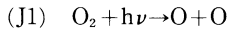


オゾン I . 大気化学の立場から*

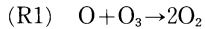
近 藤 豊**

1. 成層圏気相化学

成層圏オゾンの収支はグローバルに見れば成層圏でのオゾンの生成, 消滅と対流圏への流出がバランスしている. このうち成層圏オゾンの生成・消滅は直接的には気相の化学反応により決まっている. すなわち, 酸素分子 (O₂) の太陽紫外線による解離過程を通してのオゾンの生成

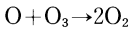
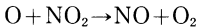
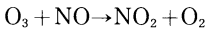


と, 再結合反応

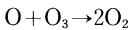
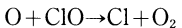
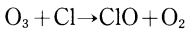


による消滅である. ただし再結合過程は直接酸素原子とオゾンによるもののほか, 窒素, 水素, 塩素, 臭素の酸化物を介した触媒反応が重要である. すなわち

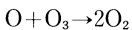
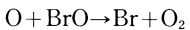
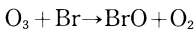
(R2)



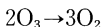
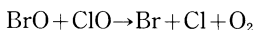
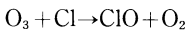
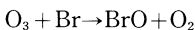
(R3)



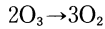
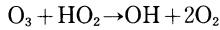
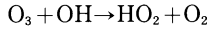
(R4)



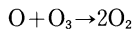
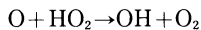
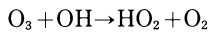
(R5)



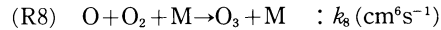
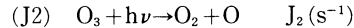
(R6)



(R7)



オゾンの消滅にとって重要な再結合反応である R1, R2 などの速度が酸素原子密度 ([O]) に比例するためオゾンの光化学反応に対する寿命 T は $T \propto 1/[O]$ となる. 一方



の非常に速い相互の交換反応により O と O₃ とは互いに光化学平衡状態にある. ここで J₂ は O₃ の光解離係数, k₈ は R8 の反応係数, [M] は大気密度である. この時 [O] と [O₃] の比は良い近似で $[O]/[O_3] = J_2 / (k_8 [M] [O_2])$ と書ける. 当然 [M], [O₂] は大気圧に比例し, 圧力の高い下部成層圏では [O]/[O₃] 比が非常に小さくなるのがこの式よりわかる. このように下部成層圏では酸素原子の濃度が小さくなり, オゾンの寿命が一年あるいはそれ以上になる. 従って, オゾンは紫外線日射が強くオゾンの生成が最も効率的に行なわれる赤道上空から, より高緯度に, しかも下方に大気大循環により輸送される. この結果オゾンの全量は生成領域である赤道で最小, 中高緯度ほど大きくなる.

以上単純化して述べた中層大気気相化学反応過程と輸送過程は多くのマイクロ及びマクロの化学及び物理過程の複合過程であり, 1985年に Farman *et al.* (12) が南極オゾンホールを発見するまではこれらの過程の精密化を中心に研究が進められた. 特に増加しつつある有機塩素化合物 (フロン) による R3 のサイクルを通じてのオゾンの破壊の評価ということにも大きな関心が向けられた. 気相反応系では ClO 濃度の高くなる

* Chemistry of Stratospheric Ozone.

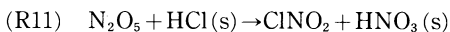
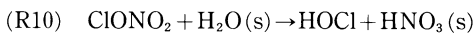
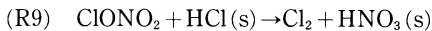
** Yutaka Kondo, 名古屋大学太陽地球環境研究所.

高度 40 km 付近の上部成層圏からオゾン破壊が進むと予測された。上部成層圏のオゾン破壊は現在の観測データと、細かな量的な点は別として基本的には一致している。この時点までに確立した成層圏大気化学の体系については(1, 2, 3, 4, 6)などの教科書、解説書に詳しく述べられている。また2節に述べる部分も含め、各種成分の重要な観測結果、理論的研究のまとめとしてWMO (33, 34, 35)によく整理された記述がある。またフロンそのものの挙動に関しては(5)に詳しく述べられている。

2. 不均一反応過程

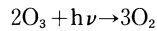
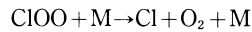
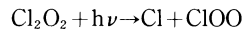
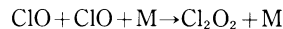
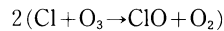
2.1 南極オゾンホール

