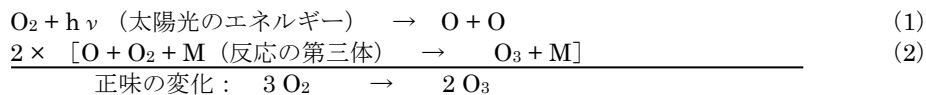


参考資料

参考資料1. 成層圏におけるオゾンの生成と消滅

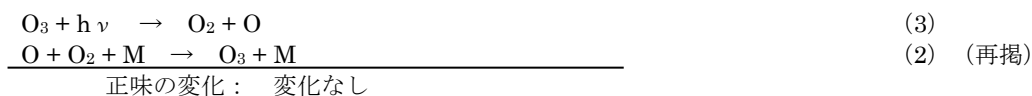
成層圏オゾンの生成・消滅反応

大気中でオゾン (O_3) を生成する唯一の反応は、何らかの作用によって大気中に供給された酸素原子 (O) と大気の主成分の一つである酸素分子 (O_2) との結合反応 (反応 (2)) である。成層圏で正味の化学変化としてオゾンの生成をもたらすための酸素原子の供給源は、エネルギーの高い太陽紫外線が到達する成層圏中上部での酸素分子の光解離反応 (反応 (1)) である。



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、生成したオゾン安定化して再び酸素原子と酸素分子に解離しないようにする役割を担っている。

オゾンは太陽の光を吸収して解離し、酸素原子を生成する (反応 (3)) *。オゾンの光解離によって生成した酸素原子は直ちに反応 (2) によってオゾン再生するので、反応 (3) と (2) では正味の化学変化 (オゾンの生成・消滅) は起こらない。酸素分子の光解離 (反応 (1)) によって酸素原子が生成した場合は、正味としてオゾンの生成をもたらすのと、対照的である。



ここで示した反応 (3) と (2) は、成層圏でのオゾンを取り巻く反応の中で最も活発に起こっている反応である。この2つの反応は正味の変化としては何らの化学変化も引き起こさないものの、紫外線を熱に変換する反応に相当しており、周りの大気を暖める役割を果たしている。

反応 (3) によって生成された酸素原子の大部分は上述のとおり反応 (2) によってオゾン再生するが、ごく一部はオゾンと反応することで酸素分子にもどる (反応 (4))。これが成層圏におけるオゾンの分解反応である。

* 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 より短波長の光) でも起こる。

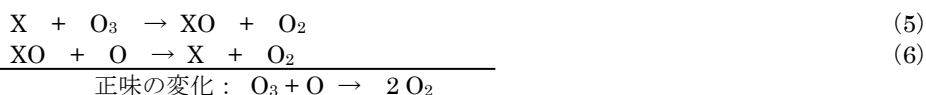


反応 (3) と (4) の正味の化学変化は、反応 (1) と (2) による正味の化学変化 (オゾンの生成) のちょうど逆の変化になっている。

成層圏でのオゾンの生成・消滅の基本的な部分は、反応 (1) ~ (4) によって構成される一連の化学反応群で説明される。反応 (1) ~ (4) は酸素のみを考慮した化学反応群であり、純酸素機構あるいはチャップマン機構と呼ばれている。

オゾン分解反応サイクル

成層圏では、反応 (3) と (4) によるオゾン分解反応以外にも、成層圏に存在する極微量の活性種が関与するオゾン分解反応がある。オゾン分解反応に関与する活性種としては、水素酸化物 (HO_x と総称。H、OH及び HO_2)、窒素酸化物 (NO_x と総称。NO及び NO_2)、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) がある。これらの活性種が極微量であるにもかかわらずオゾン層でのオゾンの消失に影響を及ぼし得るのは、これらの活性種の関与するオゾン分解反応が連鎖反応になっているためである。これまでに幾つかのオゾン分解反応が提案されているが、その中でも成層圏中上部で重要となる反応は次に示す反応である。



ここで、XはH、OH、NO、Cl又はBrである。反応 (5) と (6) は、オゾン分解反応サイクルを構成しており、例えば $\text{X}=\text{Cl}$ の場合、 ClO_x サイクルと呼ばれている*。 ClO_x サイクルは、Molina と Rowland のクロロフルオロカーボン (CFC) によるオゾン層破壊の予見として有名である**。 ClO_x サイクルの場合、反応 (5) によって一酸化塩素 (ClO) に変換された塩素原子 (Cl) が反応 (6) によって再生され、再び反応 (5) に関与することで、連鎖的にオゾンを分解する***。なお、 ClO_x サイクルをはじめとする XO_x サイクルの正味の化学変化は反応 (4) と同じ****である。

*同様に、 $\text{X}=\text{H}$ 又は OH の場合は HO_x サイクル、 $\text{X}=\text{NO}$ の場合は NO_x サイクル、 $\text{X}=\text{Br}$ の場合は BrO_x サイクル、と呼ばれる。また、オゾン分解反応サイクルは総称として、 XO_x サイクルと呼ばれている。

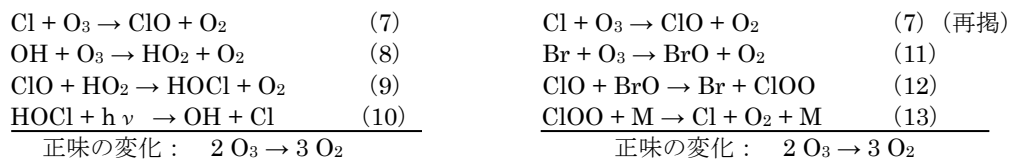
**「CFCによるオゾン破壊」として表現されるが、CFCが直接オゾンと反応してオゾンを分解する訳ではない。CFCはCl原子を成層圏に運ぶ「運び屋」の役割を担っている。オゾン分解は、太陽紫外線によるCFCの光分解反応並びにその後続の化学反応によって遊離したCl原子によって引き起こされる。

*** CFCの光化学反応では、Cl原子だけでなく、F原子も生成する。しかし、 FO_x の効率は極めて悪く、オゾン分解には寄与しない。これは、F原子が生成しても、 CH_4 や H_2O との反応によって容易にHFに変換され、再びF原子に活性化されることはないことに起因している。Cl原子の場合は、HClに貯留されたCl原子が反応 (16) によって再生されるのと対照的である。

****オゾン分解反応サイクルは「触媒反応サイクル」とも呼ばれている。例えば、 ClO_x 触媒サイクルなど。

成層圏では、下部成層圏により多くのオゾンが存在している。そのため、上部・下部成層圏のそれぞれの高度域に存在するオゾン量に対し、同じ割合（例えば1%の減少）のオゾンが消失すると仮定すると、下部成層圏でのオゾンの消失の方がオゾン全量の変化により大きく影響を及ぼすことになる。ところが、下部成層圏においては、酸素原子との反応を含む反応（5）と（6）で表した XO_x サイクルはオゾン分解反応として十分に機能しない。この理由は、反応（5）と（6）で表される XO_x サイクルにおいてオゾンの分解効率は酸素原子の濃度に依存するが、酸素原子の濃度は高度が下がるにつれて著しく減少するため、下部成層圏では効率的なオゾン分解を引き起こすのに十分な濃度の酸素原子が存在しないためである。

このため、下部成層圏でのオゾン分解では酸素原子との反応を必要としないオゾン分解反応サイクルの存在が必要であり、極微量な活性種同士の反応などが重要となる*。下部成層圏において塩素酸化物が関係するオゾン分解反応サイクルの例を以下に示す。



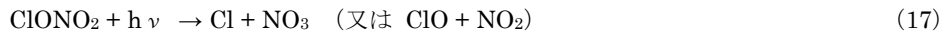
HO_2 や BrO は極微量な活性種ではあるものの、下部成層圏におけるそれらの濃度は酸素原子の濃度に比べると高く、そのため ClO とは異なる反応サイクルに属するとされていた HO_2 や BrO との相互反応を含む上記のオゾン分解反応サイクルが有効となる。

