

## オゾン層の今昔とその研究の歩み

—1997年度藤原賞受賞記念講演—

関 口 理 郎\*

### 1. はじめに

日本気象学会97年春の総会において藤原賞を授与されたことは誠に身に余る光栄であり、長年にわたってご指導頂いた恩師や上司、一緒に仕事をした同僚によるところが大きいことは申すまでもないところである。筆者にとって振り返って多くの思い出があるが、解説の内容には相応しくないことでもあり、表題の趣旨で書き下ろした。その下敷きは申すまでもなく学会での記念講演であるが、講演時間の制約も厳しく意を尽くせなかったこともあり、ここに述べる内容はその後補足加筆したものであり、またなるべく多くの読者に関心を持って貰うように平易に記述するつもりである。

### 2. オゾン層の存在の認識

オゾン ( $O_3$ ) が発見されてから約100年後に、ハートレー (Hartley) がオゾンの紫外部 (UV-B, C) の吸収帯を発見し、太陽紫外線の地上測定値が波長約300 nm で鋭くカットされているのは上空にオゾンが豊富に存在しているからであると推測したことが、オゾン層の存在についての最初の認識であった。その後1912年には、ファルビ (Farby) とポアソン (Buisson) がUV観測からオゾン層の存在を証明し、全量約0.5 cmと推定した (Dobson, 1968)。その後、多くの研究者によってオゾン層の実体が解明されてきたが、オゾン層の存在が予見されてから僅か半世紀しかたないうちに、人間活動によるオゾン層の破壊が憂慮されている。オゾン層が地球上に発生して生命の誕生を可能にしてから30億年が経過しているが (第1図)、人類はこの貴重な存在を半世紀余りの間に危険に陥れている。

\* (財団法人)日本気象協会。

—1998年9月7日受領—

—1998年11月25日受理—

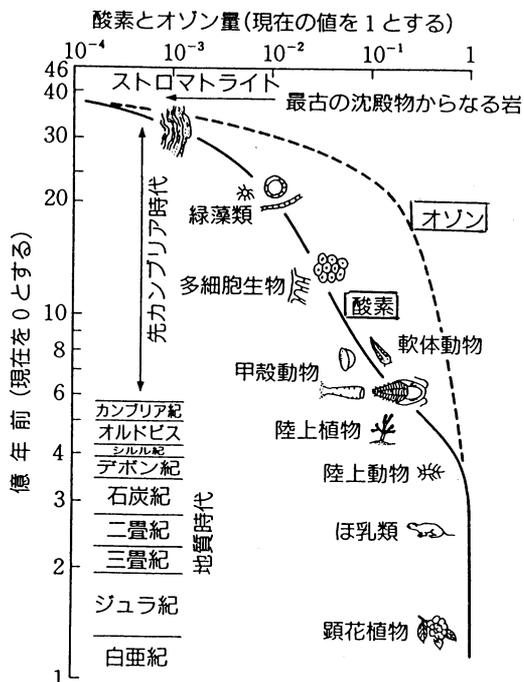
地球規模の環境破壊として憂慮されている温暖化は自然現象としては数万年の時間スケールの現象であり、化石燃料の放出による人為的な温暖化は100年の時間スケールである。一方、約30億年も存続してきたオゾン層の人間活動による破壊がいかに急激な自然破壊であるかが理解できよう。温暖化にくらべて、オゾン層の破壊はその機構が大筋で解明されつつあることであり、そのためにオゾン層保護条約が締結されて世界各国がオゾン層の保護に力をいれるようになったことは不幸中の幸いである (第1表)。

### 3. オゾン層への関心

科学者が未知の分野に関心を示すのは当然であるが、前世紀の後半から欧米の多くの研究者がオゾン層に関心を示したのは、成層圏への関心が密接に関連している。対流圏界面とその上の成層圏が発見されたのは、ハートレーがオゾン層の存在を示唆してから約20年後である。また、ファルビらが太陽紫外線の測定から成層圏のオゾン量を約0.5 cmと推定したのは、成層圏の発見から10年後であった。当時は有人気球による探測か音波の伝播観測しか成層圏の観測手段がなかったことから、成層圏のオゾンの分布やその変動が成層圏の状態についての手がかりを与えるものとして注目されるようになった。さらにその10年後にはドブソン (Dobson) らが、流星観測から成層圏の上部 (約50 km) に温暖層が存在すること、この温暖層がオゾンによる太陽紫外線の吸収に起因することを推論する論文を発表した。ドブソンはこの直後からオゾン測定の分光光度計の開発に着手した (Dobson, 1968)。その後ヨーロッパを中心としたドブソン分光光度計によるオゾン観測網が展開され、オゾンの分布やその季節変動などの知見が集積されるようになった。この二重分光光度計は現在でも全球オゾン観測システム (GCO3 OS) の主要な測定器として活躍している。

第1表 オゾン層探求の歩み.

1785	酸素中での火花放電で強い特異な臭い (van Maurum)	1964~66	成層圏の“Wet chemistry”理論の発展 (HO <sub>x</sub> によるオゾン破壊) (J. Hampson や E. Hestvedt ら)
1839	オゾンの発見と命名 (C.F. Schönbein)		
1876~1906	東京他20数カ所で地上オゾン (阿巽) の測定実施	1966	Chapman 理論の修正の必要性 (HO <sub>x</sub> 理論の導入の是非を議論; B.G. Hunt)
1880	可視部吸収帯の発見 (J. Chapius)	1966	日本の電気化学式オゾンゾンデの開発 (J. Kobayashi & Y. Toyama)
1881	紫外部 (UV-B & C) 吸収帯の発見 (W.N. Hartley)	1967	ヨーロッパのオゾンゾンデ観測網展開 (H.U. Dütsch)
1896	紫外部 (UV-A) 吸収帯発見 (W. Huggins)		
1902	対流圏界面の発見 (L. Tesserenc de Bort & Assmann.)	1969	オゾン理論における HO <sub>x</sub> サイクル (P.J. Crutzen)
1908	成層圏の命名 (L. Tesserenc de Bort)	1970	オゾン光化学理論に NO <sub>2</sub> から生成される NO <sub>x</sub> を考慮 (P.J. Crutzen)
1912	UV の観測からオゾン層の存在の証明 (全量約 0.5 cm と推定; C. Farby & H. Buison)	1972	Brewer 型オゾン分光光度計の開発 (A.W. Brewer)
1920	二重分光光度計の開発とオゾンの観測 (マルセイユで平均 0.3 cm; C. Farby & H. Buison)	1972~	CIAP (Climate Impact Assessment Program) の活動
1922	成層圏の温暖層 (約 50 km) を流星跡観測で発見, オゾンによる太陽紫外線の吸収の結果と推論 (G.B.M. Dobson <i>et al.</i> )	1974	「成層圏が CFC の唯一のシンク: オゾンの塩素原子触媒反応による破壊」(M.J. Molina & F. S. Rowland)
1924~	Dobson 分光光度計の開発		
1928	Dobson 分光光度計 No.1 の製作	1978	NIMBUS7 搭載の TOMS (オゾン全量測定分光計) によるオゾン全量および SBUV (太陽後方散乱紫外線) によるオゾン鉛直分布測定開始
1929	成層圏循環についての先見的示唆 (G.B.M. Dobson <i>et al.</i> )		
1929	第 1 回国際 Ozone Conference (Paris)	1984	南極昭和基地において 1982 年極夜明けにオゾン全量が極端に少なくなったという観測結果を Halkidiki (Greek) 国際オゾンシンポジウムで発表 (オゾンホールについての最初の論文; S. Chubachi)
1929	Umkehr effect の発見 (F.W.P. Götz)		
1930	オゾン層生成の光化学理論 (Chapman 理論, 古典理論, 純酸素モデル; S. Chapman)		
1932	富士山頂で全量の観測 (第 2 回極年観測) (R. Sekiguti)	1985	南極 Halley Bay イギリス観測所オゾン全量が 1975 年頃から徐々に減少し, 1981 年には過去最低の値 (200D.U.) を記録. (J.C. Farman <i>et al.</i> )
1936	第 2 回 Ozone Conference (Oxford)		
1946	非平衡条件と輸送過程を考慮した光化学理論 (H.U. Dütsch)	1985	オゾン層保護条約 (ウィーン条約) 策定 (1988 年発効)
1948	IOC (大気オゾン委員会) IUGG (Oslo) 総会において設立) 初代委員長 G.B.M. Dobson 初代事務局長 Sir C. Normand	1986	低温南極成層圏における窒素酸化物雲 (極成層圏雲, PSC) の生成: オゾンホール発生の主原因 (P.J. Crutzen <i>et al.</i> や S. Solomon <i>et al.</i> )
1949	ヘリウムと水蒸気の分布から成層圏循環推論 (A.W. Brewer)	1987	オゾン層破壊物質に関する議定書 (モントリオール議定書) (1989 発効)
1950	水蒸気の光化学理論の論文; H <sub>2</sub> O の光解離による H と OH の生成および HO <sub>2</sub> 生成反応. その結果としてオゾンの破壊の可能性の指摘 (D. R. Bates & M. Normand)	1987	南極成層圏化学; 活性塩素の生成 (M.J. Molina <i>et al.</i> )
1956	多原子分子の分布から成層圏循環の推定 (G.B. M. Dobson)	1988	Ozone Trend Panel Report: CFC によるオゾン層の破壊が進行していることを指摘
1957~59	IGY & IGC (Dobson Network の拡大とオゾンゾンデの開発)	1990	議定書締結国第 2 回会議 (London); 特定フロン追加とその 2000 年全廃など規制強化
1957~58	光学式オゾンゾンデの開発 (実用化せず) (ドイツとフランス)	1991	NDSC (成層圏変化監視観測網) 活動開始
1960	Brewer-Mast 電気化学式オゾンゾンデの開発に成功 (A.H. Brewer & D.R. Mildford)	1992	議定書締結国第 4 回会議 (Copenhagen): 特定フロンなどの 96 年全廃などの規制の前倒しと規制の強化
1960	化学発光式オゾンゾンデの開発 (Rhodamine B とオゾンの反応. 現業には使用せず; V.H. Regener)	1992	SPARC/WCRP (成層圏過程とその気候への役割) 活動開始
1964	濃淡電池による電気化学式 (ECC) オゾンゾンデの開発; W.D. Komhyr)	1995	議定書締結国第 5 回会議 (Wien)
1964	Umkehr 観測からのオゾン鉛直分布の計算機による計算方法の標準化; H.U. Dütsch & C.L. Mateer)	1995	F.S. Rowland, P. Crutzen, M.J. Morina “触媒化学反応体系が成層圏オゾン層変動に果たす役割の解明”によりノーベル化学賞受賞



