

一夏期大学講座内容①一

人間活動に伴う大気環境の変化

北海道大学工学部 太田 幸雄

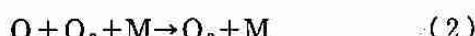
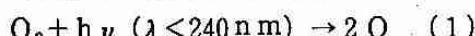
はじめに

近年、工礦業生産量の増大、人口増加による食料の増産、さらには交通量の増加など、世界的規模で人間活動が拡大してきているが、それに伴い地球大気も変質し、その結果地球規模でさまざまな問題が生じてきている。ここでは特に、最近大きな大気環境問題となってきた成層圏オゾン層の破壊、地球温暖化、及び酸性雨問題について解説する。

成層圏オゾン層の破壊

(1) 成層圏オゾン層

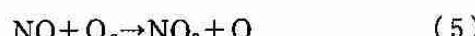
大気中においては、紫外線により酸素分子(O_2)が2個の酸素原子(O)に分解(光解離)され、その酸素原子と酸素分子との反応によりオゾン(O_3)が生成されている。



ここで、 λ は波長、nmは 10^{-9} m である。また、Mは、反応の際に運動エネルギーや運動量の過不足を補い、反応を起こりやすくする役割を果たすもので、反応の第三体と呼ばれる、通常、 N_2 又は O_2 がこれに相当する。生成されたオゾンはまた、以下の反応で消滅する。



さらに、自然大気中には微量のNO、 NO_2 が存在するため、以下の反応によってもオゾンが消滅する。



以上の(1)～(6)の生成・消滅過程の結果、オゾンは、図1-1に示す様に、その90%が成層圏に存在し、残り10%が対流圏に存在しており、特に20～30kmの高さに多量に存在している。このオゾン分布の極大層を成層圏オゾン層と呼ぶ。

オゾンは図1-2に示すように波長300nm以

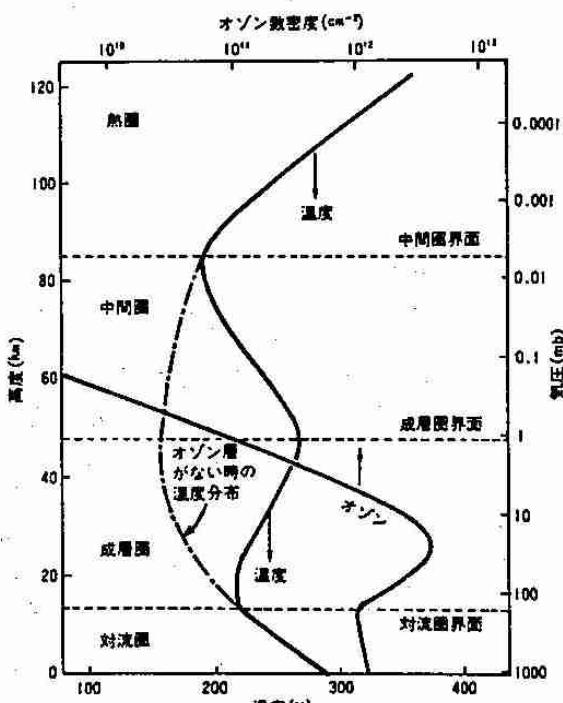


図1-1 オゾン及び気温の鉛直分布。オゾンの濃度は、数密度すなわち 1 cm^3 当たりの個数で示してある。また一点鎖線は、オゾン層が存在しない場合の気温分布を示す。

