

極域におけるオゾン特集 (GRL, 1988, 8月号) の紹介*

秋吉英治**

Geophysical Research Letters のオゾンホールに関する特集は、今回で2回目である。今回の特集は数も少なく、また前回のような新しい事実が続々と報告されるといった感じはないが、各方面でオゾンホールの理解のためのカギとなるところを、より深く追求した論文も出てきた。Solomon と Schoeberl の概論も含めて、全部で23編の論文があるが、大きく次の2つに分けることができる。1つは、新しい発見を含む最近の観測結果に関する論文であり、もう1つは、オゾンホールの発見後まもなく提出された様々な化学説や力学説を検証するために行われた、より詳しいデータ解析、実験、数値計算に関する論文である。以下、それらを紹介していくことにする。

1. 観測結果に関する論文

まず、衛星観測に関する論文を2つ紹介する。McCormick and Larsen は、SAGE II による1985年から1987年における9月と10月の、主に極渦内のオゾンの鉛直プロファイルを報告している。1987年のオゾン減少と温度低下(主に10月)が、これまでに例のない激しいものであったことを示している。その際、衛星が極渦のどのあたりを観測していたかを、ほぼ同時に観測された成層圏の気温データにより確認しながら、結果の議論を行っている。人工衛星 SAGE II による観測は、オゾンの鉛直分布を地球規模で得ることができる強力なオゾン観測手段であり、整然と並べられた観測結果は圧巻である。一方、Newman *et al.* は、人工衛星エンパス7号に搭載された TOMS のオゾン全量のデータを用いて、いわゆるミニホール(タイムスケールは1日~5日で、水平スケールは1000 km~3000 km の比較的規模の小さいオゾン減少域)の起こっている領域のオゾン量、温度、等圧面高度、渦位などの水平、鉛直構造の解析を行い、

ミニホールは東進して約17日で、極のまわりを一周することを発見した。彼らは、100 mb 等圧面高度での低緯度の水平構造がこのオゾンの減少域の構造と似ていて、北西-南東の軸をもつこと、更に、等圧面高度と温度の鉛直構造が、高さと共に西に傾いていることなどから、ミニホールは、中緯度における高、低気圧と同じ類の擾乱として特徴づけられると結論している。

一方、Nogues-Paegle and Stucki は、南極の500 mb の等圧面高度の解析を行い、ウェデル海付近と東南極大陸において、等圧面高度の時間変化と風の南北成分の時間変化との間の相関が高いことを見出した。その原因については、地表空気が大陸の東側の高地から、ウェデル海側の低地に移動する時に、その渦度に変化し、それにより対流圏上部にも、波数1~2の波が大陸のまわりに励起されるためであると解釈している。そして、ウェデル海付近にしばしば生じるオゾンの急激な減少(ミニホール)は、対流圏上部において、この極からのオゾンの少ない空気の流れ込みにより、ある程度説明できている。南極オゾンの小規模な急減について、気象学的な解析がなされた例である。

次に気球観測に関する論文を2つ紹介する。Gardiner の論文では、1987年8月から10月にかけての Halley Bay におけるオゾンゾンデによるオゾンの鉛直分布が、オゾンホールの時間的な発展を考慮しながら示されている。オゾンの減少は、150 mb~20 mb(約13 km~26 km)の高度に限られ、90 mb~50 mb(約17 km~20 km)では、特に著しい減少が観測されていることが示される。題名が示すとおり、morphology に徹して、オゾンホールのメカニズムに立ち入るような考察は行われていない。Rosen *et al.* は、1987年10月の McMurdo 基地での気圧、温度、霜点温度の鉛直分布の測定を行い、また、ライダーによる同時観測も行った(同時観測の成功は一例のみ)。その結果、15 km~20 km の高度領域では、温度が水蒸気の霜点以上でも、PSC (Polar Stratospheric Cloud, 極成層圏雲)が存在することが示されており、この高度領域での PSC が、硝酸エアロゾルから

* An Introduction to SPECIAL SECTION:
Polar Ozone (Geophysical Research Letters,
Vol. 15, No. 8, Pages 845-927, August 1988).

