

オゾン層破壊のメカニズム

(1) オゾン層の生成

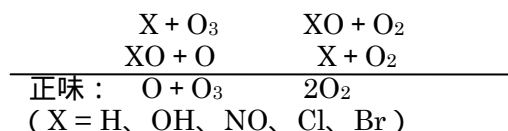
大気中のオゾンは、酸素分子が解離して生じた酸素原子が他の酸素分子と結合して生成される。逆にオゾンは、太陽光の吸収によって分解するほか、酸素原子と結合して酸素分子に戻る。この過程を化学式によって表すと、



となる。ここで M は反応の第三体と呼ばれ、反応によって生じた過剰なエネルギーを取り去ってオゾンを安定化する役割を果たすもので、成層圏では窒素分子と酸素分子がこれにあたる。オゾンの光分解は酸素原子を作り、すぐに酸素分子と結合してオゾンを再生するので正味のオゾン消滅とはならない。正味のオゾン消滅となるのは酸素原子との反応である。さらに、HO_x (x=0,1,2)、NO_x (x=1,2)、ClO_x (x=0,1)、BrO_x (x=0,1) がオゾン消滅反応に関与している。

(2) 微量気体によるオゾン破壊

大気中の微量成分は、次のような触媒反応サイクルによってオゾンを破壊する。

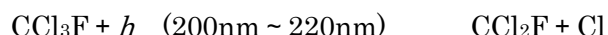


このサイクルでは、X は再生されるのでオゾンの破壊効率は極めて大きい。X として重要なものは H、OH、NO、Cl、Br であり、前二者によるものは HO_x サイクル、以下 NO_x サイクル、ClO_x サイクル、BrO_x サイクルと呼ばれる。この反応サイクルを終結する反応が存在し、ClO_x サイクルの場合、



のような反応により終結する。終結反応で生成される分子は貯留成分と呼ばれている。X、XO を不活性な形で一時的に貯蔵するからである。

X として重要なものは塩素原子 Cl で、これはこの数十年間の人間活動のために成層圏に到達した CFC 等からもたらされる。CFC は主として 200nm ~ 220nm の太陽紫外線により分解して塩素原子を放出する。CFC-11 (CCl₃F) の場合



のように、初期過程では 1 個の塩素原子を放出するが、CCl₂F も最終的には Cl ないし ClO になってオゾンを破壊する。このような気相反応によるオゾン層破壊機構は、図 12 (第 2 部) に示された高度 40km 付近のオゾン減少を説明することができる。

同様なオゾン層破壊反応は、消火剤として使用されているハロンやくん蒸剤として使用されている臭化メチルが成層圏で分解されて生成する臭素原子 Br と一酸化臭素 BrO によっても進行する。臭素によるオゾン破壊の効率は塩素の場合より高いが、ハロン等の大気中の濃度が CFC よ

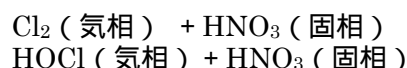
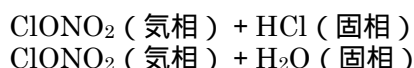
りもはるかに低いために、オゾン層破壊への寄与は今のところ CFC より小さい。

成層圏中の塩素・臭素原子の自然発生源として重要なものは塩化メチルと臭化メチルである。現在、人為起源の塩素・臭素の寄与は自然起源の 4 倍程度であるが、今世紀後半には同程度にまで減少すると予想されている。

(3) 南極オゾンホールにおけるオゾン層破壊の機構

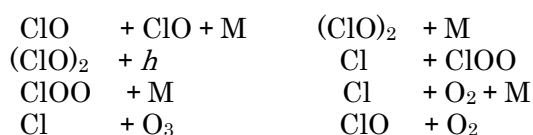
南極域では、春季に 10km ~ 25km の高度のオゾンが急速に減少し、特に 17km 付近ではオゾンがほとんどなくなってしまう。このようなオゾン層破壊は、ほぼ南極大陸をすっぽり覆う極渦の内部のオゾンが穴のように少なくなるような形で進行するため、オゾンホールと呼ばれている。オゾンホールは、南極域の特殊な気象条件と CFC 等から放出された塩素原子により、次のような機構で発生する。

南極域の冬および春には極渦と呼ばれる強い西風が南極上空を取りまく。極渦の内部では比較的風が弱く、非常に気温が低く(約 195K (-78) 以下)、外部との空気の交換があまりない。冬期の非常な低温のために、硝酸三水和物 ($\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) や氷を主成分とする極域成層圏雲 (PSC) が生成し、その表面で次のような不均一相反応によって活性度の低い塩素の貯留成分が不安定な成分に変換される。



