

成層圏オゾン

岩 坂 泰 信*

大気中に存在する化学組成は、通常「大気○○」のように組成名の前に「大気」という形容句をつけて呼ばれる。しかし、幾つかの組成については特別に「成層圏○○」と書かれるものがある。「大気ではなく成層圏」と書かれることの意味をオゾンを通して考えてみるのがこの稿の目的である。

オゾンと言う化学物質は、極めてポピュラーなもので我々の周辺では様々なところで使われている。広く利用されている大きな要因にオゾンが持つ強い酸化力を挙げることが出来る。

水道水は、一般市民が日常生活においてさまざまに利用している。このようなことから、安心して水道水が利用できるように浄水施設での殺菌は必須のこととされている。従来、殺菌には塩素殺菌法が広く使われていたが、残留塩素の環境影響などが危惧されるようになり一部ではオゾンを使った殺菌法が採用されるようになってきている。この例では、オゾンの酸化力を利用して微生物などの細胞膜を破壊したり、各種有機物を分解したりして水道水の殺菌・消毒を行っていることになる。また、クリーニングにおけるシミ抜きにオゾンが利用されている例なども、オゾンが広く生活の中で使われている例として挙げることが出来る。

このように化学的には極めて反応性の高い物質が、成層圏に高い濃度で層状になって存在しているのが、地球大気の大きな特徴になっている。そのことを強調して「成層圏オゾン層（あるいは単にオゾン層）」と言うことが多い。このような特徴を作り出した遠因は地球上に生命活動が始まったことにある。そういうこ

とから考えれば、成層圏オゾンと地球生命圏との関係は相当に古い時代から現在まで、地球生命史のなかで互いに本質的な関係を持ちながら進化してきたのである。

かつて地球の海の中で生命活動が始まり、しばらくして炭酸同化作用をする植物が現れた。炭酸同化作用をする当時の生物は藍藻の一種（シアノバクテリア）と考えられており、それらが活動していた痕跡は世界中で発見されているストロマトライトと呼ばれる化石によって知ることが出来る。このことは、地球表層の姿を大きく変える大事件であった。当時の大気には多量の炭酸ガスが含まれていたと考えられるのだが、この炭酸同化作用のおかげで、炭酸ガスはこれらの生物の体を作るために使われ同時に極めて反応性の高い酸素が海中に放出されるようになった。他の生き物にとって極めて危険な酸素が地球上で作られたことから、この酸素とうまく折り合いをつけて生きてゆくことが出来なかった生物は地球上から姿を消していったのである。

地上の多くのものがこの酸素によってある程度酸化されると、酸素が大気中に蓄積される速度は次第に上昇し、太陽放射を有意に吸収するようになる。この段階になると、太陽放射を吸収した影響が次第に顕在化し地球大気の特徴となってくるのである。とりわけ太陽紫外線による一連の光反応は、大気中にオゾン層を形成し始め、オゾン層の下では太陽紫外放射が極めて弱い環境が生まれてくることになる。

太陽紫外線放射のうちでも波長 λ がやや短い紫外線によって酸素分子は分解して原子状酸素になる；

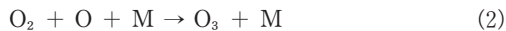


この反応で生まれた原子状の酸素は極めて活性で、短

* Yasunobu IWASAKA, 滋賀県立大学,
iwasaka@mti.biglobe.ne.jp

© 2013 日本気象学会

時間のうちに周辺の大気組成と反応する。その途中で、酸素分子と反応するとオゾンが生まれる；



反応式の中の M は、通常第 3 体 (third body) と呼ばれ反応によって生まれる余分のエネルギーを吸収する役目をしている。大気中で生まれたオゾンは、酸素分子と同様に太陽紫外線放射によって分解する。



(ハートレー帯： $\lambda \leq 320 \text{ nm}$)

(ハギンス帯： $320 \text{ nm} \leq \lambda \leq 350 \text{ nm}$)

(チャピウス帯： $350 \text{ nm} \leq \lambda \leq 1100 \text{ nm}$)



オゾンの光解離の反応で利用される紫外線放射の波長帯は、酸素分子の光解離に使われるものと違い、そうとう長い波長にまで広がっている。それぞれの波長帯についている呼び名はオゾンの光解離過程を明らかにした研究者の名前である。また、其々の波長帯によって、光分解した後の酸素原子のエネルギー状態が異なってくるので、反応の詳しいプロセスを考える必要がある場合には便利な区分になっている。

