- 星の磁気モーメント, 昭和49年度電子通信学会全国大会, No. 2415 (1974), 2419.
- 2) 内倉謙司, 小村宏次, 笠井鯉太郎, 堀 有二: 人工衛星アンテナ誘起電圧のプラズマシースへの影響, 昭和46年度電子通信学会全国大会, No. 432 (1971), pp. 434.
- 3) DeFOREST, S. E.: Spacecraft [Charging at Synchronous Orbit, Journal of Geophysical Research, Vol. 77, No. 4 (1972/2), pp. 651-659.
- 4) KEISER, B. E.: ATS-6 Spacecraft Surface Treatment for the Control of Electrical Discharges, IEEE Trans. on EMC, Vol. EMC-17, No. 4 (1975/11), pp. 226-233.
- 5) WHITE, D. R. J.: Electromagnetic Interference and Compatibility, Vol. I-V, Don White Consultants, Maryland (1960).
- 6) 笠井鯉太郎, 堀 有二: 電磁適合性解析プログラム, 昭和47年度電子通信学会全国大会, No. 302 (1972), pp. 303.
- 7) 内倉謙司, 岸田英穂, 向井長夫, 笠井鯉太郎: 電磁適合性解析の人工衛星計装設計への応用, 昭和47年度電子通信学会全国大会, No. 303 (1972), pp. 304.

成 層 圏 の 汚 染*

藤 原 俊 隆**

1. は じ め に

成層圏オゾン減少の問題を聞くたびに私が思い出すのは, 2年ほど前にふと耳にしたアメリカのあるグループが提唱していた大がかりな研究プロジェクトである。これは飛行機に載せて成層圏まで Cl_2 ガスを運び, 放出し, この気体が成層圏化学に及ぼす影響を見ようというきわめて実際的かつ雄大な, したがって巨額の資金を要するプロジェクトであった。 Cl_2 はフロンや固体ロケット排気ガスに含まれる代表的なオゾン破壊触媒と考えられ, これをタイミングよく乱れていない上空に放出し, 反応特性時間である4時間以内に完全な拡散が生じないようにねらいを定める必要がある。テキサス上空あたりに統計上乱れの少ない空の領域があるとか, どのようにリモートセンシングするかなどが議論され, 聞いている私にはとても面白かった。

このような実験を行なう目的は, これまでの観測, 実験, 理論計算の予測する結果がなお数百%の不確定性をもっているからであり, その意味で成層圏物理・化学の研究はまだ始まったばかりといえる。これまで多くの研究がなされたにもかかわらず成層圏での化学物質の挙動すなわち反応速度や輸送係数が厳密に与えられておらず, 計算機シミュレーションもすべての現象を含んだ三次元非定常プログラムからはほど遠く, したがって人工衛星や飛行機, 気球などによる観測結果を説明できない。こうなると, たとえばオゾン濃度の減少が観測されたとしても, それがたして航空機やフロン等の人工的な汚染によるのか, 季節変動や太陽活動の変化によるのか, 火山活動や隕石や宇宙

線がもたらすのか, 一意的に決定することができなくなる。このようなあいまいさを除き, 一気に Cl_2 のオゾン破壊を解明しようというのが上記の実験のねらいなのである。ここでつけ加えておくと, このような成層圏観測に用いられる飛行機はかの有名な U2 で, そのペイロードと翼面荷重の関係からなるほどとうなずかれる。

2. 成 層 圏 と は

成層圏(stratosphere)は航空関係者にはなじみ深い。第1図に示されるように, 赤道上では対流圏が高度16 km に達し, 極付近では8 km である。この対流圏界面(tropopause)より上部で約50 km の成層圏界面(stratopause)までが成層圏とよばれる領域で, 緯度によってその下限が異なるのは地球自転の影響である。成層圏では太陽からの紫外線が吸収されるため, 上方ほど温度が高いという逆転分布がはじめから存在している。したがって, 上下方向の対流がなく, この方向の物質移動はきわめて起こりにくい。いったん成層圏にはいった物質, たとえば NO_x , SO_x , ハロゲン元素(Cl, F), 粒子, 炭化水素などは, この内部では自由に動きまわり, 東西方向には数日~2, 3週間, 南北方向には2, 3カ月という特性時間で混合が生じる。成層圏はきわめて安定しており, 乾燥しているため, いつも快晴である。過去1世紀にわたってわずか150回ぐらいしか雲が観測されていないという報告がある¹⁾。これは一つには0.1~0.001気圧という低圧で雲を発生するに十分な低温がめったに成層圏で実現しないことにもよる。

第1図に示されるように, 成層圏のもう一つの特性はせいぜい 10^{12} molec/cc という濃度のオゾンの存在である。この値はきわめて小さく, 最大濃度の23 km

* 昭和53年2月7日原稿受理 Stratospheric Pollution
 ** 名古屋大学工学部航空学科 Toshitaka FUJIWARA

第1図 成層圏の温度とオゾン濃度分布
lat 70° は緯度 70° における, lat 0° は
赤道における分布を示す

付近でも 8 ppm にしかすぎないが、太陽からの紫外線をブロックするには実に効果的に利く。第2図はその吸収の様子を示す^{2),3)}。上側の実線は大気圏外部の太陽輻射で約 500 nm 付近でピーク値 $0.22 \text{ W/m}^2/\text{\AA}$ をとり、太陽を 5,900°K の黒体と考えたときの輻射とよく一致している。この輻射は下側の実線で示されるように、 O_2 , O_3 , H_2O , CO_2 などにより部分的に吸収され、地上にはエネルギーにして3分の2程度が到達

する。可視部よりも短波長は主として O_2 と O_3 により吸収されるが、その様子は第3図に示されている。大気中に存在する多くの分子の輻射吸収断面積は HUDSON の文献⁴⁾に詳しいが、第3図は成層圏に O_3 が生成される機構を与える。30~50 km の上部成層圏で、波長 $\lambda < 242.3 \text{ nm}$ の短波長紫外線 (SCHUMANN-RUNGE 連続 $137 < \lambda < 175 \text{ nm}$, SCHUMANN-RUNGE バンド $175 < \lambda < 200$, HERTZBERG 連続 $200 < \lambda < 242.3$) が O_2 を解離して O を作る。この O が O_2 と結びついて O_3 になるというわけである。高度 25 km 以下の O_3 は大部分上部から対流で下方へ運ばれたものである。

