

大気オゾンと気象

村 松 久 史

1. はじめに

地球が生成された初期に重い元素（珪素、鉄、ニッケル等）からなる地殻中から、軽い元素（水素、炭素、窒素、酸素等）からなる気体（水蒸気、二酸化炭素、窒素、塩素、硫黄等）が放出された。水蒸気は凝結して海洋を形成し、二酸化炭素は大部分が海洋に吸収され炭酸イオン、重炭酸イオンとなり大気中にはわずかしかなかった。塩素や硫黄も同様の過程をたどった。

このようにして形成された原始大気には酸素は含まれていなかった。原始大気の形成から20億年経過して植物による光合成から酸素が生成されたと考えられている。酸素の出現とともにオゾンが形成され、酸素の量の増加とともにオゾン量も増加する。オゾンの増加により生物は海洋中から陸上に移住したと考えられる¹⁾。酸素の量が 10^{-2} PAL (PALは現在の酸素量のレベル)まで増加すると、海洋の表面の薄い層により有害な太陽紫外線は吸収されてしまい、光合成を行う生物の生存領域は拡大した。酸素の量が0.1 PALまで増加すると有害紫外線は完全に遮断され、生物は陸上で生息可能となった¹⁾。酸素・オゾン量の増加と生物の陸上への進出のシナリオや、地球の大気の歴史には不明な点が多いが、オゾンは自然大気の構成成分として最も新しく加わったものであり、陸上の高等生物の出現の手助けとなったことは確かであろう。

オゾンの研究は、放電から発生する強い刺激臭の気体に Schönbein が1840年にオゾン（ギリシャ語で「臭う」の意味）と命名し、その後自然の大気中にオゾンが存在することがヨウ化カリウムを含む試験紙で確認されたことから始まる²⁾。大気中にオゾンが存在することは19世紀後半 Chappuis, Hartley, Cornu, Huggins 等による分光測定によっても認められた²⁾が、オゾンが成層圏の15 km-50 kmに存在し濃度の最大が25 km付近にあることは太陽のスペクトルの地上測定 (Götz 等, 1934) と気球を用いた分光写真測定 (Regener, 1934) により示された。太陽紫外線の散乱光が太陽高度角とともに変化することからオゾンの高度分布の算定する方法 (Götz の反転効果を利用する) は現在でも定常的に実施されている。成層圏のオゾンの高度分布は、太陽紫外線による酸素分子の光分解から形成されるとする Chapman (1930) の光化学理論と一致することが示された。オゾン全量(地表から大気上端のまでの鉛直気柱内のオゾン量) は Dobson と Harrison (1925, 1926) の分光観測法により精度よく求められるようになり²⁾現在でも標準的方法として採用されている。

オゾンの物理・化学的性質をまとめると以下のようになる。オゾンは酸素原子3個からなる酸素の同素体で、その特徴的な性質は(1)強い酸化力をもつこと、(2)紫外部(200-350 nm)、可視部(440-740 nm)、赤外部(9.6 μ m)に吸収帯をもつこと、(3)高温で不安定であること等である。オゾンの酸化の例としてヨウ化カリウム溶液中でヨウ素を遊離する反応があるが、この反応はオゾンの測定に利用されている。また Ag, Hg を常温で酸化する。オゾンの測定には紫外部、赤外部の吸収も利用されている。オゾンの熱分解は低温で遅い(0°Cでは寿命は3年である)が230°Cでは寿命は0.3秒である。

大気中のオゾンは太陽の有害紫外線から生物を護るはたらきをしているが、太陽光の吸収による成層圏の形成、大気の運動のトレーサー、温室効果など気象・大気物理に関連して重要な役割を果たしている。本報告では気象・大気物理とオゾンの関わりあいについて、主として成層圏を対象に概説する。

2. オゾンの測定

2.1 オゾン全量の測定

オゾンの高度分布の例を Fig. 1 に示す³⁾。オゾンは地表から高度 90 km 以上まで測定されており、濃度最大は 20~30 km にある。オゾンの生成源は成層圏にあるが、都市の境界層 (高度約 2 km 以下) にも存在する。オゾン層は以前は成層圏の高度範囲を指していたが、現在では大気境界層から上方の高度範囲としている。地表から大気上端までの鉛直気中内のオゾン量を 0°C, 1 気圧に換算した値をオゾン全量とよぶ。オゾン全量は約 0.3 cm であり、300 m-atm cm または 300 ドブソン単位 (DU) と言われることが多い。

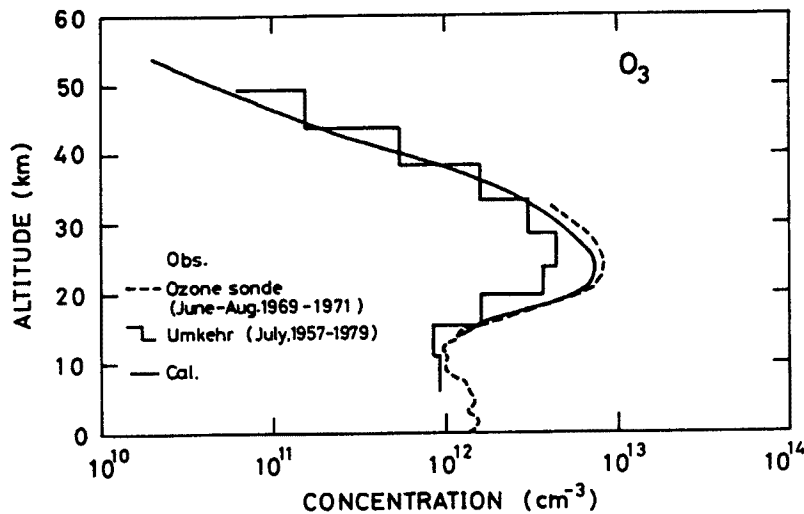


Fig. 1 Vertical distributions of ozone at Tsukuba for summer. The broken curve shows the distribution obtained by ozone sondes, the stepped line by umkehr observations and the solid curve by model calculation³⁾.

(1) 地上からの測定

分光光度計で太陽紫外線の強度比を測定し、光路中のオゾン量を求める方法 (Dobson 等の方法) が広く利用されている。 I_0 , I を大気外および分光器に入射する太陽直達光の強度とすると、

$$\log I = \log I_0 - \alpha \mu \chi - \beta \sec Z - \delta \sec Z$$

の関係がある。ここで χ はオゾン全量、 Z は太陽天頂角、 α はオゾンの吸収係数、 β は空気の散乱係数、 δ はエアロゾルの散乱係数、 μ はオゾン層の大気路程 ($\sec Z$ と少し異なる) である。国際的に定められた 2 つの波長からなる波長組の強度比を測定するが、それらの波長組は A(305.5 nm/325.4 nm), B(308.8 nm/329.1 nm), C(311.45 nm/3324 nm), D(317.6 nm/339.8 nm) である。いま A 波長組で測定したときの 2 つの波長に対応する量に添え字 1, 2 を付け、 $N_A = \log(I_{01}/I_{02}) - \log(I_1/I_2)$ とおき、

$$\chi(\alpha_1 - \alpha_2)\mu = N_A - (\beta_1 - \beta_2)\sec Z - (\delta_1 - \delta_2)\sec Z$$

から χ が決定される。 δ は時間・場所による変動が大きいため、もう 1 組の波長組での測定を同時に行ってこの影響を除去する。この測定では大気外の強度比 (I_{01}/I_{02}) が不明であるため、long method により $\sec Z = 0$ まで外挿して求めるか、よく較正された測定器と比較して決める必要がある。プリズムで分光するドブソン分光光度計が全世界では 130 箇所以上の地点で使用されている。よく整備されていれば測定精度は 2~3% である。最近回折格子を用いたプリューワ分光光度計も使われはじめた。精度はドブソン分光光度計と同程度であるが扱い易い。

(2) 人工衛星からの測定

太陽紫外線の大気（や雲、地表）からの反射光を利用する方法が一般的である。測定されるのは地上測定の場合の N_A に相当する量であるが、オゾン全量の算出には、あらかじめ標準のオゾン全量・高度分布に対して N_A を計算した表を用意しておき、測定された N_A と比較してオゾン全量を決定する。地表・雲の反射率を知る必要があり、そのためにオゾンの吸収が無視できる波長の光度計を搭載している。この方法を利用した測器（衛星）には BUV (Nimbus-4, AE-4), SBUV/TOMS (Nimbus-7) があり、Nimbus-7 は現在でも測定を行っている。衛星により得られたオゾン全量は地上でのドブソン分光高度計による測定値と整合させる必要がある⁴⁾。

赤外放射測定からオゾン全量を求める例として、測器 IRIS を Nimbus-3, -4 に搭載したものがあげられる。測定される $9.6 \mu\text{m}$ 帯の放射の強度はオゾン全量と平均気圧で決まる。平均気圧はオゾンの高度分布で決まるので、測定からは高度分布に関する 1 つのパラメーターが得られる。緯度帯別にオゾン高度分布を仮定してオゾン全量を決めることになる⁵⁾。

地上測定は陸地に限られることや測器間の較正の問題がある。一方、人工衛星にはこれらの欠点はないが、長期間の精密かつ安定した測定について難点がある。従って両者は相補う関係にある。

2.2 高度分布の測定

(1) 遠隔測定

晴天のとき空気分子により鉛直下方に散乱される太陽紫外線の強度比を測定し、その太陽天頂角による変化からオゾンの高度分布を求めることができる。この測定はドブソン分光光度計で行われるが、例えば C 波長組を用いると散乱光の強度比 N_c の太陽天頂角による変化傾向が約 85° で反転することから、Götz の反転効果 (Umkehr effect) と呼ばれる。地上に達する散乱光の強度はオゾン層での吸収が小さく、散乱点での空気の数密度が大きいほど強い。太陽天頂角が大きくなると平均散乱高度はオゾン濃度最大層より上層になり、オゾン層での吸収が小さくなることから強度比の反転が起こる。高度約 48 km までを 9 層 (約 5 km の厚さ) としたオゾン分布が得られる。日没または日出時の約 3 時間の晴天での測定が必要である。火山の噴火により成層圏にエアロゾル層が形成されると測定は大きな影響を受ける。

最近はじめられた方法にライダー観測がある。鉛直上方に 308 nm 付近のレーザー光を放射し空気分子 (またはエアロゾル) により反射された光を測定する。異なる 2 高度からの光の強度比は 2 高度間のオゾン量、後方散乱係数、光学的厚さで決まる。エアロゾルが存在しない層では空気分子によるレイリー散乱のみを考慮すればよいが、エアロゾルが存在する層に対してはオゾンの吸収のない波長のレーザー光 (350-355 nm) を放射し、後方散乱係数と光学的厚さを知る必要がある。日本では気象庁気象研究所と環境庁国立環境研究所で観測が行われている^{6,7)}。高度 15~40 km オゾン分布が夜間の 2~4 時間の観測により 1~4 km の高度分解能で得られる。

