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) $CH_2O + NO_3 \rightarrow CHO + HNO_3$	$5.8 \times 10^{-16}$	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) $H_2O + O(^1D) \rightarrow 2OH$	$2.2 \times 10^{-10}$	JPL00
(24) $H_2 + O(^1D) \rightarrow H + OH$	$1.1 \times 10^{-10}$	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) $OH + N \rightarrow NO + H$	$5.0 \times 10^{-11}$	JPL97
(43) $OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$	$5.5 \times 10^{-12} \times \exp(-2000./T)$	JPL97
(44) $N_2O + O(^1D) \rightarrow 2NO$	$6.7 \times 10^{-11}$	JPL00

表 2.2: 気相反応リスト

Reaction	Rate Coefficient	reference
(45) $\text{N}_2\text{O} + \text{O}(^1\text{D}) \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$	$4.9 \times 10^{-11}$	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) $\text{ClO} + \text{ClO} \rightarrow \text{OCIO} + \text{Cl}$	$3.5 \times 10^{-13} \times \exp(-1370./T)$	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 2.2: 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) $\text{HBr} + \text{OH} \rightarrow \text{Br} + \text{H}_2\text{O}$	$1.0 \times 10^{-11}$	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)

JPL00: Sander et al.(2000)

JPL02: Sander et al.(2002)

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。

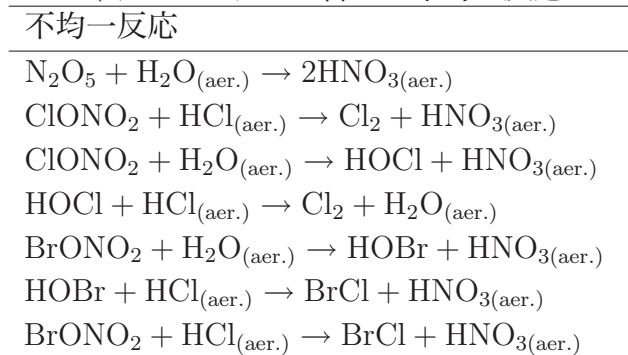
reference が JPL02 と表記されている反応は、JPL2002 で反応速度定数が更新された反応である。本モデルでは、Kagawa and Hayashida(2003) で使用された JPL2000 のデータから JPL2002 への更新を行った。

表 2.3: 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)	$\text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{H} + \text{OH}$
(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)	$\text{OClO} + h\nu \rightarrow \text{ClO} + \text{O}$
(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(2003) 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。

表 2.4: モデルに含めた不均一反応



## 2.2 不均一反応速度

次に、不均一反応速度定数の計算方法について述べる。不均一反応の反応速度定数は以下の式で表される。

$$k = \gamma \times \frac{\bar{c}}{4} \times \frac{A}{V} \quad (2.1)$$

ここで、 $\gamma$  は気相分子のエアロゾルへの取り込み係数 ( $0 \leq \gamma \leq 1$ )、 $\bar{c}$  は平均分子スピード、 $\frac{A}{V}$  は単位空気体積中のエアロゾル表面積である。本モデルではPSC組成をSTS (Supercooled Ternary Solution:三成分過冷却液滴) と仮定した。

平均分子スピード ( $\bar{c}$ ) は以下のように表される。

$$\bar{c} = \left( \frac{8kT}{\pi M} \right)^{0.5} \quad (2.2)$$

ここでMは分子の質量、Tは気温、kはボルツマン定数 ( $1.38 \times 10^{-16} [\text{g} \cdot \text{cm}^2 / \text{sec}^2]$ )、Mは気相分子の分子量、Nはアボガドロ数 ( $6.02 \times 10^{23} [\text{mol}]$ ) である。

不均一反応の取り込み係数 $\gamma$ は、液滴の表面や内部で起こる物理・化学過程を考慮し、決定される変数である。これらの値は室内実験から求められ、推奨値がJPL2002(Sander et al.(2003))に記載されている。STSに対する $\gamma$ は硫酸エアロゾルの推奨値を使用した。詳細は2.2.2節に示す。

不均一反応で生成される $\text{HNO}_3$ 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 $\text{HCl}$ は、大気中の $\text{HCl}$ がPSC中に溶け込み、大気中の $\text{ClONO}_2$ と反応すると仮定した。

### 2.2.1 PSC 表面積

PSC表面積は次のように求めた。まずCarshaw et al.(1995)の熱力学平衡式を利用して、生成されるエアロゾルの体積を求めた。次に、Carshaw et al.(1995)で求められたエアロゾル体積を表面積に変換した。体積・表面積変換係数は、STSとバックグラウンドエアロゾルの場合の体積と表面積を対数正規分布より計算し、体積と表面積の比を求めることにより求めた。式(2.3)に対数正規分布の関数を示す。

$$\frac{dn(r)}{dr} = \frac{N}{(2\pi)^{1/2} \ln \sigma_g} \exp \left[ -\frac{\ln^2 \left( \frac{r}{r_g} \right)}{2 \ln^2 \sigma_g} \right] \quad (2.3)$$

ここで、Nは $1\text{cm}^3$ あたりの粒子数、 $r_g$ はエアロゾルの平均半径、 $\sigma$ は標準偏差を示す。エアロゾルの平均半径と標準偏差はDeshler et al.(2000)で求められたSTSの値とHofmann et al.(1984)で求められたバックグラウンド粒子の値を用いた。表2.5に使用した値を示す。図2.1にエアロゾル表面積の理論計算の一例を示す。この図より、エアロゾル表面積は気温に大きく依存し、195K付近から急激に表面積が増加していることがわかる。195K付近より高温部分は、大気中に浮遊するエアロゾルの表面積を表し、195K付近よりも低温部分はPSC表面積を示している。



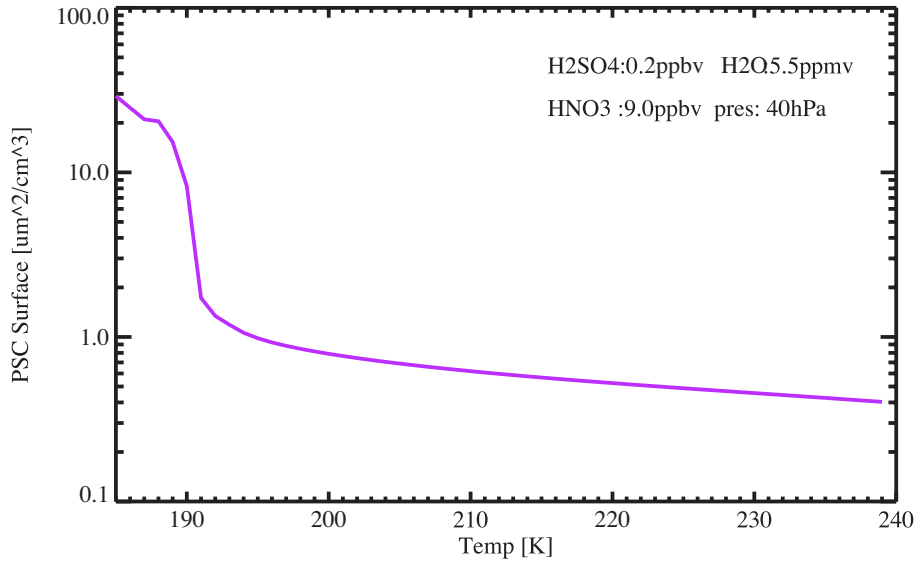


図 2.1:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :0.2ppbv,  $\text{H}_2\text{O}$ :5.5ppmv,  $\text{HNO}_3$ :9.0ppbv, 気圧:40hPa の時のエアロゾル表面積の理論計算結果

表 2.5: 粒径分布

	平均半径 ( $\mu\text{m}$ )	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

### 2.2.2 取り込み係数 $\gamma$

液滴上での不均一反応を考える場合, (1) 気相中の気体分子の拡散過程 (diffusion;  $\Gamma_g$ ), (2) 気体分子が液滴の表面へ衝突する衝突過程 (accommodation;  $\alpha$ ), (3) 液相に取り込まれた分子の溶解過程 (solubility;  $\Gamma_{sol}$ ), (4) 液相内での反応過程 (reaction;  $\Gamma_{rxn}$ ), の4つの過程を考慮しなければならない. これらの過程は簡単な抵抗モデルで表され (式 2.4),  $\gamma$  はこれらの過程を考慮した全体の取り込み係数となる.

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{\Gamma_g} + \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\Gamma_{sol} + \Gamma_{rxn}} \quad (2.4)$$

$\gamma$  は, 不均一反応の条件によって式の形が異なる. ここでは Pitts and Pitts (1999) より5つの条件について説明する.

1番目は気相中での拡散が速く, 溶解度が大きい場合である. 実験より, 計測された取り込み係数の最大値が mass accommodation coefficient に近づくことから

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{\alpha} \quad (2.5)$$

と表される。

2番目は気相中での拡散は速いが溶解度は小さく、さらに液相での反応が速い場合である。この場合、 $\Gamma_{\text{sol}} \ll \Gamma_{\text{rxn}}$  となるため、 $\gamma$  は次の式で表される。

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\Gamma_{\text{rxn}}} \quad (2.6)$$

ここで、液相内では液滴の表面のみで反応が起こる場合と、液滴の内部全体で反応が起こる場合の2パターンを考慮しなくてはならない。そこでこれらの状態を考慮するために、Hanson et al.(1994) は次のような計算方法を示した。

まずパラメータ  $q$  と  $l$  を定義する。 $l$  は拡散反応距離 (diffuso-reactive length) と呼ばれるもので、以下の式で表される。

$$l \equiv \left( \frac{D_l}{k^1} \right) \quad (2.7)$$

ここで、 $D_l$  は液相内での拡散係数、 $k^1$  は1次の反応速度定数である。 $q$  は無次元のパラメータで、次のように表される。

$$q = \frac{r}{l} \quad (2.8)$$

ここで、 $r$  は液滴の半径である。

$q > 0$  の場合、液滴の半径は拡散反応距離よりも大きくなるため、反応は液滴の表面付近で起こる。したがって反応速度はエアロゾルの表面積に比例する。一方  $q < 0$  の場合、液滴の半径は拡散反応距離よりも小さくなる。これは液滴内に気体分子がすぐに充満することを示しており、化学反応は液相中全体で起こるため、反応速度はエアロゾルの体積に比例する。

そこで Hanson et al.(1994) は  $\gamma$  を以下のように表した。

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{\alpha} + \frac{\bar{c}}{4HRT(k^1 D_l)^{\frac{1}{2}}} \frac{1}{[\coth q - \frac{1}{q}]} \quad (2.9)$$

第二項の  $\frac{\bar{c}}{4HRT(k^1 D_l)^{\frac{1}{2}}}$  は実験値から値を得ることができる。表面積依存の場合には、この値をそのまま大気中の反応に応用することができる。しかしながら、体積依存の場合、大気中での  $\frac{\bar{c}}{4HRT(k^1 D_l)^{\frac{1}{2}}}$  は実験値よりも小さくなる。そこで Hanson et al.(1994) は  $\frac{1}{[\coth q - \frac{1}{q}]}$  という補正係数を用いて体積依存の場合でも  $\gamma$  を表せるようにした。この補正係数は、表面積依存の場合は1、体積依存の場合は状態に応じて1以下の値をとる。

3番目は溶解度が大きく (又は液相と気相が接している時間が短かく)、液相内での反応がほとんど起こらない場合である。エアロゾル液滴内部での反応による寄与はほとんどないため、気体分子の取り込みは気相での拡散と mass accommodation coefficient で表される。

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{\Gamma_g} + \frac{1}{\alpha} \quad (2.10)$$

4番目は気相での拡散係数と mass accommodation が大きくて溶解度が小さく、さらに液相内での反応速度がゆっくりである場合である。この場合、溶解過程と液滴内での反応過程を用いて以下のように表すことができる。

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{\Gamma_{sol}} + \frac{1}{\Gamma_{rxn}} \quad (2.11)$$

しかしながら、この場合溶解過程と液滴内での反応過程を切り離して考えることはできないため、十分な表現ではなく、この式は  $(kt)^{1/2} < 1$  の場合のみ有効である。

5番目は溶解度が小さく、液相内で反応が起こらない場合である。この場合は次の式で表される。

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{\Gamma_g} + \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\Gamma_{sol}} \quad (2.12)$$

本研究では、これらの状態を参考にして  $\gamma$  の計算を行った。次に各  $\gamma$  の計算方法について示す。

1.  $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}_{(\text{aer.})} \rightarrow 2\text{HNO}_3$   
JPL1997で推奨されている0.1を $\gamma$ として使用した。
2.  $\text{ClONO}_2 + \text{HCl}_{(\text{aer.})} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{HNO}_3$ ,  $\text{ClONO}_2 + \text{H}_2\text{O}_{(\text{aer.})} \rightarrow \text{HOCl} + \text{HNO}_3$   
これらの反応の $\gamma$ は式(2.6)で表され、Shi et al.(2001)を参照して計算を行った。計算方法を表2.7に示す。成層圏の低温状態では、 $\text{ClONO}_2 + \text{HCl}$ の反応はHClが液滴中に溶け込む量よりも大きくなってしまうため、液滴内に溶け込んだHClが減少する。これにより $\text{ClONO}_2 + \text{HCl}$ と $\text{HOCl} + \text{HCl}$ の反応速度は減少し、 $\text{ClONO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ の反応は加速する。Shi et al.(2001)では、これらの効果を表2.7、表2.8内で $F_{\text{HCl}}$ というパラメータで表現している。
3.  $\text{HOCl} + \text{HCl}_{(\text{aer.})} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}_{(\text{aer.})}$   
この反応の $\gamma$ は式(2.6)で表すことができ、Shi et al.(2001)を用いて $\gamma$ の計算を行った。詳細を表2.8に示す。
4.  $\text{BrONO}_2 + \text{H}_2\text{O}_{(\text{aer.})} \rightarrow \text{HOBr} + \text{HNO}_3$   
Hanson et al.(2003)で求められた値を参照する。この反応の $\gamma$ も式(2.6)で表される。ここで用いた $\alpha$ と $\Gamma_{rxn}$ は表2.10に示す。
5.  $\text{HOBr} + \text{HCl}_{(\text{aer.})} \rightarrow \text{BrCl} + \text{HNO}_3$   
この反応も式(2.6)で表される。各パラメータはWaschewsky and Abbatt.(1999)を参照した。各パラメータの詳細を表2.6に示す。
6.  $\text{BrONO}_2 + \text{HCl}_{(\text{aer.})} \rightarrow \text{BrCl} + \text{HNO}_3$   
JPL2002(Sander et al.(2003))で推奨されている0.9を $\gamma$ として使用した。

また,  $\gamma$  を計算する上で必要な液相内での拡散係数は, 次のように計算を行った.

$$D = CT/\eta \quad (2.13)$$

ここで,  $C$  は化学種ごとに異なる定数,  $T$  は気温 (K),  $\eta$  は粘度 (viscosity) である.  $C$  は Klassen et al.(1998) で求められた化学種ごとの値を使用した (表 2.11).

$\eta$  は Shi et al.(2001) で示された以下の式を用いた.

$$\eta = AT^{-1.43}\exp(448/(T - T_0)) \quad (2.14)$$

$$A = 169.5 + 5.18wt + 0.0825wt^2 + 3.27 \times 10^{-3}wt^3 \quad (2.15)$$

$$T_0 = 144.11 + 0.166wt - 0.015wt^2 + 2.18 \times 10^{-4}wt^3 \quad (2.16)$$

ここで,  $wt$  は  $H_2SO_4$  重量パーセント濃度である.  $wt$  の計算は Shi et al.(2001) の Table A1 で示されている式を用いた (表 2.12).

記号	ノート	式
R		0.082
$D_{HOBr}$	Klassen et al.,1998	$6.2 \times 10^{-8} \times T/\eta$
$H_{HOBr}$		$4.6 \times 10^{-4} \times \exp(4.5 \times 10^3/T)$
$P_{HCl}$	HCl の分圧	
$k_2$		$\exp(0.542 \times wt - 6.44 \times 10^3/T + 10.3)$
$H_{HCl}$	Shi et al.,2001	
$k_1$		$H_{HCl} \times P_{HCl} \times k_2$
l		$(D_{HOCl}/k_1)^{0.5}$
$C_{HOBr}$		$\frac{(8 \times 1.38 \times 10^{-16} \times T)^{0.5}}{3.14159 \times \frac{97.}{6.023 \times 10^{23}}}$
$\gamma_{HOBr}$		$4RTH_{HOBr}(D_{HOBr}k_1)^{0.5}(\frac{1}{\tanh(\text{rad}/l)} - \frac{1}{\text{rad}})/C_{HOBr}$

表 2.6: HOBr + HCl の  $\gamma$  Waschewsky and Abbatt(1999)

記号	単位	式
$\Gamma_b^{H_2O}$		$4H_{ClONO_2}RT(D_{ClONO_2}k_{hydr})^{0.5}/c_{ClONO_2}$
R		$0.082 \text{ atm}/(K \cdot M)$
$c_{ClONO_2}$	$\text{cm} \cdot \text{sec}^{-1}$	$1474T^{0.5}$
$H_{ClONO_2}$	M/atm	$1.6 \times 10^{-6}\exp(4710/T)\exp(-S_{ClONO_2}M_{H_2SO_4})$
$S_{ClONO_2}$	$M^{-1}$	$0.306 + 24.0/T$
$D_{ClONO_2}$	$\text{cm}^{-1}\text{s}^{-1}$	$5 \times 10^{-8}T/\eta$
$k_{hydr}$	$\text{sec}^{-1}$	$k_{H_2O}a_w + k_{HA}a_{H^+}a_w$
$k_{H_2O}$	$\text{s}^{-1}$	$1.95 \times 10^{10}\exp(-2800/T)$
$k_H$	$M^{-1}\text{s}^{-1}$	$1.22 \times 10^{12}(-6200/T)$
$k_{HCl}$	$\text{s}^{-1}$	$7.9 \times 10^{11}a_{H^+}D_{ClONO_2}M_{HCl}$
$M_{HCl}$	M	$H_{HCl}p_{HCl}$
$H_{HCl}$	$\text{Matm}^{-1}$	$(0.094 - 0.61X + 1.2X^2) \times \exp(-8.68 + (8515 - 10718X^{0.7})/T)$
$l_{ClONO_2}$	cm	$(D_{ClONO_2}/(k_{hydr} + k_{HCl}))^{0.5}$
$f_{ClONO_2}$		$1/\tanh(r/l_{ClONO_2}) - l_{ClONO_2}/r$
r	エアロゾルサイズ [cm]	
$\Gamma_{rxn}^{ClONO_2}$		$f_{ClONO_2}\Gamma_b^{H_2O}(1 + k_{HCl}/k_{hydr})$
$\Gamma_b^{HCl}$		$\Gamma_b^{ClONO_2}k_{HCl}/(k_{HCl} + k_{hydr})$
$\Gamma_s$		$66.12\exp(-1374/T)H_{ClONO_2}M_{HCl}$
$F_{HCl}$		$1/(1 + 0.612(\Gamma_s + \Gamma_b^{HCl})p_{ClONO_2}/p_{HCl})$
$\Gamma'_s$		$F_{HCl}\Gamma_s$
$\Gamma_b^{HCl'}$		$F_{HCl}\Gamma_b^{HCl}$
$\Gamma_b$		$\Gamma_b^{HCl'} + \Gamma_{rxn}^{ClONO_2}k_{hydr}/(k_{HCl} + k_{hydr})$
$\gamma_{ClONO_2}$		$1/(1 + 1/(\Gamma'_s + \Gamma_b))$
$\gamma_{ClONO_2\_HCl}$		$\gamma_{ClONO_2}(\Gamma'_s + \Gamma_b^{HCl'})/(\Gamma'_s + \Gamma_b)$
$\gamma_{ClONO_2\_H_2O}$		$\gamma_{ClONO_2} - \gamma_{ClONO_2\_HCl}$

