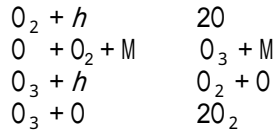


## オゾン層破壊のメカニズム

### (1) オゾン層の生成

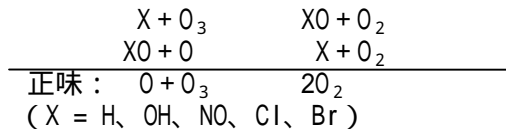
大気中のオゾンは、酸素分子が解離して生じた酸素原子が他の酸素分子と結合して生成される。逆にオゾンは、太陽光の吸収によって分解するほか、酸素原子と結合して酸素分子に戻る。この過程を化学式によって表すと、



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、HOx (x=0,1,2)、NOx (x=1,2)、ClOx (x=0,1)、BrOx (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。

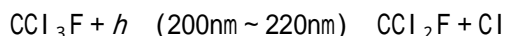


このサイクルでは、Xは再生されるのでオゾンの破壊効率は極めて大きい。Xとして重要なものはH、OH、NO、Cl、Brであり、前二者によるものはHOxサイクル、以下NOxサイクル、ClOxサイクル、BrOxサイクルと呼ばれる。この反応サイクルを終結する反応が存在し、ClOxサイクルの場合、



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の太陽紫外光により分解して塩素原子を放出する。CFC-11 (CCl<sub>3</sub>F)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、CCl<sub>2</sub>F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11(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 C F C 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

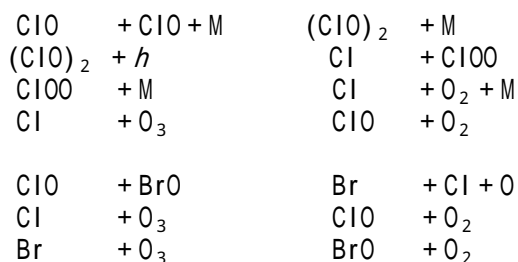
南極域では、春季に 10km ~ 25km の高度のオゾンが急速に減少し、特に 17km 付近ではオゾンがほとんどなくなってしまふ。このようなオゾン層破壊は、ほぼ南極大陸をすっぽり覆う極夜渦の内部のオゾンが穴のように少なくなるような形で進行するため、オゾンホールと呼ばれている。オゾンホールは、南極域の特殊な気象条件と C F C 等から放出された塩素原子により、次のような機構で発生する。

南極域の冬および春には極夜渦と呼ばれる強い西風が南極上空を取りまく。極夜渦の内部では比較的風が弱く、非常に気温が低く(約 195 K (-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 (HNO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O) や氷を主成分とする極域成層圏雲 (P S C) 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<sub>3</sub> 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<sub>2</sub> には戻らないため、ClONO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> の減少による ClOx 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 ClO + O → Cl + O<sub>2</sub> は有効ではないので、かわりに (ClO)<sub>2</sub> や ClO<sub>2</sub> 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。



このようにして極夜渦内では、ClO が増加するとともに貯留成分や NO<sub>x</sub>、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、極夜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。

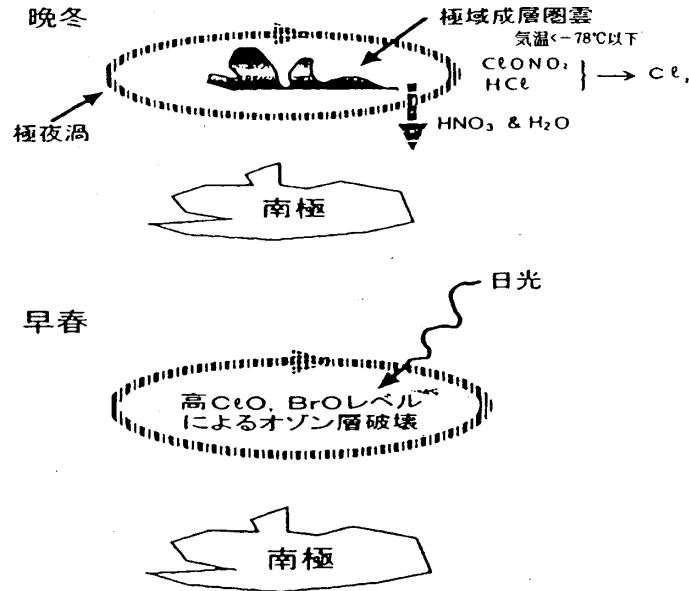
なお、極域成層圏雲 (P S C) には、以下の 2 つのタイプが存在する。

#### P S C タイプ

南極域や北極域の極夜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 (HNO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>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、195 K (-78 ) で出現する。

