

## ■ オゾンホール

### 1. 生物と紫外線

#### 生物とは

生物とは、生物体の内と外界を区切る物理的な境界を持ち、自分自身を複製する能力を持ち、外界との間で能動的に物質とエネルギーの代謝を行う能力を持つものです。

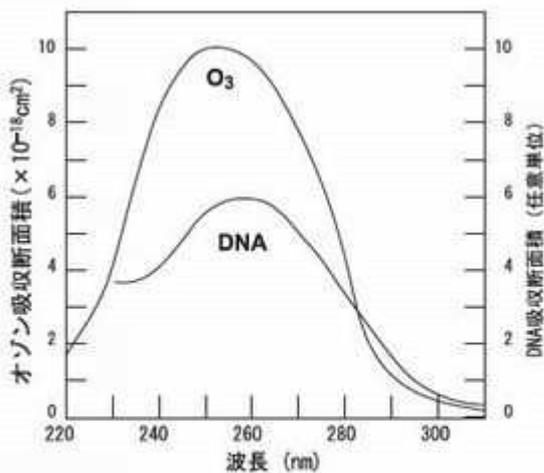
生物の体組織の実体はタンパク質や核酸などの高分子有機化合物です。生物としての代謝機能を持つためには、単に高分子化合物が集まるだけではなく、統合された組織を持って有機的に働くこと、それを維持して継承すること＝複製することが必要です。

#### 紫外線が生物に与える影響

紫外線は波長の短い光であり、高いエネルギーを持っています。高分子有機化合物が紫外線を受けると、紫外線の持つ高いエネルギーによって分子結合が切断されます(→化学反応、光の性質)。

波長の長い UV-A(波長 315～380nm)は真皮層まで到達してタンパク質を変質させます。

UV-B(波長 280～315nm)は表皮層の色素細胞に作用してメラニン色素を合成します。白内障などの目の機能障害を引き起こします。また、ビタミン D の合成に必要です。



(Blake ら, 1977)

#### オゾンの吸収と DNA 不活化吸収スペクトルの比較

生物の DNA の吸収スペクトルは 250nm 付近にあります。UV-C(波長 200～280nm)は遺伝情報を伝える DNA の結合を切断し遺伝情報に異常 を起こすことで正常な機能を阻害します。UV-C は最も高いエネルギーを持っていますが、散乱されやすく透過力も弱いためその影響は体組織表面に限定され、皮膚のガン化などを生じさせます。

## 2. フロン・酸素・オゾンと紫外線

### フロン

炭素と水素の他、フッ素・塩素・臭素などのハロゲンを多く含む化合物の総称です。通常、単に「フロン」と呼ばれるのは炭素 C、フッ素 F、塩素 Cl のみからなるクロロフルオロカーボン(CFC) のことです。塩素を含まないフルオロカーボン(FC) や、水素を含むハイドロクロロフルオロカーボン(HCFC) およびハイドロフルオロカーボン(HFC)、臭素を含むハロンも含める場合があります。

### フロンと紫外線

フロンは化学的に安定した気体であり、圧力を加えることで容易に液化します。毒性が低く、非可燃性であるために、冷媒、溶剤、発泡剤、消火剤、エアゾール噴霧剤などとして広く使用されてきました。

フロンは化学的に安定していますが、紫外線(UV-C)を吸収して光化学反応で塩素 Cl が解離します(→光の性質、化学反応)。

### 酸素と紫外線

酸素は大気を構成する主要な物質です。現在、下層～中層大気の組成では 21%程度を占めています。

地球誕生当時の大気は、二酸化炭素  $\text{CO}_2$  と水蒸気  $\text{H}_2\text{O}$  を主体とする数 100 気圧の大気に包まれていました。地球の表面環境が冷却され原始海洋ができると、大気から水蒸気とともに凝結した水に溶け込んだ  $\text{CO}_2$  が急速に取り除かれて行きました。

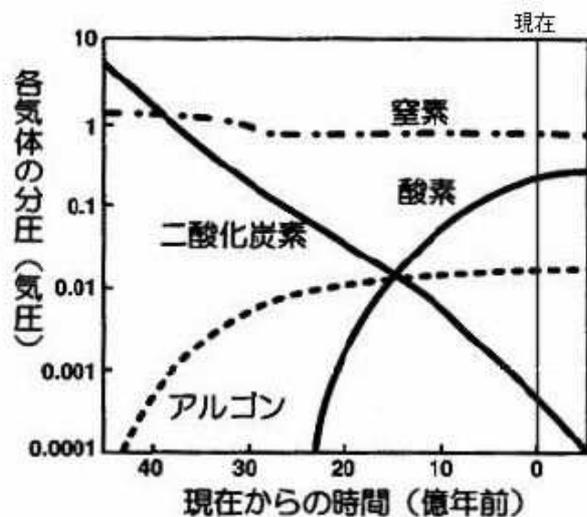


図 1.3 地球大気を構成する主要気体の組成の変化

丸山・磯崎『生命と地球の歴史』p.163

原始の地表環境は強い紫外線によって生物の生息できる環境ではありませんでしたが、浅海(太陽光が射す海洋)に進出した藍色細菌(シアノバクテリア)による光合成によって海洋中に次第に酸素が供給され始めました。酸素供給が始まるまでは海洋は還元的な環境であり、鉄イオンが飽和状態でした。酸素が

供給されることで鉄イオンは酸化されて降り積もり、縞状鉄鉱床が形成されました。光合成は更に続き、次第に大気中に酸素 O<sub>2</sub> が供給され始めます。

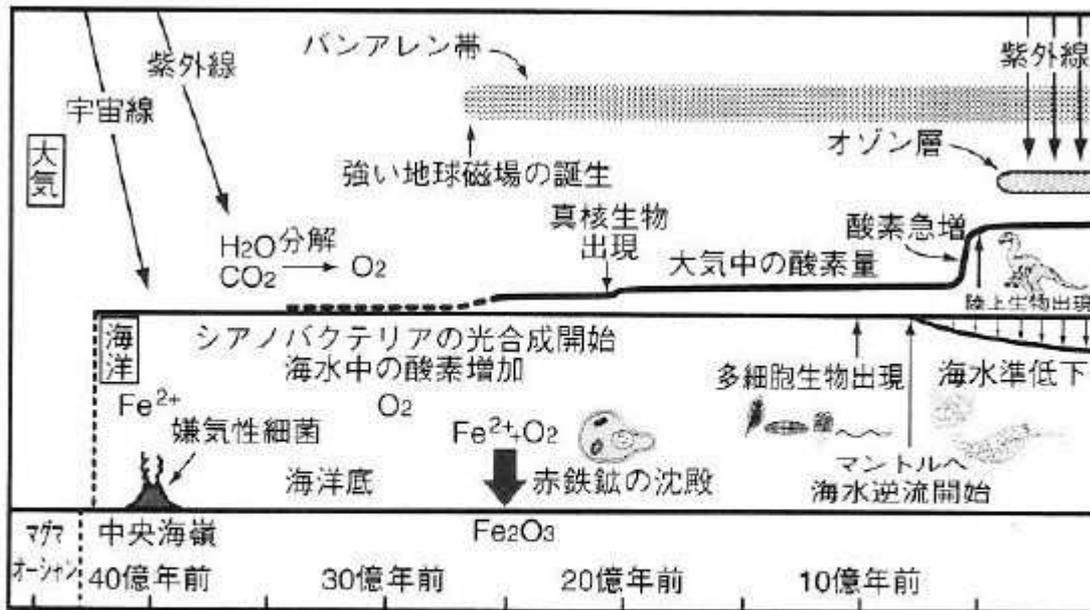
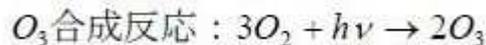


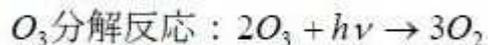
図 1.1 地球生命・表面環境史

熊澤・丸山『ブルームテクトニクスと全地球史解説』 p.140

大気に O<sub>2</sub> が供給され始めると、酸素は強い 242nm よりも短波長の紫外線 (UV-C) のエネルギー  $h\nu$  を吸収して光解離によって O 原子となり、周囲の O<sub>2</sub> 分子と反応してオゾン O<sub>3</sub> を合成し始めました (→ 化学反応、光の性質)。



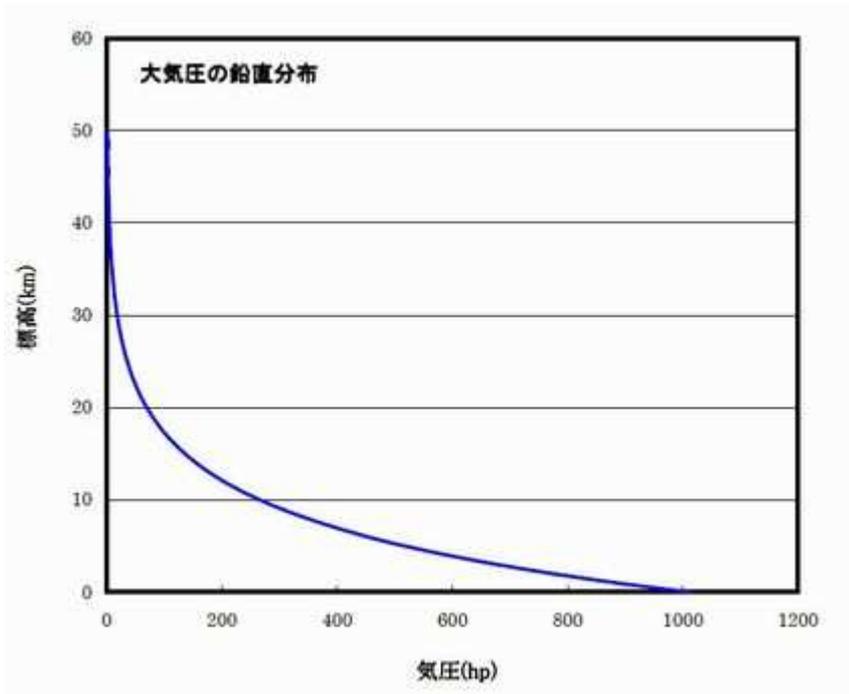
O<sub>3</sub> 分子が合成され始めると、同時に O<sub>3</sub> 分子は 240nm ~ 320nm の紫外線 (UV-C) のエネルギー  $h\nu$  を吸収して O<sub>2</sub> 分子に分解されます。