人工衛星からの測定は 3 種類に分けられる。第 1 の方法は大気・地表からの太陽紫外線の反射光を測定する。オゾンの吸収の異なる多数の波長を用いる方法 (BUV/Nimbus-4, SBUV/Nimbus-7) と、2 波長で地球周辺光を測定する方法 (SME) がある。前者の場合 25~60 km の高度範囲のオゾンの分布が 6~8 km の分解能で得られる。第 2 は地球周辺からの赤外放射 ($9.6 \mu\text{m}$) を測定する方法 (LRIR/Nimbus-6, LIMS/Nimbus-7) で高度分解能 3 km で 20~65 km の分布が得られる。第 3 は太陽が大気上端から地平線に沈むまでの測定 (SAGE/AEM) で対流圏上部から 50 km の範囲のオゾン分布を 1 km (下部) から 5 km (上部) の分解能で決定できる。

(2) 現場測定

気球、ロケットなどで測器をオゾン層へ持ち込んで測定する方法には次の種類のものがある。地上から高度 30 km くらいまでのオゾン分布を手軽に測定するにはゴム気球でオゾン測定器 (オゾンゾンデという) を飛揚させる。測器の重量は数 kg 以下に制限される。ヨウ化カリウム KI (または臭化カリウム KBr)

溶液にオゾンを通じたとき酸化により生成される I_2 (または Br_2) をいかに除去するかにより, Brewer/Mast 型, ECC 型, KC-79 型に分かれる。KC-79 型は日本で開発・使用されている^{8,9)}。その測定原理は, 少量の KI を含む KBr 溶液 (約 10 ml) を入れた反応管内に白金 (Pt) 電極とカーボン (C) 電極をイオンブリッジで隔てて置き, Pt 電極側にオゾンを含んだ外気を吹き込む。溶液中の $2 Br^-$ はオゾンによる酸化で Br_2 となり同時に $2 OH^-$ が生成される。 Br_2 は Pt 表面で電子 2 個 ($2 e^-$) を受取り $2 Br^-$ に変換される。 $2 OH^-$ はカーボン電極に吸着され $2 e^-$ を与える。従って両電極を結ぶ外部回路にはオゾン 1 分子当たり 2 個の電子が C 電極から Pt 電極に流れるのでこの電流 (または抵抗により変換された電圧) を測定してオゾン濃度を求める。

そのほか気球を用いた測定には, オゾンによる蛍光物質 (例えばローダミン B) の発光や太陽紫外線の吸収を利用する方法が以前は行われたが現在は一般的でない。

20 km から 60 km 以上の高度のオゾン測定にはロケットが利用される。初期 (1950 年代) にはロケットの上昇中での太陽紫外線の分光測定が主であったが, 現在はそのほかに励起状態の酸素分子からの $1.2 \mu m$ 放射を測定する方法, ロケットから放出された測器による落下中での蛍光物質の発光測定や太陽紫外線測定などの方法がある。

3. オゾン全量の分布

大気中のオゾンの働きは, (1)成層圏の熱源, (2)大気の運動を知るトレーサ, (3)太陽からの有害紫外線の遮蔽, (4)地上気温に対する温室効果に分類される。ただし汚染大気中でのオキシダント (大部分がオゾン) は考慮しない。1957-1958 年の国際地球観測年 (IGY) の際全世界にオゾン観測網が整備され, 50 地点以上でオゾン全量が観測されはじめた。そのときの目的は, 全地球的な大気の循環・物質の輸送と成層圏での熱収支に対するオゾンの役割を明らかにしようとするものであった。

Fig. 2 はドブソン分光光度計によるオゾン全量の長期の平均 (1958-1980 年) の緯度-季節分布図である¹⁰⁾。オゾン全量の最小値は赤道付近にみられる。北半球での最大値は春季の $70-80^\circ$ の緯度帯にあり, この緯度帯でのオゾン全量の年変動の巾は年平均値の 40% 以上に達する。南半球での春季の極大は南緯 60° 付近にみられ, 季節とともに極大が南に移動し 1~2 ヶ月後南極に達する。南半球での最大値は北半球より小さく, また季節変動の振幅も小さい。

オゾン全量の長期間 (1958-1977 年) の地上測定から得られた緯度-経度分布を Fig. 3 に示す¹¹⁾。北半

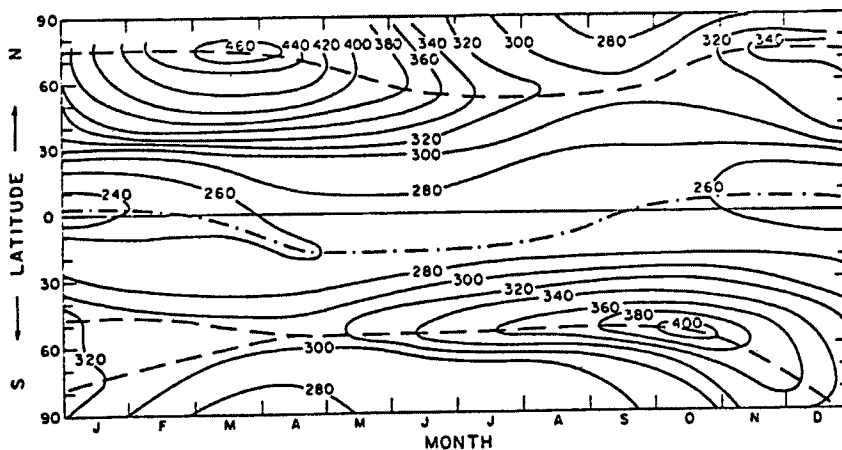


Fig. 2 Long-term average latitude/season distribution of total ozone from ground-based data (1958-1980)¹⁰⁾. Dashed lines show the maximum ozone, dashed-dot line shows the minimum ozone. Unit: m-atm cm.

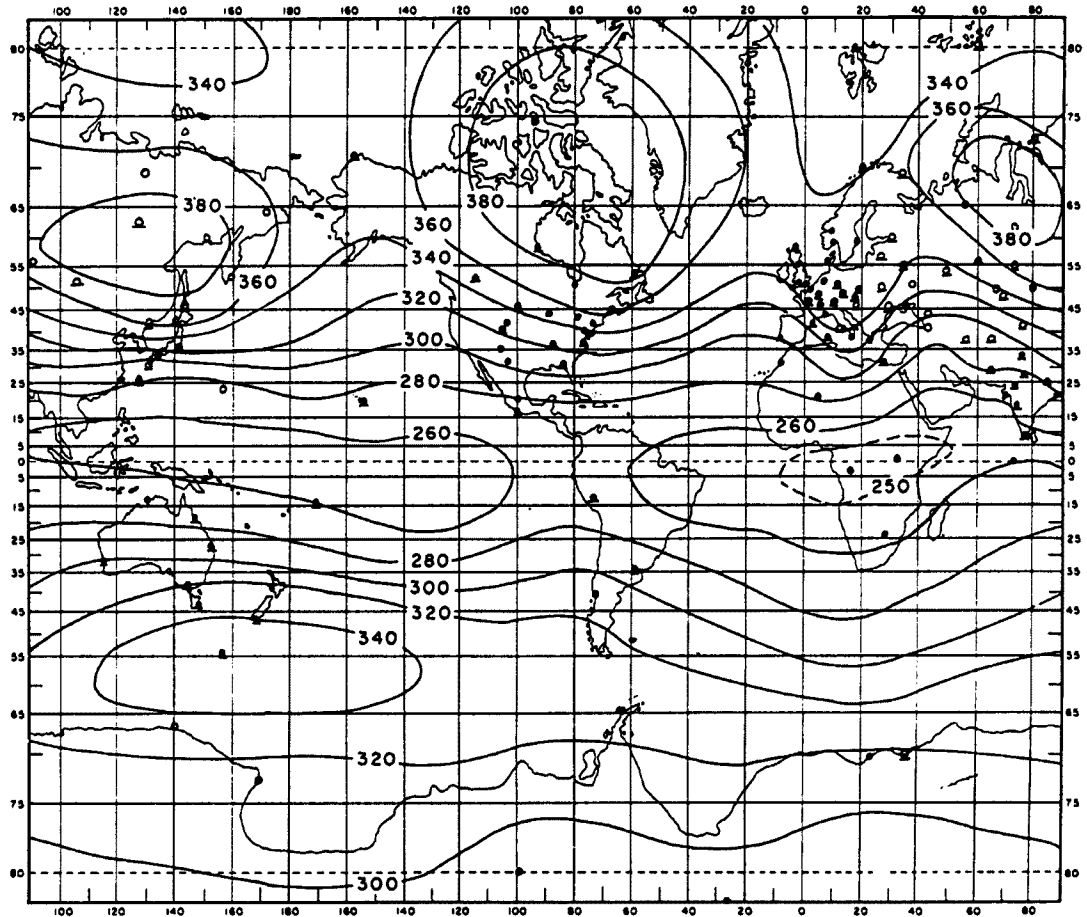


Fig. 3 The average global distribution of total ozone for the period 1958-1977 (Unit: m-atm cm)¹¹⁾.
 ●=Dobson stations; ○=other (generally M-83). Underline indicates current observations in 1977.

球では 60°以北の緯度帯に 3 個の極大 (それぞれ 380 m-atm cm) がカナダ東部、シベリア東部、それに少し弱いのが北部ヨーロッパにある。これらの位置は地上天気図での準定常的な低圧部に一致し、波数 3 の惑星波に密接に関連する。南半球ではオーストラリアの南方の南緯 60°付近に 1 つの極大(340 m-atm cm) がみられ、波数 1 の惑星波に対応する。

地上の低気圧の上空のやや西にずれた位置に南北にのびる低圧部 (気圧の谷、トラフ) が存在し、オゾン全量はこの地域で大きい。その理由は低気圧の上空の成層圏では下降流に伴い、オゾン混合比の大きな空気が下部成層圏まで押し下げられる。この過程でオゾン混合比は変わらないが、下降運動により空気は圧縮されて単位体積中のオゾン量は増加し、従ってオゾン全量も増加する。この際、低気圧の上方の圏界面の高度は低下し、また成層圏のオゾンの一部は対流圏内まで運ばれる。高気圧の場合は逆の過程でオゾン全量は減少する。

オゾンの全球的な分布が大気の流れと密接に関連していることを Fig. 4, Fig. 5 に示す。Fig. 4 (a) は人工衛星から得られた 1978-1982 年の 1 月の北極上空から見たオゾン全量の分布である¹²⁾。極東、北米東部、ヨーロッパの 3 地域にオゾン全量の大きな線が張り出している。Fig. 4 (b) は 1 月の 500 hPa の高度分布をしめす¹³⁾。風はだいたい等高線に沿って吹き、風速は等高線の間隔が狭いほど大きい。低圧部 (低高度) が極東、北米東部さらに弱いながらヨーロッパに張り出しており、また日本と北米東部上空で

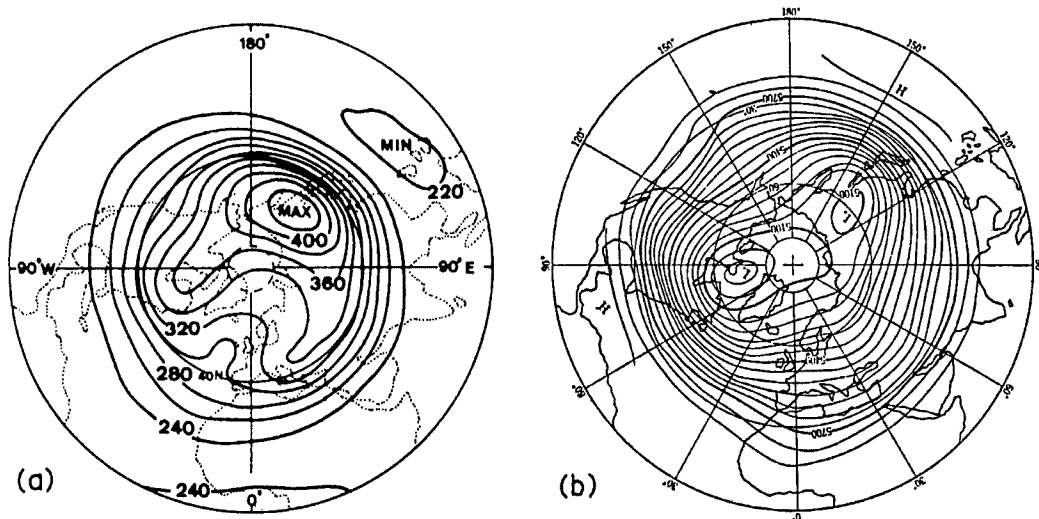


Fig. 4 Monthly average charts for the Northern Hemisphere in January.
 (a) Total ozone from 1978-1982¹²⁾. Unit: m-atm cm.
 (b) The contours of 500-hPa surface¹³⁾. Unit: m.