上記の一連の反応でわかるように、オゾンが生まれるにはまず酸素分子があることが前提になっているのである。そしていったんオゾンが生まれるとオゾンを消失させる反応も進行するようになり、両者が平衡状態になったところで定常的な濃度のオゾンが大気中に現れる。

反応 (1) の太陽放射は酸素分子を分解しつつ (言い換えると、酸素分子に次々と吸収されながら) 上空から地表面に向かう。当然ながら、放射の強さは (途中で吸収されるので) 下層になるほど弱くなる。

酸素濃度が低いうちはこの紫外線は地上にやっていたであろうが、シアノバクテリアの光合成によって酸素濃度が上昇するにつれて、この波長の太陽紫外線放射は地上に届かなくなってくる。このような状態になると、オゾン生成は地表面よりも上空の大気中で活発になる。簡単な計算では、大気中の酸素濃度が現在のおよそ10分の1程度まで大気中に蓄積される時点では上部対流圏から下部成層圏でオゾン濃度が極大となる濃度分布が出現するとされている。

大変興味深い指摘がパークナーとマーシャルによってなされている。彼らによれば、上記のような状態が

出現したと考えられる頃 (現在から4～5億年前) 生物の陸上への進出が始まっているのである。それまで、地球上の生き物は水を有害紫外線から身を守るための遮蔽物とせざるを得なかったというのである (Berkner and Marshall 1965)。

紫外光の生体への影響を研究してきた医学・医療科学などでは、太陽紫外線放射を UV-A、UV-B、UV-C のように分けて、それぞれ比較的良く地表まで達している波長帯、一部が地表までやってくる波長帯、ほとんど地表にやってくるのではない波長帯を当てている。国際照明委員会の基準に従えば、以下のようになる；

UV-A 315 nm-400 nm

UV-B 280 nm-315 nm

UV-C 100 nm-280 nm

しかし、この3分類法の根幹になっている考え方は生体影響への関心に基づいたものであり、波長帯の定義幅が分野によって多少異なるのはいたしかたないところである。ちなみに、皮膚科学会や眼科学会などでは、320 nm を UV-A と UV-B の境界の波長としている。これらの学会は、皮膚がんや白内障など市民にとって関心事である「紫外線の人への影響」事例の代表的なものを扱っている専門家の集まりであり、しかも学校関係者、衣料・ファッション関係者、医薬品販売関係者などに強いつながりを持っている組織である。このため、320 nm を UV-A と UV-B の境界の波長とする分類法に馴染んでいる人たちが比較的多いと思われる。

気象庁では、国際照明委員会の基準に従った分類法を使っている。

UV-B は、生き物への影響が強いことで知られており、ヒトへの直接的な影響としては、皮膚がんや白内障などの発症率の上昇と関係して注目されている。それ故、フロン (クロロフルオロカーボン類を日本ではフロンと呼ぶことが多い。カタカナで書くが立派な日本語である) などによるオゾン層の破壊現象は、生命科学・生物科学などの分野からも強い関心が寄せられている。

化学反応 (1) - (4) を使って、成層圏オゾン層の垂直分布の様子を大よそ説明出来る。このことを明らかにしたチャップマンにちなんで、一連の反応系をチャップマン機構と呼ぶことがある (Chapman 1930)。

1960年代に入ってから、成層圏や中間圏のオゾン濃度観測がロケットや気球で行われるようになると、

チャップマン機構から予想されるオゾン濃度分布と観測から得られたオゾン濃度分布に系統的なずれがあることがわかり、オゾン消失にかかわる化学反応が他にも存在するのではないかと考えられるようになった。この時代は、新しい観測方法がいろいろ試みられるようになったことに加え、化学反応に関する実験技術、コンピュータを使ったシミュレーション技術やデータ解析技術などの急速な発展が見られ、成層圏オゾンに関する研究成果が大量に報告されるようになった時代でもある。

この当たりの様子をもっと知りたい向きには、関口(2001)やニコレ(Nicolet 1980)の解説が良いであろう。

現在では、水素酸化物(HOx)、窒素酸化物(NOx)、塩素酸化物(ClOxあるいはClx)、臭素酸化物(BrOx)等によるオゾン消失反応も考慮すべきであるとされている。なかでも、塩素酸化物や臭素酸化物によるオゾンの消失反応は、人間活動によって大気中に放出されたフロン類やハロン類がもとになって形成されたものであり、オゾン層の壊滅的な破壊を食い止めるために、世界各国が協調してこれらの物質の使用を規制や禁止を行っている。

