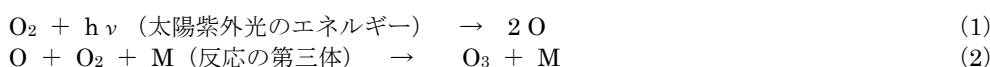


参考資料

参考資料1. 成層圏におけるオゾンの生成と消滅

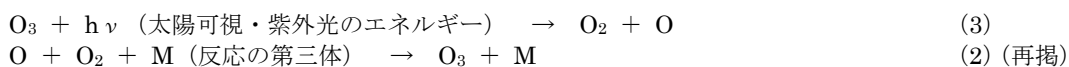
成層圏オゾンの生成・消滅反応

酸素原子3個から成るオゾン分子は、何らかの作用で酸素原子（O）が供給されれば、大気中では周囲にある酸素分子（O₂）とすばやく結合して生成される。これが大気中で唯一のオゾン生成反応である。成層圏中上部では、エネルギーの高い太陽紫外光によって酸素分子が光解離を起こし、酸素原子が供給される。



ここで、Mは窒素分子又は酸素分子で、反応によって生じた化学エネルギーを持ち去り、生成したオゾンを変化して再び分解（正確には「解離」という）しないようにする*。

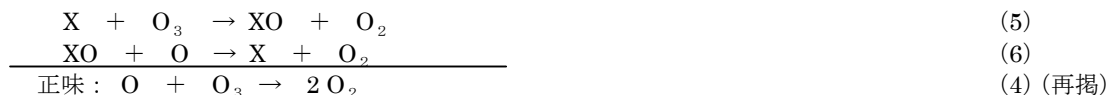
オゾンは太陽可視**・紫外光を吸収して解離するが、この過程では酸素原子を生じ、酸素原子は直ちに反応（2）によりオゾンを再生するので、この過程では正味のオゾン消滅は起らない。



実質的なオゾンの消滅となるのは、オゾンと酸素原子の反応で2個の酸素分子にもどる反応である。



この反応以外にも、成層圏に存在する極微量の活性種である水素酸化物（HO_xと総称。H、OH、HO₂のこと）、窒素酸化物（NO_xと総称。NO及びNO₂）、塩素酸化物（ClO_xと総称。Cl及びClO）、臭素酸化物（BrO_xと総称。Br及びBrO）が以下のような触媒反応サイクルによって、実質的なオゾンの消滅をもたらしている。



ここでXはH、OH、NO、Cl又はBrである。Xはこの反応サイクルで再生されるため、

* Mはこの過程の中で成層圏の加熱源となる役割も果たす。なお、成層圏の熱源として最大のものは、(1)の反応式に示した酸素分子の光解離の過程である。酸素分子が原子に分かれる際に利用した太陽紫外光のエネルギーのうち、余分なものが熱になることにより成層圏が加熱される。

** オゾンの光解離は、紫外線のみではなく、可視光（人間の目に見える光）や赤外線の一部（理論的には波長1180nm以下）でも起こる。対流圏でもオゾンは日射で破壊されている。

(4) の反応よりも効率よくオゾンを壊すことができる。下部成層圏において酸素原子は極微量なので、反応(6)は有効に働かない。しかし、XがOH、Cl又はBrの場合は、酸素原子を要しない反応があるので*、それらは下部成層圏においても有効なオゾン消滅反応サイクルとして働く。

成層圏に存在するHO_xの源として、自然界には水蒸気とメタン、NO_xの源は一酸化二窒素、ClO_xの源は塩化メチル、BrO_xの源としては臭化メチルがある。これらはいずれも地表に発生源を持つ。

オゾン層の破壊

人類活動の拡大によって、メタン、一酸化二窒素、臭化メチルなどの自然界の収支が乱され始め、人為的発生源が付加されることによって、これらの成分の大気中濃度が増加し始めた。さらに、窒素酸化物と塩素酸化物・臭素酸化物については、新たな人為的発生源が現れた。すなわち、巡航中の航空機から排出されるNO_xが直接成層圏に注入されており、また、人工物質である四塩化炭素、1,1,1-トリクロロエタン、クロロフルオロカーボン(CFC)類、ハイドロクロロフルオロカーボン(HCFC)類及びハロン類は、下層大気でほとんど壊れずに中上部成層圏まで上昇して、そこでエネルギーの高い太陽紫外光によって解離を起こし(一部水素を含むものは大気中のOHラジカルとの反応で壊れるので、成層圏でも対流圏でも壊れる)、ClO_x又はBrO_xに変化する。特にCFC類に代表される有機塩素化合物の大気濃度の増加によって、塩素酸化物によるオゾン破壊反応サイクルが強まった。これによって、成層圏におけるオゾンの生成・消滅の平衡点が変化し、全地球的規模でオゾン濃度が減少することとなった。

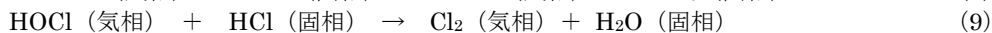
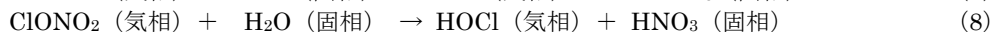
オゾンホールと極域のオゾン破壊プロセス