この O_3 は 320 nm 以下の紫外線をカットしているのが、第2図からわかる。第4図に示されるようにオゾン濃度を全高度で積分し、それを1気圧に換算して高さにしたものは、せいぜい 0.5 cm 以下にしかない。これはコラム厚さとよばれ、地球上の位置や季節によっても異なり、第4図はその変動を示している⁵⁾。いまコラム厚さを $x \text{ cm}$ とすると、吸収後の輻射強度 I は

$$I = I_0 \exp(-n_{\text{O}_3} \sigma_{\text{O}_3} x) \quad (2.1)$$

となるから、HARTLEY バンド中の吸収最大波長 $\lambda = 250 \text{ nm}$ の I_0 は、オゾン数密度 $n_{\text{O}_3} \approx 3 \times 10^{19} \text{ molec/cc}$ 、第3図の $\sigma_{\text{O}_3} \approx 10^{-17} \text{ cm}^2$, $x = 0.4 \text{ cm}$ より $I/I_0 \approx 10^{-52}$ となり、この波長はまったく地上に達しない。地上に達するぎりぎりの紫外線は $\lambda \approx 310 \text{ nm}$ で、この減衰率は第3図の O_3 HARTLEY, または HUGGINS バンドより $I/I_0 \approx \exp(-3 \times 10^{19} \times 10^{-19} \times 0.4) = 0.30$ であるから、大部分が O_3 によりブロックされている。

第2図 太陽輻射と地上輻射の波長分布

第3図 O_2 と O_3 の輻射吸収断面積 第4図 地球上各緯度における季節別オゾンコラム厚さ
たとえば400は標準状態1気圧で、オゾンコラムが0.4 cmであることを示す

3. 成層圏と汚染源

成層圏のオゾンが人為的に破壊されるのではないのかという考えは、観測されたオゾン濃度がそれまで信じられていた CHAPMAN モデル⁶⁾で説明できなかったことに端を発する。次節の第1表 a に示される酸素化学の反応速度はこれまでも詳しく研究されており（例；JOHNSTON⁷⁾）、この反応速度に基づいて計算を行なうと観測されるよりかなり多くのオゾンが存在しなければ

ならない。それゆえ、オゾン濃度を減らすような反応が成層圏に存在しているに違いないというわけで、1964年 HAMPSON⁸⁾、1966年 HUNT⁹⁾、1970年 CRUTZEN¹⁰⁾、1971年 JOHNSTON¹¹⁾ らが NO_x 、 HO_x が利いているのではないかと考えた。このように天然の NO_x 、 HO_x が O_3 を減少させるのなら、人工的に成層圏に送り込まれる NO_x なども O_3 を壊すのではないかというのが問題の発端であった。

1970~71年に、将来成層圏を飛行する超音速旅客機 (SST) が、そのエンジン排気物によりオゾン層を破壊するかどうかについて、アメリカ運輸省は調査を開始した。これは CIAP (Climatic Impact Assessment Program) とよばれる計画となり、現存のデータの有用性を再検討し、未知の現象に対しては新しいプロジェクトを開始した。その結果は1974年運輸省発行の「Report of Findings: The Effects of Stratospheric Pollution by Aircraft¹²⁾」に報告され、研究に用いられた詳細なデータは6冊の長大な CIAP Monograph¹³⁾ に記録されている。

第2節ですでに述べたように、成層圏下限は高度8~16 km であるから、現用の DC 747 クラスの長距離超音速機の飛行高度10~12 km は成層圏にはいることがある。コンコルドやツポレフ 144 の16 km、将来の SST の目指す20 km、HST の30 km 以上などはまさに成層圏の内部で、エンジンからの排気ガスは100% 成層圏化学に影響を与える。このようなわけで CIAP は始められたのであるが、近年の研究により成層圏を汚染する可能性をもつ事象は他にもいくつか存在することが明らかになった。以下それらを個別に考察してみよう。

3.1 航空機による汚染 ジェット燃料としてふつ

第5図 成層圏における微量化学成分的分布
(1)は GOLDMAN による CO. (2)は EHHALT による CO. (3)は SCHÜTZ による N₂O. (4)は MURCRAY による N₂O. (5)は EHHALT による N₂O. 矢印はそれぞれの化学種の季節的変化の範囲を示す

う用いられるものは上質のものなので SO_x は排出されないため、エンジンの排気中の汚染物質として考えられるのは NO_x, HO_x, CO₂, CO, HC である。CO₂, H₂O は地上からの赤外線を吸収して大気を暖く保ついわゆる温室効果 (Greenhouse effect) をもつが、第5図¹³⁾に示されるように成層圏中の分量は NO_x に比べて5~6桁多い。したがって SST などの排気は CO₂ をせいぜい 0.1% H₂O を 1% 増加させるにすぎない。これに反して NO_x の総量は大きく影響を受け、CO もかなり増加するであろう。これまでの計算では CO の影響は特別の場合以外には利いてこない。

3.2 フレオンによる汚染 ヘアースプレーや冷蔵庫の作動気体として広く用いられているフレオンは、熱的・化学的にも安定であることが知られている。安定であるために、地上で放出されたフレオンはいつまでも対流圏を浮遊し、徐々に成層圏へ運び込まれる。いったん成層圏にはいると最大の敵紫外線に会い、分解する。一般にフレオンとはクロロフロロメタンのことで、メタン CH₄ の H が塩素 Cl かフッ素 F で置き換えられたものである。CCl₃F が 11, CCl₂F₂ が 12, CClF₃ が 13, CF₄ が 14 と番号をつけてよばれる。このフレオンは波長 210 nm 以下の紫外線を受けて Cl を発生し、活性な Cl はオゾン破壊の触媒サイクルを形成する。

このフレオン公害は 1974 年 MOLINA と ROWLAND¹⁴⁾ によって指摘され、その重要性は NO_x 以上であることがだんだん明らかになってきた^{49), 50)}。CRUTZEN¹⁵⁾, CICERONE¹⁶⁾, WOFSY¹⁷⁾ などの計算によると、フレオン濃度が地上と成層圏間で平衡に達するには 100 年かかり、その間フレオンは成層圏で増加し、2000 年に

は O₃ を 13% 減少し、さらに続けると 2014 年には 37% 少なくなる。現在ただちに使用を中止しても、5 年後に O₃ は最大の影響を受け、50 年後にもとにもどる。このために昨年末米国で製造中止が決まったという話は、この公害の恐しさを示唆する。

