

## 講義 オゾン層の科学

### 1. オゾンと紫外線

オゾン ( $O_3$ ) は酸素原子 3 個から構成され、その分子量は 48 である (図 1)。気体のオゾンは、独特の臭気があり、微青色を示し、微量でも長時間吸入すると有害である。オゾンは、1840 年、シェーンバイン (C. F. Schönbein) により発見され、ギリシャ語の「ozein (臭う)」から命名された。1881 年、ハートレー (W. N. Hartley) は太陽スペクトルの 200~320 nm に観測される吸収線がオゾンによるものと判断し、オゾンの大部分が対流圏ではなく、成層圏に存在すると推定した。そして、1920 年、ドブソン (G. M. B. Dobson) はオゾン全量を測定し、オゾンの生成が活発な低緯度よりも高緯度で最大値を示すことから、オゾン分布にはオゾンの輸送が関係し、成層圏の風の役割が重要であることを指摘した。オゾンは高度 15~30 km に多く存在してオゾン層を形成し、太陽紫外線を吸収して高度 50 km の気温の極大の熱源となっている (図 2)。オゾンの量は緯度や季節、高度により変化する。

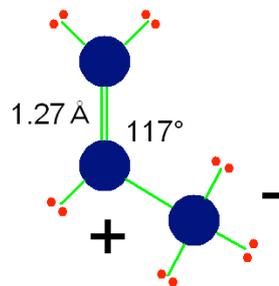


図 1. オゾンの分子構造

太陽紫外線は波長帯により UV-A (320~400 nm)、UV-B (280~320 nm)、UV-C (280 nm 未満) に分類される (ただし、1 nm =  $10^{-9}$  m)。UV-A は可視光線に近く大気中でほとんど吸収されずに地表面に達し、日焼けを引き起こす。また、UV-C は極めて有害ではあるが、酸素やオゾンなどに吸収されて地上に到達しない。UV-B はオゾンだけに吸収されるので、地表における UV-B 強度はオゾンの存在量に依存する。UV-B は、生物の遺伝子 (DNA) に影響を与え、皮膚癌発症の可能性を増大したり、動植物の生態系に影響を及ぼす。つまり、オゾン層は UV-B から私達を守ってくれている。

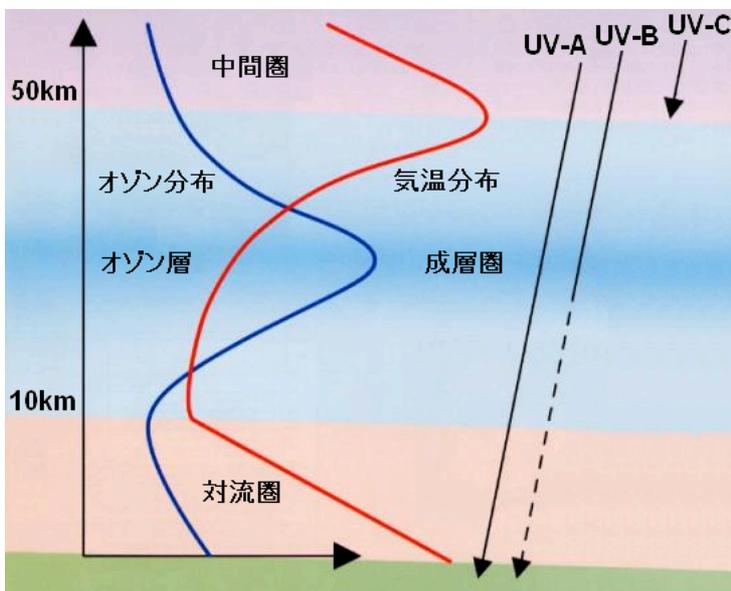


図 2. オゾン層と紫外線 (気象庁)

## 2. オゾン生成理論

1930年、チャップマン (S. Chapman) が発表したオゾン生成理論は、酸素原子からなる化学種だけの反応(1)~(4)で構成され、純酸素モデルと呼ばれる。大気中の酸素分子 ( $O_2$ ) が、太陽紫外線によって光分解され、二つの酸素原子 ( $O$ ) になる。この酸素原子が酸素分子と結合してオゾン ( $O_3$ ) が形成される。これらの反応は成層圏上部で最も効率よく進み、酸素原子との再結合によって消滅する (図3参照)。

紫外線 ( $\lambda < 240 \text{ nm}$ )



紫外線 ( $230 \text{ nm} < \lambda < 340 \text{ nm}$ , 中心波長 = 295 nm)



ここで、 $\lambda$  は光の波長、 $\nu$  は光の振動数、 $h$  はプランク定数を表し、 $h\nu$  は光子のエネルギーである<sup>1</sup>。また、 $M$  は過剰なエネルギーを取り去るための第三の分子であり、大気中の  $N_2$  や  $O_2$  などである。 $M$  を伴わない  $O$  と  $O_2$  だけの反応では、 $O_3$  として安定せず、再び  $O$  と  $O_2$  にもどる。反応(2)と(4)は発熱反応であり、成層圏の熱源となる。また、反応(1)と(3)は、340 nm より短い波長の放射線が地表に届くことを防ぎ、植物や動物を有害紫外線から守っている。