表 2.7:  $ClONO_2 + H_2O$  と  $ClONO_2 + HCl$  の  $\gamma$  Shi et al.(2001) A3

記号	単位	式
$\Gamma_{\text{HOCl}}^{\text{rxn}}$		$f_{\text{HOCl}}4H_{\text{HOCl}}RT(D_{\text{HOCl}}k_{\text{HOCl.HCl}})^{0.5}/c_{\text{HOCl}}$
$c_{\text{HOCl}}$	$\text{cm}^{-3}$	$2009T^{0.5}$
$D_{\text{HOCl}}$	$\text{cm}^2\text{sec}^{-1}$	$6.4 \times 10^{-8}T/\eta$
$k_{\text{HOCl.HCl}}$	$\text{sec}^{-1}$	$1.25 \times 10^9 a_{\text{H}^+} D_{\text{HOCl}} M_{\text{HCl}}$
$H_{\text{HOCl}}$	$\text{Matm}^{-1}$	$1.91 \times 10^{-6} \exp(5862.4/T) \exp(-S_{\text{HOCl}} M_{\text{H}_2\text{SO}_4})$
$S_{\text{HOCl}}$	$\text{M}^{-1}$	$0.776 + 59.18/T$
$f_{\text{HOCl}}$		$1/\tanh(r/l_{\text{HOCl}}) - l_{\text{HOCl}}/r$
$l_{\text{HOCl}}$	$\text{cm}$	$(D_{\text{HOCl}}/k_{\text{HOCl.HCl}})^{0.5}$
$\gamma_{\text{HOCl}}$		$1/(1 + 1/(\Gamma_{\text{HOCl}}^{\text{rxn}} F_{\text{HCl}}))$

表 2.8: HOCl + HCl の  $\gamma$  Shi et al.(2001) A4

記号	単位	式
$M_{\text{H}_2\text{SO}_4}$	$\text{mol/L}$	$\rho\text{wt}/9.8$
$\rho$	$\text{g/cm}^3$	$1 + Z_1 m + Z_2 m^{1.5} + Z_3 m^2$
$Z_1$		$0.12364 - 5.6 \times 10^{-7} T^2$
$Z_2$		$-0.02954 + 1.814 \times 10^{-7} T^2$
$Z_3$		$2.343 \times 10^{-3} - 1.487 \times 10^{-6} T - 1.324 \times 10^{-8} T^2$
$X$		$\text{wt}/(\text{wt} + (100 - \text{wt})98/18)$
$a_{\text{H}^+}$		$\exp[60.51 - 0.095\text{wt} + 0.0077\text{wt}^2 - 1.61 \times 10^{-5}\text{wt}^3]$ $-(1.76 + 2.52 \times 10^{-4}\text{wt}^2)T^{0.5} + (-805.89 + 253.05\text{wt}^{0.076})/T^{0.5}]$

表 2.9: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution のパラメータ. Shi et al.(2001) A2

記号	式
$\alpha$	0.8
$\Gamma_{\text{rxn}}$	$\exp(a + b \times \text{wt}) + c$
	$a = 29.2$
	$b = -0.40$
	$c = 0.11$

表 2.10: BrONO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O の  $\gamma$  Hanson et al.(2003)

化学種	C ( $\times 10^{-8}$ cP/Ks)
ClONO <sub>2</sub>	5.0
HOBr	6.2
HOCl	6.4

表 2.11: 各化学種の定数 C の値. Klassen et al.(1998)

記号	名称	式
wt	重量パーセント	$9800m/(98m + 1000)$
aw	water activity	$p_{H_2O}/p_{H_2O}^0$
$p_{H_2O}^0$	飽和水蒸気圧 [mbar]	$\exp(18.452406985 - 3505.1578807/T - 330918.55082/T^2 + 12725068.262/T^3)$
m	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 質量モル濃度 [mol/kg]	$y1 + (T - 190)(y2 - y1)/70$
y1		$a1aw^{b1} + c1aw + d1$
y2		$a2aw^{b2} + c2aw + d2$
	aw ≤ 0.05 の場合	$a1= 12.37208932$ $b1= -0.16125516114$ $c1= -30.490657554$ $d1= -2.1133114241$ $a2= 13.455394705$ $b2= -0.1921312255$ $c2= -34.285174607$ $d2= -1.7620073078$
	0.85 < aw < 0.05 の場合	$a1= 11.820654354$ $b1= -0.20786404244$ $c1= -4.807306373$ $d1= -5.1727540348$ $a2= 12.891938068$ $b2= -0.23233847708$ $c2= -6.4261237757$ $d2= -4.9005471319$
	aw ≥ 0.85 の場合	$a1= -180.06541028$ $b1= -0.38601102592$ $c1= -93.317846778$ $d1= 273.88132245$ $a2= -176.95814097$ $b2= -0.36257048154$ $c2= -90.469744201$ $d2= 267.45509988$

表 2.12: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 重量パーセント濃度の計算式, Shi et al.(2001) より引用



### 2.2.3 $\gamma$ の計算結果

各反応の  $\gamma$  を、表 2.6 から表 2.12 に沿って計算した結果を図 2.2 と図 2.3 示す。Shi et al.(2001) では、液相中に存在する HCl の減少量を考慮して  $\gamma$  が決定されている。そこで図 2.2 では、HCl, H<sub>2</sub>O, HOBr, 気圧, エアロゾル半径を固定し、ClONO<sub>2</sub> 濃度を変化させた場合、図 2.3 では ClONO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, HOBr, 気圧, エアロゾル半径を固定し、HCl 濃度を変化させた場合の  $\gamma$  の変化を示す。

図 2.2 は ClONO<sub>2</sub> 量を 0.1ppbv から 3.0ppbv まで変化させた時の各反応の  $\gamma$  を示している。この図より HOCl + HCl, ClONO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O, ClONO<sub>2</sub> + HCl の約 195K 以下で  $\gamma$  が ClONO<sub>2</sub> に依存することがわかる。すなわち、ClONO<sub>2</sub> が高濃度では ClONO<sub>2</sub> + HCl と HOCl + HCl の  $\gamma$  は小さくなり、ClONO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O の  $\gamma$  は大きくなることが示されている。このときの  $\gamma$  の変化量は、ClONO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O と HOCl+HCl で約 1 桁、ClONO<sub>2</sub> + HCl の  $\gamma$  は約 0.4 である。

図 2.3 は、ClONO<sub>2</sub> が 0.5ppbv の時に、HCl を 0.1 から 3ppbv まで変化させたときの各反応の  $\gamma$  を示している。結果より、BrONO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O の反応以外は、 $\gamma$  は大気中の HCl 量に大きく依存することがわかる。

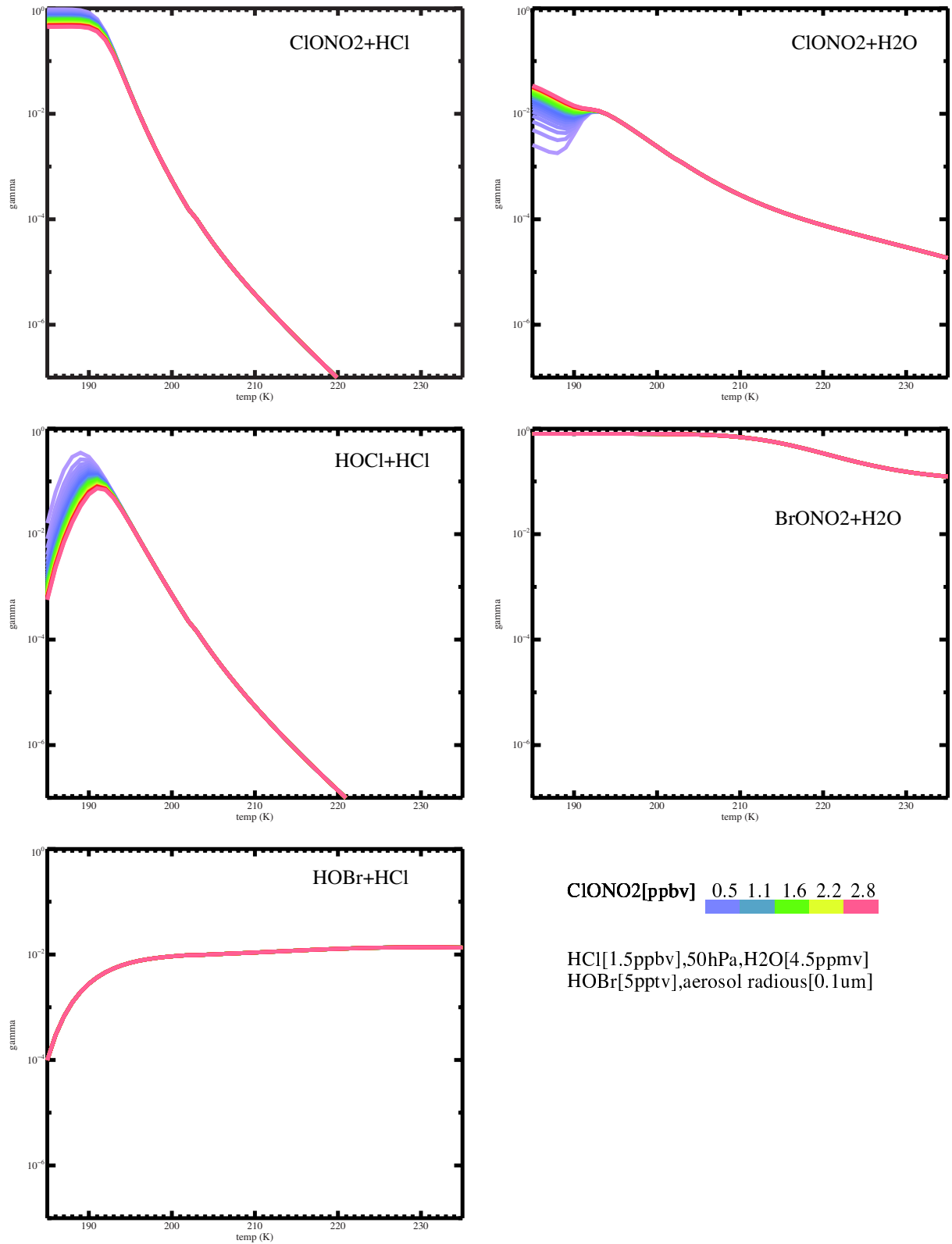


図 2.2: 気圧 50hPa, HCl:1.5ppbv, H<sub>2</sub>O:4.5ppmv, HOBr:5pptv, エアロゾル半径 0.1 $\mu$ m の時に ClONO<sub>2</sub> を 0.1~3.0ppbv まで変化させたときの  $\gamma$  の計算結果

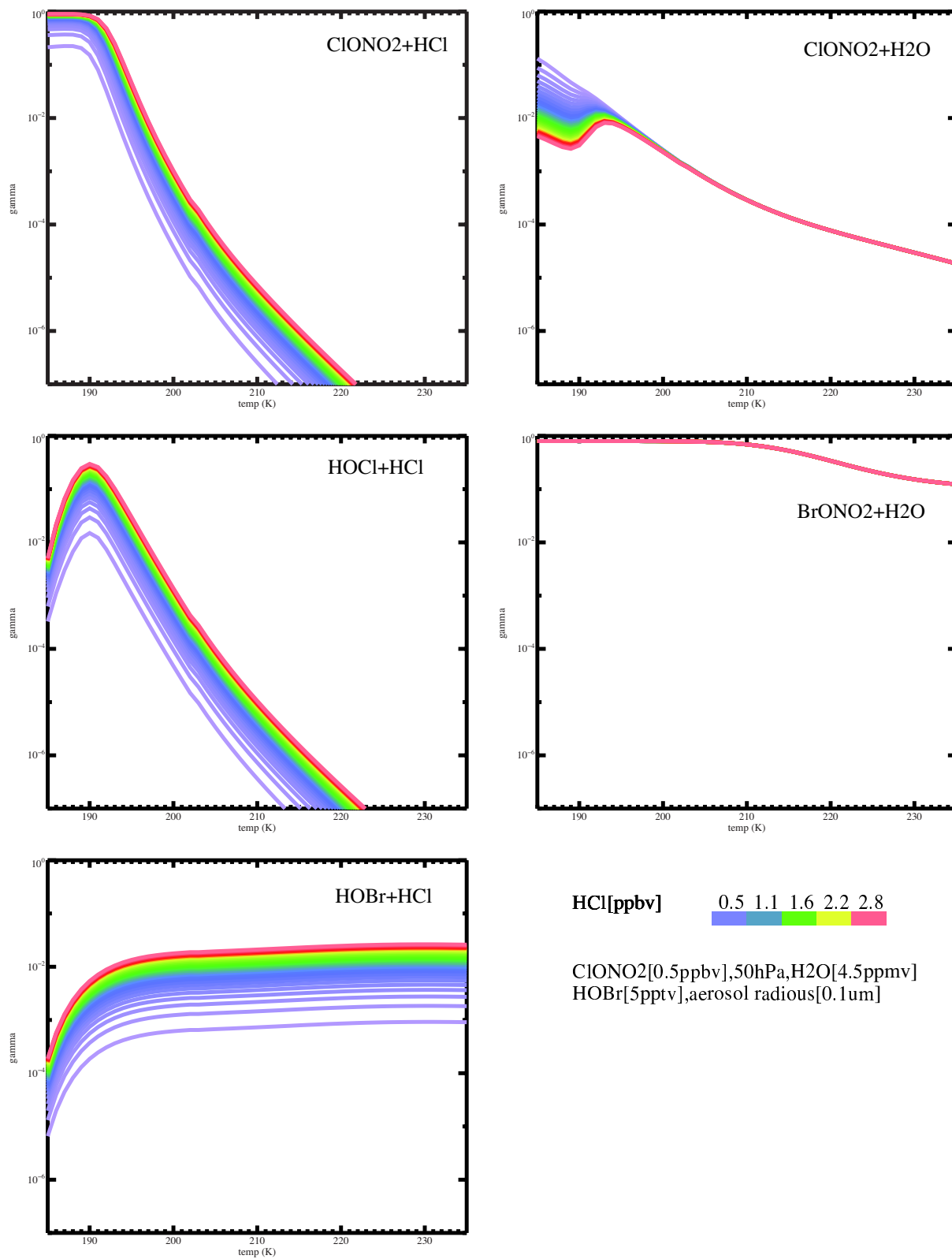


図 2.3: 気圧 50hPa, ClONO<sub>2</sub>:0.5ppbv, H<sub>2</sub>O:4.5ppmv, HOBr:5pptv, エアロゾル半径 0.1μm の時に HCl を 0.1~3.0ppbv まで変化させたときの γ の計算結果

## 2.3 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起こる高度 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(2003) 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。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 を用いた (Madronich(1987))。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。オゾンの高度分布は 1997 年 1 月の ILAS が観測した高度分布を与え、高度・太陽天頂角ごとの太陽放射量を計算した。太陽天頂角の計算は Pitts and Pitts(1999) を参照した。太陽天頂角のしきい値は式 (2.17) を用いて計算した。

$$Z_{sun} = \frac{\pi}{2} + \sqrt{\frac{2z}{a}} \quad (2.17)$$

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。

## 2.4 流跡線に沿ったモデル計算方法

衛星が観測した各空気塊内のいくつかの化学種濃度は、観測以前に経験した光・温度条件に依存する。そこで本研究では、まず空気塊の移動経路を推定するための流跡線計算を行い、次に計算した流跡線上でのボックスモデル計算を行うシステムを構築した。流跡線計算ツールとして、宇宙航空研究開発機構/地球観測研究センターが開発した EORC-TAM(Earth Observation Research Center Trajectory Analysis Model)(Matsuzono et al.(1998)) を使用した。空気塊は一般に等温位面上を移動すると考えてよいので、高度約 20km に対応する 475K 温位面での等温位面計算を行った。また気象場のデータは European Centre for Medium-Range Weather Forecasts(ECMWF) の全球客観解析データを使用した。

冬季極域の成層圏では極渦の状態が不安定であることから、長期間の計算を行う場合、流跡線計算の信頼度が低くなることが報告されている。河瀬 (2002) は EORC-TAM を用いて 1997 年冬季北極域での流跡線発散効果について検証し、7 日間以内の流跡線計算は信頼性が高いことを示した。そこで、本システムでは 7 日間の流跡線計算を行った。

## 2.5 初期値の設定

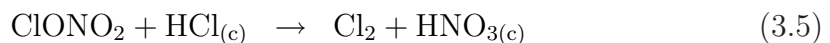
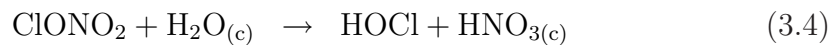
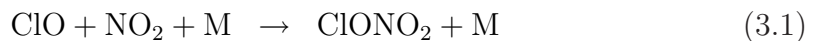
一般に化学物質の濃度変化を推定する場合、既知の初期濃度を用いてモデルシミュレーションを行う。しかしながら地球大気をシミュレーション対象とする場合には、大気中に存在するすべての化学種の濃度の実測値を得ることは不可能である。そこで本研究では、Kagawa and Hayashida(2003)で用いられた Representative Trajectory(RT)を用いて気候値を作成した。RTとは、気候値を計算するためのシミュレーションシステムである。まず、北緯75°上に経度10°間隔で合計36個の空気塊を配置する。次に1996年12月25日から1997年3月31日まで、配置した空気塊ごとに流跡線上でのボックスモデル計算を行う。その後、1日ごとに北緯60°以上に存在するボックスモデル計算結果を抽出して化学種ごとに平均をとり、この値を1997年1月1日から3月31日までの日々の各化学種の初期値とする。さらにRT計算用モデルに与える初期値は、Susan Solomonの1次元モデルの出力結果を用いた。

# 第3章 PSC 表面積の変化に伴う ClONO<sub>2</sub> の振る舞い

冬季極域での ClONO<sub>2</sub> 濃度の減少は不均一反応が主な原因であるが、ClONO<sub>2</sub> 濃度は不均一反応のみで決まるのではなく、他の要因とのバランスによって決まる。そこで本章では、ClONO<sub>2</sub> の生成・消滅に関わるパラメータと ClONO<sub>2</sub> の関係について解析を行う。

## 3.1 ClONO<sub>2</sub> の生成と消滅

冬季北極域での ClONO<sub>2</sub> 量は、図 3.1 に示すように大きく変化する。これは ClONO<sub>2</sub> の生成反応と消滅反応が複雑に進行するためである。冬季北極域で ClONO<sub>2</sub> の生成と消滅に関わる反応は以下の5つである。



ここで、(c) は凝縮相 (液相又は固相) を示す。

冬の初めから中頃にかけて、ClONO<sub>2</sub> は PSC 上での不均一反応 (式 (3.4), 式 (3.5)) によって大きく減少し、活性塩素に変換される。ClONO<sub>2</sub> は一度大きく減少すると、その後は式 (3.1) の反応を通して ClONO<sub>2</sub> が生成され増加傾向となるが、再度不均一反応が起こると減少する。このように ClONO<sub>2</sub> は増加と減少を繰り返しながら徐々に増加していく。

3月後半になると、ClONO<sub>2</sub> 量は徐々に減少していく。これは光解離反応 (式 (3.2), 式 (3.3)) によって ClONO<sub>2</sub> が消滅するためである。図 3.1 は、これらの関係を模式的に表している。光化学ボックスモデル内では、ClONO<sub>2</sub> の単位時間当たりの変化量は、次の式で表される。

$$\frac{d[\text{ClONO}_2]}{dt} = k_1[\text{ClO}][\text{NO}_2][\text{M}] - J_2[\text{ClONO}_2] - J_3[\text{ClONO}_2] - k_4[\text{ClONO}_2] - k_5[\text{ClONO}_2] \quad (3.6)$$

