

# オゾンとエアロゾルの大気化学

廣川 淳

大気中には、様々な微量成分が存在しています。その中でオゾン層として太陽紫外線から地上の生命を守るはたらきをしていますが、地表付近のオゾンは人体、植物にとって有害な大気汚染物質の一つです。また、大気中には気体（ガス）状の成分の他に、エアロゾルとよばれる液体・固体状態の粒子が多数浮遊しています。エアロゾルも、人体や気候への影響が指摘されています。

オゾンは、大気中で化学反応によりつくられます。特に、地表付近のオゾンは、人間活動により排出された窒素酸化物や炭化水素が関わる化学反応を通して生成します。エアロゾルの中にも、大気中の化学反応により生成するものがあり、これにも、人間活動により排出された様々な大気成分が深く関わっています。したがって、オゾンやエアロゾルの環境への影響を評価する上で、大気中で起こる化学反応の理解は重要です。本講義では、オゾンとエアロゾルに焦点を当て、これらに関わる化学反応と環境影響について解説します。図1に、その全体像を示します。

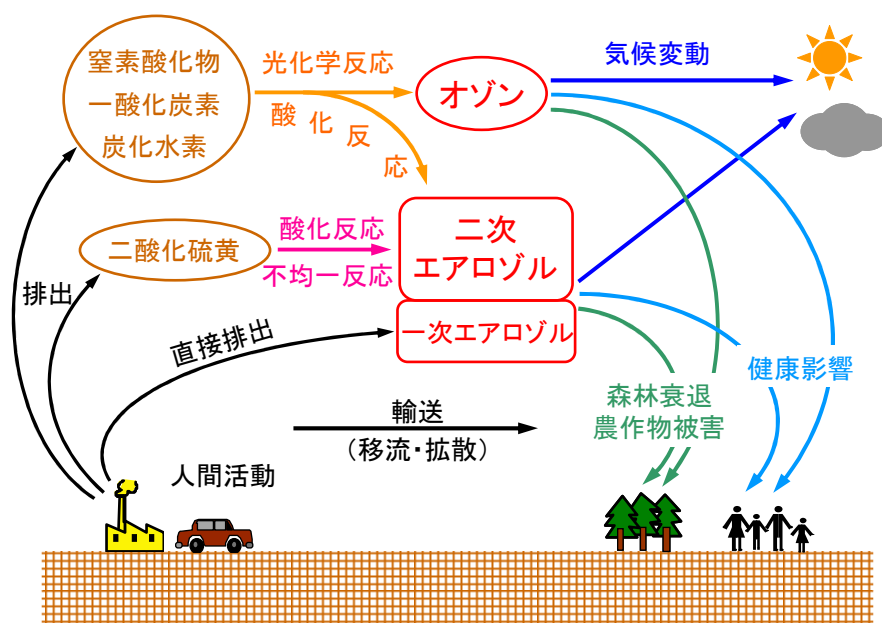


図1 大気汚染物質としてのオゾンとエアロゾル。これらの大気汚染物質の生成には、大気中の化学反応が深く関わっている。

## 1. 大気汚染物質としてのオゾン

オゾンがオゾン層を形成し、有害な太陽紫外線からわれわれを守るはたらきをしていることはよく知られています。図2は、高さ方向のオゾン濃度を示したものです。縦軸に地上からの高さ、横軸にオゾン濃度を圧力（ミリパスカル）の単位で示しています。この図から、高さ20～30キロメートルでオゾン濃度が高いことがわかります。これがオゾン層に相当します。一方で、オゾンはオゾン層より低いところでも存在することが図からわかります。このように、一般的にオゾンの濃度は地表付近まで0にはなりません。オゾン層をかたちづくっているオゾンも、地表付近のオゾンも、どちらも大気中の化学反応をもとに生成しますが、その反応過程は異なります。オゾン層が、自然界に存在する酸素分子をもとにしてつくられるのに対して、地表付近のオゾンは主に人間活動、特に燃料の燃焼によって排出される窒素酸化物や一酸化炭素、炭化水素が関与した化学反応を通して生成します。この反応には太陽の光も関わるため、光化学反応とよばれます。

