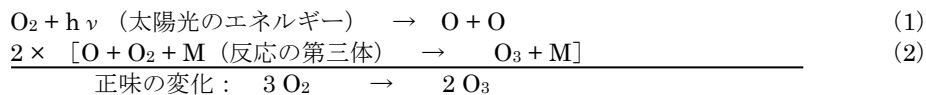


参考資料

参考資料1. 成層圏におけるオゾンの生成と消滅

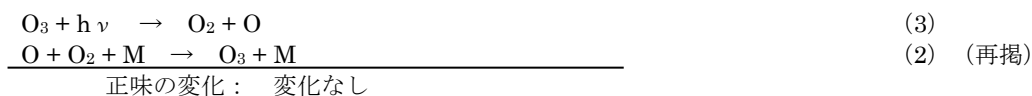
成層圏オゾンの生成・消滅反応

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。

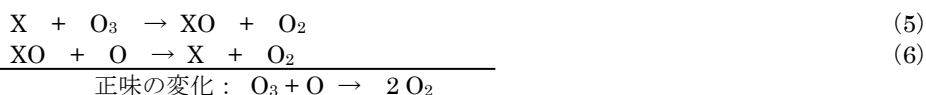


反応 (3) と (4) の正味の化学変化は、反応 (1) と (2) による正味の化学変化 (オゾンの生成) のちょうど逆の変化になっている。

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。

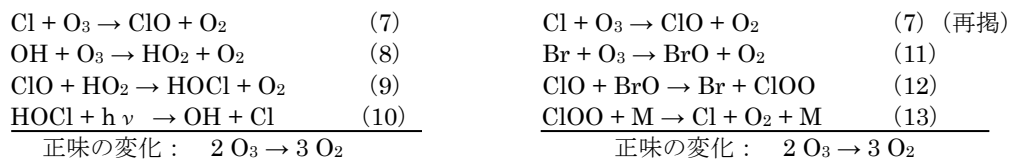
**「CFCによるオゾン破壊」として表現されるが、CFCが直接オゾンと反応してオゾンを分解する訳ではない。CFCはCl原子を成層圏に運ぶ「運び屋」の役割を担っている。オゾン分解は、太陽紫外線によるCFCの光分解反応並びにその後続の化学反応によって遊離したCl原子によって引き起こされる。

*** 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。



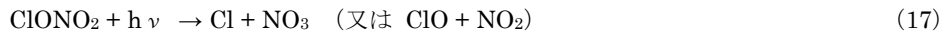
HO_2 や BrO は極微量な活性種ではあるものの、下部成層圏におけるそれらの濃度は酸素原子の濃度に比べると高く、そのため ClO とは異なる反応サイクルに属するとされていた HO_2 や BrO との相互反応を含む上記のオゾン分解反応サイクルが有効となる。

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。

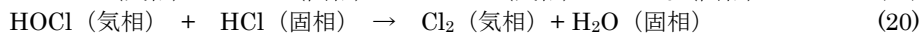
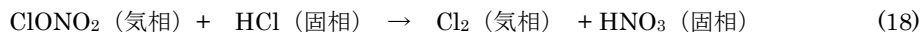
オゾンホールと極域のオゾン破壊プロセス

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。