

大気組成のグローバルな人工変成*

小 川 利 紘**

1. まえがき

人類が、社会活動の結果として、大気組成を改変する可能性については、まず「大気汚染」をあげることができよう。しかし、一般に「大気汚染」と呼ばれている現象は局地的規模の現象で、全地球の規模で大気組成を改変し、その結果大気全体の物理・化学的特性を変えてしまうという性質のものではない。もちろん、「大気汚染」が極度に進行し、局地的から全地球の規模の現象に広がる恐れは十分あるが、当面「大気汚染」としての問題は局地的規模にとどまっている。

それでは、全地球の規模での大気組成の人工変成というとき、それは将来の問題かという、決してそうではない。たとえば二酸化炭素(CO₂)、化石燃料の燃焼の結果CO₂が生成されるが、これが大気CO₂濃度を増やす可能性は古くから指摘されている。現に、燃焼によるCO₂生産量は、生物界で行なわれている炭酸同化・呼吸による生成・消費の収支バランスに、すでに影響を与え始めている。その結果、対流圏中のCO₂濃度は年々増加の傾向を続けている。これは確立された事実である。

大気組成の人工変成の問題は、成層圏を飛行するSS T(超音速航空機)の排ガス問題によって、新局面が開かれることとなった。SST排ガスの水蒸気(H₂O)から光化学的に生成される水酸基HO_x(H, OH, HO₂の総称)が、成層圏オゾン(O₃)を壊すというのである。あとで、オゾンを壊すのはHO_xではなくて、同じ排ガス中の酸化窒素NO_x(NO, NO₂の総称)であるということになったが、いずれにしろ、舞台は成層圏に移って、組成の化学的変質が問題とされることになる。当然のことながら、この問題に刺戟されて、成層圏大気の化学組

成の研究は飛躍的に進展することとなった。

成層圏オゾンに関する化学反応プロセスの研究が進むにつれて、塩素酸化物ClO_x(Cl, ClOの総称)もオゾンの消滅に一役買っていること、そして成層圏ClO_xの供給源は火山ガスのHClらしいということが明らかになってきた。いっぽう、人工起源のCFM(クロロフルオロメタン; CF₂Cl₂ および CFC₃; 通称フロンまたはフロン)が微量ながら対流圏中に存在することは少し前から知られていた。そこで、CFMは、対流圏中では大変安定であることから、容易に成層圏まで拡散して、そこで光分解を起こしてClO_xを作り、このClO_xがオゾンを壊すという可能性が指摘されることとなった。この仮説を裏付ける証拠が相次いで出され、CFMの大気中濃度が現在増加中であることも明らかとなって、現在、CFMによるオゾン層の破壊が少しずつ進行していることは、ほぼ確実となっている。

さらに、ごく最近では、亜酸化窒素(N₂O)の人工源をめぐる議論が盛んである。対流圏に供給されたN₂Oは、成層圏に拡散していき、そこで化学反応を起こしてNO_xを作り出す。これが成層圏NO_xの主要な生成源となっており、いっぽう、NO_xは成層圏オゾンの消滅反応を支配しているので、N₂Oは成層圏オゾン濃度をコントロールすることになる。現存大気中のN₂Oは、微生物が合成して大気中に放出したものとされているが、微生物による生産量は大変小さいので、窒素肥料などの人工的なN₂Oの生成源が加わると、N₂Oの増加を来たしてオゾン層を破壊するというのである。

このように見てくると、CO₂の増加による気候変動とか、オゾン層の破壊による紫外線被曝量の増加、あるいは気候に与える影響というようなことで、大気組成のグローバルな人工変成というテーマは、人類の将来に関わる重大問題と深い関わりがあることがわかる。このために、このテーマはややもするとトビックス的に扱われ

* Global Anthropogenic Modification of the Atmospheric Chemical Composition.

** T. Ogawa 東京大学理学部地球物理研究施設。

— 投稿 —

がちであるので、ここで大気組成の人工変成という観点から、問題となる成分、その生成源（汚染源）について総観的にサーベイしてみるのも多少の意義があるものと思われる。

人間活動の影響を受けやすい成分は、何と言っても微量に存在する成分である。とくに成層圏大気は希薄であるから、人工擾乱に対して敏感と言える。大気の主成分である N_2 , O_2 の濃度が人間活動の影響を受けて地球的規模で変化する、このようなことは当面心配しなくてもよいだろう。

生物の同化作用と呼吸作用が、大気 O_2 の主要な生成・消滅源である。この生成・消滅率は、約1万年で現存大気の O_2 が全部入れ換わってしまうほどの速さである。地表物質の酸化によって地殻に取り込まれる分は、この生成・消滅源に比べれば2次的である。 O_2 の収支バランスに対して人間活動が介入するとすれば、燃焼による消費があげられる。ある見積りによると (Broecker, 1970), 埋蔵する化石燃料の炭素を全部酸化したとしても、現存大気の O_2 の高々3%を消費するにすぎないという。こういうわけで、燃焼による O_2 の消費は当面の問題とはされていないし、また、 O_2 濃度の測定結果も誤差の範囲内で一定に保たれていることを示している (Machta・Hughes, 1970)。ただし、生態系が大幅に改変された場合には、 O_2 の収支バランスが乱される可能性はある。数千年の時間スケールの変成作用を論じる際には考慮しなければならないであろう。

2. 大気微量成分の役割

大気中には、希ガス以外に第1表に示すように様々なガス分子、エアロソルと呼ばれる微粒子、正負イオン成分が微量に存在している。大気の微量成分が重要なわけは、すべて輻射（紫外・可視・赤外）との相互作用に起因している。

成層圏大気成分による太陽紫外・可視輻射の吸収・散乱は成層圏の加熱源となるし、またプラネタリー・アルビードの値に影響を与えるので、下層大気の熱輻射場にも影響を及ぼす。赤外線吸収・放出は、大気の加熱・冷却と直接関わりあいがあるので、対流圏から成層圏さらに上層まで、大気の温度構造を決める基本的な要素となっている。成層圏およびそれより上部の温度構造にしても、大気の大循環とは密接な関係を持っているから、(対流圏の) 気候を決める一つの因子となる。かくして、大気微量成分が人類の生存環境において果している役割の一つとして、気候を支配する重要因子である点をあげ

第1表 大気微量ガス組成（希ガス以外の成分）、濃度の代表的な測定値を体積混合比で示す (ppm=10⁻⁶)。

種 類	濃 度 (ppmV)	
	地表付近	高度 20 km
H ₂ O	1,000~30,000	3
H ₂	0.5	0.5
CH ₄	1.5	1
CO ₂	330	330
CO	0.1	0.05
O ₃	0.02	3
N ₂ O	0.3	0.2
NO _x (=NO +NO ₂)	1×10 ⁻³	1×10 ⁻³
HNO ₃	0.3×10 ⁻³	5×10 ⁻³
NH ₃	3×10 ⁻³	?
HCl	1×10 ⁻³	0.5×10 ⁻³
CH ₃ Cl	7×10 ⁻³	5×10 ⁻³ (?)
CF ₂ Cl ₂	2×10 ⁻⁴	1.5×10 ⁻⁴
CFCl ₃	1×10 ⁻⁴	0.5×10 ⁻⁴
CCl ₄	1×10 ⁻⁴	0.5×10 ⁻⁴ (?)
SO ₂	1×10 ⁻³	?
H ₂ S	2×10 ⁻⁴	?

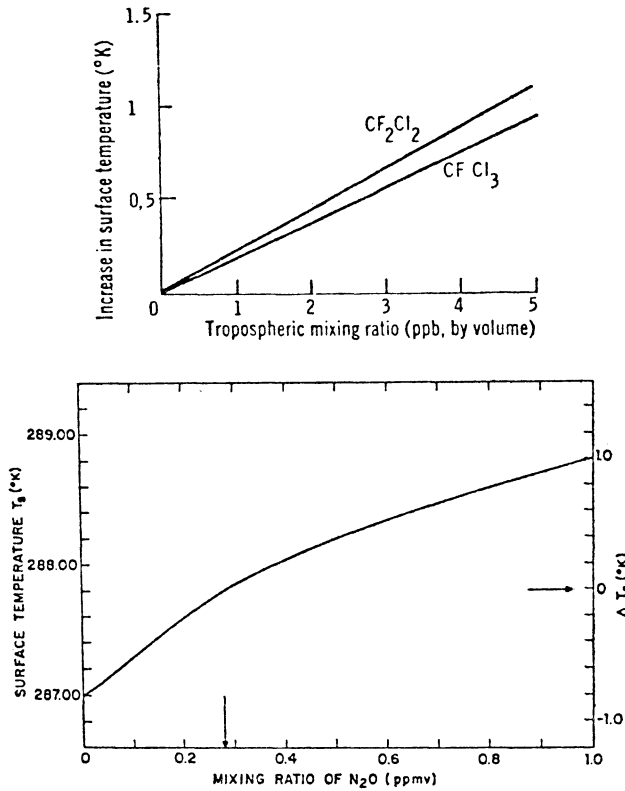
ることができる。

2-1. 成層圏熱源とプラネタリー・アルビード

——紫外・可視輻射の吸収・散乱——

オゾンが波長200—300 nm 領域の太陽紫外線を吸収し、これが成層圏の熱源となっていることはよく知られている。オゾンはさらに、近紫外(300—350 nm)や可視部(400—750 nm)にも弱い吸収帯を持つ。成層圏オゾンによるこの波長帯での吸収は、下層大気への太陽エネルギーの流入を抑える。つまりプラネタリー・アルビードに影響を与える。成層圏内の二酸化窒素(NO₂)の近紫外・可視部での連続吸収や、エアロソルのミエ散乱も、オゾンの場合と同じ役割をする。

成層圏の O₃, NO₂, エアロソルが近紫外・可視部で吸収する太陽エネルギーは、紫外部の O₃ の吸収に比べるとかなり小さいが、その成層圏加熱効果およびプラネタリー・アルビードに与える影響は決して無視できない。最近、これらの点が改めて注目されている(NO₂については Beadle・Mattingly, 1976; Luther, 1976 a; Ramanathan *et al.*, 1976。成層圏エアロソルについては Baldwin *et al.*, 1976; Harshvardhan・Cess, 1976;



第1図 CFM (CF_2Cl_2 , $CFCl_3$) と N_2O の温室効果。上は CFM の体積混合比 (ppb= 10^{-9}) に対する地表温度の増加量 (Ramanathan, 1975)。下は N_2O の体積混合比 (ppm= 10^{-6}) に対する地表温度、または矢印で示した現在値からの増減量 (Yung *et al.*, 1976)。CFM から生まれる ClO_x , あるいは N_2O からの NO_x は成層圏オゾン量を減らし、その結果、地表温度は下がるが、この効果は考慮されていない。この効果は温室効果による地表温度増をある程度相殺するので、CFM なり N_2O の増加による実際の気温増加は、この図の値よりかなり小さくなるであろう。

Luther, 1976 b; Oliver, 1976; Pollack *et al.*, 1976b).