Farman の発見後、南極の春期に極渦 (polar vortex) の内側で起きる大きなオゾンの減少は下部成層圏の高度領域のオゾン損失によるものであることがゾンデ観測より分かった(10)。下部成層圏でオゾンを直接破壊する ClO が気相反応では全く説明できない位増大していることが観測され(7)、また輸送効果だけではオゾンホールを説明できないことがオゾンホール発見後2~3年のうちにはっきりした(18, 23)。ClO の異常に大きな濃度は低温下で成長したエアロゾルからなる極域成層圏雲 (Polar Stratospheric Clouds; PSCs) 中での表面反応で説明できることが室内実験から支持された(17, 20, 25)。すなわち気温が低下する南極の冬期、春期に H₂O や硝酸三水合物 (HNO₃·3H₂O) を原料として固体エアロゾルが成長する。この小さな固体粒子の表面で HCl, ClONO₂ などの準安定な塩素化合物が次の反応により活性化される。



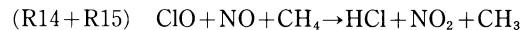
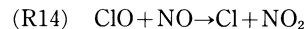
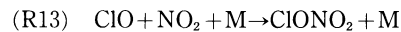
ここで (s) は固相の形態を意味する。これらの反応の最終的な結果として活性な ClO の濃度が中緯度の1000倍に増大する。前に述べたように下部成層圏では [O] が極めて小さいため、増大した ClO は R3 のサイクルを通してでは速い速度でオゾンをも有効に破壊できない。その代わりに Cl₂O₂ というダイマーの生成とその紫外線による分解過程を含む次の R12 の触媒反応サイクルがオゾンをも速い速度で壊す(3)。

(R12)



なおこのダイマー Cl₂O₂ は気温が高いと熱分解し、オゾンの消滅サイクルは止まる。PSCs ができるときの気温では熱分解速度は小さい。このように PSCs の生成に必要な低い気温と、太陽の紫外線が得られるという2つの条件が満たされることにより南極の春期にオゾン的高速破壊が進行することが説明できる。

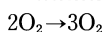
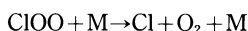
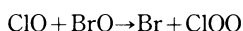
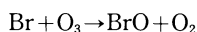
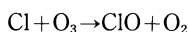
一方同じ反応過程で NO_x (NO, NO₂, N₂O₅) は HNO₃ の形に変換されあるいは粒子に閉じ込められたまま、対流圏に落下する。硝酸粒子、氷粒子の落下は正味の窒素酸化物や水蒸気の損失(脱窒(denitrification), 脱水(dehydration))をもたらず(11)。NO_x は次の反応により ClO の濃度を抑える働きをしている。



(R14, R15 の組み合わせは触媒反応ではないことに注意)

オゾンホール中においては NO_x がより光解離しにくい HNO₃ に変換されること、さらに重力落下すなわち脱窒により HNO₃ も失われるため、NO_x 濃度が極端に低下し R13, R14, R15 の反応が有効でなくなり ClO の増加を抑えられなくなる。逆に言えば、中・低緯度で大規模なオゾン破壊が起きないのは、オゾンをも破壊する ClO が、準安定な HCl や ClONO₂ という形態をとっているからである。このように南極オゾンホールの化学で主要な役割を演じているのは反応性の塩素、窒素、及び両者の化学的相互作用である(3, 14)。臭素も ClO との次の R16 の触媒反応サイクルによって南極オゾンの破壊に約20%の寄与をしている(18, 22)。

(R16)



これらの化学のまとめは (22) を参照して欲しい。南極オゾンホール研究成果は多くの論文の形でまとめられており、とくに重要な航空機観測結果は Journal of Geophysical Research (JGR) の優れた特集号にある (28, 29, 31)。今後南極での研究としては、十分に調べられていない秋の終わりから真冬における PSCs の生成過程とそれにより起こる不均一反応過程、極渦の境界付近の化学・力学過程、極域の化学が中低緯度に及ぼす影響を調べるといったことに観点をのこした研究が重要になってくると思われる。

2.2 北極でのオゾン破壊

南極について気温が低下する北極では、南極ほど大規模なオゾンホールは形成されていない。しかし地上の Dobson 分光計及び TOMS による人工衛星観測では北半球の高緯度では中緯度に比べ大きなオゾンの長期的な減少傾向が観測されている (24)。北極域でも南極と同じ様な化学過程が進行している可能性があり、北極域でもアメリカの NASA 航空機観測、ヨーロッパの気球、地上観測キャンペーンが実施された。その結果、北極において PSCs の存在が確認され、PSCs が発生している期間、極渦の内部では南極と同じ程度まで ClO 濃度が増加すること (9)、NO_x 濃度が極端に低下すること (14) など不均一反応によらなければ説明できない化学反応が起きていることが観測された。更に著しい低温条件では脱窒が起ることが観測された (11, 16)。しかし脱窒が起きている領域は南極に比べかなり限定されているのが北極の特徴である。また北極の場合、興味あることに著しい脱水が起きずに脱窒が起きていることが観測されているが、これを起こすメカニズムが良く分かっていない。