南極域の成層圏オゾンは、北半球の同緯度と比べて冬・春には著しく少ないことが知られていた。これは、北極域に比べて南極域では、極をめぐる成層圏の西風(極夜渦又は極渦という)が円状に安定して流れているため、極域の空気は低緯度側のオゾンの濃い空気と混ざりにくいからだと説明されてきた。1980年代に入って、春季特に10月期にはオゾン量が異常に少ないこと、さらにその量が年々減少を続けていること、また、この低オゾン量の領域は南極大陸全域にかぶさるように広がっていることが明らかとなって、この現象をオゾンホールと呼ぶようになった。

オゾンホール内側の下部成層圏(高度10~25 km)では、南半球の春季にはオゾンがなくなるといえるほど低濃度となる。通常この高度領域においては、塩素酸化物・臭素酸化物の大部分は化学的にやや不活性な貯留成分の形で存在しているため、オゾン破壊反応サイクルはそれほど強力に働かない。しかし、そこに極域成層圏雲(PSC)が存在すると、

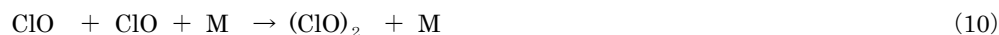
* 具体的には、 $\text{HO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{OH} + 2\text{O}_2$ の反応、 $\text{ClO} + \text{ClO}$ の反応から始まりClに戻るサイクル、 $\text{ClO} + \text{BrO}$ の反応から始まりBr又はClに戻るサイクルである(P42参照)。

その粒子表面で起こる不均一相反応によって、やや不活性な硝酸塩素 (ClONO_2) が活性な塩素分子 (Cl_2) に変換される。

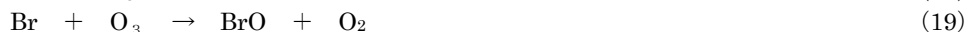


ここで硝酸 (HNO_3) は極域成層圏雲粒子上にとどまったままなので、貯留されていた硝酸塩素の活性化が冬の間大きく進行することになる。不均一相反応で生成された Cl_2 は太陽光が当たると塩素原子に分解されて、オゾン破壊する触媒反応サイクルが働くようになる。

下部成層圏における、 ClO_x のオゾン破壊触媒反応サイクルには、以下のような二量体を経由するサイクルと塩素・臭素共働サイクルがあることがわかっている。



及び



南極域と北極域の相違

極域成層圏雲は冬季成層圏の極低温状態でのみ存在し、高度 20 km 付近で -78°C 以下で形成される、硝酸水和物の結晶微粒子又は硫酸・硝酸・水の過飽和混合液の微粒子からなるものと、 -85°C 以下で形成される氷の結晶微粒子から成るものとの二種類がある。極夜渦が安定していて成層圏大気が極低温となる南極域冬季では、極域成層圏雲が下部成層圏に常に存在し、塩素化合物は活性化され、春になって成層圏に太陽光が当たると、一気にオゾン破壊触媒反応サイクルが働き出し、オゾンが減少し始める。

一方、北極域の冬季は、成層圏の極夜渦は下層大気の擾乱の影響を受けて変形・蛇行しやすく、冬の途中で分裂・衰退することもあり、一般的に不安定である。このため、極域成層圏雲は冬の間長期継続して存在することは珍しく、したがって南極域のような大規模なオゾンホールは発生しにくい。それでも、南極域と同じオゾン破壊触媒反応は北極域でも働いており、年によっては小規模のオゾンホールが現れることもある。オゾンが少なくなった北極域の空気は間歇的に低緯度側に拡がるので、北半球の中高緯度における冬・春のオゾン減少は近年顕著である。

参考資料2. オゾン層観測手法の種類

ドブソン分光光度計等

(全量観測)

現在、オゾン層の観測手法として標準とされているのは、ドブソン分光光度計による測定である。ドブソン分光光度計は、直達又は天空から散乱された太陽紫外線をプリズムによって分光し、オゾンに強く吸収される波長の光と比較的吸収が少ない波長の光の強度比を測定することにより、地上から大気上端までの気柱に含まれるオゾンの総量（オゾン全量）を求めるものである。

同様の測定器として、ブリュワ分光光度計、フィルター式分光光度計（M83型又はM124型）等がある。前者は回折格子を用いて分光を行うもので、信号処理の自動化が図られている。後者は二つのバンドパス・フィルターによる分光光度計で、旧ソ連圏で使用されている。フィルターの光学特性の変化のため測定精度はドブソン分光光度計より落ちるが、最近では改善されている。

(反転観測)

ドブソン分光光度計を用いてオゾンの高度分布を求める手法で、天頂方向から入射する光の強度比を2種類の波長で測定する。この場合、大気に入射した太陽光のうち、空気分子で散乱され真下に向かったものが測定される。どの高度で散乱された光が卓越するかは、太陽天頂角と波長に依存する。これらの関係は、太陽天頂角が大きいほど高度依存性が強くなるので、いくつかの異なる太陽天頂角での測定から、オゾンの高度層ごとの濃度が算出される。