2-2. 輻射加熱・冷却 (温室効果)

—赤外輻射の吸収・放出—

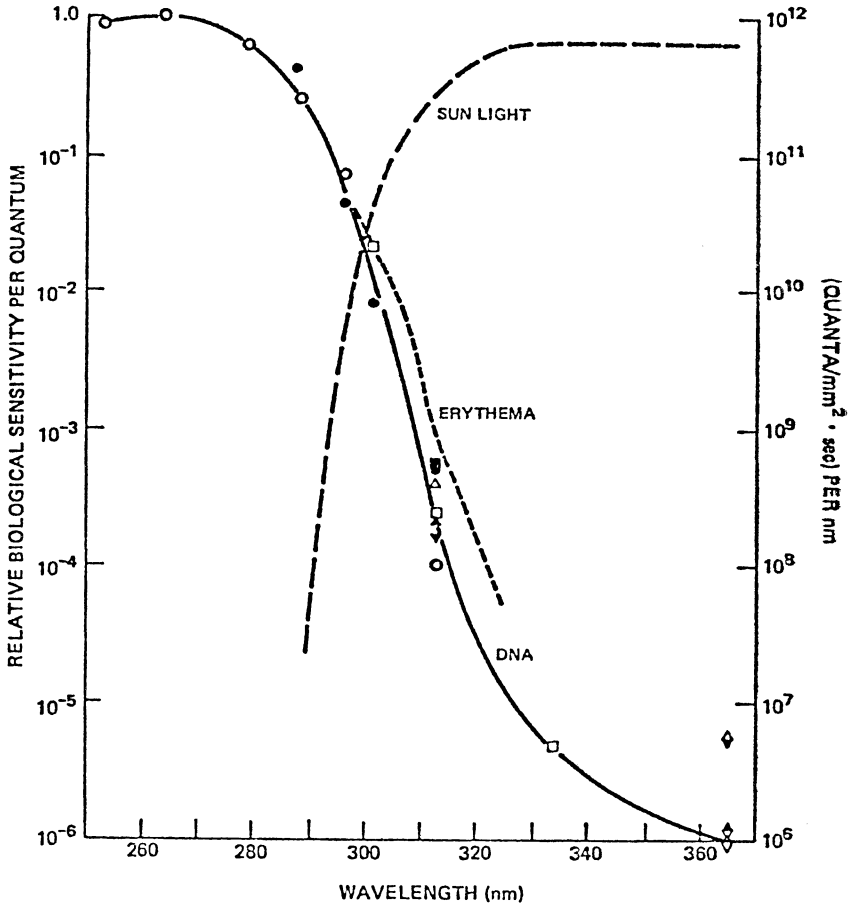
赤外熱輻射と関連するものは、よく知られているように H_2O , CO_2 , O_3 が重要である。大気の温室効果 (または thermal blanketing 効果。温室の物理機能の特徴は、暖まった空気を逃がさない点にある。赤外活性ガスが熱輻射をとじ込め、その結果地表温度が上昇する効果を温室効果と呼ぶのは誤解を招くが、ここでは通称に従って) は、これら分子を含む大気中の熱輻射輸送の総合効果として現われる。

気温変動を $1^\circ C$ 以下の精度で問題にすると、 N_2O , CH_4 , NH_3 , CFM (CF_2Cl_2 および $CFCl_3$) などの寄与も無視できなくなる (Ramanathan, 1975; Wang *et al.*, 1976; Yung *et al.*, 1976)。これらの分子は、もちろん対流圏成分が温室効果に効いてくるのであるが、後で述べるように、成層圏組成の化学変成とも関わりのある重要な成分である。

2-3. 紫外線被曝量

—紫外輻射の吸収・散乱—

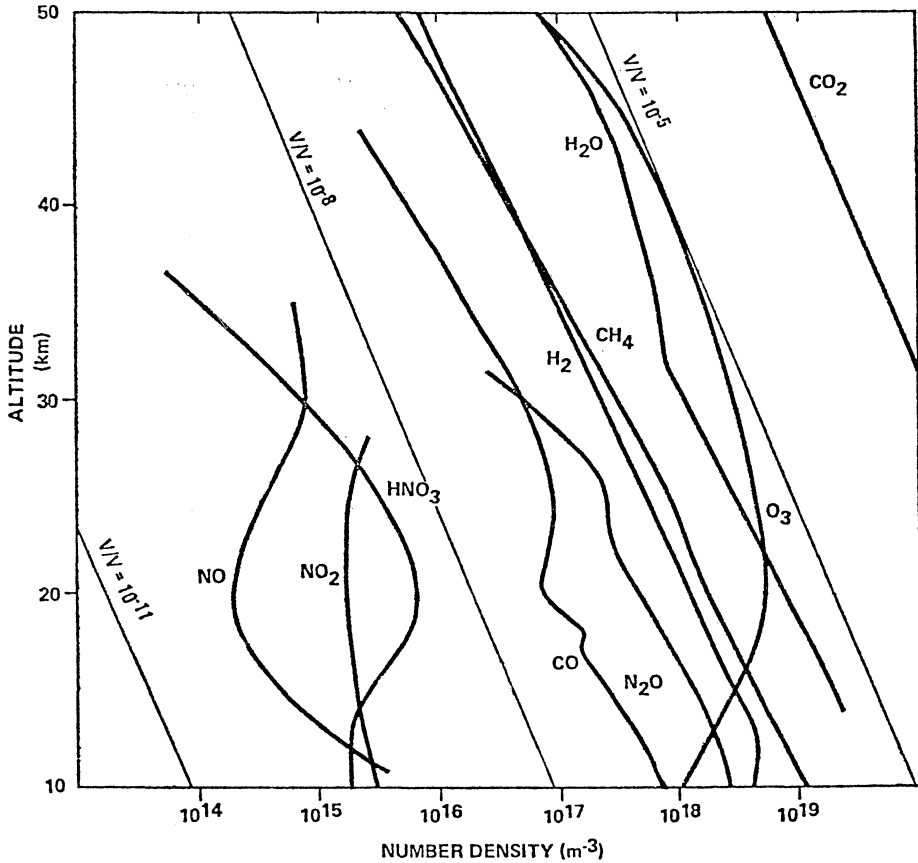
オゾンが紫外線を吸収することに関しては、もう一つ大変重要な役割を忘れることはできない。それは、生物



第2図 DNA と紅斑の感応スペクトルと太陽紫外線スペクトル (NAS, 1975; DOT 1975). DNA の紫外線に対する平均感応度を実線, 紅斑の感応スペクトルの長波長側の部分だけを点線で示す. 破線は, オゾン全量 0.23 atmo-cm, 太陽高度 65° の場合の太陽紫外線の地上における強度. 実際の感応曲線は, 破線のスペクトル曲線を考慮すると, 305 nm 付近にピークがくることになる.

細胞を破壊する太陽紫外線の照射から, 地上生物を保護している点である. 波長約 300 nm 未満の太陽紫外線は, 成層圏オゾンがほぼ吸収しつくしてしまう. この波長域については, オゾン量が大幅に減っても事態は変わらない. とくが波長 300 nm 以上の近紫外線となると, オゾンの吸収はある程度受けながらも, 地表まで十分到達する. とくに 300—320 nm 域については, その地上到達量はオゾン全量の変化に敏感である (Cutchis, 1974; Green *et al.*, 1974 a, b; Mo・Green, 1974; Halpern *et al.*, 1974; Dave・Halpern, 1976). NO₂ やエアロソルも, 太陽近紫外線放射の地上到達量に影響を与える. 波長 300—315 nm の太陽近紫外線は, 人間の皮膚に

日焼け(紅斑)を起こす作用が最も大きい. 紫外線療法の分野では, 紅斑作用のスペクトル感度の高い波長域 280—315 nm の紫外線を UVB と呼んでいるが, 地上に到達する太陽紫外線は, 波長 300 nm 以下を欠くので, 有効波長域は 300—315 nm となる. ついでながら, UVB より長波長側 315—400 nm 域を UVA, 280 nm より短波長側を UVC と呼ぶ. UVB は, とくにコーカソイド(白人)の皮膚ガンを起こすことが知られている. ネグロイドとモンゴロイドについては, まだ系統的な調査はないようであるが, 皮膚ガンの発生率は低い. また, コーカソイドの場合でも, 悪性皮膚ガンの発生率ははるかに低い. それはともかく, オゾン全量が



第3図 大気ガス成分の高度分布 (典型的な測定値をまとめたもの). 斜めの細線は、体積混合比 V/V の値で示した一定濃度の線である。CO₂ は高度に対してほぼ一定混合比、また、H₂O、H₂、CH₄、N₂O、CO も比較的安定なので、体積混合比は高度によって大幅には変わらない。これに対し、化学的な生成・消滅の活発なO₃、HNO₃、NO、NO₂ の体積混合比は、高度とともに大きく変わっている。O、HO_x、ClO_x の測定値も得られるようになったが、この図に入りきらないほど低濃度である。

減少すれば、太陽 UVB の地上入射量が増える。この状態が長期的に続くと、皮膚ガンの発生率が増加するだろうという恐れがあるわけである。

近紫外線の被曝量は植物の成長にも影響を及ぼすので、太陽近紫外線の地上到達量が長期的に増加し続けると、生態系に重大な影響が出てくるであろうし、また、農作物の収穫量にも響いてくるであろう。こういった点に対する影響を論ずるには、気候変動による影響も含めて総合的な見地から行なう必要がある。というのは、微量成分の変動の引き起こす影響は、気候変動を通して間接的にも作用するからである。

3. 人工擾乱に対する感性

成層圏の物理的環境を、対流圏と比べてみた場合、気温減率が負であるから安定大気で、したがって混合作用がゆるやかであること、また、降雨による洗浄作用がほとんどないこと、これらを特徴としてあげることができる。このことは、放出された汚染ガス (または微粒子) がなかなか拡散しないことを意味する。さらに、ある期間 (数年間) 経過すると、汚染ガスはいずれは全地球的に広がることになるが、今度は、なかなか除去されないということになる。こういうわけで、成層圏に対する汚染の影響の現われ方は、対流圏よりもはるかに敏感である。

化学的にみた場合には、成層圏大気は、太陽紫外線の照射のもとで、各種の原子・活性分子・ラジカルも存在して、化学反応が活発に起こりやすい環境にある。微量成分の生成・消滅の収支バランスを調べてみると、微量成分がどの程度汚染の影響を受けやすいかということがよく判る。この点をやや詳しく見てみよう（より詳しくはたとえば、Nicolet, 1975 b; Ogawa, 1975, 1976 などを参照のこと）。

大気微量ガス成分は、その化学反応性から見た場合に、つぎの3種類に大別される。

(S) CO₂, CO, CH₄, H₂, N₂O, NH₃, H₂O, CF₂Cl₂, CFCI₃, CCl₄, CH₃Cl などのように、化学的にみて比較的安定なもの（これらの分子も、成層圏上部まで昇れば、壊れ始める）。SO₂, H₂S, COS のふるまいは不明の点が多いが、一応ここに含めておいてよいだろう。

(A) 化学変化の活発なもの。重要なものは、O_x(x=1, 3), NO_x(x=0, 1, 2, 3), HO_x(x=0, 1, 2), ClO_x(x=0, 1, 2, 3), それに励起原子分子 O(¹D), O₂(¹Δ_g), N(²D)など。NH_x(x=1, 2), HNO_x(x=1, 2), CH_xO_y(x=1, y=1; x=2, y=1; x=3, y=0, 1, 2), SO_x(x=1, 3)なども入る。N₂O₅, H₂O₂, CH₃O₂, H・CHO はやや化学変化が遅いが、一応ここに含める（対流圏でのふるまいを見ると、ここに含めるのはあまり適当とは言えない）。