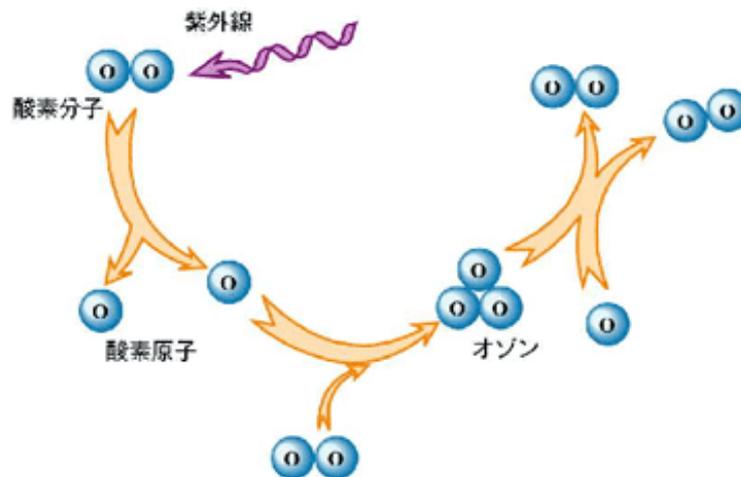


図3. オゾンの生成メカニズム (気象庁)

チャップマンの純酸素モデルによるオゾン密度の高度分布を観測結果と共に図4に示したが、それらの間には次の相違点が指摘された。

- ① オゾン量の極大を示す高度については、計算値の方が高い。
- ② 極大よりも上層では、計算値が観測値のほぼ2倍の濃度となる。
- ③ 計算値は対流圏で急激に小さくなるが、観測ではほぼ同じ値を保つ。

<sup>1</sup> 光の速さを  $c$  とすると  $\nu = c/\lambda$ 。  $c = 3.0 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$ ,  $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}$ 。

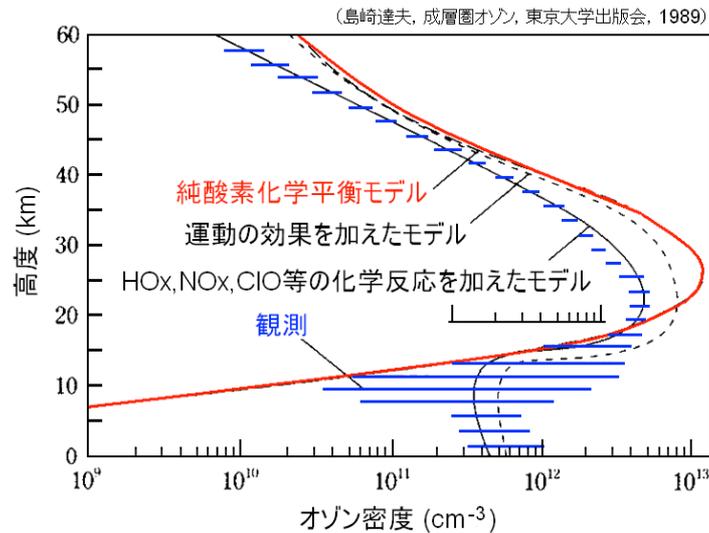


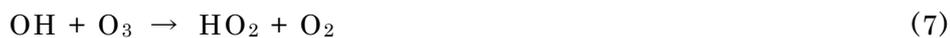
図 4. チャップマンモデルによる「オゾン数密度の高度分布」

1970年にクルッツェン (P. J. Crutzen) は,  $\text{NO}_x$  を触媒とするオゾン分解のメカニズムを発表した.



反応(5)と(6)が繰り返し起こり,  $\text{NO}_x$  が効率よく  $\text{O}_3$  を分解し, またオゾンの材料となる酸素原子も消費する.  $\text{NO}_x$  によるオゾン分解のメカニズムは, その頃開発が進んでいた成層圏を飛行する超音速旅客機 (SST, Super Sonic Transport) 導入に大きな影響を与えた.

$\text{NO}_x$  と同様に水素酸化物 ( $\text{HO}_x$ ) も  $\text{O}_3$  を分解することが示された.



純酸素モデルと観測値の相違点の②は, 窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) や水素酸化物 ( $\text{HO}_x$ ) などの不純物とオゾンの反応を考慮することでよい一致を示し, ①と③については鉛直方向の混合や輸送の効果を考慮することで改善された.

1974年, モリナ (M. J. Molina) とローランド (F. S. Rowland) はクロロフルオロカーボン類 (CFCs) に含まれる塩素原子 (Cl) が, 成層圏上部で太陽紫外線による光解離によって大気中に放出され,  $\text{NO}_x$  と同様に  $\text{O}_3$  の分解反応を促進し,  $\text{O}_3$  を減少させることを警告した<sup>2</sup>(図 5 参照). 日本では CFCs を CFC 類 (フロン) と呼んでいる.



<sup>2</sup> クルッツェンとモリナ, ローランドの三人は成層圏オゾンに関する研究で1995年, ノーベル化学賞を受賞した.