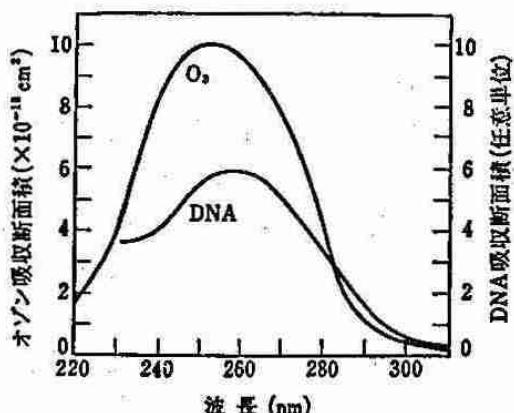


図 1-2 紫外領域におけるオゾンとDNAの吸収率(吸収断面積)。波長280nm以下の領域をUV-C領域、280~320nmの領域をUV-B領域と呼んでいる。

下の紫外線を特に強く吸収する。そのため、この成層圏オゾン層の太陽紫外線吸収により、成層圏上部の気温が上昇し、成層圏界面が生成される。すなわちこの高濃度のオゾン層が存在することにより成層圏が形成されている。このように、成層圏オゾン層は地球大気の熱構造を決定している非常に重要な気層であるが、さらに地上の生物の生存に対しても非常に重要な役割を果たしている。

図 1-2 に、オゾンの他に、生物の遺伝子の構成物質であるDNA (デオキシリボ核酸) の吸収率を示す。DNAは波長260nm付近に強い吸収帯をもっており、このため紫外線を浴びるとDNAが破壊されて生物は死亡する。しかしながら成層圏に多量のオゾンが存在し、このオゾンが紫外線を吸収するため、波長300nm以下の紫外線は地上まで到達せず、それゆえ地上の生物は、紫外線によりDNAを破壊されることなく、安全に生息することができる。

(2) 成層圏オゾン層の破壊

以上述べたように、成層圏オゾン層は、成層圏界面を形成し、さらに紫外線を遮蔽する役目を果たしており、気象学的にも生物学的にも非

常に重要な存在である。しかし最近、式(5)、(6)で述べた窒素酸化物(NO_x : NO及び NO_2)の他に、さらに、塩素(Cl)及び水素酸化物(HO_x : H、OH及び HO_2)等の微量気体成分により、このオゾン層が容易に破壊される可能性のあることが分かってきた。即ちこれらの微量気体成分をXとすると、(5)、(6)と同様の

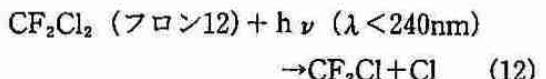
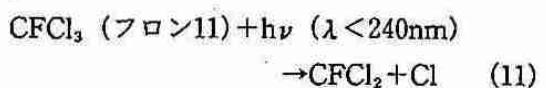


の反応により、 O_3 及びOが消滅して2個の O_2 に変換される。反応(8)によりOが消滅するため、反応(2)による O_3 の生成も低下して、大気中の O_3 濃度はさらに減少する。

近年、人間活動の活発化に伴って様々な汚染物質が大気中に放出されているが、その結果、成層圏内においてこれらの微量気体成分濃度が増加し、成層圏オゾンの濃度を低下させる恐れのあることが指摘されるようになった。即ち、超音速旅客機(SST)の成層圏内飛行により、多量の NO_x が成層圏内に排出される。また、窒素肥料の施肥により土壤中で一酸化二窒素(N_2O)が生じ大気中に放出されるが、この N_2O は波長240nm以下の紫外線でしか分解しないため、紫外線の到達しない対流圏内では安定であり成層圏まで輸送される。一方、成層圏では、 O_3 の紫外線による分解により励起状態の酸素(O^*)が多く生成されており、この O^* と N_2O との反応によりNOが生成される。



さらにフロンガスも、波長240nm以下の紫外線でしか分解されないため、対流圏内では安定であり、上部成層圏にまで輸送され、そこで紫外線により分解(光解離)されて、Clを放出する。



以上のように、人間活動の活発化に伴い成層圏内のNO_x及びClの濃度が増加し、オゾン層が破壊される可能性が指摘されるようになった。

(3) 地表紫外線量の増加と生物影響

成層圏オゾン層が破壊された場合、地表へ到達する紫外線が増加し、その結果、地上の生物に対して様々な悪影響を及ぼすことになる。紫外線による生物への影響を考える場合、波長領域を3つに分けて、各々、UV-A(波長320~400nm)、UV-B(280~320nm)及びUV-C(280nm以下)と呼んでいる。このうちUV-A領域ではオゾンによる吸収が非常に弱いため、オゾン層の変化に対し、地上に到達するこの領域の紫外線の強度は影響を受けない。また、UV-C領域ではオゾンによる吸収が非常に強いため、現在考えられている10~30%程度の成層圏オゾン層の変化に対しては、依然としてこの領域の紫外線は吸収されてしまい地上に到達しない。結局、成層圏オゾン層の変化に対して吸収量が大きく変動し、地上に到達する紫外線量の変動が最も大きいものは波長280~320nmのUV-B領域の紫外線であり、生物への影響は主としてこのUV-Bの変化により引き起こされる。