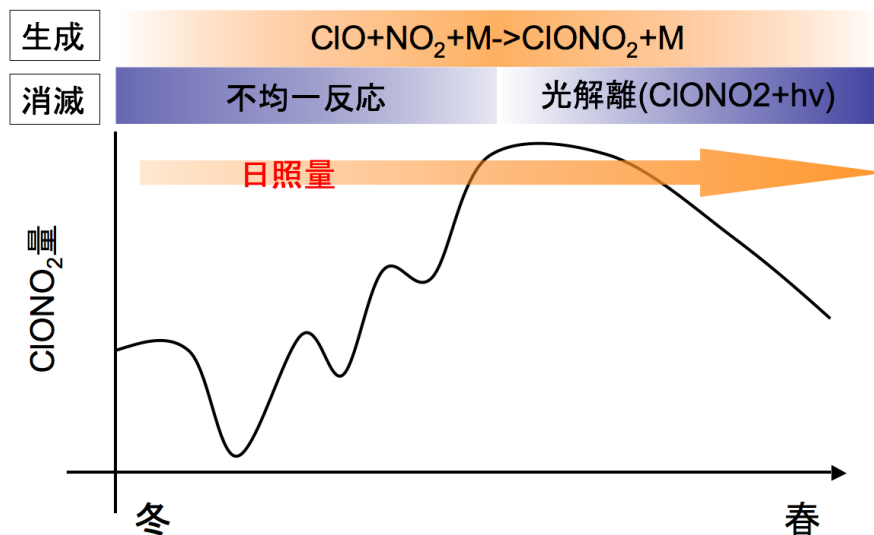


図 3.1: 冬季北極域での ClONO<sub>2</sub> 量の変化と、ClONO<sub>2</sub> の生成・消滅過程の模式図

ここで、 $k_4$  と  $k_5$  は各不均一反応(式(3.4), 式(3.5))の反応速度定数を表し、この定数は2.2節で述べたようにPSC表面積に比例する。また、各反応の光解離定数である  $J_2$ (式(3.2)),  $J_3$ (式(3.3))と大気中のNO<sub>2</sub>量は日照量に大きく依存する。したがってPSC表面積と日照量はClONO<sub>2</sub>濃度を決定する上で重要なパラメータである。

そこで本章では、PSC表面積や日照量とClONO<sub>2</sub>の関係を定量的に明らかにすると共に、ClONO<sub>2</sub>の生成に必要なClOやNO<sub>2</sub>とClONO<sub>2</sub>の関係についても述べる。まず、2章で構築したシミュレーションシステムを用いて冬季極域の空気塊を再現し、得られた空気塊中の日照量やPSC表面積の特徴について述べる。次にそれぞれのパラメータとClONO<sub>2</sub>の関係について述べる。

### 3.2 解析方法

冬季北極では、PSCは局所的に発生し、またClONO<sub>2</sub>の不均一反応による消滅の時間スケールは数時間であるため、空気塊毎にClONO<sub>2</sub>の濃度は大きく異なる。したがって、PSC表面積とClONO<sub>2</sub>の関係を調べるためには、様々な空気塊の状態について解析を行う必要がある。そこで本章では、第2章で構築したシミュレーションシステムを用いて次の方法で計算を行い、その結果を用いて解析を行った。

まず計算方法について述べる。解析対象は1997年の冬季北極域で、北緯67度上に、経度10度毎に合計36個の空気塊を配置した。1997年1月1日～3月31日の1日1回、これらの空気塊を配置し、7日間の前方流跡線上で光化学ボックスモデル計算を行った。光化学ボックスモデルの初期値は、基本的には2.5節で説明し

表 3.1: NO<sub>y</sub>,Cly の定義

	化学種名
NO <sub>y</sub>	N + NO + NO <sub>2</sub> + NO <sub>3</sub> + HNO <sub>3</sub> + HO <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + ClONO <sub>2</sub> + BrONO <sub>2</sub>
Cly	Cl + ClO + Cl <sub>2</sub> + OClO + ClOO + Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + HCl + HOCl + ClONO <sub>2</sub>

た RT を用いた。RT によって作成された各化学種の濃度は気候値の平均的な値を表しているため、いくつかの化学種については次に示すように観測値から得られたデータと置き換えた。

1997年の冬季北極域で観測を行った ILAS センサーのデータのうち、輸送によって濃度が決定される化学種 (O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, Cly, NO<sub>y</sub>) の観測値を RT の初期値と置き換えた。ここで、Cly と NO<sub>y</sub> はそれぞれ全無機塩素系化学種量と全窒素系化学種量を表す。O<sub>3</sub> は、ILAS が極渦内で観測を行っていた期間については、ILAS の観測値の日々の平均値を初期値とした。一方、観測が行われていない期間は RT の値を使用した。次に、H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub> は ILAS の version 7 のデータを参考に与えた。Cly は Woodbridge et al.(1995) で提案された Cly 推定式に、ILAS で観測された N<sub>2</sub>O 量を与えて空気塊毎の Cly 量を求め、極渦内のデータから日々の平均値を作成した。この値を Cly\* とする。そして RT で求めた化学種のうち、表 3.1 に示す Cly 化学種の合計と、Woodbridge の式から求めた Cly\* と比較し、その差を HCl で調節することで、Cly を Woodbridge et al.(1995) で求めた値 Cly\* に合わせた。また NO<sub>y</sub> は、ILAS が極渦内で観測した窒素系化学種 (NO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, ClONO<sub>2</sub>) の合計を各空気塊ごとに計算し、脱窒していないと考えられる空気塊から日々の平均値を作成し、5 日間の移動平均から日々の NO<sub>y</sub>\* データを作成した。ここで脱窒は、Irie et al.(2001) で用いられた脱窒判別法を用い、推定された全窒素系化学種量から 2ppbv 以上小さいものを判断した。そして RT で計算された表 3.1 に示す NO<sub>y</sub> 化学種の合計と観測値から求めた NO<sub>y</sub>\* と比較し、その差を HNO<sub>3</sub> で調節することで NO<sub>y</sub>\* に合わせた。

光化学ボックスモデルでは、オゾンなどラジカル種をコントロールする化学種の濃度を入力した場合、しばらく値が振動する。これは一部の化学種を強制的に入れ替えたために、化学反応系の中で化学種間のバランスが崩れたためである。したがって、これらの化学種が定常状態に落ち着くまで、付加的な時間積分を行い化学種間のバランスを保つようにする。本章では ClONO<sub>2</sub> の挙動に着目して解析を行うため、ClONO<sub>2</sub> が定常状態に移行するまで数日間の計算を前もって行った。

流跡線計算は、オゾン破壊が最も進行する温位 475K の等温位面上で行った。一般に温位は位置・高度をかえても保存されるため、空気は同じ温位面上を移動すると考えてよい。また、不均一反応を経験した空気塊について解析を行うために、これらの結果の中から 7 日間のモデル計算において、一度でも PSC 生成気温 (195K)



以下を経験した結果のみを抽出した。さらに抽出した結果の中から、流跡線計算の初期地点において195K以下であったものは取り除いた。計算した空気塊3240個のうち、条件にあてはまる834個の結果を用いて解析を行った。

解析に用いる  $\text{ClONO}_2$ ,  $\text{ClO}$ ,  $\text{NO}_2$  の化学種量は、次のように定義した。

$$\Delta\text{ClONO}_2 = \text{ClONO}_{2(\text{start})} - \text{ClONO}_{2(\text{end})} \quad (3.7)$$

$$\text{ClONO}_2 \text{ 積分値} = \sum_{i=1}^{671} \text{ClONO}_{2(i)} \quad (3.8)$$

$$\text{ClO 積分値} = \sum_{i=1}^{671} \text{ClO}_{(i)} \quad (3.9)$$

$$\text{NO}_2 \text{ 積分値} = \sum_{i=1}^{671} \text{NO}_{2(i)} \quad (3.10)$$

ここで、 $i$ は光化学ボックスモデルの出力ステップ数を示す。このモデルでは15分毎に出力を行っているため、1本の流跡線計算(7日間)に対して671ステップでの出力結果がある。図3.2は、不均一反応が起こった場合の  $\text{ClONO}_2$ ,  $\text{ClO}$ ,  $\text{NO}_2$ , 日照時間, PSC 表面積の一例を示している。この例では、5日付近でPSCが生成され、不均一反応が起きている。図より、 $\text{ClONO}_2$  は比較的寿命が長い化学種であり、不均一反応が起こると数時間で  $\text{ClONO}_2$  が減少していることがわかる。また減少した後すぐに元の値には戻らず、回復には時間がかかることがわかる。そこで  $\Delta\text{ClONO}_2$  を式(3.7)のように7日間の変化量(計算始点での濃度 - 計算終点での濃度)と定義し、PSC 表面積の増加に伴う  $\text{ClONO}_2$  の変化の解析に用いた。

また図3.2に示すように、 $\text{ClO}$  と  $\text{NO}_2$  は日照に大きく依存する化学種である。そこで、これらの化学種の振る舞いと  $\text{ClONO}_2$  の関係を解析するために  $\text{ClO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{ClONO}_2$  の積分値を使用した。

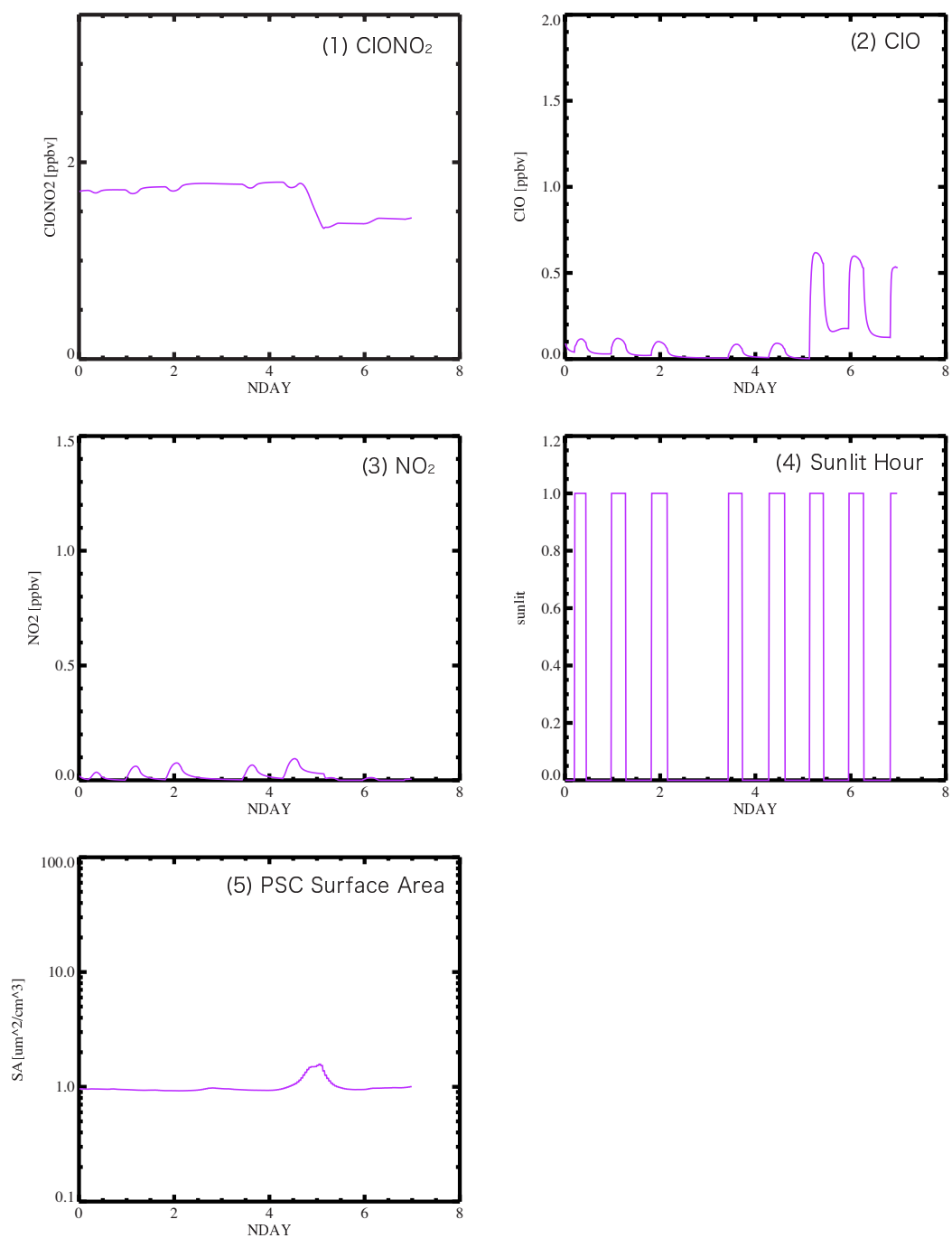


図 3.2: 不均一反応が起こった場合の (1)ClONO<sub>2</sub>[ppbv], (2)ClO[ppbv], (3)NO<sub>2</sub>[ppbv], (4) 日照時間 (日照時は 1, 夜間は 0 で表す), (5)PSC 表面積 [μm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>] の 7 日間の時間変化.

## 3.3 モデル計算結果

### 3.3.1 各化学種の濃度変化

図3.3に空気塊の計算結果の一例を示す。図3.3は1997年2月14日を始点とし、流跡線上でのボックスモデル計算を7日間行った結果である。O<sub>3</sub>, HCl, ClONO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, 活性塩素 (Cl+ClO+Cl<sub>2</sub> + OCIO + ClOO + Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + HOCl), 日照時間, 気温, エアロゾル表面積の変化を示している。

3日目から4日目にかけて気温が約190Kまで低下してエアロゾル表面積が大きくなり、PSCが生成されていることがわかる。この時、PSC表面積は約10μm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>まで増加し、約1日持続している。PSCは大気中のHNO<sub>3</sub>を吸収して成長するため、HNO<sub>3</sub>濃度が大きく減少している。PSC上での不均一反応により、ClONO<sub>2</sub>は1日で約1.5ppbv減少し、HClは約1ppbv減少している。

図3.4は、図3.3の活性塩素を化学種毎にプロットしたものである。図より、不均一反応が起こるとCl<sub>2</sub>とHOClが増加する。これらの化学種は太陽光に当たることによってClに変換され、減少する。このClはすぐにO<sub>3</sub>と反応してClOへと変換される。このためClOは日照時に増加している。図3.4のClの時系列にClの増加がほとんど確認できないのは、Clの生成反応と消滅反応のタイムスケールがモデル計算の1ステップ(15分)よりも短いためである。ClOOとOCIOも同様である。

次に、図3.5, 図3.6, 図3.7, 図3.8にClONO<sub>2</sub>, HCl, ClO, O<sub>3</sub>の3ヶ月間のモデルの計算結果を示す。これらの図は7日間の計算結果のうち、3.2節で説明したようにPSC生成気温(195K)以下を経験し、かつ計算初期地点において195K以上であった空気塊を選択し、12時間毎の結果をプロットしている。

図3.5より、ClONO<sub>2</sub>は空気塊毎に大きく異なる値を示すことがわかる。不均一反応の影響を大きく受けた空気塊は20日目頃と50日目頃にみられ、これらの空気塊のClONO<sub>2</sub>混合比は0ppbv近くまで減少している。これは不均一反応によってほぼすべてのClONO<sub>2</sub>が破壊されたことを示している。一方、ClONO<sub>2</sub>混合比の最大値は1月にはおよそ1.5ppbv、その後2月後半まで増加傾向を示し、最大2.7ppbvまで増加している。これは不均一反応によって生成された活性塩素が、ClONO<sub>2</sub>へ変換されることによって不活性化されていることを示している。

図3.6はHClの計算結果を示している。HClもClONO<sub>2</sub>と同様に不均一反応の影響によって大きく減少している。図3.7はClOの計算結果を示している。ClOは20日付近と50日付近で混合比が大きく増加している。これは不均一反応によってClONO<sub>2</sub>とHClが活性塩素へと変換されたためである。ClOも不均一反応が大規模に起こった時は広範囲に分布しており、空気塊毎に放出される活性塩素量が異なることがわかる。

最後に、図3.8にO<sub>3</sub>の計算結果を示す。O<sub>3</sub>は徐々に減少する傾向を示している。O<sub>3</sub>が減少する原因は、主に塩素原子との反応である。O<sub>3</sub>が大きく減少する期間

は、不均一反応によって活性塩素が大規模に放出された期間と一致している。

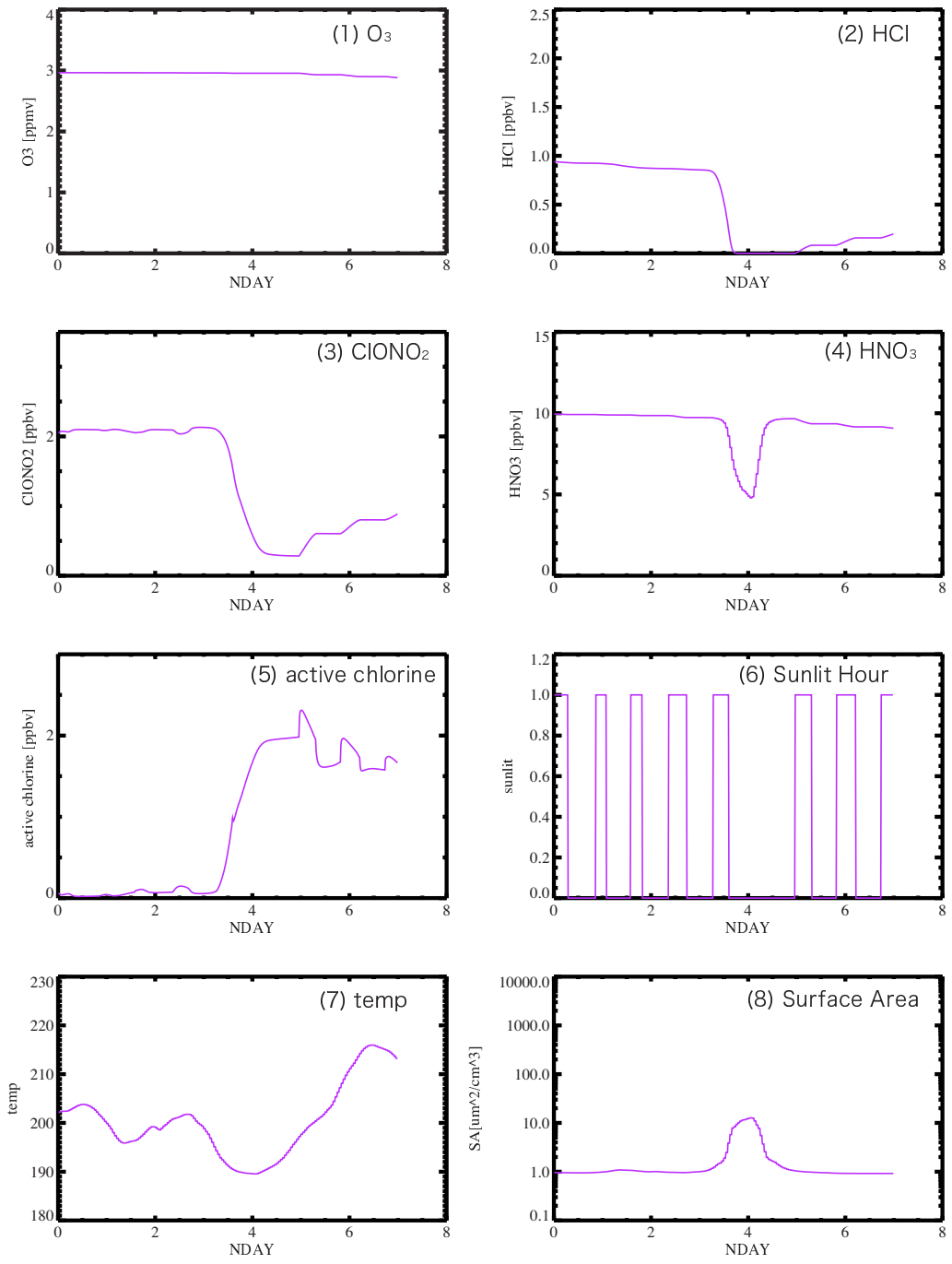


図 3.3: モデルの計算結果の一例。横軸は日数, 縦軸は各要素の値. (1)O<sub>3</sub>[ppmv], (2) HCl[ppbv], (3) ClONO<sub>2</sub>[ppbv], (4)HNO<sub>3</sub>[ppbv], (5) 活性塩素 (Cl+ClO+Cl<sub>2</sub> + OCIO + ClOO + Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + HOCl)[ppbv], (6) 日照時間 (日照時は1, 日没時は0で示している), (7) 気温 [K], (8) PSC の表面積 [ $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ ] を示す