大気中にはこれらの連鎖反応に関与する活性種を除去する反応（連鎖を停止する反応）が存在するため、連鎖反応が無限に続くわけではない。例えば塩素酸化物（ Cl 及び ClO ）を介した ClO_x サイクルの場合、塩素原子がメタンとの反応によって塩化水素（ HCl ）に変換される反応（反応（14））や一酸化塩素が二酸化窒素との反応によって硝酸塩素（ ClONO_2 ）に変換される反応（反応（15））が連鎖を停止する反応に相当する。



塩化水素や硝酸塩素は反応性が比較的低く、オゾン分解反応には直接は関与しない。しかし、塩化水素や硝酸塩素からは、次の化学反応によって塩素原子や一酸化塩素が再生される。

* HO_x サイクルの場合、 OH だけでなく、例外的に HO_2 もオゾンと直接反応するため、 $\text{OH} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$ と $\text{HO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{OH} + 2 \text{O}_2$ によって構成されるオゾン分解反応サイクル（正味の化学変化は、 $2 \text{O}_3 \rightarrow 3 \text{O}_2$ ）が存在する。この反応群も「 HO_x サイクル」と呼ばれている。



このことから、塩化水素や硝酸塩素は塩素酸化物を不活性な形で一時的に貯留する役割を担っていることになる。

オゾン層破壊物質

成層圏でのオゾン分解に関与する活性種を構成する水素、窒素、塩素、臭素は対流圏から成層圏に輸送されてくる物質（ソースガスと呼ばれている）によって供給される*。ソースガスとしては、水蒸気やメタン（水素源）、一酸化二窒素（窒素源）**、塩化メチル（塩素源）、臭化メチル（臭素源）がある。これらのソースガスは生物活動や自然活動によって大気に放出されるほか、人間活動に伴っても放出されている。

ソースガスの中には自然起源を持たない物質もある。人工物質であるクロロフルオロカーボン（CFC）、ハイドロクロロフルオロカーボン（HCFC）、ハロン、四塩化炭素及び1,1,1-トリクロロエタンがその代表的な物質であり、20世紀に最も顕著な濃度上昇を示したソースガスである。塩素や臭素を含むこれらの人工物質は、成層圏での塩素及び臭素の新たな供給源となっており、オゾン層破壊物質と呼ばれている。

活性種の生成、貯留、除去

成層圏に輸送されたオゾン層破壊物質をはじめとするソースガスは、光化学的な反応によってオゾン分解に関与する活性種を生成する。先に述べたとおり、生成した活性種はオゾン分解反応に関与しながら反応性のやや低い物質に変換される。例えば塩素酸化物の場合、CFCなどの有機塩素化合物の光化学的な反応によって生成した塩素原子は最終的に反応性が低い塩化水素や硝酸塩素などに変換される。一方、塩化水素や硝酸塩素からは光化学的***に塩素原子や一酸化塩素が再生される（反応（16）及び（17））。そのため、塩化水素や硝酸塩素のような反応性のやや低い物質は活性種の貯留成分（リザーバー）と呼ばれている。

オゾン層を破壊する反応サイクルに直接関わってくるのは塩素酸化物のような活性種であり、オゾンの分解率は活性種の濃度の変化に影響される。一方、塩化水素や硝酸塩素の

* 活性種の供給源としては、対流圏からのソースガスの輸送以外に成層圏を巡航する航空機からの NO_x の直接放出などもある。

** 一酸化二窒素（ N_2O ）については、最近の研究（Ravishankaraら、2009）において、オゾン層破壊係数（ODP）（ODPについては本文P78を参照のこと）が0.017と見積もられている。なお、 N_2O は現在、モントリオール議定書の対象外であり、オゾン層保護法による規制を受けていないが、京都議定書の温室効果ガスとして地球温暖化対策推進法による排出抑制の対象となっている。

*** 塩化水素（HCl）から塩素原子を再生する反応(16)自体は光化学反応ではないが、塩化水素と反応するOHラジカルは、太陽紫外線によるオゾンの光解離反応を含む一連の化学反応によって生成される。このため、塩化水素からの塩素原子の生成も光化学的な反応として扱っている。

ような貯留成分はオゾン分解サイクルとは直接的には関わっていないが、活性種の生成に関与している。特に下部成層圏では、オゾン分解に関与する活性種を構成する原子（塩素酸化物の場合は塩素原子）の大部分は反応性の低い貯留成分として存在し、その一部が貯留成分から活性種に変換され、活性種として存在している。さらに貯留成分から活性種を生成する効率や活性種が貯留成分に変換される効率は貯留成分によって異なっている。したがって、オゾンの破壊効率を正確に評価するには、貯留成分間の分配や貯留成分と活性種との間の分配を知る必要がある。

貯留成分はガス状の水（水蒸気）との間ではほとんど反応しないものの、氷や液滴の水とはなじみやすい特徴を有している。貯留成分と微粒子状の水との関係は、貯留成分から活性種の生成や大気中からの活性種の除去とも関連しており、オゾン層破壊の規模や長期的な変化を理解する上で重要である。

対流圏から成層圏に物質が輸送されるのと同様に、成層圏から対流圏にも物質が輸送される。成層圏に輸送されたソースガスから生成した塩素、臭素、窒素、水素の原子は、貯留成分として、成層圏内を輸送され、最終的には対流圏に戻ってくる。先にも述べたとおり、貯留成分は氷や液滴の水となじみやすいため、雨に溶けて最終的には大気から除去される。

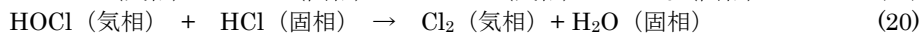
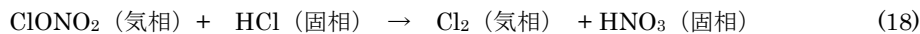
オゾンホールと極域のオゾン破壊プロセス

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が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。オゾンホールが最も発達する南半球の春季には、オゾンホール内側の下部成層圏（高度10～25km）において、オゾンがなくなったといえるほど低濃度となることが観測されている。

オゾンホールが形成される春季の南極域では、太陽光は弱いため十分な濃度の酸素原子が存在できず、反応(5)と(6)で示したようなオゾン分解サイクルは効率的ではない。さらに、著しい低濃度オゾンが観測される10～25kmの高度領域では、通常ならば塩素酸化物・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、反応(9)～(15)で示したようなオゾン破壊反応サイクルもそれほど強力に働かないはずである。このため、オゾンホール形成では何らかの特異的なオゾン分解反応が存在していると考えられた。

南極域上空の成層圏の気温は冬季（極夜）に著しく低下するため、南極域下部成層圏では極域成層圏雲（PSC）と呼ばれる微粒子が生成される。極域成層圏雲が存在すると、太

陽光が届かない条件でもその粒子表面で不均一相反応（反応（18）～（20））が進行し、反応性が低い硝酸塩素や塩化水素が、光解離しやすい塩素分子（Cl₂）や次亜塩素酸（HOCl）に変換される。



さらに、上記の不均一相反応によって生成される硝酸（HNO₃）は極域成層圏雲粒子上にとどまるため、気相中ではNO_x濃度が低く抑えられることになり、反応（17）の連鎖停止反応の効率が抑えられ、効率よく連鎖反応が進行するための条件が整うことになる。

南極域では反応（18）～（20）で表した不均一相反応が効率よく進むため、太陽光が戻る春季に光化学反応を通して多くの塩素酸化物が生成されることになる。実際、オゾンホール内では高濃度のClOの存在が観測で確かめられている。このように、南極域成層圏ではClO濃度が異常に高いため、反応（21）～（23）を含む特異的なオゾン分解反応が存在し、著しいオゾン破壊が進行している。