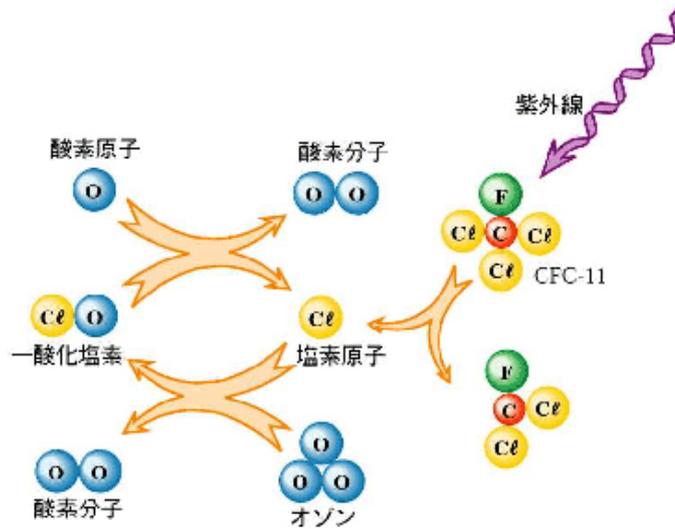


図 5. フロンによるオゾン破壊のメカニズム（気象庁）

このフロンによるオゾンの分解は成層圏上部の気相反応によって効率的に進行すると予想された。しかし、フロンから分離した塩素や一酸化塩素 (ClO) は(13)~(16)の反応で、オゾンを分解しない塩化水素(HCl)や硝酸塩素(ClONO<sub>2</sub>)に変化し、大気中に保持される。その結果、塩素によるオゾンの分解は急激には進まないと判断され、人間に無害で用途が広く便利なフロンの使用は増えつづけた。この上部成層圏のオゾン破壊のメカニズムと下部成層圏の反応を図 6 に示した。

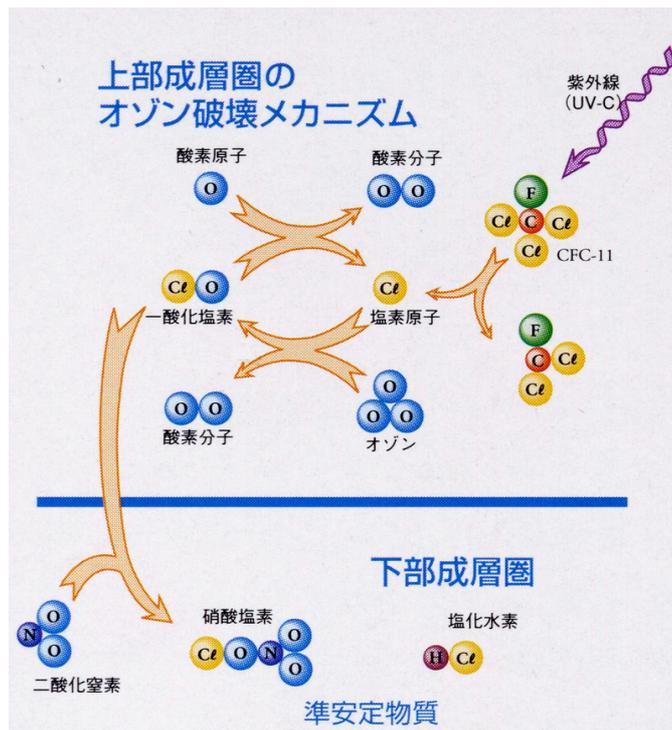


図 6. 上部成層圏と下部成層圏の塩素の反応（気象庁）

### 3. オゾンの観測

オゾン観測にはオゾン分光計（オゾン全量）やオゾンゾンデ（鉛直分布）、レーザー光線を利用したオゾンライダーなどが用いられる。また、人工衛星に搭載されたオゾン全量分光計(TOMS, Total Ozone Mapping Spectrometer) などによっても観測されている。

オゾン全量は、図 7 に示したような大気柱を考え、そこに含まれる全てのオゾンを  $0^{\circ}\text{C} \cdot 1$  気圧の標準状態(STP)にした時の厚さで示され、通常 cm の 1000 分の 1 の単位で表す。この単位をドブソン (DU, Dobson Unit) または  $\text{m atm}\cdot\text{cm}$  (ミリ・アトム・センチメートル) と言う。日本付近のオゾン全量は、普通 250~450 DU である。オゾンの鉛直分布を示す時には、ある高度におけるオゾン分圧 (mPa, ミリパスカル) で表す。

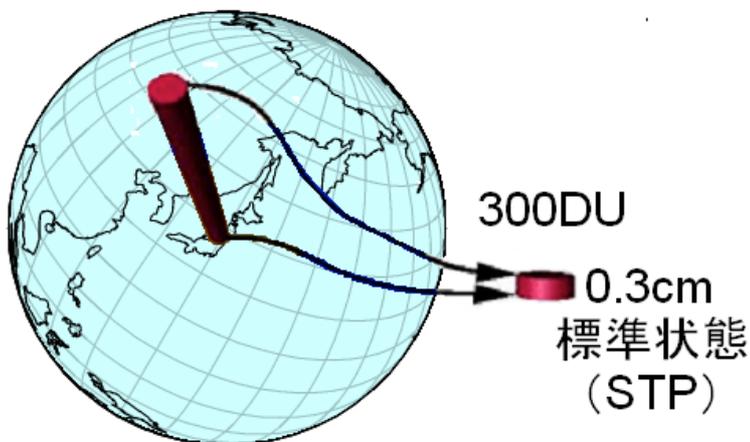


図 7. ドブソン単位

気象庁では札幌，つくば，鹿児島，那覇，南鳥島の国内 5 ヶ所と南極昭和基地で、オゾンの鉛直分布やオゾン全量を観測している（図 8 参照）。観測結果は気象庁の HP にオゾン層観測速報として公開されている<sup>3</sup>。



