

解 説

オゾン層の変化を探る光学技術 —オゾンホールに関連して

中根 英昭

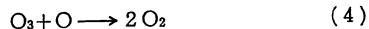
国立公害研究所大気環境部大気物理研究室 〒305 つくば市小野川 16-2

(1988年10月4日受理)

Optical Measurements of the Ozone Layer —in Connection with the Ozone Hole

Hideaki NAKANE

Atmospheric Physics Section, Atmospheric Environment Division,
The National Institute for Environmental Studies,
16-2, Onogawa, Tsukuba 305



1. まえがき

1970年代から指摘されてきた、フロンガスによるオゾン層破壊の問題が急にクローズアップされてきた。それは南極オゾンホールの発見¹⁻³⁾のためであり、また地球全体でもオゾン濃度が減少していることが確認された⁴⁾ためである。

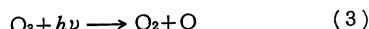
本稿では、オゾンホールに重点をおきつつ、「観測」の面から上の二つの問題を取り上げる。現在のところオゾン問題の主要な側面は光化学反応の問題とされているので、オゾンを含む微量大気成分の観測に限定し、気象観測については省略した。

なお、オゾン問題全般については、島崎⁵⁾、オゾンホールに関しては、小川ら⁶⁾を参照されたい。

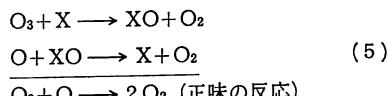
2. オゾンの化学とフロン、オゾンホール問題

2.1 オゾンを破壊する気相均一反応

オゾンは酸素の光解離とそれに引き続く反応によって作られる。そして、オゾンの光分解やオゾンと酸素原子の再結合反応によるオゾンの消滅との釣合によって、およその濃度が決まっている(チャップマン理論)。すなわち、



実際には、チャップマン理論には含まれないオゾンの消滅機構がある。それらは一括して書くと、



となる。ここで X は H, HO, NO, NO₂ または Cl である。(5)式において X や XO は一種の触媒の作用を持ち、それ自身増減することなく多くのオゾンを壊すことができる。

X のなかでとくに最近増加していると考えられるのがフロンの光分解によって作られる塩素原子 Cl である。そして、この Cl から始まる連鎖反応(5)によるオゾン破壊が、1970年代から指摘されてきたフロン問題である。

連鎖反応(5)は無限に続くわけではなく、たとえば X=Cl の場合には、Cl がメタンや NO₂ と反応し、HCl や ClONO₂ となることによって停止する。HCl や ClONO₂ は塩素を安定な形で蓄えるので、reservoir 分子と呼ばれている。

2.2 オゾンホールに関連したエアロゾル表面での不均一反応

X=Cl の場合の(5)式によるオゾン破壊は高度 30 km 以上で有効であるが、オゾンホールの場合には高度 12 km から 20 km でオゾンが極端に減少している。このようなことが起こるためには、大量の Cl, ClO が生

成することと、(5)式に代わって低高度で働く連鎖反応が存在することが必要である。前者については、reservoir 分子 HCl や ClONO₂ が PSC (polar stratospheric cloud) と呼ばれるエアロゾル（粒子状物質）の表面で分解して Cl₂ や HOCl を生成し、それが光分解して Cl 原子を再生する反応が関与しているということを化学者の意見が一致している。すなわち、



の反応が PSC の表面で起こり、HNO₃ は PSC に取り込まれ、Cl₂ や HOCl は、極夜が終了して太陽が現われると、光分解されて Cl 原子を作るというのである。エアロゾルの表面で起こるような反応は気相と固相の両者が反応系に入ってくるので不均一反応と呼ばれる。

HNO₃ を取り込んだ PSC は 190 K ほどの気温では HNO₃ に 3 分子の H₂O がくっついたものが集まった固体 (type I の PSC) であるが、気温がさらに低下すると多量の H₂O を取り込んで成長して (type II の PSC) 重力落下によって成層圏から除去される。このとき、HNO₃ も同時に除去される。HNO₃ の除去は窒素酸化物全体の除去につながるので、ClO が NO₂ と結合する反応の効率が悪くなり、ClO を触媒とする連鎖反応が促進される。