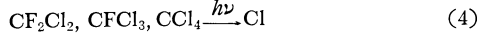
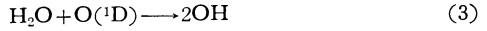
(D) O₃, HONO₂, HCl, ClONO₂ のように両者の中間型で、成層圏に特有の層をなしているもの。

S類の成分は、自然界における生産量・消費量とも小さいという条件の下で、微妙な収支バランスを保って一定濃度を維持している、という種類の分子である。したがって、比較的小さな人工汚染源が加わっても、収支バランスを崩しやすい。これらのうちでは、H₂O だけが、海水という大きな供給源を持っているので、人工擾乱に対して安定だと言えそうである。

S類の分子といえども成層圏では、太陽紫外線の照射にさらされて光分解を起こしたり、あるいは原子・ラジカルとの反応で分解を起こしたりして、徐々に壊れていく。この結果、化学的に活性なA類成分が作られる。つまり、対流圏で化学的に安定なS類分子は、成層圏まで拡散作用で運ばれて、そこでA類の活性成分を作り出すことになる。もちろん活性成分は、対流圏内でも一部生

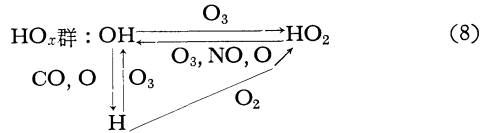
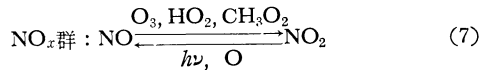
成される。

このように、A類成分はS類分子を親として生まれ、この親ガスとの化学平衡を保ちながら収支バランスを維持している。たとえば、O_x は O₂, NO_x は N₂O, H O_x は H₂O, ClO_x は CH₃Cl, CF₂Cl₂, CFCI₃, CCl₄ から作られる。



したがって、親ガスの濃度に変動があれば、直ちにこの活性成分に影響が現われてくることは明らかであろう。

A類の各群の内部では、大変速い交換反応が起こっている。たとえば、



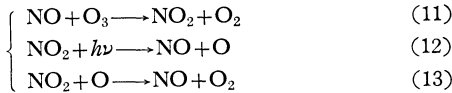
しかし、群全体として見ると、(6)–(9)の反応の組は正味の変化をもたらさないから、生成・消滅は他のもっとゆっくりした反応で支配される。とくに、NO_x と ClO_x は、成層圏での生産量が大変小さいので、人工擾乱によって、これらの成分が直接成層圏に放出されるならば、その影響が大きく現われる可能性があると言わねばならない。

D類分子は、成層圏内でA類から合成される。いっぽう、消失過程の方もA類成分との反応を通じて起こり、このとき反応生成物として別の種類のA類成分を再生する。したがって、D類とA類成分の濃度の関係は複雑とならざるを得ない。たとえば、オゾンの消滅反応としては、つぎのような反応群があげられる。

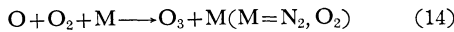
純酸素大気：



NO-NO₂ サイクル：

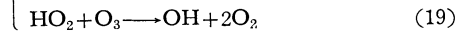
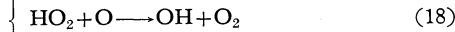
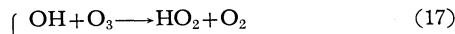
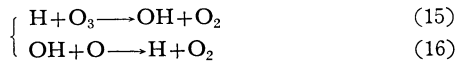


(12)の反応生成物 O は、

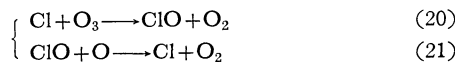


の反応で O₃ を再生するので、(11)と(12)の差、すなわち(13)が正味のオゾン消失項を決める。

H-OH, OH-HO₂ サイクル：



Cl-CIO サイクル：

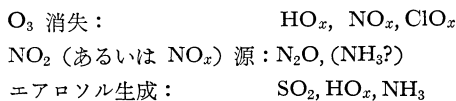


D類分子に特徴的なことは、成層圏下部に下がるにつれて、生成・消滅反応が遅くなって寿命が永くなり、大気の運動による輸送効果が効き始めるという点である。HONO₂, HCl, ClONO₂ については、この効果はそれほど効かないかも知れないが、オゾン全量の緯度分布を見ると、オゾンについては、この輸送効果が大きく効いていることが分かる。

HONO₂, HCl, ClONO₂ の寿命が下部成層圏で永くなるということは、これらの分子が NO_x, ClO_x の一時的な貯蔵所となり得ることを意味している。寿命が永くなれば、エアロソルとのヘテロジニアスな反応や、降雨の洗浄作用、また成層圏・対流圏間の大気交換作用で対流圏へと流出する、こういった作用を受ける機会が増える。こうして、HONO₂, HCl, ClONO₂ は、成層圏から NO_x, ClO_x を除去する過程で重要な役割をする可能性が十分ある。

4. 汚染物質および汚染源

前節までに述べたことをまとめてみる。まず、重要な微量成分として、O₃, NO₂, エアロソル, H₂O, CO₂, N₂O, CH₄, CFM, NH₃ をあげることができる。つぎにこれらの成分に影響を与えるものとして、つぎの成分が加わる。



HO_x, ClO_x の生成源として重要なつぎの成分も加わる。SO₂ については確定していない。

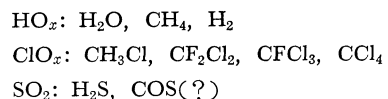
第2表 大気中の NO_x の生成量、全地球について年間当たり生産量を NO₂ として計算 (単位 Mton/yr).

成層圏	
N ₂ O 分解 (N ₂ O + O(¹ D) → 2NO)	0.9
NH ₃ 酸化	<0.4
宇宙線	0.2
超音速航空機 (SST) (1990年予測値)	0.8
核爆発実験 (1962年, 200 Mt 相当)	0.6
対流圏	
NH ₃ 酸化	<70
宇宙線	0.2
雷放電	40
超音速航空機 (1990年予測値)	2
燃焼一般	20
生物による合成	?

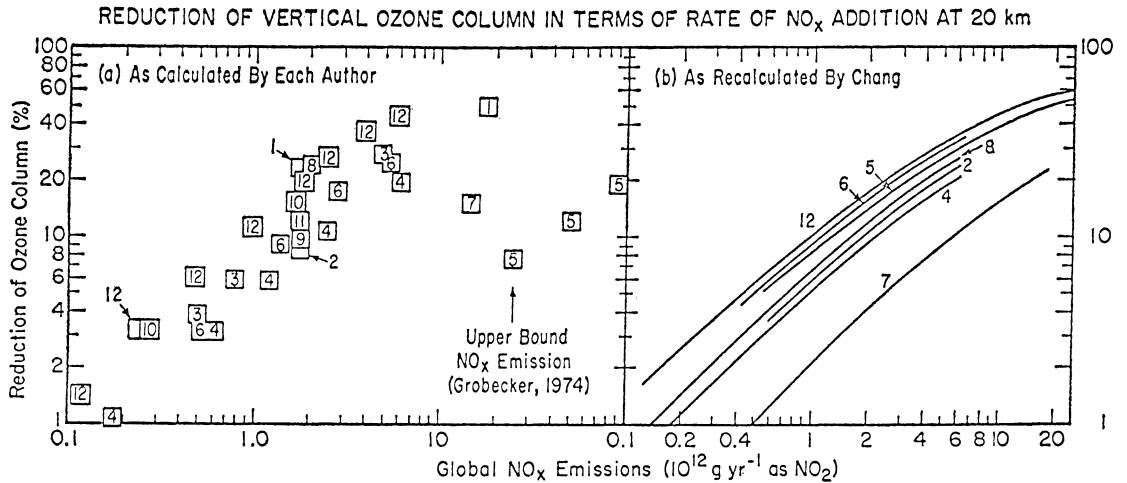
註) 成層圏・対流圏間の輸送量は未知。

第3表 大気中の塩素ガスの生成量、全地球について年間当たりの生産量を塩素原子として計算 (単位 ton/yr).

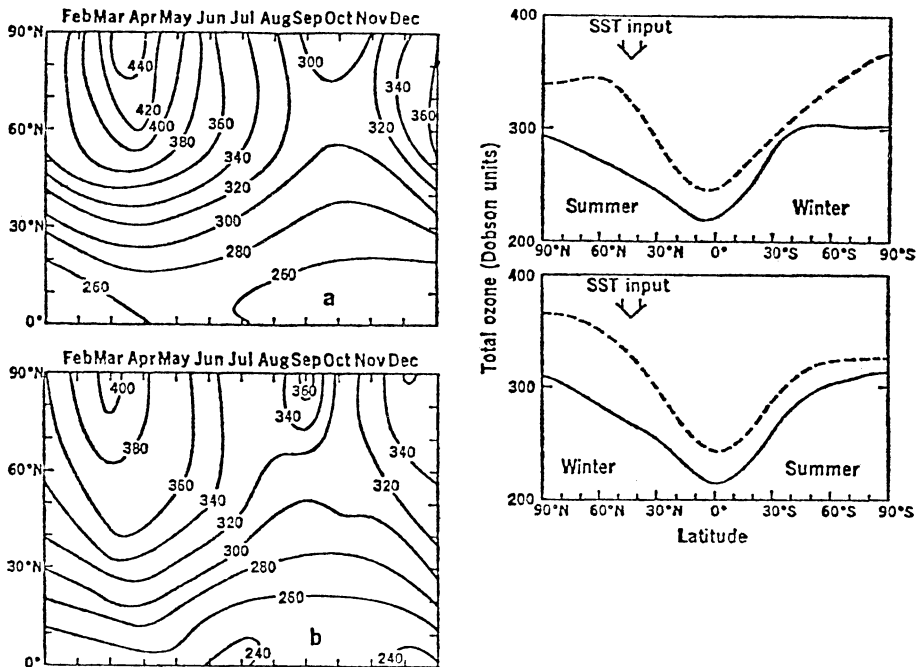
成層圏	
対流圏からの拡散	
CH ₃ Cl	2 × 10 ⁴
CF ₂ Cl ₂ (1973年現在)	1 × 10 ⁴
CFCl ₃ (")	1 × 10 ⁴
CCl ₄ (")	2 × 10 ⁴
HCl (火山噴火など含む総量)	3 × 10 ⁴
スペース・シャトル (年間52機), HCl	5 × 10 ³
対流圏	
火山噴火, HCl	8 × 10 ⁵
海塩粒子 + H ₂ SO ₄ → HCl	?
生物による合成, CH ₃ Cl	2 × 10 ⁷
人間活動 (1973年現在)	
CF ₂ Cl ₂ , CFCl ₃	5 × 10 ⁵
CCl ₄	8 × 10 ⁴
CH ₃ Cl	3 × 10 ⁵
HCl (化石燃料・ごみ焼却)	8 × 10 ⁵