図 8. ドブソン分光計による観測（気象庁）

昭和基地におけるオゾンホール発生以前の 10 月の平均値とオゾンホールが観測された 2008 年 10 月 5 日のオゾン濃度の鉛直分布を図 9 に示した。高度 12km~20km 付近でオゾンがほぼ 100%破壊されていることが確認できる。

<sup>3</sup> [http://www.data.kishou.go.jp/obs-env/ozonehp/info\\_ozone.html](http://www.data.kishou.go.jp/obs-env/ozonehp/info_ozone.html)

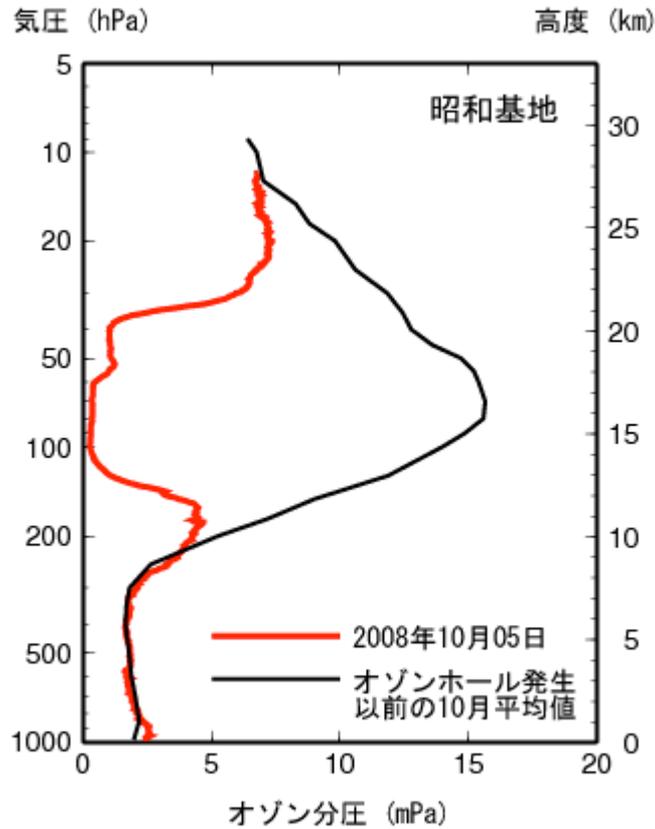


図 9. オゾンの鉛直分布（気象庁）

最近の研究では、南極のオゾンホールだけでなく、全球的にオゾンが減少してきていることが確認されている。例えば、オゾン全量の地上観測が一番長く継続されているスイス、アローサのデータでは、1970年代からオゾン全量が減少していることが確認できる（図10）。また、札幌も同様の傾向を示している。

スイス、アローサにおけるオゾン全量の経年変化

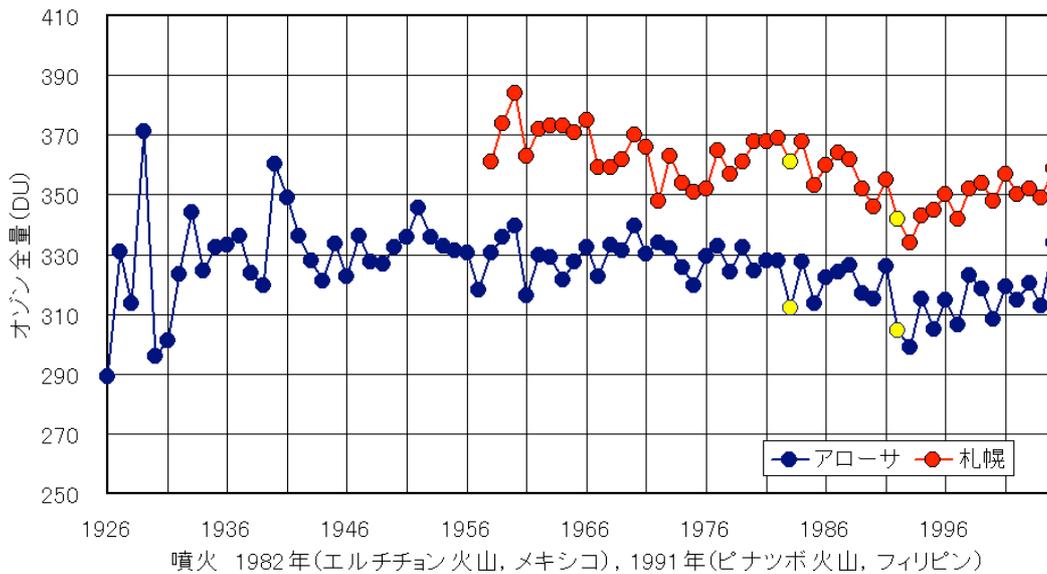


図 10. スイス、アローサと札幌におけるオゾン全量の変動

#### 4. オゾンホール発生のメカニズム

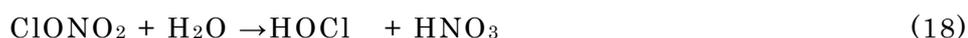
1982年、南極越冬隊に参加していた中鉢らは1982年9月～10月にかけてオゾン全量が極端に少なくなっていることを発見した。また、英国のファーマン (J. C. Farman) は、南極のハレー・ベイ基地のデータ (1957～84年) から、1970年代末からオゾン全量が激減していることを成層圏における塩素種の増加と関連付けて報告した (1985年)。そして、1986年、米国のストラスキー (R. S. Stolarski) は、極軌道衛星ニンバス7号 (Nimbus 7) の TOMS を用いた南半球全体の分布図を示した。その図はほぼ南極大陸一帯に穴が開いたようにオゾンが少ない領域が広がっていることを示した。これがオゾンホールであり、オゾンホールが年々広がっていることが確認された。

