

tion : Comparison with previous year depletions. Geophys. Res. Lett., 16, 377-380.

島崎達夫, 1989 a : 成層圏オゾン (第2版), 東京大学出版会, 224 pp.

———, 1989 b : 〈特別公演〉 成層圏オゾンの諸問題 特に南極オゾン・ホールについて, 第3回大気圏シンポジウムプロシーディングス, 宇宙科学研究所, 1-18.

Snieder, R.K. and Fels, S.B., 1988 : The flywheel effect in the middle atmosphere. J. Atmos. Sci., 45, 3996-4004.

Solomon, S., 1988 : The Mystery of the Antarctic ozone "hole". Rev. Geophys., 26, 131-148.

———, Garcia, R.R. and Stordal, F., 1985 : Transport processes and ozone perturbations. J. Geophys. Res., 90, 12981-12989.

WMO, 1986 : Atmospheric ozone 1985, Vol. 1-3, World Meteorol. Organ., Geneva, 1095 pp. の特に Chapter 6 "Dynamical Processes"

Yamazaki, K., 1989 : Diffusion coefficients derived from the Lagrangian statistics. Proc. NIPR Symp. Polar Meteorol. Glaciol., 2, 16-24.

1081 (中層大気の微量成分)

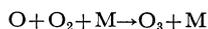
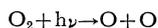
3. オゾン層の化学*

近藤 豊**

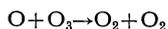
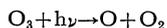
1. 気相光化学反応

成層圏オゾンの唯一の生成過程は太陽紫外線による酸素分子の解離である。

すなわち

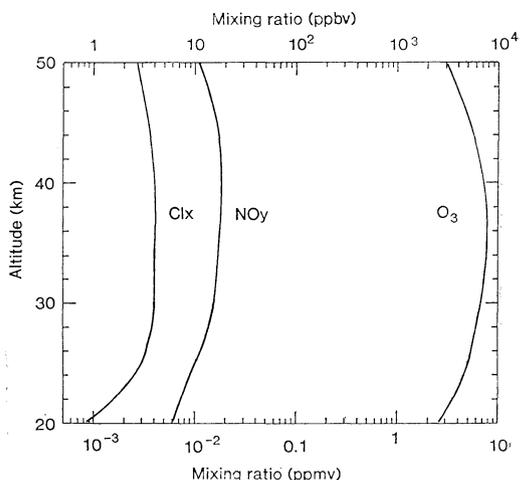


一方, オゾンを消滅させる過程はオゾン分子と酸素原子との再結合反応である。



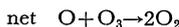
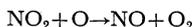
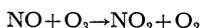
酸素原子とオゾンの再結合反応以外に, 窒素化合物 (NO_x), 水素化合物 (HO_x), 塩素化合物 (Cl_x) がオゾンの消滅に実質的な寄与をしている。

NO_x の主な source は地中のバクテリアにより作られる N_2O の成層圏中での光化学分解である。また, HO_x の source は H_2O の分解であり Cl_x の主たる source はフロンなど安定な塩素化合物である。さて, 現在までの多くの測定によって分かっているオゾン, 窒素酸化物グループ (NO_y) および無機塩素化合物 (Cl_x) の総量を比較してみたのが第1図である。成層圏では NO_y オゾンの数百分の1, Cl_x は千分の1程度の量しかない。このように相対的に少ない量の気体がオゾンの収支に影響を与えるためには, これらの気体とオゾンの反応が触媒的 (catalytic) であることを意味している。

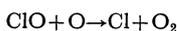
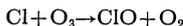


第1図 オゾン, NO_y , Cl_x の平均的高度分布

NO_x サイクルとして

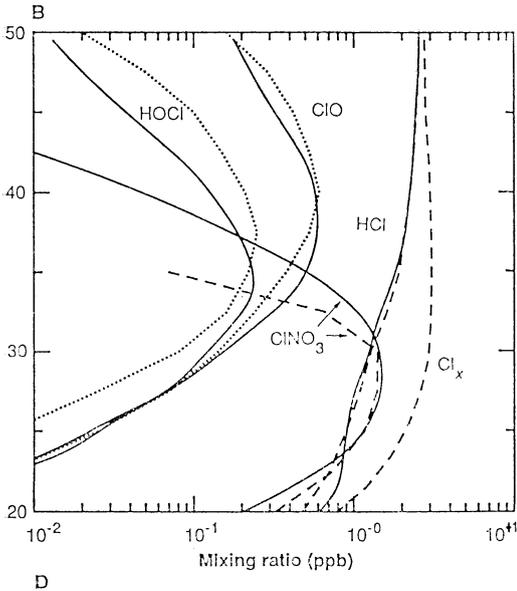


が Crutzen (1970) や Johnston (1971) により提唱された。また, Stolarski and Cicerone (1971) や Molina and Rowland (1974) により次の ClO_x サイクルが提唱された。

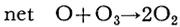


* Chemistry of the Ozone Layer.