人体への影響において最も心配されているものは、皮膚ガンの増加である。米国での試算では、大気柱全体のオゾン量が10%減少すると

UV-Bが20%増加し、その結果、白色人種において皮膚ガンの発生数が30~50%増加するという結果が得られた。

(4) 南極のオゾンホール

以上のように、人間活動の活発化に伴い成層圏オゾンが減少する可能性のあることが指摘されてきたが、1980年代に至り、南極上空において、春季の気柱全オゾン量が以前の40%にまでも減少してきていることが明らかとなり、成層圏オゾン層の破壊(減少)が現実の問題となってしまった。この南極上空のオゾン量の減少は、図1-3に示す様にちょうど南極上空にオゾン層の穴(ホール)が開いたように見えるため、オゾンホールと呼ばれている。調査の結果、このオゾンが減少している領域ではClOの濃度が非常に高くなってしまい、フロンガスの光解離により生成されたClによる式(7)、(8)の反応。



が生じていることが確認された。最近の研究では、この南極オゾンホールは、フロンガスの存在と、さらに南極特有の気象現象すなわち冬季の強い極渦と南極成層圏雲(南極成層圏に存在する氷粒子の雲)の存在により発生すると言われている。

この南極オゾンホールの発生が契機となり、

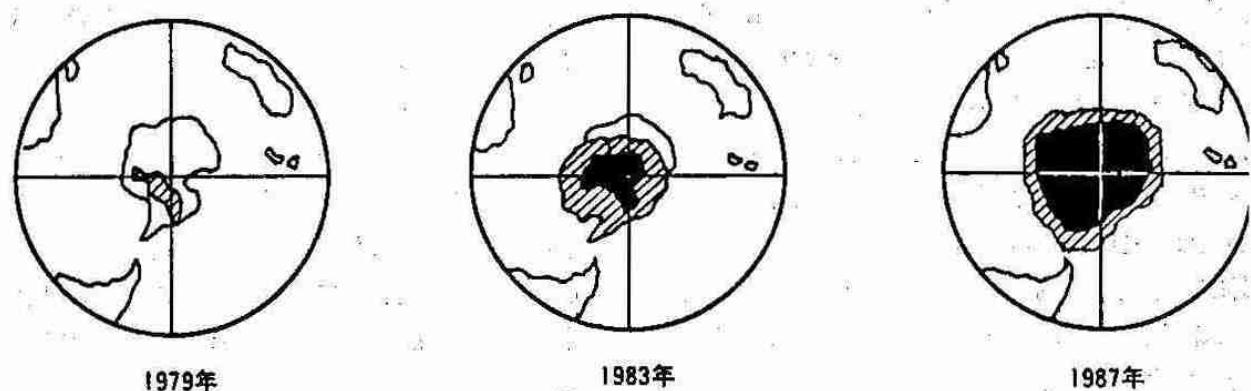


図1-3 南極の10月における気柱(断面積が1cm²で地表面から大気の上端までの柱状の空気)内に含まれるオゾン全量の経年変化。

■はオゾン全量が200DU以下、■はオゾン全量が200~250DU、□はオゾン全量が250DU以上を示す。なお、DUとは標準状態(25°C、1気圧)で0.01mmの厚さに相当するオゾン量のことである。