3.3 スペース・シャトル NASA が 1979 年から打上げを予定しているスペース・シャトルの固体ロケットブースターには過塩素酸アンモニウムが用いられようとしている。したがって排気中には HCl, Cl, ClO, Cl₂ などが含まれ、これが O₃ を壊す。年間 50 回の打上げでは 0.36% の O₃ 減少が生じると McELROY らの計算は示している¹⁸⁾。

スペース・シャトルはまた酸化アルミニウム Al₂O₃ の微粒子 (<1 μ) を排出するが、このような金属酸化物の固体は O₃ を表面触媒で破壊する可能性をもつ。純粋な Al₂O₃ だけでなく、表面が HCl などで汚された場合についても実験がくり返された結果、この可能性はきわめて小さいことが現在ではわかっている^{19), 20)}。

3.4 上空での核実験 ごく一部の国によるものを除くと、現在大気中の核実験は行なわれていないが、核実験のもたらす高温と強い輻射は確かに NO_x を多量に発生し、NO_x はその後のキノコ雲で成層圏に運び込まれる。PETERSON の計算によると²¹⁾、1 メガトンの赤道上の核爆発によって吹き上げられる原子雲は高度 12 から 20 km の間にまたがり、10 メガトンでは 18 から 30 km の間に分布する。赤道上で 20 km 以下に存在するオゾンは全体の 8% であるから、1 メガトンの核爆発で壊されるオゾンの最大量は 8% である。これが南北極圏になると、同じ 1 メガトンでも生じる原子雲は高度 7~16 km に分布し、最大 30% のオゾンを壊すことができる。

NO 生成量 5×10^6 kg (10^{31} molecules)/Megaton という値に基づいて行なわれた計算は、上記のように局地的に大きなオゾン減少以外に、成層圏全体を変えるような結果を与えていないのが現状である。しかしながら、高高度で大メガトンの実験が行なわれれば、確実に成層圏オゾンは大きな影響を受ける。

3.5 宇宙線によるオゾン減少 太陽の黒点が太陽表面での爆発で起こり、これによって太陽から多量の荷電粒子が飛び出す。この荷電粒子は地球に降りそそぐ宇宙線の量を変え、したがって宇宙線によって生じる NO の量を変える。宇宙線は地球磁場の影響で両極に集まり、その成層圏でイオンや NO を生成し、この NO はその後ゆっくり赤道方向へ運ばれる。太陽黒点の数は 11 年周期で少ないときは 10 個から多いときは 200 個まで変化し、これによるイオンや NO

の生成率は同じ周期で約 100% も変化する。1973 年 RUDERMAN と CHAMBERLAIN²²⁾ はこの考えで、観測された 1941 年と 1952 年のオゾン量のピークを説明し、さらに黒点周期との 4 年の位相ズレを計算で確かめた。1974 年にもオゾン観測値はピークラしきものを示し、11 年周期説を裏づけているが²³⁾、面白いことに 1963 年のピークは見当たらない。これは現在のところ、1961~1962 年に行なわれた総計 337 メガトンに及ぶ米ソの核実験のためと考えられている。

3.6 噴火の影響 19 世紀に起こった 3 大噴火が成層圏に吹き上げた物質の総量は 5×10^7 トンにもなると推定され、その他の全プロセスによる 10^7 トンをはるかにしのぐ²⁴⁾。これらの物質の中の 75% は硫化物(主として SO_2)、25% は H_2O と考えられ、硫化物はやがて酸化され凝縮して H_2SO_4 のエアロゾルとなる。成層圏中高度 15~25 km の JUNGЕ layer とよばれる層中に多くのエアロゾルが存在することが知られているが、これは噴火によって生じたものとされている。

る。数密度は最大 1 個/cc 程度で、寸法は $1 \sim 0.1 \mu$ の間に分布しており平均 0.1μ に近い。

このエアロゾルのオゾンに対する影響は不明の部分が多いが、表面触媒反応による直接破壊²⁵⁾、噴火がもたらす成層圏風によって O_3 濃度が間接的に変わること、粒子の輻射散乱と吸収によって成層圏の輻射バランスと温度分布が変わり、ひいては O_3 濃度が変わること、などが考えられるだけで、定量的な結果に至っていない。

4. 成層圏化学

成層圏オゾンは光化学反応、化学反応および対流拡散によって濃度を変える。CIAP の研究により、オゾン濃度を支配する反応は第 1 表に示す 51 個で記述されることが明らかにされている¹⁾。これらの反応はフッ素やエアロゾルを含まず、今後もっと多くなる可能性をもつが、 NO_x , HO_x , Cl の効果を調べる上には十分とされているので、ひとまず検討してみる。