HNO_3 は極域成層圏雲粒子に取り込まれて、ついには成層圏から取り除かれ、 NO_2 には戻らないため、 ClONO_2 を再生しない。春になって南極域に日が当たるようになると、 Cl_2 や HOCl は分解して塩素原子を生成し、再びオゾン破壊する。

この一連の過程の正味の結果は、塩素原子の増加と終結反応に必要な NO_2 の減少による ClO_x サイクルの活性化である。ただし下部成層圏では、連鎖反応中の $\text{ClO} + \text{O} \rightarrow \text{Cl} + \text{O}_2$ は有効ではないので、かわりに $(\text{ClO})_2$ や ClO_2 の関与する連鎖反応、 BrO と ClO の両者が関与する連鎖反応がオゾンを破壊する。



このようにして極渦内では、 ClO が増加するとともに貯留成分や NO_x 、水蒸気の濃度が減少し、特定の高度ではオゾンがほとんど消失するほどのオゾン層破壊が進行する。オゾンホールは、極渦の崩壊とともに消滅するが、この際オゾンの少なくなった空気は南半球中緯度に輸送されるので、オゾン減少は広範囲に及ぶことになる。

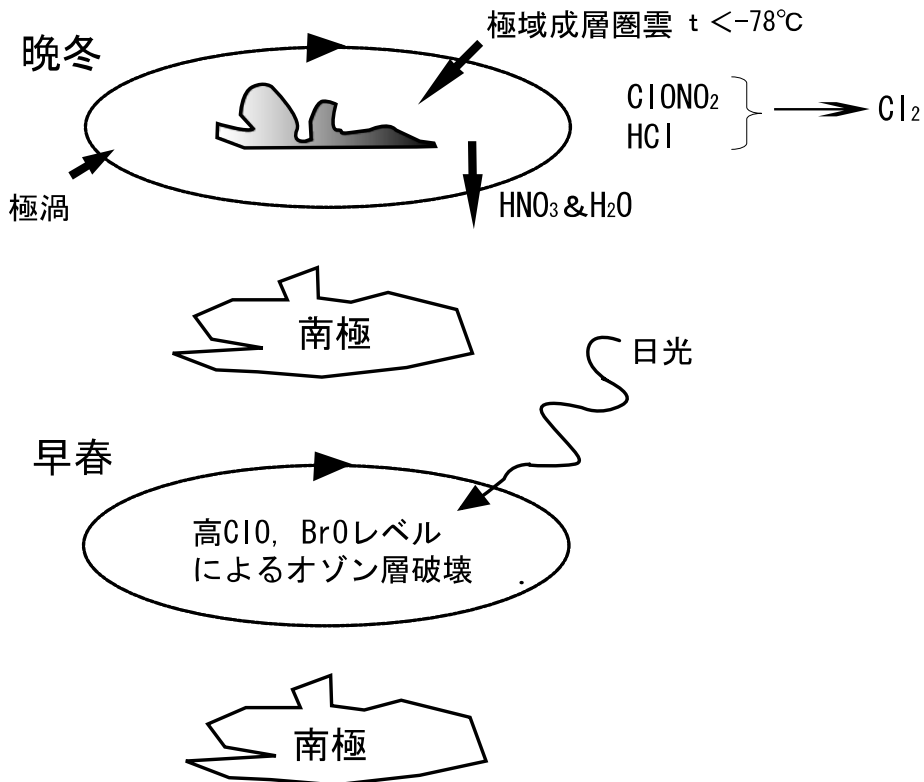
なお、極域成層圏雲 (PSC) には、以下の 2 つのタイプが存在する。

PSC タイプ

南極域や北極域の極渦内で生成する極域成層圏雲の内、硝酸と水を主成分とするもの。主に硝酸三水和物 ($\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) の結晶とされていたが、液体の極域成層圏雲 (硝酸、硫酸、水の三成分混合液滴) も観測されており成分は単純ではない。高度 20km 付近では、195K (-78) で出現する。

PSC タイプ

南極域や北極域の極渦内で生成する極域成層圏雲の内、氷を主成分とするもの。PSC タイプよりより低温 (高度 20km 付近で 188K (-85)) で出現し、粒径が大きい。重力落下することによって硝酸や水を成層圏から除去する役割を果たしていると考えられている。