人間の使用するフロン等が大気中に放出された結果、現在のオゾン層は相当に破壊された状態になっている。このことが明らかになったきっかけの一つがオゾンホールが発見であろう。オゾンホールについては改めて取り上げるが、以下の2点はここで少し触れておきたい。

第1点は、全球規模で見られるオゾン濃度の低下は、オゾンホールの形成が大きいかかわっているということである。第2点は、オゾン破壊反応にエアロゾルが深くかかわっているということである。

第1点のオゾン濃度の全球的な減少傾向であるが、このことの大きな原因が南極で発生するオゾンホールにある。確かにオゾンホール自体は極成層圏特有の大気化学的条件下で発生するものであるが、そこで生じた貧オゾン大気は南極の夏の季節を迎える頃には極から低緯度方向へ急速に流れ出してゆきやがて全球的に拡散し、地球全体のオゾン層のオゾン濃度低下に寄与しているのである。

第2点のエアロゾルがオゾン破壊反応に関与することについては、通常であれば極成層圏雲(Polar Stratospheric Clouds, PSCsあるいはPSCと略す)と呼ばれる極成層圏の寒冷期に生じるエアロゾルの役

割が良く知られている。大きな火山噴火によって多量の火山性エアロゾル(硫酸液滴や火山灰粒子など)が成層圏に発生するとそれらの粒子もまたオゾン破壊につながる不均一反応を引き起こすことが知られている。成層圏に大量のエアロゾルを作るような火山噴火の後、数年にわたってオゾン濃度が低下するのはこのためであるが、このことについて強い関心もたれるようになったのはオゾンホールの形成過程でエアロゾル粒子がオゾン破壊反応に本質的な役割を果たしていることが判明したことが大きい。

成層圏オゾンに関して見逃せない点は、全体として成層圏を加熱する役目を果たしている点である。反応(1)–(4)を大気に与えられるエネルギーと言う点から見ると、次のように太陽放射を大気の熱源に変換するプロセスとも言い換えることができるのである。

(1)及び(3)では太陽放射エネルギーを O_2 や O_3 を分解するために使われた。さらに余ったエネルギーは分解して生まれたOや O_2 の運動エネルギーに使われる。と言うことは、周りの原子分子よりも温度の高い(より高速で運動している)状態になっているということになる。当然、このエネルギーは周辺の原子や分子に衝突することで周辺に広がってゆく。すなわち成層圏の大気を加熱することになるのである。さらに、反応(2)は、一度分解した分子がもとのように結合した状態の分子に戻る反応であるので、エネルギーと言う立場で見ると、分子を分解するために使用された太陽放射エネルギーを(もとの結合状態に戻る時に放出される)反応熱(=熱エネルギー)に変換するプロセスとみなせるのである。

成層圏オゾンをしばしば成層圏の熱源として働くと言ったりするが、上述のような内容を手短かに表現したものなのである。

参考文献

- Berkner, L. V. and L. C. Marshall, 1965: On the origin and rise of oxygen concentration in the Earth's atmosphere. *J. Atmos. Sci.*, 22, 225-261.
- Chapman, S., 1930: A theory of upper-atmospheric ozone. *Mem. Roy. Meteor. Soc.*, 3, 103-125.
- Nicolet, M., 1980: The first years of the study of atmospheric ozone. US Dept. of Transportation, Report No. 1979.
- 関口理郎, 2001: 成層圏オゾンが生物を守る。成山堂書店, 50-79.

参考になる書籍

○オゾン層全般について基礎的な部分を網羅している解説書として以下を勧めたい。

Dessler, A., 2000: The Chemistry and Physics of Stratospheric Ozone. Academic Press, 214pp.

○オゾン層が形成される地球史的な部分に関しては下記が手短かにまとめている。

鳥海光弘, 田近英一, 吉田茂生, 住 明正, 和田英太郎, 大河内直彦, 松井孝典, 1996: 岩波講座地球惑星科学 第2巻 地球システム科学. 岩波書店, 220

pp.

○オゾン層保護に関しては, 日本も世界の国々と歩調を合わせてフロン規制などに取り組んでおり気象庁や環境省から毎年公表されている以下の出版物が参考になる。これらの中には, 最近のオゾンあるいはフロンなどの観測結果に合わせて観測方法やフロン等の規制の現状なども掲載してある。

環境省 オゾン層等の監視結果に関する年次報告書。

気象庁 オゾン層観測報告。

いずれも, インターネット上で公表されている。