なお、上記のオゾン分解反応もClO_xサイクルと呼ばれている。

また、オゾンホール内では高濃度のClOが存在するため、上記のClO_xサイクル以外にもClOが関与する反応によって、オゾンが効率的に分解される。特に、先に反応（11）～（13）の形で述べたClO-BrOの相互反応を含むオゾン分解サイクルは重要である。

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℃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成るものと、-85℃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ようになると、一気にオゾン分解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分解反応サイクルは北極

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、ブリュワー分光光度計、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に加え、日本の測器としてSMILES、また後者には、同じく日本の測器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に加え、日本の測器として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。

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)

成層圏及び対流圏大気組成変化の検出、衛星観測データの検証、オゾン層や大気組成変動のメカニズムの理解を目的として、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。

我が国は、運営委員会に参加している他、ニュージーランドのローダーにおける気象庁気象研究所によるエアロゾルレーザーレーダー、北海道陸別町における名古屋大学・国立環境研究所によるミリ波オゾン放射計、赤外分光計観測等を行っている。

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日頃に気象庁ホームページ地球環境のデータバンクの「オゾン層・紫外線のデータ」(http://www.data.kishou.go.jp/obs-env/ozonehp/info_ozone.html)の中で各地のオゾン全量の経過等について公表される。これらの観測による成果については、毎年年次報告として公表しており、平成24年度からは「オゾン層・紫外線の年のまとめ」が気象庁ホームページで、また、「大気・海洋環境観測年報」がDVD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・紫外線資料センター(WOUDC)に送付され、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を算出している。

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-2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. 2013年の月平均オゾン全量と偏差(%)の地球規模の分布

月平均オゾン全量・偏差(%)の地球規模の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15 m atm-cm、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。NASA 提供の衛星データをもとに気象庁が作成した。

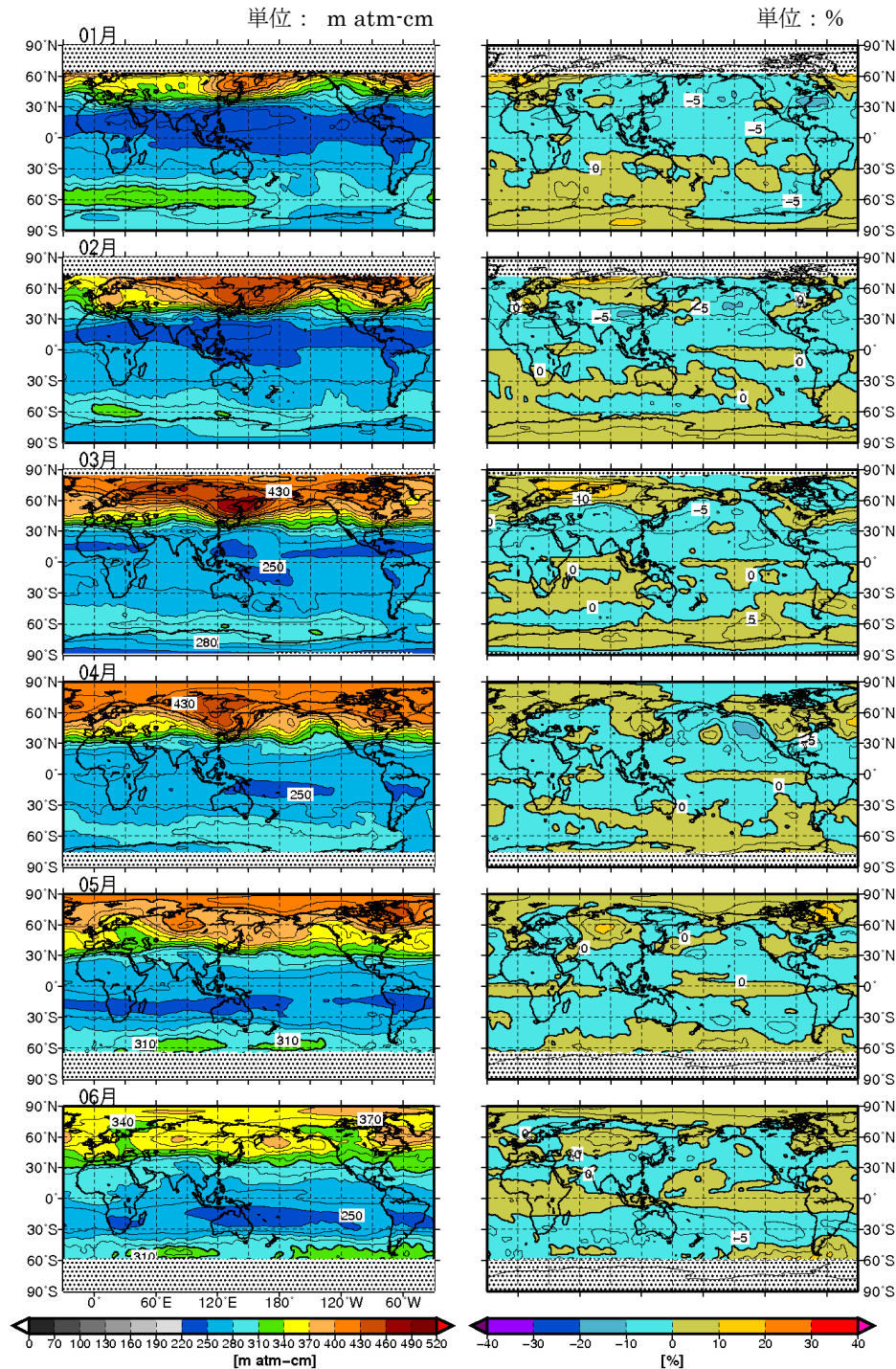


図1-資-1 月平均オゾン全量・偏差(%)の地球規模の分布図(2013年1~6月)