(4) 北極域におけるオゾン層破壊の機構

南極域上空においては、PSC 形成に必要な低温域が安定に存在するが、北極域の成層圏においては、低温域に分裂や移動または衰弱が起こりやすく、PSC が持続的に存在できないため、南極域上空のオゾンホールに見られるようなオゾンの減少は生じないと考えられる。その理由は、北半球では南半球と比べて、海陸や大規模山岳の分布が東西方向に不均一であるため、対流圏の風が大きく乱されやすく、この乱れが成層圏に伝わってプラネタリー波と呼ばれる地球規模の波動を作り、極渦を不安定化するからである。すなわち、プラネタリー波は、低緯度から熱を輸送して極渦内の気温の低下をやわらげる他、極渦の中心を北極点からずらせたり、楕円形に変形させたり、極渦を崩壊させたりするためである。

しかし、1989 年及び 1991 ~ 1992 年にかけて実施された NASA の航空機を用いた調査によれば、北極域の成層圏においては、オゾン破壊作用の強い ClO 及び BrO の濃度が極めて高いことが報告されている。この ClO 及び BrO が、北半球高緯度におけるオゾン減少傾向を引き起こしていると考えられる。

また PSC 粒子表面上の不均一相反応によって強化された塩素及び臭素化合物によるオゾン破壊の進んだ空気は、中緯度まで流出することがあるため、オゾン層破壊は北極域のみの問題にとどまらない可能性がある。

なお、北極域のオゾン層破壊の日本への影響を明らかにするため、国立環境研究所及び名古屋大学太陽地球環境研究所は母子里及び陸別観測所においてオゾン鉛直分布の観測を行っており、1996年4月及び1997年5月には北極域のオゾン層破壊の影響が観測された。

(5) その他のオゾン層破壊の機構

上記(3)(4)以外にも、硫酸エアロゾル表面での不均一相反応を通じて下部成層圏のオゾン層破壊が促進される。硫酸エアロゾルは静穏時にも成層圏に存在するが、ピナトゥボ火山のような大規模な火山噴火時には大幅に増加する。ピナトゥボ火山噴火後の1992年と1993年には、北半球全体で記録的なオゾン層破壊が観測された。

(6) 極域オゾンの将来予測

北半球高緯度域におけるオゾンの回復に関連して、いくつかの3次元モデルにより極域オゾンの将来予測がなされている(図65、66)。図65は、春季(3~4月)の北極域の最低オゾン全量について、温室効果ガスの増加をシナリオに含めて最新の「化学結合モデル」により将来予測を行ったものである。上段はシナリオの時間進行に沿ってシミュレーションを行った「時間発展数値実験」の結果であり、下段は将来のある時間に対応する温室効果ガス濃度においてモデルを何年か走らせた「時間断面数値実験」の結果である。どのモデルも、人工衛星搭載のTOMSによって観測された1980年から2000年にかけてのオゾン全量の減少傾向を再現できている。2000年以降については、比較のために表示された1998年アセスメントのGISSモデルのみが更に20年近いオゾン全量の低下を示すが、今回のアセスメントに用いられたモデルでは上昇に転じるものが多い。

いくつかのモデルによる南極におけるオゾンの予測を示す(図66)。いずれのモデルもこれまでの観測結果に概ね沿っている。予測によれば、全ての国々が改正・調整された議定書に従い、他の全ての影響が変わらないと仮定すると、2005~2020年頃にはオゾン層は回復に向かうことが示されている。

オゾン科学アセスメント2002にも引用された国立環境研究所と東京大学気候システムセンターとの共同開発の化学気候モデル(CCSR/NIES CCM)の改良が進められ、2002年アセスメント当时には考慮されていなかった臭素オゾン分解サイクルの導入や空間分解能の向上などが図られた。図67に新たなモデルを用いた時間発展数値実験によるオゾンホール面積の推移を等価成層圏塩素量(成層圏でのハロゲン濃度をオゾン破壊効率の違いを考慮して塩素濃度に換算して求めた量、EESC)と共に示した。なおEESCは、これまでのオゾンホール面積の拡大がEESCの増加によると仮定して、スケールを調整して示されている。今後のEESCの減少に伴い2020年頃にはオゾンホール面積の縮小傾向が観測されるものと予想される。一方で、オゾンホールの回復はEESCの減少に比べ遅れが生じる可能性も示唆される。回復の遅れが温室効果ガスの増加によるものかは今後の詳細な解析を待つ必要がある。