HO_x は、ほとんどあらゆる成分の生成・消滅反応に関わってくる重要な成分であるが、主要な親ガスである



第4図 NO_x 放出量とオゾン全量の減少率との関係 (Johnston *et al.*, 1976). NO_x の放出高度は20 km として計算。(a) はいろいろなグループによる計算結果をまとめたもので、1 はボックス・モデル、3 と9、10 は2次元モデル、11 は3次元モデルで、これ以外はすべて1次元モデルによる計算。(b) は、(a) で示した7つの1次元モデルについて、渦拡散係数を同一な値にとって計算し直したもの。モデルによる結果の違いは、主として化学反応系の設定の違いによるものであることがわかる。5 と7 は計算に誤りがあることが判明しているので除外されたい。矢印で示した NO_x 放出値の最大値というのは、2025年に対する予測値。



第5図 左図は北半球におけるオゾン全量の緯度・季節変化。左上(a) は観測値、左下(b) は3次元モデルによる計算結果。オゾン全量の単位は Dobson 単位 ($=10^{-3}$ atmo-cm)。右図はオゾン全量の季節平均値の緯度分布。実線が自然状態に対する計算値で、点線は SST の影響が加わった場合。SST からの NO_x は、矢印で示した緯度幅に放出されると仮定した (Alyea *et al.*, 1975)。

H₂O からの生産量が十分大きいので、HO_x 自体への人工擾乱は2次的であろう。ただし、「大気汚染」状態下の炭化水素類濃度の高い所では、これによる HO_x 生成ルートが問題となる。

さて、ここにあげた諸成分について、問題となる人工源をまとめてみるとつぎのようになる。

1. SST …… NO_x; (SO₂ → エアロソル, H₂O → HO_x の生成ルートは影響わずか)
 2. スペース・シャトル
……… HCl (局地的影響), (Al₂O₃ エアロソルは影響小)
 3. 成層圏核爆発
……… NO_x
 4. 化石燃料の燃焼
……… CO₂, CO; SO₂ および NO_x (対流圏グローバル, 成層圏への影響不明), N₂O (?)
 5. 窒素肥料 …… N₂O
 6. 工業・一般使用
……… CFM, CCl₄
 7. 燻蒸 …… CH₃Br (?)
- 4-1. 超音速航空機 (SST)

SST が成層圏に放出する NO_x の問題は、成層圏汚染の最近までの主要な研究対象であった。ボーイング型 SST が 500 機就航した場合、その排出する NO_x は、オゾン全量を平均 5-10% 減らすことになる。しかし、現在就航している SST の影響については、観測からオゾン全量の減少を確かめ得るほど大きくはないと推算されている (Johnston, 1975; NAS, 1975; DOT, 1975)。

SST は NO_x の他に、CO₂, H₂O, SO₂, CO, および炭化水素類も排出する。CO₂ および H₂O は大気中の量が多いので、収支バランスを崩して影響が現われることはまずない。H₂O からの HO_x が、オゾンの消滅反応に関連して当初問題になったが、HO_x は今では NO_x に比べて副次的役割しか持たないことがはっきりしている。SO₂ からの H₂SO₄ エアロソルの生成も、増大したエアロソル量が温度構造に与える影響を計算してみると、これもたいしたことはなさそうである (Pollack *et al.*, 1976a)。CO は、大気化学においてはそれほど重要な成分ではないということで、この影響に対する量的な評価はまだない。しかし、下部成層圏から対流圏にかけて、CO は OH の消滅反応に効いてくるから、量的な評価を行なっておくことは必要である。

4-2. スペース・シャトル

スペース・シャトルのブースタから成層圏に排出される成分としては、HCl と Al₂O₃ が問題とされている。毎週 1 往復の割合で運航したとしても、放出された HCl が ClO_x のグローバルな収支に与える影響は小さい (Whitten *et al.*, 1975a), また Al₂O₃ エアロソルの温度に与える影響も小さい (Pollack *et al.*, 1976a), というのが現在の判定結果である。しかし、局地的な HCl 汚染の影響が大きいことは十分予測される。また、粒径 0.01-0.1 μm のエアロソル数密度には、かなりの影響が出るという推算がある (Hofmann *et al.*, 1975)。

ブースタの大気中への再突入の際、発生した衝撃波によって大気が加熱され NO が合成されるが、この影響についても論じられている (Eberstein・Aikin, 1975; Park, 1976 a, b)。

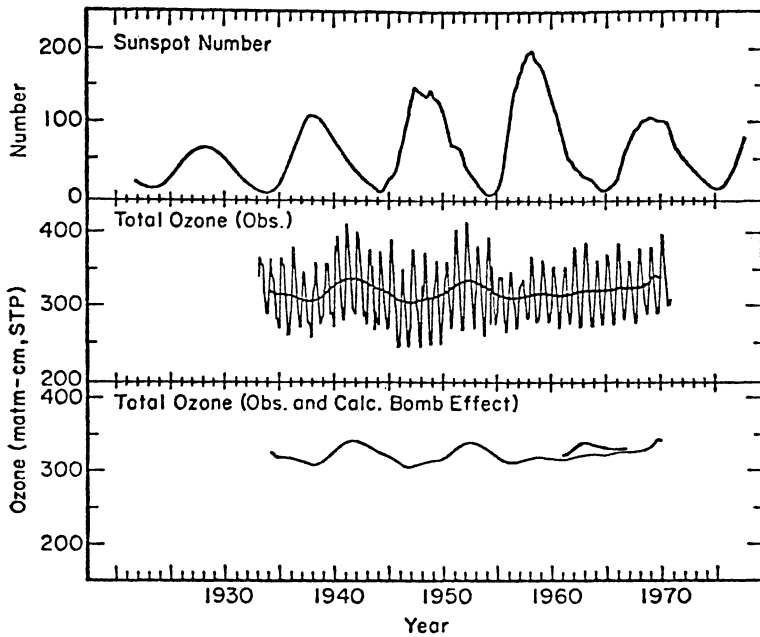
4-3. 核爆発実験

大気中の熱核爆発の際には、N₂ と O₂ の高温大気下の熱化学反応で NO が合成される。1962年には、TNT 相当で 200 Mton の爆発実験が行なわれたとされているが、これによる NO_x の生成量は、ボーイング型 SST 500 機分の年間 NO_x 排出量にほぼ近いということである (Foley・Ruderman, 1973; Goldsmith *et al.*, 1973; Johnston *et al.*, 1973; Hampson, 1974; Whitten *et al.*, 1975 b; Gilmore, 1975; Bauer・Gilmore, 1975)。これがオゾン層に影響を与えたかどうかは大いに議論のあるところであるが、オゾン全量のデータを用いた場合は、第 6 図に結果を示したように、巧妙な解析をしないと影響を抽出できないようである (最近の再解析結果は、Christie, 1976; Angell・Korshover, 1976)。

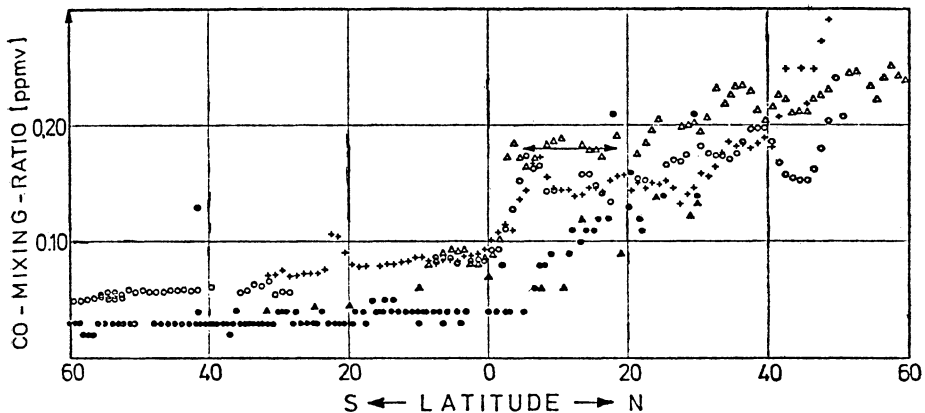
4-4. 燃焼

化石燃料の燃焼の際に生成され、大気中に放出されるガスとしては、CO, CO₂, SO₂, NO_x, N₂O が問題となるであろう。

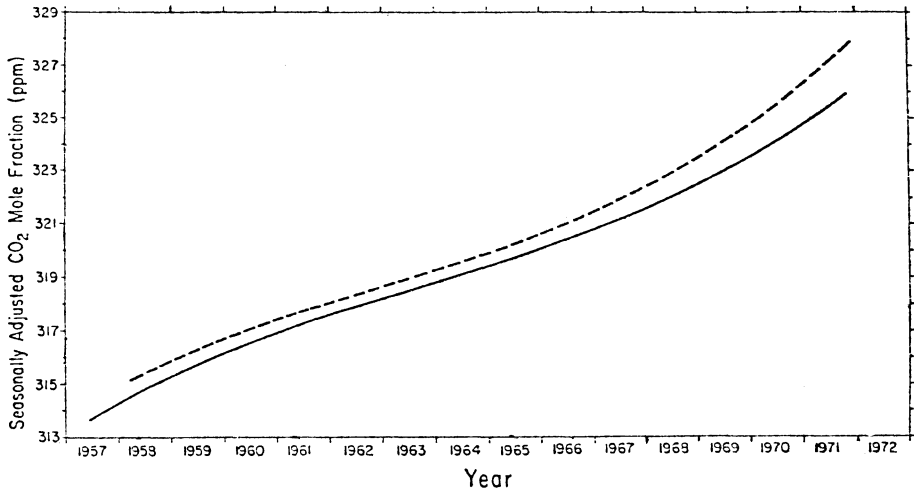
CO については、対流圏北半球の混合比が南半球より大きいことから見て、すでに対流圏のグローバル収支が人工擾乱を受けているようである (Jaffe, 1973, 1975; Seiler, 1974; Wofsy, 1976)。ただし、自然界の生成量の推算値には問題が残されており、確定的ではない。成層圏への影響も現在のところはまだ確認されていない。大気化学において、CO は OH の消滅反応を支配しているから、CO の増加によって OH が減少する。このため CH₄ の消失が抑えられ、大気全域にわたり CH₄ は増加する (Sze, 1977)。また H₂ も CH₄ と同様増加



第6図 1961—1962年に行なわれた成層圏核爆発実験がオゾン全量に与えた影響を示す図 (NAS, 1975). 上は太陽相対黒点数, 中はオゾン全量の平均値 (北半球観測所) である. 鋭い変化は季節変化を示し, これに重畳したゆるやかな曲線は, 11年の移動平均値. 下はこの曲線を再び描いたもので, オゾン全量のピークが, 1941, 1952年と11年周期で現われていることがわかる. この周期から予測すると, 1963年にもピークがあるはずであるが, 観測値には現われていない. これが核爆発実験の影響だということである. 実際, 核爆発実験の際合成される NO_x の生産量を推算し, これを基にしてオゾン全量の減少率を見積もって, その分を補正してやると, 1963年にもオゾン全量のピークがあったかのように再現できる.



第7図 対流圏 CO 濃度の緯度変化 (Seiler, 1974). 黒三角は太平洋上サンフランシスコからニュージーランド間 (1967年), 白三角は大西洋上 (経度 30°W , 緯度 $10^\circ\text{S}-60^\circ\text{N}$, 1969年), 横矢印は大西洋上 BOMEX 観測地域での平均値, 白丸と十字は大西洋上 (1971年11月と1972年4月), 黒丸は太平洋上合衆国から南極までの航海で得られたデータ. 北半球で濃度が高いのは, 人工源の影響だと言われる.