第1図 地球大気中の酸素とオゾンの生成増加と生物の進化 (岩坂, 1990).

日本においてもオゾンへの関心は明治時代に遡る。気象百年史 (気象庁, 1975) は、“阿巽 (オゾン) の観測”として1888 (明治17) 年から1915 (大正4) 年の間 (地上) オゾンの観測が行われたことを紹介している。明治20年代には網走・帯広・釧路・根室・寿都・函館・水戸・名古屋・神戸・大阪・和歌山・広島・松山・福岡・熊本・那覇等の気象官署で観測が実施されていたという (林, 1993)。測定法は沃化カリ澱粉紙の変色の度合いによるが、岡田武松はこの測定法は不完全と述べている (気象庁, 1975)。このオゾン観測が何を目的として実施されたかは不明であるが、おそらく第2次世界大戦後暫く迄は多くの人々に信じられていた“オゾンの強力な殺菌作用が結核療養に有効である”という考え方と無関係ではなかったと想像される。第2次大戦の数年前には富士山頂においてオゾン全量の連続観測が行われたが (Sekiguti, 1933), その後国際地球観測年 (IGY, 1957~58) を契機に観測網が展開されるまで、戦時体制の気象業務の中に埋没して中断されてしまった。

今日まで世界のオゾンの観測や研究を推進してきた

国際気象学・大気物理学協会 (International Association of Meteorology and Atmospheric Physics: IAMAP<sup>11</sup>) の下部機構である国際オゾン委員会 (International Ozone Commission: IOC) の功績は大きい。IOCは1948年の国際測地学・地球物理学連合 (IUGG) 総会において設立され、オゾン観測資料の収集・配布や各地のオゾン観測精度の維持向上のための指導に重要な役割を果たしてきた。また、オゾンシンポジウムを主催して研究成果の交換を推進してきた。このシンポジウムは4年に1回世界各地で開催され、これまでに18回を数えている。2000年には札幌で開催される予定であり、これはヨーロッパとアメリカ以外での初めての開催となる。日本からのIOCの委員としては、気象研究所の三宅泰雄博士が参加活躍されたが、筆者がその後を引継ぎ、さらに清水正義博士 (気象庁) や牧野行雄氏 (気象研究所) が選任されて活躍した。現在は小川利紘博士 (宇宙開発事業団) と伊藤朋之博士 (気象庁) が選任されている。

IGYを契機に全球的オゾン観測網は飛躍的に充実した。日本においてもこの期間前後に気象庁がドブソン分光光度計の観測網 (札幌・館野・鹿児島・鳥島・南鳥島) を展開した。このうち鳥島は観測所の廃止に伴って観測は中止され、南鳥島の観測も諸般の事情から小笠原諸島の返還に伴って中断したが、その後復活されて現在に至っている。またその後、南極昭和基地と那覇における観測も追加されて世界に誇る観測網となっている。この観測網の展開は当時の気象庁高層課長であった北岡龍海博士の尽力によるところが大きく、筆者はその指導の下に仕事をしたことに感謝しているが、今日の日本のオゾン観測網の基礎を築いた北岡博士の功績は忘れてはならない。

ドブソン分光光度計による観測の主体はオゾン全量、すなわち地球大気鉛直気柱内に含まれるオゾンを全て地上の標準状態 (0°C, 1気圧) に換算した量である。2波長の天頂光の観測からオゾンの鉛直分布を求めること (反転観測) も行われているが、高度分解能が粗いことや、長時間の連続観測を必要とするため測定の成否が天候に左右されるなどのことから、均質で利用価値の大きい観測資料が得難いという欠点がある。オゾンの鉛直分布を測定する手段は衛星観測やラ

<sup>11</sup> 現在は IAMAS (International Association of Meteorology and Atmospheric Science) と改称されている。

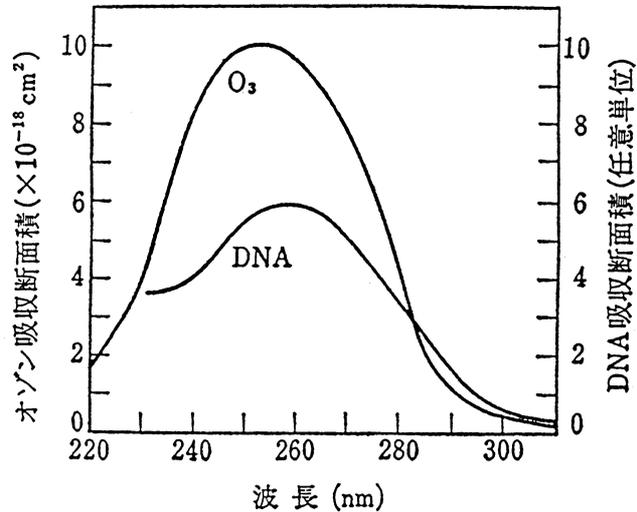
イダー観測なども開発運用されているが, in situ<sup>12</sup>観測法としてのオゾンゾンデは重要な観測法である. 現在のオゾンゾンデの主流は化学式であり, 日本でも南鳥島以外の観測地点では原則として毎週1回の頻度で観測が実施されている.

日本の化学式オゾンゾンデは1960年代に気象研究所で開発され (Kobayashi and Toyama, 1966), その後改良を重ねて現業的に使用されている. 化学式のオゾンゾンデは日本製に限らず, その取り扱いには細心の注意が求められる. 筆者らがオゾンゾンデの国際比較観測 (1966) に参加した時に, 光学式のゾンデのグループの一員が無神経にくわえ煙草で化学式ゾンデの準備室に踏み込んできて, Brewer らのマスト式ゾンデの実験担当者の響感を買ったこともあった.