大気中のオゾン濃度は、基本的には酸素濃度と紫外線強度によって決まる平衡状態を維持していると考えられます (→ 反応速度と化学平衡)。

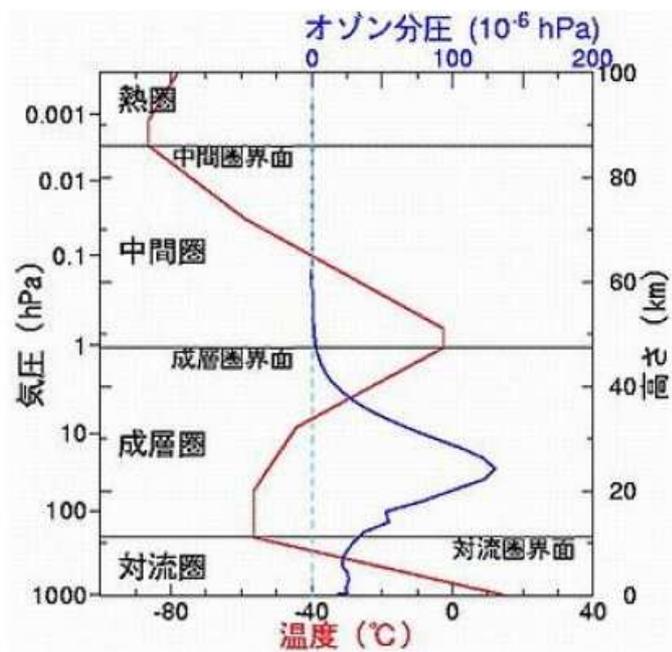
大気中の O<sub>2</sub> 濃度が上昇するに従って、UV-C は地表面にまでは届かなくなり、生物の陸上への進出が開始されました。さらに O<sub>2</sub> 濃度が上昇するに従って、オゾン合成反応の起こる高度は UV-C の届く大気上層へと移動したと考えられます。

現在の地球大気では、UV-C は大気上層ほど強いのですが大気上層では O<sub>2</sub> 濃度が低く、オゾン合成反応は O<sub>2</sub> 濃度によって規定されます。大気中の O<sub>2</sub> 分子の密度は大気圧に比例するため、標高に対して指数関数的に小さくなります (下図 → 大気圧)。



逆に大気下層では  $O_2$  濃度は高いのですが、UV-C は上層の  $O_2$  や  $O_3$  に吸収されて弱くなるため、オゾン合成反応は UV-C の強さに規定されることとなります。

その結果、適度の UV-C 強度と  $O_2$  濃度を持つ標高 20km 付近を中心とする成層圏において最もオゾンの生産が盛んに行われることとなります。



オゾン分圧の鉛直分布

### 3. オゾン層とオゾンホール

#### オゾン濃度の鉛直分布とオゾン層

大気中に豊富に含まれている酸素  $O_2$  が紫外線 UV-C を受けることによって光化学反応によってオゾン  $O_3$  が合成されます。地球大気の中で、 $O_2$  の濃度と紫外線強度が  $O_3$  の合成反応にとって最も適した高度が標高 20km 前後の成層圏だと考えられます(→化学反応、反応速度と化学平衡)。オゾン濃度が最も高い成層圏の下部をオゾン層と呼ぶことがあります。

#### オゾン全量

地表から大気上層までに含まれている大気中の  $O_3$  の量を合計して、これを1気圧に圧縮した時の厚さで大気に含まれているオゾンの量を表すことがあります。これをオゾン全量と呼びます。

例えば、 $O_3$  を1気圧にした場合の厚さが 1cm であれば「1 atm-cm (アトム・センチメートル)」と表します。通常 atm-cm の 1/1000 の単位として「m atm-cm (ミリアトムセンチメートル)」を用います。つまり、

$$1 \text{ atm-cm} = 1000 \text{ m atm-cm}$$

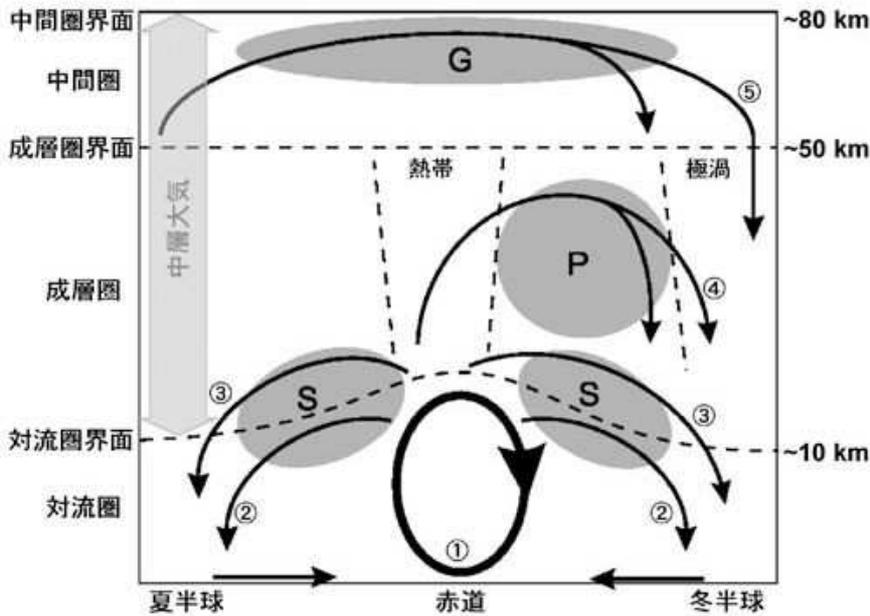
です。「m atm-cm」をドブソン単位と呼び、「DU」と表すこともあります。

#### オゾン全量の分布

地球大気のオゾン全量は平均的に 300DU 程度だと言われています。

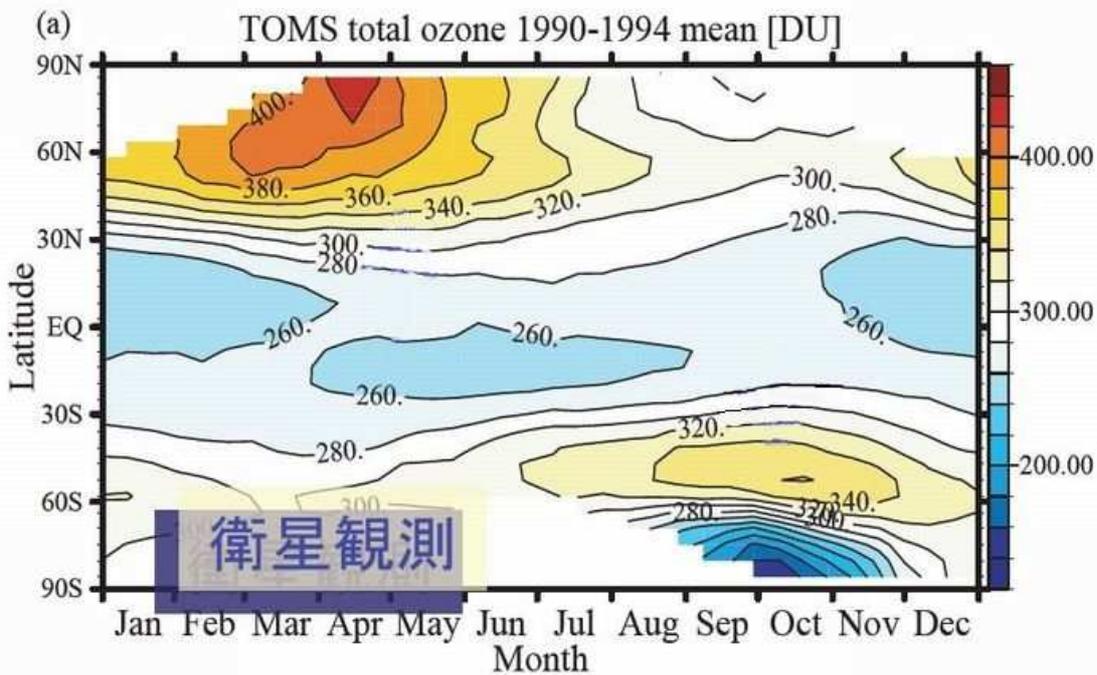
しかし、 $O_3$  の合成反応は光化学反応であるため緯度によって生産量が異なり、また地球の地軸の傾きの影響を受けるために季節変動します。低緯度上空では年間を通して十分な紫外線 UV-C があるため最も  $O_3$  の生産性が高いと考えられます。逆に高緯度では  $O_3$  の生産性はそれほど高くなく、また季節によって生産性が大きく変化します。特に南極圏、北極圏では極夜には太陽光は届かず、光化学反応である  $O_3$  の合成反応は起こりません(同時に  $O_3$  の分解反応も起きない)が、白夜には盛んに  $O_3$  が合成されます。