第8図 対流圏 CO₂ 濃度の経年変化 (Keeling *et al.*, 1976 a, b). 点線はハワイ島マウナロア, 実線は南極点での観測値. CO₂ 濃度変化には, 炭酸同化作用の活動度に伴う規則正しい季節変化があるが, この図の曲線はこれを平滑化してある. 南極点でも, 時間的遅れはあるが, 着実な増加傾向が見られる.

する。この結果成層圏では HO_x の生成量は増え、最終的には OH はほとんど不変、HO₂ は増加ということになる (Chameides *et al.*, 1977b; Penner *et al.*, 1977). CH₄ の増加は HCl と ClO_x の分配率を変え ClO_x を減らすから、オゾンの消失を抑える。HO₂ の増加は、オゾン消失を促進するよりむしろ、NO_x と HNO₃ との分配率を変えて NO_x を減らし、オゾンの消失を抑える方に働く。結局、CO の増加はオゾン増をひき起しそうであるが、定量的な評価は今後の課題である。

CO₂ の対流圏混合比が、最近では 1 ppmV/yr を越える年増加率で増え続けているのは有名な事実である (Keeling, 1973 b; Keeling *et al.*, 1976 a, b). 成層圏への影響も確実であろう。CO₂ は大気化学的に見れば副次的な成分であるが、大気の大気赤外熱放射場を支配する重要な分子の一つである。CO₂ 濃度の増加によって、グローバルな平均気温が上昇する可能性は古くから指摘され、量的な予測も改良が加えられている (Schneider, 1975; Manabe・Wetherald, 1975). 20世紀前半の1940年代までの平均気温の上昇は、CO₂ 増加のせいではなく、エアロソルが減少し(この間火山爆発が少なかった)、直達日射量が増加したためとする説の方が確からしい。しかし、1967年頃から再び始まった平均気温の上昇傾向は、CO₂ 増加による長期的な気温上昇の前ぶれかも知れない (Broecker, 1975; Budyko・Vinnikov, 1976).

SO₂, NO_x の局地的な影響としては、「大気汚染」が

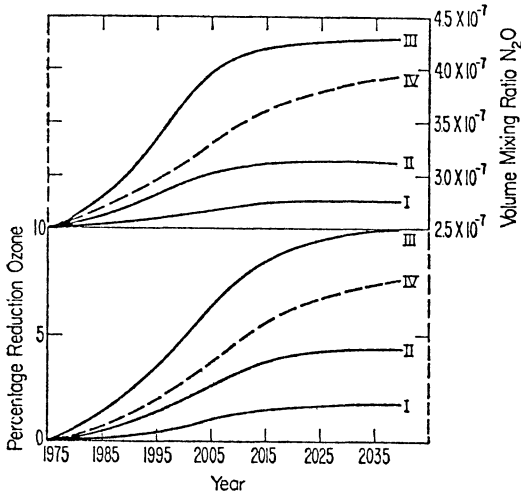
あまりにも有名であるが、この汚染大気のグローバル収支に対する影響は、ほとんど判っていない (Kellogg *et al.*, 1972; Junge, 1972; Robinson・Robbins, 1970, 1975). これが成層圏へ与える影響も不明。

N₂O は、大気中での燃焼の際には、NO_x と同様、N₂ と O₂ から熱化学的に合成される。とくに NO_x の発生を減らすために使用する触媒によって、N₂O の合成が促進されることが明らかにされつつあり、燃焼過程が新しい N₂O の人工源として重大問題となる可能性がある (Pierotti・Rasmussen, 1976; Weiss・Craig, 1976).

4-5. 窒素肥料

現存する大気中の N₂O は、土壌あるいは海水中の硝酸塩が微生物によって還元されて生成された後、大気中に放出されたものとされている (Bates・Hays, 1967; Schütz *et al.*, 1970). 窒素肥料はこのプロセスの原材料となり得るもので、大量の窒素肥料を使用することによって、大気中への N₂O の供給量を増やすことになるかも知れない。

微生物の働きとしては、N₂O をさらに N₂ に還元、あるいは、硝酸塩を直接 N₂ に還元する作用もあるので、海と土壌が全体として、大気 N₂O の供給源か消失先であるか定かでない (Craig・Gordon, 1963; Junge・Hahn, 1971; Hahn, 1974; Blackmer・Bremner, 1976; McElroy *et al.*, 1976). 窒素肥料から N₂O への変換効率が、ある程度高ければ、対流圏・成層圏の N₂O の収



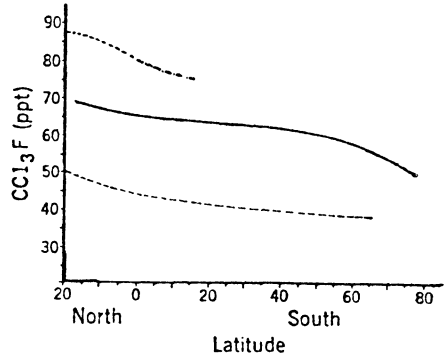
第9図 窒素肥料の使用による大気 N_2O 濃度の増加とそれに伴うオゾン全量の減少 (Crutzen, 1976). 点線は N_2O の大気中滞留時間を20年, 実線は10年と仮定して計算した予測. 窒素肥料の使用量の増加率は2000年まで年間6%, それ以降は使用量一定とし, N_2O への交換効率を7%(Iの場合), 20%(II, IV), および50%(III)とした.

支バランスが乱され, その結果 N_2O の濃度増, 引き続いて NO_x の増加からオゾン量の減少という筋書きが進行する (McElroy *et al.*, 1976; Liu *et al.*, 1976; Crutzen, 1976; Sze-Rice, 1976). 肥料の使用から成層圏 N_2O 量の増加までには, 相当長時間を要するとされているが, 深刻な問題に発展する恐れは十分ある. 現在の時点では, N_2O の地球化学的サイクルに不明な点が多く, 当面, 窒素肥料の生態系へ与える影響などとあわせて, 基礎的な研究の進展が望まれるところである.

微生物によって生成されるガスは, N_2O の他にも, CH_4 , H_2 (Koyama, 1963; Schmidt, 1974; Ehhalt, 1974; Wofsy, 1976), NH_3 (Robinson-Robbins, 1970, 1975; McConnell, 1973; Denmead *et al.*, 1974; Georgii-Müller, 1974) などがある. 人間活動による生態系の改変が, 微生物の活動に影響を与え, その長期的な効果が, N_2O , CH_4 , NH_3 濃度の変動を引き起こす可能性も検討しておくべきである.

4-6. CFM (フロン) と四塩化炭素

CFM は, クーラーやその他の冷凍機, プラスチック・フォームの製造工程に使われる発泡剤, スプレーの噴推剤として, 広く工業用・一般家庭用に使われている.

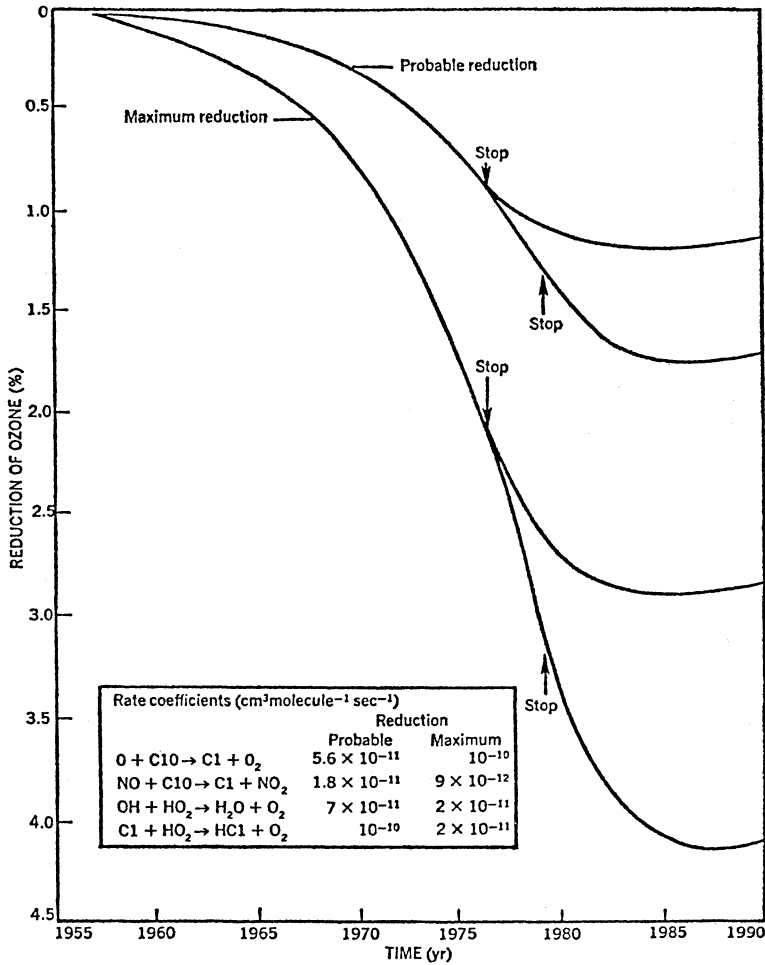


第10図 対流圏 $CFCl_3$ 濃度の緯度分布 (Wilkniss *et al.*, 1975). 1971年11月 (大西洋上), 1972年11-12月 (太平洋上), 1974年4月 (太平洋上) と年月を追うにつれて, 点線から実線, 鎖線へと増加している. また, 南へ行くほど濃度が減る傾向は, $CFCl_3$ の人工源が北半球の中高緯度に集中していることと合致している.

冷凍機に使用されるものも, 数年間の時間遅れはあっても, いずれは大気中に排棄される. 1973年現在の全世界の生産量は 0.8 Mton/yr, その約半分が米合衆国で生産される. 生産量の年間増加率は約 13% である (Molina-Rowland, 1974 a; Rowland-Molina, 1975; Howard-Hanchett, 1975).

CFM はメタンの塩素・弗素誘導体で, 主に CF_2Cl_2 と $CFCl_3$ が使われているが, $CHFCl_2$ や CHF_2Cl なども含まれる. とくに, CHF_2Cl は成層圏に入射する太陽中間紫外線ではほとんど壊れない, また OH などとの反応も起こりにくい (Robbins-Stolarski, 1976). こういうことが知られているので, CHF_2Cl を代替品として使おうという案もある. しかし, 成層圏で壊れなければ, もっと上空の中間圏・熱圏まで拡散できるので, そうすれば確実に光解離を起こして Cl を遊離するはずである. したがって今度は, 中間圏・熱圏への影響を評価しておかねばならない.