第 1 表 CIAP により比較的正しい結果を与えると考えられている化学反応——51 モデル

a. Classic CHAPMAN, pure air reactions	(25b) $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{HO}$
(1) $\text{O}_2 + h\nu$ (below 242 nm) $\rightarrow \text{O} + \text{O}$	(25c) $\text{O}(^1\text{D}) + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HO} + \text{CH}_3$
(2) $\text{O} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$	(26) $\text{HO} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3$
(3) $\text{O}_3 + h\nu$ (ultraviolet and visible) $\rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$	(27) $\text{CH}_3 + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3\text{OO} + \text{M}$
(4) $\text{O}_3 + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2$	(28) $\text{CH}_3\text{OO} + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{NO}_2$
b. Nitrogen oxide (NO_x) catalyzed destruction of ozone	(29) $\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CO} + \text{HOO}$
(5) $\text{O}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{O}_2 + \text{NO}_2$	(30) $\text{HO} + \text{HOO} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
(6) $\text{NO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	(31) $\text{HOO} + \text{HOO} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$
(7) $\text{NO}_2 + h\nu$ (below 400 nm) $\rightarrow \text{NO} + \text{O}$	(32) $\text{H}_2\text{CO} + h\nu \rightarrow \text{H} + \text{HCO}$
c. Pure air reactions, considering excited oxygen atoms	(33) $\text{HCO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{HOO}$
(3a) $\text{O}_3 + h\nu$ (below 310 nm) $\rightarrow \text{O}_2 + \text{O}(^1\text{D})$	(34) $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow \text{HO} + \text{HO}$
(3b) $\text{O}_3 + h\nu$ (above 310 nm) $\rightarrow \text{O}_2 + \text{O}(^3\text{P})$	(35) $\text{HO} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HOO}$
(4a) $\text{O}_3 + \text{O}(^1\text{D}) \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2$	(36) $\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO} + \text{HOO}$
(4b) $\text{O}_3 + \text{O}(^3\text{P}) \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2$	g. Coupling of NO_x and HO_x systems
(8) $\text{O}(^1\text{D}) + \text{M} \rightarrow \text{O}(^3\text{P}) + \text{M}$	(37) $\text{HOO} + \text{NO} \rightarrow \text{HO} + \text{NO}_2$
d. Destruction of ozone by free radicals (HO_x) based on water	(22) $\text{HO} + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{M}$
(9) $\text{HO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HOO} + \text{O}_2$	(23) $\text{HNO}_3 + h\nu \rightarrow \text{HO} + \text{NO}_2$
(10) $\text{HOO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO} + \text{O}_2 + \text{O}_2$	(24) $\text{HO} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_3$
(11) $\text{HO} + \text{O} \rightarrow \text{H} + \text{O}_2$	(38a) $\text{NO}_3 + \text{NO} \rightarrow 2\text{NO}_2$
(12) $\text{HOO} + \text{O} \rightarrow \text{HO} + \text{O}_2$	(38b) $\text{NO}_3 + h\nu$ (below 580 nm) $\rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}$
(13) $\text{H} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO} + \text{O}_2$	h. NO_x reactions during the night
(14) $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HOO} + \text{M}$	(39) $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$
e. Sources and sinks of NO_x	(40) $\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$
(15a) $\text{O}(^1\text{D}) + \text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NO}$	(41) $\text{NO}_3 + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5 + \text{M}$
(15b) $\text{O}(^1\text{D}) + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$	(42) $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{photolyzed during the day}$
(16) $\text{N}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}(^1\text{D})$	(43) $\text{NO}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2 + \text{NO}$
(17) $\text{NO} + h\nu$ (below 192 nm) $\rightarrow \text{N} + \text{O}$	i. Reaction of chlorine species
(18) $\text{N} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$	(44) $\text{Cl}_2 + h\nu \rightarrow \text{Cl} + \text{Cl}$
(19) $\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	(45) $\text{HO} + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}$
(20) $\text{N} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	(46) $\text{O}(^1\text{D}) + \text{CF}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{ClO} + \text{CF}_2\text{Cl}$
(21) $\text{N}_2 + \text{cosmic rays} \rightarrow \text{N} + \text{N}$	(47) $\text{CF}_2\text{Cl}_2 + h\nu$ (below 210 nm) $\rightarrow \text{CF}_2\text{Cl} + \text{Cl}$
(22) $\text{HO} + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{M}$	(48) $\text{Cl} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HCl} + \text{CH}_3$
(23) $\text{HNO}_3 + h\nu \rightarrow \text{HO} + \text{NO}_2$	(49) $\text{Cl} + \text{O}_3 \rightarrow \text{ClO} + \text{O}_2$
(24) $\text{HO} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_3$	(50) $\text{ClO} + \text{O} \rightarrow \text{Cl} + \text{O}_2$
f. Sources and sinks of HO_x radicals	(51) $\text{ClO} + \text{NO} \rightarrow \text{Cl} + \text{NO}_2$
(25a) $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HO}$	j. Ionic reactions (see CIAP Monograph 1, Chapter 5)
	k. Other reactions

NO_x-CYCLE IN STRATOSPHERE

第6図 NO_x サイクルによるオゾン破壊

a はオゾンが酸素分子から作られる古典的な CHAPMAN 機構を示す。これについてはすでに第3節で述べた。b, e は NO_x による O₃ の破壊と NO_x の生成で、第6図に NO_x サイクルとして示されている。図からも明らかのように、このサイクルで NO_x は消滅と再生成をくり返しながら O₃ を壊しつづける。NO_x がサイクルをくり返すために必要な材料は O₂, O₃, OH および輻射 $h\nu$ である。さてこの NO_x 触媒はどのようにして作られるかという点、図に示されるように宇宙線と原子酸素によってであるとされている。窒素分子の解離エネルギーは 10 eV で、光解離するには 124 nm という短い紫外線を必要とするが、このように高エネルギー紫外線は成層圏に存在しないので、おそらく宇宙線が働いているものと考えられている。この宇宙線説が太陽黒点周期とオゾン濃度変化周期の一致を説明することは前にも述べたとおりである。NO の生ずるもう一つの径路は N₂O と励起酸素 O(¹D) の反応である。O₂ は 242 nm 以下の紫外線で容易に解離し励起 O を作るから N₂O や O は多量に存在する (第5図)。

NO の生成についてはいん石説もある。地球外部から飛来するいん石が大気圏に突入するさいにおける空力加熱が窒素を解離させるに十分な高温を作り出すという説で、いん石のもつエネルギーの総量から計算して NO の生成原因になるという^{47), 26), 48)}。この説を裏づけるための材料として筆者の聞いた面白い話は1908年6月30日、シベリア中央部に落ちた「ツングースのいん石」である。爆発音は 1,000 km 以上遠方からも聞え、100 km 離れた窓が壊れたにもかかわらず、地上にはいん石の破片も穴も残っていなかったというミステリアスな話で、さらにその後日談として数カ月間、アメリカでも昼間はややうす暗く、反対に夜は

HO_x-CYCLE IN STRATOSPHERE

第7図 HO_x サイクルによるオゾン破壊

きわめて明るかったという。もしツングースのいん石がアンモニア水でできていれば地上には破片は残らないし、その空力加熱によって生じた NO が昼間は太陽光を吸収し、夜間は O₃ を壊すときに発光 (ケルミネセンス) したとすれば、上のすべての現象ばかりか、その後の樹木の年輪の異常な成長も NO_x による天然窒素肥料の発生により説明されるというまことに興味のある新説であるが、今後そのなりゆきをみたい。