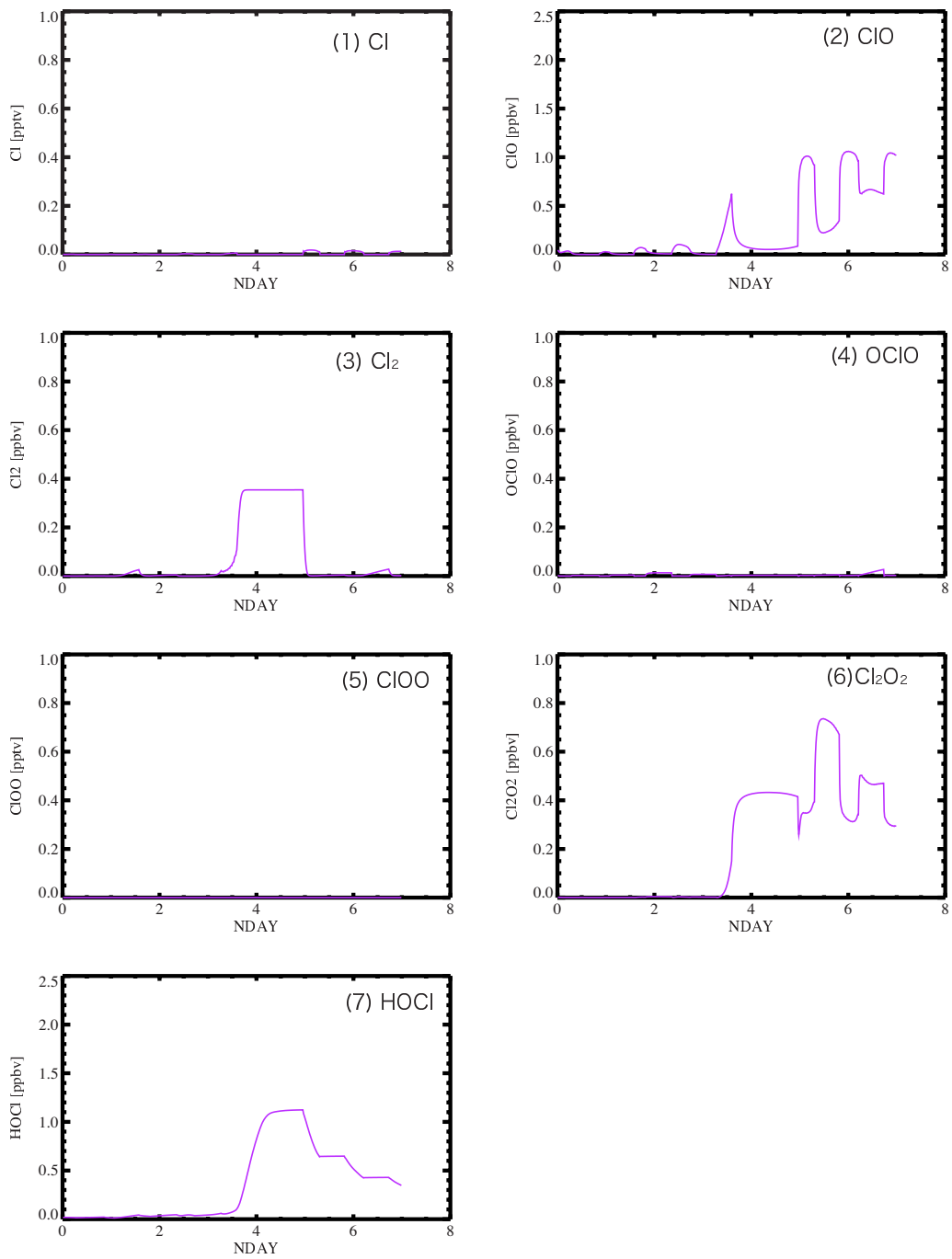


図 3.4: 図 3.3 の活性塩素の詳細. 横軸は日数, 縦軸は各化学種の値. (1)Cl[pptv], (2) ClO[ppbv], (3) Cl<sub>2</sub>[ppbv], (4)OClO[ppbv], (5) ClOO[pptv], (6) Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>[ppbv], (7)HOCl[ppbv] を示す.

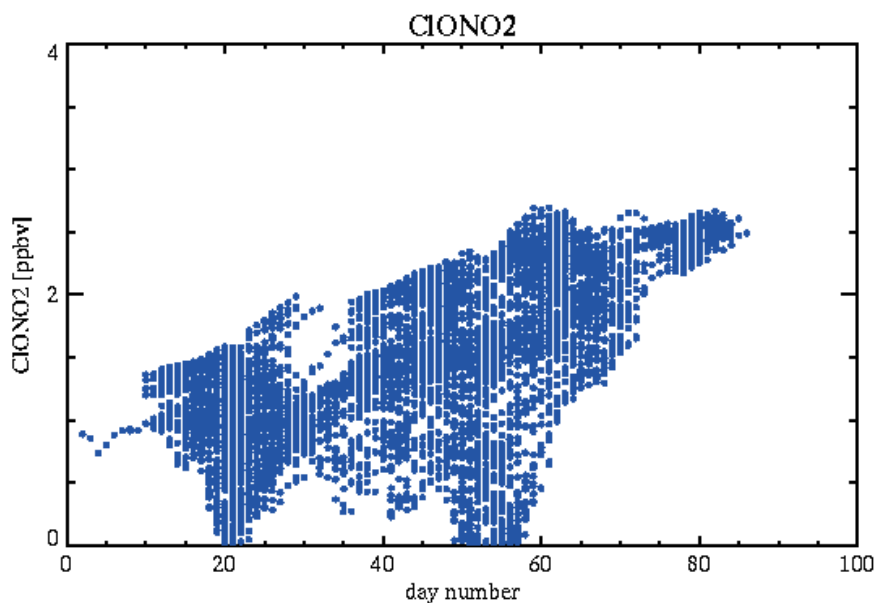


図 3.5: ClONO<sub>2</sub> の計算結果. 横軸は 1997 年 1 月 1 日を 1 とする日数, 縦軸は混合比 [ppbv] を表す

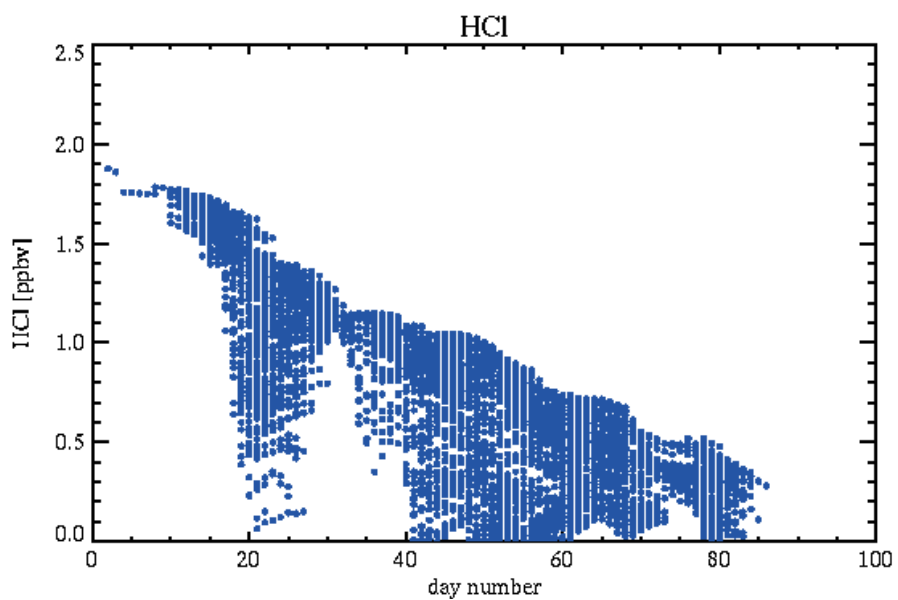


図 3.6: HCl の計算結果. 横軸は 1997 年 1 月 1 日を 1 とする日数, 縦軸は混合比 [ppbv] を表す

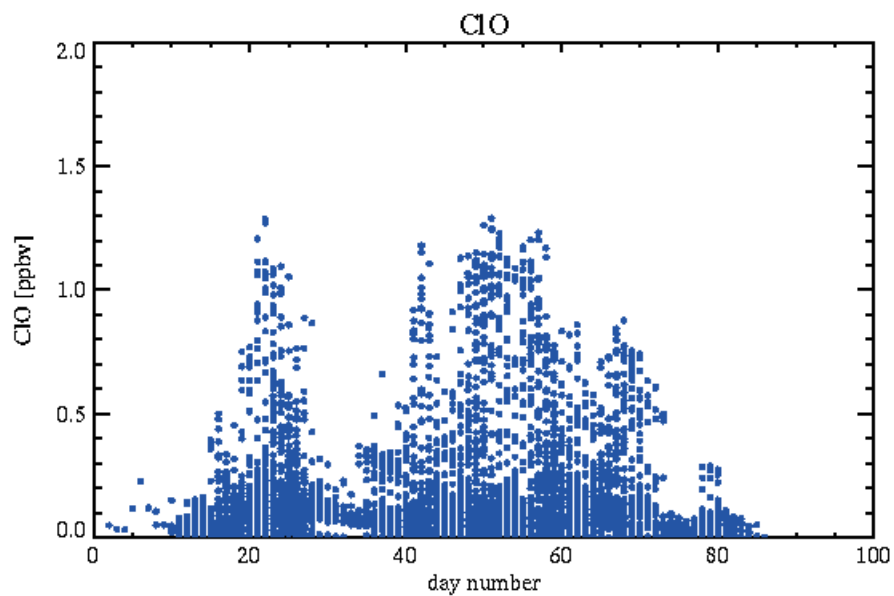


図 3.7: ClO の計算結果. 横軸は 1997 年 1 月 1 日を 1 とする日数, 縦軸は混合比 [ppbv] を表す

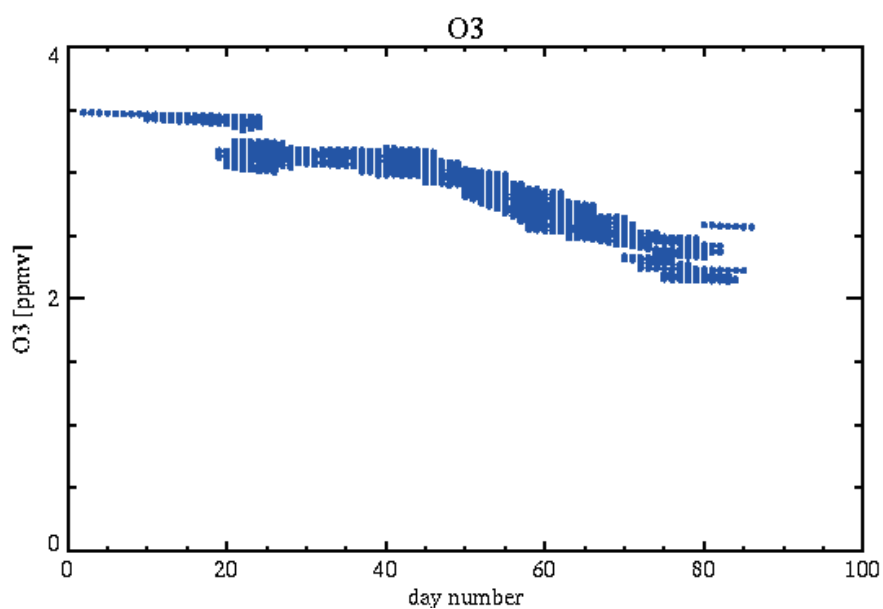


図 3.8: O<sub>3</sub> の計算結果. 横軸は 1997 年 1 月 1 日を 1 とする日数, 縦軸は混合比 [ppbv] を表す



### 3.3.2 空気塊毎の日照と不均一反応の規模の特徴

この節では、3.2節で述べた条件(195K以下を計算開始点以外で経験したもの)で選択した空気塊が受けた日照量と、不均一反応の特徴について述べる。不均一反応の特徴を調べる為に、PSC表面積と気温を指標として使用した。選択した計算結果は全部で833個存在し、各空気塊の計算始点が各月に含まれるものは、1月が271個、2月が417個、3月が145個であった。またモデル計算では15分毎に結果を出力しており、1本の流跡線上での計算(7日間)では、合計671ステップでの出力結果が存在する。

最初に、日照量の特徴について述べる。図3.9は各空気塊が7日間に受けた日照時間を示している。図より、50日目付近までは日照量のばらつきが大きく、2時間から70時間程度まで広がっている。これはこの時期の極渦が歪んでいるために、空気塊の移動経路が極を中心とした同心円上ではないため、空気塊毎に経験する日照量が異なることを示している。したがって、この時期は日照時間を1月1日からの日数で表現できないことがわかる。一方50日以降は比較的ばらつきが少なく、季節の進行とともに日照量が増加していく様子がわかる。

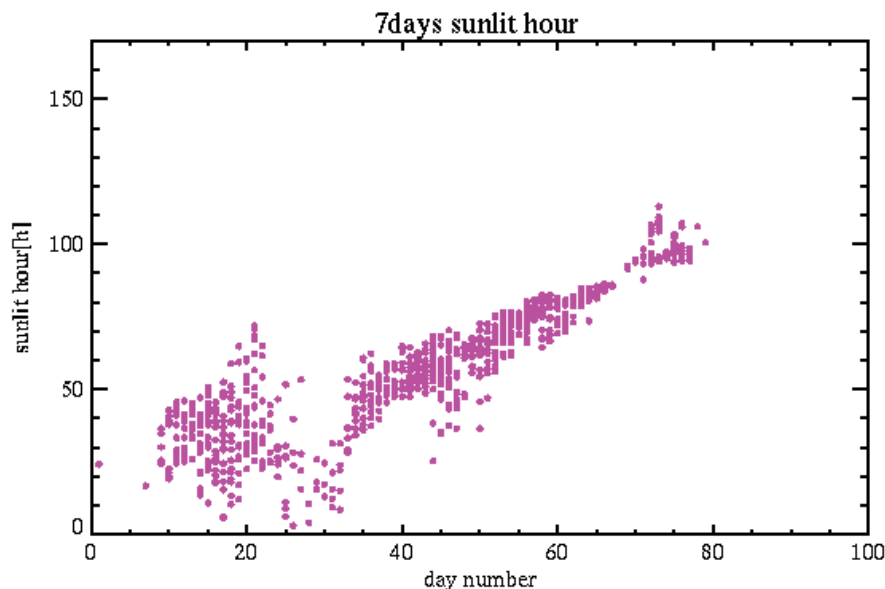


図 3.9: 各空気塊が受けた日照量。縦軸が7日間に受けた日照時間、横軸が計算開始地点での1997年1月1日を1とした日数を示す。

次に、不均一反応の規模の特徴について述べる。2.2節で述べたように、不均一反応の反応速度はPSC表面積に依存する。またこのPSC表面積は、図2.1で示したように主に気温に依存する関数であるため、ここでは不均一反応の規模をPSC表面積と気温で評価する。PSCの発生には、短時間に大規模なPSCが発生するパターンや、小規模なPSCが長時間発生するパターンなど、様々な発生パターンが

考えられる。そこでこれらの特徴をとらえるために PSC 表面積と気温の分布を用いて、すべての空気塊 (834 個) について解析を行った。

まず、PSC 表面積を用いて解析を行った。図 3.10 は、空気塊が大規模な PSC にさらされた時間の分布を示している。図 2.1 より、190K 付近では PSC は急激に成長し約  $10\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$  となることから、ここでは  $10\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$  以上を大規模な PSC と評価した。横軸は、7 日間 (168 時間) のうち、各空気塊が  $10\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$  以上の PSC 表面積にさらされた時間、縦軸は空気塊の個数を示している。例えば、30 時間の間  $10\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$  以上の表面積にさらされた空気塊は 17~34 時間に分類される。また、一度も  $10\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$  以上の PSC 表面積にさらされなかった空気塊の数は右上の括弧内に表示し、分布には含めていない。図より、全空気塊 (833 個) のうち、 $10\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$  以上の PSC 表面積にさらされた空気塊は 70 個であり、これは全体の約 9% であった。このうち、 $10\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$  以上の表面積を持った PSC が 17 時間以上持続する空気塊は、全体の約 4% (32 個) であった。一方、 $10\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$  以上の表面積を持ち、17 時間未満で消滅する PSC が発生した空気塊は、全体の約 5% (38 個) であった。残りの 763 個では、 $10\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$  以上の表面積を持つ PSC は発生しなかった。月毎に見ると 1 月は 2 個、2 月は 69 個、3 月は 0 個となり、大部分が 2 月に発生していた。

次に、気温を用いて不均一反応の規模の解析を行った。図 3.11 は、各空気塊が PSC 生成気温である 195K 以下を経験した時間の分布を示している。横軸は 7 日間 (168 時間) のうち、空気塊の気温が 195K 未満まで低下していた時間、縦軸は空気塊の個数を示す。例えば 7 日間のうち、40 時間の間 195K 未満を経験した空気塊は 34~50 時間に分類される。図 3.11 より、644 個 (全体の約 77%) の空気塊は、195K 以下の低温状態を 50 時間以下しか経験していないことがわかる。つまり、195K 以下の低温状態に 50 時間以上さらされていた空気塊は 190 個 (全体の 23%) であった。さらに月毎に見ると、50 時間以上低温にさらされていた空気塊は 2 月に最も多く、151 時間以上さらされていた空気塊は 2 個であった。図 3.10 において、 $10\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$  以上の表面積が約 84 時間以上継続して発生する空気塊はなかったことから、ここで約 84 時間以上 195K 以下を経験した空気塊は、 $10\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$  未満の PSC 表面積が 84 時間以上継続して発生していたことを示している。

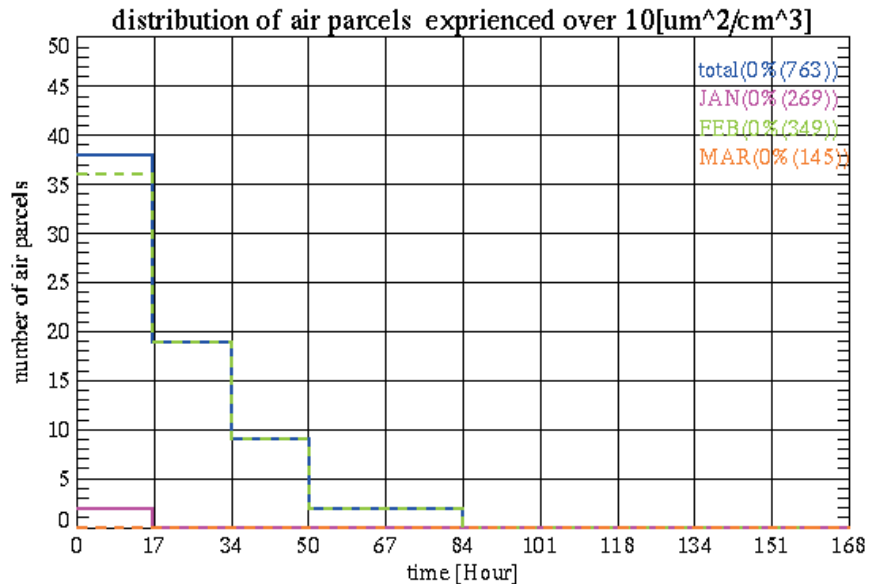


図 3.10: 表面積が  $10 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$  以上の PSC が発生した空気塊の個数分布. 縦軸は空気塊の個数, 横軸は 7 日間 (168 時間) のうち,  $10 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$  以上を経験した時間. 右上の数値は 7 日間の間一度も  $10 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$  以上にならなかった空気塊の個数を示す.