冬の南極上空成層圏では、極を中心とした大気の流れ (極渦) が発達し、その中で気温が急激に低下し、 $-90^{\circ}\text{C}$  にもなる (北半球では $-80^{\circ}\text{C}$ 程度)。気温が $-78^{\circ}\text{C}$ 以下になると硝酸三水和物や極めてわずかな水蒸気を原料とする極域成層圏雲 (Polar Stratospheric Cloud, PSC) が形成される。



図 11. 極域成層圏雲 (NASA)

成層圏下部にはフロンから解離した塩素が、塩化水素や硝酸塩素などのオゾンなどを壊すことはない形で存在しているが、PSCの表面では(17)～(21)で示した不均一反応<sup>4</sup>が起こり、大量の塩素ガス ( $\text{Cl}_2$ ) が生成される (図 12 参照)。



ここで生じる塩素ガスもオゾンを分解することはないが、南極が春になって太陽光線が届くようになると塩素原子 ( $\text{Cl}$ ) がつくられ、この塩素原子がオゾンを急激に分解する。

一方、(17)～(19)の反応で生じる硝酸 ( $\text{HNO}_3$ ) は PSC に取り込まれる。そして、PSCの表面では、次に示した五酸化二窒素 ( $\text{N}_2\text{O}_5$ ) に関する反応も促進される。

<sup>4</sup> 不均一反応とは気相反応では起きにくい反応が、固体や液体の表面で反応すること。



(20)と(21)の反応では大気中から  $\text{N}_2\text{O}_5$  が取り除かれ、硝酸として PSC に取り込まれる。気体の  $\text{NO}_2$  は  $\text{N}_2\text{O}_5$  と次のような気相平衡にあり、 $\text{N}_2\text{O}_5$  が減少すると(22)の反応が右から左に生じ、大気中の  $\text{NO}_2$  も減少する。



十分に成長した PSC は、硝酸を取り込んだまま降下する。つまり、PSC の表面で起こる一連の反応などで、気相の窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) が成層圏から取り除かれることになる(脱窒)。大気中から  $\text{NO}_2$  が減少すると、(16)の反応が起こりにくくなり、 $\text{ClO}$  の濃度が高く保たれる。このため、 $\text{ClO}$  の触媒反応が維持され、オゾンの加速度的な分解に寄与する(図 12)。

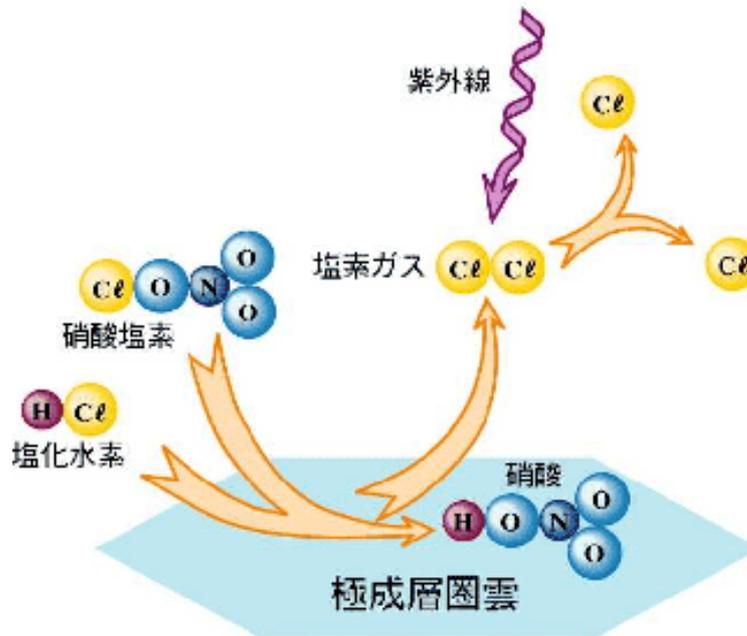
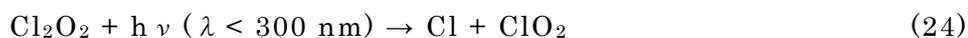


図 12. オゾン破壊における極成層圏雲の役割 (気象庁)

オゾンホールが形成されるためには、オゾンの分解が加速的に進行しなければならず、(12)の反応が機能することが必要となる。しかし、オゾンホールが生じている高度 20km 付近では、酸素原子 ( $\text{O}$ ) の存在量は少なく、(12)の反応に代わって、 $\text{ClO}$  から  $\text{Cl}$  を生成するメカニズムが必要となる。(12)に代わる反応には  $\text{ClO}$  や  $\text{Br}$  (臭素)に関する(23)～(27)に示した反応が考えられている。



オゾンホール発生のメカニズムが図 13 にまとめられている。



図 13. オゾンホール発生のメカニズム (環境省)

南半球のオゾン分布の経年変化を図 14 に示した。オゾンホールの発達は、1980 年代から急速に進行していることが認められる。また、気象庁が作成した近年のオゾンホールの状況を図 15 に示した。