#### 4. 地球大気の変遷

地球は約46億年前に誕生したと考えられているが, 誕生直後に地表面を取りまいていた水素やヘリウムを主成分とする原始地球大気 (1次大気) は, 強力な太陽風に吹き飛ばされて, 比較的短い期間で消滅したと考えられている. その後活発な火山活動等による地球内部からの脱ガスによって原始大気 (2次大気) が形成されたと考えられている. その主成分は水蒸気 (H<sub>2</sub>O) と二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) であったが, 地球表面温度が下がるにつれて大量の水蒸気は雨となって地上に降り注ぎ, 海洋を形成した. 大気中の二酸化炭素の大部分は海水中に溶けたために大気の主成分は水蒸気となった. 水蒸気は太陽紫外線により光分解されて酸素 (O<sub>2</sub>) を放出するが, この酸素が水蒸気を分解する太陽紫外線 (波長100~200 nm) を吸収して弱めるために水蒸気からの酸素生成は押さえられ, 酸素量は現在の1000分の1程度しか存在していなかったと考えられている. 現在の大気中に21%も存在する酸素は, 地球上に生命が誕生した後, 光合成生物によって作られたものである.

38億年前にはすでに存在していた原始の海には酸素を必要としない嫌気性の原始生物が誕生したが, これからラン藻 (細菌やバクテリアのように細胞内に明確な形の器官を持たない原核生物) が35億年前に発生したことは最古の化石として確認されている. その後ラ

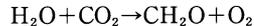


第2図 DNA とオゾンの吸収断面積スペクトル (Blake and Carver, 1977).

ン藻は徐々に増えはじめ, 20億年前には大繁殖した. このラン藻は光合成によって酸素を放出するのであるが, その原理は太陽光線による次のような反応によって水と二酸化炭素から有機物 (炭水化物) を作り出すことである.

光エネルギー

↓

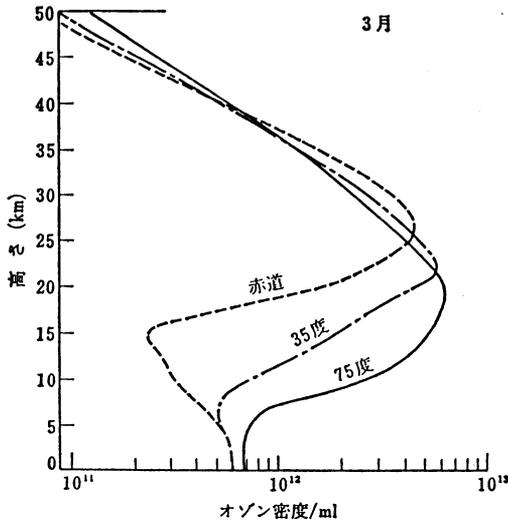


このようにして発生した酸素の大部分は, 初めのうちは地表面の岩石中の鉄の酸化に消費されていたが, 光合成生物の繁殖によって大気中の酸素は徐々に蓄積され, 7~8億年前 (先カンブリア紀末頃) には現在の約10分の1 (PAL=0.1<sup>13</sup>) 程度となっており, 4~5億年前には現在の酸素とほぼ同じレベル (PAL=1) に達していたと推定されている. 酸素が増えると, 太陽紫外線によりこの酸素からオゾンが生成される. 酸素の PAL=0.001 ではオゾンは PAL=0.01 であり, 酸素の PAL=0.01 ではオゾンは PAL=0.1 程度である (第1図).

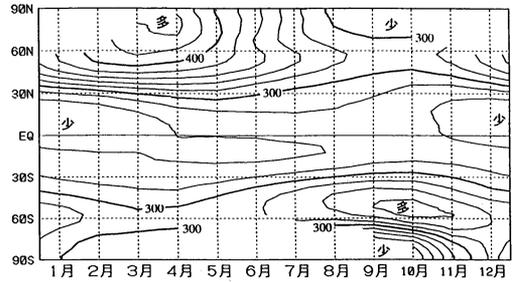
生物の DNA の吸収スペクトルのピークは約260 nm にあり, 250 nm にピークを持つオゾンの吸収スペクトルとほぼ重なっている (第2図). このことは大気中のオゾン量が増加するにつれて DNA を破壊する有害紫外線のオゾンによる吸収量が増え, 生物の生存に適する環境が拡大してきたことになる. 波長の短い太陽紫外線 (UV-C<sup>14</sup>) は生物の DNA を破壊するため,

<sup>12</sup> ラテン語で「その場所で」の意味.

<sup>13</sup> PAL は Present Atmospheric Level の略称であり, PAL=1 は現在と同じ状態を意味している.



第3図 3月の各緯度の平均的なオゾンの高度分布 (島崎, 1989).



第4図 NIMBUS-7/TOMSによる累年平均オゾン全量の緯度-月分布：緯度10度幅の帯状平均値を月別に求めた分布図：NIMBUS-7/TOMSによる観測期間のうち、1979年1月から1992年12月までの期間の統計値 (気象庁, 1998).

酸素のPALが0.001より小さい間は水中約10 mより深いところでしか生物は生存できない。大気中の酸素の増加はオゾン層の形成と発達を惹起し、PAL=0.01程度まで酸素量が増加すると、オゾン層もPAL=0.1まで発達し、生物の生存圏が海面近くまで拡大された(約20億年前)。さらに酸素のPALが0.1になると(約4～5億年前)、オゾン層は現在に近い量まで成長して陸上生物が発生するようになったと考えられている(第1図)。

5. 人工物質によって歪められる以前のオゾン層

約4～5億年前にできあがったオゾン層は人工物質フロン<sup>15</sup>によってかなり歪められているが、そのような影響の現れていない状態を3次元的に概観する。オゾンは太陽紫外線の光化学作用によって生成されるが、その生成領域は低緯度地方の上部成層圏が中心となっている。一方生成されたオゾンは成層圏の循環によって、比較的光化学作用を受けることが少なくかつ対流圏の厚さの薄い高緯度地方の成層圏に輸送される結果、高緯度地方のオゾン量は低緯度に比べて多くな

る。その結果、オゾンの分布は第3図のように北半球の高緯度下部成層圏で最大であり、低緯度地方で最小になっている。その季節変化をみると、春に最大、秋に最小を示す(第4図)。注目すべきことは、南北両半球でのオゾン分布が対称でないことである(第5図)。北半球では最大が極地方であるが、南半球での最大は南極上空ではなく南緯60度あたりにある。これは両半球の海陸分布に起因する成層圏循環の違いによるものと考えられる。この事実は後述する南極のオゾンホール

6. 成層圏循環とオゾン分布

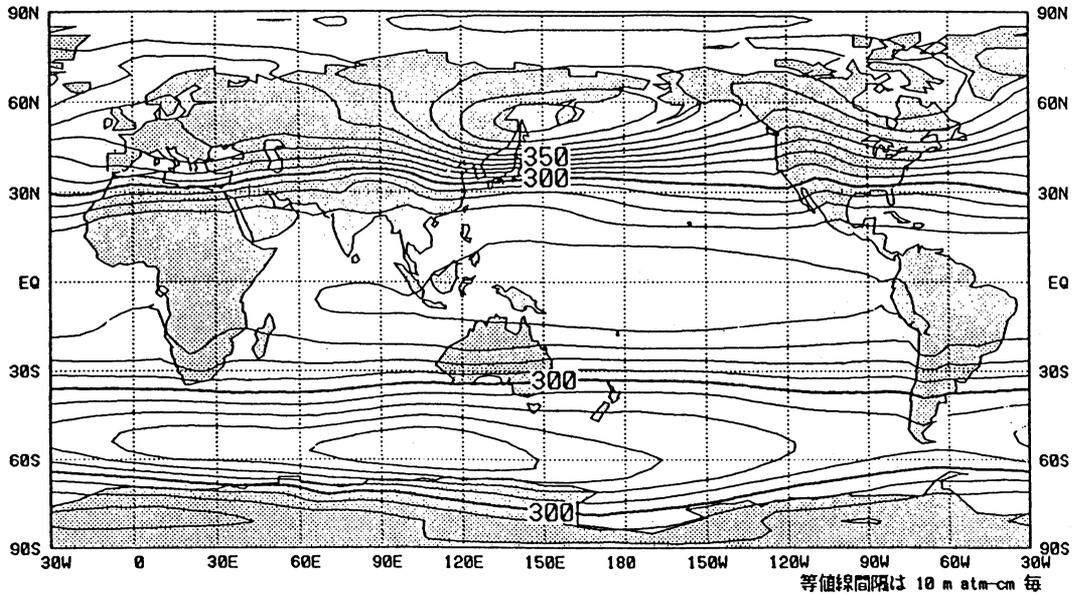
オゾンの生成についての最初の理論は1930年にチャップマンが提唱した純酸素理論(Chapman, 1930)である。一方、ドブソンは1929年に成層圏循環についての先見的な論文を発表している(Dobson et al., 1929)。その中で、ドブソンは