また、2000年の世界気候研究計画(WCRP)の報告によれば、成層圏の水蒸気の濃度は約4~6ppmvで、1950年代半ばから現在までで約2ppmv増加している。成層圏の水蒸気の増加は、PSC形成の促進やHO_xサイクルによるオゾン層破壊をもたらすことが考えられるため、オゾン層の回復が遅れる可能性がある。

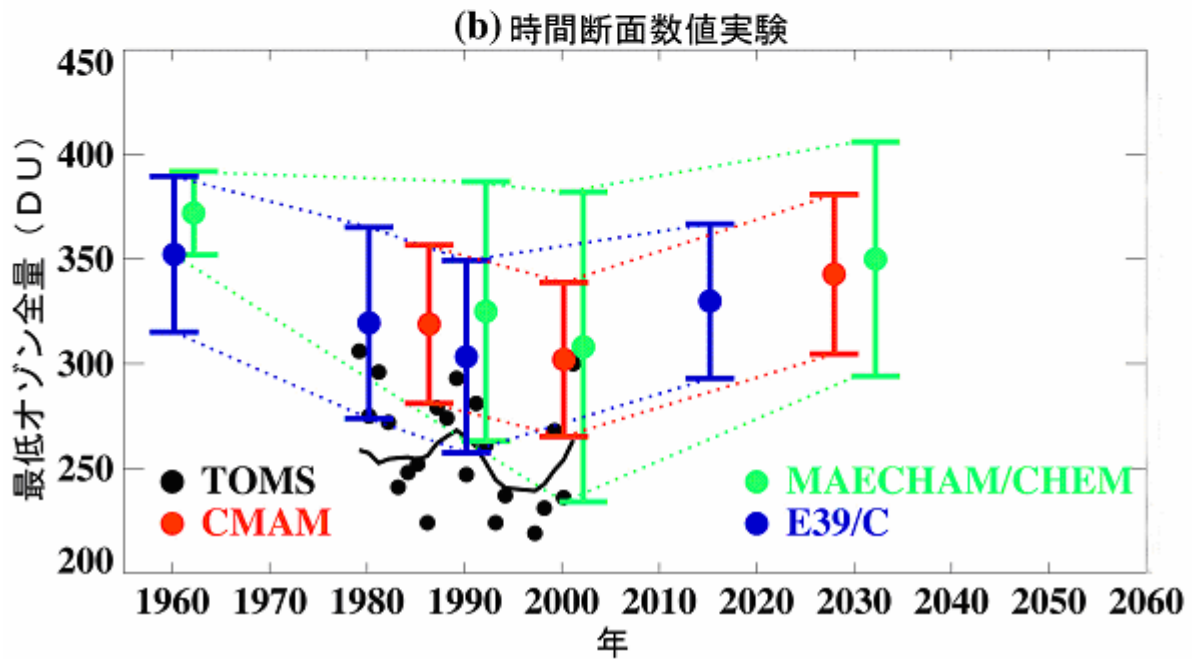
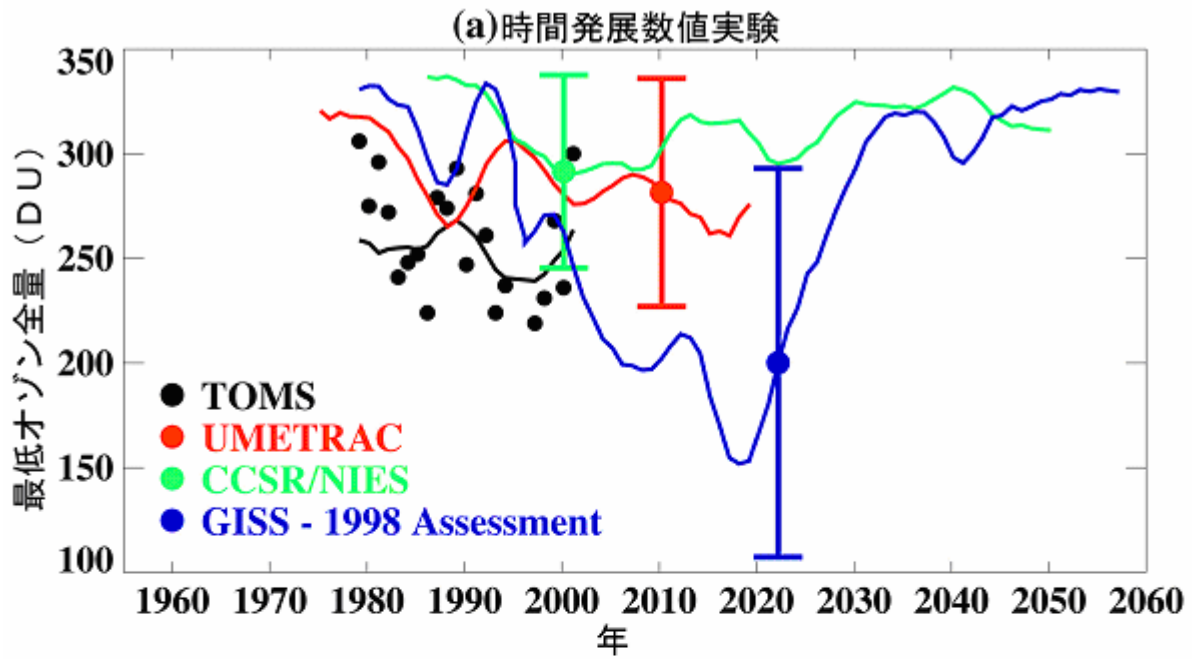
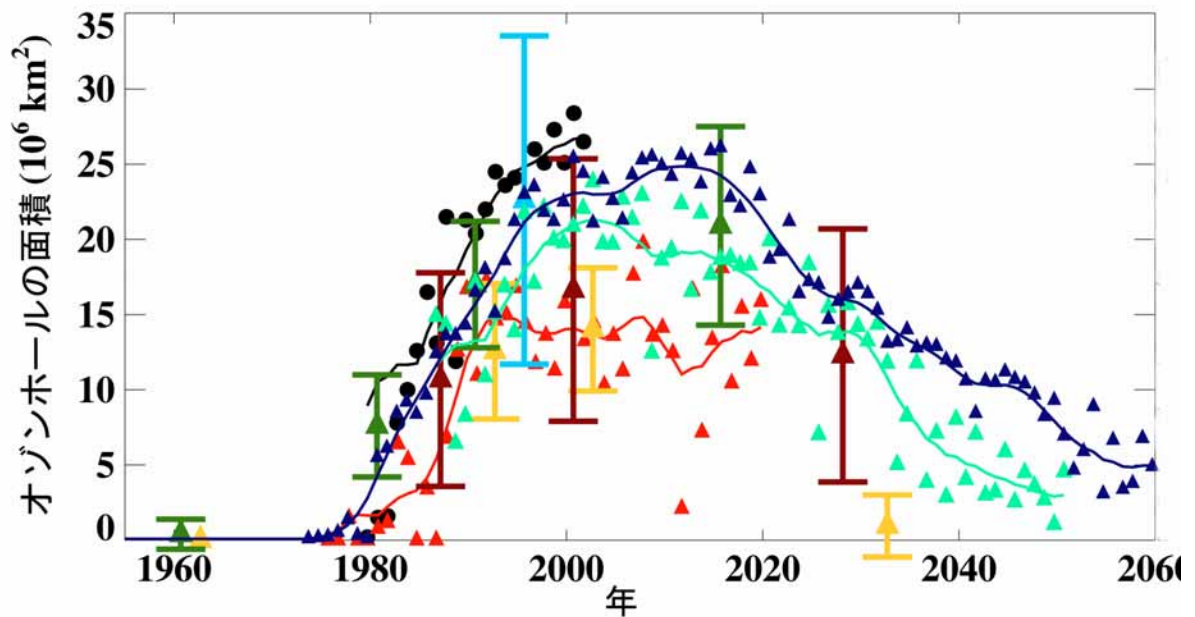
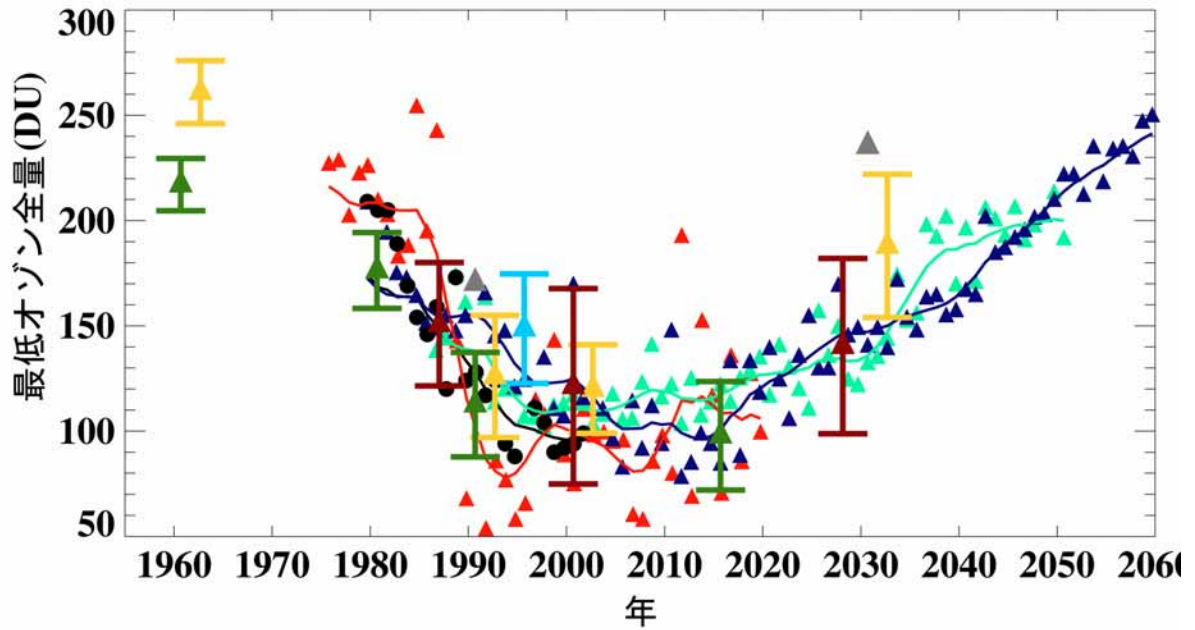