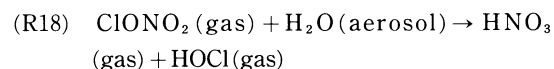
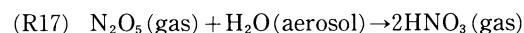
2.1節で述べたように、不均一反応により高速のオゾン破壊が起こるためには、PSCs の発生を促す低温と、ClO によるオゾン破壊の触媒反応 R12 を進行させる太陽紫外線が必要である。北極域では極渦が北極点を中心とした同心円ではなく大きく偏心したり蛇行し冬期でも極渦内部の空気が部分的に中緯度まで運ばれる。このため北極では南極に比べオゾンの破壊は季節的に早く始まる (9, 15)。しかし、北極は2月の終わり頃には PSCs の形成温度以上に気温が上がり、オゾンの高速の破壊はその時点で止まるため、大規模なオゾンホールの出現に至っていない。北極ではオゾンの破壊は南極に比べ未だ小さく、また冬期の赤外放射に伴う大気の冷却や下降運動があるため、オゾンやトレーサーの観測データからオゾンの損失速度を見積る際に

は大きな不確実性がある (15)。

第一次近似的には南極と極めて類似した化学状態が北極でも冬期に見られると考えて良い。北半球でも南極と全く同じ反応系で多くの観測結果が説明できるということは、逆に南極化学過程の理解に基本的な誤りは無かったことになる。しかし北極は南極に比べ PSCs の形成温度以下に下がる期間が短くまたこの期間の長さの年々の変動も大きい。このため北極での化学過程は南極に比べ大きく力学、輸送過程に影響されており、より詳細な力学と結合した化学過程の研究が今後必要になる。また中緯度のオゾン収支に及ぼす北極の影響の評価も今後の興味ある課題である。北極での観測結果についても JGR や Geophys. Res. Lett. (GRL) の特集号の論文で詳細な解析がなされている (30, 31)。

2.3 中緯度における不均一反応とオゾン化学

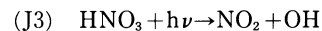
中・低緯度地域では(赤道の対流圏界面付近を除けば)気温が高く H₂O や硝酸三水和物の粒子は生成しない。一方、硫酸と水からなる粒子が下部成層圏を中心に全球的に分布していることは1960年頃の Junge の発見以来かなり以前から調べられてきた。この硫酸エアロゾルの表面上での不均一反応の室内実験も行なわれつつある (13, 26, 27)。未だ解明すべき点が多く残されているが、これまでに調べられている不均一反応のうち特に重要な反応は次の2つである。



R18 の反応は低温下でのみ反応速度が充分速くなるため中緯度では重要ではない。これに対し、R17 の反応は気温に対する依存性は小さく中緯度での硫酸エアロゾルにより、活性な窒素酸化物 NO_x (NO, NO₂, N₂O₅) が N₂O₅ を通してより不活性な HNO₃ に変換される。この結果予想されることは NO_x 濃度が低下し、HNO₃ が増加することである (8, 19)。OH は

$$(R19) \quad \text{NO}_2 + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{M}$$

の反応で失われ、



で一部生成されるため、NO_x の低下と、HNO₃ の増加はともに HO_x の増加をもたらす。この結果 HO_x によるオゾンの消滅反応 R6, R7 がより重要になる。

更に NO_x 濃度の低下は ClO_x によるオゾンの破壊反応を止める R13, R14 の反応効果の減少につながる。まとめると、不均一反応を導入する結果、オゾンの全

損失率に対する R2 の寄与は大きく減り, R3, R6, R7 の寄与が大きくなるということになる. これはさらにフロン増加に伴う R3 のオゾン消滅率の増加をより重要なものにする. 中緯度で観測されている下部成層圏でのオゾンの長期的減少(24)を R3 のオゾン消滅率の長期的増加で説明しようとの試みもある(21). しかしより大事なことは反応 R17 が本当に起きているかを観測するということである. 最近の ER-2 観測 (Fahey; private communication) と気球観測 (Kondo, unpublished data) ではこの反応が確認されつつある. また R17 の効果のより完全な理解には ClO, NO_x, NO_y, HO_x の同時観測が必要となる.