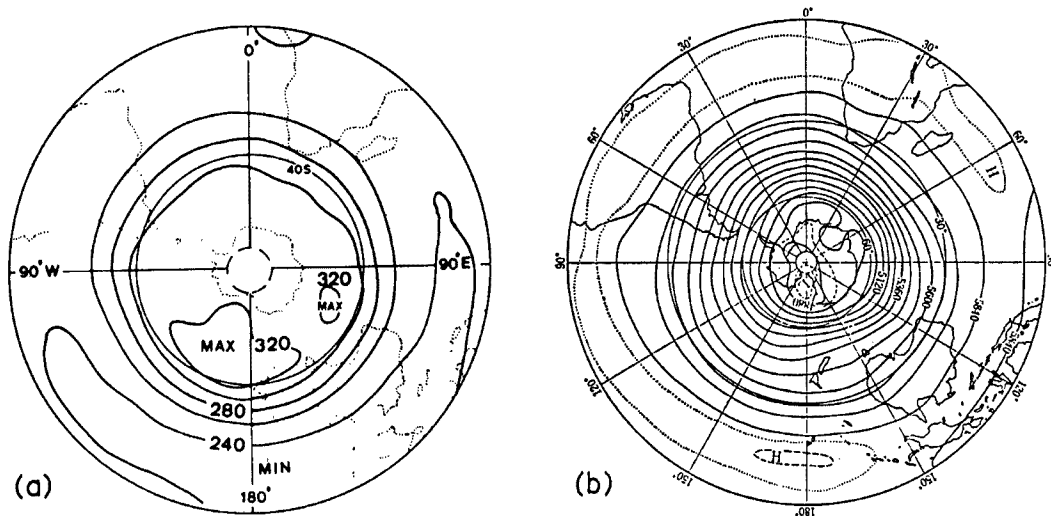


Fig. 5 Same as Fig. 4 except for the Southern Hemisphere in July.

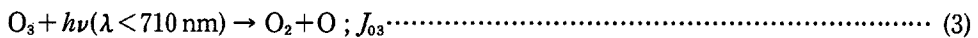
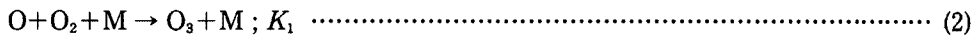
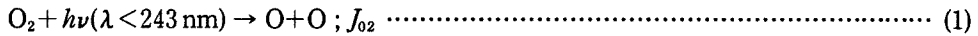
等高度線が混んでおり風速が大きい。大気の流れの様子は対流圏と成層圏でだいたい同じであり、大気が高緯度から低緯度へ流れまた北上するとき風速は大きくなるが、この地域(ジェット気流の存在する地域)でオゾン全量も大きい。北半球ではこのような地域が2~3箇所あり、波数が2~3の惑星波に対応する。

南半球の様子を Fig. 5 に示す。Fig. 5 (a) は7月(冬)のオゾン全量分布であり¹²⁾、Fig. 5 (b) は7月の平均高度である¹³⁾。オゾン全量分布をみるとオーストラリアの南東に極大が1つあるのみで、北半球に比べて経度・緯度方向の変化が小さい。Fig. 5 (b) から推察される大気の流れは南極大陸の回りで同心円に近いが、オーストラリアの南東で等高度線が少し張出、線の間隔が狭くなっていることが分かる。南半球では、北半球に比べて低気圧活動が弱いいためオゾンの低緯度から高緯度への輸送も少なく、従ってオゾン全量も小さい。

4. オゾン層の光化学

4.1 Chapman 機構

前に述べたように 1930 年代はじめにオゾンの高度分布が観測から明らかにされ、それが Chapman の提唱した光化学理論と一致することが分かった。Chapman の理論 (Chapman 機構) は酸素と窒素のみに関する次の 4 つの化学反応を考慮するもので、古典理論または純粋酸素大気に対する理論などともいわれる。ただし、ここでは高度 50 km 以下を対象としているので、酸素原子どうしの反応を省略した。



O, O₂, O₃ はそれぞれ酸素原子、酸素分子およびオゾンであり、M は不活性な第 3 体で酸素分子または窒素分子である。J_{O₂} および J_{O₃} は酸素およびオゾンの光解離係数、K₁ および K₃ は反応速度定数である。n₁, n₂, n₃ および n_M をそれぞれ O, O₂, O₃ および M の数密度とすると、n₁, n₂, n₃ の時間変化は、

$$\frac{dn_1}{dt} = 2J_{\text{O}_2}n_2 - K_1n_1n_2n_M + J_{\text{O}_3}n_3 - K_3n_1n_3 \dots\dots\dots (5.1)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = -J_{\text{O}_2}n_2 - K_1n_1n_2n_M + J_{\text{O}_3}n_3 + 2K_3n_1n_3 \dots\dots\dots (5.2)$$

$$\frac{dn_3}{dt} = K_1n_1n_2n_M - J_{\text{O}_3}n_3 - K_3n_1n_3 \dots\dots\dots (5.3)$$

となる。n₂ > n₁ + n₃ であるので n₂ は一定とおくことができる。n₁ の定常状態に近づくときの時定数 τ₁ は τ₁ = 1 / (K₁n₂n_M) であり、高度 50 Km で約 20 s であるが、高度が下がるとともに小さくなる。O₃ の時定数はあとで述べるが O に比べて大きく高度が下がるとともに大きくなる。従って酸素原子は平衡状態にあり (dn₁/dt = 0), または式 (5.1) の右辺第 1, 4 項は第 2, 3 項に比べて小さく省略できるので、

$$n_1 = J_{\text{O}_3}n_3 / K_1n_2n_M \dots\dots\dots (6)$$

が得られる。式 (5.1) と (5.3) 加え、dn₁/dt + dn₃/dt = dn₃/dt とし、式 (6) を考慮すると、

$$\frac{dn_3}{dt} = 2(J_{\text{O}_2}n_2 - K_3J_{\text{O}_3}n_3^2 / K_1n_2n_M) \dots\dots\dots (7)$$

となる。これを積分し n₃ の初期値をゼロとすると、

$$n_3 = (B/A)^{1/2} \frac{1 - \exp[-2(AB)^{1/2}t]}{1 + \exp[-2(AB)^{1/2}t]} \dots\dots\dots (8)$$

となる。ただし、A = 2K₃J_{O₃} / K₁n₂n_M, B = 2J_{O₂}n₂ である。十分長い時間が経過した後の定常状態でのオゾン数密度は

$$n_3 = (B/A)^{1/2} = n_2(K_1n_MJ_{\text{O}_2} / K_3J_{\text{O}_3})^{1/2} \dots\dots\dots (9)$$

となる。式 (9) からオゾン数密度を計算する場合、J_{O₂}, J_{O₃} の計算がやっかいである。ある高度での J_{O₂}, J_{O₃} の計算には、大気外での太陽紫外線強度、その高度以上の酸素分子とオゾンの分布、酸素分子・オゾンの光吸収断面積 (吸収係数) が必要である。K₁, K₃ は気温で変化するので n₂, n_M と同様に高度とともに変化する。従って計算は上方から下方へ進める。

Chapman 機構について説明を補足すると、オゾン生成の源は太陽紫外線による酸素分子の分解 (光解離) から酸素原子が生成される反応 (式 (1)) であり、生成された酸素原子は反応 (2) により素早くオゾンに変換される。一方オゾンは太陽光で分解する (反応 (3)) が、生成された酸素原子はそのほとんどが反応 (2) でもとのオゾンに戻るため、実質的なオゾンの消滅は反応 (4) による。昼間、太陽光があるときは酸素原子は式 (6) で示されるように、オゾン分子に対して一定の割合だけ存在する。従って、酸素原子はオゾンの分身とみなすことができるので、O_x = O + O₃ は酸素ファミリーと呼ばれることがある。夜間に反応 (1), (3) がなくなり、反応 (2) により酸素原子がオゾンに変換されてしまうと反応 (4) も起こらず、

オゾン是一定値に保たれる。高度 60 km 以上では昼間の酸素原子の数密度はオゾンと同程度かそれ以上であり、夜間は酸素原子がオゾン分子に変換されるので夜間のオゾン数密度は昼間より大きい。

オゾン濃度の時間変化を表すにはいくつかの方法がある。まず、光化学平衡に近づくときの「緩和時間」 τ_s は式 (8) から、

$$\tau_s = (AB)^{-1/2} / 2 = (K_1 n_M / K_3 J_{O_2} J_{O_3})^{1/2} / 4 \dots \dots \dots (10)$$