** Hideharu Akiyoshi, 九州大学理学部。

成る可能性を示唆している。PSC の 2-type 説を支持する観測結果である。

次に、地上観測では、Pommereau and Goutail が 2 つの論文を提出して、1 つは、1988 年の 1 月から 4 月にかけての北極(キルナ, スウェーデン, 68°N)におけるオゾンと二酸化窒素の地上分光観測の結果であり、もう 1 つは、だいたい同じ期間の南極(デュモン・デュルビル, 66°S)での分光観測結果(夏から秋にかけて)である。コラム量データと簡単な光化学計算とから、NO₂ の日変動は、現在受け入れられている光化学(NO, NO₂, NO₃, N₂O₅, O₃の間で起こる光化学反応系)で、ほぼ説明できるが、夏に極大、冬に極小を示す NO₂ の季節変動に関しては、N₂O₅+hν⇌NO₂+NO₃ といった簡単な図式では説明できず、他の物質、例えば硝酸などが関与している可能性もあるとしている。また NO₂ のコラム量と 50 mb 温度との間には、北極、南極での観測の両方に非常に良い正の相関があること、北極のオゾン観測では、より低い緯度からのオゾンの少ない空気の流れ込みにより、20%~30%ものオゾン全量の減少が、数日間続くことがあることなども重要であろう。Keys and Johnston の南極の 3 地点(78°S, 76°S, 南極点)での、1986年と1987年のコラム NO₂ 地上観測でも、同様な春季の増加、秋季の減少(彼らは、この原因を、N₂O₅, HNO₃+hν⇌NO₂+NO₃, OH と考えている)、70 mb 温度との正の良い相関などが認められている。彼らは NO₂ のピーク高度や、NO₂ の水平分布の不均一が、NO₂ コラム量に関するエラーを起こすことに注意しながら、観測結果を解釈している。Chubachi and Kajiwara は、1961年~1987年1月までの昭和基地におけるオゾン全量の観測結果を報告している。特に極夜の月光観測と、太陽光によるオゾン全量観測とを組み合わせることで、一年中オゾンの様子を知ることができ、季節変動と、1982年以降の春季のオゾン減少を明確にとらえている。また、月光による観測値が、太陽光による観測値よりも大きいことについて、オゾンの日変動の可能性を示唆している。

ライダー観測では、Poole *et al.* が 1988年1月、北極圏において航空機搭載ライダーによる PSC の観測を行い、後方散乱比、偏光解消度の大きさと、気温データから、0.5ミクロン程度の粒径の卓越した type I (硝酸氷晶) PSC の存在を結論している。

Randel は NMC の等圧面高度のデータから、1987年の温度と風の 1980年~1986年からのアノマリーを解析し、1987年の final warming の遅れによって生じた成

層圏下部の低温、西風の卓越を示し、それがオゾンの減少による加熱の減少と、プラネタリー波の活動の減少により生じた可能性を指摘している。

最後に、少し珍しい観測、解析例を 2 つ紹介しよう。南極のオゾン全量と 100 mb 気温との相関が良いことは、周知の事実であるが、Angell は、この 2 つの量の前年との差と、赤道 50 mb の気温(QBO の指標)、南太平洋 SST (海面温度, El Nino の指標)の前年との差および太陽黒点数との相関を詳しく調べている。これらの結果は、オゾンホールへのグローバルな説明を試みようとする時に、参照しなくてはならない事柄であろう。また、Legrand and Kirchner は、1957年から1983年にかけてできた南極の氷に含まれる Na 量と NO₃ 量を調べ、最近の Na 量の減少と子午面流の変化、また、最近の NO₃ 量の増加と成層圏温度の低下による硝酸エアロゾルの成層圏における成長、対流圏への落下の増加との関係を示している。

2. 化学説、力学説を検証するためのより詳しい解析、実験、数値計算に関する論文

1987年の南極成層圏微量成分の航空機観測の結果、塩素に関する化学反応系が、オゾンホールに重要な寄与を行っている可能性があるとして、注目されてきた。その化学反応の研究にも 2 段階あり、1 つは、従来考えられてきた塩素によるオゾン破壊サイクルに代わる成層圏下部でも、速く反応が進み得るようなサイクルを考え、研究する段階で、もう 1 つは、このサイクルに必要な活性塩素化合物(Cl, HOCl, ClO)を、不活性塩素化合物(HCl や ClONO₂)から有効に供給する不均一反応に関する研究である。

前者に属する研究は 2 件あり、まず、Sander and Friedl は、BrO+ClO の反応に関する実験的研究を行っている。1987年の観測の結果、BrO の量が極渦内で少なかったことから、この反応は、オゾン破壊にそれほど効くとは思われていないが、彼らは 2 つの異なる実験方法で、この反応の生成物と反応係数(温度依存性も含む)を 220 K~400 K の温度範囲で調べた。その結果、生成物として Br と ClOO とを生じる反応、Br と OClO とを生じる反応は、従来の室温で測定された反応係数に比べ、南極の成層圏の温度では、2 倍~3 倍ほど速くなることがわかり、特に前者は、この温度では、南極で観測されたオゾン減少の 10%~20% を占め得ることがわかった。また、生成物として、BrCl と O₂ とを生じる反応も、観測された OClO の日変動をうまく説