NO_x と並んで成層圏化学バランスにきわめて重要な作用を及ぼすのは HO_x サイクルである。第7図に示されるサイクルは第1表の d と f の一部分である。このサイクルは O, O₂, O₃ によって閉じているところから、これらの濃度に大きな影響を及ぼすことがわかる。わけてもその中心になるのは OH で、これは励起酸素分子によって作られる。成層圏にはせいぜい 10⁶ molec/cc しか存在しないにもかかわらず HO_x サイクルの要である。このように数が少ないのは低温ではとくに不安定で平衡定数も小さいためで、その結果 OH を含む反応の低温での反応速度は大きな実験誤差を含む。たとえば第1表の反応(9)の分子当りの反応速度 k_9 は、

$$k_9 = 8 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$$

(DEMORE)²⁷⁾

$$1.3 \times 10^{-12} \exp(-960/T)$$

(ANDERSON *et al.*)²⁸⁾

$$10^{-17}$$

(LANGLEY *et al.*)²⁹⁾

$$1.3 \times 10^{-12} \exp(-960/T)$$

(SHIMAZAKI *et al.*)³⁰⁾

という異なった値が用いられている。筆者の経験では、OH はさらに金属酸化物の微粒子³¹⁾やエアロゾルの表面触媒によって壊される効果も大きくなりうるので、今後も詳細な実験データを必要とすると考えられる。

Cl-CYCLE IN STRATOSPHERE

第8図 Cl サイクルによるオゾン破壊

反応 f, g, h は NO_x , HO_x に関連したさまざまな組合せである。最後の i は Cl サイクルで、第8図に図解されている。このサイクルによるオゾン破壊は NO_x サイクルの数倍強いといわれ、少量の Cl_2 , HCl , フレオンがオゾン層を破壊する可能性の原因である。高度 30 km 以下では $[\text{HCl}] \leq 10^{10}$ molec/cc, $[\text{ClO}] \leq 10^9$, $[\text{Cl}] < 10^7$ というのが観測値で、オゾン分解速度 $\propto [\text{Cl}]$ であるから、自然の Cl によってオゾン層の破壊は起こらない。むしろフレオンやスペース・シャトルからの HCl などによる人工的な分解が Cl サイクルに関連してくる。

他のサイクルと同様に、Cl サイクルでも $[\text{Cl}]$ は多くの反応速度によって制御されるので、これらの反応速度は正しく測定されなければならない。ふつう化学反応速度というオーダーが問題とされる位に大ざっぱな話が多いが、正しいオゾン減少率を予測するには数倍程度という誤差さえ許されない。そんなわけで成層圏内の温度における正しい反応速度測定が望まれること大で、今後この方面でなされるべきことはきわめて多い。第1表の反応リストにないものが重要になってくることは十分ありうることだし、それぞれ速度定数も大幅に書き換えられよう。

さらに、紫外線による分子の解離断面積も低温で測定されなければならない。分子による輻射の吸収というと単純なように聞えるが、実際はそうでもない。任意の低温を実現することと真空紫外に関するトラブルがある。200 nm 以下の輻射を扱うには、その経路をすべて真空中に引かねばならないし、光学材料としては SiO_2 , CaF_2 , MgF_2 , Al_2O_3 (サファイア)、などが不可欠になる。一つの方法としては、ショック・チューブの高圧側における膨張流を用いる方法がある。観測窓として上述の材料を用い、真空紫外用分光器と光源をショック・チューブに真空取付けすれば、温度制御のほうはお手のものだから、精密な紫外吸収実験ができ

るというわけである^{51), 52)}。

5. 成層圏の混合過程

さて、上節に述べたような反応と輻射の吸収・放出、さらには凝縮粒子による輻射の散乱を考慮して流れの方程式を作り、これを解けば成層圏内の化学成分の空間分布と時間挙動、温度分布などがわかり、汚染によるオゾン破壊度とそれによる紫外線の増加を予測できることになる。解かれるべき方程式は質量、運動量、エネルギー、化学種の各保存方程式と輻射強度の輸送方程式である。このなかでふつうは化学種保存と輻射の方程式だけが計算機にかけられ、温度分布と空気速度の分布については観測されたものが用いられる³⁰⁾。もしこれらも同時に解くことができれば、天気予報に必要な数値計算が完成したことになり、われわれはもっと便利な世の中に住むことになる。化学種保存と輻射強度の輸送方程式は

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \mathbf{V} \cdot \frac{\partial n_i}{\partial \mathbf{X}} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{X}} \cdot \left(D \frac{\partial n_i}{\partial \mathbf{X}} \right) + w_i \quad (5.1)$$

$$(i=1, 2, \dots, N)$$

$$\frac{1}{c} \frac{\partial I_\nu}{\partial t} + \mathbf{l} \cdot \frac{\partial I_\nu}{\partial \mathbf{X}} = \sum_{i=1}^N n_i (j_{i\nu} - \sigma_{i\nu} I_\nu) + \text{scattering terms} \quad (5.2)$$

であり、ここで n_i は第 i 種化学成分の数密度、 $\mathbf{V}$ は流速、 D は乱流拡散係数、 w_i は i 成分の生成速度 (反応と輻射によるため $w_i(n_i, T, \nu)$ である)、 N は存在化学種の総数、 I_ν は振動数 ν をもつ輻射エネルギー流束 (エネルギー/cm²/sec)、 $\mathbf{l}$ は方向余弦、 $j_{i\nu}$ は i 成分による輻射放出係数、 $\sigma_{i\nu}$ は i 成分による吸収断面積である。平行光線が吸収のみを受ける場合、(5.2)の解は(2.1)となることはいうまでもない。

(5.1)と(5.2)を解くに当たり、 w_i , $\sigma_{i\nu}$, 散乱光などについてはすでに述べた。 I_ν の方程式は波長 50 Å 程度ごとにスペクトルに分割されて解かれるのが普通である。一方(5.1)式で最も問題になる物性定数は乱流拡散係数 D である。成層圏での分子拡散係数は $D_m \approx 10^9 \sim 10^{10}$ cm²/sec であるため、乱流部分にくらべて小さく無視してよい。第9図に過去の計算に用いられたさまざまな $D^{18), 32)-37)}$ が示されているが、それらは $10^3 \sim 10^6$ cm²/sec の間で互に大きく異なる。モデルごとにこんなに異なるのは、観測のたびごと、季節的、場所的変動によるため、今後 $D(x, y, z, t)$ を詳しく知ることは汚染の程度を精密に予知するのに不可欠である。図中の七つのモデルに共通なことは、成層圏下限で D がきわめて小さくなりその後上空へ行くに従って D が増加するという点である。このモデルによって計算結果はずいぶん変わってくるわけで、