であり、高度 40, 30, 20, 10 km でそれぞれ半日、数週間、数年、数十年の程度である。

つぎに、ある高度で測定されたオゾン数密度を n_{3b} とし、 n_{3b} を酸素の光解離により生成されるオゾンで置き換えるのに要する時間を「置換時間」 τ_p とすると、

$$\tau_p = n_{3b} / 2 J_{O_2} n_2 \dots \dots \dots (11)$$

で与えられる。

また、酸素分子の光解離が行われる領域から、光解離が行われない領域へオゾンが輸送される場合 (例えば成層圏中部から成層圏下部へ) のオゾン数密度の時間変化は、式 (7) で $J_{O_2} = 0$ とおき初期値を n_{30} として積分すると、

$$n_3 = n_{30} / (1 + n_{30} A t)$$

に従ってオゾン数密度が減少する。その「半減期寿命」 τ_h は

$$\tau_h = 1 / A n_{30} = K_1 n_2 n_M / 2 K_3 J_{O_3} n_{30}$$

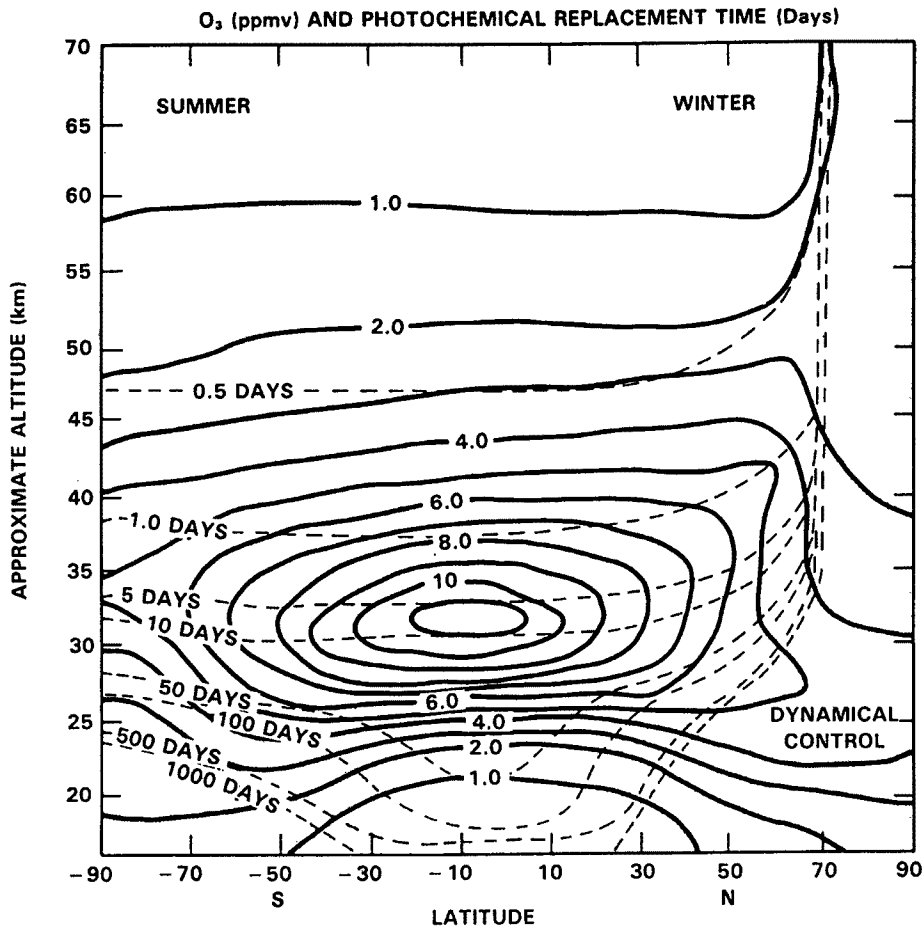


Fig. 6 Computed local photochemical ozone replacement time ($t = \text{local ozone concentration} / \text{twice the rate of molecular oxygen photolysis}$) in days (dashed lines) and ozone mixing ratios in ppmv (solid lines) for the end of December¹²⁾.

で表される。高度 15 km 以下では τ_0 は 100 年以上である。

置換時間の例を Fig. 6 に示す¹²⁾。下部成層圏での渦拡散による南北の輸送の緩和時間が冬季で約 1 ヶ月, 夏季では 6 ヶ月であることを考慮すると, 置換時間が 100 日を越える領域ではオゾン分布を決定する過程は光化学ではなく輸送であるといえる。置換時間が 100 日を越える領域は 40°より高緯度の高度 25 km 以下と冬季の高緯度の全高度である。

4.2 Chapman 機構の修正

上の説明は酸素と窒素のみの大気についての理論であり, 観測されているオゾン分布は以下で説明するようにこの理論により得られるものと大きく異なる。Fig. 7 はオゾン数密度の観測値 n_{3b} とオゾンの生成率 $2J_{O_2}n_2$ の帯状平均値を示す¹⁴⁾。オゾンの生成率の大きな領域は赤道上空の高度 40 km を中心に低緯度では 20 km 以上, 高緯度では 40 km 以上の範囲である。一方, オゾンの分布は生成率の分布と著しく異なり春季の高緯度の 15-20 km に最高濃度が存在する。

オゾンの生成率とオゾン消滅率との比は Chapman 機構によると $2J_{O_2}n_2/K_3n_1n_{3b}$ でありこれを Fig. 8 に示す¹⁴⁾。この値は Chapman 機構がどの程度実際のオゾン層に適合するかを示す目安であり, この値が 1 に近ければ Chapman 機構が現実的であり, 1 からはずれるほど非現実的である。図をみると比が 1 より非常に小さな領域と非常に大きな

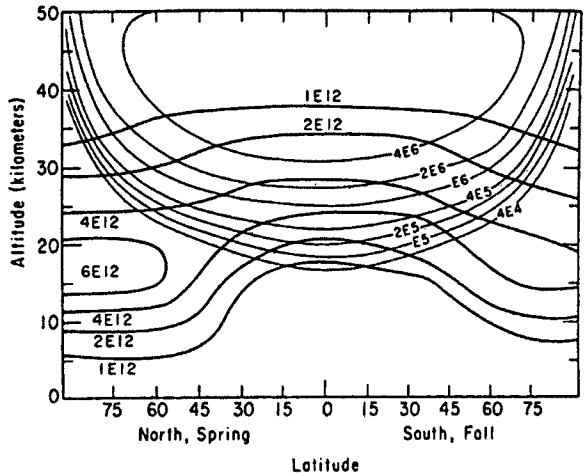


Fig. 7 Zonal average ozone concentration (heavy lines) in units of molecules per cubic centimeter and zonal average production rate (light lines) in units of molecules per cubic centimeter per second ($2 E 12$ means 2×10^{12}). Note that 3×10^4 molecules $cm^{-3}s^{-1}$ produce 1×10^{12} molecules cm^{-3} in one year¹⁴⁾.

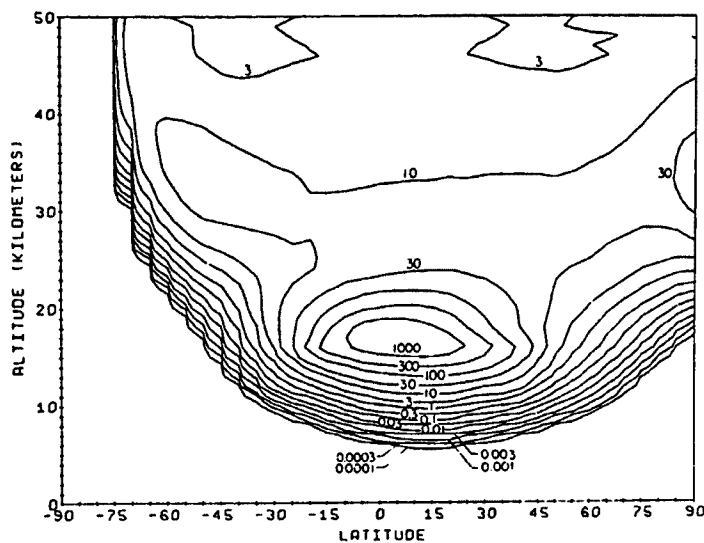
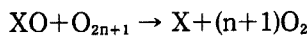
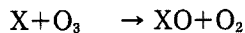


Fig. 8 Ratio of the rate of photochemical ozone formation to the rate of photochemical ozone destruction according to the Chapman mechanism for a standard January 15¹⁴⁾.

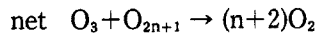
領域がある。1より小さな領域は生成領域からオゾンが輸送され n_{3b} が増加した結果である。1より大きな領域は n_{3b} が減少しており、反応(4)以外のオゾン消滅過程の存在を示すものである。

オゾン生成と破壊の差を全球平均したものを **Table 1** に示す¹⁴⁾。Chapman 機構によるオゾン消滅(反応(4))のオゾン生成に対する割合は1月では17%、3月では18%であり、オゾン消滅の80%以上は反応(4)以外の化学反応による消滅が寄与していることが分かる。そのうち $HO_x(OH+HO_2)$ による消滅が1月、3月とも11%であり、残りの70%は $NO_x(NO+NO_2)$ と $ClO_x(Cl+ClO)$ による消滅である。次に全球平均でどのような反応がどの高度でオゾン消滅に寄与しているかを **Fig. 9** に示す¹²⁾。高度40 km以下では NO_x による消滅が主要であり、40 km以上では HO_x が主要である。 ClO_x による消滅は高度約42 kmで最大であり、Chapman 機構($O+O_3$)はどの高度でも中程度の寄与である。

Chapman 機構以外のオゾン消滅反応は一般につぎの反応サイクル



.....



にまとめられる¹⁵⁾。ただし、XはH, OH, NO, またはClであり、nは0または1である。ここで重要なことは、ラジカルXは反応サイクルでは保存されオゾン消滅の触媒の働きをすることである。

Table 1. Globally integrated rates of ozone formation and destruction (Johnston, 1975¹⁴⁾)

Process	January 15	March 22
Gross rate of O_3 formation by O_2 photolysis	500	486
Transport to the troposphere	6	6
Chemical loss from Chapman mechanism	86	89
Imbalance between production and loss	408	391
Chemical loss due to water radical reactions	56	54
Unbalanced difference	352	337

Rates are in units of 10^{29} molecules per second.

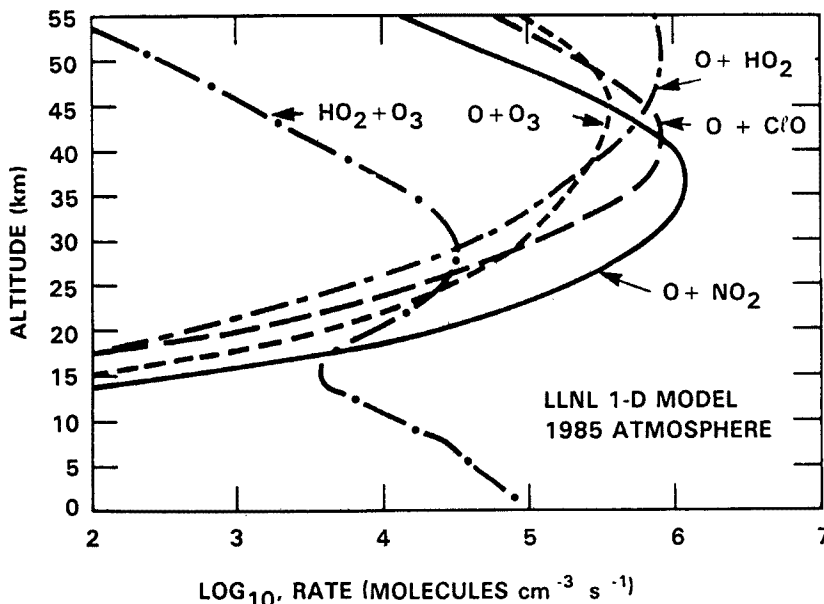


Fig. 9 Calculated rates of key odd oxygen losses for 1985 atmosphere¹²⁾.