地球的な規模でのオゾンの変動を明らかにするために調査委員会（オゾントレンドパネル）が設立され、1969年から1986年までの17年間のオゾン観測データの再解析が行われた。その結果、北緯30度から北緯64度までの地域において、過去17年間の間に気柱の全オゾン量が1.7~3.0%まで減少していることが分かり、南極のように極端ではないものの、地球規模で確かにオゾンが減少しつつあることが明らかになった。このように、フロンガスによる成層圏オゾン層の破壊が実際に進行しつつあることがほぼ確実となり、さらに後で述べるように、フロンガスは地球の温暖化に対しても非常に大きな寄与を及ぼしているため、これら成層圏オゾン層の破壊と地球の温暖化に特に大きく寄与するフロンガス類（これを特定フロンと呼んでいる）の規制及び代替物質の開発が現在急速に進められている。

人間活動に伴う地球温暖化

(1) 温室効果

地球は太陽放射（日射）を吸収して暖められ、一方地球自身も絶えず赤外放射（地球放射）を射出することにより冷却されて、一定の温度を保っている。このように両者が釣り合った状態にあることを放射平衡状態にあるといい、この時の温度を放射平衡温度と言う。今、地球上に

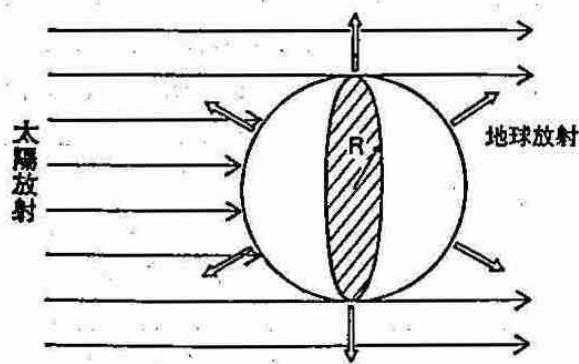


図1-4 断面積 πR^2 の地球(半径R)に入射する太陽放射と、表面積 $4\pi R^2$ の地球表面から射出される地球放射(赤外放射)。

大気が全く無いものとして、この放射平衡温度 T_e を求めてみる。図1-4に示す様に、地球の半径を R とし、太陽放射の入射方向に垂直な単位面積当たりに入射する量（これを太陽定数と呼ぶ）を S_0 、太陽放射に対する地球の反射率（アルベド）を A とするとき、毎秒当たり地球全体が受け取る太陽放射量は、地球の断面積が πR^2 であるから、

$$S_0 (1 - A) \pi R^2 \quad (15)$$

一方、地球を温度 T_e の黒体とし、 σ をStefan定数とすると、表面積 $4\pi R^2$ の地球の毎秒当たりの赤外放射量は、

$$4\pi R^2 \sigma T_e^4 \quad (16)$$

放射平衡状態においては、両者は等しいから

$$S_0 (1 - A) \pi R^2 = 4\pi R^2 \sigma T_e^4 \quad (17)$$

が成立する。地球のアルベド A はほぼ0.30であり、 $S_0 = 1.96 \text{ cal} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ を代入すると、(17)式により、 $T_e = 255 \text{ K}$ が得られる。

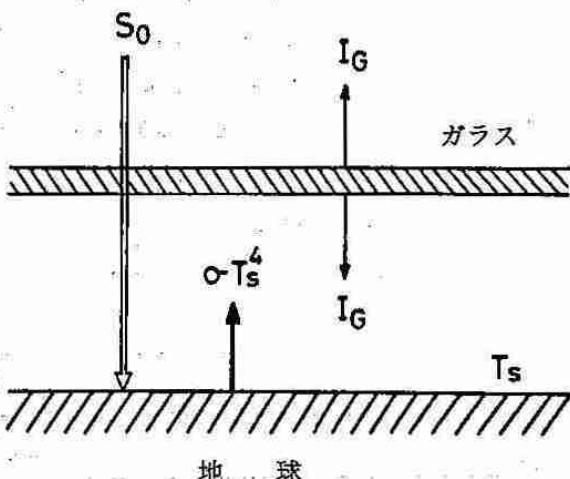


図1-5 大気のない地球表面をガラス板で覆った場合の各放射項。 S_0 : 太陽放射、 σT_s^4 : 温度 T_s (K)の地表面からの黒体放射、 I_G : ガラス板からの赤外放射(再放射)。