12 km から 20 km で有効に働く連鎖反応についてはいくつかの提案があったが、1988 年夏の時点では、Molina ら⁷による ClO の二重体 (ClO)₂ と ClO₂ を含む連鎖反応機構が最も有力である⁸。

どのような観測によって、上記の理論が支持されるようになったのか、また、そもそもオゾンの観測はどのようにして行なわれているのかについて次節以降で述べる。

3. オゾン観測手法

3.1 オゾン気柱全量の観測

地上から大気上端までのオゾンの総量（オゾン気柱全量）の観測は、地上設置型のドブソン分光光度計と人工衛星搭載センサー TOMS (total ozone mapping spectrometer) によって行なわれている。オゾンホールを最初にとらえたのは、この地上および衛星からのオゾン気柱全量のルーチン観測であった。

3.1.1 ドブソン分光光度計

ドブソン分光光度計は、石英プリズムを用い、太陽を光源とする分光光度計であるが、波長掃引をして太陽紫外線のスペクトルを求めるのではなく、2 枚のスリットを用いて 2 波長の紫外線強度を同時に測定し、その強度

比からオゾン気柱全量を求める方式になっている⁹。実際には、もう一組の 2 波長を用いた観測を併用して、大気中のエアロゾル（粒子状物質）による紫外線の減衰の効果を相殺する。通常、オゾン気柱全量観測に用いられる波長は、305.5 nm と 325.4 nm (波長組 A) および 317.6 nm と 339.8 nm (波長組 B) である。

ドブソン分光光度計の詳細については、鈴木による解説¹⁰を参照されたい。

オゾンホールの発見の端緒は昭和基地¹¹および Halley Bay²² における、ドブソン分光光度計のデータであった。Chubachi¹³は 1982 年から 1983 年にかけて、太陽光に加えて月光を用いることにより 1 年間を通じたドブソン観測を行ない、オゾン気柱全量が春に極小になることを明確に示した。Farman ら²²は、英國 Halley Bay 基地での 1957 年から 1984 年までの 10 月のオゾン気柱全量の観測結果を用いて、70 年代後半から 10 月のオゾン気柱全量が急激に減少していることを示した。これらの観測結果は全く予想されなかったものであり、信頼性の高い観測の重要性を改めて認識させるものであった。

3.1.2 衛星観測 (TOMS)

TOMS は、1978 年に打ち上げられた太陽同期極軌道衛星 NIMBUS 7 に搭載された、オゾン気柱全量の分布図を観測するセンサーである。NIMBUS 7 はほぼ北極と南極および低緯度地域の真昼と真夜中の地点を通じて、1 日で地球を 13.8 周している。

TOMS は 1 nm の波長分解能をもった回折格子分光光度計（エバート-ファスティー型）で、312.5 nm から 380 nm の間の 6 波長の紫外線強度を測定する¹¹。そして、地表および対流圏の大気から散乱された紫外線強度の波長による違いを解析して、オゾン気柱全量を求める。衛星が 1 日に地球を 13.8 周する間に、TOMS は冬の極域を除く地球全体のオゾン気柱全量の分布図を描くことができる。

オゾンホールの名前は、TOMS による南極大陸上のオゾン分布に明瞭な穴が見られたことに由来するようである。現在でも、TOMS はオゾンホールの水平構造の研究の主役として活躍している。

しかし、TOMS や後述する SBUV などの衛星データの解析には難しい問題があり、種々の大気状態での解析結果の信頼性を確認するには、ground truth と呼ばれる地上観測との比較が不可欠である。