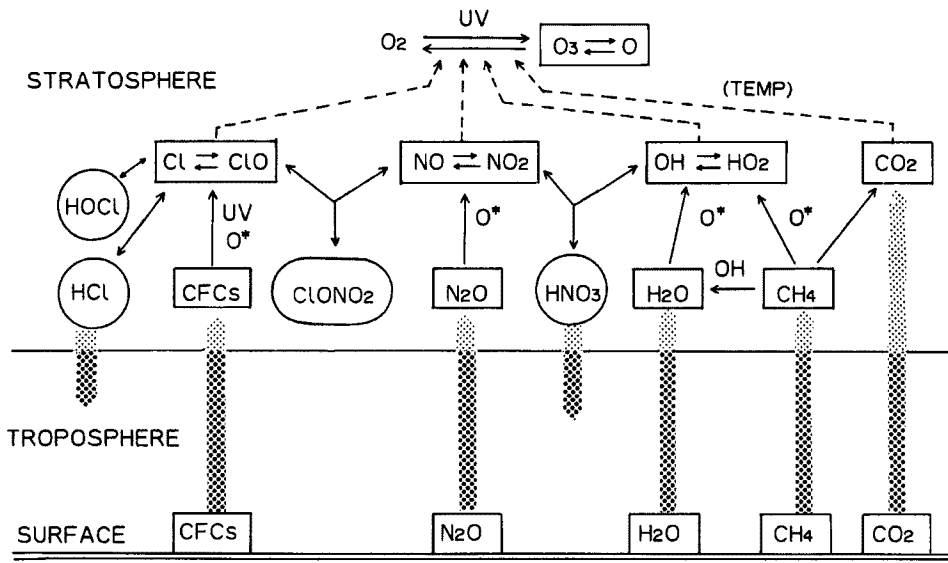


Fig. 10 Processes that determine the concentration of ozone in the stratosphere.

全球平均のオゾン消滅に対する NO_x , HO_x , ClO_x の相対的寄与は計算を行うモデルによりことなるが、1例をあげると Chapman 機構 ($\text{O} + \text{O}_3$) が 25%, NO_x が 33.8%, HO_x が 21.7%, ClO_x が 18.7% と見積もられている¹⁵⁾。これらの数値は前に述べた値¹⁴⁾と多少異なる。

O_x と直接反応してこれを消滅させるのは NO_x , HO_x などのラジカルであるが、ラジカルの源や最終生成物などオゾン層に関連する光化学過程の模式図を Fig. 10 に示す。オゾン層に関連する化学成分は 30 種以上、素反応は 100 以上に及ぶが図ではオゾンの増減に関係する道筋のみを示した。 NO_x の源は土壌中のバクテリアにより生成される N_2O (亜酸化窒素) であり、これが成層圏に輸送され O^* (励起状態の酸素原子 $\text{O}(^1\text{D})$) により分解されて NO が生成される。 O^* は 200~300 nm の太陽紫外線によるオゾンの光分解で生成される。 HO_x の源は水蒸気 H_2O であり、水蒸気が対流圏から成層圏へ輸送されて O^* により分解されて生ずる。メタン (CH_4) は土壌バクテリア、燃焼などで生成されるが、成層圏内では OH と反応して水蒸気を生成し、また O^* との反応で OH を生成する。メタンは酸化され最終的には CO_2 と H_2O となる。 ClO_x の源は地上から放出されるフロン等である。フロンは成層圏で主に太陽紫外線 (UV) により分解されて、また一部は O^* との反応で Cl が生成される。成層圏内の Cl の源としては、 CH_3Cl (メチルクロライド：自然発生)、 CCl_4 (四塩化炭素)、 CH_3CCl_3 (メチルクロロホルム)、フロン 11 (CFCl_3)、フロン 12 (CF_2Cl_2) が主要であり、 CH_3Cl 以外は人為発生である。

オゾンを増加させるか、減少を抑えるものとして CO_2 (二酸化炭素) とメタンがある。 CO_2 は温室効果気体として地上気温を上昇させるが、一方成層圏では気温を低下させ、その結果オゾンの生成反応が促進されオゾンは増加する。またメタンは Cl と反応してこれを HCl (塩酸) に変換させるため、フロンのオゾン減少を抑える働きをする。

成層圏の化学反応の最終生成物は HNO_3 (硝酸)、 HCl (塩酸)、 ClONO_2 (硝酸塩素)、 HOCl (次亜塩素酸) であり、対流圏へ輸送された HNO_3 と HCl は雲・雨粒子に取り込まれ除去される。

4.3 成層圏オゾンの変動

成層圏のオゾンの濃度に化学反応を通して影響を及ぼす要因には上に述べた NO_x , HO_x , ClO_x の発生源以外にも多数考えられており、おもなものを Table 2 にまとめて示す¹⁶⁾。表では確実性の高いものには A、また低いものには B を付けて区別してある。 NO_x の生成源としては N_2O のほかに、下部成層圏における

Table 2. Perturbations of stratospheric ozone

Agent	Source	Nature of Effect	Effect on Total Ozone
A. Solar cycle 11-year	Natural	UV-flux; > 30 km	Variation 2-3%
A. Solar proton event	Natural	Protons → NO _x , HO _x ; > 40 km	Reduction < 2%
B. Aurorae	Natural	Electrons → NO _x	Reduction < 5%
A. Volcanoes	Natural	H ₂ O, HCl	Reduction < 3%
A. N ₂ O	Natural	NO _x	Natural loss 30-40%
	Anthro.	NO _x	Doubling N ₂ O could lead to a 10-16% reduction
B. NO _x	Anthro.	Aircraft: Altitude > 20 km Altitude < 20 km	Reduction Increase or Decrease
	Anthro.	Nuclear explosions NO _x , 1950's and 1960's	Reduction 1-2% ?
A. CFMs	Anthro.	Cl, ClO	Reduction 3-10%
A. CH ₃ Cl	Natural	Cl, ClO	Natural loss < 5%
B. Bromine	Natural	CH ₃ Br → Br, BrO	Natural loss < 5%
	Anthro.	Br, BrO	
A. Water Vapor	Natural	HO, HO ₂	Natural loss 20-30%
B. CH ₄	Natural	HO, HO ₂ ; Cl → HCl	Increase or Decrease
	Anthro.		
B. CO ₂	Anthro.	Stratosphere cooling	Increase
	Natural		

A and B signify high and low possibilities, respectively.
Anthro. stands for Anthropogenic source.

宇宙線の寄与がある。太陽面爆発に伴って放出されるプロトンによりオゾン濃度が減少することが観測されているが、その原因はプロトンにより生成される HO_x, NO_xとされている。NO_xのオゾン層への影響は高度により異なり、高い高度ではオゾンの減少、低い高度では増加につながる。成層圏の ClO_xの源としては自然発生の CH₃Cl の寄与は、人為発生を含めた全体の約 30%をしめる。成層圏でのオゾンが化学反応により変化をうけることが観測で確かめられているのは、現在のところ太陽プロトン現象についてのみである。

オゾン層の変動原因は周期的な太陽活動の変動、非周期的な太陽プロトン現象、火山噴火および長期の変動傾向（トレンド）を引き起こす CFCs, CH₄, N₂O, CO₂などの人為的要因による増加に分類できる。

5. オゾンの循環

前に述べたようにオゾンの生成領域は低緯度の中・上部成層圏を中心に広がり、オゾンの濃度の分布と著しく異なる (Fig. 7)。オゾンの輸送がないとするとオゾンの分布は光化学生成・消滅過程により決定され、オゾン全量は低緯度で大きく高緯度で小さいことになる。これは実際の分布 (Fig. 2) と著しく異なっており、オゾンは低緯度の生成域から高緯度へ輸送されていることを示す。オゾンの輸送には大気の大気平均流による輸送と渦拡散による輸送があるが、南北の水平輸送については渦輸送の役割が大きい。高緯度では下降流により下部成層圏のオゾン数密度は増加しオゾン全量が増加するが、鉛直方向の輸送には平均流と渦拡散が同程度に寄与する。

成層圏におけるオゾンの分布はこのように光化学反応と輸送の両過程で定まる。両過程の寄与は光化学反応と輸送のそれぞれの緩和時間 (relaxation time) から推察できる。Fig. 11 はオゾンに対する平均状態における光化学と輸送の緩和時間の高度分布をしめす¹¹⁾。光化学の緩和時間はオゾンの消滅過程 (とオ

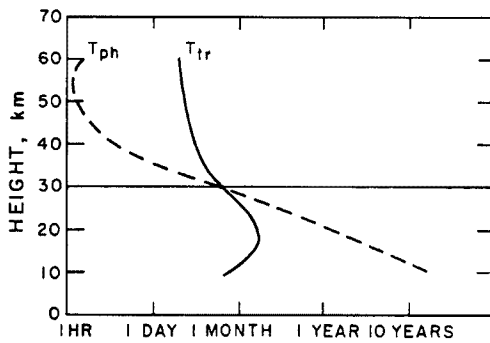


Fig. 11 Characteristic relaxation time for ozone due to photochemistry (T_{ph}) and transport (T_{tr})¹¹⁾.

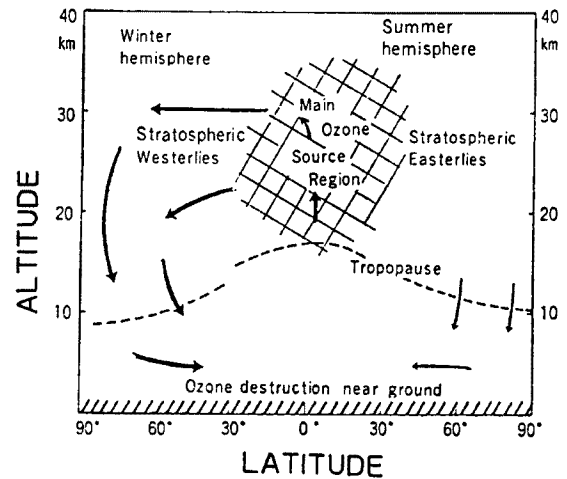


Fig. 12 Model of large scale ozone fluxes and of the seasonal ozone cycle¹⁷⁾.