オゾンゾンデ

オゾンゾンデはゴム気球に測定器を取り付けて飛揚させ、各高度で測定したデータを無線で地上に送信するもので、地上から高度35 km位までの間のオゾン濃度を測定することができる。定常的に使われているオゾンゾンデの測定原理は、電気化学法と呼ばれるものである。ヨウ化カリウム（KI）溶液にオゾンを含む空気を通し、ヨウ化カリウムとオゾンの反応で生じるヨウ素分子が陰極電子と作用してできる陰イオンによる電流を測定する。この場合、反応したオゾンの数密度に比例した電流が得られるので、空気中のオゾン濃度がわかる。

レーザーレーダー

レーザーレーダー（ライダー）は、レーザー光を用いた一種のレーダーである。ドブソン分光光度計が太陽紫外線を光源としてオゾンによる吸光を測定するのにに対し、レーザーレーダーは自らが紫外レーザー光を発して、大気による散乱光を発生させ、オゾンによる

その吸収の大きさを測定することでオゾン密度を求める。また、パルス光を用いるので、高度分布を求めることができる。

具体的には、オゾンによる吸収の大きな波長と比較的吸収の小さな波長のレーザーパルス光を大気中に発射する。レーザー光は空気分子などで散乱されるので、後方に散乱される光を光学望遠鏡（受光望遠鏡）で受信し、パルスを発してから時間遅れの関数として記録する。時間の遅れからは距離（高度）の情報が得られ、2つの波長の信号強度の違いにより地上からその高度までのオゾンによる光の減衰（積分された吸収量）がわかる。したがって、一定の演算処理によってオゾン密度の高度分布が計算される。

これまで、米、仏、日本等で開発されてきたオゾンレーザーレーダーによれば、高度40～50 kmの上部成層圏までの測定を、2～4時間の測定時間をかけることにより高度分解能1～4 kmで行える。

ミリ波センサー

オゾンからの熱放射をミリ波帯で測定するもので、オゾン分子の回転状態遷移によって生じるスペクトル線の輪郭からオゾンの高度分布に関する情報が得られる。大気の高い高度から発せられるスペクトル線の輪郭は、幅の狭いスペクトルとなるが、高度が下がると空気分子との衝突のためスペクトル幅が広がる。測定されるスペクトルは、これらの重ね合わせである。気温・気圧の高度分布がわかっているならば、各高度に対するスペクトルの形状は計算されるので、オゾンの高度分布を算出することができる。

ミリ波センサーは、昼夜を問わず観測できるという利点がある。高度70～80 kmまでの高度分布を分解能10 km程度、5～20分程度で測定できる。

人工衛星センサー

すべての気体成分は、それぞれ固有の放射・吸収スペクトルを有していることから、適切な波長を選んで、大気の放射・吸収の測定を行うことで、成分別の濃度を遠隔的に測定することができる。衛星に搭載されるオゾン観測センサーとしては、オゾンの発する赤外放射やミリ波放射を測定する方式（放射測定法）と、オゾンによる太陽光の吸収を測定する方式（吸光測定法）とに大別できる。後者にはさらに、太陽光を直接の光源として地球周縁大気を通過する際の吸収を測定する方法（太陽掩蔽法）と、地球大気による太陽光の散乱光を測定する方法（後方散乱法）とがある。

放射測定法に基づくセンサーにも、地球周縁方向を測定対象とする方法と、衛星直下を測定方向とする方法がある。前者の代表例としては、LIMS、CLAES、MLS、後者には、IMGがある。

太陽掩蔽法では、太陽とセンサーの位置関係によって主たる吸収を受ける高度が異なることを利用して、高度分布の測定を高精度に行うことができる。太陽掩蔽法の代表例としては、SAGE、SAGE II、HALOE、ILAS、ILAS-IIが挙げられる。後方散乱法の場合には、空気分子で後方散乱された太陽紫外線強度をいくつかの波長で測定する。波長によって大

気層への紫外線の侵入高度が異なることを利用して、オゾン高度分布又は全量を求める。
後方散乱法としては、TOMS、SBUV/2、GOME等が代表的である（表1-資-1）。