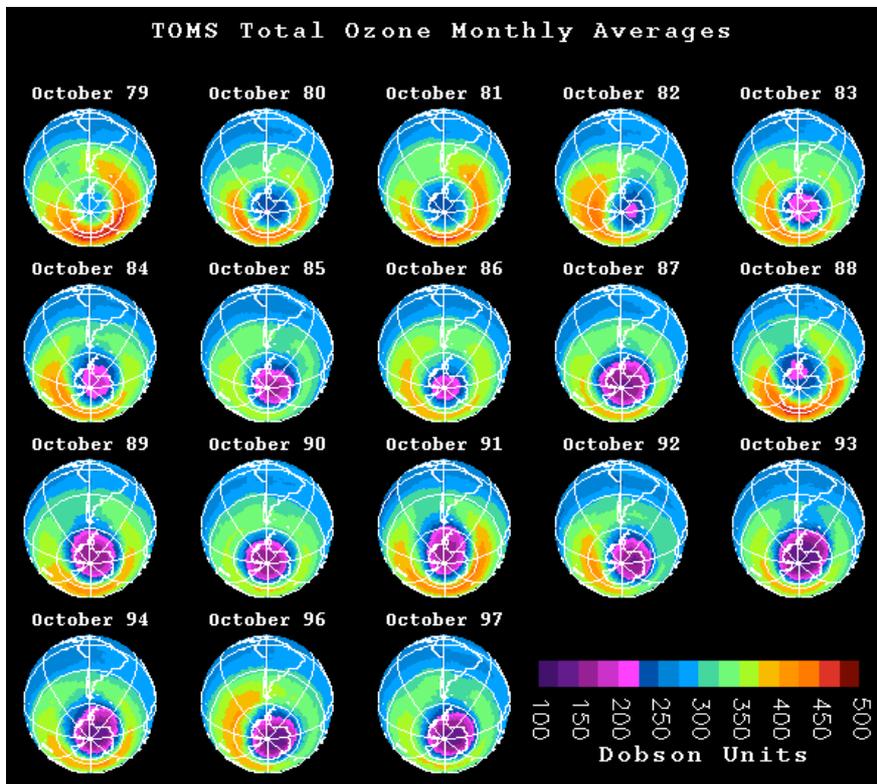


図 14. オゾン分布の経年変化 (1979-1997 年の 10 月, 1995 年は欠測)  
(<http://toms.gsfc.nasa.gov/multi/monoct.gif>)

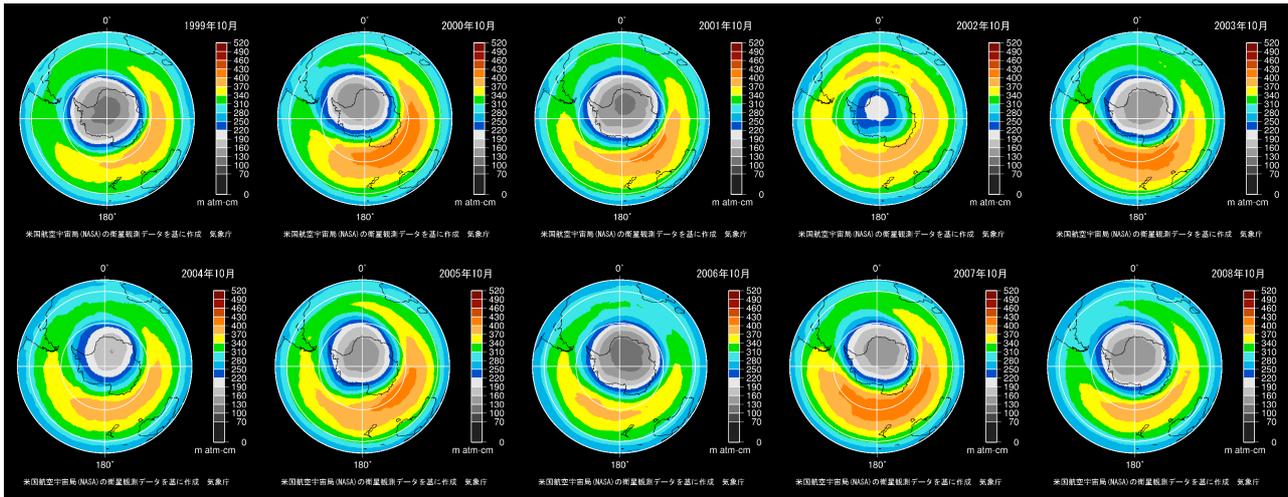


図 15. 近年のオゾンホール の状況 (1999~2008 年) (気象庁)

北半球では南半球に比べて極渦が弱く、PSC の形成が抑えられていた。しかし、成層圏の寒冷化に伴い PSC の観測例が報告されている。また、極以外のオゾンの減少に関しては、成層圏に存在する硫酸エアロゾルの表面で不均一反応 (17) ~ (21) が生じ、オゾンの分解が進むと考えられている。北半球のオゾンの状況を図 16 に示した。