(出典) 気象庁 オゾン層・紫外線の年のまとめ(2013年)より

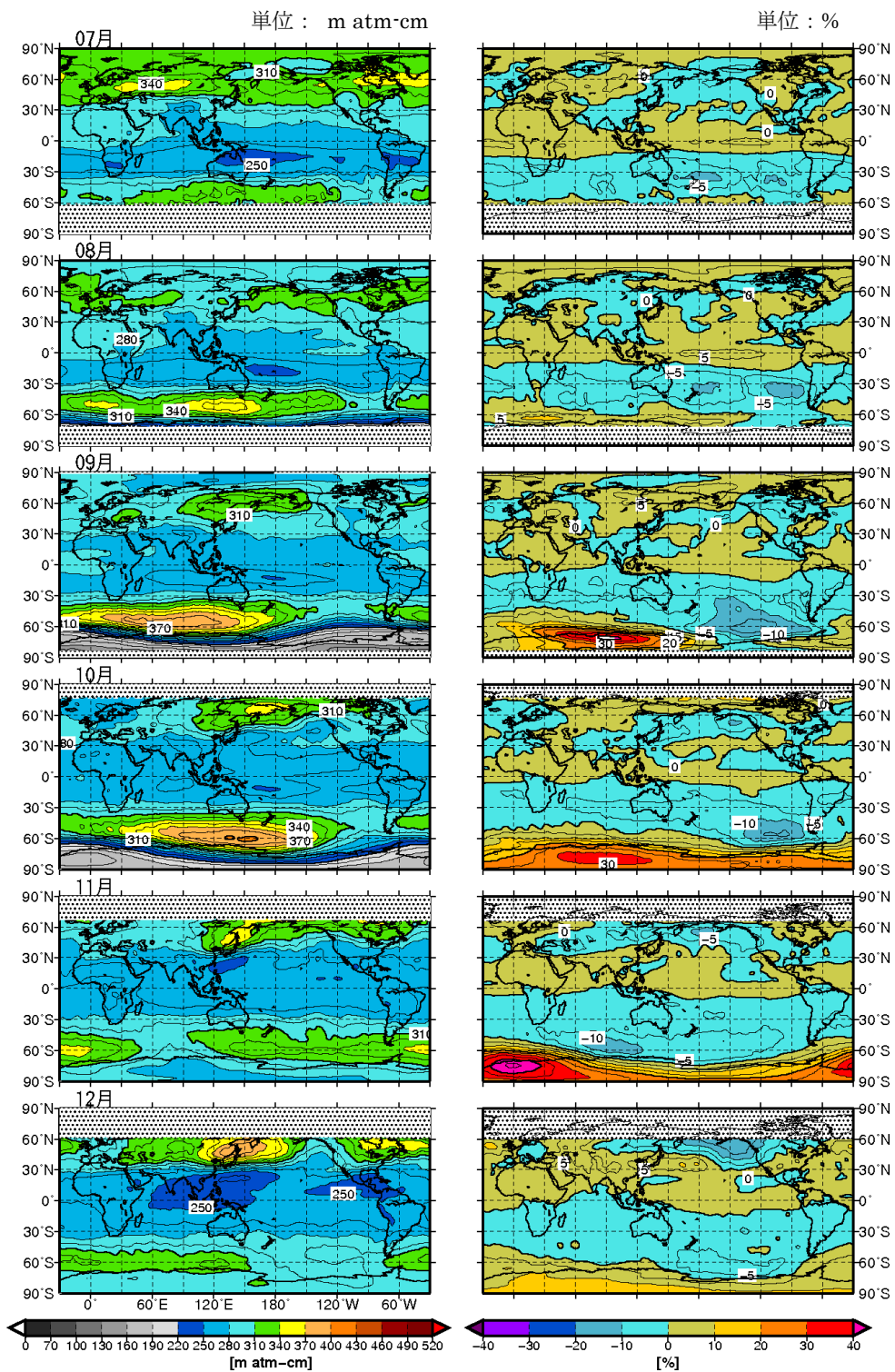


図1-資-2 月平均オゾン全量・偏差 (%) の地球規模の分布図 (2013年7~12月)
 (出典) 気象庁 オゾン層・紫外線の年のまとめ (2013年) より

参考資料6. 1979～2013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及びNOAA提供の衛星データをもとに気象庁が作成した。図中の●印は南極昭和基地を表す。