表1-資-1 人工衛星センサーの分類

	センサー名	測定項目	観測国	搭載衛星名	
放射測定法	地球周縁方向	LIMS	N ₂ O、CH ₄ 、HNO ₃ 、H ₂ O、NO ₂	米国	Nimbus-7
		CLAES	ClO、HCl、ClONO ₂	米国	UARS
		MLS	ClO、HNO ₃ 、H ₂ O、O ₃ 、ClONO ₂ 、HCl	米国	UARS
		MIPAS	O ₃ 、H ₂ O、CH ₄ 、N ₂ O、HNO ₃ 、CFC's	欧州	Envisat
		SMR	O ₃ 、ClO、HNO ₃ 、NO ₂ 、N ₂ O、CH ₄ 、水蒸気、CO	欧州	ODIN
	衛星直下方向	IMG	気温、O ₃ 、H ₂ O、CH ₄ 、CO	日本	ADEOS (みどり)
TOVS/HIRS		気温、水蒸気、O ₃	米国	NOAA シリーズ	
吸光測定法	太陽掩蔽法	ILAS	気温、気圧、O ₃ 、H ₂ O、CH ₄ 、HNO ₃ 、NO ₂ 、N ₂ O、エアロゾル	日本	ADEOS (みどり)
		ILAS-II	気温、気圧、O ₃ 、HNO ₃ 、NO ₂ 、N ₂ O、CH ₄ 、H ₂ O、エアロゾル	日本	ADEOS II (みどり II)
		SAGE	O ₃ 、エアロゾル	米国	AEM2
		SAGE II	O ₃ 、H ₂ O、NO ₂ 、エアロゾル	米国	ERBS
		SAGE III	エアロゾル、H ₂ O、NO ₂ 、NO ₃ 、O ₃ 、OCIO、気温、気圧、雲	米国	METEOR-3M
		HALOE	HCl、HF、ClO、NO ₂	米国	UARS
		POAM III	気温、H ₂ O、O ₃ 、エアロゾル、NO ₂	米国	SPOT4
	恒星掩蔽法	GOMOS	O ₃ 、NO ₂ 、NO ₃ 、OCIO、気温、H ₂ O	欧州	Envisat
	後方散乱法	BUV	O ₃	日本	EXOS-C (おおぞら)
		TOMS	O ₃ 、SO ₂ 、エアロゾル、UV-B	米国	Nimbus-7、Meteor-3、Earth Probe
				日本	ADEOS (みどり)
		OMI	O ₃ 、NO ₂ 、SO ₂ 、OCIO、HCHO、BrO、UV-B、エアロゾル、雲	米国	EOS-Aura
		SBUV	O ₃	米国	Nimbus-7
		SBUV/2	O ₃	米国	NOAA シリーズ
		GOME	BrO、NO ₂ 、OCIO、O ₃	欧州	ERS-2
太陽・月遮蔽法、後方散乱法	SCIAMACHY	O ₃ 、CO、CH ₄ 、N ₂ O、NO ₂ 、SO ₂ 、HCHO、H ₂ O、BrO、ClO、気温、エアロゾル	欧州	Envisat	

参考資料3. オゾン層の観測ネットワーク

全球大気監視計画(GAW 計画)

国際オゾン委員会 (IOC) は、1957～1958年の国際地球観測年 (IGY) に際して各国の気象機関にオゾン観測の実施を呼びかけ、これにより全地球規模でオゾン観測が行われるようになった。オゾン層破壊が懸念されるようになって、オゾン層のモニタリングの重要性が再認識され、WMO は、1981年にこれまでの観測所網を全球オゾン観測システム (GO₃OS: Global Ozone Observing System) として整備した。

また、オゾン層破壊、地球温暖化等の地球環境問題の顕在化に伴い、オゾン、温室効果ガスなどの大気微量成分を地球規模で観測し、データの収集、管理、提供を行う体制の実現が必要になったことから、WMO は1989年に既存の観測網である GO₃OS 及び大気バックグラウンド汚染監視網 (BAPMoN: Background Air Pollution Monitoring Network) を基礎とした全球大気監視 (GAW) 計画を発足させた。

大気組成変化検出のためのネットワーク(NDACC)

オゾン層の変化を早期に検出し、また、オゾン層変動のメカニズムを理解することを目的として、レーザーレーダー、ミリ波放射計、フーリエ変換赤外分光計、可視・紫外分光計等の地上ベースの遠隔測定によるモニタリングステーション (一次ステーション) を北極域、北半球中緯度、熱帯、南半球中緯度及び南極大陸に配備するプロジェクトが国際的に進められている。また、二次ステーション等における補助的観測が呼びかけられている。

我が国は、運営委員会に参加している他、一次ステーションにおける観測を実施しており (赤外分光計: 気象庁気象研究所、ニュージーランドのローダーにおけるエアロゾルレーザーレーダー: 気象庁気象研究所)、また、補助的観測にも参加している (つくばにおけるオゾンレーザーレーダー、北海道陸別町におけるミリ波オゾン放射計: 国立環境研究所、北海道における可視紫外分光計及び赤外分光計: 名古屋大学)。

地球観測衛星計画

世界の地球観測衛星計画については、地球観測衛星委員会 (CEOS) において、基本的な調整が図られている。CEOSとは、地球観測衛星システムに関する調整と情報交換を行うことを目的として、1984年に設立された国際機関で、各国の宇宙開発機関、観測データの利用機関、国際研究機関等を加えた組織である。

参考資料4. オゾンデータの管理・公表

気象庁によるデータ収集・管理・公表

我が国が収集した札幌、つくば、那覇、南鳥島、南極昭和基地におけるオゾン観測データは、気象庁地球環境・海洋部オゾン層情報センターに集められ、データチェックを経た後、毎月20日頃に「オゾン層観測速報」として各地のオゾン全量の概要・経過等について発表される。これらの観測による成果については、毎年「オゾン層観測報告」は印刷物で、「大気・海洋環境観測報告」はCD-ROMで公表されている。

WOUDCによるデータ収集・管理・公表

日本を含め世界各地から収集したオゾンデータは、カナダにあるWMOの世界オゾン・UVデータセンター(WOUDC)に送付され、全球規模の品質管理が行われる。また、反転観測値については、すべての観測点のデータを同一方式で処理して高度層ごとのオゾン量の算出を行っている。

これらの結果は、WOUDCに保存されるとともに、「世界のオゾンデータ (Ozone Data for the World)」としてインターネット及びCD-ROMの形で公表され、世界各国に還元されている。