図1. 緯度方向の物質輸送(子午面循環)の模式図



対流圏の赤道付近の太い矢印で示された輸送は、太陽放射過熱により駆動される物質輸送(ハドレー循環)。細い矢印で示された輸送は、様々な種類の大気波動によって駆動される輸送を表している。それぞれの輸送の駆動源になっている波動をS(総観規模擾乱), P(プラネタリー波), G(大気重力波), それぞれの碎波領域は灰色で示した(2002年気象集誌, Plumb博士の論文の図(Plumb, 2002., Figure 2)を日本語化し加筆した)。

さらに地球大気は絶えず循環しています。成層圏には赤道上空から通年にわたって両極に向かう流れ③と、赤道から冬極に向かう流れ④があります。中間圏には夏極から冬極に向かう流れ⑤があります。その結果、赤道付近の成層圏で生産された大量の  $O_3$  は成層圏大気循環によって中緯度から高緯度成層圏、特に冬極側に多く供給されることになります。



オゾン全量の緯度・季節分布

その結果、赤道付近のオゾン全量は年間を通して比較的低い値を示します。逆に最もオゾン全量が高くなるのは赤道付近で生産された  $O_3$  が流れこむ中緯度から高緯度の春先になります。

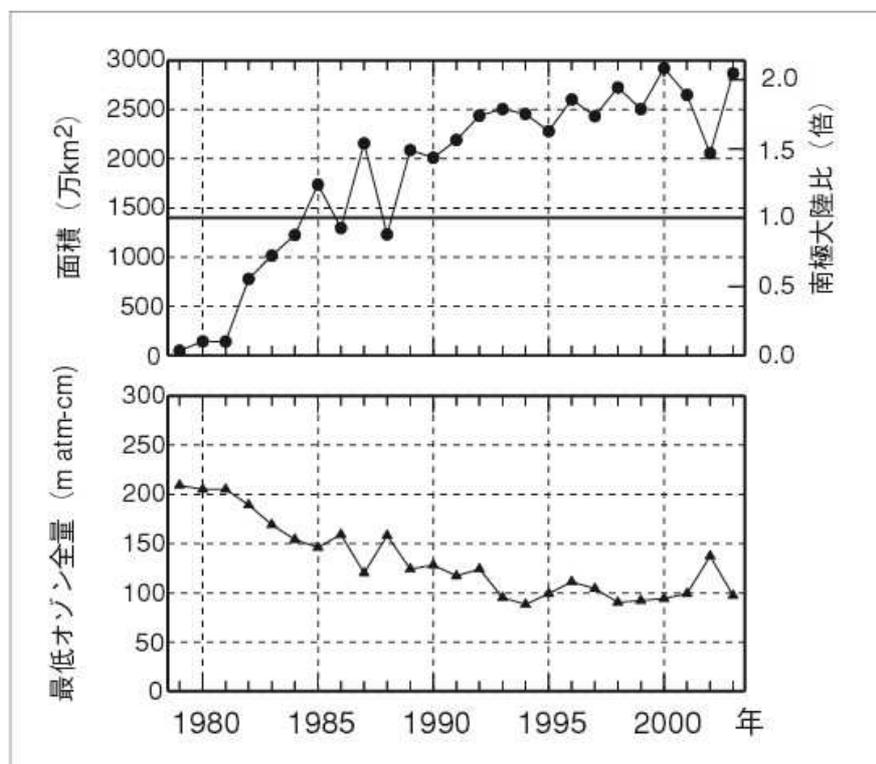
このように、成層圏における  $O_3$  の合成反応の生産性と実際のオゾン全量の分布の間には大きな食い違いがあります。オゾン全量の分布に対して支配的な要因は  $O_3$  の合成反応の生産性よりも成層圏大気循環によるところの物質輸送なのです。

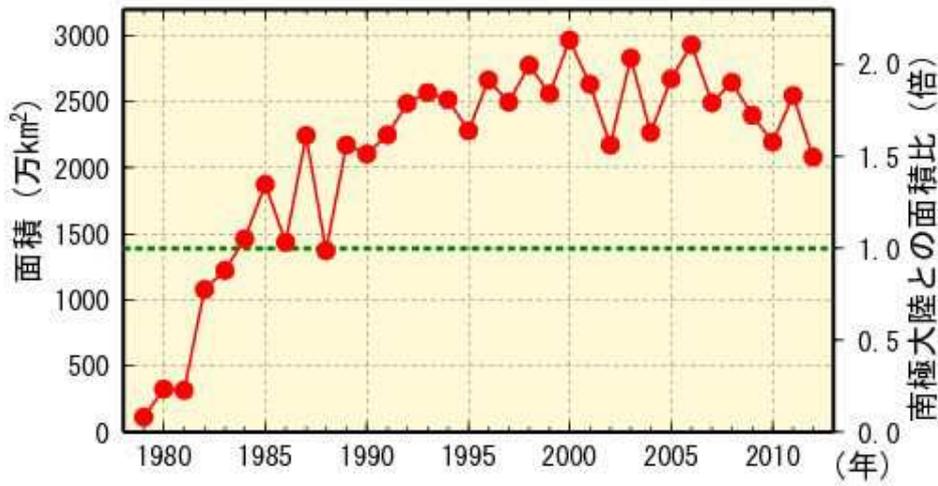
## オゾンホール

酸素  $O_2$  からオゾン  $O_3$  を合成する反応とその逆反応は、紫外線 UV-C と UV-B を吸収して進行します。その結果、生物にとって有害な紫外線が地表面環境に届くことを防いでいます。

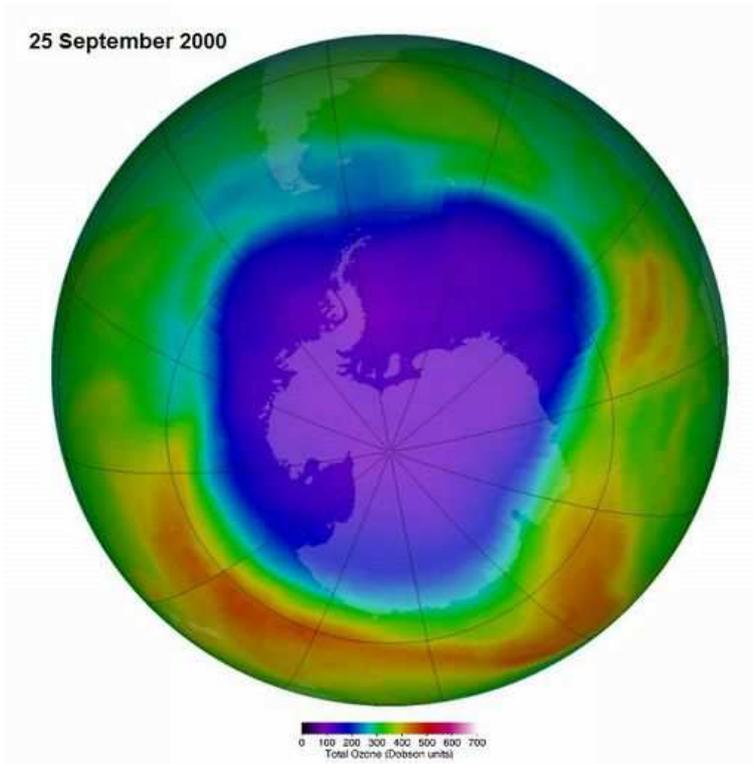
1983 年に、南極上空のオゾン濃度が春先に減少することが報告されました。地球の全体的なオゾン全量の観測結果が存在するのは 1978 年 10 月に打ち上げられた地球観測衛星ニンバス 7 号が利用できるようになってからです (Map archives で過去のデータを見ることができます。)。その観測結果から春先の南極大陸上空に同心円状に穴が開いたようにオゾン濃度の低い部分が見られたため、オゾンホールと呼ばれるようになりました。

図表 7 オゾンホールの面積 (上段)、オゾンホール内最低オゾン全量 (下段) の推移 (1979 年～ 2003 年) <sup>4)</sup>



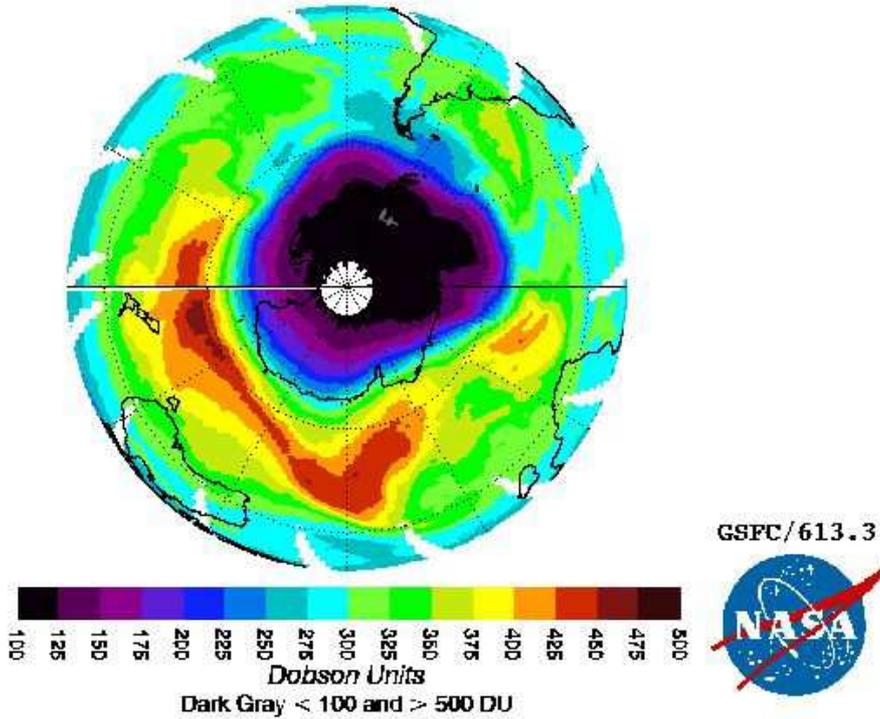


上の図に示すオゾンホール面積として示されているのは、オゾン全量が 220DU よりも低い部分の面積です。グラフからオゾンホールの面積と最低オゾン全量は 1990 年代後半以降はあまり変化していません。