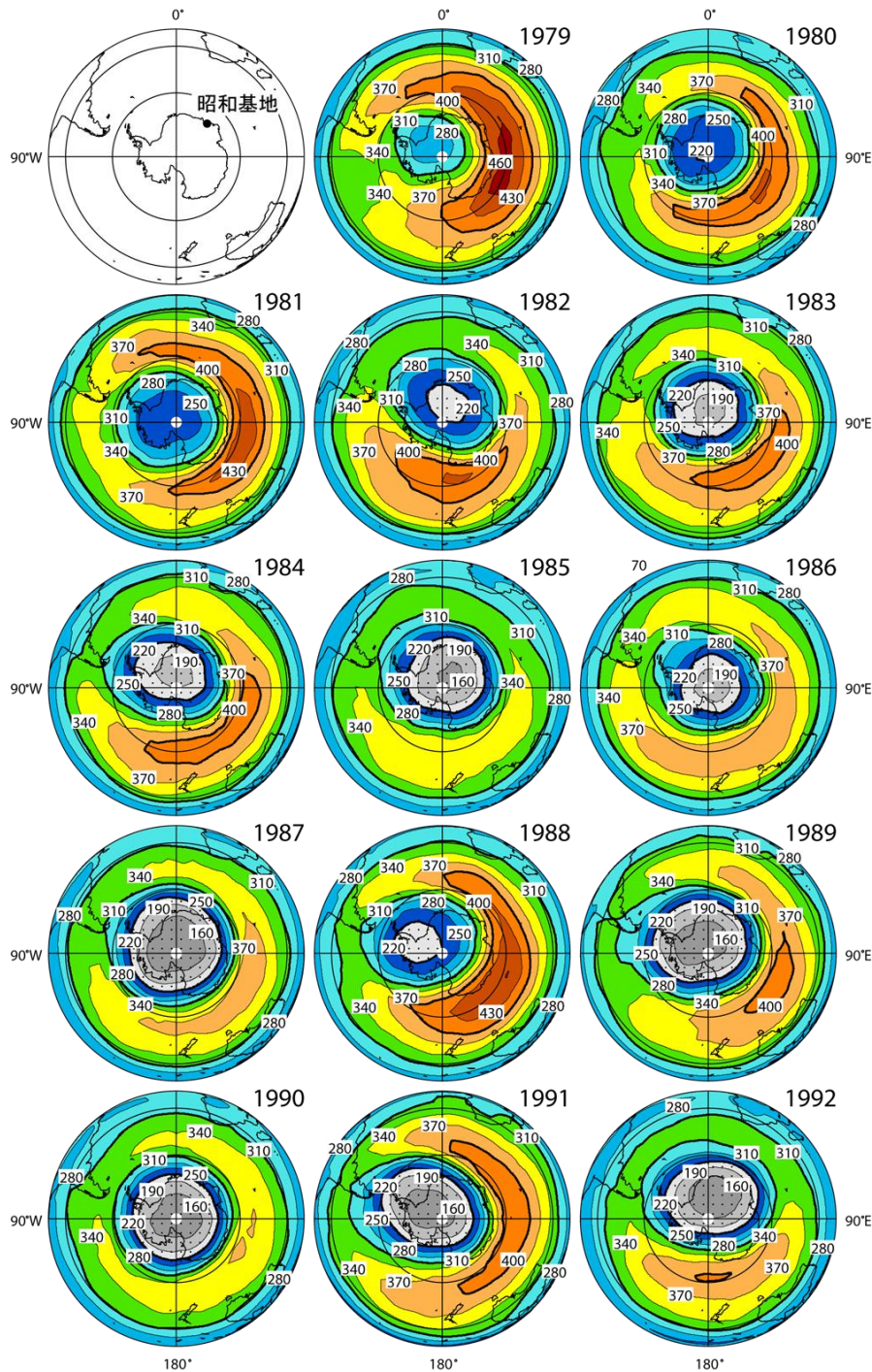


図1-資-3 10月の南半球月平均オゾン全量分布図（1979～1992年）
 （出典）気象庁提供データ

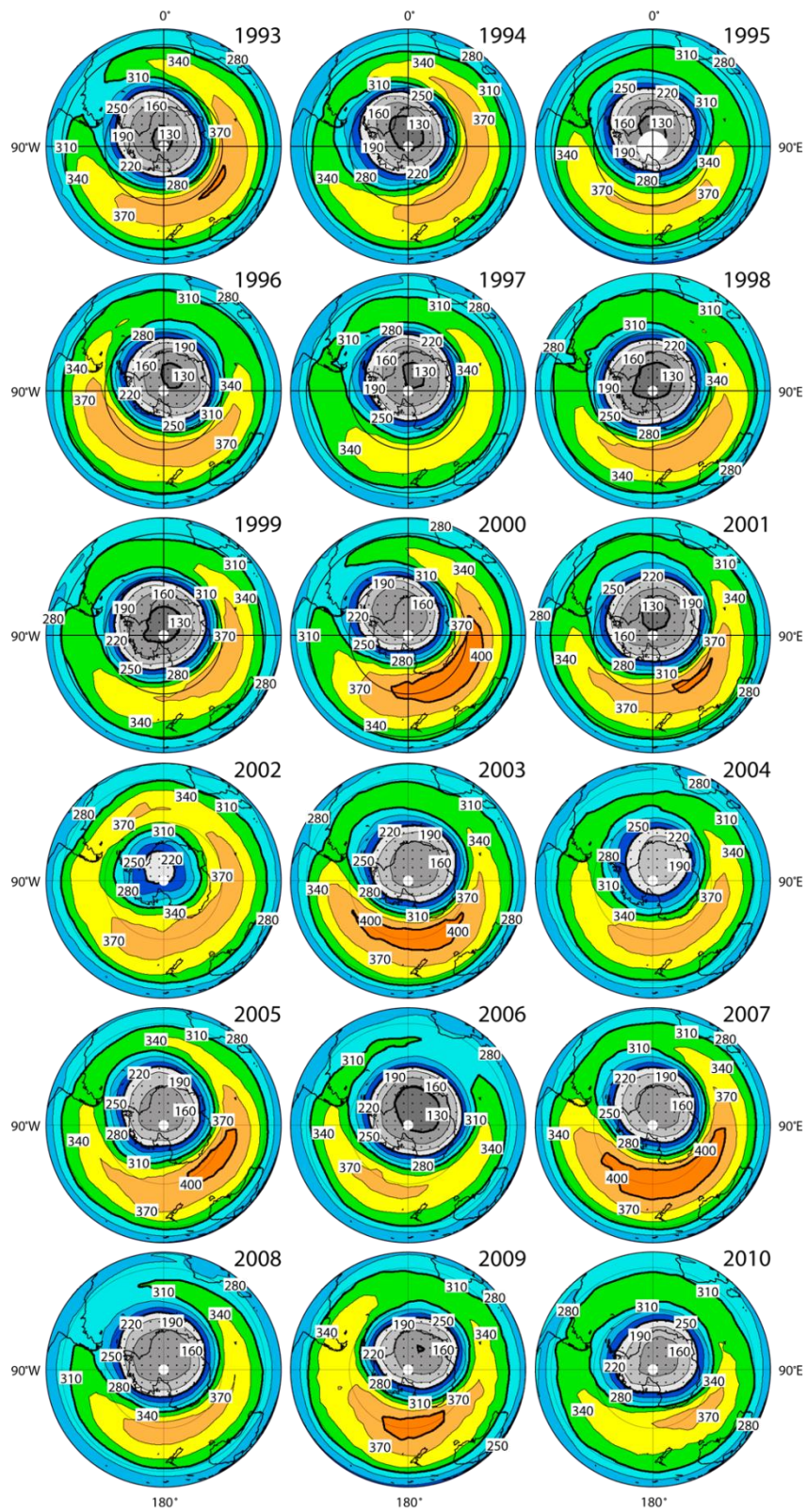


図1-資-4 10月の南半球月平均オゾン全量分布図（1993～2010年）
 （出典）気象庁提供データ

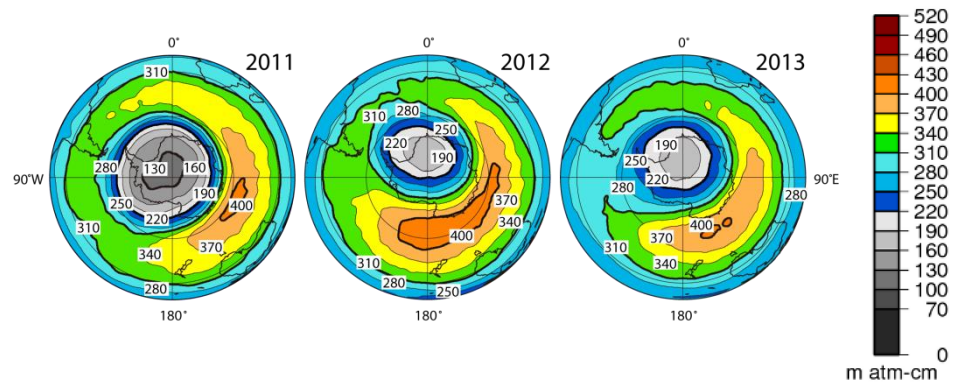


図1-資-5 10月の南半球月平均オゾン全量分布図（2011～2013年）
 （出典）気象庁提供データ

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2013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。

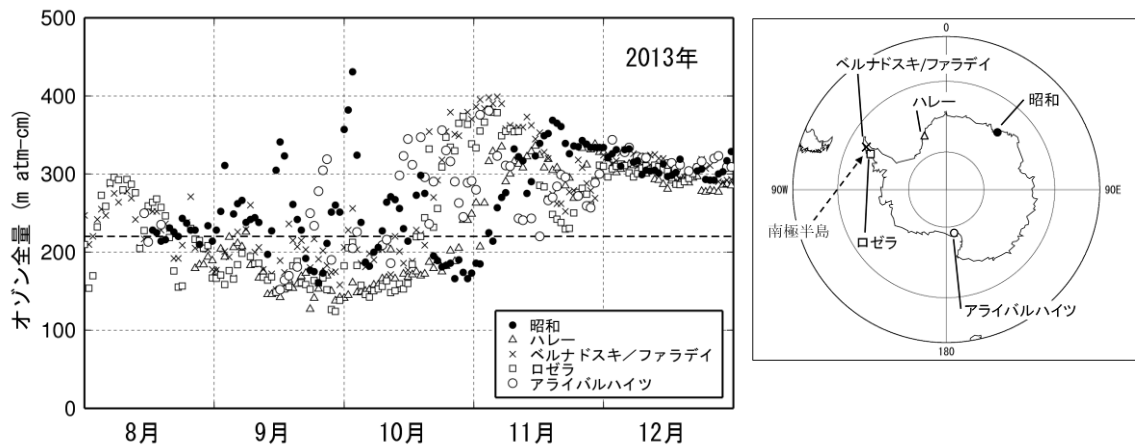


図1-資-6 南極域各国基地におけるオゾン全量の変化（2013年）

（出典）気象庁 オゾン層・紫外線の年のまとめ（2013年）より

参考資料8. 国内3地点のオゾン分圧・規格化偏差の高度分布(2013年)

札幌、つくば及び那覇における2013年のオゾン分圧の高度分布とその規格化偏差の推移を示す(図1-資-7)。規格化偏差図(右図)で1994~2008年の平均値からの差が+1を上回る場合を濃い灰色の領域(オゾン分圧が多い領域)、-1を上回る場合を薄い灰色の領域(オゾン分圧が少ない領域)として表示している。

オゾン分圧(図左)を見ると、各地点とも高度24km付近でオゾン分圧の高い層がみられる。また、規格化偏差(右図)をみると、国内3地点ともに、15hPa(高度28~30km)付近より上層では負偏差が卓越し、これより下層では正偏差が卓越した。また、下部成層圏の50hPa(高度約20km)付近の層で、概ね2~3月を除き、+2以上の正偏差がみられ、札幌と那覇の5月には特に大きな偏差(+4以上)がみられた。一方、対流圏(地上から高度約10km付近まで)では、札幌の2月と7月、つくばの11月に特に大きな偏差(+5以上)がみられた。