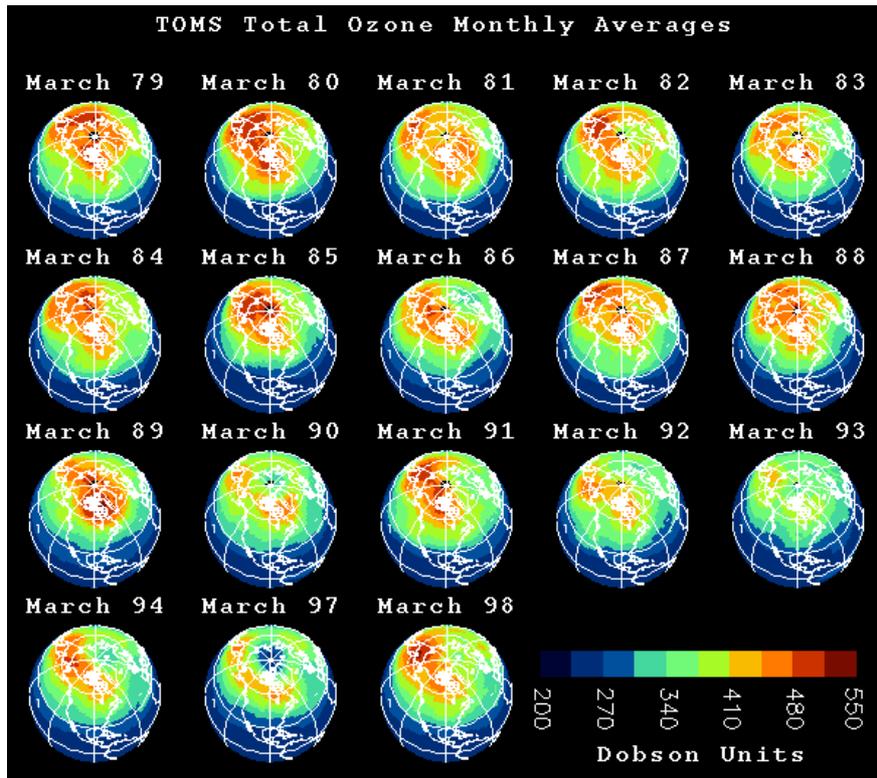


図 16. 北半球のオゾンの状況 (1979-1998 年の三月, ただし 1995, 1996 年は欠測) ([http://toms.gsfc.nasa.gov/multi/TOMSmarch79\\_98.gif](http://toms.gsfc.nasa.gov/multi/TOMSmarch79_98.gif))

## 5. オゾン層の保護と将来

1985年3月「オゾン層保護のためのウィーン条約」、1987年9月「オゾン層を分解する物質に関するモントリオール議定書」がそれぞれ採択され、これを受けて図17に示したように各国がフロン規制に取り組んでいる。

これらの条約は、1988年日本の国会で批准され、「特定物質の規制等によるオゾン層の保護に関する法律」が制定された。1995年には特定フロンの使用が廃止されたが、安定物質であるために現在も成層圏では増加している。