<http://ozonewatch.gsfc.nasa.gov/monthly/SH.html>

## EP/TOMS Corrected Total Ozone for Sep 25, 2000



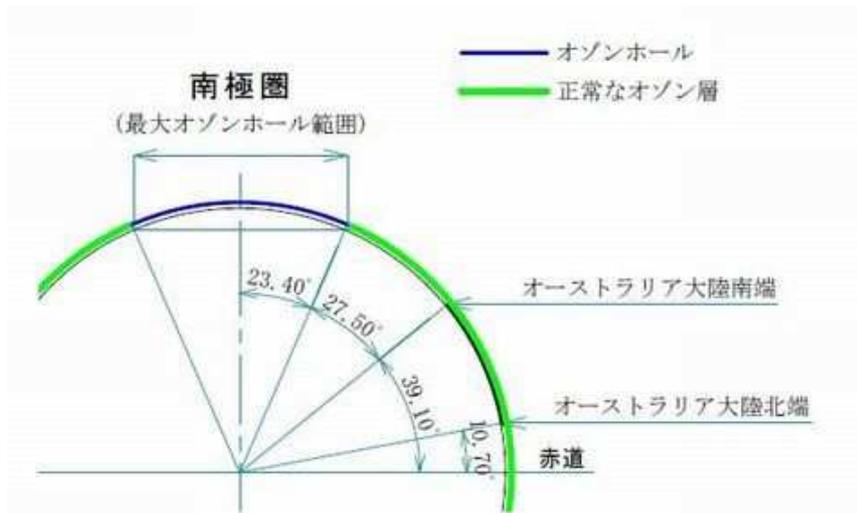
<http://ozoneaq.gsfc.nasa.gov/>

上図は 2000 年 9 月下旬のオゾンホールが最も大きくなった時期の観測結果を画像化(下図はオリジナルのデータで、上図は最近画像処理が変わったようです。オリジナルでは欠損している部分も補間されているようです。)したものです。面積は南極大陸の 2 倍程度の範囲に広がっていることがわかります。

### 4. オゾンホールの影響

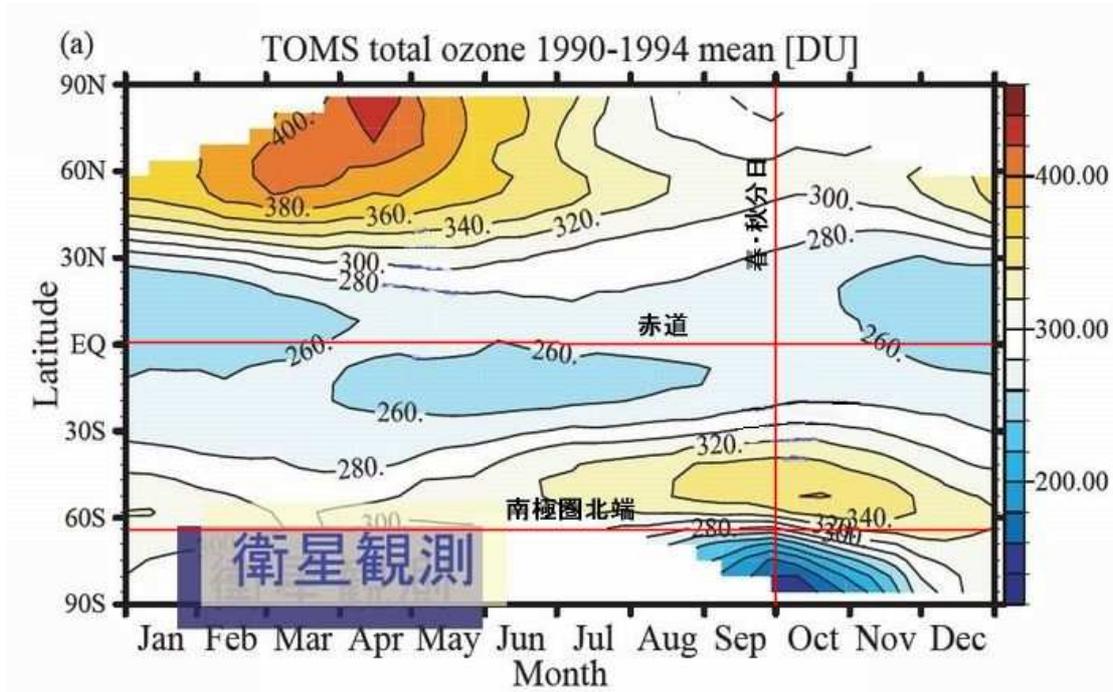
#### オゾン全量と紫外線入射角度

オゾンホールの範囲を南極圏とした場合の模式図を示します。



オゾンホールが最大の時期は南極における春分(北半球では秋分)直後の時期なので、太陽放射は地軸に対して直角の方向から大気圏に入射しています。

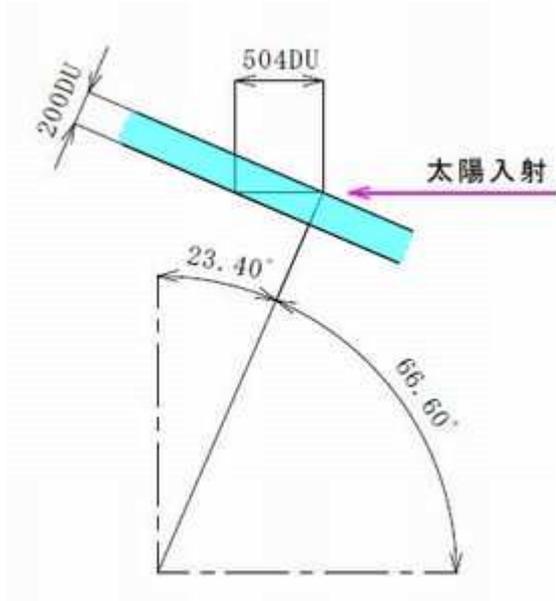
オゾンホールの縁におけるオゾン全量は 220DU です。南緯 66.6 度の南極圏の北限におけるオゾン全量を 200DU だと仮定します。



有害な紫外線 (UV-C、UV-B) の地表への侵入を防ぐためには概ね 260DU (これは紫外線の最も強い赤道上の春・秋分日のオゾン全量です) 程度があれば良いと考えられます。

光である紫外線は直進します。紫外線の吸収のために必要なオゾン全量は紫外線の光路方向の値です。低緯度の赤道の春・秋分日ではオゾン全量の厚さ方向と光路方向は一致しています。

しかし、高緯度地方ではオゾン全量の厚さ方向と光路方向は著しく異なります。高緯度地方において有害紫外線の地表への侵入を防ぐために必要なオゾン全量は低緯度地帯よりもはるかに小さくなるのです。



上の図に、春分日における南極圏の北端におけるオゾン全量を 200DU とした場合の侵入紫外線の光

路方向のオゾン全量を示します。

$$200\text{DU} \div \sin 23.4^\circ = 504\text{DU} > 260\text{DU}$$

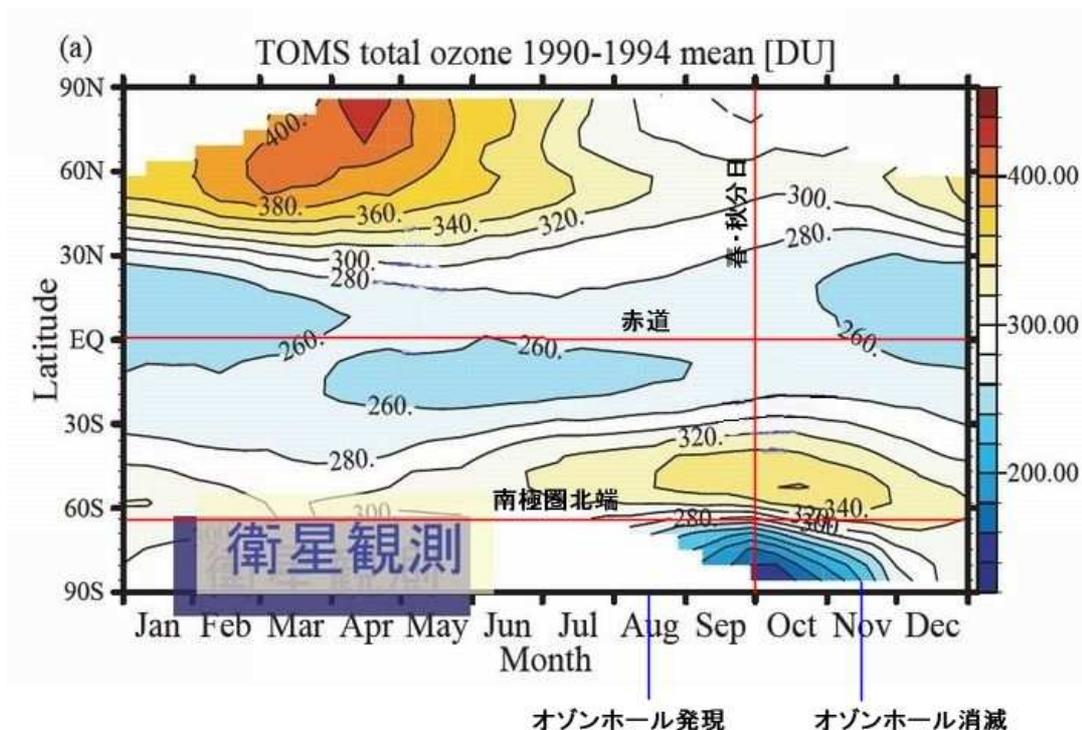
以上からオゾンホール最盛期においても、オゾンホールを通過する有害紫外線量は赤道付近よりもはるかに低いことになります。