オゾンは人体や植物に悪影響を及ぼします。オゾン濃度の高い空気は、呼吸器の障害や目の痛みなどを引き起こします。たとえば、1970年代に都市域で問題となった光化学スモッグの主成分もオゾンです。このように、地表付近のオゾンは代表的な大気汚染物質となっています。また、オゾンは二酸化炭素と同様に温室効果ガスでもあるので、地表付近のオゾン濃度の増加は、地球温暖化に寄与すると考えられています。

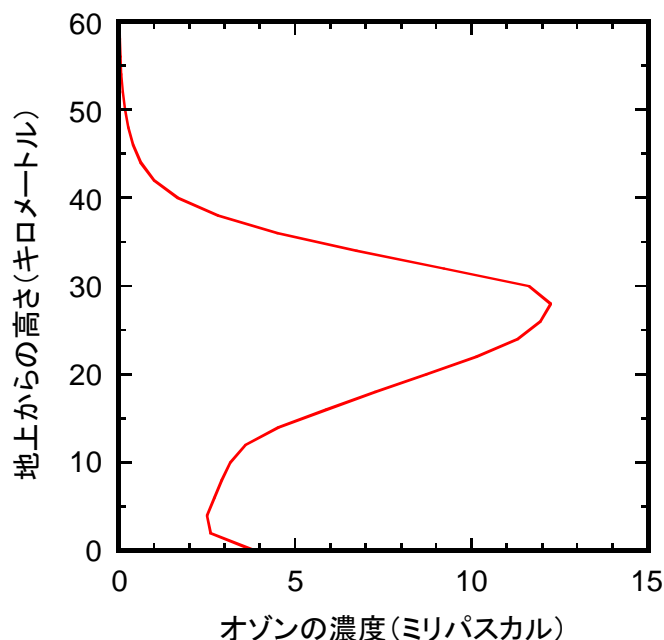


図2 オゾン濃度の高さ方向の変化。濃度を圧力（ミリパスカル）の単位で示している。高さ20～30キロメートルのオゾン濃度の高い領域がオゾン層に相当する。

## 2. エアロゾルの環境影響

エアロゾルは、先に述べたように、大気中に浮遊する液体・固体状態の粒子のことで、その大きさ、化学的な組成、発生の仕方はさまざまです。図3に、いくつかのエアロゾルの大きさ（粒径）を示します。このように、0.1 マイクロメートル（1 万分の1 ミリメートル）よりも小さいものから、100 マイクロメートル（10 分の1 ミリメートル）程度のもので、エアロゾルの大きさは広い範囲に及んでいます。また、形状も球形のものから角ばったものまでさまざまなものが存在します。

エアロゾルは、その生成過程によって大きく二つに分類されます。一つは、一次エアロゾルとよばれるもので、粒子の状態で大気中に放出されるものです。図3に挙げた粒子はいずれも、一次エアロゾルに含まれます。もう一つは、気体（ガス）の状態で大気中に放出された化学成分が、大気中の化学反応を通じて変質し、液体・固体のエアロゾルとなったもので、二次エアロゾルとよべます。二次エアロゾルは、気体分子の状態から粒子へと変質、成長していくため、図3に示したものよりもさらに小さなものが数多く存在します。