このほか、NASAやドイツ航空宇宙センター(DLR)が、TOMSデータやGOMEデータ等の衛星による観測データをインターネット上で公開している。

参考資料5. 2006年の月平均オゾン全量と平年比偏差の全球分布

月平均オゾン全量・平年比偏差の全球分布図を以下に示す（図1-資-1、図1-資-2）。月平均オゾン全量（左図）の等値線間隔は30 m atm-cm、平年比偏差（右図）については5%である。陰影部は太陽高度角の関係で観測できない領域を示す。左図の点域は参照値より少ない領域を表しており、中・高緯度でオゾンが参照値より少ない領域があることがわかる。NASA提供のOMIデータをもとに気象庁が作成した。図1-資-1及び図1-資-2の出典は気象庁オゾン層観測報告2006による。

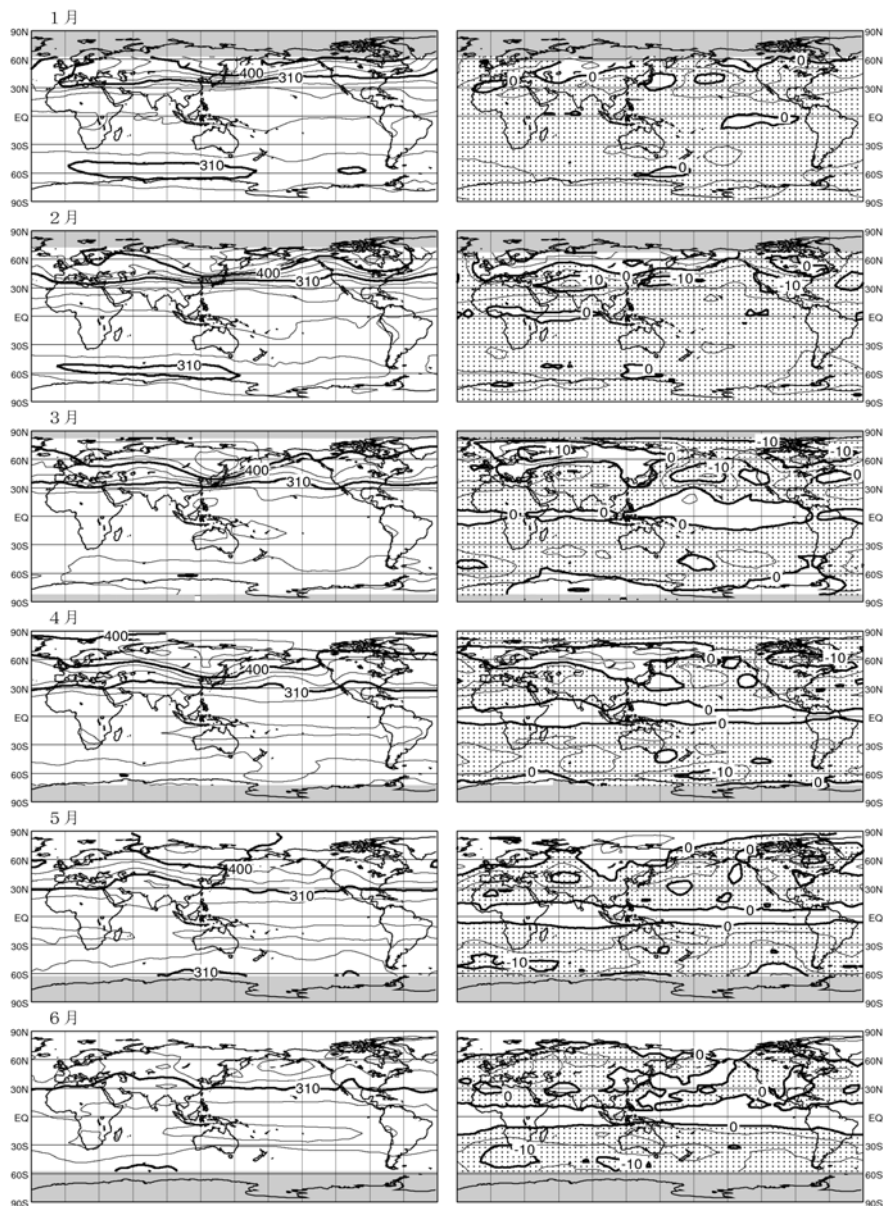


図1-資-1 月平均オゾン全量・平年比偏差の全球分布図（2006年1-6月）

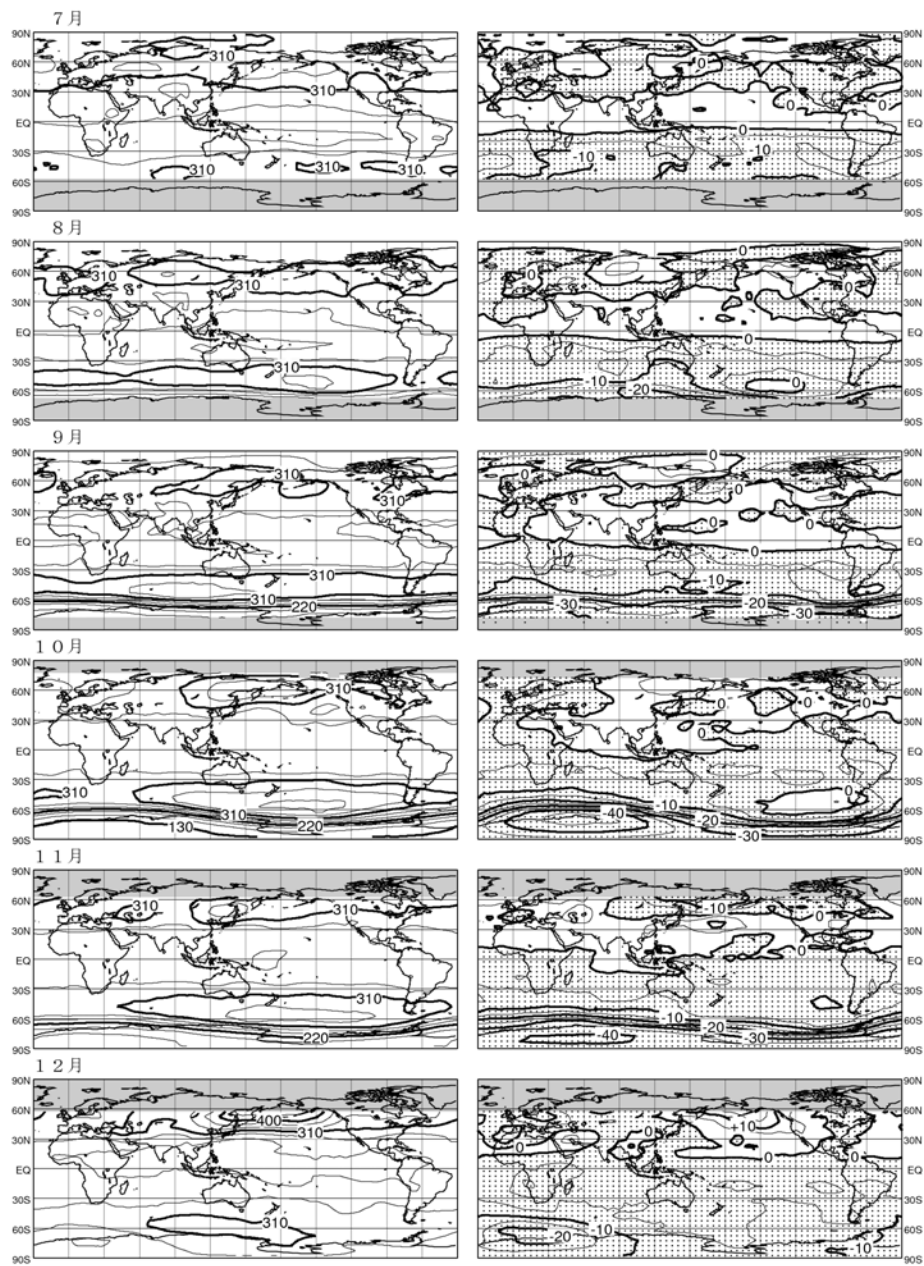


図1-資-2 月平均オゾン全量・平年比偏差の全球分布図（2006年7-12月）

参考資料6. 1979~2006年の南半球の月平均オゾン全量分布(10月)

220m atm-cm以下のオゾンホール領域を点域で示しており、オゾンホールの経年変化がわかる。NASA提供のOMIデータをもとに気象庁が作成した。出典はいずれも気象庁オゾン層観測報告2006による。