“The only way in which we can recognize the observed high ozone concentration in the Arctic in spring and the low concentration in the tropics, with the hypothesis that the ozone is formed by the action of the sunlight would be to suppose a general slow poleward drift in the highest atmosphere with a slow descent of air near the pole.”

と述べている。当時は成層圏オゾンの寿命についての知識はあまりなかったと考えられるが、ドブソンはオゾンがトレーサーとして有効であることを直感的に認識したのであろう。そして、高層観測網が未発達であった時代における成層圏循環の調査研究には大規模なオ

<sup>14</sup> 医学や生物学の分野では、紫外線をその波長によって、A(320～400 nm)、B(280～320 nm)、C(280 nm以下)に分類して扱う。

<sup>15</sup> フロンという用語は我が国の商品名に用いられ、法律用語にも採用されているが、国外では通用しない。正式には、クロロフルオロカーボン(CFC)という。



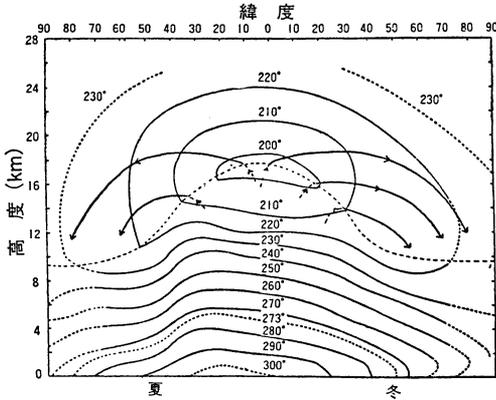
第5図 NIMBUS-7/TOMSによるオゾン全量の全球分布. 等値線は10m atm-cm (10 DU): 統計期間等は第4図と同じ(気象庁, 1998).

ゾン観測網の展開が必要と判断し、分光光度計の開発を精力的に推進したのであろう(Dobson, 1968).

第2次世界大戦において、高高度長距離偵察飛行に関連して、飛行機雲の発生が敵国によるその存在の発見を容易にする心配が問題となった。そこで、軍からの要請で英国気象局が飛行機雲の発生をもたらす環境を調査する目的で高空における水蒸気の分布測定を実施した。その中心人物がブリューワーであり、戦後になってその解析から成層圏の循環を推定している(Brewer, 1949)。彼はその主張を、子午面循環として“赤道圏界面から緩慢な平均循環により乾燥空気の補給が維持されている”という説明とともに成層圏循環を図示している。この論文の中で、彼はドブソンの上述の記述をそのまま引用して、彼の提唱している循環がドブソンのオゾン分布から推定した循環とも矛盾しないことを主張した。この子午面循環の図は木田の著書(1983)に「ブリューワーの子午面循環のモデル」として引用されている(第6図)。ドブソンはIGY直前にこれらの結果を総合して、成層圏循環についての論文を発表している(Dobson, 1956)ことから、オゾンの輸送をもたらすこの子午面循環はDobson-Brewer的循環と呼ばれている。

その後、成層圏循環の解析が盛んに行われるようになり、その結果として中高緯度に逆向きの間接循環を伴う2細胞循環論が脚光を浴び、Dobson-Brewer循環は影が薄い時代が暫く続くことになった。ところが、このようなオイラー的平均子午面循環に見られる“中緯度で下降し、高緯度で上昇する子午面循環”では実際のオゾン分布を説明できず、またオゾンの輸送が渦拡散輸送の効果によるとしても逆勾配輸送(counter-gradient flux)や傾斜渦拡散という概念を導入しなくてはならなかった(Reed and German, 1965)。

このようなオイラー的循環による物質輸送の理論ではオゾンの生成領域から保存領域への輸送過程を明快には説明できなかったが、1980年代になって松野・木田らによるラグランジュ的循環(L-C)による物質輸送の研究を通じてDobson-Brewer循環(以下D-B)の正当性が証明されることとなった(Matsuno, 1980; Kida, 1977a, 1977b, 1983a, 1983b; 木田, 1986)。しかしD-Bは平均流による輸送が主題であり、渦輸送(以下ET)の重要性についてはその後様々な議論が行われているが、現在ではD-BとETの効果はほぼ同程度ということになっていて、かつ両者は打ち消しあうセンスを持っている。したがって両者の僅かな残差が



第6図 Brewerの子午面循環のモデル (Brewer, 1949; 木田 (1983) より)。

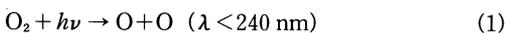
実際のオゾンの輸送ということになる。この辺の問題整理は神沢 (1990) に要領よく纏められている。

### 7. オゾン層光化学理論の変遷

すでに述べたように、オゾン層の光化学理論を初めて提唱したのはチャップマン (Chapman, 1930) であり、現在では古典理論、あるいはチャップマン機構等と呼ばれている。また酸素原子とその化合物である酸素分子およびオゾンだけの反応 (水素や窒素の酸化物との反応を含まない) 体系であることから、純酸素モデルとよばれることもある。古典理論は、提唱されてから30年以上もオゾン層の生成機構の定説として認められていた。その理由は、オゾン分布の観測資料が十分でなかったことと、古典理論で分布計算に用いたオゾンを破壊する反応の反応速度係数が過大に見積もられていたことである。新たに実験室で精密に求められた反応速度係数を用いて求めたオゾンの分布は実測の分布よりも過大であることが判明し、Hampson (1964)、Hunt (1966) や Hestvedt (1968) が水蒸気などの HO<sub>x</sub> によるオゾンの除去作用が重要であることを指摘してから理論の修正がクローズアップされるようになった。ここではこの間の経緯を概説する。

#### 7.1 チャップマン機構

成層圏では波長 (λ) が240 nm より短い紫外線によって酸素分子 (O<sub>2</sub>) が2個の酸素原子 (O) に光解離される。すなわち、



と書くことができる。hはプランクの定数 (=6.626 ×

10<sup>-34</sup>J·s)、hνは振動数ν (=c/λ:cは光の真空中の速度、λは光の波長)の光子 (photon) の持つエネルギーを表す。O<sub>2</sub>を解離するのに必要な最小エネルギー (E) は5.12 eV (=8.19 × 10<sup>-19</sup> J) である。この大きさのエネルギーを持つ光の振動数 (ν=E/h) は1.236 × 10<sup>15</sup>であり、その波長は243 nmである。このことはλ~240 nmより短い波長の紫外線はO<sub>2</sub>を解離するエネルギーを持っていることを意味している。O<sub>2</sub>に吸収されたエネルギーが全て解離に寄与するのではなく、一部は大気加熱にも使われるが、その問題はこれ以上は論じない。O<sub>2</sub>が光解離される程度は、その高度のO<sub>2</sub>の密度と吸収断面積 (吸収係数) 及び解離に与る紫外線強度に比例する。その効果が現れる領域は主として上部成層圏やその上の領域であり、下部成層圏ではそれより1桁ないし2桁は小さい。(1)で生成される酸素原子がオゾン層のオゾン (O<sub>3</sub>) の生成源であることから、上部成層圏がオゾン生成領域であることが理解されよう。(1)により生成されたOから次の3体結合反応によってO<sub>3</sub>が生成される:



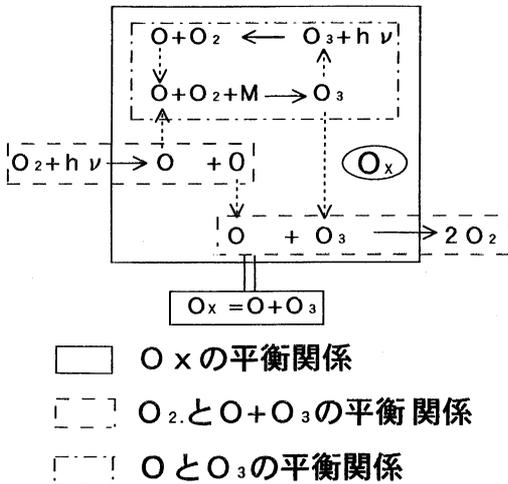
MはOとO<sub>2</sub>が反応する際に運動エネルギーや運動量のバランスに必要な粒子で、主として大気中に大量に存在するO<sub>2</sub>やN<sub>2</sub>である。生成されたO<sub>3</sub>は紫外線や可視光線により光解離されてOとO<sub>2</sub>が生成される。すなわち



この反応でO<sub>3</sub>は減少するようにみえるが、(2)の反応により生成されたOがまたO<sub>3</sub>の生成にたずさわるため正味のオゾン減少には寄与しない。さらにOとO<sub>3</sub>は再結合して2個のO<sub>2</sub>となる。すなわち



この再結合反応が正味のO<sub>3</sub>を減少させる効果があり、純酸素理論では、オゾンの光化学平衡分布は(1)と(4)の間の比較的遅い反応の間の平衡と、(2)と(3)の早い反応の間の平衡を考えることによって求められる。この純酸素モデルの反応体系を第7図に解説した。また、このようにして求められた高度分布は第9図に示される。図の中には実測のオゾン高度分布も示されている。図から明らかのように、高度約25 kmより上層の光化学平衡分布が卓越している領域では、理論値が実測値を大幅に上回っている。従って、純酸素理



第7図 純酸素モデルによるオゾン層の光化学平衡過程。

論はオゾン層生成理論としては不十分ということになった。

チャップマンが純酸素モデルを発表してから30数年の間、この理論は、ほぼ定説として認められていた。その理由は、ハント(Hunt, 1966a, 1966b)によると、(4)の反応速度を規定する反応係数がそれまで過大に評価されていたため、その原因は水蒸気を完全に除去してない実験槽における実験で反応係数が求められていたことであるという。Huntはこの論文の中で水蒸気( $\text{H}_2\text{O}$ )による $\text{O}_3$ の破壊の重要性を指摘している。この他相前後して、Hesstvedt (1968) や Hampson (1964) が水素原子やその酸化物( $\text{HO}_x = \text{H}, \text{HO}, \text{HO}_2$ )による触媒反応の重要性を指摘する論文を発表している。

## 7.2 触媒反応の重要性

オゾン層におけるオゾンは、紫外線で酸素分子から光解離により生成された酸素原子と酸素分子 $\text{O}_2$ の3体結合反応、すなわち(1)と(2)の反応によって生成される。この過程によるオゾンの生成率には不確実性がほとんどないと考えられる。その結果、純酸素機構によるオゾンの平衡分布が実測の2倍にもなるのはその消滅機構に欠陥があるということになる。前節に述べたように、(4)の反応以外にオゾンを破壊する反応機構としてまず $\text{HO}_x$ による触媒反応が考えられたのであるが、触媒としては窒素原子やその酸化物( $\text{NO}_x = \text{N}, \text{NO}, \text{NO}_2$ )や塩素原子やその酸化物( $\text{ClO}_x = \text{Cl}, \text{ClO}$ )も考えられる。純酸素反応や触媒反

応によるオゾンの破壊過程全てを考慮にいれ、また鉛直方向の拡散も考慮にいれた1次元化学平衡モデルによるオゾンの高度分布が多くの人によって計算されているが、第9図に示すようにほぼ実際の観測結果を矛盾なく説明できるようになった(島崎, 1979)。

その後、1970年代初期には超音速機(SST)の排気ガス中に含まれる $\text{NO}_x$ の問題がクローズアップされた。コンコルドやソ連のTU-144の排気ガス中に含まれる $\text{NO}_x$ による成層圏のオゾン層の破壊を心配したアメリカ上院の主導により、運輸省内にCIAP(Climate Impact Assessment Program)委員会が設置され、1972~73の2年間この問題の調査研究が行われた。日本を含む世界各国から多くの科学者がこの委員会に参加して精力的な活動をした結果、当時予想されたSSTの運行回数やその巡航高度ではオゾン層への影響は小さいとの結論に達した。しかし、CIAPに参加してその活動に刺激されて成層圏の人工汚染の研究を続けたアメリカのモリナ(M. J. Molina)とローランド(F. S. Rowland)がフロンガスによるオゾン層の破壊の可能性を警告することとなった(Molina and Rowland, 1974)。この二人の科学者は、この研究やオゾンホール機構の解明に寄与した功績によって、後にクルツェン(P. J. Crutzen)とともにノーベル化学賞を受賞したのである。

それでは触媒反応体系によるオゾンの破壊とはどのような過程なのか。最も単純な触媒反応体系を考える。まず触媒として作用する物質(Y)とオゾンの反応は



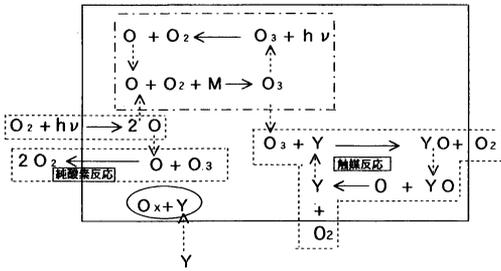
さらに生成されたYOは



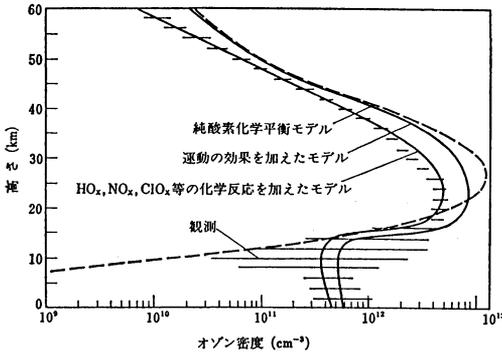
または



により元のYに戻る。すなわち(5)と(6)の触媒反応の結果 $\text{O}_3$ とOは2個の酸素分子となって消滅し、あるいは(5)と(7)の触媒反応で2個の $\text{O}_3$ は3個の $\text{O}_2$ になって消滅する。このように1個の触媒分子は何回も $\text{O}_3$ やOを破壊し続けることになる。触媒として作用する物質として自然界に存在する物質は窒素原子やその酸化物( $\text{NO}_x = \text{N}, \text{NO}, \text{NO}_2$ )、水素原子やその酸化物( $\text{HO}_x = \text{H}, \text{HO}, \text{HO}_2$ )が考えられる(第8図, 第9図)。



第8図 触媒反応を含むオゾン層の光化学平衡過程。



第9図 純酸素化学平衡モデルに運動の効果やHOx, NOx, ClOxの化学反応過程を考慮した光化学平衡オゾン密度の高度分布と観測結果の比較(島崎, 1989)。

中間圏におけるHOxの生成源はH<sub>2</sub>Oの光解離であるが、成層圏においてはH<sub>2</sub>Oを解離する波長200 nm以下の太陽紫外線はその強度が弱くてHOxを供給できない。一方、成層圏においても、O<sub>3</sub>のハートレー連続帯による太陽紫外線吸収により、まず励起状態のO(<sup>1</sup>D)が生成される。その大部分は直ちに大気分子との衝突によってエネルギーを失って基底状態のO(<sup>3</sup>P)に変換されるが、その一部は