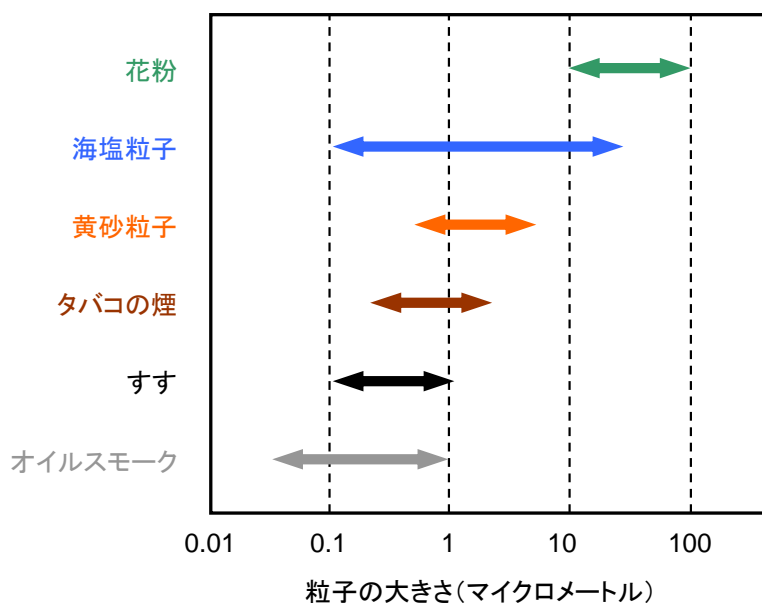


図3 代表的な一次エアロゾルの大きさ。

エアロゾルはさまざまな環境問題に関与します。まず、エアロゾル濃度が高くなると、視界の悪化を招きます。黄砂はその代表的な例です。また、オゾンのところでは触れた光化学スモッグは、激しくなると大気に霧がかかったようになり、視界を悪くしますが、これもエアロゾルが原因です。視界の悪化に加えて、エアロゾルは人間の健康にも影響を及ぼすと考えられています。呼吸により吸引されたエアロゾルは、気管支や肺などの呼吸器系の奥にまで達し、さまざまな障害の原因となることが懸念されています。また、エアロゾルは気候にも影響を及ぼします。エアロゾルは、太陽から地球に入ってくる光を部分的に遮るため、エアロゾル濃度の増加は一般的に大気を冷却する方向にはたらき

ます。ただし、エアロゾルの中には、太陽光を吸収するものもあり、この場合は、大気を加熱する効果も持ちます。エアロゾルの環境への影響は複雑であり、エアロゾルの種類ごとの物理的、化学的性質の理解が必要なため、今でも精力的に研究が行われています。

### 3. 化学反応と大気環境

近年、世界的な人口増加と産業活動の活性化に伴い、地表付近のオゾンやエアロゾルの濃度は地球規模で増加傾向にあります。オゾンや二次エアロゾルは、化学反応を通して生成するため、大気中の化学反応の理解は、これら環境問題を解決するために必要不可欠です。実際、光化学スモッグは、オゾンを生成する化学反応の理解を通して抑えることができました。しかしながら、二次エアロゾルを生成する化学反応は複雑であり、その理解はまだまだ充分とはいえません。また、オゾンとエアロゾルは、他の大気成分との化学反応にも深く関わっており、直接的な環境影響に加え、化学反応を通して様々な環境問題に間接的に影響を及ぼすことも考えられます。オゾンとエアロゾルの関わる大気化学反応の例を二つご紹介します。

#### ・大気酸化反応による二次エアロゾルの生成

オゾンは、他の大気成分を酸化する酸化剤としてのはたらきがあります。また、オゾンの光反応を通じて生成する OH ラジカルという化学種は、非常に強い酸化剤です。化石燃料の燃焼などにより排出される二酸化硫黄と窒素酸化物は、OH ラジカルにより酸化されて、それぞれ硫酸と硝酸を生成します。これらの成分は、粒子になりやすい性質があるため、二酸化硫黄と窒素酸化物は OH ラジカルによる酸化反応を通じて二次エアロゾルの生成に寄与します。また、植物や産業活動により大気中に放出される揮発性有機化合物も、オゾンや OH ラジカルにより酸化され、一部が二次エアロゾルへと変わっていきます。このように、オゾンは二次エアロゾルの生成に非常に重要な役割を果たしており、その化学反応の理解が二次エアロゾル生成過程の理解につながります。

#### ・大気成分とエアロゾルとの不均一反応

大気中の化学反応の多くは、気体状態である大気成分同士の間で起こりますが、液体・固体状態であるエアロゾルと気体成分との間で反応が起こる場合もあります。このような反応は一般的に不均一反応とよばれます。大気中の不均一反応は、さまざまな大気環境問題に関与します。たとえば、毎年、9月から11月にかけて南極でオゾン層が破壊される現象は、オゾンホールとして知られていますが、この現象は、南極上空で生成する液体・固体エアロゾルと大気成分との不均一反応が原因で起こります。また、地表付近でも、海塩粒子、土壌粒子、すす粒子などのエアロゾルが大気微量成分と不均一反応を起こすことが知られています。これらの不均一反応は、さまざまな微量成分の生成や消失に関わるだけでなく、エアロゾルの物理的、化学的性質を変える可能性もあります。大気中で起こる不均一反応を理解することにより、エアロゾルの環境影響をより精確に把握できることが期待されます。