明するために、必要になることを示唆している。一方、McGrath *et al.* は、オゾン破壊サイクルを効果的に進める物質として、最近注目されている ClO ダイマー (二量体) について、その構造と赤外スペクトルの研究を、*ab-initio* 計算という分子の波動関数をガウス関数で展開して、変分法により、エネルギーレベルを決める方法で行っている。ClO ダイマーの構造は、3種類考えられている (ClOOCl, ClOCIO, ClClO₂)。各異性体によって、光分解や熱分解の生成物が異なる可能性があるため (ClOO か OCIO か、熱分解で有効に Cl₂+O₂ となり得るかなど)、その構造によって、オゾン破壊サイクルの効率が変わったり、最終的、中間的な生成物の種類や生成比が異なったりするので、観測事実との対応を明確にするためにも、この種の研究は重要であると思われる。彼らの計算により、ClO ダイマーの構造としては、ClOOCl と ClClO₂ がほとんど同じ安定性を持ち、ClOCIO は、両者より 11 kcal/mol ほどエネルギーが高いと結論された。Molina and Molina (1987) によって観測された ClO ダイマーの赤外吸収スペクトルも、ClOOCl と ClClO₂ により合理的に説明される。この計算結果や、Molina and Molina (1987)、Cox and Hayman (1988) の実験結果は、南極の春の条件では、ClOOCl の光解離サイクルが有力であり、また、ClClO₂ もオゾン破壊サイクルに関与している可能性があることを示している。

次に後者、不均一反応に関する論文を3つ紹介する。Tolbert *et al.* は、65%、-63°C; 70%、-53°C; 75%、-43°C の3種類の硫酸溶液表面上への HCl, HNO₃, ClONO₂ の吸着および表面上での反応を調べた。HCl, HNO₃ の吸着は、-76°C の純粋な氷表面への吸着に比べると、1桁~2桁遅いが、低温で高水分になるほど、吸着が速くなる。一方、ClONO₂ の表面反応の反応速度は、純粋な氷との反応に比べて1/3~1/20倍遅く、また、この反応によって気相に HOCl, 溶液中に HNO₃ を生じていることがわかった。更に、-63°C の硫酸溶液上で、ClONO₂ と HCl との反応を調べ、Cl₂ を生じることを確認した。反応速度は氷表面上での反応に比べて遅いが、硫酸溶液上でも不均一反応が起こり得ることを、これらの結果は示しており、南極以外の成層圏においても、不均一反応が起こっている可能性を示唆している。興味深い。Leu は、N₂O₅ の氷表面上での反応を 195 K の低温で調べ、氷中に硝酸を生じることを確認した。また、氷中にモル分率で 0.015~0.04 の塩酸が含まれていると、この反応が2倍ほど速くなり、生成物とし

ては ClNO₂ または ClONO が気体で、HNO₃ が固相で生成されることを見出している。NO, NO₂, オゾンの 195 K での氷表面への吸着の速さを調べたが、N₂O₅ に比べるとかなり遅く、sticking coefficient は、上限値でいずれも 0.0001 であった。更に、ClO と ClO とが PSC 上で直接反応し、Cl₂ と O₂ を生成するという新しいオゾン破壊機構の可能性を指摘している。Hanson and Mauersberger は、190 K~220 K の温度範囲での HNO₃·3H₂O 上での水蒸気圧、硝酸蒸気圧を測定し、硝酸蒸気圧を温度と水蒸気圧から求める実験式を導いている。水蒸気量と硝酸量を下部成層圏における典型的な値にとると、約 197 K で HNO₃·3H₂O ができ始めることがわかり、これは、同じ条件で氷ができて始める温度よりも約 7 K 高い。従来の高温部からの外挿により推定された硝酸溶液の性質に関する不確定性が、この低温での実験により大幅に縮小され、また、PSC の 2-type 説も支持されたことになる。

Salawitch *et al.* は、以上で述べられたオゾン破壊サイクル、不均一反応を含む総合的な 1 次元光化学モデルを用いた計算を行った。現在までのところ、オゾン破壊をもたらす要因の多くは、PSC の生成、持続性、その微視的物性 (microphysics) との関連が強いと考えられている。彼らは、南極成層圏の低温 (196 K 以下) が、PSC の持続期間、PSC の存在する高度範囲、PSC の生成、落下による硝酸の除去の割合などを大きくし、それらの相乗効果により、大きなオゾン減少が起こる可能性を示した。また、温度が低くても、1965年以前のハロゲンガスの濃度では、PSC の有無にかかわらず、大きなオゾン減少は起こらないであろうと結論している。この種のモデル計算は、今後新しい反応、反応係数が発見されるにつれ、徐々に改良され、南極成層圏の化学の理解に大いに役立つであろう。