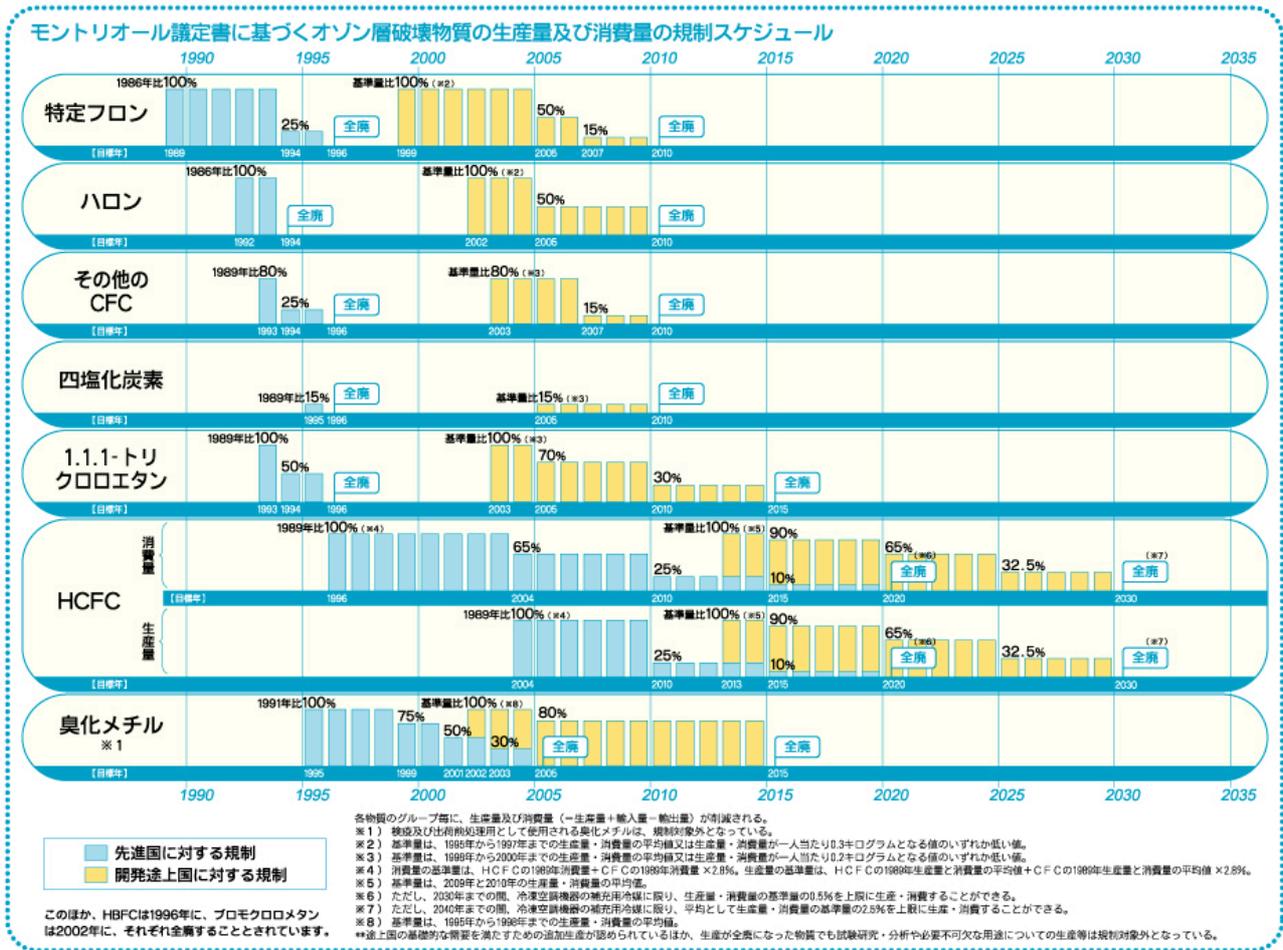


図17. モントリオール議定書に基づくオゾン層破壊物質削減スケジュール（環境省）

モントリオール議定書には、1990年のロンドン改正、1992年のコペンハーゲン改正、1999年の北京改正が実施された。モントリオール議定書のそれぞれの改正では、科学研究の最新成果による将来予測が参考にされた。成層圏の塩素・臭素濃度の将来予測を図18に示した。また、成層圏の塩素・臭素濃度の将来予測に基づいて、北緯60度から南緯60度のオゾン全量と南極オゾン全量の予測を図19に示した。これらの予測から2050年頃には、成層圏オゾンが回復することがわかる。

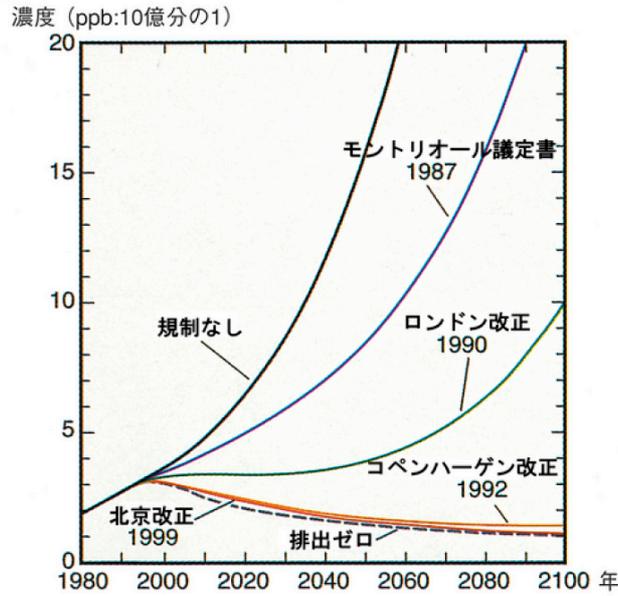


図 18. 成層圏の塩素・臭素濃度の予測 (WMO, 2003)

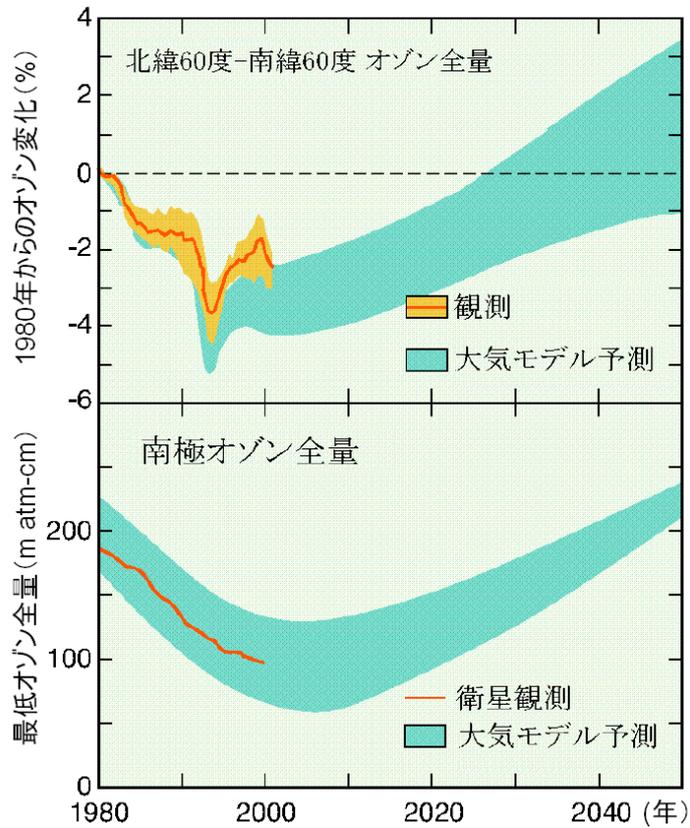


図 19. オゾン全量の将来予測 (気象庁)

6. 参考文献

島崎達夫, 成層圏オゾン[第2版], 東京大学出版会, 1989年.  
 北海道大学大学院環境学院, オゾン層破壊の科学, 北海道大学, 2007年.  
 坪田幸政, 地球システムの基礎, 成山堂書店, 2008年.  
 坪田幸政・吉田優, インターネット気象学, クライム, 2002年.