第9図 一次元非定常計算に用いられた七つの乱流拡散係数モデル

第10図 おのおのの拡散モデルに対するオゾン濃度の時間変化

汚染効果を過大または過小評価する。

第9図に与えられた異なる D を用い、反応速度や境界条件を同じにした計算が CHANG により行なわれた³⁸⁾。第10図にそれらの結果の比較が示されている。計算に用いられた条件は、高度 20 km で SST が 2.5×10^{12} g/yr の率で絶え間なく NO_2 を排出するというもので、用いられた方程式は z のみを独立変数とする一次元非定常である。 2.5×10^{12} g の NO_x は、現存するジェット・エンジンの NO_x インデックス ~ 10 g/1kg-fuel を用いると、年間 2 億 5 千万トンの燃料消費となるから、1 日当たり約 300 フライトに相当するため相当の過大評価で、一応の基準を与えると考えてよい。

第10図では、 D -モデルによって WHITTEN の 5% から MCELOY の 19% までさまざまな異なるオゾン減少が見られる。WHITTEN のモデルでは定常に達するのが 2 年であるのに対し、MCELOY モデルでは 10 年もかかる。図に示されていないが HUNTEN モデルでは実に 26% もの減少が同程度の時定数で生ずる。

第11図 SST が高度 20 km を飛行する場合と 17 km を飛行する場合のオゾン破壊度比較

このように用いられる D -モデルによって O_3 の減少率が大きく異なるのは、拡散の時定数 $z^2/D \equiv (4 \times 10^6)^2 / (10^3 \sim 10^6) \text{ sec} = 1.6 \times (10^{10} \sim 10^7) \text{ sec}$ が O_3 の反応時定数と同じオーダーまたはより長いからである。いわば成層圏での反応は diffusion-controlled になっている。下方の対流圏から汚染物質が拡散によってゆっくりはいつてくるがその時定数は $(10 \text{ km})^2 / 10^5 \text{ cm}^2/\text{sec} \equiv 1$ 年である。はいつてきた物質が成層圏全体に拡散するのは 10 年もかかり、その間触媒サイクルを通じて O_3 を壊す。成層圏で排出された汚染物質が下方へ除かれるのもこの遅い拡散によるから、やはり始末が悪い。

第11図は拡散モデルの効果と SST の高度の効果を与える。同じ 2.5×10^{12} g/yr の率で NO_2 を排出しつづけても、高度 20 km と 17 km では 2 年後に 19% と 6% (MCELOY) というようにオゾンコラム厚さの減少は大きく異なる。オゾン減少の上下限はいずれの高度でも HUNTEN, WHITTEN モデルによって与えられる。

以上に述べた 1 次元拡散以外の、さらに複雑な計算も最近行なわれるようになっていく。たとえば VUPPUTURI³⁹⁾ は高度 (z) と緯度 (y) 方向の二次元問題を

解き、北緯 40° と 50° 間の高度 19~22 km に 1.8×10^{12} g/yr で NO_2 を撤き続けると、北半球で 10.8 %, 南半球で 7.9 %, 全体で 9.4 % のオゾン減少が起こることを示した。第 11 図に示されるように、WIDHOPF⁴⁰⁾ や CUNNOLD⁴¹⁾ による二次元、三次元の計算も一次元と同じ程度の解を与えている。いずれの場合にもいえることは、SST の飛行高度が高くなるとオゾン減少が著しく促進されることである。20 km を飛ぶ SST は 17 km を飛ぶコンコルドや TU-144 の 3 倍の燃料を消費することを考えると、フライト当りのオゾン破壊では 20 km 飛行のほうが 17 km 飛行の 10 倍もひどいわけである。

6. 予想される被害と環境の変化

以上のような計算や推測の結果、人為的な成層圏汚染がもたらす人間社会および環境への影響が、かなりの不確定さの下にはあるが定量的に求められている¹⁾。CIAP によるこれらの値を以下に眺めてみよう。

総量的に見て SST が成層圏をどの程度変化させるかが第 2 表に示されている¹⁾。SST が年間 10^{11} kg の燃料を成層圏で燃焼させるとして、排出される NO_x 、 SO_x は成層圏中に自然存在する量のそれぞれ 50, 20 % となるから、これは明らかに大きな影響を与えようである。ただし、ここでは NO_x インデックスとしてボーイング 747 や DC-10, L-1011 などのパイパス・エンジンの巡航値 16 g/kg-fuel が用いられている。こ

れがコンコルドなどでは 18, ボーイング 707 や DC-8 では 6 である。このインデックスをさらにオーダー 1 以上下げることができれば、SST の実現はより容易になるわけである。インデックス 0.3~0.4 という値で 99 % 以上の燃焼効率を上げた実験も報告されているが、実用には遠い。

第 2 表を見ると、 H_2O と CO も成層圏の総量に擾乱を及ぼす程度に多いが、 CO_2 と CH_4 は利かない。年 60 発のスペース・シャトルからの排出物である HCl , Al_2O_3 はさらに研究される余地がある。

第 3 表は航空機による NO_x 排出とそれによるオゾン減少、紫外線の増加を示す。紫外線はその波長によって UV-A ($\lambda > 315$ nm), UV-B ($315 > \lambda > 280$ nm), UV-C ($\lambda < 280$ nm) などとよばれるが、皮膚や眼を傷つけガンを生じる太陽紫外線は $320 > \lambda > 295$ nm で、大部分が UV-B である。ところが UV-B は大部分オゾン濃度によってコントロールされており、大まかには 1 % のオゾン減少が 2 % の UV-B 増加をもたらす。第 3 表の最後の欄はこのようにして計算された予想される皮膚ガン発生件数の増加である。高度 20 km 近くで飛ぶ将来の SST 100 機は 6.5 % の皮膚に有害な UV を増加させるというのが計算結果である。現在のように高い NO_x インデックスをもつエンジンを仮定して 1990 年と 2005 年の UV-B 増加を計算すると 22 %, 60 % 以上というようにきわめて危険な状態に置かれるため、低 NO_x インデックスのエンジン

第 2 表 SST が成層圏に排出する物質の量と成層圏に自然存在する量の比較

成 分	成層圏中の質量 (kg)	燃料 10^{11} kg からの排出量 (kg)	比
CO_2	5×10^{14}	3.2×10^{11}	0.0006
H_2O	2×10^{12}	1.3×10^{11}	0.07
CH_4	5×10^{11}	1.0×10^9	0.002
CO	3×10^{10}	3.0×10^8	0.10
NO_x (HNO_3 として存在)	3×10^9	1.6×10^8	0.5
SO_2 (H_2SO_4 として存在)	$\sim 10^9$	2×10^8	~ 0.2
スペースシャトル 60 発からの排出			
HCl	$< 8 \times 10^8$	6×10^8	> 0.008
Al_2O_3	? (少ない)	8×10^8	大きい