当初、南極域の TOMS のデータは信頼性が低いものとして、議論の対象からはずされていたといわれる。ところが、Farman ら²²の論文が発表されてから、脚光を

浴びることになった。毎日のオゾン気柱全量の分布を8mm映画に撮ったフィルム¹²⁾を見ると、オゾンの少ない部分が穴のようになっており、その穴が南極大陸上をぐるぐると回りながら深くなっていくようすが手にとるようにわかる。

3.2 オゾン鉛直分布の観測

3.2.1 衛星センサー (SBUV)

SBUVは、TOMSと同じく NIMBUS 7に搭載されたオゾンセンサーで、solar backscatter ultra-violetの略称通り、後方（上方）に散乱された太陽紫外線強度を分光測定する。二重エバート-ファスティ一分光器を用いており、約1nmの波長幅で250nmから340nmの間の12波長を使用する¹³⁾。この12波長の紫外線強度の違いから高度分解能を得る。詳しくは、長谷部¹³⁾を参照されたい。

もともと解析方法に内在する難しさとハードウェアの問題（散乱板の劣化）のために、SBUVはオゾン濃度のトレンドを評価するための観測機器として単独で用いることは不適当である。しかし、1日で地球上のオゾン濃度を3次元的に把握できるSBUVは、現象の全体像をとらえるために重要な役割を果たしている。

南極オゾンホールの3次元構造は、SBUVによってはじめて明確にされた¹⁴⁾。それによると、オゾンホールの軸は上部にいくと緯度にして6度ほど北にずれており、オゾンホールには異なった振舞をする三つの高度領域が存在するということである。このような3次元的観測は、定点での鉛直分布観測結果や、TOMSのデータを正しく理解するために不可欠である。

現在では、気象衛星NOAAに搭載されたSBUV/2が観測を行なっている。

3.2.2 衛星センサー (SAGE)

SAGEは stratospheric aerosol and gas experimentの略称で、現在は、改良型のSAGE II¹⁵⁾が観測を行なっている。このセンサーは、日の出、日の入り時に大気を通して太陽光強度を測定し、エアロゾルや気体成分濃度鉛直分布を測定する。

SAGE IIは地球全体をカバーする観測には時間がかかり、極域の観測のできる期間は限られているが、測定原理が比較的単純でオゾン濃度鉛直分布の測定精度、鉛直分解能ともSBUVより優れている。高度別のオゾンのトレンドを地球規模でとらえるための重要な衛星センサーである。

3.2.3 オゾンライダー

時間的に連続な測定が可能で、高度40km付近で最

も精度の高いオゾン濃度測定が可能な機器として最近注目されているのが、オゾンライダー（またはオゾンDIAL：differential absorption lidar）である^{15,16)}。

オゾンライダーは、大気中のオゾンによって強く吸収される波長（共鳴波長）とあまり吸収されない波長（非共鳴波長）のレーザー光パルスを大気中に発射し、空気やエアロゾルによって散乱された光を受光望遠鏡で受信する。レーザーを発射してからレーザー光が帰ってくるまでの時間からレーザー光を散乱した空気（エアロゾル）までの高度がわかる。2波長の信号強度を比較するとその高度までのオゾン濃度の積分値がわかり、これを微分することによってオゾン濃度の鉛直分布が得られる。

高度30km以上のオゾン濃度の測定には、XeClレーザー（308nm）が共鳴波長として用いられる。非共鳴波長には、水素や重水素による誘導ラマン効果を利用してXeClレーザー光を波長変換した353nmや339nm、YAGレーザー第3高調波（355nm）、XeFレーザー（351nm）が用いられる。

対流圏や下部成層圏の観測では、オゾンの吸収係数の大きな、より短波長の光を用いる。KrFレーザー（248nm）のラマン変換光（277, 292, 313nm）やYAGレーザー第4高調波（266nm）のラマン変換光（289, 299nm）、さらには色素レーザーが用いられる。

夜間の測定の場合には、最終的にオゾン濃度の誤差を決めるのはショットノイズであるが、XeClレーザーを用いれば高度40kmにおいて、5kmの高度分解能、2%の誤差でオゾン濃度測定を行なうことは困難ではない。高度50km以上のオゾン濃度の測定は難しい。