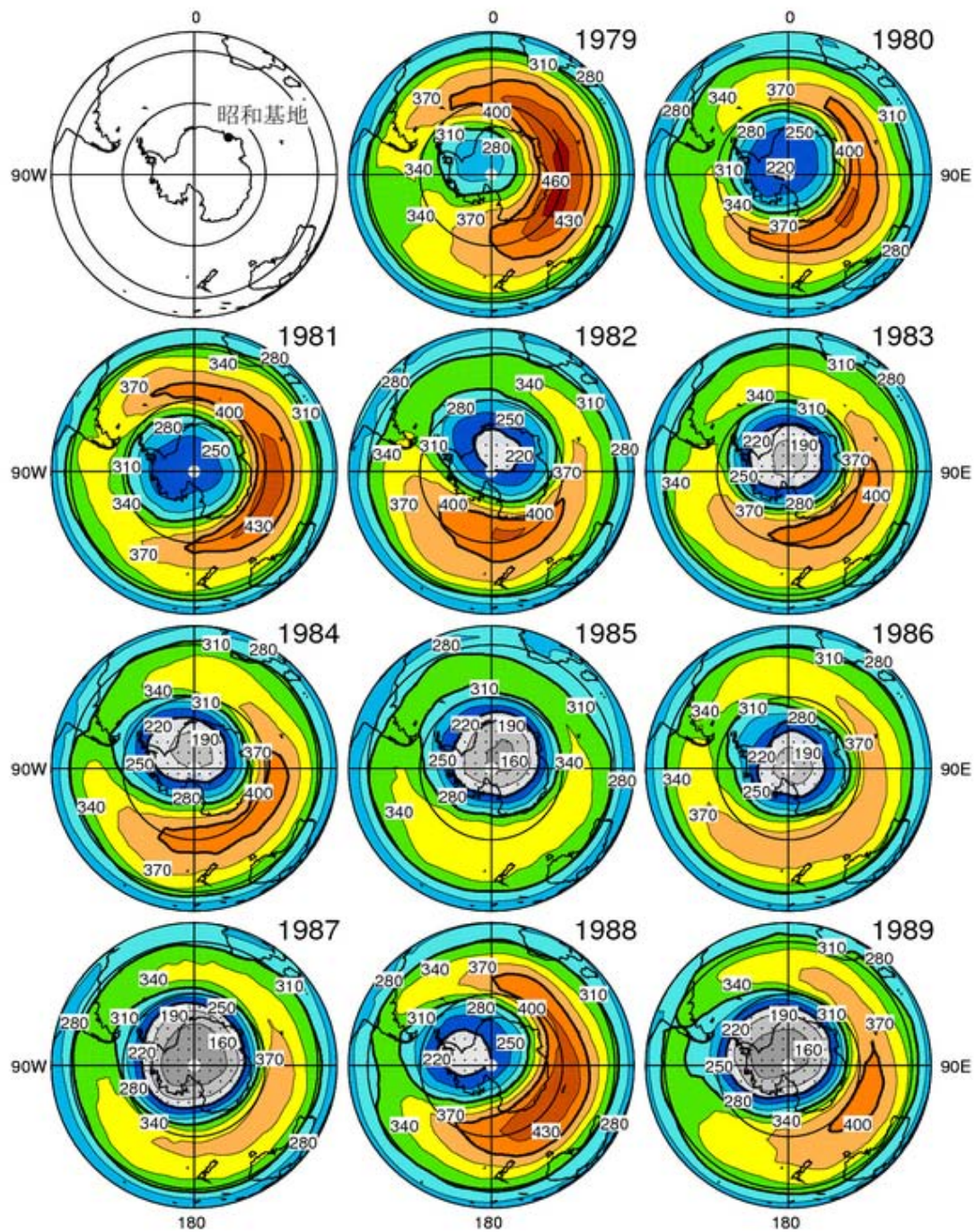


図1-資-3 10月の南半球月平均オゾン全量分布図(1979-1989年)