ゾン濃度)に支配されるため、 NO_x 、 HO_x などのオゾン消滅ラジカルを含む場合は純粋酸素大気の場合の式 (10) による値に比べて高度 30 km 以下では小さくなる。鉛直輸送の緩和時間はスケールハイト H (Scale height, 測距高度, 減少高度などといわれる) の自乗と渦拡散係数 K_z の比, H^2/K_z で定義される。 H は $H = RT/Mg$ で定義され, R, T, M はそれぞれ普遍気体定数, 絶対温度および分子量, g は重力加速度である。図から分かることは, オゾン分布を決める過程として高度 30 km 以上では高度とともに光化学過程が支配的となり, 30 km 以下では高度が下がるとともに輸送が支配的となる。高度 30 km 付近では両過程が同程度に影響を与える。

成層圏オゾンの季節変化の解析によると, オゾン濃度が最大となる時期は下部成層圏の高度 25-30 km 以下では春, 30~35 km では夏, 35 km 以上は冬であり, オゾン濃度の変動に対してそれぞれ輸送, 太陽の直接的影響および気温が支配的な 3 層構造が認められる¹⁰⁾。

全球的な規模のオゾンの輸送の様相を Fig. 12 に示す¹⁷⁾。低緯度から高緯度へのオゾンの輸送は冬季の偏西風帯で行われ, 夏季には行われない。冬季に高緯度の下部成層圏に蓄積されたオゾンは冬季-春季に成層圏から対流圏へ運ばれ, 渦拡散により地表付近へ運ばれ, 最終的には地表付近で壊される。地表付近のオゾン濃度は成層圏から対流圏への輸送と地上での破壊の兼ねあいで初夏に最大値となる。

オゾン全量が最大, 最小となる春季, 秋季のオゾンの高度分布の例を Fig. 13 (a)(b) に示す。Fig. 13 (a) は 3 月の札幌 (43.0° N) と鹿児島 (31.6° N) のオゾン分圧 (O_3 ; KAG 鹿児島, SAP 札幌) と気温 (TEMP; KAG 鹿児島, SAP 札幌) の高度分布である。資料は 1969~1980 年のオゾンゾンデ観測値である¹⁸⁾。オゾン分圧はオゾン数密度に比例する量であり, オゾン分布曲線と縦軸 (気圧軸) で囲まれた面積はオゾン全量に比例する。札幌では対流圏から圏界面 (約 300 hPa; 8.7 km) を通過するとオゾン分圧が高度とともに急激に増加する。鹿児島では圏界面高度は約 90 hPa (17 km) であり, それ以上の高度でオゾンの急激な増加がみられる。高度約 8 km から 25 km の下部成層圏でのオゾンの蓄積の差が鹿児島と札幌のオゾン分布の差として現れている。鹿児島のオゾン分圧の高度変化をみると, 10 km で増加しはじめ, 17 km から一層急激に増加する。高度 10 km は札幌での圏界面高度に近い。高度 17 km の圏界面は低緯度の熱帯圏界面であり, 高度 10 km のものは高緯度の極圏界面である。鹿児島と札幌の間では 2 種類の圏界面が出現しやすい。即ち, 圏界面ギャップが存在する。圏界面ギャップをとおして成層圏のオゾンが対流圏に運ばれる。札幌での高度 15 km 付近のオゾン分圧へのこみは熱帯圏界面の存在を示す。

Fig. 13 (b) はオゾン全量が最低となる 10 月のオゾン分圧と気温の高度分布である。鹿児島では高度約 15 km の圏界面の上層でオゾン分圧は高度とともに増大する。札幌では平均的な気温の高度分布からは圏

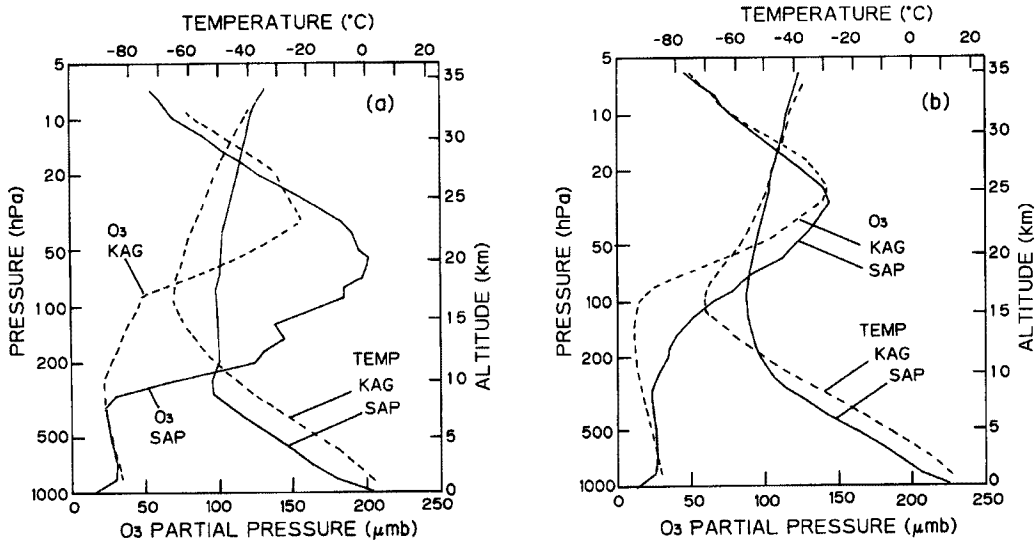


Fig. 13 Vertical distributions of ozone and temperature at Sapporo and Kagoshima for March (a) and October (b). KAG and SAP stand for Kagoshima and Sapporo, respectively and TEMP means Temperature.

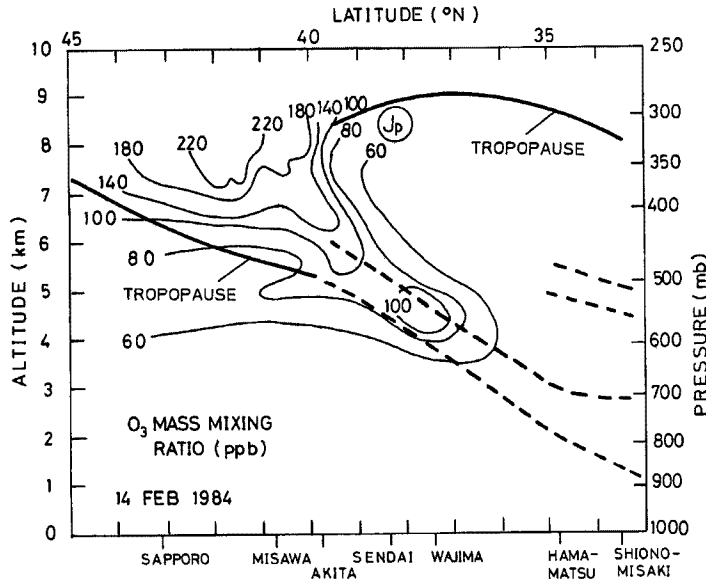


Fig. 14 North-south cross section of ozone through a jet stream. Solid lines show the ozone mass mixing ratio; heavy solid lines, tropopauses; heavy broken lines, frontal boundaries; Jp, the axis of polar front jet.

界面の高度ははっきりしないが、約 10 km とみられる。高度約 25 km 以下の下部成層圏で鹿児島に比べて札幌のオゾン分圧の増加がみられる。

成層圏から対流圏への空気の輸送は、大規模子午面循環、中緯度での圏界面折れたたみ現象 (tropopause folding event)、圏界面高度の季節変化、小規模渦拡散などの過程に分類される¹⁹⁾。これらの過程により 1 年間に成層圏から対流圏へ輸送される空気量はそれぞれ成層圏の空気量の 38、20、10 および 1% である¹⁹⁾。これらの空気の輸送に伴うオゾンの輸送量の正確な見積りは難しいが、全体として北半球および南半球でそれぞれ $0.5\sim 0.8 \times 10^{11}$ および $0.3\sim 0.4 \times 10^{11}$ molecules $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ と見積もられている²⁰⁾。

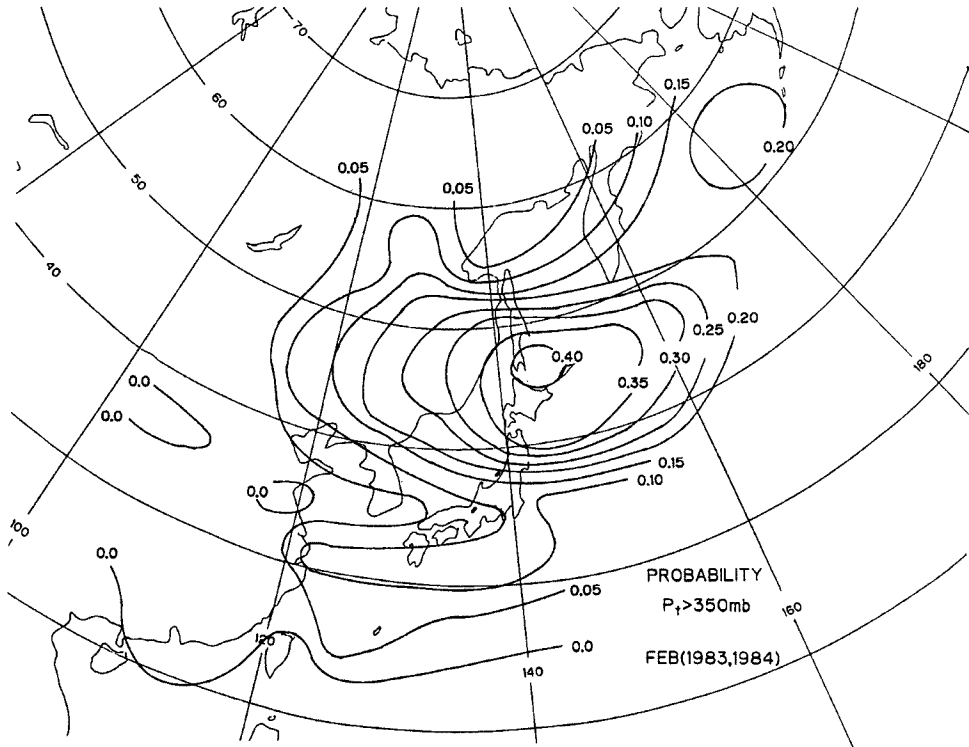


Fig. 15 Distribution of the probability for the tropopause folding event.