によって水酸基ラジカル(OH)が生成される。このOHは触媒として



の触媒反応によってO<sub>3</sub>を破壊する。

成層圏のNOxの主な発生源は亜酸化窒素(N<sub>2</sub>O)である。N<sub>2</sub>Oは地中の細菌の作用による脱窒作用

により発生して大気中に放出され、対流圏から成層圏に輸送されてくる。N<sub>2</sub>Oは成層圏においては波長280 nm以下の太陽紫外線により光解離される。すなわち



によりNOが生成されるが、反応速度の非常に早い反応



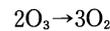
によるNOの生成の方が卓越している。生成されたNOは



の触媒反応体系によって純酸素反応体系と同様な結果となる。すなわち、NOやNOxを触媒としてOとO<sub>3</sub>が結合して2個のO<sub>2</sub>となり、すなわちOxが消滅する。この場合、NO<sub>2</sub>は太陽紫外線(波長398 nm以下)により光解離される。すなわち



によってもNOが生成される。(13)(14)(15)のうちでは(14)の反応速度が最も遅く、この触媒反応体系の進行速度を支配している。(15)の反応によって生成されるOはO<sub>3</sub>の生成に寄与することになる。結局、(13)×2+(14)+(15)によって

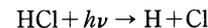


となり、2個のオゾン原子が消滅して3個の酸素分子が生成される。

ClOxもNOxやHOxと同様に、



の触媒反応体系によってOxを消滅させる。自然界の成層圏に存在する遊離塩素原子Clは、主として火山噴火によって発生して成層圏に運ばれたHClが、次のような光解離反応によって生成されたものである：



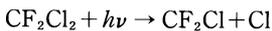
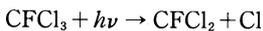
このように、成層圏においてはオゾンを破壊する反応体系として、HOxやNOxおよびClOxによる触媒反応を考慮することによって、はじめて観測結果を合理的に説明できるようになった。しかしながら、これ

らの触媒反応それぞれを単独に考慮するだけでは精密な議論はできない。実際にはこれらの触媒相互の反応や他の物質との反応などを包含する複雑な反応体系によってその平衡分布は求められる。

### 8. フロンガスのオゾン層への影響

フロンから放出された塩素原子による成層圏オゾンの破壊の問題がローランドらによって提起されたのは1974年であった。その後南極オゾンホール出現の契機とするオゾン層保護条約の国際的な動きは重要な問題であるが、ここでは基本的な破壊機構について紹介するに止める。

フロンとは、正式名称クロロフルオロカーボン（略称はCFC）の和名であり、フロン $lmn$ のような名称で呼ばれる。 $l$ は炭素原子の数から1引いた数、 $m$ は水素原子数に1を加えた数、 $n$ はフッ素原子数を表す。たとえば、フロン113, 11, 12, 22の化学記号は、それぞれ $C_2F_3Cl$ ,  $CFCl_3$ ,  $CF_2Cl_2$ ,  $CHF_2Cl$ である（数字が2桁の場合は $l=0$ を意味する）。フロンは対流圏ではきわめて安定であり、そのままの形で長時間かけて成層圏に輸送される。上部成層圏に輸送されたフロンは、波長190 nmを中心とする紫外線によって解離されてClを放出する。たとえば $CFCl_3$ や $CF_2Cl_2$ は上部成層圏において波長の短い紫外線( $\lambda < 240$  nm, 中心は190 nm)により解離される。すなわち、



である。大気中に放出されたClは、(16) (17)の触媒反応によって上部成層圏のオゾンを破壊する事になる。上部成層圏はオゾンの生成領域であり、そこでのオゾンの破壊はオゾン層の未来にとって由々しい問題との認識が、フロンの規制への国際的な取り組みの急速な発展をもたらした。

### 9. オゾンホールの出現

南極の昭和基地では長年にわたってオゾンの観測が実施されていたが、中層大気観測計画(MAP)期間中(1982~85)にオゾン観測が強化されていた。気象庁の忠鉢繁博士は研究観測に従事するために1983年に越冬して、気象観測チームの隊員とともにオゾン全量やオゾンゾンデ観測に従事した。その時、10月から11月にかけて、それまでに経験したことのない少ないオゾン全量値を測定した。その時点では分光光度計の故障を

疑ったが、帰国してから使用した光度計をチェックし異常のないことが確認された。その結果はギリシャにおける国際学会に報告され(Chubachi, 1984)、南極上空のオゾン異常減少の最初の報告として国際的に評価されている(第1表)。その後、ファーマン(Farman, 1985)はイギリスの南極観測所において長年にわたってオゾンが減少し続けていること、その傾向と大気中のフロン増加傾向がきわめて良い負の相関関係にあることから、この現象がフロンによることを示唆する論文を発表した。さらにこの論文の跡を受けて、1986年にアメリカ航空宇宙局(NASA)のストラルスキーらは、フランスで開催された宇宙空間研究委員会(COSPAR)において、極軌道衛星NIMBUS 7号搭載のTOMS (Total Ozone Mapping Spectrometer)というオゾン全量測定器によるオゾン分布のビデオ画像によって、南極上空の10月の平均値が年々減少していることを如実に示した(Stolarski *et al.*, 1986)。南極上空のオゾン層に穴が開いたようにみえたので、アメリカのジャーナリズムはこれを“オゾンホール”と名付けた。

オゾンホールの生成機構の骨格が解明されたのは、1987年9~10月に行われたアメリカNASAによる航空機(U2偵察機を改造した成層圏観測機ER2)による南極成層圏観測の結果である(Anderson *et al.*, 1989)。下部成層圏のオゾンの90%以上が消滅しているオゾンホールの中では、一酸化塩素(CIO)が通常の500倍にも増加していることを確認した。Solomonらが観測結果から推論したオゾンホール発生シナリオは、「南極上空に存在すると考えられる極成層圏雲(PSC: polar stratospheric clouds)が媒介して塩素ガス( $Cl_2$ )を大気中に放出し、極夜明けの太陽紫外線によってこれが光解離する結果、遊離塩素原子(Cl)が増加する。これがオゾンを繰り返し破壊する一連の反応触媒として作用する」というものであった(Solomon *et al.*, 1986)。次節で述べるよう、この推論は大筋で正しいことが明らかになった。この一連の観測などから判明した重要な事実は、オゾンホールは下部成層圏(15~20 km)の現象であり、約40 kmより上層の上部成層圏においてClによる気相反応(気体分子同士の反応体系)を通じたオゾン破壊とは異なる現象だということである。この点については、オゾンの鉛直分布観測の時系列から、オゾンの極端な減少が成層圏下部におけるオゾン減少によることを示した忠鉢の報告は、オゾンホールの本質の一部を指摘したものといえる。その一

方で、ファーマンらがオゾン全量の減少に注目したとはいえ、それと大気中のCFCの増加傾向がきわめて良い相関関係にあることから、オゾンホールの原因がCFCによる可能性が強いことを指摘した点は、高く評価されている。

### 10. オゾンホールの発生機構

オゾンホールの発生機構はかなり複雑であり、その詳細を報告することは止め、その概要をいかつままで説明しよう。現在、多くの優れた解説書が出版されているが、比較的入手が容易で、かつ平易な解説書、たとえば、島崎(1989)等を参照されたい。

前述のように、上部成層圏に輸送されたフロンガスから放出される塩素の気相反応によるオゾン層の破壊機構では、オゾンホールの発生は説明できない。そこで、それと異なった機構でオゾンホールを発生させる主な現象を順を追って説明すると次のようになる。

① フロンガスから遊離された塩素原子(Cl)は、メタン(CH<sub>4</sub>)、二酸化水素(HO<sub>2</sub>)、水素(H<sub>2</sub>)と反応し、塩酸(HCl)となって成層圏に貯えられる。南極の極夜(6~8月)にはHClを解離する太陽紫外線はなく、また下部成層圏にはHClを解離する紫外線(波長220 nm以下)は到達しないので、HClは増加を続ける。