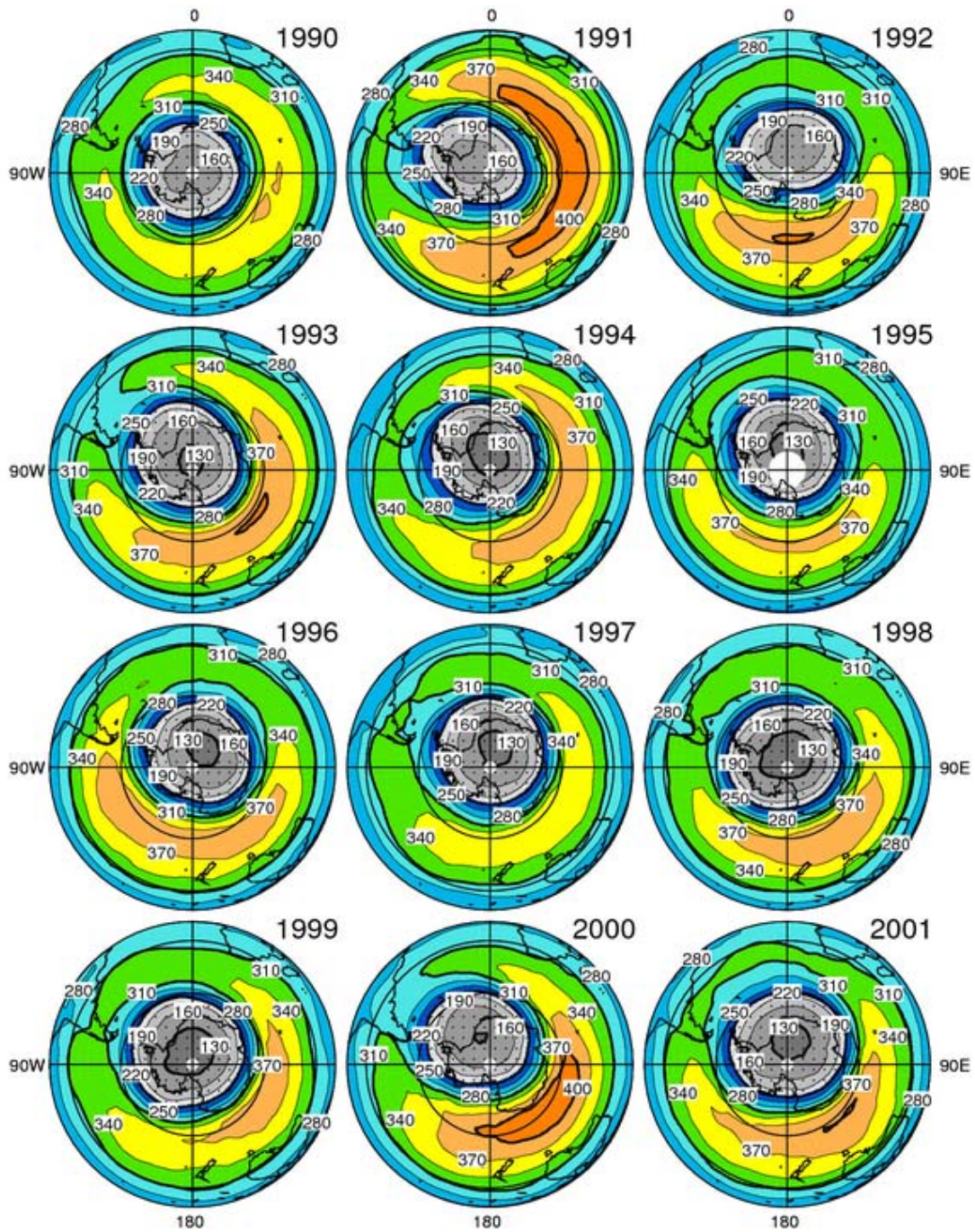


図1-資-4 10月の南半球月平均オゾン全量分布図（1990-2001年）

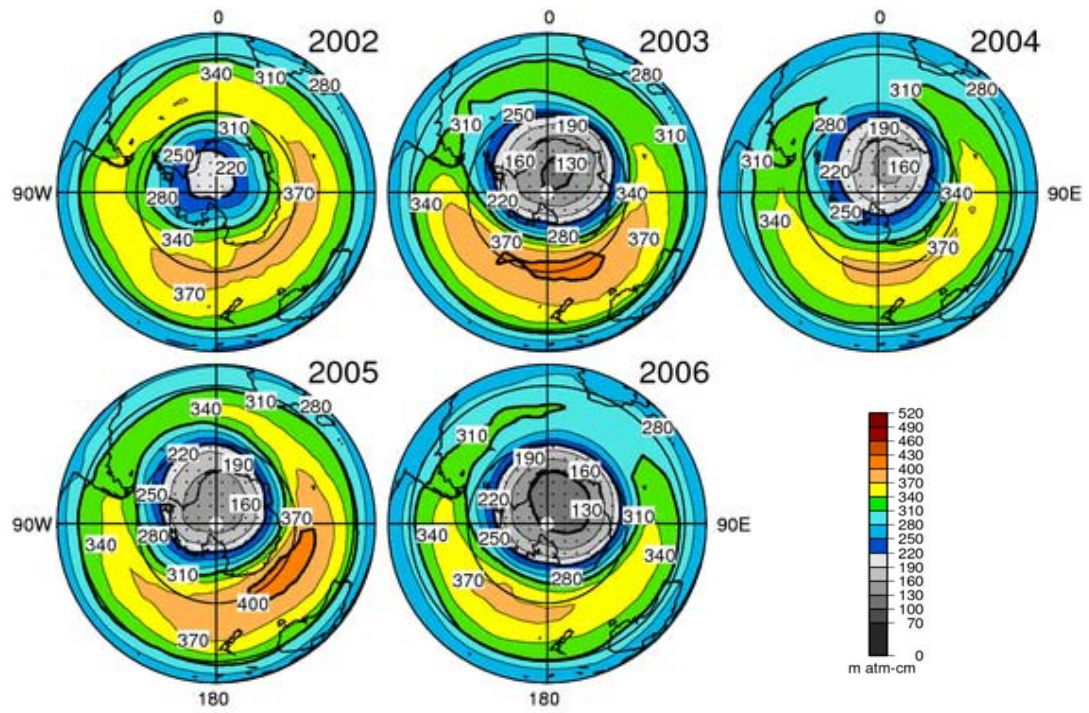


図1-資-5 10月の南半球月平均オゾン全量分布図(2002-2006年)

参考資料7. 地上観測による南極域でのオゾン全量推移