さて次に、図1-5に示す様に、大気の無い地球上を、太陽放射に対しては透明であり、一方赤外放射は完全に吸収するような物質、例えばガラスで覆ったとする。この場合、ガラス板は完全に太陽放射を透過させるため、太陽放射

により地球に与えられる熱量は(15)式と同様に、 $S_0(1-A)\pi R^2$ で与えられる。しかし、4 μm以上の長波長領域(赤外領域)では、ガラス板が地球放射を吸収し、自分自身が暖まって宇宙空間及び地表面へ I_G という強さの放射を射出する(この I_G を再放射または逆放射とよぶ)。このため地球表面は、ガラスが存在することにより $4\pi R^2 I_G$ だけ余計に放射エネルギーを獲得する。以上のことから、ガラス板が存在する場合の、地球表面の放射平衡関係は、地表面温度を T_s とすると、

$$\begin{aligned} S_0(1-A)\pi R^2 + 4\pi R^2 I_G \\ = 4\pi R^2 \sigma T_s^4 \quad (18) \end{aligned}$$

となり、(17)式と(18)式との比較から $T_s > T_e$ となること、即ちガラス板のような赤外反射物質が地球上に存在した場合には、地表面温度はより高温になることが分かる。これがいわゆる温室効果である。

ところで、このように、大気のない場合の地球表面の放射平衡温度 T_e が255Kであるのに対して、実際の地球上の平均地表面温度 T_o は288Kであり、33Kもの高温となっている。これは、大気もまたガラス板と似たような温室効果を持っているためである。

地球大気の波長0.1μmから30μmまでの領域

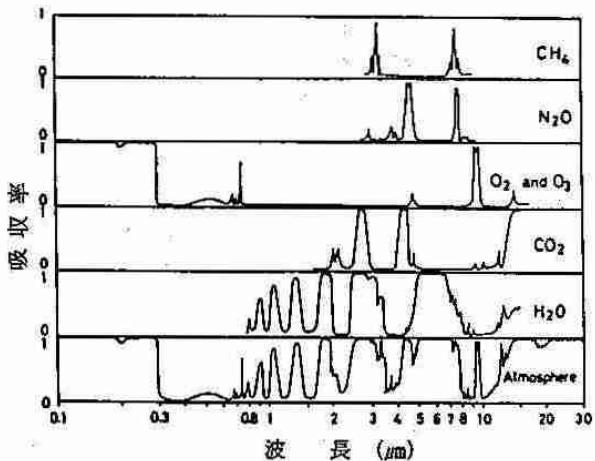


図1-6 地球大気(Atmosphere)及び大気中の各成分気体の波長別吸収率。

における吸収率を図1-6に示す。図より、地球大気は、波長0.3~0.8μmの可視領域の光に対してもほぼ完全に透明であり、波長0.8~4.0μmの近赤外領域の光に対してもかなり透明であることが分かる。しかし、波長4μm以上の赤外領域においては、透明ではない。

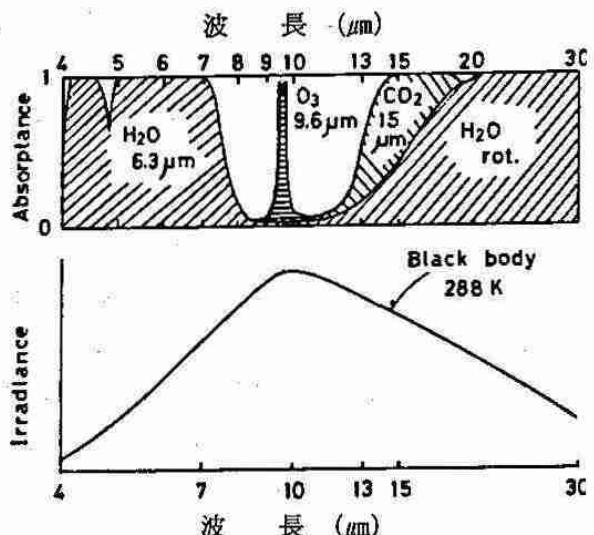


図1-7 地球大気の赤外領域での波長別吸収率と、288Kの黒体放射(地球放射)。
H₂O 6.3μm: 水蒸気の6.3μm吸収帯、
H₂Orot.: 水蒸気の回転吸収帯、
CO₂ 15μm: 二酸化炭素の15μm吸収帯、
O₃ 9.6μm: オゾンの9.6μm吸収帯