第 3 表 SST 等が将来もたらす皮膚に有害な UV の増加

飛行機の種類	飛行高度 (km)	燃料消費 (10^4 kg/yr)	生成 NO_x (10^4 kg/yr)	オゾン減少 (%)	皮膚に影響する UV 増加 (%)
1. 大型現用亜音速機 400 機	10.5	10.4	156	0.082	0.16
2. 将来の大型亜音速機 100 機	13.5	2.6	39	0.16	0.32
3. 現用 SST 100 機	16.5	3.49	62.8	0.72	1.44
4. 将来の大型 SST 100 機	19.5	9.13	164	3.27	6.5
5. CIAP が 1990 年に予想する 航空機*	{ 16.5 19.5 }	{ 1.62 30.6 }	{ 29.2 551 }	11	22
6. CIAP が 2005 年に予想する 航空機**	{ 16.5 19.5 }	{ 8.09 155 }	{ 146 2,790 }	> 30	大きい

* 大型 SST 17 機 (15~18 km 高度) とさらに大きな SST 323 機 (18~21 km 高度)

** 大型 SST 85 機 (15~18 km 高度) とさらに大きな SST 1635 機 (18~21 km 高度)

開発が待たれるわけである。

第2表に示される排出物質の影響をまとめてみると次のようになる。

NO_x: (1) UV-B を通して皮膚ガン, 動植物の生態系変化. (2) オゾン減少による地上の温度変化. (3) NO_x 自身による太陽光線吸収, それによる地上温度変化. (4) NO_x の温室効果 (地上からの赤外吸収). この中の(2)~(4)は地上温度変化を通じて生態系に変化を及ぼす.

SO_x: (1) JUNG 層にエアロゾルを作り, 太陽光線を散乱する. (2) 地上からの赤外を散乱する. この両方は温度変化をもたらす.

H₂O: (1) 太陽光線の吸収. (2) 地上からの赤外の吸収. これらによって温度変化をもたらす.

地上の温度は太陽からの輻射入射と, 地球の赤外線放出の微妙なバランスによって決まっているのであるから, 成層圏が変われば影響を受けるはずである. 計算によっても変化する温度はせいぜい 1~3°C で, 不確定さのため増すのか減るのかわかっていない. しかしいずれにしても最も大きな影響を受けるのは農業であり, とくにぎりぎりの条件で営まれている寒冷地や砂漠の農業は大きく左右される.

7. お わ り に

以上筆者のつたない知識で大きな問題を論じたのであるが, 成層圏物理化学は地球科学の一分野であってまだまだ未知の事柄が多い^{42)~46)}. 汚染の原因の一つとして考えられるスペース・シャトルは, 実は成層圏を調べるための理想的な道具になるという面白い点もある. 輻射を含んだ成層圏化学と乱流拡散に関する知識の不十分さゆえに, CIAP の予測値は係数 2~3 の不確定さをもつとされている. この不確定因子を 1 に近づけるための研究が科学者の任務であり, 汚染物質を出さない技術を開発することが技術者に課せられた仕事である. 現在そのような努力が 10 年という長期計画で進められていることを述べて筆をおきたい.

参 考 文 献

- 1) Climatic Impact Committee: Environmental Impact of Stratospheric Flight (Biological and Climatic Effects of Aircraft Emissions in the Stratosphere), National Academy of Sciences, Washington, D. C. (1975).
- 2) Department of Transportation: CIAP Monograph 1, The Natural Stratosphere of 1974 (1975).
- 3) VALLEY, S. L. (Ed.): Handbook of Geophysics and Space Environments, McGraw-Hill, New York (1965).
- 4) HUDSON, R. D.: Critical Review of Ultraviolet Photoabsorption Cross Sections for Molecules of Astrophysical and Aeronomical Interest, NSRDS-NBS 38 (1971).
- 5) DUTCH, H. U.: Photochemistry of Atmospheric Ozone, Advan. in Geophys., Vol. 15 (1971).
- 6) CHAPMAN, S.: A Theory of Atmospheric Ozone, Mem. Roy. Meteor. Soc. (1930), pp. 103.
- 7) JOHNSTON, H. S.: Gas Phase Reaction Kinetics of Neutral Oxygen Species, NSRDS-NBS 20 (1968).
- 8) HAMPSON, J.: Photochemical Behavior of Ozone Layer, Tech. Note 1627/64, Can. Armament Res. and Develop. Estab., Quebec (1964).
- 9) HUNT, B. G.: Photochemistry of Ozone in a Moist Atmosphere, J. Geophys. Res., Vol. 71 (1966), pp. 1385.
- 10) CRUTZEN, P. J.: The Influence of Nitrogen Oxides on the Atmospheric Ozone Content, Quart. J. Roy. Meteorol. Soc., Vol. 96 (1970), pp. 320.
- 11) JOHNSTON, H. S.: Reduction of Stratospheric Ozone by Nitrogen Oxide Catalysis from Supersonic Transport Exhausts, Science, Vol. 173 (1971), pp. 517.
- 12) GROBECKER, A. J.: Report of Findings: The Effects of Stratospheric Pollution by Aircraft, Department of Transportation (1974).
- 13) Ref. 2), pp. 1-19.
- 14) MOLINA, M. J. and ROWLAND, F. S.: Stratospheric Sink for Chlorofluoro-methanes-Chlorine Atom-catalysed Destruction of Ozone, Nature, Vol. 249 (1974), pp. 810.
- 15) CRUTZEN, P. J.: Estimates of Possible Future Ozone Reductions from Continued Use of Fluorochloro-methanes, Geophys. Res. Lett. Vol. 1 (1974), pp. 205.
- 16) CICERONE, R. J., STILARSKI, R. S. and WALTERS, S.: Stratospheric Ozone Destruction by Manmade Chlorofluoromethanes, Science, Vol. 185 (1974), pp. 1165.
- 17) WOFSY, S. C. and McELROY, M. B.: HO_x, NO_x and ClO_x: Their Role in Atmospheric Photochemistry, Can. J. Chem., Vol. 52 (1974), pp. 1582.
- 18) McELROY, M. B. *et al.*: Atmospheric Ozone: Possible Impact of Stratospheric Aviation, J. Atmos. Sci., Vol. 31 (1974), pp. 287.
- 19) FUJIWARA, T.: Gamma-Alumina Catalysis on Ozone Decomposition, to appear.
- 20) ATIASHOVA, L. F. and EMERIANOVA, G. I.: Zh. Fiz. Khim. Vol. 47 (1973), pp. 996.
- 21) PETERSON, K. R.: An Empirical Model for Estimating Worldwide Deposition from Atmospheric Nuclear Detonations, Health Phys., Vol. 18 (1970), pp. 357.
- 22) RUDERMAN, M. A. and CHAMBERLAIN, J. W.: Origin of the Sunspot Modulation of Ozone: Its Implications for Stratospheric NO Injection, JSS 73-18-3, Inst. for Defence Analysis (1973).
- 23) CHRISTIE, A. D.: Secular or Cyclic Change in Ozone, Pure Appl. Geophys., Vol. 106-108 (1973), pp. 1000.
- 24) JUNG, C. E.: Important Problems of Global Pollution, Proc. Int. Conf. on Struct., Compos., and Gen. Circ. of the Upper and Lower Atmos. and Possible Anthropogenic Perturbations, Vol. 1 (1974), pp. 1.
- 25) FUJIWARA, T.: Surface Catalysis of Sulfuric Acid