CF_2Cl_2 と $CFCl_3$ の対流圏濃度が年々増加していることは, ほぼ確かめられており (Wilkniss *et al.*, 1975; Lovelock *et al.*, 1973), また成層圏での測定結果も, CFM がすでに成層圏 ClO_x の収支バランスに寄与していることを裏付けている (たとえば, Rowland-Molina, 1976; Ogawa, 1976; Sze-Wu, 1976 などを見よ). 現在実測されている CFM および CCl_4 濃度から見て, ClO_x はすでに全量の 1% 程度のオゾンを壊しているよ



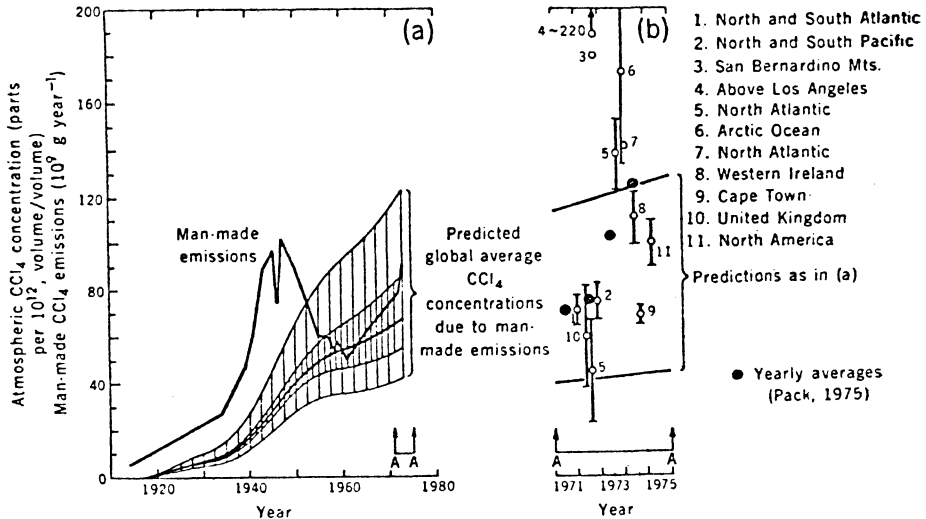
第11図 CFM の使用によるオゾン全量の減少の予測 (Crutzen, 1974; NAS, 1976 a, b). STOP の矢印は CFM の使用を停止した時期を示す。1974年から使用停止時までの使用量は年間10%の増加率を仮定。反応係数の不確定さによる誤差を示すために、最大値と、もっともらしい値との2つの場合について曲線が与えてある。CFM の成層圏までの拡散に時間がかかるので、使用停止後も数年間はオゾンが減少していくこと、また大気中の CFM の寿命が永いので、オゾンの減少がなかなか回復しないことに注目。

うである。1978年に使用を全面禁止しても、7-9年後に約2-4%のオゾン全量の減少を来すという (Cicerone *et al.*, 1974, 1975 a; Crutzen, 1974; Wofsy *et al.*, 1975 a; Turco-Whitten, 1975; NAS, 1976 a, b).

CFM のもう一方の構成ハロゲン元素である弗素の方は、塩素に比べて反応性に富むから、もっと迅速にオゾンを壊すのではないか、という疑問が起こる。しかし、弗素原子は塩素原子に比べて水素原子との親和力は強い

から、F 対 HF の濃度比は Cl 対 HCl の濃度比よりもかなり小さいであろう。したがって、オゾンの消失反応に関わる F および FO の濃度は小さいということで、弗素は塩素に比べて副次的であるとされる (Stolarski-Rundel, 1975).

四塩化炭素 CCl₄ は、第2次世界大戦中までは主に米国が生産国で、生産量は急増した。工業用溶媒、ドライ・クリーニング、種子の燻蒸、消火剤などが主な用途で



第12図 CCl_4 の生産量の経年変化と対流圏濃度の測定値 (Galbally, 1976). (a) の太実線は大気中への放出量の推定値。放出量は、第2次世界大戦中をピークとしているが、それ以後は横ばい傾向である。これは、大戦後の CCl_4 の生産量は引き続き増加しているにもかかわらず、そのほとんどが CFM の原料として使われて、ごく一部しか大気中に放出されないからである。この放出量をもとに計算した CCl_4 の対流圏混合比の年変化が、細い実線で示してある。内側のハッチを施した領域は、大気中の消失率の不確かさによるもの、外側は、これに放出率の誤差 $\pm 30\%$ を加えた場合の誤差範囲である。(b) は、(a) の AA の矢印で示した期間を拡大して、測定値と比較したもので、測定値のばらつきは大きい、濃度の絶対値および経年増加傾向とも、両者の一致はますますというところ。

あった。戦後も生産量は増え続けているが、主として CFM の原料に使われるので、大気中への放出量は横ばい状態だと見積もられている(第12図参照。Singh *et al.*, 1976; Altshuller, 1976; Galbally, 1976)。こういうわけで、対流圏の CCl_4 濃度の経年変化を見ても、増加傾向はあまり目立たない。しかし、 CCl_4 の混合比は CFCl_3 とほぼ等しい 0.1 ppbV で、この値は CCl_4 の生産量と矛盾しない。自然界で CCl_4 が生成されることを積極的に支持する根拠もないので、今のところ大気中 CCl_4 も人工起源と見てよいであろう。 CCl_4 も、CFM とほぼ等しい割合で、現在すでに成層圏 ClO_x の収支に寄与していることはまちがいない(Molina・Rowland, 1974 b)。

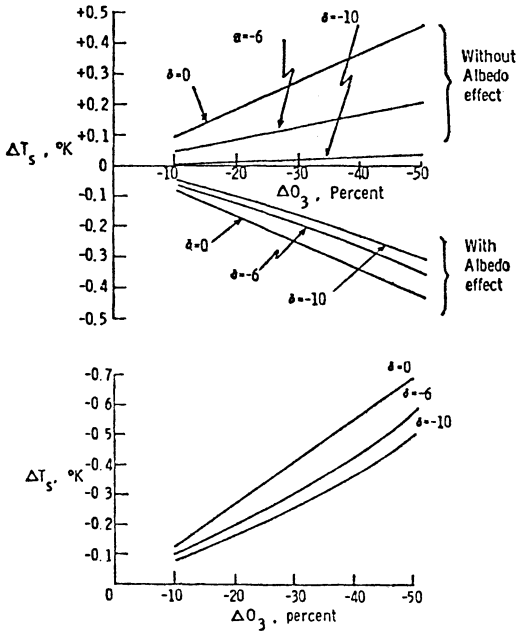
他の有機塩素化合物で、対流圏内で検出されているクロロフォルムやトリクレンの類は、大気中で比較的不安定で壊れやすいので、汚染源付近はともかく、対流圏グローバルとか成層圏への影響は、CFM に比べれば副次的であると言える(Lovelock, 1974; Grimsrud・Rasmussen, 1975; Ohta *et al.*, 1976; Yung *et al.*, 1975; Cox *et al.*, 1976)。

対流圏中混合比で約 1 ppbV も存在する CH_3Cl は、

これほどの濃度を保つだけの人工源は考えられないので、どうやら自然界の生成物らしいが、その生成プロセスはほとんど不明(Lovelock, 1975; McConnell *et al.*, 1975; Palmer, 1976)。 CH_3Cl は成層圏 ClO_x の最大の生成源とされているので、これが人工起源か自然界のものであるかによって、 ClO_x の人工擾乱の評価が大いに変わってくる。したがって、大気 CH_3Cl の起源を確定することは大変重要な課題である。

4-7. 有機臭素化合物

Cl, F と同じハロゲン族の Br は、オゾンとの反応速度は Cl より数倍速く、H との親和力は Cl より弱いから、オゾンに対する破壊作用は Cl よりはるかに有効である。成層圏中のガス状 Br の濃度は測定値もあり、Br の化学反応系もある程度は判っているので、オゾンの消失に対する影響を量的に見積もることは可能である(Wofsy *et al.*, 1975 b)。しかし、Br の自然界の生成源や化学反応の速度係数に未知の点が多いので、定性的な議論の域を出ているとは言い難い。Br の人工源としては、燻蒸の折の副産物である CH_3Br がある。



第13図 オゾン全量の減少 (ΔO_3) と地表温度の変化 (ΔT_s) との関係 (Ramanathan *et al.*, 1976). 上は一定雲頂高度, 下は一定雲頂温度のモデルで計算したもの. オゾンが減ると, まず温室効果が弱まるので, 地表温度は下がるであろう. しかし一方では, 成層圏での近紫外・可視光線の吸収は減るから, 対流圏へ流入する近紫外・可視光線量は増える. これによる加熱効果は, 温室効果の弱化を上回り, 結局地表温度の正味の変化は, オゾンの減少とともに増大することとなる(上図の上半分). さらに, 対流圏に流入する近紫外・可視光線量が増えると, レーリー後方散乱量も増え, このためわずかながらプラネタリー・アルビードが大きくなる. これは地表温度を下げる方向に働くので, このアルビード変化を考慮に入れると, 最終的にはこの効果が勝って, 上図の下半分と下図に見られるように, オゾンが減ると地表温度は下がるという結果になる. 图中 δ は NO_2 の相対増加量とオゾンの相対減少量との関係を与えるパラメータで, $\delta = \Delta NO_2 / \Delta O_3$. 負の符号は両者の変化が逆センスであるあることを示す. 近紫外・可視光線に対する特性は, NO_2 も O_3 も同質であるから, オゾンの減少効果は NO_2 の増加によってある程度相殺される. このことが, NO_2 の変化がない場合 ($\delta=0$) から $\delta=-6, -10$ と変わるにつれて, 地表温度の減少傾向が抑えられていくことと対応している.

5. 人工変成の量的評価: 現状と課題

微量成分に対する人工擾乱の影響を評価するためには, まず, 自然状態を適切に表現できるモデルを作り上げることが必要である. このモデルは一般に, 輸送効果を適切に表現できる動力学モデルに, 微量成分の関与する化学反応系を含んだものである. モデルを自己完結的なものにし, 個々のプロセスの相乗・相殺効果によって生じるフィード・バック機構を見落とさないためには, 温度場の方程式 (必要ならば輻射場の方程式も) も同時に含む方が望ましい.

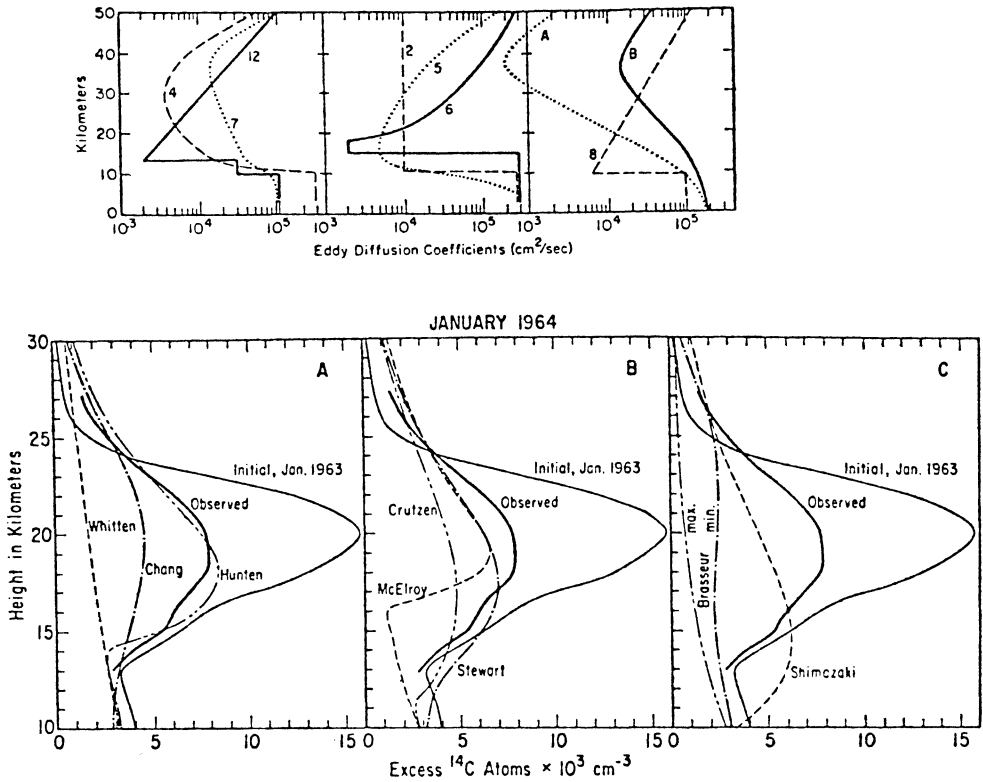
自然状態をうまく表現できる適切なモデルができあがれば, これに人工擾乱源を与えて, 微量成分の濃度分布をはじめとして, 気温分布 (とくに地表温度), あるいは紫外線地上照射量などに対する影響を見ることができ. この際, 人工源は自然界の生成源に対する擾乱として作用するわけであるから, 問題とする成分の自然生成源の大きさを正確に知っておく必要があるわけである.