### P S Cタイプ

南極域や北極域の極夜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。P S C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、P S C 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、P S C 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、極夜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夜渦内の気温の低下をやわらげる他、極夜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、極夜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 N A S A 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 P S C 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51)。これらによると、極域春季のオゾン量が回復に向かうのは、2005年から2020年ぐらいであると考えられている。これは、対流圏における地球温暖化の影響で、成層圏の気温の低下が見込まれ、オゾン層の回復に負の影響を及ぼすためである。そのため、成層圏における塩素濃度が低減し始めても、オゾン層の回復はそれより10年程度遅れる。

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H<sub>2</sub>O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。

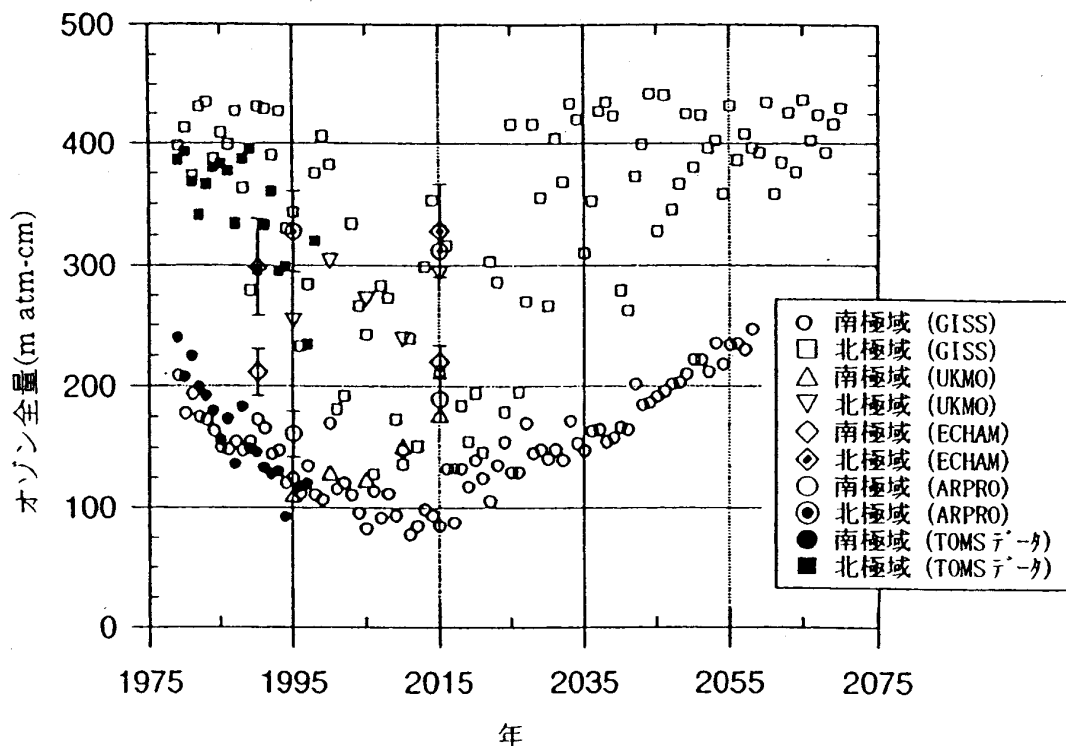


図51 南極域と北極域における最低オゾン全量の経年変化のモデル予測と実際

オゾン全量は、南緯65度以南と北緯65度以北におけるそれぞれ9月及び3月最後の3日間の平均値を示す。凡例中のGISS等の英略語は予測モデルの名称である。

(出典) WMO / UNEP 科学パネル報告書1998