** Kondo Yutaka, 名古屋大学空電研究所.

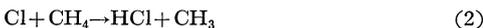


第2図 無機塩素化合物の平均的高度分布



この他、OH や HO₂ も同様にオゾンの消滅に寄与している。このようなオゾンと直接反応するのは NO_x, ClO_x, HO_x などの反応性の高い「ラジカル分子」である。ラジカル分子の密度が決まればオゾンの収支（消滅項）が決まることになる。従って、オゾン層の化学に関する他の多くの分子や反応はほとんどすべてこのラジカル分子の密度を精度良く決めるために必要なものであると言ってよい。ラジカル分子はオゾンと反応するほかに他の分子と反応し、オゾンを直接には破壊しない reservoir species の形に変化する。

この種の反応で重要なものは

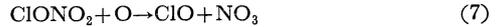
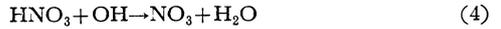


である。

これらの反応速度はM, すなわち圧力に比例する。このため、NO_x, ClO_x ラジカルは圧力の高い下部成層圏では主としてオゾンと直接反応しない HNO₃ や ClO, NO₂ などの reservoir species の形で存在する。また、HCl は成層圏全域で Cl_x の中で大きな比重を占めている(第2図)。ClOの濃度は、上部成層圏で相対的に高い濃度となる。現在の光化学では中緯度におけるオゾンの破壊は ClO や O の濃度の高く ClO_x サイクルが効率的

に働く高々度領域から起こると考えられている。また、これとは逆に reservoir species を再び active なラジカルに戻す反応がある。

主要なものは、



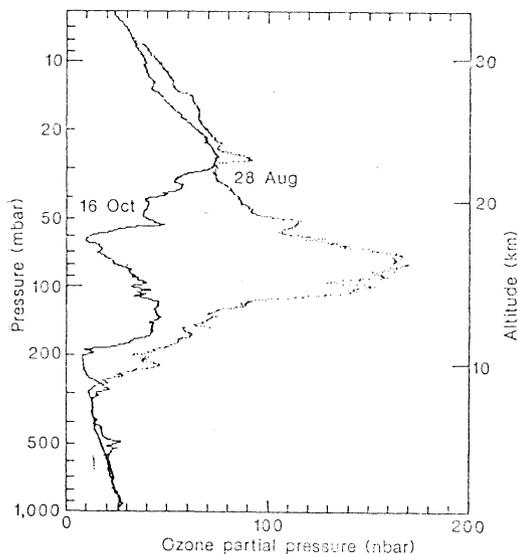
である。

(1)~(7) の反応系は、NO_x-ClO_x-HO_x の間の相互作用を生じさせる。

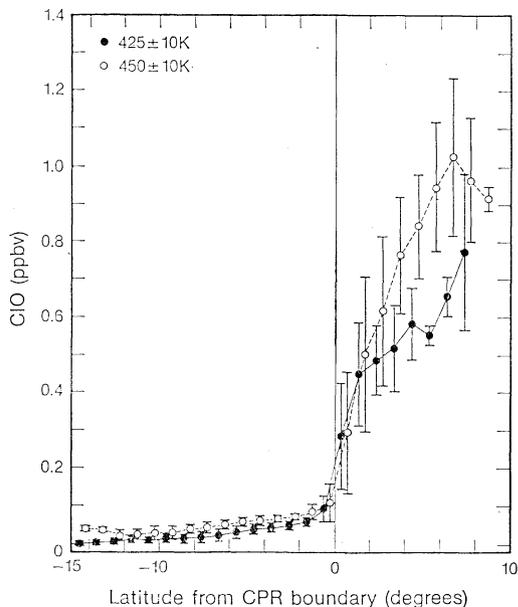
例えば (3) 自体 ClO_x と NO_x がお互いに打ち消し合うことを意味している。さらに別の例として、ClOが増加した場合を考えてみる。この時 NO₂ が (3) より減少し、その結果 (1) で HNO₃ 生成率が減少し、[HNO₃] が減る。HNO₃ は (4) により OH の大きな sink になっているため HNO₃ が減ると OH が増加する。(5) により Cl の増加にフィードバックがかかることになる。このように NO_x, ClO_x, HO_x は密接に相互作用していることが分かる。このような気相反応による成層圏オゾンの収支の精密な計算にはより多くの分子や反応を考慮する必要がある。この点については佐々木氏の項目に詳しく述べられている。