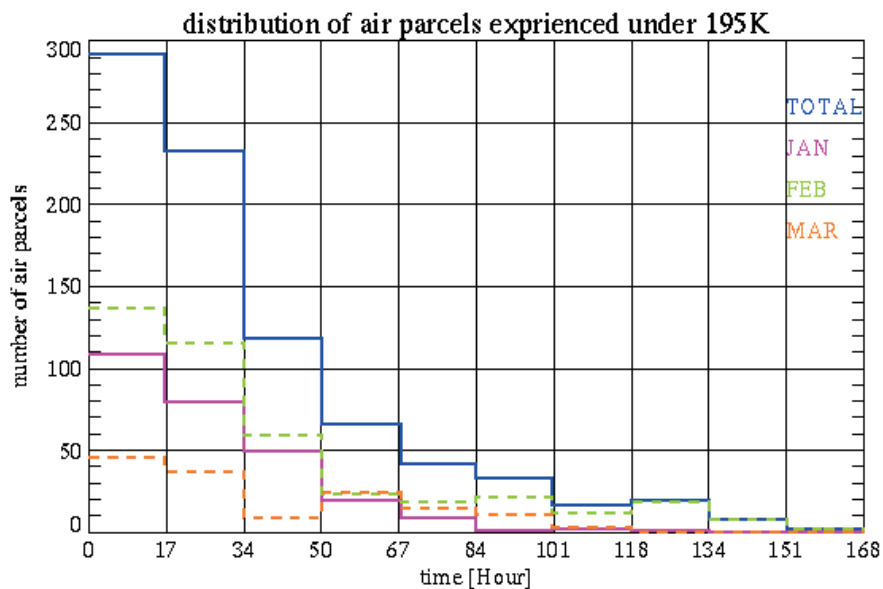


図 3.11: 気温が 195K 以下になった空気塊の個数分布. 縦軸は空気塊の個数, 横軸は 7 日間 (168 時間) のうち, 195K 以下を経験した時間.

図3.10と図3.11より、様々なPSCの発生パターンがあることがわかった。これらの発生パターンの影響を受けることなく不均一反応の規模を評価するために、PSC表面積の積分値を用いた。図3.12にPSC表面積の積分値を用いて不均一反応の程度を評価した結果を示す。縦軸は空気塊の個数、横軸は7日間のPSC表面積積分値である。7日間のすべてのステップ(671ステップ)において、PSC表面積の値が $1\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ の値であった場合には、7日間のPSC表面積積分値は $671[(\mu\text{m}^2/\text{cm}^3) * 15\text{min.}]$ となり、図3.12では横軸が $600[(\mu\text{m}^2/\text{cm}^3) * 15\text{min.}]$ から $700[(\mu\text{m}^2/\text{cm}^3) * 15\text{min.}]$ の範囲に含まれる。図2.1より、PSCが生成し始めるとPSC表面積は $1\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ 以上となるので、ここではPSC表面積積分値が $700[(\mu\text{m}^2/\text{cm}^3) * 15\text{min.}]$ から $800[(\mu\text{m}^2/\text{cm}^3) * 15\text{min.}]$ のbin以上に含まれる空気塊を、「PSCが発生していた」とした。図より、PSC表面積積分値が $800[(\mu\text{m}^2/\text{cm}^3) * 15\text{min.}]$ 以下となるのは、計720個で、全体の86%を占めた。一方、PSC表面積積分値が $800[(\mu\text{m}^2/\text{cm}^3) * 15\text{min.}]$ 以上となる空気塊は114個であった。また、PSC表面積積分値が $1000[(\mu\text{m}^2/\text{cm}^3) * 15\text{min.}]$ 以上となる空気塊は、2月に発生していた。

$\text{ClONO}_2$ の減少量は、発生したPSCの大きさやPSCの存在する時間に大きく左右されるため、不均一反応の程度を表すのにPSC表面積積分値が有用と考えられる。しかしながら、 $\text{ClONO}_2$ の不均一反応による減少のタイムスケールは数時間であるため、大きな表面積を経験した場合と、小さな表面積を経験した場合とでは、大気中に残存する $\text{ClONO}_2$ 濃度によって $\text{ClONO}_2$ 減少量が異なると考えられる。そこで、PSC表面積日平均積分値が $10[\mu\text{m}^2/\text{cm}^3]$ となる $960 [(\mu\text{m}^2/\text{cm}^3) * 15\text{min.}]$ 未満PSC表面積を経験した空気塊を「不均一反応の影響が小さい空気塊」、 $960 [(\mu\text{m}^2/\text{cm}^3) * 15\text{min.}]$ 以上のPSC表面積を経験した空気塊を「不均一反応の影響が大きい空気塊」と定義した。

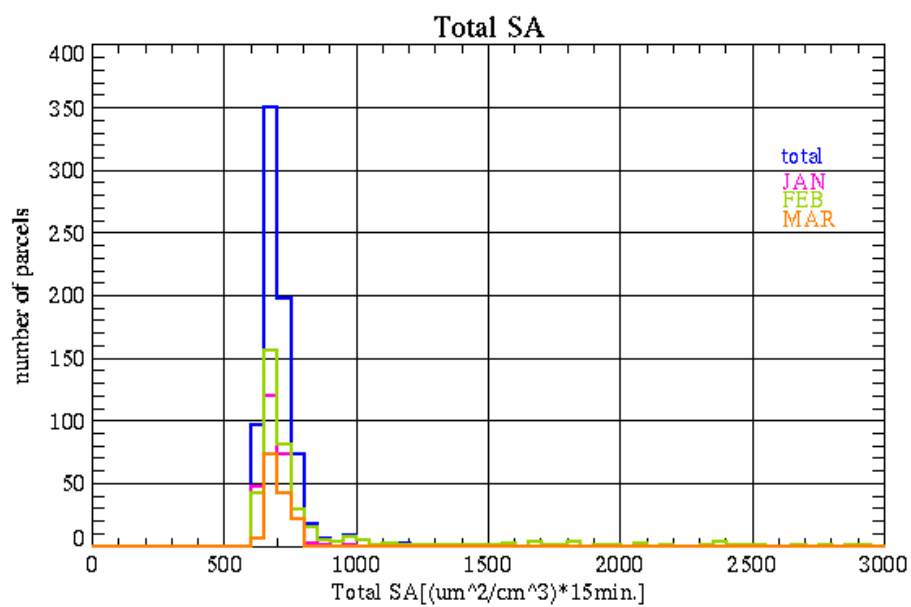


図 3.12: PSC 表面積積分値を用いた空気塊の度数分布. 縦軸は空気塊の個数, 横軸は PSC 表面積の積分値  $[(\mu\text{m}^2/\text{cm}^3) * 15\text{min.}]$ . 色は 3ヶ月間の合計 (青) と月別 (1月:ピンク, 2月:緑, 3月:オレンジ) を示す.

## 3.4 PSC 表面積の変化に伴う ClONO<sub>2</sub> の変化

この節では、PSC 表面積の変化に伴う ClONO<sub>2</sub> の変化と、ClO、NO<sub>2</sub> と ClONO<sub>2</sub> の関係について述べる。3.3.2 節で述べたように「不均一反応の影響が大きい場合」と「不均一反応の影響が小さい場合」に分類して解析を行った。

### 3.4.1 不均一反応の影響が小さい場合

図 3.13 に、 $\Delta\text{ClONO}_2$  と PSC 表面積積分値の関係を示す。まず、PSC 表面積積分値の増加に伴って  $\Delta\text{ClONO}_2$  が減少することがわかる。図中では 1997 年 1 月 1 日から 10 日毎に色分けされており、最小二乗法で求めた 10 日毎の直線の傾きも示している。この傾きの単位は  $[100\text{ppbv}/(\mu\text{m}^2/\text{cm}^3) * 15\text{min.}]$  であり、PSC 表面積積分値が  $100(\mu\text{m}^2/\text{cm}^3) * 15\text{min.}$  増加した場合の、 $\Delta\text{ClONO}_2$  の減少量を示している。図より、1 月から 3 月にかけて傾きが 0 に近づく。これは季節の進行とともに日照量が増え、NO<sub>2</sub> が増加するために、 $\Delta\text{ClONO}_2$  の負の値も、季節の進行とともに小さくなる傾向にあることを示している。傾きの最大値は 1-10 日の時に最大  $-0.99[100\text{ppbv}/(\mu\text{m}^2/\text{cm}^3) * 15\text{min.}]$ 、最小値は 80-90 日の時に  $-0.3[100\text{ppbv}/(\mu\text{m}^2/\text{cm}^3) * 15\text{min.}]$  であった。また、10 日毎の直線に着目すると、1-70 日の間は PSC 表面積積分値が 650-800  $[100\text{ppbv}/(\mu\text{m}^2/\text{cm}^3) * 15\text{min.}]$  まで増加した場合、 $\Delta\text{ClONO}_2$  は負の値となるが、70-80 日においては、 $\Delta\text{ClONO}_2$  はほぼ正の値を示している。これは 70 日以降の光環境では、PSC 表面積積分値が  $800(\mu\text{m}^2/\text{cm}^3) * 15\text{min.}$  未満の場合、大気中の ClONO<sub>2</sub> は 7 日間では減少しないことを示している。

3.3.2 節で示したように、1-50 日の間では、空気塊が経験した日照量は空気塊毎に大きく異なる。そこで PSC 表面積と日照時間の変化に伴う  $\Delta\text{ClONO}_2$  を図 3.14 に示す。色は PSC 表面積積分値を示している。図より、日照時間が 1~20 時間の場合にはすべての空気塊の  $\Delta\text{ClONO}_2$  は負の値を示しており、最大値は  $-1.2\text{ppbv}$  である。日照時間が 20~75 時間では、日照時間の増加に伴い  $\Delta\text{ClONO}_2$  は負から正へ移行する。またこの変化は PSC 表面積積分値が小さい空気塊の方が速く負から正へと移行する。これは日照時間が増加するにつれて、ClONO<sub>2</sub> の生成が増加するためである。7 日間の日照時間が 75~120 時間の場合では、日照時間が増加しても ClONO<sub>2</sub> 変化量は増加せず徐々に減少し、0 に近づく。以上より、 $\Delta\text{ClONO}_2$  は PSC 表面積積分値と日照量に大きく依存することがわかる。

次に、ClONO<sub>2</sub> と、ClONO<sub>2</sub> の生成に影響する ClO 量と NO<sub>2</sub> 量の関係について述べる。図 3.15 は、ClO 積分値と ClONO<sub>2</sub> 積分値の関係を示している。図より、ClONO<sub>2</sub> 積分量と ClO 積分量の関係は負の傾きを持つことがわかる。これは ClONO<sub>2</sub> が破壊されると大気中の ClO が増加する、または ClONO<sub>2</sub> が生成されると大気中の ClO が減少することを示している。また、季節が進行するにつれて、

ClONO<sub>2</sub> 軸上の切片が増加していく。これは、季節の進行と共に大気中の ClONO<sub>2</sub> 濃度が増加していることを示している。

図 3.16 は、NO<sub>2</sub> 積分値と ClONO<sub>2</sub> 積分値の関係を示している。NO<sub>2</sub> 積分値は、1 月から 3 月にかけて徐々に増加する。これに伴い ClONO<sub>2</sub> も徐々に増加する様子がわかる。ClONO<sub>2</sub> 積分値が 2–7ppbv の間は、生成された NO<sub>2</sub> はすべて ClONO<sub>2</sub> の生成に使用されるため、ClONO<sub>2</sub> は増加するが NO<sub>2</sub> は増加していない。一方、ClONO<sub>2</sub> 積分値が 7ppbv 以上になると、ClONO<sub>2</sub> 積分値の増加に伴い NO<sub>2</sub> 積分値も増加する。この時、日数が小さい方が、ClONO<sub>2</sub> 積分値が比較的少ない状態 (約 7ppbv) で NO<sub>2</sub> 積分値の増加が始まる。これは ClONO<sub>2</sub> の生成に必要な ClO が、2 月より 1 月の方が少ないことを示しており、図 3.15 と一致する。

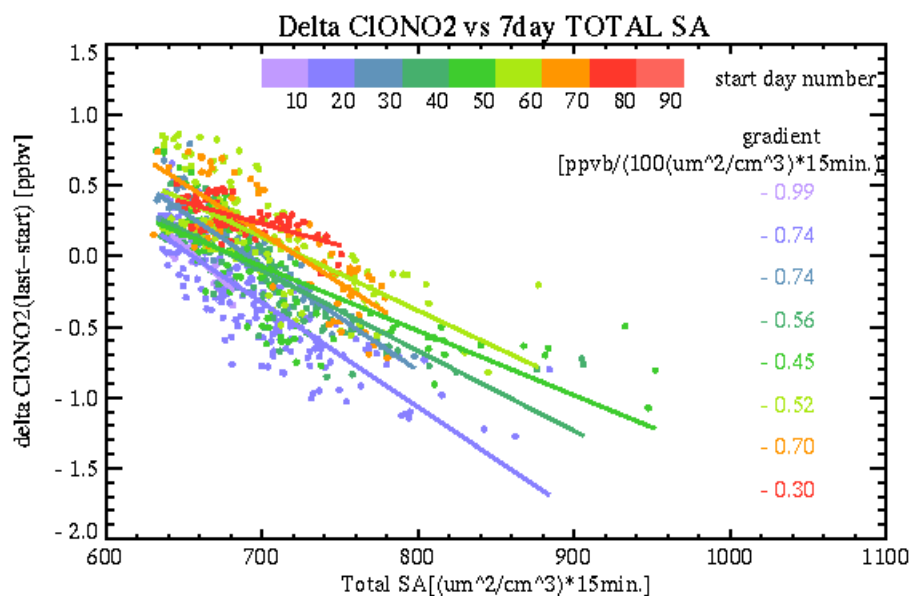


図 3.13: ClONO<sub>2</sub> と PSC 表面積積分値の関係。縦軸は 7 日間の  $\Delta$ ClONO<sub>2</sub> (終点において、始点よりも増加していれば+, 減少していれば-)。横軸は 7 日間の PSC 表面積積分値。色は各空気塊の計算始点での 1997 年 1 月 1 日からの日数を示す。

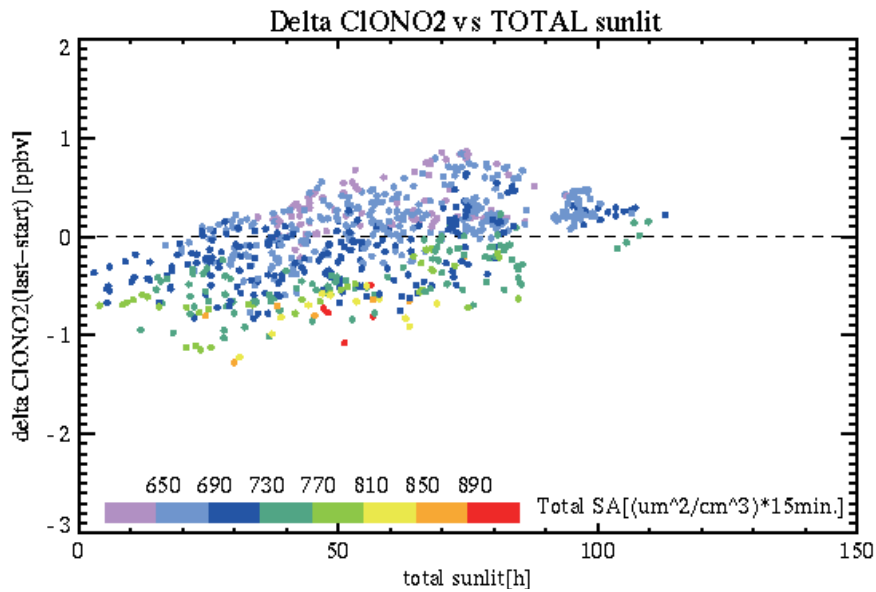


図 3.14:  $\Delta\text{ClONO}_2$  と日照の関係。縦軸は7日間の  $\Delta\text{ClONO}_2$  (終点において, 始点よりも増加していれば+, 減少していれば-)。横軸は7日間の積分日照時間, 色は7日間の日平均 PSC 表面積積分値を示す。

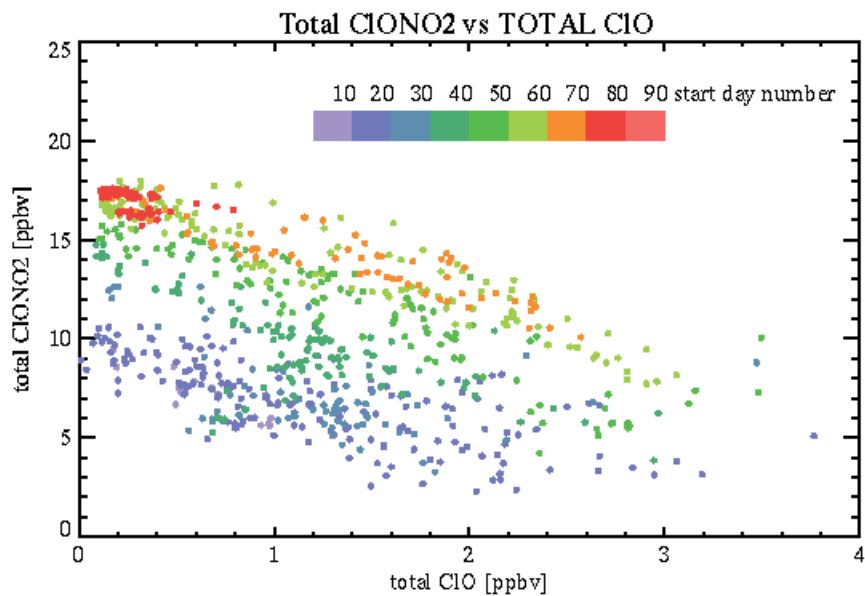


図 3.15: ClO 積分値と  $\text{ClONO}_2$  積分値の関係。横軸は ClO 積分値 [ppbv], 縦軸は  $\text{ClONO}_2$  積分値 [ppbv], 色は10日毎の日数を示す。