- for Ozone Decomposition, Proc. 12th Int. Symp. on Space Tech. and Sci., Tokyo (1977), pp. 871.
- 26) PARK, C.: Nitric Oxide Production by Tunguska Meteor, to appear in *Acta Astronautica*, Vol. 5 (1978), pp. 523.
 - 27) DeMORE, W. B.: Rate Constants for the Reactions of Hydroxyl and Hydroperoxyl Radicals with Ozone, *Science*, Vol. 180 (1973), pp. 735.
 - 28) ANDERSON, J. G. and KAUFMAN, F.: Kinetics of the Reaction $\text{OH}(v=0) + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$, *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 19 (1973), pp. 483.
 - 29) LANGLEY, K. F. and McGRATH, W. D.: The Ultra-violet Photolysis of Ozone in the Presence of Water Vapor, *Planet. Space Sci.*, Vol. 19 (1971), pp. 413.
 - 30) SHIMAZAKI, T. and OGAWA, T.: A Theoretical Model of Minor Constituent Distributions in the Stratosphere Including Diurnal Variations, *J. Geophys. Res.*, Vol. 79 (1974), pp. 3411.
 - 31) FUJIWARA, T.: Slowdown of Oxyhydrogen Detonation by Surface Catalysis, 16th Int. Symposium on Combustion (1977), pp. 1771.
 - 32) HUNTEN, D. M.: Stratospheric Pollution and How It Dissipates, unpublished but quoted in Ref. 12).
 - 33) CRUTZEN, P. J.: A Review of Upper Atmosphere Photochemistry, *Can. J. Chem.*, Vol. 52 (1974), pp. 1569.
 - 34) WHITTEN, R. C. and TURCO, R. P.: A Model of Studying the Effects of Injecting Contaminants into the Stratosphere and Mesosphere, AIAA Paper 73-539 (1973).
 - 35) STEWART, R. W.: Response of Stratospheric Ozone to the Simulated Injection of Nitric Oxide, Fall AGU Mtg., San Francisco, 1973; A Chemical Model of the Troposphere and Stratosphere, *J. Atmos. Sci.*, Vol. 32 (1975), pp. 195.
 - 36) SHIMAZAKI, T. and OGAWA, T.: Theoretical Models of Minor Constituents' Distributions in the Stratosphere and the Impact of SST Exhaust Gases, the same ref. as 24).
 - 37) CHANG, J. S. *et al.*: Simulation of Chemical Kinetics Transport in the Stratosphere, UCRL-74823, Lawrence Livermore Lab. Rep. (1973).
 - 38) CHANG, J. S.: Simulations, Perturbations and Interpretations, Proc. of the 3rd Conference on the CIAP, Cambridge, Mass. DOT-TSC-OST-74-15 (1974), pp. 323-341.
 - 39) VUPPUTURI, R. K.: The Role of Stratospheric Pollutant Gases (H_2O , NO_x) in the Ozone Balance and Its Implication for the Seasonal Climate of the Stratosphere, IAMAP/IAPSO 1st Special Assemblies, Melbourne (1974).
 - 40) WIDHOPF, G. F.: Meridional Distributions of Trace Species in the Stratosphere and the Effect of SST Pollutants, AGU Fall Annual Mtg., San Francisco (1974).
 - 41) CUNNOLD, D. M. *et al.*: First Results of a General Circulation Model Applied to the SST- NO_x Problem, AIAA/AMS 2nd Int. Conf. Environmental Impact of Aerospace Operations in High Atmosphere, San Diego (1974).
 - 42) HOUGHTON, J. T.: The Physics of Atmospheres, Cambridge University Press, Cambridge (1977).
 - 43) 永田 武, 等松隆夫: 超高層大気の物理学, 裳華房 (1973).
 - 44) CADLE, R. D.: The Measurements of Airborne Particles, John Wiley and Son, New York (1975).
 - 45) WILLIAMSON, S. J.: Fundamentals of Air Pollution, Addison-Wesley, Reading (1973).
 - 46) McEWAN, M. J. and PHILLIPS, L. F.: Chemistry of the Atmosphere, John Wiley and Sons, New York (1975).
 - 47) PARK, C. and MENEES, G. P.: Odd Nitrogen Production by Meteoroids, to be published in *J. of Geophysical Research, Ocean and Atmosphere Series* (1978).
 - 48) MENEES, G. P. and PARK, C.: Nitric Oxide Formation by Meteoroids in the Upper Atmosphere, *Atmospheric Environment*, Vol. 10(1976), pp. 535.
 - 49) VEDDER, J. F. *et al.*: Lower Stratosphere Measurements of Variation with Latitude of CF_2Cl_2 , CFCl_3 , CCl_4 , and N_2O Profiles in the Northern Hemisphere, *Geophysical Research Letters*, Vol. 5 (1978), pp. 33.
 - 50) INN, E. C. Y. *et al.*: Stratospheric Halocarbon Experiment, NASA TMX-73630 (March 1977).
 - 51) BOITNORT, C. A.: Temperature Dependency of the Photoabsorption Cross Section for CF_2Cl_2 , NASA TMX-73177 (October 1976).
 - 52) COOPER, D. M. *et al.*: Stratospheric-Related Research Using the Shock Tube, 11th International Symposium on Shock Tubes and Waves, Seattle (July 11, 1977), pp. 193.