2. オゾンホールと不均一反応

既に述べたように ClO_x によって起こるオゾンの破壊は上部成層圏から起こり、しかもその全量に対する影響は2000年頃でも3%程度であると予測されている。ところが南極大陸上空では1970年代後半に入って9~10月の春先これをはるかに上回るオゾンの消失が起こること(オゾンホール)が観測されている。しかもこのオゾンの減少が第3図に見られるように12~22 km の間の下部成層圏のオゾンの消失によることが分かる(Hofmann, 1987)。このオゾンの大量消失の原因と考える上で非常に重要な観測の1つは ER-2 によるオゾンホール中での ClO 濃度の測定である (Fahey et al., 1989)。第4図に見られるように高度18 km 付近でオゾンホールの内側で ClO が約1 ppbv に達していることが分かる。この ClO 濃度は高度18 km 付近で存在する無機の Cl_x 総量(第2図)に近いことが分かる(ただし、ここでは輸送効果を見捨て極域でも中緯度と同じ Cl_x の濃度を考えている)。つまり中緯度では ClONO₂, HCl の形をとっている塩素化合物がオゾンホール中では ClO の



第3図 南極オゾンホール中でのオゾンの高度分布 (単位はナノバール)



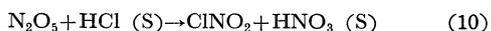
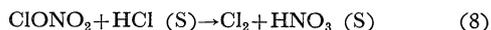
第4図 南極オゾンホールの内と外の ClO 密度

形をとっていることが分かる。これだけの ClO が存在すればオゾンの大量の消失を説明できるかということとは後で述べる。ここではまず、このような reservoir species からラジカルへの異常までに効率の良い変換がどうしておこるのかを考えてみる。

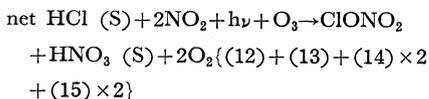
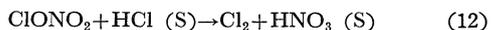
まず、これまで述べてきた反応でこれを説明できるか試してみる。式 (5) (6) (7) より HCl や ClONO₂ を気相反応で Cl や ClO にもどすためには極めて多量の OH や O が必要となるがこれは極めて考えにくい。

OH の大幅な増加は HNO₃ が不均一反応によりほぼ完全になくなれば可能になるという Crutzen and Arnold (1986) の考えがあるがこれ自体不均一反応抜きには起こり得ない。また、Cl, ClO への変換が起きても NO₂ が存在すれば直ちに ClONO₂ の形に戻ってしまう。従って NO_x 濃度は極めて低濃度であることが必要である。この点も気相反応だけを考えると定量的には説明が困難である。従って、reservoir species をラジカルに戻す気相反応以外のメカニズムが必要であることが分かる。このような reservoir species を速い速度でラジカルに変換するメカニズムとして固体表面上での気体の反応が提唱された。南極の冬～春にかけて -83°C 以下に冷却された成層圏中では PSCs (Polar Stratospheric Clouds) と呼ばれる水や硝酸からなる氷の粒子が生成されることが知られている。写真 1, 2, 3(P.35) は今年 1 月に我々が北極圏のキルナ (68°N) で成層圏中で観察し

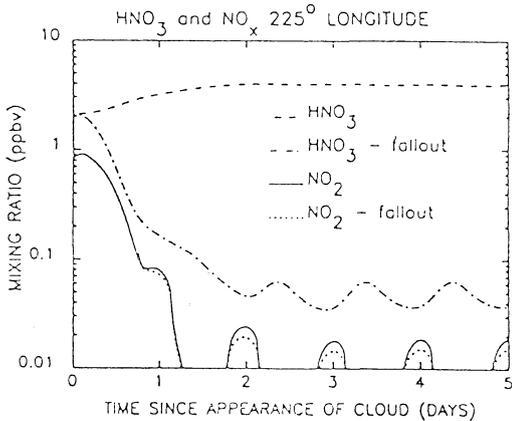
た PSCs である。写真 1, 2 は真珠母雲と呼ばれているものであり、氷の結晶から成り、写真 3 は硝酸三水和物の結晶から成る PSCs と考えて良い。現在、実験室で氷の表面上で次の反応が速い速度で起きることが確かめられている。ここで (S) は氷の中に閉じ込められた分子の化学状態を意味する。