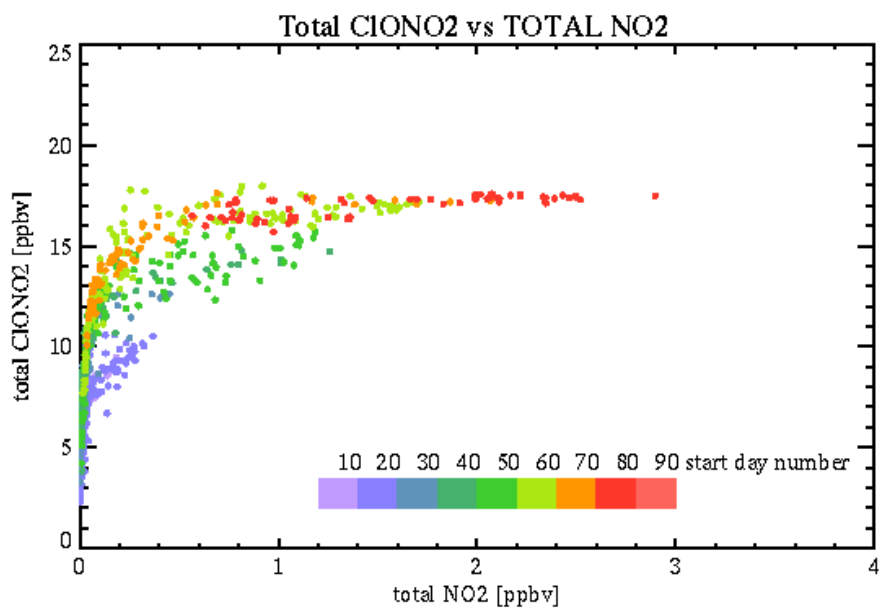


図 3.16: NO<sub>2</sub> 積分値と ClONO<sub>2</sub> 積分値の関係。横軸は NO<sub>2</sub> 積分値 [ppbv]，縦軸は ClONO<sub>2</sub> 積分値 [ppbv]，色は 10 日毎の日数を示す。

### 3.4.2 不均一反応の程度が大きい場合

次に、不均一反応の程度が大きい場合について、解析結果を示す。図 3.17 は 7 日間の PSC 表面積積分値が  $960\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$  以上の場合の、 $\Delta\text{ClONO}_2$  と日照時間の関係である。結果より、ほぼすべての空気塊において、 $\Delta\text{ClONO}_2$  は負の値を示していた。ここでは PSC 表面積と  $\delta\text{ClONO}_2$  の間に明らかな関係はみられなかった。

図 3.18 は 7 日間の  $\Delta\text{ClONO}_2$  とエアロゾル表面積積分値の関係を示した図である。色は 10 日毎の日数を表す。この図には、データが存在した 10-20 日、30-60 日の結果を示している。また、40-50 日と 50-60 日の 10 日毎の傾きの大きさを図中に数値で示している。図より、40-50 日と 50-60 日の  $\text{ClONO}_2$  の減少率は、それぞれ  $0.010[100\text{ppbv}/(\mu\text{m}^2/\text{cm}^3) * 15\text{min.}]$  と  $-0.27[100\text{ppbv}/(\mu\text{m}^2/\text{cm}^3) * 15\text{min.}]$  であった。これらの値はエアロゾル表面積が  $960\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$  以下の場合のおよそ 10 分の 1 にあたる。 $\text{ClONO}_2$  の減少量は  $\text{ClONO}_2$  自身の濃度に比例するため、これらの減少速度の違いは大気中に存在する  $\text{ClONO}_2$  濃度の差に起因する。さらに、 $\Delta\text{ClONO}_2$  が  $-2\text{ppbv}$  程度では、大気中の  $\text{ClONO}_2$  濃度はゼロに近い値となっている。したがって、PSC 表面積積分値が大きくなると、PSC 表面積積分値に対する  $\text{ClONO}_2$  減少率は徐々に小さくなり、最終的に飽和状態となることがわかった。

図 3.19 は  $\text{ClO}$  積分値と  $\text{ClONO}_2$  積分値の関係を示している。この関係は「不均一反応の影響が小さい空気塊」の場合と同じく、負の傾きを持つことがわかった。また、図 3.20 は  $\text{NO}_2$  積分値と  $\text{ClONO}_2$  積分値の関係を示している。この関係も「不均一反応の影響が小さい空気塊」の場合とほぼ同じであることがわかった。

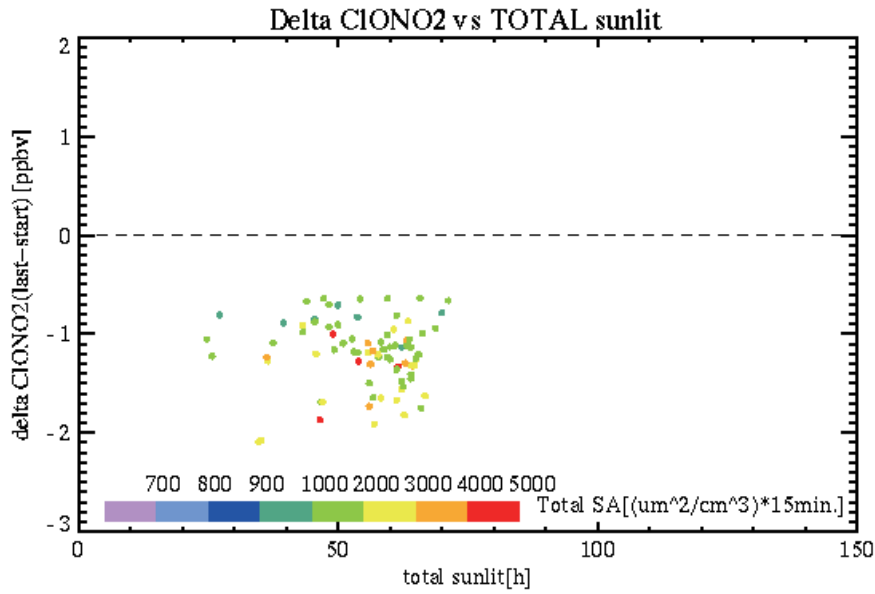


図 3.17:  $\Delta\text{ClONO}_2$  と日照の関係. 縦軸は7日間の  $\Delta\text{ClONO}_2$ (終点において, 始点よりも増加していれば+, 減少していれば-). 横軸は7日間の積分日照時間, 色は7日間の日平均 PSC 表面積積分値を示す.

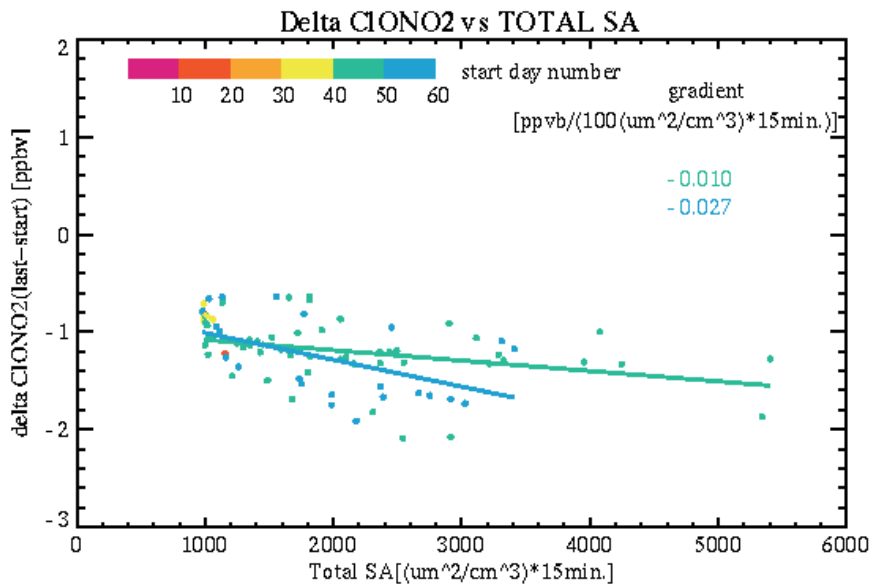


図 3.18:  $\Delta\text{ClONO}_2$  と PSC 表面積積分値の関係. 縦軸は7日間の  $\Delta\text{ClONO}_2$ (終点において, 始点よりも増加していれば+, 減少していれば-). 横軸は7日間の PSC 表面積積分値. 色は各空気塊の計算始点での1997年1月1日からの日数を示す. 右上に10日毎のデータの傾きを示す. 単位は  $\text{ppbv}/(100\mu\text{m}^2/\text{cm}^3) * 15\text{min.}$ .

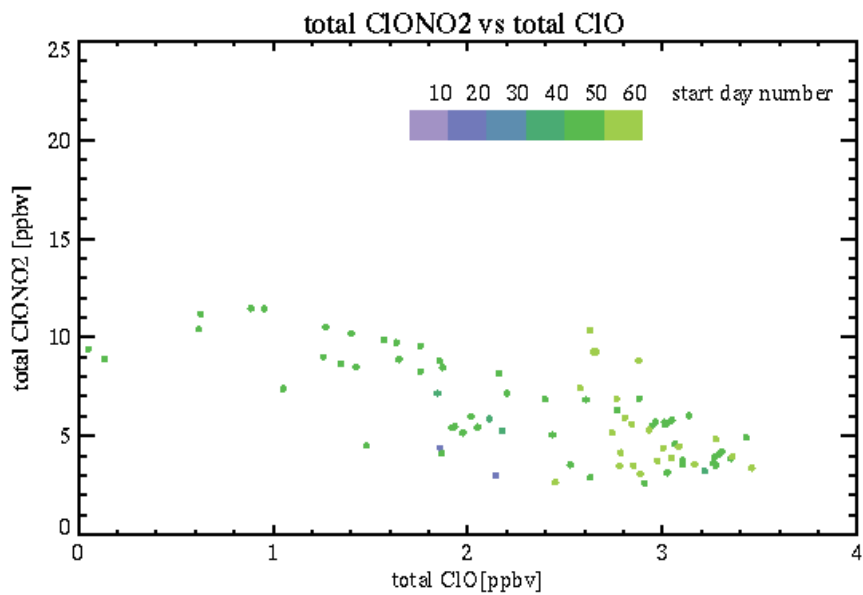


図 3.19: ClO 積分値と ClONO<sub>2</sub> 積分値の関係。横軸は ClO 積分値 [ppbv], 縦軸は ClONO<sub>2</sub> 積分値 [ppbv], 色は 10 日毎の日数を示す。

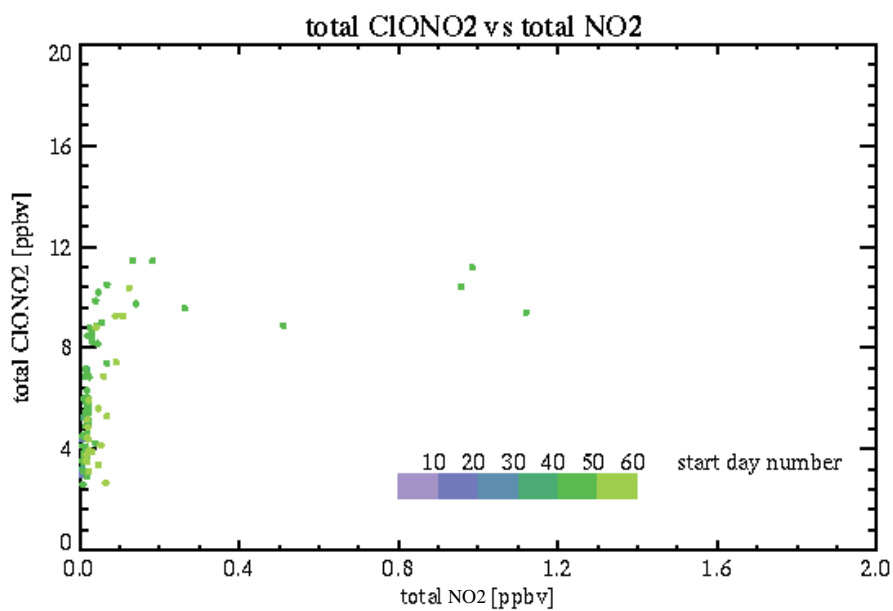


図 3.20: NO<sub>2</sub> 積分値と ClONO<sub>2</sub> 積分値の関係。横軸は NO<sub>2</sub> 積分値 [ppbv], 縦軸は ClONO<sub>2</sub> 積分値 [ppbv], 色は 10 日毎の日数を示す。

### 3.5 まとめ

本章では、 $\text{ClONO}_2$  と、 $\text{ClONO}_2$  の生成・消滅に関わるパラメータの関係について解析を行った。解析には、第2章で構築したシミュレーションモデルを用い、1997年冬季北極域を対象として各化学種の濃度を求めた。計算結果のうち7日間に一度でも195K以下を経験し、かつ計算開始点において195K以上であった空気塊を解析に使用した。その結果、解析に用いた空気塊は計833個であった。

まず、PSC表面積、気温を用いて、各空気塊で起こった不均一反応の特徴を調べた。結果より、表面積が大きいPSCが長時間又は短時間発生した場合や、表面積が小さいPSCが長時間発生した場合の空気塊が混在していることがわかった。そこで、これらのパターンの違いによる影響を受けることなく不均一反応の影響を評価するために、PSC表面積積分値を指標に用いた。 $\text{ClONO}_2$  の変化を解析するに当たり、 $\text{ClONO}_2$  の不均一反応による減少のタイムスケールは数時間であるため、大きな表面積を経験した場合と、小さな表面積を経験した場合とでは、大気中に残存する $\text{ClONO}_2$  濃度によって $\text{ClONO}_2$  減少率が異なると考えられる。そこでPSC表面積積分値の分布より、 $960 [(\mu\text{m}^2/\text{cm}^3) * 15\text{min.}]$  未満のPSC表面積を経験した空気塊を「不均一反応の影響が小さい空気塊」、 $960 [(\mu\text{m}^2/\text{cm}^3) * 15\text{min.}]$  以上のPSC表面積を経験した空気塊を「不均一反応の影響が大きい空気塊」とし、解析を行った。

結果より、 $\text{ClO}$  又は $\text{NO}_2$  と $\text{ClONO}_2$  の関係は、不均一反応の影響の大小によって大きな違いはないことがわかった。しかし、PSC表面積積分値の増加に対する $\text{ClONO}_2$  変化率は、不均一反応の影響が大きい方が小さい方よりも約1桁小さくなっていた。これは、不均一反応の影響が大きい場合は、大気中の $\text{ClONO}_2$  濃度が大きく減少してしまうためであることがわかった。

次章のPSC表面積推定システムの構築に用いるSVMは、各データの間を線形関数で表現する。本章での結果はPSC表面積と $\text{ClONO}_2$  の関係は線形関数で表せないことを意味しており、PSC表面積推定システムの構築において「PSC表面積が小さい空気塊」と「PSC表面積が大きい空気塊」を分けて判定させるなどの検討が必要であることがわかった。

# 第4章 SVMを用いたPSC表面積推定システム

本章では、SVMを用いたPSC表面積推定システムを構築する。まずSVMに与える学習データセットの作成について述べ、次にSVMを用いたPSC表面積推定システムの構築方法と実験結果について述べる。

## 4.1 学習データセット

この節では、SVMに与えるデータセットの作成に必要なClONO<sub>2</sub>観測データ、データ作成方法について説明する。

### 4.1.1 ClONO<sub>2</sub>観測データ

第1章で述べたように、ILASセンサーは、冬季北極域でのClONO<sub>2</sub>の長期観測に成功した。ClONO<sub>2</sub>観測値の検証は、検証となるデータが少なく困難であるが、3例の気球観測との比較検証が行われた。この結果、ILASのVersion 7データは高度18-30kmの範囲で約20%の過小評価に留まっており、解析に十分使用できるだけの精度を持っていることが報告された。そこで本研究では、ILAS Version 7のClONO<sub>2</sub>データの中から北極域の1月から3月、オゾン破壊量が最も多い温位475K(高度約20km)の極渦内のデータを使用した。

使用するClONO<sub>2</sub>観測値を図4.1に示す。ここで、この高度では18日以降に極渦が形成されたと定義されているため、18日以前のデータは使用しない。ClONO<sub>2</sub>は一度不均一反応が起こると大きく減少し、その後増加傾向を示す。そして不均一反応が再度起こると敏感に反応して減少する。図4.1では、20日付近と40-60日付近で不均一反応が起こっている。また、ClONO<sub>2</sub>濃度は図4.1では広い範囲で分布しているが、これは観測値毎に、観測される以前に経験した不均一反応の規模が異なるためである。

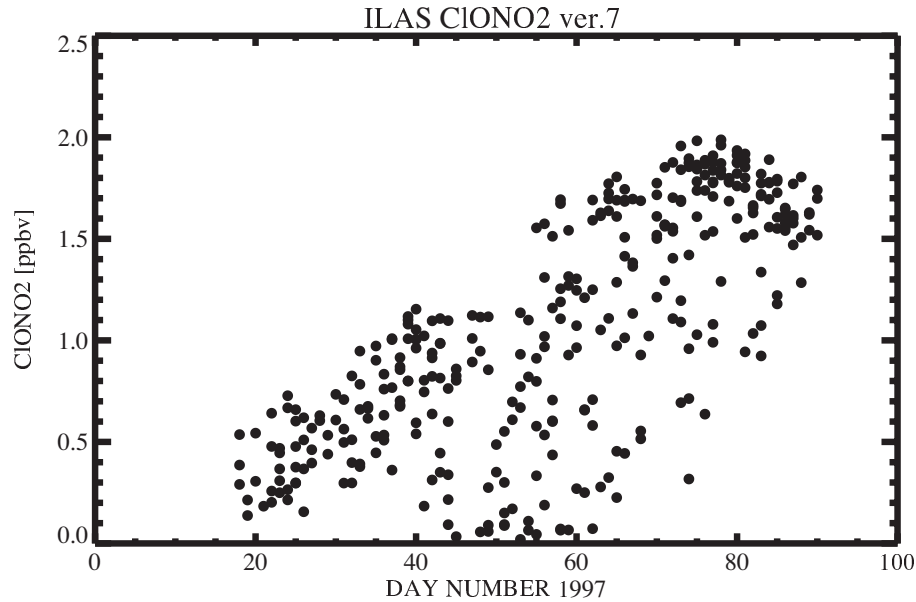


図 4.1: ILAS が観測した温位 475K, 極渦内での 1997 年 1–3 月の ClONO<sub>2</sub> の観測値. 縦軸は ClONO<sub>2</sub>[ppbv], 横軸は 1997 年 1 月 1 日を 1 とした日数をそれぞれ表す

#### 4.1.2 データセット作成方法

第 2 章で構築したシミュレーションシステムを使用し, 次に示す手順で ILAS が観測した空気塊のシミュレーションを行った.

1. EORC-TAM を用いて, すべての ILAS 観測地点より温位 475K で, 観測日時から観測 7 日前までの後方流跡線を計算した.
2. 観測の 7 日前から観測日まで, EORC-TAM の出力位置情報にそって光化学ボックスモデル計算を行った. 光化学ボックスモデルの初期値は, 3 章で行ったモデル計算と同じ初期値を使用した. また, 気温の誤差を考慮して EORC-TAM で出力された ECMWF の気温履歴パターンと, この気温履歴パターンプラスマイナス 5K の間を 1K 刻みで計 11 通り計算した. 1997 年の 1 月 1 日から 3 月 31 日まで, 極渦内の観測結果は計 311 点であった. そこで, 311(観測地点数) × 11(気温履歴パターン) の計 3421 本のモデル計算を行った.
3. 観測イベント毎に, 11 種類の気温履歴パターンで計算された計算結果の中から, ClONO<sub>2</sub> 観測値と最も近いモデル計算結果を選択した.
4. 選択したモデル計算結果から, ClONO<sub>2</sub> の生成・消滅過程に関連する以下の 7 つのパラメータを用いてデータセットを作成した.