5-1. 化学反応系

微量成分の生成・消滅は, 種々の化学反応によって決まる. 光解離に始まる一連の化学反応が連鎖的にいろいろな成分をまき込んでいくので, 各成分同志お互に反応を通じて影響を及ぼし合っている. したがって, まず関係する諸成分すべてについての反応系を確定しておかねばならない. ここで, 個々の反応の速度係数が (220-300°Kにおける温度依存性を含めて) 必要となる. この点に関しては, 最近の室内実験の著しい進展の結果, 重要な反応については, 必要なデータはほぼ出そろったと言える. しかし, まだ未知の重要反応が残されているかも知れないし, 一部の重要反応については, 速度係数の精度が不十分というものもあり, ここいらが将来の課題として残されている. たとえば, HO_2 が関与する反応は, まだ不明の点も残されているし, エアロソルが関与するヘテロジニアスな反応については, 重要性が指摘されてはいるものの (Warneck, 1974; Cadle *et al.*, 1975), ほとんど未知の領域である.

5-2. 自然生成源の評価

$CH_4, N_2O, NH_3, CO_2, NO_x, CH_3Cl, (H_2, CO, SO_2, H_2S$ もこれらに準ずる) などのように, 大気中での合成が皆無に等しいものは, 海や土壌など大気外からの供給が収支バランスに重要な役をする. いっぽう, 海や土壌は, 微量成分の供給源としてだけでなく, 消失先にもなる. したがって, 両者の差が大気に対する正味の生産量であるが, これを正確に評価するのはそう簡単で



第14図 上図はいろいろなグループが1次元モデルで採用した渦拡散係数の高度分布, 下図は1963年1月の測定値を初期値として, 1年後の¹⁴Cの拡散状況を計算し測定値と比べたもの(Johnston *et al.*, 1976). 下図の曲線に付した人名と, 上図の曲線に付した記号は対応して、第4図の番号とも同一である。測定値は緯度 30°N の値。この場合は12番の Hunten のモデルが最良であることがわかる。

はない。

この作業を行なう時の常套手段として、地球化学の分野でよく使われるのが、グローバルな収支バランスを対象とするボックス・モデルである。大気中での混合比の測定値が得られれば、消滅速度を用いて生成量を見積もることができる。消滅速度は実験室内で測定できるが、非常に安定な成分は消滅が遅いからなかなか測定しにくいという事情があり、これが一つの障害となっている。対流圏の N₂O, NO_x, CH₃Cl などの最も重要な成分をはじめとして、多くの成分については、データ不足でなかなかその生成源の大きさを正確に算定できないている。

自然生成源には、微生物の活動に由来するもの(CH₄, N₂O, NH₃ など)や、植物の活動に由来するもの(CO₂。たとえば Leith, 1963; Keeling, 1973 a などを参照)

で定常的なものと、突発的に起こるものがある。後者の例としては、火山爆発による HCl, Cl₂, SO₂, H₂S の供給 (Cadle, 1975; Cicerone, 1975; Ryan・Mukherjee, 1975; Cicerone *et al.*, 1975 b), 雷放電による NO_x の生成など(Viemeister, 1960; Georgii, 1963; Reiter, 1970; Noxon, 1976; Tuck, 1976; Chameides *et al.*, 1977a; Griffing, 1977)。これらの生成源は、数年の時間スケールで見た場合でも不規則な変動を示すであろうから、各々の事例についてもさることながら、平均的な生成源の強さを求めるのも簡単にはいかない。太陽プロトンや、銀河系内での超新星の爆発(地球の寿命の間に1度でも起こればの話)のもたらす銀河宇宙線、これらの入射による NO_x の生成のように、たいへんまれに起こる事例で、むしろ擾乱現象とみなした方が適当だと考えられるような自然現象(天災)の起こる可能性も指摘されている

(Crutzen *et al.*, 1975; Reid *et al.*, 1976; Nicolet, 1975 a; Ruderman・Chamberlain, 1975; Ruderman, 1974; Whitten *et al.*, 1976).

この項に関する今後の課題は、重要な微量成分について、土壌・海洋と大気間の地球化学的サイクルを正確に把握することである。これには、土壌・海洋中での微量成分個々の生成・消滅の化学的あるいは生物化学的プロセスを調べる、といったマイクロなアプローチと同時に、微量成分の対流圏中濃度を時間的・地理的に調査し、地球的規模でのマクロなアプローチを行なうことも有効であろう。

5-3. 動力学モデル

対流圏に微量成分の生成源（汚染源）がある場合、対流圏内での拡散と同時に、成層圏への流出量が汚染の評価の際重要なファクターとなる。汚染ガスの成層圏からの消失という問題となると、成層圏内での拡散と、成層圏から対流圏への流出量が重要となる。成層圏汚染ガスの究極的な消失は、降雨による洗浄作用が働いている対流圏で行なわれるからである。汚染ガスは成層圏では化学変化を受け、たとえば NO_x は HONO_2 へ、 ClO_x は HCl 、 ClONO_2 へと変化するが、 HONO_2 は NO_x を、 HCl 、 ClONO_2 は ClO_x を再生するので、これらが成層圏から取り除かれられない限り、真の消失とはならないからである。

したがって、微量ガス成分の力学的輸送現象を適切に表現できる動力学モデルを作り上げることが、事前評価を行なう上で最重要課題と言わねばなるまい。計算機の容量と表現したい物理現象に応じて、空間的に見て1次元から3次元まで、時間的に見て定常状態、および日変化から季節変化、あるいはもっと長期的変化を扱うものまで、種々なモデルが用いられている。鉛直方向の1次元モデルでは、渦拡散係数を用いてパラメータ化するやり方が一般的である (Johnston *et al.*, 1976; 多数の1次元モデルがあるが、それについてはこの論文中の文献を見よ)。子午面内の2次元モデルでは、2次元渦拡散係数と子午面循環速度で輸送効果を表現する (Prabhakara, 1963; Rao, 1973; Rao・Christie, 1973 a, b; Hesstvedt, 1974; Rao・Vupputuri, 1975, 1976; Fabian, 1974; Prinn *et al.*, 1975)。パラメータ化の操作については、その値をいかにうまく決めてやるかということが問題である (1次元モデルの例として、第14図を参照)。もちろん、3次元空間内の大循環モデルも稼動している (Hunt, 1969, 1976; Clark, 1970; London・Park, 1974; Cunnold *et*

al., 1975; Alyea *et al.*, 1975)。

設定した動力学モデルが適切かどうかを判定するには、 O_3 や CH_4 の濃度分布のデータ、また核爆発実験後の ^{14}C の拡散減衰を示すデータなどが使われる (Johnston *et al.*, 1976)。大気風系の直接観測のデータはもちろんのこと、こういった微量成分のグローバルな分布のデータもまた、グローバルな輸送効果を知るための貴重なデータとなるということである。現在得られているデータは、まだ大変不十分なもので、系統的な観測データの集積がぜひとも望まれる。

文 献

- Altshuller, A.P., 1976: *Env. Sci. Tech.*, 10, 596.
 Alyea, F.N., D.M. Cunnold and R.G. Prinn, 1975: *Science*, 188, 117.
 Angell, J.K. and J. Korshover, 1976: *Mon. Wea. Rev.*, 104, 63.
 Baldwin, B., J.B. Pollack, A. Summers, O.B. Toon, C. Sagan and W. Van Camp, 1976: *Nature*, 263, 551.
 Bates, D.R. and P.B. Hays, 1967: *Planet. Space Sci.*, 15, 189.
 Bauer, E. and F.R. Gilmore, 1975: *Rev. Geophys. Space Phys.*, 13, 451.
 Beadle, P.C. and S.R. Mattingly, 1976: *Quart. J. R. Met. Soc.*, 102, 918.
 Blackmer, A.M. and J.M. Bremner, 1976: *Geophys. Res. Lett.*, 3, 739.
 Broecker, W.S., 1970: *Science*, 168, 1537.
 —, 1975: *Science*, 189, 460.
 Budyko, M.I. and K. Ya. Vinnikov, 1976: *Meteorolog. Gidrog.*, No. 7, 16.
 Cadle, R.D., 1975: *J. Geophys. Res.*, 80, 1650.
 —, P.J. Crutzen and D. Ehhalt, 1975: *J. Geophys. Res.*, 80, 3381.
 Chameides, W.L., D.H. Stedman, R.R. Dickerson, D.W. Rusch and R.J. Cicerone, 1977a: *J. Atm. Sci.*, 34, 143.
 —, S.C. Liu and R.J. Cicerone, 1977b: *J. Geophys. Res.*, 82, 1795.
 Christie, A.D., 1976: *J. Geophys. Res.*, 81, 2583.
 Cicerone, R.J., 1975: *J. Geophys. Res.*, 80, 3911.
 —, R.S. Stolarski and S. Walters, 1974: *Science*, 185, 1165.
 —, S. Walters and R.S. Stolarski, 1975a: *Science*, 188, 378.
 —, D.H. Stedman and R.S. Stolarski, 1975b: *Geophys. Res. Lett.*, 2, 219.
 Clark, J.H.E., 1970: *Mon. Wea. Rev.*, 98, 443.
 Cox, R.A., R.G. Derwent, A.E.J. Eggleton and