(8) の反応が特に速いのでこれについて詳しく述べる。この反応は ClONO₂, HCl といった Cl_x の reservoir species から Cl₂ を抽出する作用があることが注目される。また、NO_x を HNO₃ の形で氷に閉じ込める。この反応によって始まる一連の反応は次の通りである。



このサイクルは HCl が十分にあれば NO_x を HNO₃ に



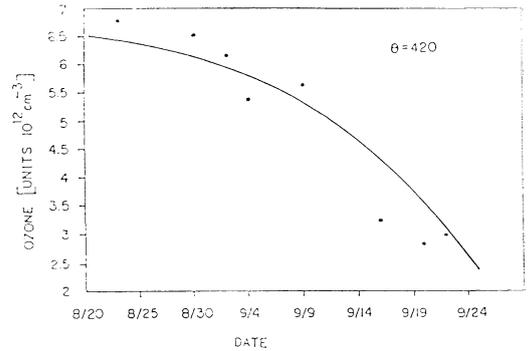
第5図 PSCs による NOx の HNO₃ への変換の様子

変換しつくすまで続く。もし、NO₂ がなくなると (15) の反応が起こらなくなり ClO が急速に増加し始める。また、HNO₃ (S) は粒子のサイズが大きくなれば成層圏より落下して、NO_y や NO₂ 濃度の最終的低下に大きな働きをする。

ここで氷の表面上で起こる反応についてもう少し詳しく見てみる。HCl は氷の中に取り込まれやすい性質をもって、HCl が十分にあれば氷の中で 2% 近くまで存在する (Wofsy *et al.*, 1988)。しかもこの HCl は氷の中で非常に速い速度で動く。ほぼ液体の中を運動すると同じ速度と報告されている。従って、氷の体積全体が有効に反応に利用できる訳である。また、この反応では HNO₃ が氷の中でトラップされ Cl₂ がガス状で放出されることになっているが、実際に赤外の吸収スペクトルより氷の中に HNO₃ がトラップされることや Cl₂ が発生することが実験室で確認されている (Molina *et al.*, 1987)。

Heterogeneous な反応の時定数

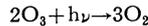
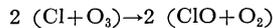
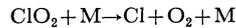
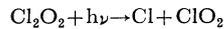
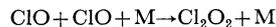
氷の表面での反応の時定数は大気中に存在する PSCs の量に依存する。今、これまで観測された PSCs の量と実験室で得られた反応の速度から時定数を見積もってやると大体 1 日になる。Douglass and Stolarski (1989) はもっともらしい PSCs の量のある領域に存在すると仮定して、PSCs の下流での NO_y や HCl, ClONO₂ 等の時間変化を数値計算した。これらの気相の成分が短時間に大きな変動を受けることが良く分かる。先程見たように Cl-ClO サイクルが働くためには酸素原子が必要と



(・実測値, —計算値)

第6図 オゾンホール中でのオゾンの減少

なるが、ClO が 1 ppbv 程度の高濃度で存在すれば酸素原子の極めて少ない下部成層圏でも次のプロセスで有効にオゾンが破壊される。



Anderson *et al.* (1989) は観測された ClO を用いてオゾン減少を計算した (第6図)。定量的にオゾンの減少を説明できることが分かる。

3. 北極圏での光化学

このように不均一な反応を考慮すれば南極で観測されたような擾乱を受けた化学状態を説明できることが分かる。北極においても同様な過程が起こるのではないかと、いうことに自然に関心が向かうことになる。北極の冬～春の気温は平均的には南極に比べ数度高く、PSCs の発達はやや弱い。しかも、通常 2 月には大規模な突然昇温が起こり、極と中緯度の大気が混合し、いわゆるオゾンホールの発達を防いでいる。

今年の 1～2 月の北極圏はこの 25 年間で最も温度が低い状態にあった。われわれはこの期間にスウェーデンのキルナで行われた国際共同実験に参加した。この期間に先程述べたような氷でできた PSCs の発達が見られた。また、硝酸三水和物の結晶でできていると思われる PSCs も地上で見られ、また、気球フライト中にも観測された (Hofmann *et al.*, 1989)。気球上で採集されたエアロゾルの形態から、やはり NO₃⁻イオンを含んだ粒子が見

写真1

キルナ (68°N) 上空で1989年1月に見られた極成層圏雲 (PSCs). 氷の粒子でできており, 真珠母雲とも呼ばれている.