選択したパラメータは

- (a) 7日間のPSC表面積日平均積分値
- (b) ClONO<sub>2</sub>観測値
- (c) 1997年1月1日を1とする日数
- (d) 7日間の積分日照時間
- (e) 7日間のClO積分量
- (f) 7日間のNO<sub>2</sub>積分量
- (g) 気温のバイアス

の7つである。ここで、ClO積分量、NO<sub>2</sub>積分量はClONO<sub>2</sub>の生成に関わるパラメータである。積分日照時間はNO<sub>2</sub>の生成とClONO<sub>2</sub>の光解離による消滅に関わるパラメータである。気温のバイアスは客観解析データ(ECMWF)の気温履歴パターンとClONO<sub>2</sub>をモデルで推定した時の気温履歴パターンの気温差、日数は季節パラメータである。次節で構築するSVMにこれらのデータを与えた。このとき、(a)を出力教師データ、(b)-(g)を入力データとした。

## 4.2 PSC表面積推定システムの構築と検証

PSC表面積の推定を行うにあたり、関数近似問題と多クラス分類問題という2種類の問題の解法が考えられる。関数近似問題として定式化を行う場合、分散が大きくなるという問題が生じる可能性がある。そこで本研究では多クラス分類問題として取り扱った。

本稿では、LIBSVMを用いてSVMの実装を行った。LIBSVMは台湾国立大学のLinらによって作成されたSVMのライブラリで、シンプルで使いやすいツールとして提供されている。カーネル関数は、クラスと属性の関係が非線形でも対応可能なRadial Basis Function(RBF)を使用した。

図4.2にSVMの構成を示す。まず、入力層の数は入力ベクトルの次元(入力パラメータ数)と同じである。中間層は訓練ベクトルの数と同数となり、出力層は1つとなる。出力は-1又は1などの2値で表され、入力ベクトルが超平面のどちら側に所属するかを示す。

2値クラス分類器であるSVMを用いて多クラス分類を行うために、LIBSVMでは「one-against-one」という方法が採用されている。この方法は、すべてのクラスが総当たりとなるようにクラスのペアを作成し、クラスペア数の2クラス分類器を用いて多数決をとって判定する手法である。k個のクラスに分類するSVMを作成する場合、2クラス分類器の数は $k(k-1)/2$ 個となる。例えば4つのクラスに分類する場合、「クラス1又はクラス2」、「クラス1又はクラス3」、「クラス1又はクラス4」、「クラス2又はクラス3」、「クラス2又はクラス4」、「クラス3又はクラス



4」の判定を行う6個の2クラス分類器を使用する。そして各分類器は、判定するクラスに属するデータを用いて学習を行い、未知のデータに対しては図4.3に示すように多数決で判定を行う。

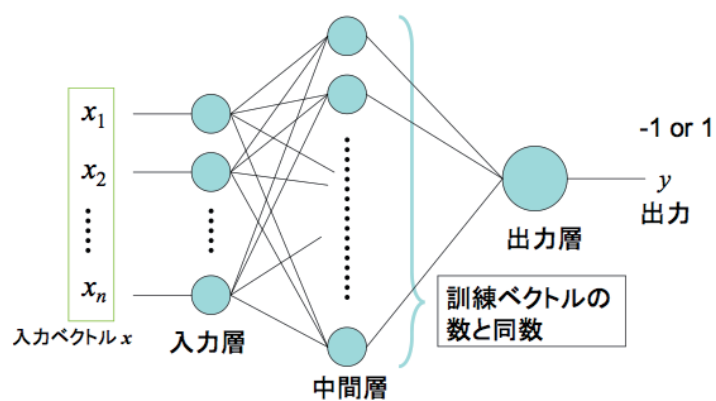


図 4.2: SVM の構成

## 未知ベクトルのクラス分類

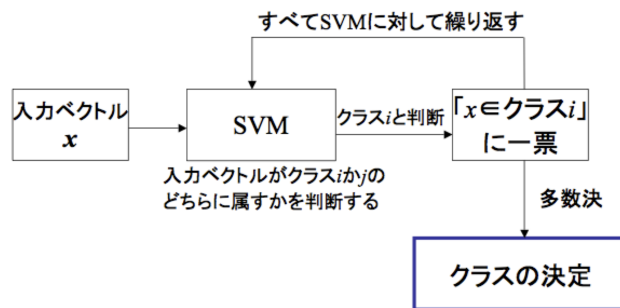


図 4.3: 未知ベクトルのクラス分類方法

#### 4.2.1 PSC 表面積日平均積分値データ

本研究でクラス分類するパラメータは、PSC 表面積日平均積分値である。図 4.4 に、作成したデータセットの PSC 表面積日平均積分値を示す。この図は、観測された空気塊が過去 7 日間に経験した PSC 表面積を示している。図 4.4 より大部分のデータが  $10\mu\text{m}^2 \cdot \text{day}/\text{cm}^3$  以下であることがわかる。ここで、 $10\mu\text{m}^2 \cdot \text{day}/\text{cm}^3$  以上の値はオゾン破壊に大きく影響を及ぼす PSC であることを示している。一方、図 4.5 に PSC 表面積日平均積分値が  $10\mu\text{m}^2 \cdot \text{day}/\text{cm}^3$  以下の範囲の分布を示す。この分布では、表面積日平均積分値が  $6\mu\text{m}^2 \cdot \text{day}/\text{cm}^3$  付近の値は PSC ではなく、バックグラウンドに存在する粒子の表面積を示している。また、 $7\mu\text{m}^2 \cdot \text{day}/\text{cm}^3 \sim 10\mu\text{m}^2 \cdot \text{day}/\text{cm}^3$  付近のデータは、短期間だけ PSC が存在し、オゾン破壊に影響を及ぼした可能性があることを示している。観測値の合計 311 点のうち、PSC の表面積積分値が  $10\mu\text{m}^2 \cdot \text{day}/\text{cm}^3$  以上は 19 点、 $10\mu\text{m}^2 \cdot \text{day}/\text{cm}^3$  未満の点は 292 点であった。

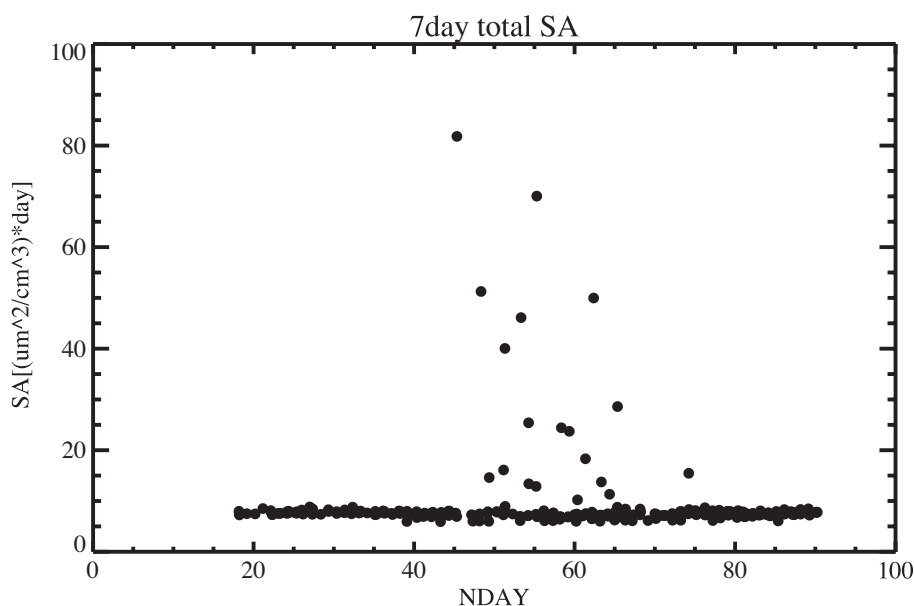


図 4.4: 7日間の PSC 表面積日平均積分値. 横軸が 1997 年 1 月 1 日を 1 とした日数, 縦軸が PSC 表面積の日平均積分値をそれぞれ表す

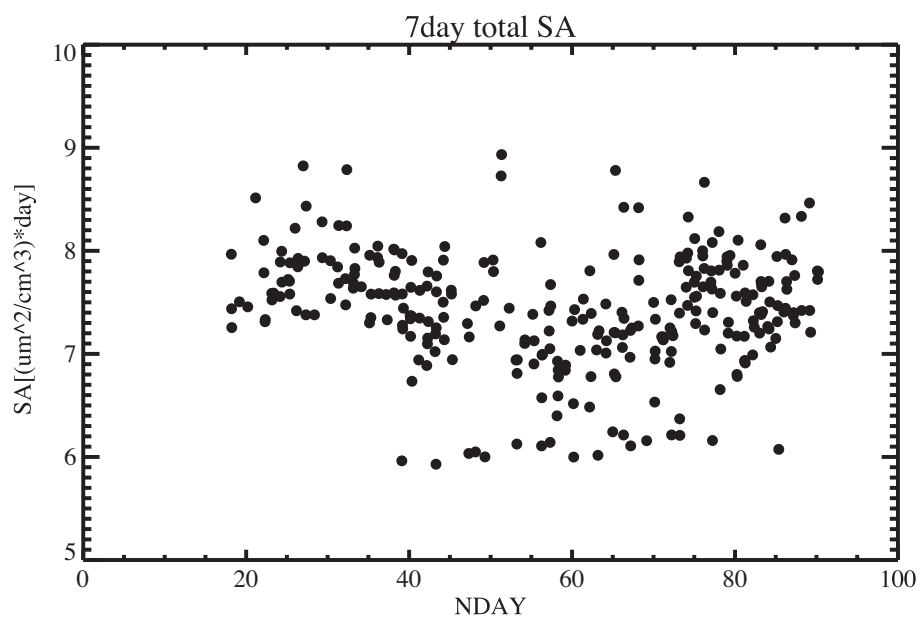


図 4.5: 図 4.4 のうち, PSC 表面積積分値が  $5\mu\text{m}^2 \cdot \text{day}/\text{cm}^3 \sim 10\mu\text{m}^2 \cdot \text{day}/\text{cm}^3$  のデータ.

表 4.1: クラスごとの PSC 表面積日平均積分値の範囲

class name	total PSC Surface Area(SA)[ $\mu\text{m}^2 \cdot \text{day}/\text{cm}^3$ ]
class 1	$SA \leq 6.5$
class 2	$6.5 \leq SA < 7.1$
class 3	$7.1 \leq SA < 7.7$
class 4	$7.7 \leq SA < 8.3$
class 5	$8.3 \leq SA < 10$
class 6	$10 \leq SA < 40$
class 7	$40 \leq SA$

#### 4.2.2 PSC 表面積推定システムの構築

本節では、SVM を用いた PSC 表面積推定システムを構築し、この結果を示す。PSC 表面積日平均積分値データの分布は第 3 章で示したように、PSC 表面積が大きい空気塊と小さい空気塊では PSC 表面積の増加に伴う  $\text{ClONO}_2$  減少率が大きく異なるため、本章では PSC 表面積日平均積分値の  $10\mu\text{m}^2 \cdot \text{day}/\text{cm}^3$  を境に階層的なシステムの構築を試みた。図 4.6 にこのシステムの概略図を示す。

まず PSC 表面積日平均積分値が  $10\mu\text{m}^2 \cdot \text{day}/\text{cm}^3$  以上のクラスと  $10\mu\text{m}^2 \cdot \text{day}/\text{cm}^3$  未満のクラスに分類する SVM を作成した。この SVM を「SVM1」とする。次に PSC 表面積日平均積分値が  $10\mu\text{m}^2 \cdot \text{day}/\text{cm}^3$  以上のクラスに分類されたデータをさらに分類する SVM を作成した。この SVM を「SVM2」とする。ここでのクラス数はデータが少量であることから、クラス分類が可能かどうかを検討するために 2 クラス (クラス 6,7) での分類を試みた。一方、PSC 表面積日平均積分値が  $10\mu\text{m}^2 \cdot \text{day}/\text{cm}^3$  以下のデータは 300 点近く存在する。PSC 表面積日平均積分値の有効桁数の関係より、データが存在する範囲を等間隔で 5 クラス (クラス 1-5) に分類することを試みた。この SVM を「SVM3」とする。表 4.1 に SVM2 と SVM3 の、クラス分類時の PSC 表面積日平均積分値の範囲を示す。

これらの SVM を作成するにあたり、次の条件で実験を行った。

1. 311 個の全データのうち、トレーニングデータとテストデータの個数を表 4.2 に示すように 2 通り (実験 1, 実験 2) の実験を行った。
2. 各実験では、10 種類のトレーニングデータ集合・テストデータ集合のペアを作成し、10 回の実験を行った。各データ集合は、各クラスに含まれるデータ数の割合が、全データを対象としたときに各クラスに含まれるデータ数の割合と同じになるようにした。

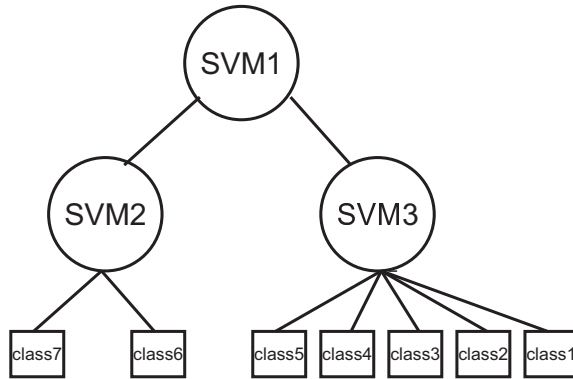


図 4.6: 階層的 SVM の概略図

表 4.2: 実験をおこなったトレーニングデータ数とテストデータ数の平均

experiment	SVM	training	test
experiment 1	SVM1	200	111
	SVM2	13	5.6
	SVM3	187	103.8
experiment 2	SVM1	160	151
	SVM2	10	7.3
	SVM3	150	140.8

表 4.3 に実験 1 の結果を示す。また、SVM1 と SVM2 の各クラスごとの正答数、誤答数を表 4.4 に示す。この結果より、全体を 2 クラスに分類する SVM1 では 10 回の実験の平均値が 98.56% とシステムを構築するのに十分な結果が得られた。次に、PSC 表面積日平均積分値が  $10\mu\text{m}^2 \cdot \text{day}/\text{cm}^3$  以上の部分を 2 クラスに分類する SVM2 では、10 回の実験の平均正答率が 45.71% となり、識別が難しいことがわかった。一方、PSC 表面積日平均積分値  $10\mu\text{m}^2 \cdot \text{day}/\text{cm}^3$  以下を 5 クラスに分類する SVM3 では、10 回の実験の平均正答率が 81.09% となった。したがって SVM1 と SVM3 を用いた階層的な PSC 表面積推定システムは、構築が可能であることがわかった。

次に、実験 2 の結果を表 4.5 に示す。また、SVM1 と SVM2 の各クラスごとの正答数、誤答数を表 4.6 に示す。SVM1 ではシステムを構築するのに十分な結果が得られたが、SVM2 と SVM3 では正答率が 80% に満たず、トレーニングデータが 160 個ではシステム構築は難しいことがわかった。

今回の実験を通して、1 回の学習をするのに要した時間は、AMD Sempron 1.833GHz、メモリ 256MB の Windows 2000 上で数分程度であった。

表 4.3: 実験 1 の正答率の平均と分散, 正答数/誤答数の平均値

SVM	mean [%]	deviation [%]	number of correct /error answer
SVM1	98.56	1.01	109.4/1.6
SVM2	45.71	172.95	3.1/3.7
SVM3	81.09	1.67	84.5/19.7

表 4.4: 実験 1 の SVM1,SVM2 の各クラスごとの正答数/誤答数の平均値

SVM	class	correct	error
SVM1	class 1-5	103.8	1.2
	class 6-7	5.6	0.4
SVM2	class 6	3	0.7
	class7	0.1	1.8

表 4.5: 実験 2 の正答率の平均と分散, 正答数/誤答数の平均値

SVM	mean [%]	deviation [%]	number of correct /error answer
SVM1	98.08	1.09	148.1/2.8
SVM2	57.67	146.39	4.9/3.7
SVM3	77.67	7.04	110.7/31.8

表 4.6: 実験 2 の SVM1,SVM2 の各クラスごとの正答数/誤答数の平均値

SVM	class	correct	error
SVM1	class 1-5	140.8	1.2
	class 6-7	7.3	1.7
SVM2	class 6	3.8	1.9
	class7	1.1	0.6



### 4.3 まとめ

ClONO<sub>2</sub> と PSC 表面積の関係をシミュレーションモデルを用いて理論的に決定し、これを SVM に与えることによって、ClONO<sub>2</sub> と ClONO<sub>2</sub> の生成・消滅に関連するパラメータから PSC 表面積を推定するシステムの構築を試みた。第 3 章の解析結果より、PSC 表面積の大小によって、PSC 表面積の増加に伴う ClONO<sub>2</sub> 減少率が大きく異なるため、2 層構造システムの構築を行った。システム上層では、PSC 表面積が大きい空気塊と小さい空気塊をクラス分けする SVM を作成した。また下層では、上層で分離した 2 つの集合に対して、さらにクラス分けを行う 2 つの SVM を作成した。そして全データ数 311 個をトレーニングデータとテストデータに分け、SVM の学習とテストを行った。

その結果、上層ではシステムを構築するのに十分な正答率が得られ、オゾン破壊に大きな影響を及ぼす PSC 表面積を十分に識別できることがわかった。一方、下層のシステムでは使用できるデータ数に偏りが存在した。それぞれの SVM が使用できるデータの個数は 19 個と 292 個であった。そこで 19 個のデータを用いる SVM では、分類可能かどうかを検討する目的から 2 つのクラスに分類した。また、292 個のデータを用いる SVM では、PSC 表面積の有効桁数の観点から、5 つのクラスに分類する実験を行った。結果、トレーニングデータを 200 個使用した場合、5 つのクラスに分類する SVM は正答率 81.09% を示し、5 クラスでの識別が可能であることがわかった。一方、2 つのクラスに分類する SVM は 45.71% の正答率しか得ることができず、識別が難しいことがわかった。したがって本論文で作成したデータセットでは、上層の SVM と下層の 5 クラス分類の SVM を用いて、PSC 表面積推定システムの構築が可能であることがわかった。

下層の 2 クラス分類 SVM のテスト実験の結果、十分な正答率を得られなかった原因としてデータ個数が少ないことがあげられる。下層の 2 クラスに分類する SVM で分類される PSC 表面積日平均積分値は、気温が大きく低下し PSC が大規模に発生した場合である。今後 ClONO<sub>2</sub> 観測が増加し、大規模な PSC 発生時の観測データが増加すれば、下層 2 クラス分類の SVM も多クラス分類でのシステム構築が可能であると考えられる。化学的オゾン破壊過程の解析には、PSC 表面積が大きい場合の推定値が重要であるため、本システムの実用化に向けてデータ数の増加が必要である。

本研究で構築した 7 クラスに分類するシステムは「オゾン破壊に大きな影響を及ぼす PSC」、「オゾン破壊に影響を及ぼした可能性がある PSC」、「オゾン破壊に影響しない、バックグラウンドに存在するエアロゾル」の 3 種類を識別することが可能であることがわかった。これは PSC 表面積以外のデータから分類が可能であることを示しており、化学的オゾン破壊に関する解析を行うにあたり有用な情報を提供できると考えられる。

本研究で行った実験では、1 回のトレーニング過程において必要な時間は数分であった。PSC は観測値が少なく、モデル計算などで求めることが多い。4.1.2 節で

示したモデル計算は、1種類の流跡線上での光化学ボックスモデル計算(気温11通り)に約十数分かかることから、PSC表面積データを必要とする解析やモデル計算には、本研究で提案したシステムは有用であると考えられる。

将来ClONO<sub>2</sub>観測が増加すれば、クラス数を増やすことによってPSC表面積を具体的な数値として推定が可能になると考えられる。この場合、PSC表面積積分値が10μm<sup>2</sup>・day/cm<sup>3</sup>以上の部分では10μm<sup>2</sup>・day/cm<sup>3</sup>、10μm<sup>2</sup>・day/cm<sup>3</sup>以下では1μm<sup>2</sup>・day/cm<sup>3</sup>の間隔でクラス分類を行えば、有効なPSC表面積を推定することができる。さらに、入力にモデル計算結果を用いたClOとNO<sub>2</sub>を観測値に置き換えることによって、観測データからPSC表面積を推定するシステムの構築が可能となる。

## 第5章 結論

本論文では、光化学ボックスモデルと流跡線ツールを組み合わせたシミュレーションシステムを構築し、 $\text{ClONO}_2$  と PSC 表面積の関係を解析し、 $\text{ClONO}_2$  と  $\text{ClONO}_2$  の生成・消滅に関わるパラメータから PSC 表面積を推定するシステムの構築を行った。