更に南側については、太陽光の大気中の光路長はますます長くなり、紫外線は大気によるレイリー散乱を強く受けるため、有害紫外線は到底地表には到達することはありません(→光の性質)。

つまり、オゾンホールによる有害紫外線の増加による地表生態系への悪影響は存在しないのです。

## 5. オゾンホールの成因

### オゾンホールはいつできる



上図からわかるように、オゾンホールは南極の冬の終わりから春、8月後半～11月半ばに南極点を中心として発生することがわかります。

[http://ozonewatch.gsfc.nasa.gov/ozone\\_maps/movies/OZONE\\_D2012-07-01%25P1D\\_G%5e720X486.MMERRA\\_LSH.mp4](http://ozonewatch.gsfc.nasa.gov/ozone_maps/movies/OZONE_D2012-07-01%25P1D_G%5e720X486.MMERRA_LSH.mp4)

映像から、8月末にオゾンホールが発現し、11月に消滅したことがわかります。オゾンホールは短時間に脈動するように変形を繰り返していることがわかります。これは南極点付近の成層圏下層の大気の動きがオゾンホールの形成に大きく関与していることを示していると考えられます。

[http://ozonewatch.gsfc.nasa.gov/ozone\\_maps/movies/OZONE\\_D1979-11%25P1Y\\_G%5e720X486.MMERRA\\_LSH.mp4](http://ozonewatch.gsfc.nasa.gov/ozone_maps/movies/OZONE_D1979-11%25P1Y_G%5e720X486.MMERRA_LSH.mp4)

動画からわかるように、オゾンホールは単調に拡大しているのではなく、年によってかなり大きな拡大・縮小を繰り返していることがわかります。

## オゾンの生産性

オゾン全量の分布は、オゾンの生産性だけではなく、成層圏大気の南北方向の循環による物質の輸送速度に大きく依存していることを既に紹介しました(→オゾン層とオゾンホール)。

年間を通じて高いオゾンの生産性を持つ赤道付近のオゾン全量は、オゾンホールを除けば、最もオゾン全量が少ない地域になっています。これは、赤道付近上空で合成されたオゾンは、成層圏大気循環によって絶えず高緯度方向に輸送されるためです。その結果、赤道上空の成層圏はオゾンの合成・分解反応は平衡状態に達しておらず、常に平衡状態に対して相対的にオゾン濃度が低い状態にあるため、オゾンの合成反応速度のほうが分解反応速度よりも卓越していると考えられます(→反応速度と化学平衡)。

オゾンの合成・分解反応について考えてみます。



オゾンの合成反応速度  $v_1$  は速度定数を  $k_1$  とすると次式で表すことができます。

$$v_1 = k_1 [O_2]^3$$

分解反応の速度  $v_2$  は速度定数を  $k_2$  とすると次式で表すことができます。

$$v_2 = k_2 [O_3]^2$$

平衡定数は次の通りです。

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[O_3]^2}{[O_2]^3}$$

対流圏～成層圏大気中の酸素濃度は 21%程度でほとんど一定です。その結果、大気循環があっても酸素濃度の変化を考える必要はありません。また、オゾン濃度は

$$[O_2] \gg [O_3]$$

なので、オゾンの合成による酸素濃度の減少は無視できます。そのため、

$$[O_2]^3 \cong \text{const.} \quad \therefore v_1 \propto k_1$$

オゾンの合成反応速度は速度定数  $k_1$  に比例することになります。着目する場所の**紫外線 UV-C の強さによってオゾンの合成速度が定まる**と考えられます。

逆にオゾンの分解反応の速度は、 $k_2$  と  $[O_3]^2$  の積に比例することになります。つまり**オゾン濃度が低いほど分解速度は遅くなる**のです。

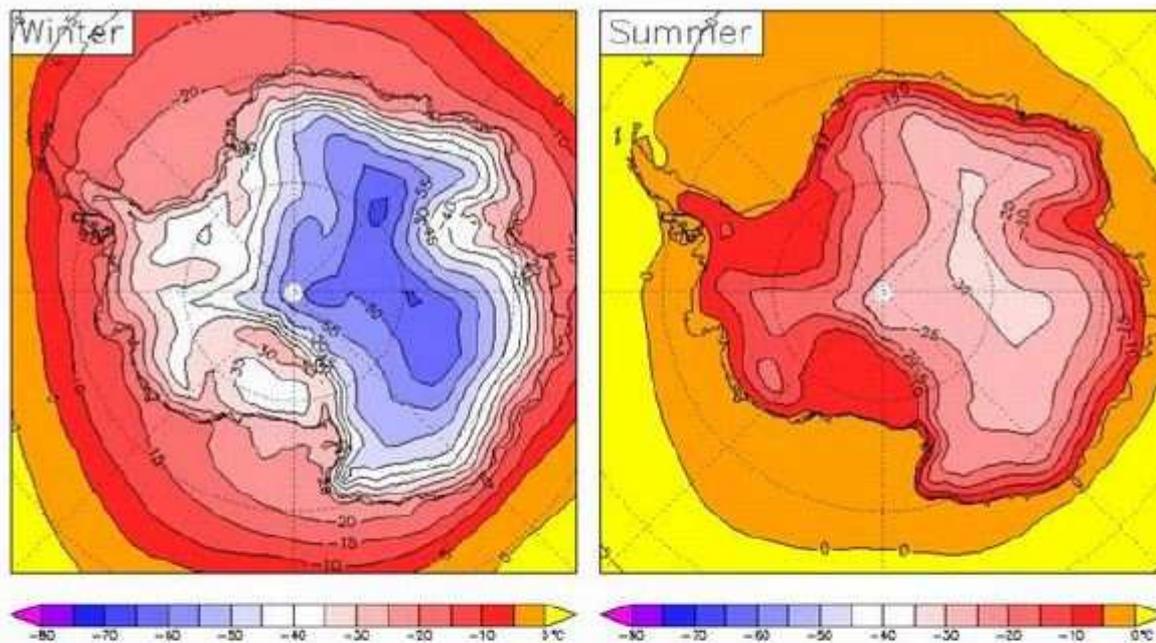
## 北極と南極

以上から、成層圏におけるオゾンの生産性は北半球と南半球で大きな差はないと考えられます。ところが実際のオゾン全量の分布には北半球と南半球で大きな違いが見られます。これは成層圏の大気循環によ

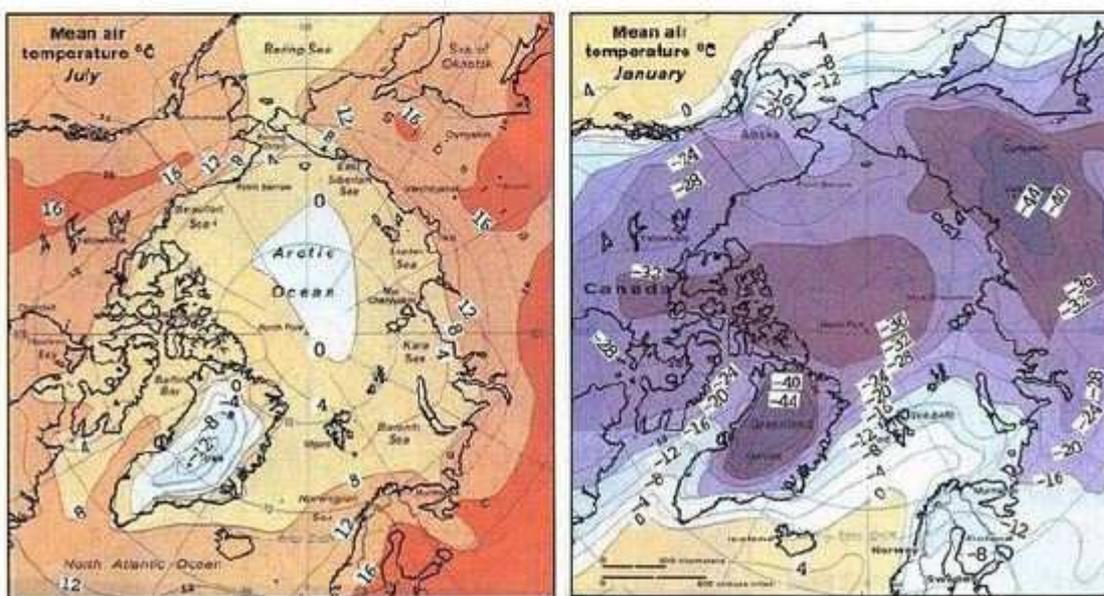
る物質輸送に違いがあるためだと考えられます。

北半球には大陸が多く、下層大気の循環は地形の影響などによって複雑なものになります。これに対し南半球は陸地面積が少なく、しかも南極点を中心とした南極大陸が孤立しているため単純な大気循環になります。