図65 北極域における春季最低オゾン全量の経年変化のモデル予測

オゾン全量は、北緯 60~90 度の 3~4 月最低オゾン全量を示す。エラーバーは年々変動の標準偏差の 2 倍に相当する。凡例中の UMETRAC 等の英略語は予測モデルの名称である。

(出典) Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2002 (WMO, 2003)



- TOMS
- ▲ CMAM
- ▲ UMETRAC
- ▲ MAECHAM/CHEM
- ▲ E39/C
- ▲ CCSR/NIES
- ▲ UIUC
- ▲ ULAQ
- ▲ GISS 98 Assessment

図66 南極域における春季最低オゾン全量とオゾンホール面積の経年変化のモデル予測*
 上図は、南緯60～90度の9～11月の最低オゾン全量を示す。下図は9～11月の間のオゾンホール面積の最大値を示す。

(出典) Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2002 (WMO, 2003)

* 巻頭口絵に掲載

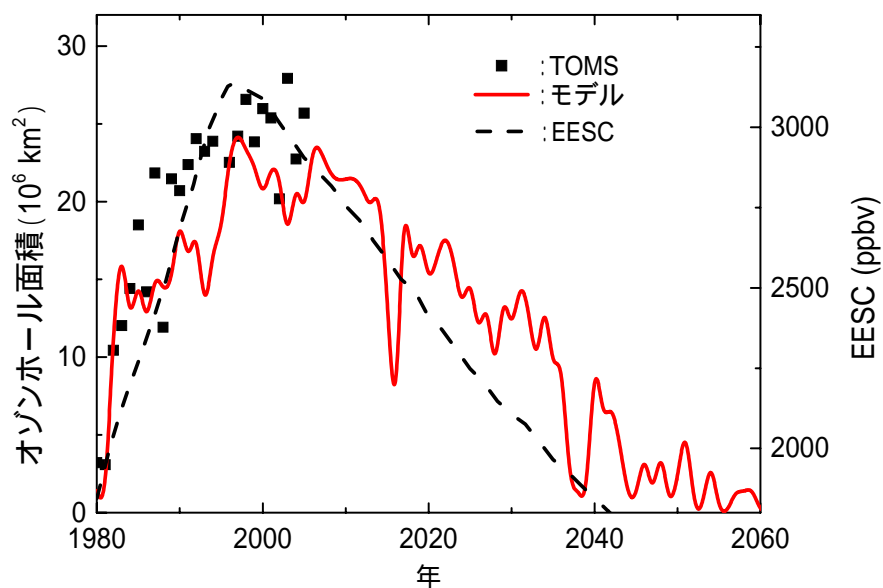


図67 化学気候モデルを用いた数値実験によるオゾンホール面積と等価成層圏塩素量の推移

実線はオゾンホールの面積、点線は等価成層圏塩素量 (EESC) を示す。EESCはオゾン科学アセスメント2002 (WMO 2003) のAbシナリオの値を用いている。■はTOMSの観測結果。

(出典) 国立環境研究所提供データ