オゾンライダーには人工衛星によって得られるオゾン濃度鉛直分布の検証を行なう役割が期待されるが、逆に、オゾンライダーによって得られるオゾン濃度の変動を理解するには人工衛星による面的に広がりをもったデータが不可欠である。

オゾンライダーは、北半球中緯度での上部成層圏オゾン観測（日本、米国、フランス、西独）に用いられているほか、極域では、北極域（Spitsbergen）での地上ベースのオゾン観測（西独）、南極におけるDC8搭載観測（米国）に用いられている。

4. オゾンホールに関連した大気微量成分の観測

オゾンホールの成因について当初は、太陽活動の変化による窒素酸化物（NO_x）の増加であるという説、太陽光線によるオゾンやPSCの加熱に起因する上昇気流がオゾンの少ない対流圏の空気を成層圏に運ぶためである

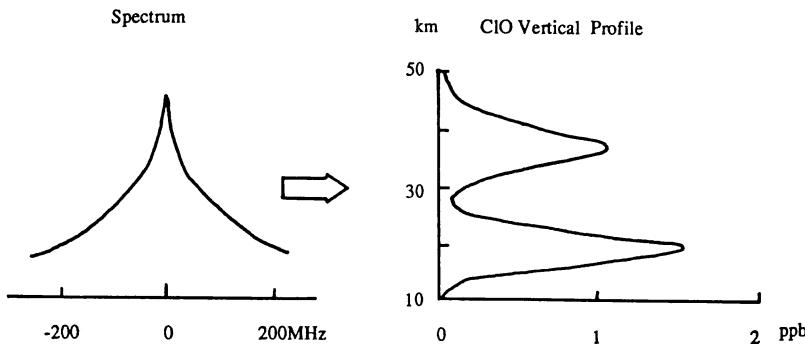


図 1 マイクロ波による ClO の観測

という説があった。しかし、だいに、PSC 粒子表面上の不均一反応(6), (7)が大きな役割を果たしているという認識が一般化してきた。その経過を観測の面から見ていきたい。

1986年に米国を中心として行なわれた NOZE I (national ozone expedition) 以前には観測データがとにかく少なかったが、そのなかでも PSC については、衛星¹⁷⁾ (SAM II) と昭和基地の Mie ライダー (エアロゾル鉛直分布を観測するライダー)¹⁸⁾ のデータがあり、PSC と気温の関係、PSC の沈降、PSC が液体ではなく固体であること等、重要な知見が得られていた。

NOZE I の重要な成果は、米国 McMurdo 基地における地上ベースの遠隔計測によってもたらされた。

その第1はマイクロ波放射計による ClO の鉛直分布の観測によって、22 km 以下の高度領域に高濃度の ClO の存在することが示されたことである¹⁹⁾。これは、ClO が発するマイクロ波 (256 GHz) をヘテロダイイン技術を用いて分光し、pressure broadening を利用してスペクトルの形から ClO の鉛直分布を求めたものである。この技術はオゾン、BrO、湿度や気温の測定にも使われている。

第2は、太陽と月を光源とした、可視・紫外吸収分光測定によって、中緯度の 50 倍に達する ClO₂ 気柱全量が検出されたことである²⁰⁾。これらは、PSC 表面上の不均一反応(6), (7)および ClO₂ の関与した連鎖反応の存在をうかがわせるものである。

1987年の NOZE II のおもな課題は ClO をはじめとする微量大気成分が、どのような3次元構造をもっているかを探ることであった。そこで、航空機 (ER 2; かつての U 2 型機、および DC 8) を用いた観測、AAOE (airborne Antarctic ozone experiment) が計画の中心に据えられた。NOZE II の結果は、1988年5月に米国 Snowmass において開催された "Polar Ozone Work-