昭和基地（●印）、ハレー（△印）、ベルナドスキ/ファラデイ（+印）、ロゼラ（□印）及びアライバルハイツ（○印）における2006年8～12月のオゾン全量観測値を図1-資-6に示す。また、図中にはオゾンホールを目安とする220 m atm-cmを破線で示した。

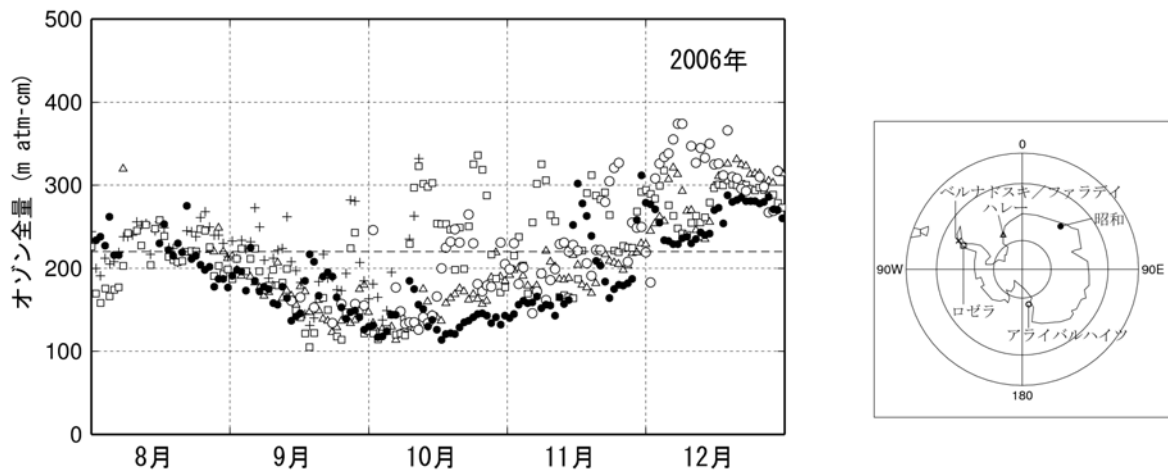


図1-資-6 南極域各国基地におけるオゾン全量の変化（2006年）

（出典）気象庁 オゾン層観測報告:2006