また、ClとO<sub>3</sub>が反応(16)して発生するClOは、NO<sub>2</sub>と反応してクロライン-ナイトレイト(CIONO<sub>2</sub>)が発生する。このCIONO<sub>2</sub>も、極夜期間中に紫外線による解離を受けずに下部成層圏で貯えられる。

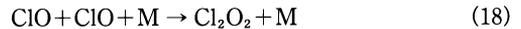
② 南半球は、海陸分布が南極大陸を中心に比較的単純なために、円形に近い極渦は崩れにくく、低緯度からの温暖な空気が極渦内に侵入しにくい。そのため、日射のない極夜を中心に成層圏の冷却が進行して190 K程度の低温になりやすい。この程度の低温では下部成層圏の水蒸気は飽和に達しないが、水蒸気と少量の硝酸(HNO<sub>3</sub>)が共存すると、飽和温度が数度上昇するため、約195 Kで昇華して固体の極成層圏雲、すなわちPSC(タイプ1)が発生する(PSCの動態については次節参照)。

③ 気体中では反応の起こり難い反応でも、固体や液体の表面上では反応が促進されることがある。このような反応を不均一反応(heterogeneous reaction)と呼ぶ。PSC上においても、HClとCIONO<sub>2</sub>が不均一反応して塩素ガス(Cl<sub>2</sub>)と硝酸(HNO<sub>3</sub>)を発生させ、またCIONO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>Oが反応しHNO<sub>3</sub>と次亜塩素酸

(HOCl)を発生させる。この反応で発生するHNO<sub>3</sub>は②で述べたPSCの発生に寄与している。またこのHNO<sub>3</sub>はPSC内に取り込まれ、一部は成層圏から除去されて、対流圏に運ばれる。このようにしてNO<sub>x</sub>は成層圏大気中から除去されてオゾンホールの内部では非常に少なくなっている。PSCが存在しなければ、Cl<sub>2</sub>やHOClを発生させる不均一反応は起こらず、HClやCIONO<sub>2</sub>はオゾンを破壊することのないままに成層圏から対流圏に輸送されて除去されるはずである。

④ PSC上で発生し下部成層圏内に放出されたCl<sub>2</sub>やHOClは、比較的波長の長いUV-Aによっても解離されて遊離塩素原子を発生させる。したがって、極夜が明けた直後から、南極上空の下部成層圏ではClが急激に増加する。このClはO<sub>3</sub>と反応してClOを発生させる。ところが下部成層圏には酸素原子(O)はほとんど存在しないので、(16)(17)の触媒反応は起こりにくい。

⑤ 異常に増加したClOからは、2分子結合反応によって酸化塩素二量体(Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)ができる。すなわち



さらに、このCl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>は紫外線により解離されてClとClOOが作られ、最終的には2個のClとなる。すなわち、



上記3つの反応(18)、(19)、(20)と(16)×2を辺々加えて整理すると、この反応系一循環で2個のO<sub>3</sub>が3個のO<sub>2</sub>に変換され、Clが再生されることになる。

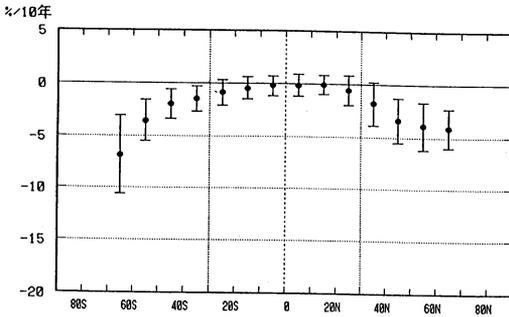
以上①から⑤の過程がO原子の少ない南極下部成層圏オゾンホールの発生機構の概略である。

### 11. PSCの動態

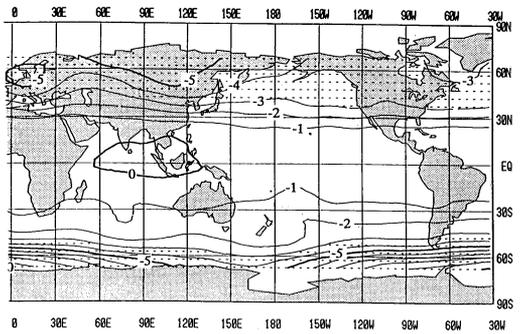
南極成層圏にPSCが存在していることは、オゾンホールの発見以前から人工衛星や地上からのライダー観測によって確認されていた(岩坂, 1990)。しかしPSCがオゾンホール生成の主役であることは、Solomon *et al.* (1986)及びCrutzen (1986)やMolina *et al.* (1987)らによって初めて指摘された。

PSCには2つのタイプがあり、それぞれが不均一反応と脱窒作用に関与していることを簡単に説明する。

成層圏には、火山噴火などによって対流圏から注入されたSO<sub>2</sub>ガスから生成されたエアロゾルが存在し、



第10図 TOMS オゾン全量トレンドの緯度分布。緯度10度毎の帯状平均オゾン量の時系列(1979~1997)から、季節変化、太陽活動、QBOの影響を除去して評価したトレンド(%/年)。縦線は95%信頼限界(気象庁, 1998)。



第11図 TOMS オゾン全量トレンドの全球分布: 格子点(5度メッシュ)毎の月平均オゾン全量時系列(1979~1997)に、季節変化、太陽活動、QBOの影響を除去した後、直線回帰を適用して評価したトレンド(%/10年)の全球分布。等値線1%/10年毎。点線領域は減少率が3%/年を越える領域(気象庁, 1998)。

その一部は南極上空に輸送されてくる。このエアロゾル(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>・H<sub>2</sub>O液状エアロゾル)は、気温が低下して200 K以下になると、氷結して硫酸4水和物(SAT)となる。このSATを核として上述のようにHNO<sub>3</sub>とH<sub>2</sub>Oを取り込んでタイプ1のPSCが発生する。

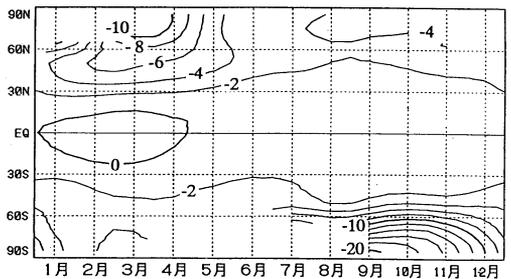
気温がさらに低下して約188 Kになると、タイプ1のPSCの表面上にH<sub>2</sub>Oが凝固して氷晶タイプのPSC(タイプ2)が発生する。タイプ1と2のPSCはともにその表面上で不均一反応が発生する。その機構についてはWMOのReport No.37(1994)等に詳しく記述されている。なお最近では、極渦周辺での温度構造がより複雑な北極域で、HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>Oの3成分からなる液滴PSCの存在と重要性が指摘されている(Tabazadeh *et al.*, 1994, Drdla *et al.*, 1994)。

12. オゾン層の現状

最後に、上部成層圏における遊離塩素原子の気相反応によるオゾンの破壊や、南極下部成層圏におけるPSC表面上における不均一反応を含む、一連の過程によるオゾンホール形成が、全球オゾン層にどのような影響を与えているかを概観する。

気象庁は「特定物質の規制等によるオゾン層保護に関する法律」に基づいてオゾン層の状況を調査解析し、その成果を年次報告として公表している。ここではその最新の結果(気象庁, 1998)に基づいて、オゾン層の最近の状態を紹介する。

第10図は TOMS オゾン全量の過去20年間の変化傾向である。この図から低緯度地方ではほとんど変化はみられないが、南北両半球ともに、高緯度地方でかな



第12図 TOMS オゾン全量トレンドの緯度・月分布: 格子点(5度メッシュ)の月平均オゾン全量(1979~1997)について、緯度10度毎の帯状平均値を求め、季節変化、太陽活動、QBOの影響を除去した後、月別に直線回帰を適用して評価した月別緯度別オゾントrend(%/10年)の分布図。等値線は2%/10年毎(気象庁, 1998)。