1991年6月にピナツボ (Pinatubo) 火山が噴火し大量の硫酸エアロゾルが成層圏に生成された. ピナツボ以前の火山噴火によりもたらされる大気状態の変動の研究は, エアロゾルの時間的変動やその光学的影響に主眼を置いた研究が多かった. 増大しつつあるフロン濃度下でのエアロゾルの引き起こす化学効果の解明にはこれまでとは質的に異なった研究が必要となろう. これまでの研究結果の一部は GRL の特集号に掲載されている(32). エアロゾル増加の状況下の大気化学の研究は, 一種の active experiment としてエアロゾル不均一反応の役割をより定量的に明確にするであろう. 今後ピナツボ噴火のオゾンに対する効果も含め中緯度のオゾン破壊過程の研究は興味ある課題となろう.

3. まとめ

1985年のオゾンホール発見以来の成層圏大気化学の大きな進展は不均一反応過程の研究分野で起こったと言える. すなわち気相反応システムだけでは説明できない多くの興味ある現象が次々と観測され, またこれを説明するための PSCs や硫酸エアロゾル上での不均一反応過程に対する理解が著しく進んだ. また研究対象の中心は不均一反応の起きる下部成層圏にあったことも特徴的である. 今後も未知の興味ある光化学過程が見出されていくであろう. その際, 反応性の窒素, 塩素, 水素の微量気体化合物を精度良く測定する技術の進歩が大気化学研究の本質的な面での進展の鍵を握っていることは間違いない. 日本のこの分野での寄与が不十分であるのが現状である.

参考文献

1) 島崎達夫, 1989: 成層圏オゾン, 東京大学出版会,

224 pp.

- 2) 松野太郎・島崎達夫, 1981: 大気科学講座 3, 成層圏と中間圏の大気, 東京大学出版会, 279 pp.
- 3) 近藤 豊, 1990: オゾン層の化学, 天気, 37, No. 1, 31-36.
- 4) 近藤 豊, 1991: 気圏の化学, 地球環境工学ハンドブック, オーム社, 84-94.
- 5) 富永 健, 巻出義紘, F. S. ローランド, 1990: フロン 地球を蝕む物質, 東京大学出版会, 160 pp.
- 6) Brasseur, G. and S. Solomon, 1986: *Aeronomy of the middle atmosphere*, 2nd edition, Reidel, 452 pp.
- 7) Anderson, J. G., W. H. Brune, and M. H. Proffitt, 1989: Ozone destruction by chlorine radicals within the Antarctic vortex: The spatial and temporal evolution of ClO-O₃ anticorrelation based on in situ ER-2 data, *J. Geophys. Res.*, **94**, 11465-11479.
- 8) Brasseur, G. and C. Granier, 1992: Mount Pinatubo aerosols, Chlorofluorocarbons, and ozone depletion, *Science*, **257**, 1239-1242.
- 9) Brune, W. H., J. G. Anderson, D. W. Toohey, D. W. Fahey, S. R. Kawa, R. L. Jones, D. S. McKenna, and L. R. Poole, 1991: The potential for ozone depletion in the Arctic polar stratosphere, *Science*, **252**, 1206-1266.
- 10) Chubachi, S., 1984: Preliminary result of ozone observation at Syowa Station from February, 1982 to January, 1983, *Mem. Natl. Inst. Polar Res. Jpn., Spec. Issue*, **34**, 13-19.
- 11) Fahey, D. W., K. K. Kelley, S. R. Kawa, A. Tuck, M. Loewenstein, K. R. Chan, and L. E. Heidt, 1990: Observations of denitrification and dehydration in winter polar stratosphere, *Nature*, **344**, 321-324.
- 12) Farman, J. C., B. G. Gardiner, and J. D. Shanklin, 1985: Large losses of total ozone on Antarctica reveal seasonal ClO_x/NO_x interaction, *Nature*, **315**, 207-210.
- 13) Hanson, H. R., and A. R. Ravishankara, 1991: The reaction probabilities of ClONO₂ and N₂O₅ on 40 to 75% sulfuric acid solutions, *J. Geophys. Res.*, **96**, 17307-17314.
- 14) Kawa, S. R., D. W. Fahey, L. E. Heidt, W. H. Pollock, S. Margitan, and K. R. Chan, 1992: Photochemical partitioning of the reactive nitrogen and chlorine reservoirs in the high-latitude stratosphere, *J. Geophys. Res.*, **97**, 7905-7923.
- 15) Koike, M., Y. Kondo, M. Hayashi, Y. Iwasaka, P.