(名古屋大学空電研究所・鳥山哲司撮影, 近藤豊提供)



写真2

写真1と同じ.



写真3

キルナで1989年1月に見られた硝酸三水和物 ($\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) の結晶でできていると考えられる極成層圏雲.
(近藤豊 撮影・提供)



つかっている。また、地上から測定された NO_2 密度は1月の後半には $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 以下に下がっている。これは南極オゾンホール中での NO_2 の値と同程度かそれよりも小さい。また、さらに興味あることにこの時期に観測されたオゾンの高度分布にへこみが観測された。このへこみは南極の8月にオゾンホールが起り始める時にできる構造によく似ている。

このように北極においても、気温が下がれば不均一反応が起り、南極と似たような化学的狀態になり得ることが分かる。いずれにせよ高緯度の冬期～春期にかけての成層圏の光化学は不均一反応を考慮せずには理解できない。また、南極や北極の成層圏のオゾンの収支には大気的光化学反応と、力学的輸送が密接に結びついて影響を及ぼしており、これらを定量的に理解する段階に入っている。不均一反応といった点から言えば火山噴火とオゾンとの関係も興味ある課題であり、大規模な火山噴火が起きると多量に硫酸エアロゾルが成層圏で形成されるということは良く知られている。エルチチョン噴火の際下部成層圏でオゾンが減少したとの報告もあり、今後硫酸エアロゾルを介した窒素酸化物-塩素化合物の相互作用といった点から、これらの問題が見直しされていくと思われる。

参考文献

- Anderson, J.G., W.H. Brune, S.A. Lloyd, W.L. Starr, M. Loewenstein and J.R. Podolske, 1989: Kinetics of O_3 destruction by ClO and BrO within the antarctic polar vortex: An analysis based on in situ ER-2 data. *J. Geophys. Res.*, **94**, 11480-11520.
- Crutzen, P.J., 1970: The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content. *Quart. J. Roy. Met. Soc.*, **96**, 320-325.
- , ——, and F. Arnold, 1986: Nitric acid cloud formation in the cold Antarctic stratosphere: A major cause for the springtime "ozone hole". *Nature*, **324**, 651-655.
- Douglass, A.R., and R.S. Stolarski, 1989: Impact of heterogeneous reactions on stratospheric chemistry of the Arctic. *Geophys. Res. Lett.*, **16**, 131-134.
- Fahey, D.W., D.M. Murphy, C.S. Eubank, K. Kelly, M.H. Proffitt, G.V. Ferry, M.K.W. Ko, M. Loewenstein, and K.R. Chan 1989: Measurements of nitric oxide and total reactive nitrogen in the Antarctic stratosphere: Observations and chemical implications. *J. Geophys. Res.* in press.
- Hofmann, D.J., P. Amedieu, W.A. Matthews, P.V. Johnston, Y. Kondo, W.R. Sheldon, and G.J. Byrne: Stratospheric clouds and ozone depletion in the Arctic during January 1989, **340**, 117-121.
- , ——, Harder, J.W., S.R. Rolf, and Rosen, J.M., 1989: Balloon-borne observations of the development and vertical structure of the Antarctic ozone hole in 1986, *Nature*, **326**, 59-62.
- Johnston, H.S., 1971: Reduction of stratospheric ozone by nitrogen oxide catalysts from SST exhaust, *Science*, **173**, 517-522.
- McElroy, M.B., and R.J. Salawitch, 1989: Changing composition of the global stratosphere. *Science*, **243**, 763-770
- Molina, M.J., and F.J. Rowland, 1974: Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: Chlorine atom-catalyzed destruction of ozone. *Nature*, **249**, 810-812.
- , T. Tso, L.T. Molina, and F.C.-Y. Wang, 1987: Antarctic stratospheric chemistry of chlorine nitrate, hydrogen chloride, and ice: Release of active chlorine. *Nature*, **238**, 1253-1257.
- Stolarski, R.S., and R.J. Cicerone, 1974, Stratospheric chlorine, A possible sink for ozone. *Can. J. Chem.*, **52**, 1610-1615.
- Wofsy, S.C., M.J. Molina, R.J. Salawitch, L.E. Fox, and M.B. McElroy, 1988: Interactions between HCl, NO_x , and H_2O ice in the Antarctic stratosphere: Implications for ozone. *J. Geophys. Res.*, **93**, 2442-2450.