りの減少傾向が見られる。北半球の40度以北帯では、10年間に1年を通じて最大5%以上の減少傾向が見られる。一方、南半球では南極大陸を中心とする高緯度で最大10年間で10%以上の減少である。もちろん、これは南極上空のオゾンホールの影響によるものである(第10, 11図)。第12図には、月別のオゾン全量の経年変化を示してあるが、南極上空にオゾンホールの現れる10月を中心に20%以上(10年間)の減少があり、北半球でも、2~4月には10%以上の減少が示されている。このことは、北半球の高緯度においても、局所的にオゾンホール的な現象が現れている可能性を示唆し

ているものといえよう。

### 13. 結語

11節までに1990年代前半までのオゾン層関係の調査研究について概略を説明し、12節では、最近までのオゾン層の変化状況を示した。時間の関係や筆者の力不足もあって、不十分な内容との誹りを受けるかもしれないが、お許しを願いたい。たとえば、火山噴火のオゾン層への影響、地球温暖化との関係、北極圏でのオゾンホール現象、成層圏オゾンの化学結合モデルなど、またオゾン層保護関係の動向については割愛した。

なお投稿を前に、本原稿を通読していただき、有益な助言等を頂いた気象研究所の牧野行雄研究室長に対して深甚な感謝の意を表します。また、編集委員会からの依頼によって本稿を綿密に閲読され、有益なコメント等を下さった中村 尚編集委員並びに査読者にも心からお礼を申し上げます。

### 参 考 文 献

Anderson, J. G., W. H. Brune and M. H. Proffitt, 1989 : Ozone destruction by chlorine radicals in the antarctic vortex : The spacial and temporal evolution of ClO-O<sub>3</sub> anticorrelation based on in situ ER-2 data. *J. Geophys. Res.* **94**, 11465-11479.

Anderson, J. G., W. H. Brune, S. A. Lloyd, W. L. Starr, M. Loewenstein and J. R. Podolske, 1989 : Kinetics of O<sub>3</sub> 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.

Blake, A. J. and J. H. Carver, 1977 : The evolutionary role of atmospheric ozone, *J. Atmos. Sci.*, **34**, 720-728.

Brewer, A. W., 1949 : Evidence for a world circulation provided by the measurements of helium and water vapor distribution in the stratosphere, *Quart. Roy. Meteor. Soc.*, **75**, 351-363.

Chapman, S., 1930 : A theory of upperatmospheric ozone, *Mem. Roy. Meteor.*, **3**, 103-125.

Chubachi, S., 1984 : A special ozone observation at Syowa Station, Antarctica from February 1982 to 1983. *Proc. Quadrennial Ozone Symposium, Halkidiki, Greece*, 285-289.

Crutzen, P. J., and F. Arnold, 1986 : Nitric acid cloud formation in the cold Antarctic stratosphere : a major cause for the spring time 'ozone hole', *Nature*, **324**, 651-655.

Dobson, G. B. M., D. N. Harrison and J. Lawence,

1929 : Measurement of the amount of ozone in the earth's atmosphere and its relation to other geophysical condition-Part II. *Proc. Roy. Soc., London, Ser. A*, **122**, 484.

Dobson, G. B. M., 1956 : Origin and distribution of the polyatomic molecules in the atmosphere. *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A*, **236**, 187-193

Dobson, G. B. M., 1968 : Forty years' research on atmospheric ozone at Oxford : A history, *Appl. Opt.*, **7**, 387-405.

Drdla, K., A. Tabazadeh, R. P. Turco, M. Z. Jacobson, J. E. Dye, C. Twohy, and D. Baumgardner, 1994 : Analysis of the physical state of one Arctic polar stratospheric cloud based on observations, *Geophys. Res. Lett.*, **21**, 2475-2478.

Farman, J. C., B. G. Gardiner and J. D. Shanklin, 1985 : Losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO<sub>x</sub>/NO<sub>x</sub> interaction, *Nature*, **315**, 207-210.

林 則夫, 1993 : 117年前の東京のオゾン量, 日本気象学会1993年春季大会予稿集 (63), 113.

Hampson, J., 1964 : Photochemical behavior of the ozone layer, Canadian Armament Research and Development Establishment, Tech. Note, 1627/64.

Hesdtvet, E., 1965 : On the photochemistry of ozone in the ozone layer, *Geofyske Publikasjoner (Geofyska Norvegica)*, **X XVII**, No.5.

Hunt, B. G., 1966a : The need for a modified photochemical theory of the ozonosphere, *J. Atmos. Sci.*, **23**, 88-95.

Hunt, B. G., 1966b : Photochemistry of ozone in a moist atmosphere, *J. Geophys. Res.*, **71**, 1385-1398.

岩坂泰信, 1990 : オゾンホール, 裳華房, 61-66.

神澤 博, 1990 : オゾン層の力学, 天気, **37**, 25-31.

Kida, H., 1977a : A numerical investigation of the atmospheric general circulation and stratospheric-tropospheric mass exchange : I, *J. Meteor. Soc. Japan*, **55**, 52-70.

Kida, H., 1977b : A numerical investigation of stratospheric-tropospheric mass exchange : II, *J. Meteor. Soc. Japan*, **55**, 71-88.

Kida, H., 1983a : General circulation of air parcels and transport characteristics derived from a hemispheric GCM : Part 1, *J. Meteor. Soc. Japan*, **61**, 171-188.

Kida, H., 1983b : General circulation of air parcels and transport characteristics derived from a hemispheric GCM : Part 2, *J. Meteor. Soc. Japan*, **61**, 510-524.

- 木田秀次, 1983, 高層の大気, 東京堂出版, 134-155.
- 木田秀次, 1986: 大気大循環モデルによる物質輸送の研究. 天気, **33**, 83-88.
- 気象庁, 1975: 気象百年史—資料編, 309&439. 日本気象学会.
- 気象庁, 1998: オゾン層観測報告: 1997, 2-22, 2-23, 気象庁.
- Kobayashi, J. and Y. Toyama, 1966: On various method of measuring the vertical distribution of atmospheric Ozone (III) - Carbon-iodine type chemical ozonesonde, Pap. Met. Geophys., **XVII**, 113-126.
- Matsuno, T., 1980: Lagrangian motion of air parcels in the stratosphere in the presence of planetary waves, Pure Appl. Geophys., **118**, 189-216.
- Molina, M. J. and F. S. Rowland, 1974: Stratospheric sink for chlorofluoro-methanes: chlorine atom-catalyzed destruction of ozone, Nature, **249**, 810-210.
- Molina, M., T. Tso, L. T. Molina, and F. G. Y. Wang, 1987: Antarctic stratospheric chemistry of chlorine nitrate, hydrogen chloride, and ice: Release of active chlorine, Science, **238**, 1253-1257.
- Reed, R. J. and K. E. German, 1965: A contribution to the problem of stratospheric diffusion by large-scale mixing, Mon. Wea. Rev., **93**, 313-321.
- Sekiguti, R., 1933: Tentative calculation of ozone in the earth's upper atmosphere from the observation of the ultra-violet solar radiation made on the summit of Mt. Fuji, J. Meteor. Soc. Japan, **11**, 145-163.
- 島崎達夫, 1989: 成層圏オゾン[第2版], 東京大学出版会, 186-203.
- Solomon, S., R. Garcia, F. S. Rowland and J. Wuebbles, 1986: On the depletion of Antarctic ozone, Nature, **321**, 755-758.
- Stolarski, R. S., A. J. Krueger, M. R. Schoeberl, R. D. McPeters, P. A. Newman, and J. C. Alpert, 1986: Nimbus 7 SBUV/TOMS measurements of the springtime Antarctic ozone decrease, Nature, **322**, 808-811.
- Tabazadeh, A., R. P. Turco, K. Drdla and M. Z. Jacobson, 1994: A study of Type 1 polar stratospheric cloud formation. Geophys. Res. Lett., **21**, 1619-1622.
- WMO, 1994: Scientific assessment of ozone depletion: 1994. Global ozone research and monitoring project, Report No.37, WMO.

---

## Past and Present of Ozone Layer and Progress of its Research

Yoshiro Sekiguchi\*

\* *Japan Weather Association, Tokyo, 170-6055, Japan.*

(Received 7 September 1998 ; Accepted 25 November 1998)

---