日本・極東地域は成層圏から対流圏へ圏界面ギャップを通してのオゾンの輸送の大きな地域である^{21,22}。一例を次に示す。Fig. 14はオゾン混合比の日本上空の南北断面図であり、秋田上空の圏界面のギャップからジェット流に伴う寒帯前面に沿って高度3 kmまで層状に侵入している模様が分かる²³。このような現象によるある地域上空でのオゾンの輸送量は、下部成層圏でのオゾン数密度 $[O_3]$ 、圏界面ギャップでの下降流速 V_z 、および輸送現象の起こる確率 Pr の積で得られる。1983年と1984の2月の航空機観測から得られた $[O_3]$ と、高層観測資料の解析から得られた V_z と Pr (Fig. 15)からオゾンの成層圏から対流圏への輸送量を計算し、極東地域の値として $1\sim 2 \times 10^{29} \text{ molecules s}^{-1}$ が得られている²³。Fig. 15は1983年と1984年の2月の平均の輸送現象(圏界面の折れたたみ現象)が観測される確率 Pr であり、北海道からアリューシャン列島にかけて大きな値がみられる。まえにも述べたように、冬季-春季にこの地域は北半球でオゾン濃度が最も大きくなること(Fig. 3, Fig. 4(a))と、成層圏から対流圏への輸送現象が最も頻繁に起こることから、上の方法で得られたオゾンの輸送量は月平均の上限とみなされる。

6. フロンのオゾン層への影響

6.1 フロン

フロン(Flon)はデュポン社のフレオン(Freonフレオン)に対応する日本の商品名で、フッ素を含むハロゲン化炭化水素の総称である。フロンと呼ばれているものには、FC(フルオロカーボン、フッ素-炭素化合物)、CFC(クロロフルオロカーボン、塩素-フッ素-炭素を含む)、HCFC(ヒドロクロロフルオロカーボン、水素-塩素-フッ素-炭素を含む)、HFC(ヒドロフルオロカーボン、水素-フッ素-炭素を含む)が含まれる。成層圏オゾンに影響を与えるものは塩素(Cl)を含みかつ対流圏内で分解しないCFCが主体

である。水素を含む HCFC や HFC は対流圏内で OH 基により分解されやすいので成層圏オゾンへの影響は CFC より小さい。臭素 Br は Cl よりもオゾンとの反応が速いのでハロン (臭素とフッ素を含むハロゲン化炭化水素) も成層圏オゾンに影響を与える。

わが国で多く使われているフロンの種類とその割合は 1985 年には 36% が F-113 (フロン 113), 27% が F-12, 20% が F-11, 15% が F-22 であり, 生産量は 16 万 1 千トンである。用途別にみると洗剤・溶剤が 25%, 冷媒が 32%, 発泡剤が 22%, 噴射剤が 9% である²⁴⁾。全世界の生産量は 1985 年には前述の 4 種類で 111 万 5 千トンでその内訳は F-12 が 40%, F-11 が 32%, F-113 が 15%, F-22 が 13% である²⁵⁾。我国では 1989 年からフロンの生産・使用の削減を実施し平成 3 年には 9 万 6 千トン (業界調べ) である。

6.2 フロンのオゾン層破壊

光化学モデルから計算される結果によると, フロンの光分解により生成される塩素によるオゾンの破壊反応は高度 42 km を中心にその上下 10 km で起こり, 破壊は冬季に大きい。また破壊の程度は低緯度より高緯度で大きくその比は数倍である。

将来のオゾン層の変化を見積もるためには, オゾン層に影響を与える自然および人為のすべての要因の変動を知ることが必要である。これは不可能である。従ってオゾン層に影響を与える諸成分の濃度変化について適当なシナリオを考え, これに対するオゾン層の変化を計算することになる。我国は「オゾン層を破壊する物質に関するモントリオール議定書」を 1988 年に締結したが, これに従うと F-11, F-12, F-113, F-114, F-115 の 5 種のフロンの生産・使用を 1989 年から段階的に削減し, 1998 年までに 1986 年の 50% 以下にすることになる。全世界でこれが実行されると, 2050 年でのオゾン減少は熱帯地方で 1-4%, 高緯度で 4-12% である (これに CO₂ の増加を考慮するとそれぞれ 0-1.5% および 3.5-7% と小さくなる)。また 5 種のフロンを全廃し, その 50% 相当量を F-22 (オゾン破壊の強さは F-11 の 5%) で代替する場合には, オゾンの減少は熱帯および高緯度でそれぞれ 1-2.5% および 4-6% となるが, さらにメチルクロロホルムと四塩化炭素も全廃すると熱帯地方でのオゾン全量は減少しないが高緯度での減少は 3% 程度となる²⁶⁾。

フロン等の規制は 1987 年のモントリオール議定書ではフロン 5 種とハロン 3 種であったが, 1990 年の改定で規制の強化と規制対象物質の追加が行われた。さらに 1992 年の改定で規制の一層の強化と規制対象物質の追加が決定された。即ち, ハロンは 1994 年全廃, CFC・四塩化炭素・1,1,1-トリクロロエタン, HBFC (代替ハロン) は 1996 年全廃, HCFC (代替フロン) は 2030 年全廃, 臭化メチルは 1995 年凍結 (1991 年実績) が決定された。

6.3 南極のオゾンホール

オゾン層保護のためのモントリオール議定書の締結を促進させた理由の一つに南極上空の春季のオゾンの減少があげられる。昭和基地で観測されるオゾン全量には 1970 年代末から毎年春の 9, 10, 11 月に減少が見られる。1970 年と 1990 年のオゾン全量の変化を見ると, 9 月は 310 DU (ドブソン単位) から 200 DU, 10 月は 310 DU から 260 DU, 11 月は 400 DU から 290 DU と減少している²⁷⁾。オゾンの高度分布の変化をみると春季にオゾンが減少する高度範囲は 10 km から 25 km である。最も減少が大きな高度は 15-17 km であり, オゾン分圧がオゾンホール出現以前の値の 10% 以下となる場合がある²⁷⁾。オゾンホールとしてオゾン全量が 220 DU 以下の領域とすると, その範囲は南極を中心に年々拡大しており毎年最盛期の面積は 1982 年から 1991 年の期間に 13 倍になった²⁷⁾。このようなオゾンの変動は 4.2 節および 4.3 節で述べた気体反応のみを含む光化学モデルでは説明できない。

オゾンホールの特徴をまとめると, (1) 南半球で起こり北半球では起こらない, (2) 緯度 60° S より高緯度の春季に限られる, (3) オゾン減少の高度範囲は 10-25 km で, 減少が始まってから約 1 ヶ月で最低値に達する, (4) 過去十数年間減少傾向が続いている, ことである。この減少の原因としては, 極めて低温 (-80° 以下) の南極成層圏にできるエアロゾル (極成層圏雲) の表面で ClONO₂ や HCl が Cl₂ や HOCl に変換さ

れ、春に日射により分解され Cl が生成されこれがオゾンと反応するという過程が有力と考えられている。塩素の最終生成物である ClONO₂ は ClO と NO₂ との反応で生成され大気中では安定であることは 4.2 節で述べた。

塩素の源はフロンと考えられており、対流圏のフロン濃度が増加すると共に成層圏の塩素も増加すると考えられている。成層圏雲の物理・化学的性質やその表面での不均一反応などに関して不明な点が多い。オゾンホール出現には輸送（オゾン・大気の流れ）と光化学の両効果が働いており、オゾンホールの原因は完全には解明されていない。

北極域では南極で起こるような大規模なオゾンの減少は観測されていない^{28,29}。北極域でも南極域に匹敵する高濃度の ClO が測定されているが³⁰、大規模なオゾン減少には結びついていない。北極上空でオゾンホールが出現しない理由は、低緯度からのオゾン・熱の輸送が大きくオゾン減少を抑えていると考えられる。冬季グリーンランドの東にミニホールと呼ばれるオゾン減少域が数日間出現する³¹。南極でも南極半島の東に出現する³²。この減少は対流圏の高低気圧活動と関連している。これらのミニホールが本格的な（数ヵ月におよぶ）オゾンホールに発展することはない。

オゾンホールを除外した地域では、過去のオゾン全量の減少についてモデル計算値と観測値の一致は定量的に不十分であるが（オゾン減少は観測値が計算値より大きい）、定性的には矛盾しない結果となっている²⁶。

7. オゾンの放射効果

大気気温の高度分布は、地表から 10~15 km の対流圏では高度とともに約 6.5 K/km の気温減率で低下し、圏界面では -50°C ~ -70°C に達しその上方の成層圏では高度約 55 km まで気温は高度とともに上昇する（Fig. 13 (a),(b)参照）。成層圏の気温上昇はオゾンの太陽放射の吸収によることを Fig. 16 (a),(b) に示す³³。Fig. 16 (a) は地表から上方への熱の対流輸送と、水蒸気・オゾン・二酸化炭素の放射を考慮したときの気温の高度分布である。水蒸気のみ (H₂O) または水蒸気と二酸化炭素を含んだ大気 (H₂O + CO₂) では気温は一樣に減少し成層圏は形成されないが、オゾンを含める (H₂O + CO₂ + O₃) と成層圏が形成されることを示す。

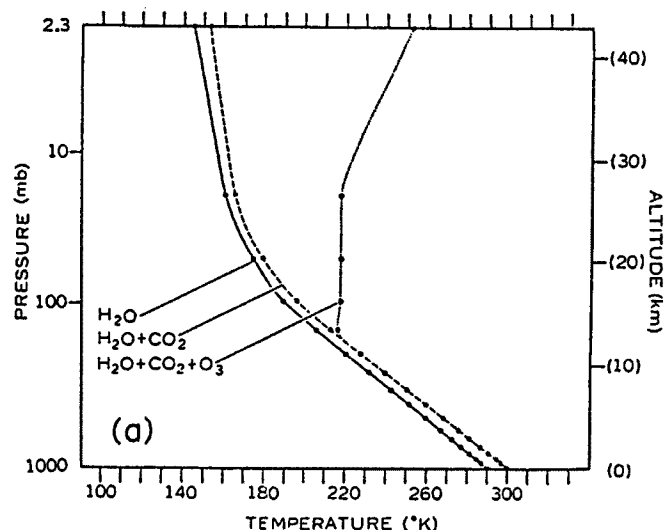


Fig. 16(a) Thermal equilibrium of various atmospheres with no clouds. Vertical distributions of gaseous absorbers at 35 N, April were used³³.

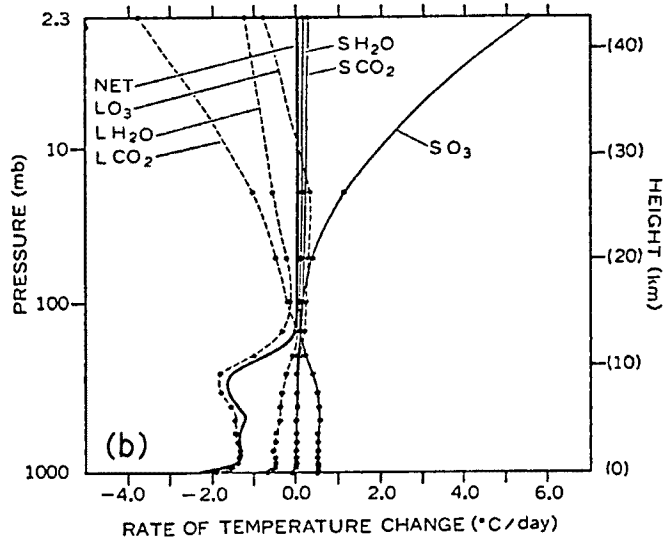


Fig. 16(b) Vertical distributions of the radiative heat balance components for the thermal equilibrium of a clear atmosphere³³⁾. LH₂O, LCO₂ and LO₃ show the rate of temperature change due to longwave radiation of water vapor, CO₂ and O₃. SO₃, SCO₂ and SH₂O show the rate of temperature change due to absorption of solar radiation by water vapor, CO₂ and O₃. "Net" means the net rate of temperature change due to all of these components.

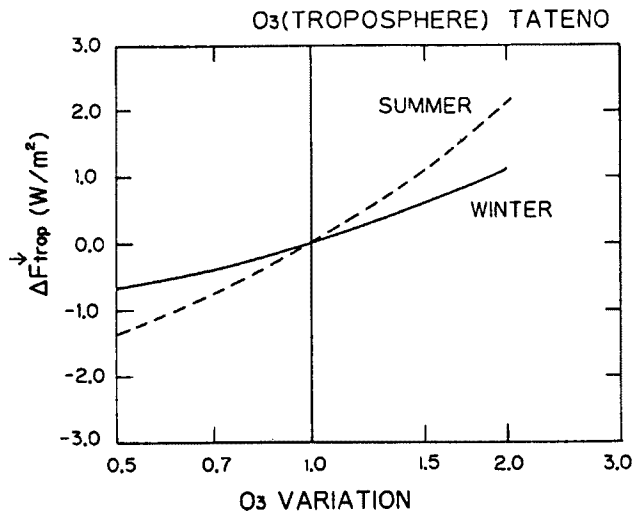


Fig. 17 The change in surface-troposphere radiative forcing due to change in tropospheric ozone³⁴⁾. Ozone variation is the multiplying factor for the present mixing ratio.