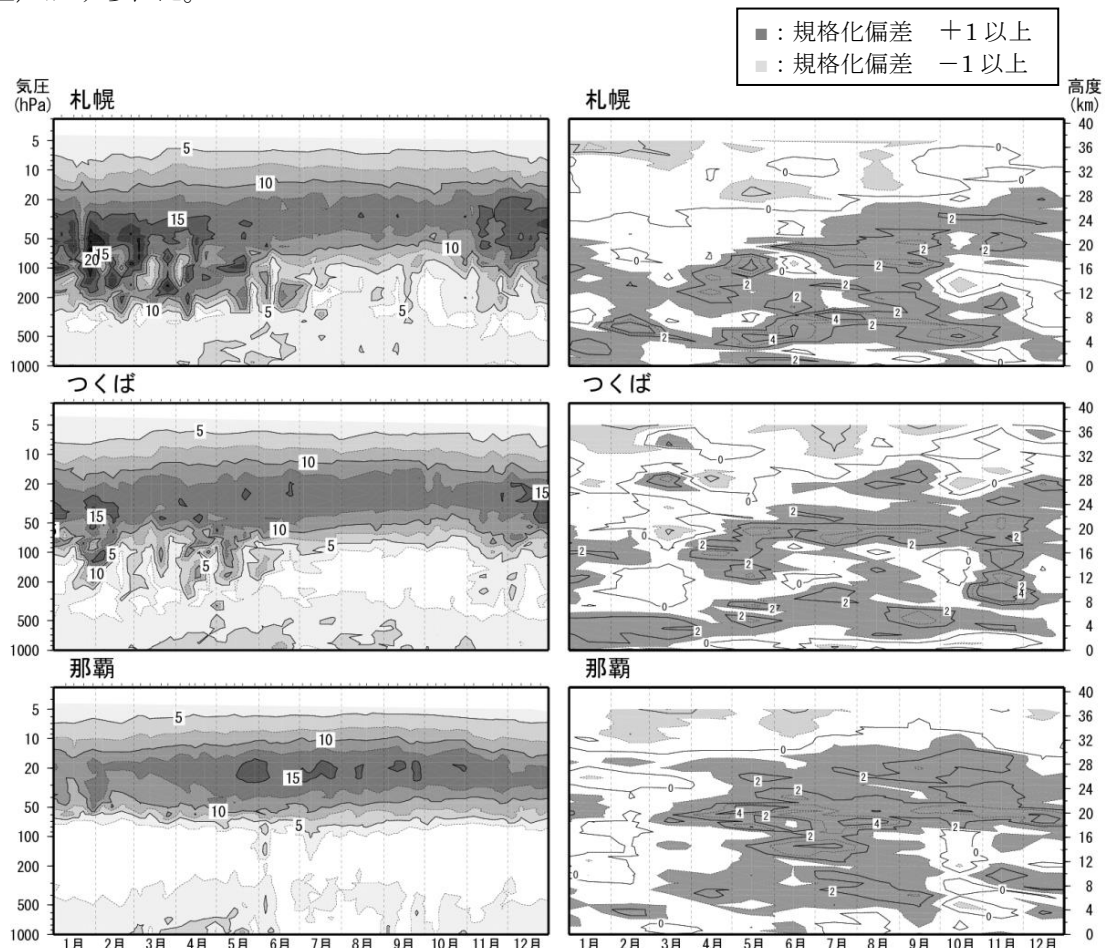


図1-資-7 国内3地点のオゾン分圧(左)と規格化偏差(右)の高度分布(2013年)

上から札幌、つくば、那覇のオゾンゾンデ観測によるオゾン分圧・偏差の高度分布図。オゾン分圧図(左)は個々の観測値を用い、規格化偏差図(右)は月平均値から作成。1994~2008年の平均値を比較の基準とした。(出典) 気象庁 オゾン層・紫外線の年のまとめ(2013年)より

参考資料9. 南極昭和基地のオゾン分圧・規格化偏差の高度分布（2013年）

南極昭和基地上空における2013年のオゾン分圧の高度分布とその規格化偏差の推移を示す（図1-資-8）。規格化偏差図（右図）で1994～2008年の平均値からの差が+1を上回る場合を濃い灰色の領域（オゾン分圧が多い領域）、-1を上回る場合を薄い灰色の領域（オゾン分圧が少ない領域）として表示している。

南極オゾンホール鉛直分布の特徴は、通常オゾン量が多い50hPa（高度19km）付近におけるオゾンが大きく減少するという点である。2013年も、50hPa（高度19km）付近でオゾンの減少がみられ、1～8月までは100～30hPa（高度15～23km）付近で概ね10mPa以上となっていたオゾン分圧が、9月中旬～11月上旬にかけて2.5mPa以下のきわめて低い値が観測されるようになった。

月平均値の規格化偏差（右図）をみると、11月の100hPa（高度15km）付近で規格化偏差が+3以上となり、+5以上となった時期もあった。

ただし、昭和基地がオゾンホールの外側に位置した10月はじめには80～50hPa（高度16～19km）付近で15mPaを上回るオゾン分圧が観測された。オゾンホールが消滅した11月中旬以降は、100～20hPa（高度15～25km）の広い範囲でオゾン分圧が12.5mPa以上となり、12月もやや縮小しながら継続した。これは、昭和基地のオゾン全量が11月6日以降、220 m atm·cmを上回るようになったことと対応している（図1-3-13（P28）を参照のこと）。

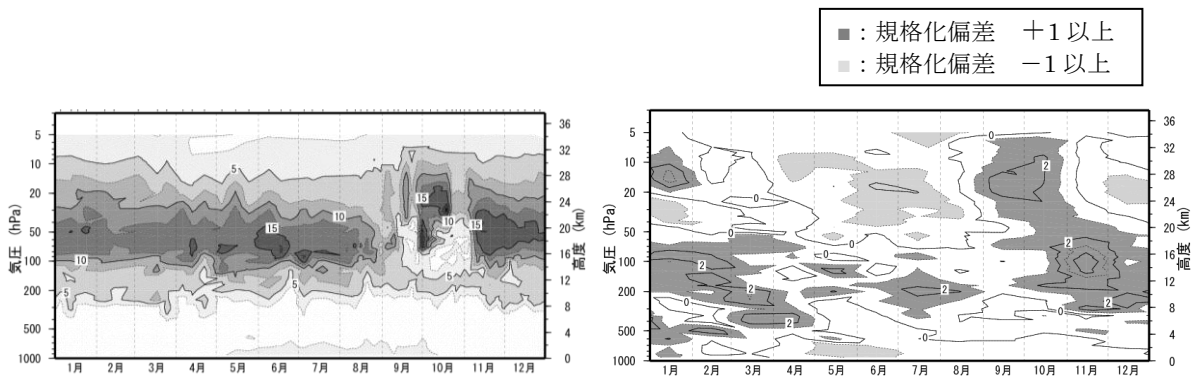


図1-資-8 南極昭和基地のオゾン分圧（左）と規格化偏差（右）の高度分布（2013年）

南極昭和基地のオゾンゾンデ観測によるオゾン分圧・規格化偏差図。オゾン分圧図（左）は個々の観測値を用い、規格化偏差図（右）は月平均値から作成。規格化偏差は月平均値の1994年～2008年の平均値からの偏差を標準偏差で割った値。なお、観測データの無い高度については、前後の期間のオゾン分圧から内挿処理を行っている。（出典）気象庁 オゾン層・紫外線の年のまとめ（2013年）より

参考資料10. 成層圏数値モデルー化学気候モデルと化学輸送モデル

成層圏の注目する領域のオゾン量は、その領域の中での化学反応によって生成・消失するオゾン量並びに、他の領域からその領域に輸送されてくるオゾン量とその領域から他の領域に輸送されるオゾン量のバランスによって決まる。この内、化学的な生成あるいは消失の速度は、反応に関与する物質の濃度、成層圏エアロゾルが関与する場合にはエアロゾルの表面積・体積・組成、光が関与する場合は太陽光強度の波長分布に依存する。オゾン濃度・分布に影響するもう一つの要因である輸送量・輸送速度は注目している領域付近での風速分布やオゾンの濃度勾配に関連する。

オゾン濃度や分布に影響する化学反応や物質輸送の速度は、気温や圧力にも依存する。一方で、気温や圧力は、化学反応や大気の運動によってもコントロールされている。この様に成層圏での力学と化学は放射による加熱・冷却と密接に結びついている。そこで、オゾン層破壊を扱う成層圏モデルは、一般に次の概念図で示す様な構成・考え方に基づいて作られる。