北極と南極の夏と冬の気温分布を次の図に示します。



**南極の気温分布: 孤立した大陸である南極周辺の気温分布は単純であり、北極に比較してはるかに低温となる。**



**北極の気温分布: 極点付近には陸地が存在せず、最低気温はより低緯度の陸地において分散して観測される**

北極点は洋上にあるため、北半球の冬期の最低気温は低緯度側のグリーンランドあるいはユーラシア大

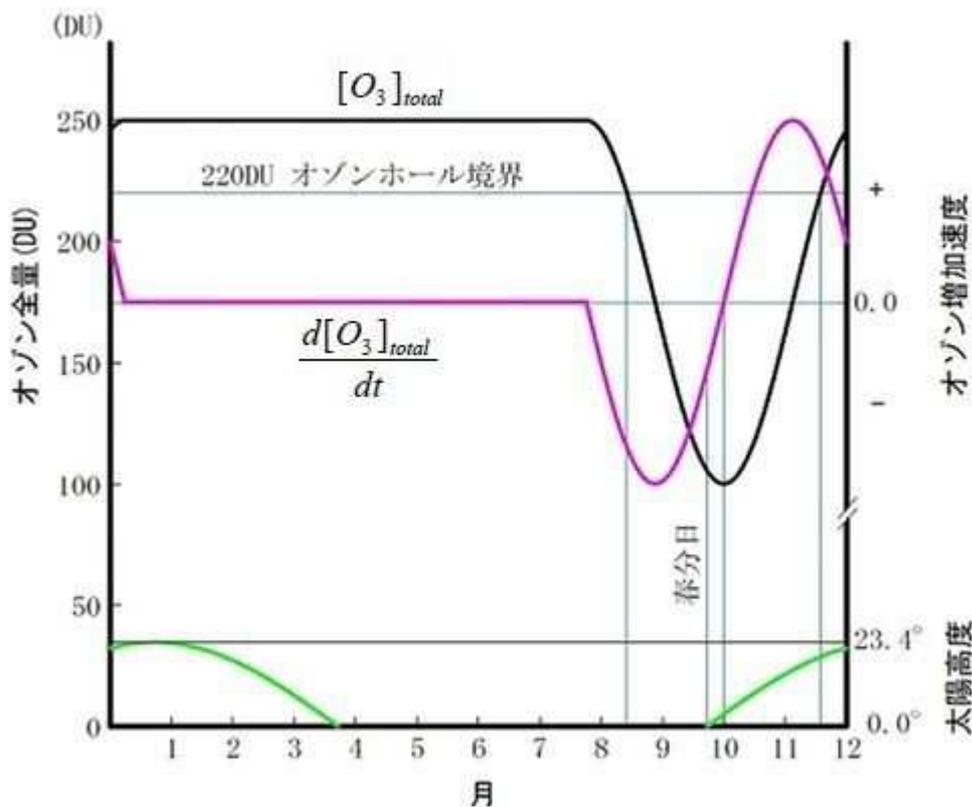
陸に分散して現れます。これに対して南極点には南極大陸があり、しかも周囲は海洋によって囲まれて孤立しています。その結果、気温分布は南極点を中心として単純な同心円状の分布になります。しかも最低気温は南極点のほうが30℃程も低温になります。

南極圏では極点方向に単純な形で急激な温度勾配を持っています。その結果、対流圏上層あるいは成層圏において冬極点に向かう大気の流れは南極のほうがはるかに強くなると考えられます。

低緯度側から高緯度側に流れる気流は地球の自転による影響を受けるために曲げられ西風になります。冬期には低緯度側からの大気の流れが最大になるため、南極圏では極点を中心とする同心円状の強い西風となって流れ込み、これが下降気流となって地表は強い高気圧となり、対流圏下層では猛烈な極東風(地球の自転の影響で高緯度側から低緯度側に吹き出す風は東風になる)となって低緯度側に吹き出します。2012年のオゾン全量の映像を見ると、オゾンホールは南極点を中心に右回り(西風)に脈動するように動いていますが、これは対流圏界面から成層圏の極渦の流れを示していると考えられます。

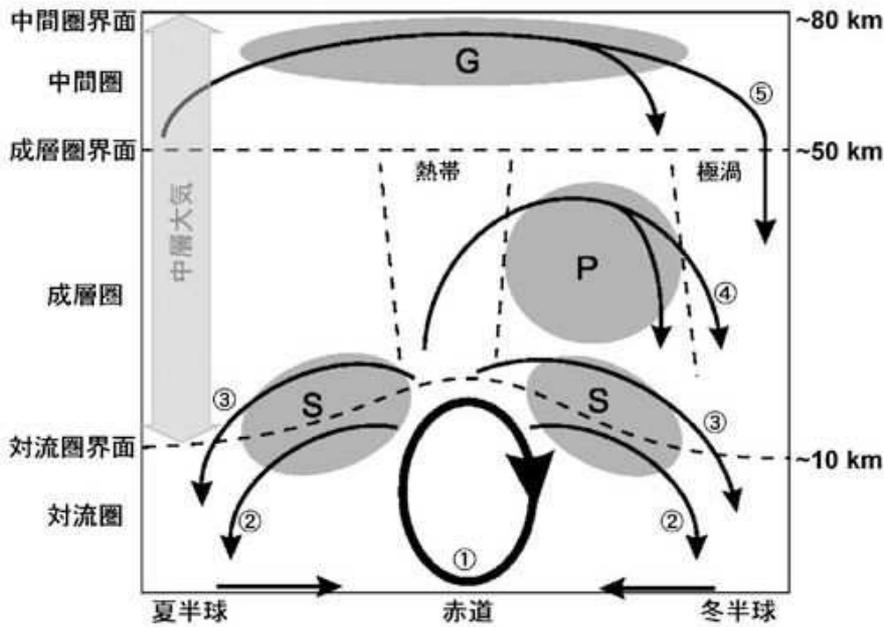
## オゾンホールの成因

以上から、南極のオゾンホールの出来る過程を考えて見ることにします。



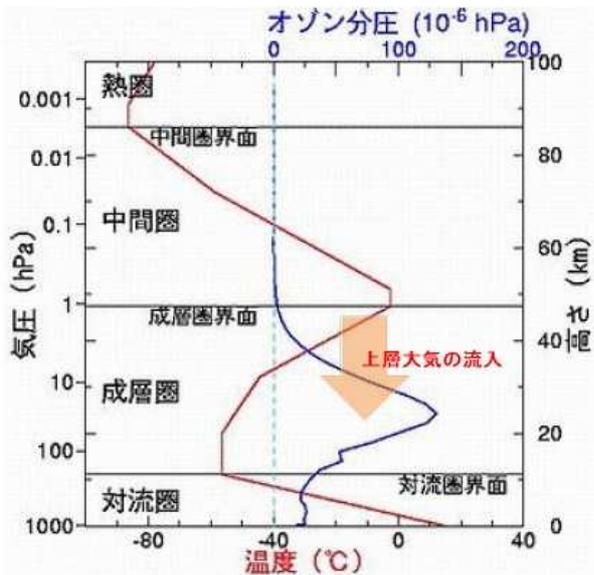
上図に南極圏の最低オゾン全量の季節変化の模式図を示します。黒の実線がオゾン全量、赤紫色の実線がその時間変化率を示します。オゾン全量の時間に対する変化率(=オゾン全量の減少速度)は8月中旬から下旬に最低値を示した後に増加に転じ9月末に0となり、その後次第に大きくなります。

図1. 緯度方向の物質輸送(子午面循環)の模式図



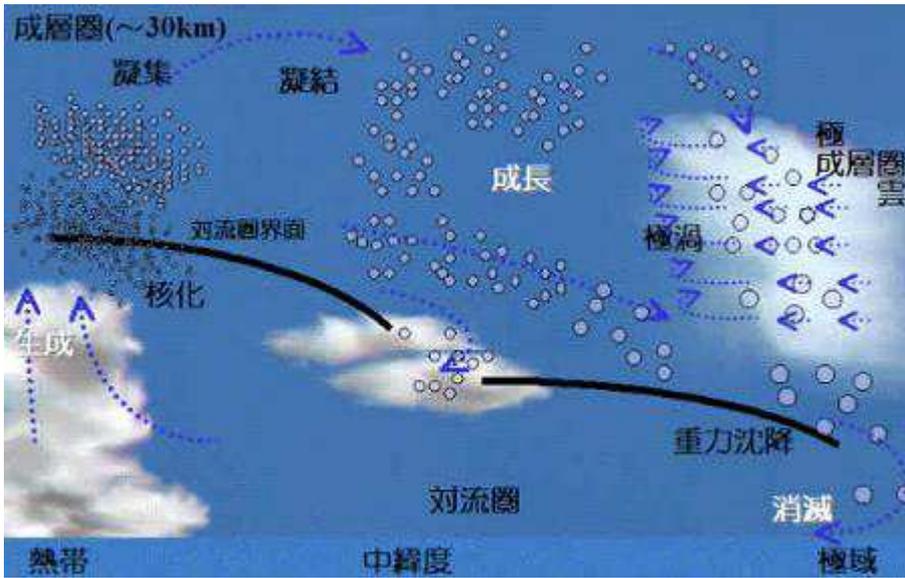
対流圏の赤道付近の太い矢印で示された輸送は、太陽放射過熱により駆動される物質輸送(ハドレー循環)。細い矢印で示された輸送は、様々な種類の大気波動によって駆動される輸送を表している。それぞれの輸送の駆動源になっている波動をS(総観規模擾乱), P(プラネタリー波), G(大気重力波), それぞれの碎波領域は灰色で示した(2002年気象集誌, Plumb博士の論文の図(Plumb, 2002., Figure 2)を日本語化し加筆した)。