Ramaswamy は、霜点以下での水蒸気の氷核への nucleation と、その後の凝縮過程を、粒径分布、重力沈降の効果を考慮し、まわりの水蒸気の過飽和度と液滴の粒径、質量との関係式を用いて、数値計算を行って調べている。なお、この計算では、放射冷却の液滴成長に及ぼす影響については、考慮されていない。南極成層圏の温度データを用いて計算した結果、水蒸気量は 1.5 ppm まで下がり、これは観測値に近く、低温が成層圏の乾燥に果たす役割を明示している。

最後に、力学に関連した論文を紹介する。Chipperfield and Pyle は、ケンブリッジ大学の力学-放射-化学 2 次元モデルで数値実験を行い、南極のオゾン減少は、水平

拡散係数の縮小と不均一反応で、ある程度再現できるが、例えば N_2O などのトレーサの濃度についてまだ問題が残されていること、9月から10月にかけてのオゾン量を観測と合うように減少させると、その後の春から夏にかけての温度上昇が約20日遅れ、10月~12月の成層圏下部の温度は約 10 K 下がること、また、冬から春にかけて生じた極域のオゾンの少ない空気が、中・低緯度の空気に混合することによるオゾン全量の減少は、約 $40^\circ S$ 以南に限られることなどを示した。水平拡散係数や不均一反応の反応係数など、まだまだ不確定要素は多いが、現在わかっている範囲内で、ある程度オゾンホールはいくつかの側面を捉えたといえるだろう。Akiyoshi *et al.* は、SAGE II の4波長におけるエアロゾルの消散係数のデータを用いて、紫外から赤外にわたる詳細な放射計算を行った。その結果、1985年の9月から10月にかけてのエアロゾル量では、エアロゾルの太陽光吸収が突然増加することにより生じる一時的な非断熱加熱によって、上昇流を生じ、その結果、オゾンが減少することは不可

能なことを示した。

以上みてきたように、論文数はそれほど多いものではないが、新しい観測事実から詳しい数値計算まで、幅広い分野にわたっており、それぞれの分野で、オゾンホールに対する理解と、それに関連した多くの事柄に関する理解とが、着実に進んでいるようである。

最後になりましたが、このような機会を設けて下さり、また、原稿の校正を行っていただいた気象研究所の忠鉢繁氏、および国立公害研究所の畠山史郎博士に、感謝の意を表します。

文 献

- Cox R.A. and G.D. Hayman, 1988: The stability and photochemistry of dimers of the ClO radical and implications for Antarctic ozone depletion. *Nature*, 332, 796-800.
- Molina L.T. and M.J. Molina, 1987: Production of Cl_2O_2 from the self-reaction of the ClO radical. *J. Phys., Chem.*, 91, 433-436.



小林壽太郎著

『気象をはかる』

日本規格協会 A 5 版

140頁, 980円

本書は、身近な物や現象を「はかる(計測)」という手段で事実を解明しようという試みのシリーズの中の1冊である。著者は、「大気を持っている情報」の中から「はかる」行為を通じて抽出した情報で、どのように大気の様子を描いてきているのか、また、人々の社会・経済活動に対し、寄与しているのか、はたまた寄与しようとしているのか、抱えている課題は何かなど、大気を送っている情報を解読する上で必要なよりどころに焦点をおいて平易な文章で、つばをおさえた記述を行っている。

ちなみに本書の構成は、1. 地球の大気、2. エネルギーのみなもと、3. 大気からの白書、4. 渦巻き流れる大気、5. 気象観測・監視システム、6. 描画される天気パ

ターン、7. 気候変動と異常気象、8. 自然との調和を求めて、の8章から成り、巻末に引用ならびに参考文献が掲載されている。各章の中は、複数の中心になる柱によって、2~8節に分れている。たとえば3章(大気からの白書)は、鉛直構造、水の相変化、エアロゾル、雲・雪・雨・水のサイクル、大気オゾン、大気汚染質、イオンに分れ、それぞれ数頁以内の紙面に、勘所がわかりやすくまとめられている。構成と内容が系統的によく整理されていて、無駄のない記述がなされている。文は人なりという言葉どおり、著者の該博な知識に裏付けられた、さわやかな文章で、著者の人柄を垣間見る感じがする。

近年、わが国の気象界に、気象学の入門書としての良書が出版され、喜ばしい。本書もその一冊で、気象学の裾野を広げるのに大きく貢献すると思われる。大学の教養部のテキストとしても好適である。

(河村 武)