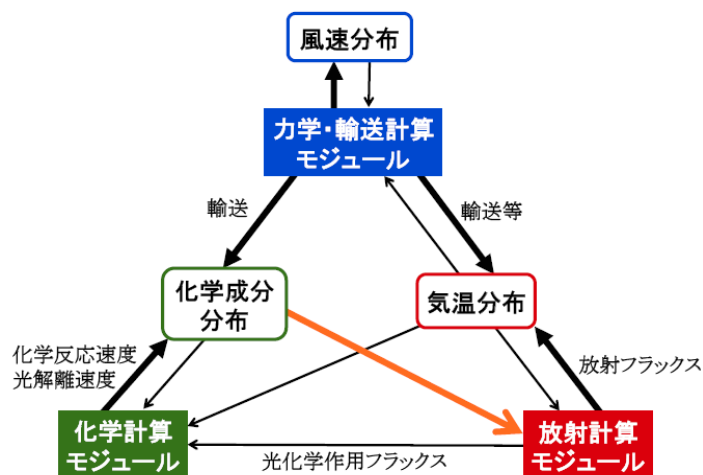


図1-資-9 (成層圏)モデルの概念図
(出典) 永島達也ら 天気 49 卷 11 号 (2002) より

上記の概念に基づいた成層圏モデルは、大きくは、化学気候モデル (Chemistry-Climate Model : CCM) と化学輸送モデル (Chemical Transport Model : CTM) の2つに分類される。それぞれの特徴は次の通りである。

化学気候モデル：

化学成分の分布、気温分布、風速分布をモデル内で直接計算することで、例えば化学成分の量が増減→放射フラックスの変化→気温分布の変化→化学成分の生成量・消失量の変化、といった様なフィードバックを扱うことが可能であり、例えば CO₂ の増加に伴うオゾン層の応答などを議論する際に有効である。

化学輸送モデル：

物質輸送に係わる風速分布や気温分布を、気象観測値や客観解析データなどを利用して外部変数として与えて、化学成分分布などを計算する。例えばオゾンの生成・消滅に係わる化学プロセスを含む場合と含まない場合（トレーサー実験）との差から、化学プロセスによるオゾンの生成量・破壊量を議論する際に有効である。

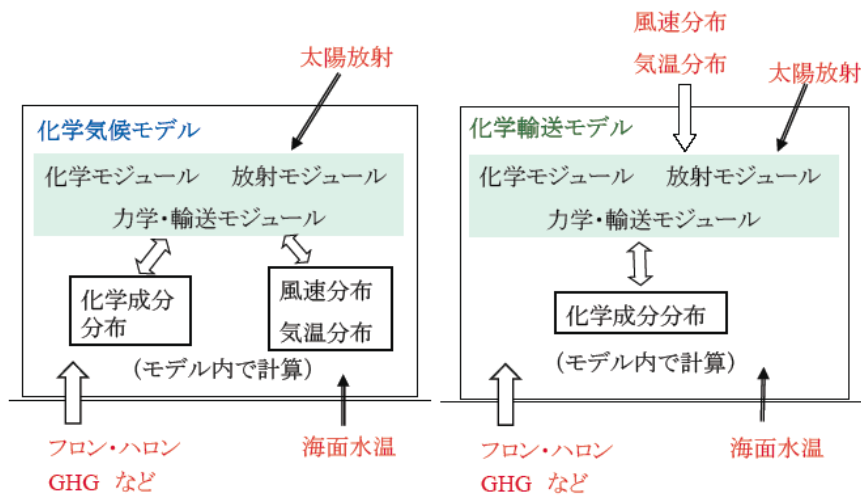


図 1-資-10 化学気候モデルと化学輸送モデルの入力変数と予報変数の違い

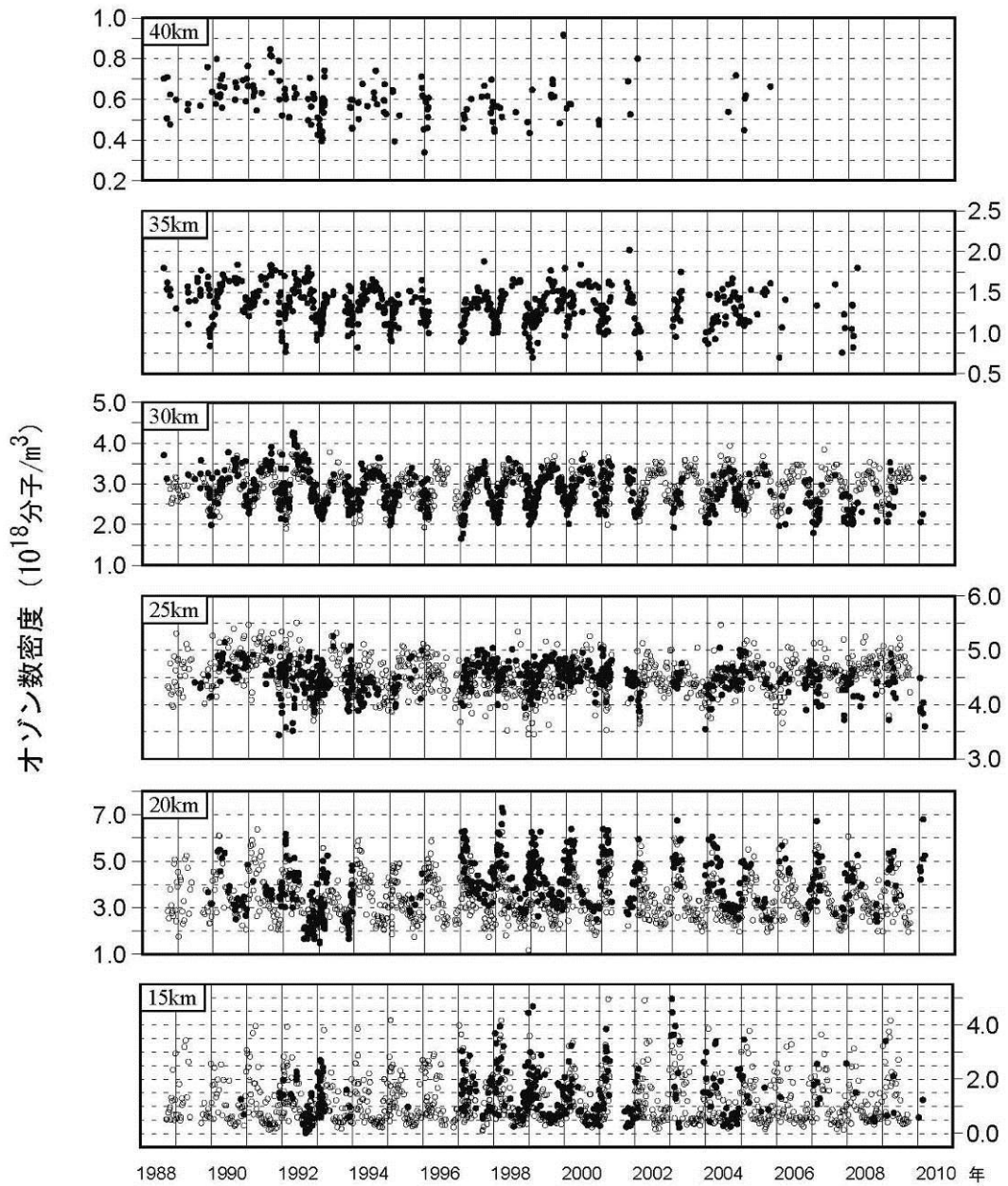
外から中に向かって矢印で示された部分（「太陽放射」「風速分布・気温分布」「フロン・ハロン・GHG など」「海面水温」）は各モデルの入力変数であり、四角で囲った変数は予報変数である。

参考資料11. レーザーレーダー観測によるオゾン変動

各高度におけるオゾン変動

図1-資-11は、国立環境研究所オゾンレーザーレーダーによって測定した、1988年9月から2010年3月までの間の高度毎のオゾン濃度(数密度)変動をプロットしたものである。この図には、気象庁高層気象台においてオゾンゾンデによって観測されたオゾン濃度もあわせて示してあり、両観測データは一致している。

それぞれの高度レベルにおいて季節変動が見られるが、その特徴は高度によって異なっている。高度15km、20kmでは春に極大で夏から秋にかけて極小、30km、35kmでは夏に極大で冬に極小となっている。