南極圏におけるオゾンの生産性は夏場に最大になります。秋から冬に向けて太陽高度が低くなるに伴って南極圏のオゾン生産性は次第に低下します。しかしこの時期に成層圏では赤道付近からの大気の流れこみ④が次第に強まり、赤道上空で合成されたオゾンが南極圏に補給されるようになります。しかし南極点の気温が低くなるに従って南極圏への大気の流れこみが次第に強くなると極点付近では下降気流が強まり、これを補償するために南極圏の成層圏上層からも大気を引き下ろすこととなります。



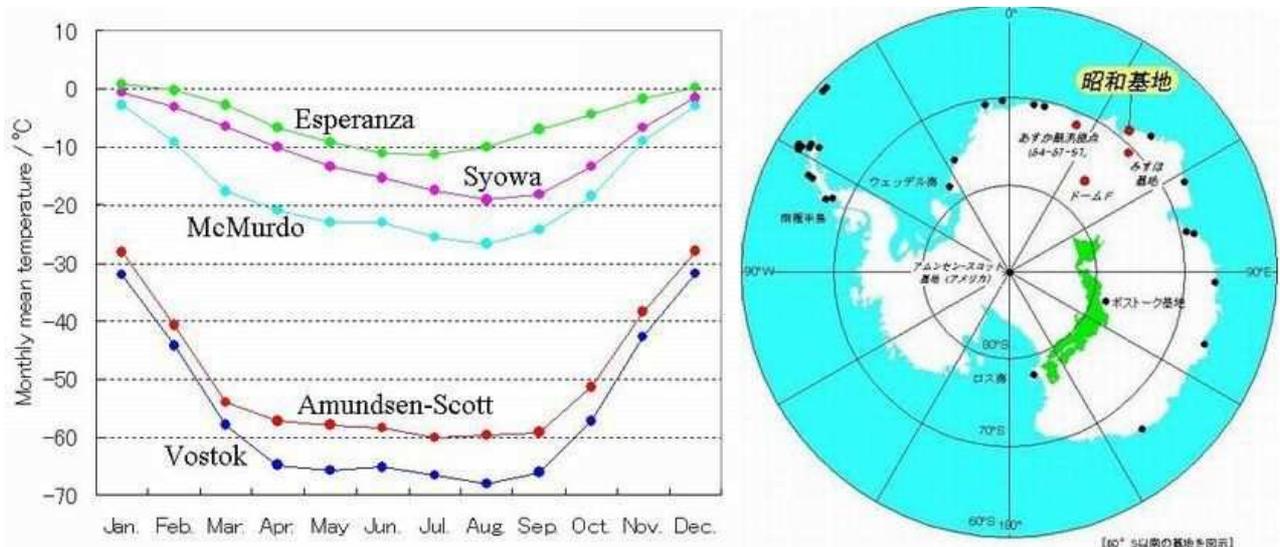
オゾン分圧の鉛直分布

その結果成層圏上層のオゾン濃度の低い大気が流入することでオゾン層のオゾン濃度が急速に低下することになります。



更に冬から春にかけて、熱帯上空から硫酸・硝酸・水の三成分系液滴からなるエアロゾルが南極成層圏に輸送されながら成長し、 $-80^{\circ}\text{C}$ 程度の低温になることで極成層圏雲として成長し、これが対流圏に落下して消滅します。この時に成層圏上層のオゾンの希薄な大気も同時に引き下ろされるために更にオゾン層のオゾン濃度が低下します。

南極圏の気温の季節変動を下図に示します。



南極圏の気温は8月に最低気温になっています。南極圏への大気の流入もこの時期が最も強くなると考えられます。この時期に南極圏のオゾン全量の時間変化率が最低値を示していることと良い一致を示しています。9月末の春分日を過ぎると赤道付近の成層圏上空から南極に流れ込む気流④は北極方向へと流れる方向を転じます。

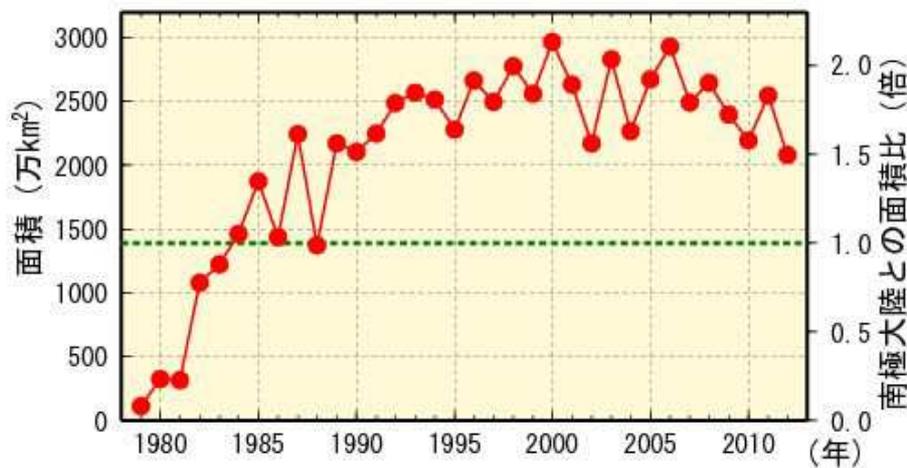
北極は南極に比べて最低気温の発現する場所が極点ではなく低緯度の陸上に分散して発生し、気温の勾配も南極に比べるとはるかにゆるやかなために北極圏に おける下降気流はそれほど強くなく、極成層圏雲も南極ほどに発達しないために顕著なオゾンホールが発現しないものと考えられます。

### なぜオゾンホールが拡大したのか

以上検討してきたように南極にオゾンホールができる原因は、

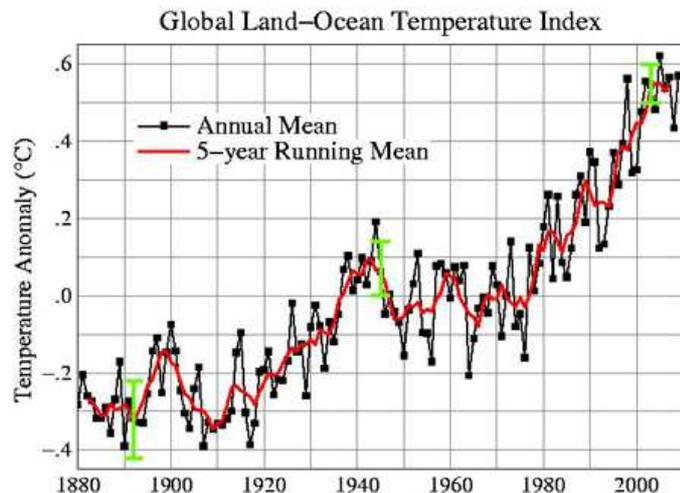
- ①南極大陸が周囲を海洋で隔離された南極点直下にあるという地理的な条件によって、
- ②南極圏周辺の成層圏～対流圏大気循環が北極圏に対して単純かつ集中して強い流れを持つため、
- ③オゾン濃度の低い成層圏中層以上のオゾン濃度の低い大気が大量に降下するためだと考えられます。

ではなぜ 1980 年代以降、オゾンホールが拡大してきたのでしょうか。



残念ながらオゾンホールの観測データは 1979 年以降しか存在しないために、それ以前に本当に存在しなかったのかは確認されていません。オゾンホールが拡大・縮小するのはごく当たり前の自然現象である可能性は極めて高いのです。地球規模の現象をわずか数十年の観測結果だけで確定することは拙速であろうと考えます。その前提で、敢えて考えられる一つの可能性として私見を述べておきます。

気象現象として、この間のオゾンホールの消長とよく対応する現象として気温の変動傾向が挙げられます。



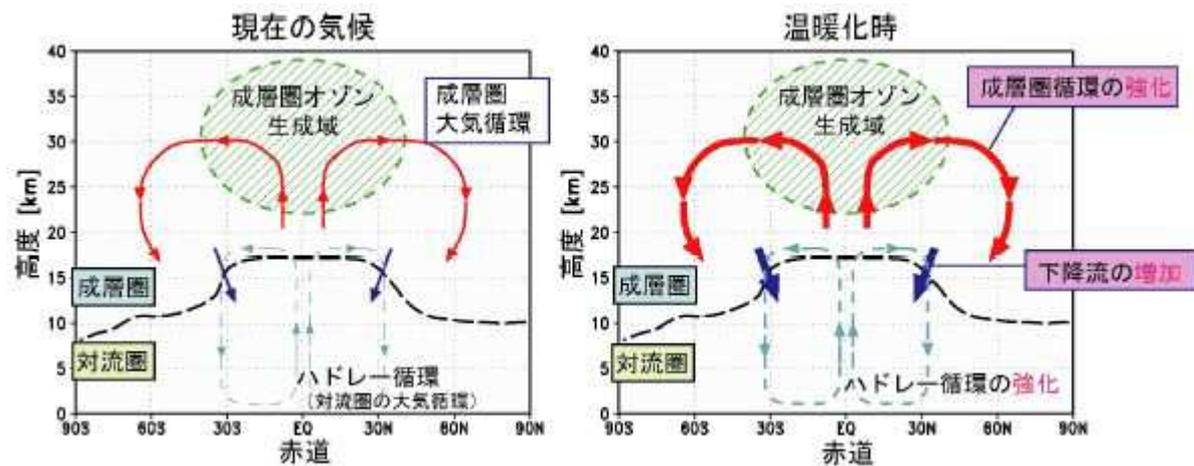
上図に示す全球の年平均気温偏差の変動傾向を見ると、1940年～1970年代後半までの期間、比較的気温の低い時期が続きました。1970年代には北極海の海氷面積が異常に拡大して経済活動にも支障をきたしていました。