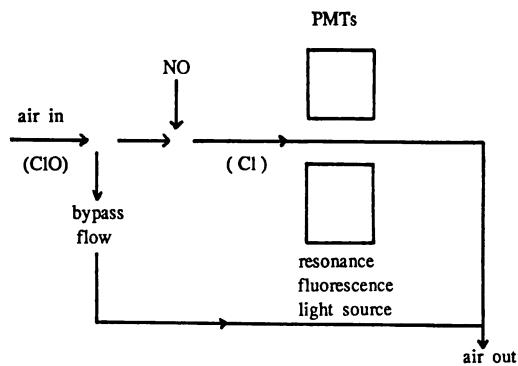


図 2 共鳴蛍光法による ClO 測定のプロック図

shop" において発表された。その概略は、"Physics Today" に掲載されている⁹⁾。以下、NOZE II の成果の要点を紹介する。

Anderson らは共鳴蛍光法²¹⁾を用いた ClO の観測を行なった。この方法は、サンプリングした大気中の ClO に NO を加えて Cl 原子を遊離させ、これを Cl ランプ (118.9 nm) の光で励起して共鳴蛍光を観測するものである。現在のところ、ClO を観測する最も感度の高い方法である。彼らはこの方法により、極渦の内部で ClO 濃度が急に高くなっていること、そして、ClO 濃度は中緯度の同高度領域と比較すると、最高 500 倍に達していることを示した。ClO 濃度の大きな領域として定義される "Chemical Containment Vessel" の中では、オゾン、NO_x、H₂O が周囲に比べ少なくなっていた。すなわち、"Chemical Containment Vessel" の中では、オゾンを破壊する連鎖反応が起こりやすくなっている。現在オゾンが少なくなっていたのである。

NO_x は化学発光法によって測定された。これは、サンプリングした大気中の NO にオゾンを反応させ、生成した励起 NO₂ の発する光を検出するものである。NO₂ 等は NO に還元してからオゾンと反応させる。

また、太陽を光源とし、干渉計を用いた赤外吸収分光法によるオゾン、NO、NO₂、ClONO₂、HCl、HF、CH₄、N₂O、H₂O、CO、COS、フロン12の観測がDC8上で行なわれた。これらの観測や、オゾンホールの形成される「場」を明らかにする詳細な気象観測によって、“Chemical Containment Vessel”の構造とそこで起こっている化学反応、その内外の物質輸送等に関する詳細が検討されている。

5. 地球規模でのオゾン減少

1986年11月に組織されたオゾントレンドパネルでは、ドブソン分光光度計、TOMS、SAGE等のデータの質を吟味し再検討して、オゾントレンドの有無を評価した。1988年6月の報告書⁴⁾によると、北半球では1969年から1986年の間にオゾン気柱全量の年平均値が、1.7%から3%減少している。北半球高緯度の冬について見ると、オゾン減少は6.2%に達する。対流圏で年に約1%のオゾン濃度の上昇があることを考慮すると、成層圏オゾンはかなりの速度で減少していることになる。TOMSのデータによると南半球の中高緯度では年間を通してオゾンの減少が大きい。

南半球や北半球の冬の大きなオゾン減少は、これまでのモデルでは予測されなかったものであり、オゾンホールによるオゾンの希釈効果、北極付近のPSCの影響が指摘されているが、結論には至っていない。

6. おわりに

オゾンホールおよびオゾントレンドをめぐる大気微量成分の観測に用いられてきた計測手法を紹介してきた。光学技術が広範に使用されていることに、筆者自身驚いた次第である。

今後の展開の方向として衛星観測が重要であることは当然であるが、本稿で見てきたように地上ベース、航空機搭載の*in-situ*および遠隔計測装置の役割は意外に大きい。わが国でも、衛星、地上両面での光学測定技術による大気微量成分および気象要素の観測が、いっそう発展することが期待される。

最後に、文献・資料を紹介してくださった高層気象台の高層観測第3課広田課長、国立公害研究所大気物理研究室の笹野、杉本、林田の各氏に感謝する次第である。

文 献

1) S. Chubachi: "Preliminary result of ozone observation at Showa Station from February 1982 to