Fig. 16 (b)は各気体成分の放射による加熱率と冷却率の高度分布を示す。成層圏においては、オゾンの日射吸収による加熱 (SO₃) と二酸化炭素と水蒸気 (とオゾン) の赤外放射による冷却 (LCO₂+LH₂O+LO₃) が釣り合い正味としてゼロである。即ち成層圏では放射平衡が成り立っている。対流圏では、水蒸気の赤外放射による冷却 (LH₂O) が最も大きく、そのほかに二酸化炭素・オゾンの赤外放射による冷却 (LCO₂+LO₃) と水蒸気・二酸化炭素・オゾンの日射吸収による加熱 (SH₂O+SCO₂+SO₃) が同程度である。そのため正味の放射の効果は冷却であり、地表から輸送される潜熱・顕熱による加熱と釣り合う。

Fig. 16 (a),(b)は雲の無い場合であるが、雲がある場合でも基本的には上の結論は変わらない。

近年、対流圏のオゾン濃度が増加しており、放射効果を通して気候への影響が注目される。対流圏内のオゾン濃度の変化が放射収支にどの程度の影響を与えるかを Fig. 17 に示す³⁴⁾。縦軸は圏界面での正味の downward 放射量の変化 (放射外力) を示しており、対流圏内のオゾン濃度が一様に 2 倍になると夏季では約 2 Wm^{-2} 、冬季では約 1 Wm^{-2} 増加する。対流圏内のオゾン濃度は過去 20 年間 1~2%/年の割合で増加していること³⁵⁾、また二酸化炭素濃度が 2 倍となるときの放射外力は約 4 Wm^{-2} であることを考えると対流圏オゾンの変化が注目される。

8. お わ り に

最近、フロン増加に関連して成層圏オゾンの変化が注目されているため、この報告では成層圏の光化学についてすこし詳しく述べた。気象・気候との関連についての記述は十分でないくらいがある。フロンによるオゾン層破壊の問題は、過去 30 年以上にわたる経常的なオゾン観測の資料があったことからはじめに明らかになった。このことを考慮してオゾン測定についてやや詳しく述べた。フロンによるオゾン層の変化を解明するには今後長期のオゾン観測が必要である。

参 考 文 献

- 1) Berkner, L. V., and L. C. Marshall: On the Origin and Rise of Oxygen Concentration in the Earth's Atmosphere, *J. Atmos. Sci.*, Vol. 22, 1965, pp. 225-261.
- 2) Whitten, R. C., and S. S. Prasad: Introduction, in *Ozone in the Free Atmosphere*, R. C. Whitten and S. S. Prasad, eds., Van Nostrand Reinhold Co., New York, 1985, pp. 1-10.
- 3) 村松久史・牧野行雄・廣田道夫：数値モデル，気象研究所技術報告第 6 号，成層圏オゾン層の破壊につながる大気成分および紫外日射の観測，1982, pp. 155-227.
- 4) Klenk, K. F., P. K. Bhartia, A. J. Fleig, V. G. Kaveeshwar, R. D. McPeters and P. M. Smith: Total Ozone Determination from the Backscattered Ultraviolet (BUV) Experiment, *J. Appl. Meteor.*, Vol. 21, 1982, pp. 1672-1684.
- 5) Prabhakara, C., E. B. Rodgers and V. V. Salomonson: Remote Sensing of the Global Distribution of Total Ozone and the Inferred Upper-Tropospheric Circulation from Nimbus IRIS Experiments, *Pure and Appl. Geophys.*, Vol. 106-108, 1973, pp. 1226-1237.
- 6) Uchino, O., Maeda, T. Shibata, M. Hirono and M. Fujiwara: Measurement of Stratospheric Vertical Ozone Distribution with a Xe-CI Lidar: Estimated Influence of Aerosols, *Appl. Optics*, Vol. 19, 1980, pp. 4175-4181.
- 7) 日本気象協会：オゾン層等状況解析手法検討調査報告書，1988, pp. 22-25.
- 8) Kobayashi, J. and Y. Toyama: On Various Methods of Measuring the Vertical Distribution of Atmospheric Ozone (III), *Papers in Meteor. Geophys.*, Vol. 17, 1966, pp. 113-126.
- 9) 廣田道夫・村松久史：KC-79 型オゾンゾンデ用センサーの性能試験，*研究時報*, Vol. 38, 1986, pp. 115-128.
- 10) London, J.: The Observed Distribution of Atmospheric Ozone and Its Variations, in *Ozone in the Free Atmosphere*, R. C. Whitten and S. S. Prasad, eds., Van Nostrand Reinhold Co., New York, 1985, pp. 11-80.
- 11) London, J.: The Observed Distribution and Variations of Total Ozone, in *Proceedings of the NATO Advanced Study Institute on Atmospheric Ozone*, A. C. Aikin ed., U. S. Department of Transportation, Washington, D. C., 1979, pp. 31-44.

- 12) WMO: Atmospheric Ozone 1985, WMO Global Ozone Research and Monitoring Project Report No. 16, WMO, Geneva, 1985, 1095 pp.
- 13) 新田尚: 大気大循環論, 東京堂出版, 1980, pp. 84-94.
- 14) Johnston, H. S.: Global Ozone Balance in the Natural Stratosphere, *Rev. Geophys. and Space Phys.*, Vol. 13, 1975, pp. 637-649.
- 15) Warneck, P.: *Chemistry of the Natural Atmosphere*, Academic Press, Inc., California, 1988, pp. 125-130.
- 16) Turco, R. P.: Stratospheric Ozone Perturbations, in *Ozone in the Free Atmosphere*, R. C. Whitten and S. S. Prasad, eds., Van Nostrand Reinhold Co., New York, 1985, pp. 195-242.
- 17) Dütsch, H. U.: Photochemistry of Atmospheric Ozone, *Adv. in Geophys.*, Vol. 15, 1971, pp. 219-322.
- 18) 気象庁: 日本上高層資料 オゾン 20 年報, 1984, 109 pp.
- 19) Reiter, E. R.: Stratospheric-Tropospheric Exchange Process, *Rev. Geophys. Space Phys.*, Vol. 13, 1975, pp. 459-474.
- 20) Fishman, J.: Ozone in the Troposphere, in *Ozone in the Free Atmosphere*, R. C. Whitten and S. S. Prasad, eds., Van Nostrand Reinhold Co., New York, 1985, pp. 161-194.
- 21) Muramatsu, H.: A Case Study of the Transport of the Stratospheric Ozone into the Troposphere, *Papers in Meteor. and Geophys.*, Vol. 31, 1980, pp. 97-105.
- 22) Muramatsu, H.: Trends in Tropospheric Ozone and Ozone Transport from Stratosphere, in *Ozone in the Atmosphere*, R. D. Bojkov and P. Fabian, eds., A. Deepak Publishing, Hampton, Virginia, 1989, pp. 535-538.
- 23) Muramatsu, H., Y. Makino, M. Hirota and T. Sasaki: Intrusion Process of Stratospheric Ozone into the Troposphere over Japan, *Handbook for MAP*, Vol. 18, 1985, pp. 391-394.
- 24) 日本環境衛生センター: 成層圏オゾン保護に関する文献調査報告, 1987, pp. 127-133.
- 25) UNEP Report: UNEP/OzL. Pro. WG. II (1)/4, 1989, pp. 1-51.
- 26) Ozone Trend Panel, Press Conference, 1988: Executive Summary of the Ozone Trend Panel, NASA Head Quarters, Washington D. C., 1989, pp. 1-31.
- 27) 気象庁編: 地球温暖化監視レポート 1991, 大蔵省印刷局, 1992, pp. 88-122.
- 28) Newman, P., R. Stolarski, M. Schoeberl, L. R. Lait. and A. Krueger: Total Ozone During the 88-89 Northern Hemisphere Winter, *Geophys. Res. Lett.*, Vol. 17, 1990, pp. 317-320.
- 29) Neuber, R. and B. C. Krüger: The Stratospheric Ozone Layer above Spitsbergen in Winter 1989, *Geophys. Res. Lett.*, Vol. 17, 1990, pp. 321-324.
- 30) Brune, W. H., D. H. Toohey, J. G. Anderson and K. R. Chan: In Situ Observations of ClO in the Arctic Stratosphere: ER-2 Aircraft Results from 59° N to 80° N Latitude, *Geophys. Res. Lett.*, Vol. 17, 1990, pp. 505-508.
- 31) Newman, P. A.: The Morphology of Ozone Mini-Hole in the Northern and Southern Hemisphere, *Quadrennial Ozone Symposium Abstracts June 1992 at University of Virginia*, pp. 50.
- 32) Cariolle, D., S. Muller and F. Cayla: Mountain Waves, Polar Stratospheric Clouds, and the Ozone Depletion Over Antarctica *J. Geophys. Res.*, Vol. 94, 1989, pp. 11233-11240.
- 33) Manabe, S. and R. F. Strickler: Thermal equilibrium of the Atmosphere with Convective Adjustment, *J. Atmos. Sci.*, Vol. 21, 1964, pp. 361-385.
- 34) 村松久史: メタン・亜酸化窒素・フロン等の放射外力について, 京大防災研年報, 第33号B-2,

1990, pp. 97-110.

- 35) Bojkov, R. D.: Ozone Changes at the Surface and in the Free Troposphere, in Tropospheric Ozone, I. S. A. Isaksen, ed., D. Reidel Publishing Co., Dordrecht, 1988, pp. 83-96.

ATMOSPHERIC OZONE AND METEOROLOGY

By *Hisafumi* MURAMATSU

Synopsis

The role of ozone in the atmosphere is reviewed with emphasis on the behavior in the stratosphere.

The methods for measuring total amount and the vertical distribution of ozone are described. Ozone measurements from the ground, a satellite and an ozonesonde are summarized.

The photochemistry in the pure oxygen atmosphere (Chapman theory) is described and the crucial role of minor constituents such as NO_x , HO_x and ClO_x is stressed.

The distribution and the seasonal variation of total ozone are closely related with the planetary waves. The difference in the distribution of total ozone between the Northern and the Southern Hemispheres is due to the difference in the wave activities. The transport of ozone in the stratosphere and the intrusion processes from the stratosphere to the troposphere are shown. The estimation of ozone transport associated with tropopause folding events over Eastern Asia is given.

The effect of CFCs on the stratospheric ozone is described. The ozone decrease in the Antarctic region in spring (ozone-hole) is stated briefly. Finally, the importance of radiative role of stratospheric and tropospheric ozone is shown.