第1章では本研究の目的及び研究背景について述べた。

第2章では、本研究で使用するシミュレーションシステムの構築方法について述べた。このシミュレーションシステムは光化学ボックスモデルと流跡線計算ツールから構成されている。光化学ボックスモデルは、Kagawa and Hayashida(2003)で構築されたモデルを基礎としとして構築を行い、さらに各反応速度定数の更新と太陽紫外線放射量計算の改良を行った。

第3章では、 $\text{ClONO}_2$  と、 $\text{ClONO}_2$  の生成・消滅に関わるパラメータ (PSC 表面積, 日照量,  $\text{ClO}$  量,  $\text{NO}_2$  量) の関係について解析を行った。解析には、第2章で構築したシミュレーションモデルを用い、1997年冬季北極域を対象として各化学種の濃度を求めた。この結果を用いて、まず、各空気塊の不均一反応の程度の特徴を解析した。その結果、表面積が大きい PSC が長時間又は短時間発生した場合や、表面積が小さい PSC が長時間発生した場合の空気塊が混在していることがわかった。そこで、これらのパターンの違いによる影響を受けることなく不均一反応の影響を評価するために、PSC 表面積積分値を指標に用いた。 $\text{ClONO}_2$  の不均一反応によるタイムスケールは数時間であることから、空気塊が受けた PSC 表面積が大きい場合と小さい場合では、PSC 表面積の増加に伴う  $\text{ClONO}_2$  の減少率が異なると考えられる。そこで、PSC 表面積積分値の分布より、「不均一反応の影響が小さい空気塊」と「不均一反応の影響が大きい空気塊」の2つのグループに分類し、 $\text{ClONO}_2$  と PSC 表面積の関係について解析を行った。この結果、PSC 表面積積分値の増加に対する  $\text{ClONO}_2$  変化率は、不均一反応の影響が大きい方が小さい方よりも約1桁小さくなっていた。これは、不均一反応の影響が大きい場合は、大気中の  $\text{ClONO}_2$  量が大きく減少するためであることがわかった。

第4章<sup>1</sup>では、 $\text{ClONO}_2$  と PSC 表面積の関係に着目し、 $\text{ClONO}_2$  と、 $\text{ClONO}_2$  の生成・消滅に関わるパラメータから PSC 表面積を推定するシステムの構築を行った。ILAS の  $\text{ClONO}_2$  観測データと、ILAS が観測した空気塊を再現したモデル計算結果から得られた他のパラメータから学習データセットを作成し、これを SVM

<sup>1</sup>本章でのシミュレーション結果は単精度で計算を行ったものであり、第3章のシミュレーション結果とは若干異なるが、SVM を用いたシステム構築においてはほとんど影響はない。

に学習させることでシステムの構築を行った。この時、第3章で明らかになった ClONO<sub>2</sub> と PSC 表面積データの関係の特徴より、2層構造のシステムを構築した。システム上層では、PSC 表面積が大きいものと小さいものをクラス分けする SVM を作成した。また下層では、上層で分離した2つの集合に対して、さらにクラス分けを行う2つの SVM を作成した。そして全データ数311個をトレーニングデータとテストデータに分け、SVM の学習とテストを行った。その結果、上層ではシステムを構築するのに十分な正答率が得られ、PSC 表面積が大きいものと小さいものを十分に識別できることがわかった。これは、オゾン破壊に大きな影響を及ぼす PSC 表面積を経験した空気塊とそうでない空気塊を、PSC 表面積以外のデータから分類可能であることを示している。しかしながら、観測データの少なさから下層では十分な識別率を得ることはできなかった。

本論文では、ClONO<sub>2</sub> と ClONO<sub>2</sub> の生成・消滅に関わるパラメータから PSC 表面積を推定するシステムのフレームワークを提案した。本論文で構築したシステムは、観測データ数が少ないことにより詳細な PSC 表面積を推定することは困難であった。しかしながら、現在 Atmospheric Chemistry Experiment high resolution Fourier transform spectrometer (ACE-FTS) などのプロジェクトにより ClONO<sub>2</sub> の観測がなされてきていることから、今後、十分な観測データ数が確保できるようになれば詳細な PSC 表面積の推定システムの構築が可能であると考えられる。また、PSC の発生規模が異なる他の年のデータを学習させ、PSC の発生規模の違いに関係なく利用可能かどうかを調べることも重要である。

# 謝辞

初めに、林田佐智子 教授には、奈良女子大学理学部 情報科学科在学中より6年もの長きに渡りご指導いただきました。また、アラスカでの観測への参加を快諾頂き、私個人として貴重な経験をさせていただきました。ここに深く感謝致します。

城和貴教授には、情報分野での論文執筆において直接御指導頂き、また本研究以外にも様々な助言を頂きました。心より感謝致します。

村松加奈子 助教授並びに 久慈誠講師には、学部生の頃よりご指導頂きました。また、野口克行助手並びに 高田雅美助手には、大学院での研究活動において様々な助言を頂きました。深くお礼申し上げます。アメリカオクラホマ大学 研究員 手柴充博博士には、研究活動において多くの助言と激励を頂きました。心より感謝致します。林田研究室、村松研究室の各位には日頃から多くの援助と激励を頂きました。特に、荒木晶さんには計算機の管理やプログラム作成などにおいて様々な援助をいただきました。また、城研究室の芦田尚美さんにはSVMを用いたシステムの構築にあたり、多くの援助を頂きました。心よりお礼申し上げます。

流跡線ツールを提供してくださった宇宙航空研究開発機構/地球観測研究センターの皆様、ILASのデータを提供してくださった国立環境研究所、ILASプロジェクトの皆様には感謝いたします。本研究で用いたRODASとTUVはAtmospheric Chemistry Division of the National Center of Atmospheric Research(ACD/NCAR)で提供いただきました。Susan Solomon 1次元モデルはNOAA/Aeronomy LaboratoryのSusan Solomon 博士に提供頂きました。

## 参考文献

- Bates, D. R. and Nicolet, M.: Atmospheric hydrogen, *Publ. Astron. Soc. Pacific*, Vol. 62, p. 106 (1950).
- Becker, G., Muller, R., McKenna, D. S., Rex, M. and Carslaw, K. S.: Ozone loss rates in the Arctic stratosphere in the winter 1991/92: Model calculations compared with Match results, *Geophys. Res. Lett.*, Vol. 25, pp. 4325–4328 (1998).
- Becker, G., Muller, R., McKenna, D. S., Rex, M., Carslaw, K. S. and Oelhaf, H.: Ozone loss rates in the Arctic stratosphere in the winter 1994/1995: Model simulations underestimate results of the Match analysis, *J. Geophys. Res.*, Vol. 105, pp. 15175–15184 (2000).
- Blom, E., C., Fischer, H., Glatthor, N., Gulde, T., Hopfner, M. and Piesch, C.: Spatial and temporal variability of ClONO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub> and O<sub>3</sub> in the Arctic winter of 1992/1993 as obtained by airborne infrared emission spectroscopy, *J. Geophys. Res.*, Vol. 100, pp. 9101–9114 (1995).
- Blumenstock, T., Kopp, G., Hase, F., Hochschild, G., Mikuteit, S., Raffalski, U. and Ruhnke, R.: Observation of unusual chlorine activation by ground-based infrared and microwave spectroscopy in the late Arctic winter 2000/01, *Atmos. Chem. Phys.*, Vol. 6, pp. 897–905 (2006).
- Bonne, G. P., Stimpfle, R. M., Cohen, R. C., Voss, P. B., Perkins, K. K., Anderson, J. G., Salawitch, R. J., Elkins, J. W., Dutton, G. S., Jucks, K. W. and Toon, G. C.: An examination of the inorganic chlorine budget in the lower stratosphere, *J. Geophys. Res.*, Vol. 105, pp. 1957–1972 (2000).
- Brasseur, G. P., Orlando, J. J. and Tyndall, G. S.: *Atmospheric Chemistry and Global Change*, Oxford University Press (1999).
- Carslaw, K. S., Luo, B. and Peter, T.: An analytic expression for the composition of aqueous HNO<sub>3</sub> - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> stratospheric aerosols including gas phase removal of HNO<sub>3</sub>, *Geophys. Res. Lett.*, Vol. 22, No. 14, pp. 1877–1880 (1995).
- Chang, C.-C. and Lin, C.-J.: *LIBSVM: a library for support vector machines* (2001). Software available at <http://www.csie.ntu.edu.tw/~cjlin/libsvm>.

- Chapman, S.: On ozone and atomic oxygen in the upper atmosphere, *Philos. Mag.*, Vol. 10, pp. 369–383 (1930).
- Chipperfield, M. P., Lutman, E. R., Kettleborough, J. A., Pyle, J. A. and Roche, A. E.: Model studies of chlorine deactivation and formation of ClONO<sub>2</sub> collar in the Arctic polar vortex, *J. Geophys. Res.*, Vol. 102, pp. 1467–1478 (1997).
- Chipperfield, M. P., Pyle, J. A., Blom, C. E., Glatthor, N., Hopfner, M., Gulde, T., Piesch, C. and Simon, P.: The variability of ClONO<sub>2</sub> and HNO<sub>3</sub> in the Arctic polar vortex: Comparison of Transall Michelson interferometer for passive atmospheric sounding measurements and three-dimensional model results, *J. Geophys. Res.*, Vol. 100, pp. 9115–9130 (1995).
- Chubachi, S.: Preliminary result of ozone observations at Syowa station from February 1982 to January 1983, *Mem. Natl. Inst. Polar Res., Spec. Issue Jpn.*, Vol. 34, pp. 13–19 (1984).
- Cristianini, N., Shawe-Taylor, J., 大北剛：サポートベクターマシン入門，共立出版 (2005).
- Crutzen, P. J.: The influence of nitrogen oxide on the atmospheric ozone content, *Quart. J. Roy. Met. Soc.*, Vol. 96, p. 320 (1970).
- 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).
- 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).
- Dessler, A. E., Roche, A. E., Kumer, J. B., Mergenthaler, J. W., Waters, J. W., Gille, J. C. and Yue, G. K.: Correlated observations of HCl and ClONO<sub>2</sub> from UARS and implications for stratospheric chlorine partitioning, *Geophys. Res. Lett.*, Vol. 22, pp. 1721–1724 (1995).
- Douglass, A. R., Schoeberl, M. R., Stolarski, R. S., Waters, J. W., Russell, J. M., Roche, A. E. and Massie, S. T.: Interhemispheric differences in springtime production of HCl and ClONO<sub>2</sub> in the polar vortices, *J. Geophys. Res.*, Vol. 100, pp. 13,967–13,978 (1995).

Dufour, G., Nassar, R., Boone, C. D., Skelton, R., Walker, K. A., Bernath, P. F., Rinsland, C. P., Semeniuk, K., Jin, J. J., McConnell, J. C. and Manney, G. L.: Partitioning between the inorganic chlorine reservoirs HCl and ClONO<sub>2</sub> during the Arctic winter 2005 from the ACE-FTS, *Atmos.Chem.Phys.*, Vol. 6, pp. 2355–2366 (2006).

Farman, J., Gardiner, B. and Shanklin, J.: Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO<sub>x</sub>/NO<sub>x</sub> interaction, *Nature*, Vol. 315, pp. 207–210 (1985).

Finlayson-Pitts, B. J. and J. N. Pitts, J.: *Chemistry of the upper and lower atmosphere*, Academic Press (1999).

Glatthor, N., Blom, C., Blumenstock, T., Fischer, H., Gulde, T., Hopfner, M., Kimmig, W., Piesch, C., Bell, W., Galle, B. and Wirth, M.: MIPAS-Transall Observations of the Variability of ClONO<sub>2</sub> during the Arctic Winter of 1994/95, *J. Atmos. Chem.*, Vol. 30, pp. 81–101 (1998).

Hanson, D. R., Ravishankara, A. R. and Solomon, S.: Heterogeneous reactions in sulfuric acid aerosols: A framework for model calculations, *J. Geophys. Res.*, Vol. 99, pp. 3615–3629 (1994).

Hayashida, S., Sugita, T., Ikeda, N., Toda, Y. and Irie, H.: Improved Limb Atmospheric Spectrometer (ILAS) observations of the temporal evolution of ClONO<sub>2</sub> during Arctic late winter and early spring in 1997 (2006). Submitted to JGR.

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).

Holton, J. R., Haynes, P. H., McIntyre, M. E., Douglass, A. R., Rood, R. B. and Pfister, L.: Stratosphere-troposphere exchange, *Rev. Geophys.*, Vol. 33, pp. 403–439 (1995).

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).

Johnston, H. S.: Reduction of stratospheric ozone by nitrogen ozone catalysts from supersonic transport exhaust, *Science*, Vol. 173, p. 517 (1971).

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).



Klassen, J. K., Zhengjie, H. and Williams, L. R.: Diffusion coefficients for HCl and HBr in 30 wt % to 72 wt % sulfuric acid at temperatures between 220 and 300K, *J. Geophys. Res.*, Vol. 103, pp. 16,197 – 16,202 (1998).

Knudsen, B. M.: Accuracy of arctic stratospheric temperature analyses and the implications for the prediction of polar stratospheric clouds., *Geophys. Res. Lett.*, Vol. 23, pp. 3747–3750 (1996).

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).

Matsuzono, T., Sano, T. and Ogawa, T.: Development of the Trajectory Analysis Model(EORC-TAM),EORC Technical report (1998).

Mellqvist, J., Galle, B., Blumenstock, T., Hase, F., Yashcov, D., Notholt, J., Sen, B., Blavier, J.-F., Toon, G. C. and Chipperfield, M. P.: Ground-based FTIR observations of chlorine activation and ozone depletion inside the Arctic vortex during the winter of 1999/2000, *J. Geophys. Res.*, Vol. 107, p. 8263 (2002).

Michelsen, H., Webster, C., Manney, G., Scott, D., Margitan, J., May, R., Irion, F., Gunson, M., J.M. Russell, I. and Spivakovsky, C.: Maintenance of high HCl/Cl<sub>y</sub> and NO<sub>x</sub>/NO<sub>y</sub> in the Antarctic vortex: A chemical signature of confinement during spring, *J. Geophys. Res.*, Vol. D21, pp. 26,419–26,436 (1999).

Molina, M. J. and Rowland, F. S.: Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: Chlorine atom-catalysed destruction of ozone, *Nature*, Vol. 249, p. 810 (1974).

Muller, R., Peter, T., Crutzen, P. J., Oelhaf, H., Adrian, G. P., Clarmann, T. v., Wegner, A., Schmidt, U. and Lary, D.: Chlorine chemistry and the potential for ozone depletion in the arctic stratosphere in the winter of 1991/92, *Geophys. Res. Lett.*, Vol. 21, pp. 1427–1434 (1994).

Nakajima, H., Sugita, T., Irie, H., Saitoh, N., Kanzawa, H., Oelhaf, G., Wetzell, G., Toon, G. C., Sen, B., Blavier, J.-F., Traub, W. A., Jucks, K., Johnson, D. G., Yokota, T. and Sasano, Y.: Measurements of ClONO<sub>2</sub> by the Improved Limb Atmospheric Spectrometer (ILAS) in high-latitude stratosphere: New products using version 6.1 data processing algorithm, *J. Geophys. Res.*, Vol. 111, p. D11S09 (2006).

Oshchepkov, S., Sasano, Y., Yokota, T., Nakajima, H., Uemura, N., Saitoh, N., Sugita, T. and Matsuda, H.: ILAS data processing for stratospheric gas and

aerosol retrievals with aerosol physical modeling: Methodology and validation of gas retrievals, *J. Geophys. Res.*, Vol. 111, p. D02307 (2006).

Oshchepkov, S., Sasano, Y., Yokota, T., Uemura, N., Matsuda, H., Itou, Y. and Nakajima, H.: Simultaneous stratospheric gas and aerosol retrievals from broadband infrared occultation measurements, *Appl. Opt.*, Vol. 44, pp. 4775–4784 (2005).

Pierce, R. B., Al-Saadi, J., Fairlie, T. D., Natarajan, M., Harvey, V. L., Grose, W. L., III, J. M. R., Bevilacqua, R., Eckermann, S. D., , Fahey, D., Popp, P., Richard, E., Stimpfle, R., Toon, G. C., Webster, C. R. and Elkins, J.: Large-scale chemical evolution of the Arctic vortex during the 1999/2000 winter: HALOE/POAM III Lagrangian photochemical modeling for the SAGE III—Ozone Loss and Validation Experiment (SOLVE) campaign, *J. Geophys. Res.*, Vol. 107, p. 8317 (2002).

Prather, M. and Jaffe, A. H.: Global impact of the Antarctic ozone hole: Chemical propagation, *J. Geophys. Res.*, Vol. 95, pp. 3473–3492 (1990).

Roche, A. E., Kumer, J. B., Mergenthaler, J. L., Ely, G. A., Uplinger, W. G., Potter, J. F., James, T. C. and Sterritt, L. W.: The cryogenic limb array etalon spectrometer (CLAES) on UARS: Experiment description and performance, *J. Geophys. Res.*, Vol. 98, pp. 10763–10775 (1993).

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).

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).

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).

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).

- Santee, M. L., Froidevaux, L., Manney, G. L., Read, W. G., Waters, J. W., Chipperfield, M. P., Roche, A. E., Kumer, J. B., Mergenthaler, J. L. and Russell, J. M.: Chlorine deactivation in the lower stratospheric polar regions during late winter: Results from UARS, *J. Geophys. Res.*, Vol. 101, pp. 18835–18860 (1996).
- Schoeberl, M. R., Lait, L. R., Newman, P. A. and Rosenfield, J. E.: The structure of the polar vortex, *J. Geophys. Res.*, Vol. 97, pp. 7859–7882 (1992).
- Shi, Q., Jayne, J. T., Kolb, C. E., Worsnop, D. R. and Davidovits, P.: Kinetic model for reaction of ClONO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O and HCl and HOCl with HCl in sulfuric acid solutions, *J. Geophys. Res.*, Vol. 106, No. D20, pp. 24,259–24,274 (2001).
- Solomon, S., Garcia, R. R., Rowland, F. S. and Wuebbles, D. J.: On the depletion of Antarctic ozone, *Nature*, Vol. 321, pp. 755–758 (1986).
- Stolarski, R. and Cicerone, R. J.: Stratospheric chlorine: A possible sink for ozone, *Can. J. Chem.*, Vol. 52, p. 1610 (1974).
- Stolarski, R., Krueger, A., Schoeberl, M., McPeters, R., Newman, P. and Alpert, J.: Nimbus 7 satellite measurements of the springtime Antarctic ozone decrease, *Nature*, Vol. 322, pp. 808–811 (1986).
- Vapnik, V. and Lerner, A.: Pattern recognition using generalized portrait method, *Automation and Remote Control*, Vol. 24 (1963).
- 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).
- Wilmouth, D. M., Stimpfle, R. M., Anderson, J. G., Elkins, J. W., Hurst, D. F., Salawitch, R. J. and Lait, L. R.: Evolution of inorganic chlorine partitioning in the Arctic polar vortex, *J. Geophys. Res.*, Vol. 111, p. D16308 (2006).
- 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).
- World Meteorological Organization: *Scientific assessment of ozone depletion: 2006, Report No. 50* (2007).

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).

津田宏治：サポートベクターマシンとは何か，電子情報通信学会誌， Vol. 83, pp. 460-466 (2000).

# 論文目録

1. 池田奈生, 林田佐智子 (2007) : 研究ノート 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, 奈良女子大学大学院 人間文化研究科年報 掲載予定
2. 池田奈生, 芦田尚美, 林田佐智子 (2007) : Support Vector Machine を用いた極成層圏雲の表面積の推定, 情報処理学会論文誌「数理モデル化と応用」掲載予定