- J.E. Lovelock, 1976: *Atmos. Env.*, **10**, 305.
- Craig, H. and L.I. Gordon, 1963: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **27**, 949.
- Crutzen, P.J., 1974: *Geophys. Res. Lett.*, **1**, 205.
- , 1976: *Geophys. Res. Lett.*, **3**, 169.
- , I.S.A. Isaksen and G.C. Reid, 1975: *Science*, **189**, 457.
- Cunnold, D.M., F.N. Alyea, N.A. Phillips and R.G. Prinn, 1975: *J. Atm. Sci.*, **32**, 170.
- Cutchis, P., 1974: *Science*, **184**, 13.
- Dave, J.V. and P. Halpern, 1976: *Atmos. Env.*, **10**, 547.
- Denmead, O.T., J.R. Simpson and J.R. Freney, 1974: *Science*, **185**, 609.
- DOT, 1975: CIAP Monographs 1-6, U.S. Department of Transportation DOT-TST-75-51/56, Washington, D.C.
- Eberstein, I.J. and A.C. Aikin, 1975: *Tellus*, **27**, 75.
- Ehhalt, D.H., 1974: *Tellus*, **26**, 58.
- Fabian, P., 1974: *Pure Appl. Geophys.*, **112**, 901.
- Foley, H.M. and M.A. Ruderman, 1973: *J. Geophys. Res.*, **78**, 4441.
- Galbally, I.E., 1976: *Science*, **193**, 573.
- Georgii, H.W., 1963: *J. Geophys. Res.*, **68**, 3963.
- , and W.J. Müller, 1974: *Tellus*, **26**, 180.
- Gilmore, F.R., 1975: *J. Geophys. Res.*, **80**, 4553.
- Goldsmith, P., A.F. Tuck, J.S. Foot, E.L. Simmons and R.L. Newson, 1973: *Nature*, **244**, 545.
- Green, A.E.S., T. Sawada and E.P. Shettle, 1974a: *Photochem. Photobiol.*, **19**, 251.
- , T. Mo and J.H. Miller, 1974b: *Photochem. Photobiol.*, **20**, 473.
- Griffing, G.W., 1977: *J. Geophys. Res.*, **82**, 943.
- Grimsrud, E.P. and R.A. Rasmussen, 1975: *Atmos. Env.*, **9**, 1014.
- Hahn, J., 1974: *Tellus*, **26**, 160.
- Halpern, P., J.V. Dave and N. Braslau, 1974: *Science*, **186**, 1204.
- Hampson, J., 1974: *Nature*, **250**, 189.
- Harshvardhan and R.D. Cess, 1976: *Tellus*, **28**, 1.
- Hesstvedt, E., 1974: *Can. J. Chem.*, **52**, 1592.
- Hofmann, D.J., D.E. Carroll and J.M. Rosen, 1975: *Geophys. Res. Lett.*, **2**, 113.
- Howard, P.H. and A. Hanchett, 1975: *Science*, **189**, 217.
- Hunt, B.G., 1969: *Mon. Wea. Rev.*, **97**, 287.
- , 1976: *Mon. Wea. Rev.*, **104**, 333.
- Jaffe, L.S., 1973: *J. Geophys. Res.*, **78**, 5293.
- , 1975: *The Changing Global Environment*, Singer, S.F. ed., D. Reidel, Dordrecht-Holland, **83**.
- Johnston, H.S., 1975: *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **26**, 315.
- , G. Whitten and J. Birks, 1973: *J. Geophys. Res.*, **78**, 6107.
- , D. Kattenhorn and G. Whitten, 1976: *J. Geophys. Res.*, **81**, 368.
- Junge, C., 1972: *Quart. J. R. Met. Soc.*, **98**, 711.
- and J. Hahn, 1971: *J. Geophys. Res.*, **76**, 8143.
- Keeling, C.D., 1973a: *Chemistry of the Lower Atmosphere*, Rasool, S.I. ed., Plenum, New York, 251.
- , 1973b: *Tellus*, **25**, 174.
- , R.B. Bacastow, A.E. Bainbridge, C.A. Ekdahl, P.R. Guenther, L.S. Waterman and J.F.S. Chin, 1976a: *Tellus*, **28**, 538.
- , J.A. Adams, C.A. Ekdahl and P.R. Guenther, 1976b: *Tellus*, **28**, 552.
- Kellogg, W.W., R.D. Cadle, E.R. Allen, A.L. Lazrus and E.A. Martell, 1972: *Science*, **175**, 587.
- Koyama, T., 1963: *J. Geophys. Res.*, **68**, 3971.
- Lieth, H., 1963: *J. Geophys. Res.*, **68**, 3887.
- Liu, S.C., R.J. Cicerone, T.M. Donahue and W.L. Chameides, 1976: *Geophys. Res. Lett.*, **3**, 157.
- London, J. and J.H. Park, 1974: *Can. J. Chem.*, **52**, 1599.
- Lovelock, J.E., 1974: *Nature*, **252**, 292.
- , 1975: *Nature*, **256**, 193.
- , R.J. Maggs and R.J. Wade, 1973: *Nature*, **241**, 194.
- Luther, F.M., 1976a: *Science*, **192**, 49.
- , 1976b: *J. Appl. Met.*, **15**, 951.
- Machta, L. and E. Hughes, 1970: *Science*, **168**, 1582.
- Manabe, S. and R.T. Wetherald, 1975: *J. Atm. Sci.*, **32**, 3.
- McConnell, J.C., 1973: *J. Geophys. Res.*, **78**, 7812.
- McConnell, G., D.M. Ferguson and C.R. Pearson, 1975: *Endeavour*, **34**, 13.
- McElroy, M.B., J.W. Elkins, S.C. Wofsy and Y.L. Yung, 1976: *Rev. Geophys. Space Phys.*, **14**, 143.
- Mo, T. and A.E.S. Green, 1974: *Photochem. Photobiol.*, **20**, 483.
- Molina, M.J. and F.S. Rowland, 1974a: *Nature*, **249**, 810.
- and —, 1974b: *Geophys. Res. Lett.*, **1**, 309.
- NAS, 1975: *Environmental Impact of Stratospheric Flight*, U.S. National Acad. of Sci., Washington, D.C.
- NAS, 1976a: *Halocarbons: Effects on Stratospheric Ozone*, U.S. National Acad. of Sci., Washington,

- D.C.
- NAS, 1976b: Halocarbons: Environmental Effects of Chlorofluoromethane Release, U.S. National Acad. of Sci., Washington, D.C.
- Nicolet, M., 1975a: *Planet. Space Sci.*, **23**, 637.
- , 1975b: *Rev. Geophys. Space Phys.*, **13**, 593.
- Noxon, J.F., 1976: *Geophys. Res. Lett.*, **3**, 463.
- Ogawa, T., 1975: *Tenki*, **22**, 215.
- , 1976: *J. Met. Soc. Japan*, **54**, 294.
- Ohta, T., M. Morita and I. Mizoguchi, 1976: *Atmos. Env.*, **10**, 557.
- Oliver, R.C., 1976: *J. Appl. Met.*, **15**, 933.
- Palmer, T.Y., 1976: *Nature*, **263**, 44.
- Park, C., 1976a: *Atmos. Env.*, **10**, 309.
- , 1976b: *Atmos. Env.*, **10**, 693.
- Penner, J.E. M.B. McElroy and S.C. Wofsy, 1977: *Planet. Space Sci.*, **25**, 521.
- Pierotti, D. and R.A. Rasmussen, 1976: *Geophys. Res. Lett.*, **3**, 265.
- Pollack, J.B., O.B. Toon, A. Summers, W. Van Camp and B. Baldwin, 1976a: *J. Appl. Met.*, **15**, 247.
- , —, C. Sagan, A. Summers, B. Baldwin, and W. Van Camp, 1976b: *J. Geophys. Res.*, **81**, 1071.
- Prabhakara, C., 1963: *Mon. Wea. Rev.*, **91**, 411.
- Prinn, R.G., F.N. Alyea and D.M. Cunnold, 1975: *J. Geophys. Res.*, **80**, 4997.
- Ramanathan, V., 1975: *Science*, **190**, 50.
- , L.B. Callis and R.E. Boughner, 1976: *J. Atm. Sci.*, **33**, 1092.
- Rao-Vupputuri, R.K., 1973: *Mon. Wea. Rev.*, **101**, 510.
- , 1975: *J. Geophys. Res.*, **80**, 1125.
- , 1976: *Atmosphere*, **14**, 214.
- and A.D. Christie, 1973a: *J. Atm. Sci.*, **30**, 667.
- and —, 1973b: *Pure Appl. Geophys.*, **106** /108, 1498.
- Reid, G.C., I.S.A. Isaksen, T.E. Holzer and P.J. Crutzen, 1976: *Nature*, **259**, 177.
- Reiter, R., 1970: *Tellus*, **22**, 122.
- Robbins, D.E. and R.S. Stolarski, 1976: *Geophys. Res. Lett.*, **3**, 603.
- Robinson, E. and R.C. Robbins, 1970: *J. Air Poll. Cont. Ass.*, **20**, 303.
- and —, 1975: *The Changing Global Environment*, Singer, S.F. ed., D. Reidel, Dordrecht-Holland, 111.
- Rowland, F.S. and M.J. Molina, 1975: *Rev. Geophys. Space Phys.*, **13**, 1
- and —, 1976: *J. Phys. Chem.*, **80**, 2049.
- Ruderman, M.A., 1974: *Science*, **184**, 1079.
- and J.W. Chamberlain, 1975: *Planet. Space Sci.*, **23**, 247.
- Ryan, J.A. and N.R. Mukherjee, 1975: *Rev. Geophys. Space Phys.*, **13**, 650.
- Schmidt, U., 1974: *Tellus*, **26**, 78.
- Schneider, S.H., 1975: *J. Atm. Sci.*, **32**, 2060.
- Schütz, K., C. Junge, R. Beck and B. Albrecht, 1970: *J. Geophys. Res.*, **75**, 2230.
- Seiler, W., 1974: *Tellus*, **26**, 116.
- Singh, H.B., D.P. Fowler and T.O. Peyton, 1976: *Science*, **192**, 1231.
- Stolarski, R.S. and R.D. Rundel, 1975: *Geophys. Res. Lett.*, **2**, 443.
- Sze, N.D. 1977: *Science*, **195**, 673.
- and H. Rice, 1976: *Geophys. Res. Lett.*, **3**, 343.
- and M.F. Wu, 1976: *Atmos. Env.*, **10**, 1117.
- Tuck, A.F., 1976: *Quart. J. R. Met. Soc.*, **102**, 749.
- Turco, R.P. and R.C. Whitten, 1975: *Atmos. Env.*, **9**, 1045.
- Viemeister, P.E., 1960: *J. Met.*, **17**, 681.
- Wang, W.C., Y.L. Yung, A.A. Lacis, T. Mo and J.E. Hansen, 1976: *Science*, **194**, 685.
- Warneck, P., 1974: *Tellus*, **26**, 39.
- Weiss, R.F. and H. Craig, 1976: *Geophys. Res. Lett.*, **3**, 751.
- Whitten, R.C., W.J. Borucki, I.G. Poppoff and R.P. Turco, 1975a: *J. Atm. Sci.*, **32**, 613.
- , — and R.P. Turco, 1975b: *Nature*, **257**, 38.
- , J. Cuzzi, W.J. Borucki and J.H. Wolfe, 1976: *Nature*, **263**, 398.
- Wilkniss, P.E., J.W. Swinnerton, R.A. Lamontagne and D.J. Bressan, 1975: *Science*, **187**, 832.
- Wofsy, S.C., 1976: *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, **4**, 441.
- , M.B. McElroy and N.D. Sze, 1975a: *Science* **187**, 535.
- , — and Y.L. Yung, 1975b: *Geophys. Res. Lett.*, **2**, 215.
- Yung, Y.L., M.B. McElroy and S.C. Wofsy, 1975: *Geophys. Res. Lett.*, **2**, 397.
- , W.C. Wang and A.A. Lacis, 1976: *Geophys. Res. Lett.*, **3**, 619.