- A. Newman, M. Helten, and P. Amedieu, 1991 : Depletion of Arctic ozone in the winter 1990, *Geophys. Res. Lett.*, **18**, 791-794.
- 16) Kondo, Y., P. Amedieu, M. Koike, Y. Iwasaka, P. A. Newman, U. Schmidt, W. A. Matthews, M. Hayashi, and W. A. Matthews, 1992 : Reactive nitrogen, ozone, and nitrate aerosols observed in the Arctic stratosphere in January 1990, *J. Geophys. Res.*, **97**, 13025-13038.
- 17) Leu, M.-T., 1988 : Heterogeneous reactions of N_2O_5 with H_2O and HCl on ice surfaces : Implications for Antarctic ozone depletion, *Geophys. Res. Lett.*, **15**, 851-854.
- 18) McElroy, M. B., R. J. Salawitch, S. C. Wofsy, and J. A. Logan, 1986 : Reductions of Antarctic ozone due to synergistic interactions of chlorine and bromine, *Nature*, **321**, 759-762.
- 19) McElroy, M. B., R. J. Salawitch, and K. Minschwaner, 1992 : The changing stratosphere, *Planet. Space Sci.*, **40**, 373-401.
- 20) Molina, M. J., T.-L. Tso., L. T. Molina, and F. C. Y. Wang, 1987 : Antarctic stratospheric chemistry of chlorine nitrate, hydrogen chloride, and ice : Release of active chlorine, *Science*, **238**, 1253-1257.
- 21) Rodriguez, J. M., M. K. W. Ko, and N.-D. Sze, 1991 : Role of heterogeneous conversion of N_2O_5 on sulfate aerosols in global ozone losses, *Nature*, **352**, 134-137.
- 22) Solomon, S., 1990 : Progress towards a quantitative understanding of Antarctic ozone depletion, *Nature*, **347**, 347-354.
- 23) Solomon, S., R. R. Garcia, F. S. Rowland, and D. J. Wuebbles, 1986 : On the depletion of Antarctic ozone, *Nature*, **321**, 755-758.
- 24) Stolarski, R., R. Bojkov, L. Bishop, C. Zerefos, J. Staehelin, and J. Zawodny, 1992 : Measured trends in stratospheric ozone, *Science*, **256**, 342-349.
- 25) Tolbert, M. A., M. Rossi, R. Malhorta, and D. M. Golden, 1987 : Reaction of chlorine nitrate with hydrogen chloride and water at Antarctic stratospheric temperatures, *Science*, **238**, 1258-1260.
- 26) Tolbert, M. A., M. Rossi, and D. M. Golden, 1988 : Heterogeneous interactions of $ClONO_2$, HCl and HNO_3 with sulfuric acid surfaces at stratospheric temperatures, *Geophys. Res. Lett.*, **15**, 847-850.
- 27) Van Doren, J. M., L. R. Watson, P. Davidovits, D. R. Worsnop, M. S. Zahnister, and C. E. Kolb, 1991 : Uptake of N_2O_5 and HNO_3 by aqueous sulfuric acid droplets, *J. Phys. Chem.*, **95**, 1684-1689.
- 28) The Airborne Antarctic Ozone Experiment (AAOE) special issue, Part 1, 1989 : *J. Geophys. Res.*, **94**, 11179-11738.
- 29) The Airborne Antarctic Ozone Experiment (AAOE) special issue, Part 2, 1989 : *J. Geophys. Res.*, **94**, 16437-16860.
- 30) The Airborne Arctic Stratospheric Expedition (AASE) special issue, 1990 : *Geophys. Res. Lett.*, **17**, 313-564.
- 31) Polar ozone special issue, 1992 : *J. Geophys. Res.*, **97**, 7815-8126.
- 32) Special section, The stratospheric and climatic effects of the 1991 Pinatubo eruptions : An initial assessment, 1992 : *Geophys. Res. Lett.*, **19**, 149-218.
- 33) WMO, 1986 : Atmospheric ozone 1985, Global Ozone Res. Mon. Proj., Rep. No. 16 (3 volumes).
- 34) WMO, 1989 : Scientific assessment of stratospheric ozone : 1989, Global Ozone Res. Mon. Proj., Rep. No. 20 (2 volumes).
- 35) WMO, 1991 : Scientific assessment of ozone depletion : 1991, Global Ozone Res. Mon. Proj., Rep. No. 25.