- January 1983," Mem. Natl. Inst. Polar Res., Spec. Issue, 34 (1984) 13-19.
- 2) J. C. Farman, B. G. Garding and J. D. Shanklin: "Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO_x/NO_x interaction," Nature, 315 (1985) 207-210.
 - 3) R. S. Stolarski, A. J. Krueger, M. R. Schoeberl, R. D. McPeters, P. A. Newman and J. C. Alpert: "Nimbus 7 satellite measurements of the springtime Antarctic ozone decrease," Nature, 322 (1986) 808-811.
 - 4) R. T. Watson and the Ozone Trends Panel, M. Prather and an Ad-Hoc Theory Panel, and M. J. Kurylo and the NASA Panel for DATA Evaluation: *Present State of Knowledge of the Upper Atmosphere 1988: an Assessment Report* (NASA Reference Publication, 1988).
 - 5) 島崎達夫: 成層圏オゾン (東京大学出版会, 東京, 1979).
 - 6) 小川利祐、柴崎和夫: "オゾンの南極域春季減少—オゾンホール", 天気, 34 (1987) 431-440.
 - 7) L. T. Molina and M. Molina: "Production of Cl₂O₂ from the self-reaction of the ClO radical," J. Phys. Chem., 91 (1986) 433-436.
 - 8) B. G. Levi: "Ozone depletion at the Poles: the hole story emerges," Phys. Today, July (1988) 17-21.
 - 9) G. M. B. Dobson: "Forty years' research on atmospheric ozone at Oxford: a history," Appl. Opt., 7 (1968) 387-405.
 - 10) 鈴木剛彦: "ドブソン分光光度計によるオゾン観測", 天気, 30 (1983) 237-253.
 - 11) H. S. Chen: *Space Remote Sensing Systems* (Academic Press, Orland, 1985) pp. 131-139.
 - 12) 国立公害研究所大気環境部: 秋元肇部長所有。
 - 13) 長谷部文雄: "気象衛星による成層圏オゾンの観測—Nimbus 4号 BUVによる試みー", 天気, 29 (1982) 905-933.
 - 14) A. C. Aikin and R. D. McPeters: "The three-dimensional morphology of the Antarctic ozone minimum," Geophys. Res. Lett., 15 (1988) 413-416.
 - 15) J. Pelon and G. Megie: "Ozone monitoring in the troposphere and lower stratosphere: evaluation and operation of a ground-based lidar station," J. Geophys. Res., 87 (1982) 4947-4955.
 - 16) O. Uchino and M. Maeda: "Observation of stratospheric ozone layer by a XeCl laser radar," Appl. Phys. Lett., 33 (1978) 807-809.
 - 17) M. P. McCormic and C. R. Trepte: "SAM II measurement of Antarctic PSC's and aerosols," Geophys. Res. Lett., 12 (1986) 1276-1279.
 - 18) Y. Iwasaka: "Large depolarization ratio of the winter Antarctic stratospheric aerosol layer: lidar measurement at Showa Station (69°0' S, 39°35' E), Antarctica," J. Met. Soc. Jpn., 64 (1986) 303-309.
 - 19) P. M. Solomon, B. Connor, R. L. de Zafra, A. Parrish, J. Barret and M. Jaramillo: "High concentrations of chlorine monoxide at low altitudes in the Antarctic spring stratosphere: secular variation," Nature, 328 (1987) 411-413.
 - 20) S. Solomon, G. H. Mount, R. W. Sanders and A. L. Schmeltekopf: "Visible spectroscopy at McMurdo Station, Antarctica 2. Observation of OCIO," J. Geophys. Res., 92 (1987) 8329-8338.
 - 21) Wm. H. Brune, E. M. Weinstock and J. G. Anderson: "Midlatitude ClO below 22 km altitude: measurements with a new aircraft-borne instrument," Geophys. Res. Lett., 15 (1988) 144-147.