● レーザーレーダー（国立環境研究所） ○ オゾンゾンデ（気象庁高層気象台）

図1-資-11 各高度におけるオゾン変動（1988年9月～2010年3月）

国立環境研究所オゾンレーザーレーダーによって測定。気象庁高層気象台（茨城県つくば市）によってオゾンゾンデを用いて観測された値をともにプロットした。オゾンゾンデデータはWOUDCのデータベースに集積されたものを用いた。なお、 10^{18} 分子/ m^3 のオゾン数密度は、成層圏の気温条件では約3mPaのオゾン分圧に相当する。（出典）国立環境研究所地球環境研究センター提供

高度30～40kmにおけるオゾントレンド

図1-資-12における各高度のオゾン濃度の時間変化には、季節変動が強く表れており、QBO、太陽活動の影響のあることが分かっている。オゾン層破壊物質等によるオゾン層への影響を検討するには、まずこれらの周期的な自然変動を除去したオゾンの長期トレンド

を求めることが必要である。そこでまず、オゾンレーザーレーダー及び衛星センサー SAGEII によって観測された 1988 年から 2005 年の期間の各高度のオゾン濃度の各平均値を求め、この値でそれぞれの年の月平均オゾン濃度を除することによって、季節変動を除去したオゾン濃度比偏差を求めた。さらに、30~40km の高度について平均したオゾン濃度比偏差から QBO 及び太陽活動の影響を除去したオゾン濃度比偏差を求めた (図 1-資-12)。●がオゾンレーザーレーダー、□が SAGEII の値を示す。両者共に 1990 年代には減少傾向を示し、それ以降平坦化している。1988~1997 年末の間のオゾン濃度比偏差の減少トレンドは、オゾンレーザーレーダーについては (-0.60 ± 0.05) /年、SAGEII については (-0.52 ± 0.04) /年であり大きな差はなかった。1998 年以降については両者共にほぼ平坦であり、有意なトレンドはなかった。

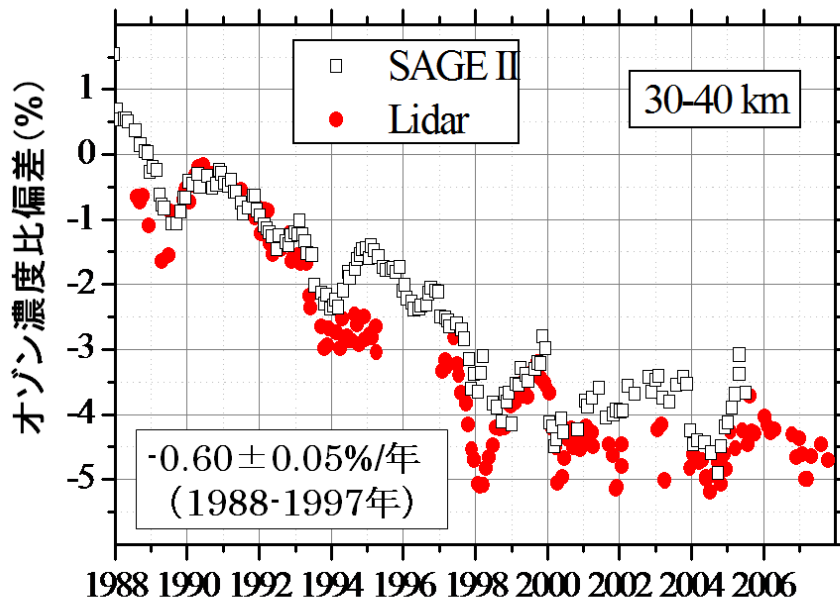


図 1-資-12 高度 30~40km のオゾン濃度比偏差 (1988 年~2005 年)

国立環境研究所オゾンレーザーレーダー及び NASA の衛星センサー SAGEII によって測定したオゾン濃度を基に作成した。図中の数値は国立環境研究所のオゾンレーザーレーダーによって観測した 1988 年 9 月~1997 年 12 月の間のオゾン濃度比偏差のトレンド (左側) 及び 1998 年 1 月~2005 年 12 月の間のオゾン濃度比偏差のトレンド (右側)。

(出典) Tatarov et al., International Journal of Remote Sensing, Vol. 30, No. 15, 2009.より

日本の反転観測データの再評価への活用

気象庁によって実施されているドブソン分光光度計を用いた反転観測によるオゾン高度分布データの再評価・再解析が行われ、新しいデータセットが作成された。国立環境研究所のオゾンライダーデータは高層気象台によるオゾンゾンデ観測データと共に、再評価における誤差解析の際の参照データとして用いられた (Miyagawa et al., 2009)。

参考資料12. 折れ線フィッティングの計算について

「折れ線フィッティング」は、以前よりオゾン量の長期トレンドの研究で用いられているが、本報告書ではReinsel *et. al* (2002)による定式化を参考にした。なお、「オゾン層破壊の科学アセスメント：2010」（WMO, 2011）では、EESCによるトレンド値とともに、折れ線フィッティングによるトレンドの値も併記されており、重要な指標として扱われている。

時刻 $t = T_0$ (月単位) でトレンド (年トレンド) が b_1 から b_2 だけ変化する「折れ線トレンドモデル」を (1) 式に示す (図1-資-13)。 y_t は時刻 t における目的変数 (ここでは既知の周期的変動を除去したオゾン量)、 b_0 は切片、 b_1 、 b_2 は偏回帰係数。 ε_t は誤差項でここでは正規分布に従うとする。 x_{1t} と x_{2t} が説明変数となる。

$$y_t = b_0 + b_1 x_{1t} + b_2 x_{2t} + \varepsilon_t \quad (t = 1, 2, \dots, T) \quad \dots \dots \dots (1)$$

$$x_{1t} = \frac{t}{12} \quad 0 < t \leq T$$

$$x_{2t} = \begin{cases} 0 & 0 < t \leq T_0 \\ \frac{t - T_0}{12} & T_0 < t \leq T \end{cases}$$

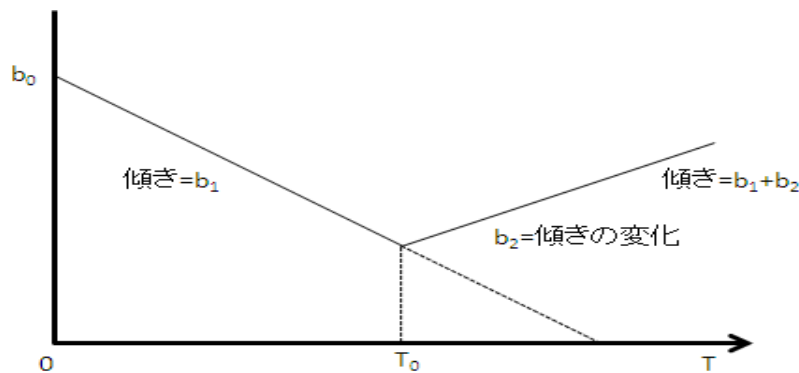


図1-資-13 折れ線トレンドモデルの模式図

時刻 $t=1 \sim T_0$ までが前半部、 $t=T_0+1 \sim T$ までが後半部となる。

(出典) 気象庁 オゾン層・紫外線の年のまとめ (2013年) より

(1) 式から最小二乗法によって切片、偏回帰係数の最良不偏推定量を求め、それぞれ \widehat{b}_0 、 \widehat{b}_1 、 \widehat{b}_2 とすると、 \widehat{b}_1 は折れ線の前半部の傾き、 \widehat{b}_2 は後半部の「傾きの変化」となり、 $\widehat{b}_1 + \widehat{b}_2$ が後半部の傾きとなる。Reinsel *et. al* (2002)では、誤差項について第1次の自己回帰モデル (AR1) を用いているが、本報告書では誤差項は正規分布であると仮定して計算した。また、折れ線の転換点 (T_0) は、本報告書で用いる EESC の値が最大となる 1996年12月としている。