その後、20年間ほどの間、2000年くらいまでは気温の上昇傾向が顕著でした。今世紀に入ってから気温の上昇傾向は止まり、多少低下傾向を示しています。

オゾンホールを観測データがあるのは、正にこの気温の上昇傾向が顕著な時期に一致しているのです。また、最近気温の上昇傾向が止まったことと対応するように、ここ数年オゾンホール拡大“終息宣言”があちこちで上がるようになりました。

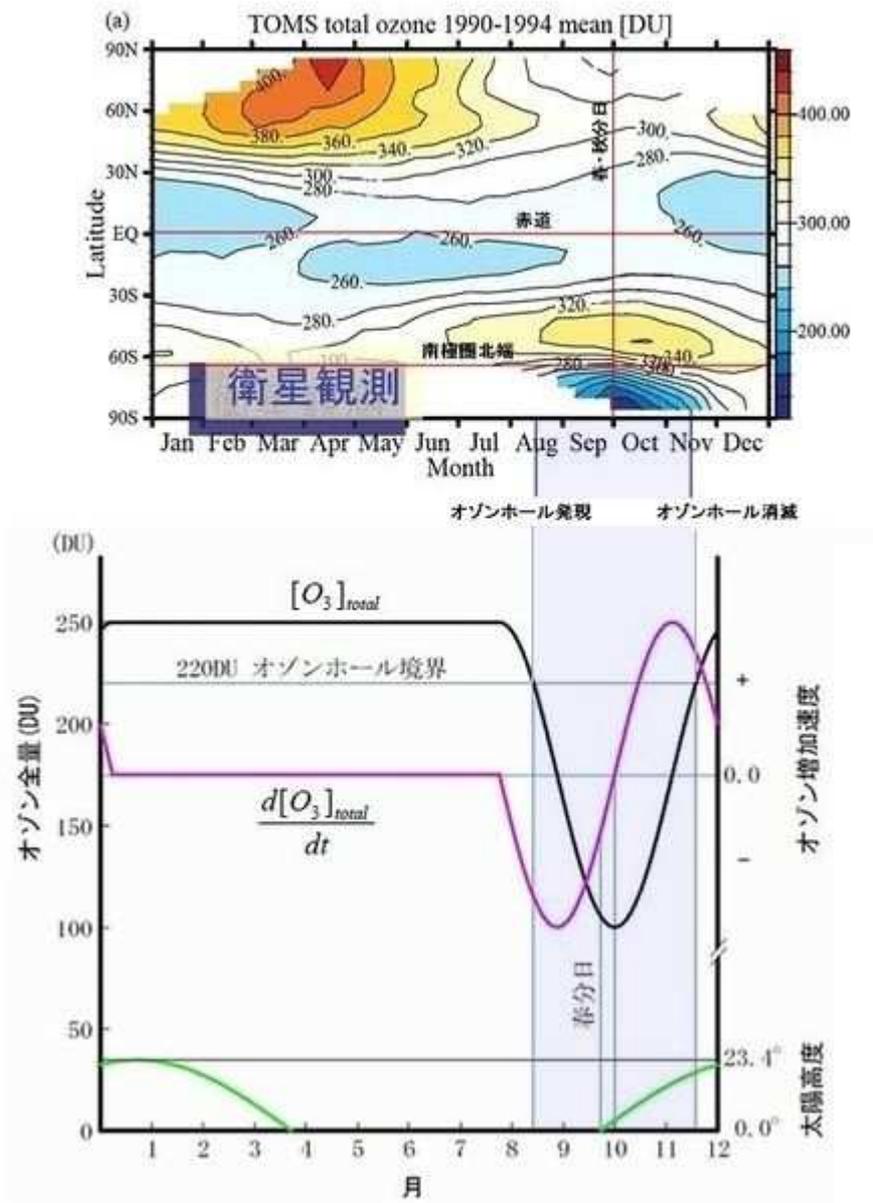
つまり、この間の地球の気温の上昇傾向によって低緯度地域から極方向に向かう成層圏中低層～対流圏の大気循環が強化された結果、オゾンホールが拡大したと考えられるのです。

これは、オゾンホールの成因が大気循環にあることからの単純な類推ですが、私だけが述べていることではありません。海洋科学技術センター (JAMSTEC) ・宇宙航空研究開発機構 (JAXA) は平成16年3月16日付のプレスリリースで『地球温暖化が成層圏オゾンの対流圏への降下を促進・ますます温暖化が加速・』という報告をしており、地球の気温の上昇によって成層圏オゾン層の対流圏への降下が促進されるであろうと述べています。



## 5. オゾンホール フロン原因説

### オゾン全量・時間変化率・太陽高度



オゾンホールの発生する時期をもう一度確認しておきます。上の図に示すように、オゾンホールは8月中旬に現れ、11月中旬に消滅します。オゾンホールが最大になるのは9月末から10月初め、春分日の直後の時期です。オゾン全量の時間変化率は7月末から減少し始めて8月末頃に最小になり、その後増加に転じて春分日を過ぎる辺り、オゾン全量が最小値を示すときに0になり、その後プラスの値を示します。

緑の実線は南極点の太陽高度を示します。南極点ではオゾンホールが最小値を示す頃に極夜が終了します。

## オゾンの合成・分解反応

通説では、オゾンホールができるのは、成層圏にまで上昇したフロンが紫外線を受けて光解離で塩素を生じ、この塩素がオゾンの合成・分解反応に対して触媒効果を持つために『オゾンの分解反応が促進される』ということです。

オゾンの合成・分解反応は、



であり、ともに紫外線 UV-C が必要です(→化学反応)。

平衡状態に達していない場合の平衡定数の値を  $K'$  とすると、次の関係があります(→反応速度と化学平衡)。

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[O_3]^2}{[O_2]^3} < K'$$

の場合には、酸素濃度  $[O_2] \approx \text{const}$  なので、平衡状態に対してオゾン濃度  $[O_3]$  が高いため、触媒は  $O_3$  の分解反応速度を促進することになります(→オゾンホールの成因)。逆に、

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[O_3]^2}{[O_2]^3} > K'$$

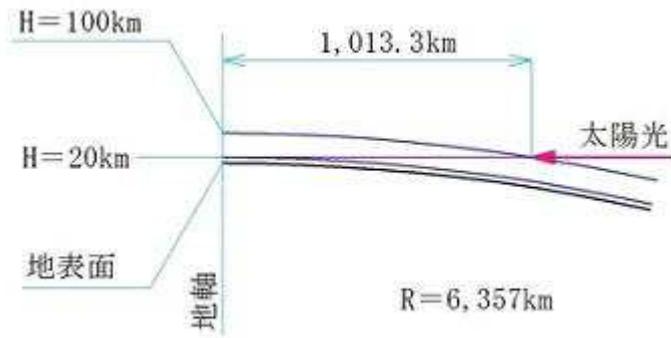
の場合には、平衡状態に対してオゾン濃度  $[O_3]$  が低いため、触媒は  $O_3$  の合成反応速度を促進することになります。

触媒は、反応速度を促進することで平衡状態に到達するのにかかる時間を短縮しますが、平衡状態そのものは変化させないことに注意してください。

南半球の秋から冬には、赤道付近上空の成層圏から中緯度～高緯度方向にオゾンが供給されます。この時期には中緯度～高緯度成層圏では、その場所におけるオゾン濃度  $[O_3]$  は平衡状態に対して過剰になっています。そのため、平衡状態を回復するためにオゾンの分解反応が卓越するはずですが、このとき触媒はオゾンの分解反応を促進することになります。

ところが、オゾンの合成・分解反応は光化学反応であって、紫外線 UV-C がなくては反応が起きません。秋から冬の時期の極点周辺には紫外線がほとんど到達しないためにオゾンの合成反応も分解反応もほとんど起きないと考えられます。

オゾン濃度が最も低くなる極点付近では3月下旬～9月下旬の約半年間は太陽高度は  $0^\circ$  以下になり、紫外線は届きません。春分日に入射する太陽光が南極点の上空 20km の成層圏に到達する場合、大気中を 1,000km 程度も通過しなくてはなりません。



南極点上空では、10月になって太陽高度がプラスになってもしばらくは太陽光は大気中を通過する間に散乱されてしまいオゾンの合成・分解反応速度は低いと考えられます(→光の性質)。

### オゾンホール成因は光化学反応ではない

もう一度冒頭に示したオゾンホールの発現と消滅のサイクルの模式図を見てください。オゾンホールは8月中旬に現れ、春分日直後の9月末から10月初めに最大になります。オゾンホール中心部のオゾン全量の時間変化率(=オゾン全量の時間あたりの減少速度)は7月中旬ころから減少し始め8月下旬に最小値を示しています。その後、時間変化率は上昇に転じ、オゾン全量が最小値を示す9月末から10月初めに0になります。

オゾンの合成・分解反応は極点成層圏に紫外線UV-Cが届き始める10月はじめからようやく始まることとなります。しかしその時期は正にオゾンホールが最大になり、次第に縮小し始める時期なのです。この時期は大気中のオゾン濃度は平衡状態に対して著しく低い値になっています。つまりこの時期にはオゾンの合成反応が卓越することになり、光化学反応はオゾン全量を増大させる方向に作用します。

つまり、オゾンの合成・分解反応は、オゾンホールが最大となる10月以降のオゾン全量の回復過程には重要な役割を持つと考えられますが、オゾン全量を減少させオゾンホールを拡大させる局面には関与する可能性はないのです。オゾンホールのフロン原因説は化学的に不可能のようです。