図1-7に、波長4~30μmの赤外領域における地球大気の吸収率と、地球を黒体と見なした場合の288Kにおける黒体放射エネルギーの波長分布を示す。波長4~7μmの水蒸気の6.3μm帯、波長13μm以上の水蒸気の回転帯及び波長13~18μmのCO₂ 15μm帯のために、波長が4~7μmの間の領域、及び波長が13μm以上の領域の赤外放射(地球表面より放出された地球放射)は、地球大気で吸収される。地球大気はこれらの領域の赤外放射を吸収し、暖められた結果、地表面への再放射を行う。つまり地球大気も温室効果を持っている。大気の無い場合の地球の放射平衡温度255Kに比べ、実際の地球の平均地表気温(288K)が33Kも高温なのはこのためである。

ところで、もし、大気中の二酸化炭素の濃度

が今以上に増加すれば、この吸収帯による赤外放射の吸収はより強められ、その結果二酸化炭素による温室効果はより強くなる。すなわち二酸化炭素の濃度が増加すれば、地表からの赤外放射（地球放射）はより多く大気に吸収され、また従ってより多く地表へ再放射されることになり、温室効果が強まって地表気温の上昇をもたらすことになる。これが、二酸化炭素の濃度の増加に伴う温室効果の強化、及びそれに伴う地球の温暖化の基本的な機構である。

なお、これはまた水蒸気についても同様である。すなわち、図1-6、図1-7に示された波長4~7μmの水蒸気6.3μm帯、及び波長13μm以上の水蒸気回転帯の両吸収帯は、水蒸気の濃度が増加すれば、より赤外放射を強く吸収し、従ってより多く地表へ再放射して温室効果を強め、地表気温を上昇させる。

この水蒸気濃度の増加に伴う温室効果の促進、地表気温の上昇効果は、また、気候変動における正のフィードバック機構のひとつとして重要である。すなわち、水の飽和蒸気圧は温度の上昇とともに増加するため、地表気温（海面温度）が上昇すると海水及び陸水からの蒸発量が増加し、大気中の水蒸気量が増加する。この水蒸気濃度の増加に伴い、温室効果が促進され、地表気温はなお一層上昇する。

(2) 温室効果気体の増加に伴う地球温暖化

以上述べたように、大気中の二酸化炭素濃度の増加に伴い地表気温が増加することは疑いのない事実であり、これまで、Manabe and Wetherald (1967) を始めとして、大気中の二酸化炭素濃度の増加に伴う地表気温の上昇について数多くの予測計算が行われて来た。その結果、気候モデルの違いにより差はあるものの、これまでのところでは、大気中の二酸化炭素濃度が二倍に増加した場合、地球平均の地表気温は $3.0 \pm 1.5\text{K}$ 上昇すると考えられている。なおこの地表気温の上昇は、緯度別に見た場合には高緯度ほど著しく、例えばManabe and Wether-

ald (1980) のモデル計算では、二酸化炭素濃度を二倍にした場合に、緯度10~20度の低緯度では 2°C 程度の上昇に対し、緯度50度で 4°C 、緯度80度では 7.5°C にも達する上昇を示している。

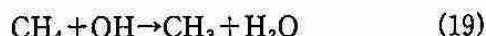
ところで、図1-7に示したように、赤外領域の7~13μmの波長範囲では、オゾンの9.6μm帯を除けば大気はかなり透明であり、この領域を“大気の窓領域”と呼ぶ。地表付近からの赤外放射はこの領域ではほとんど地球大気に吸収されることなく、直接宇宙空間に放出されていく。すなわち、大気の窓領域においては、地球放射はほとんど大気により再放射されることなく、温室効果は生じない。しかし、大気中には二酸化炭素及び水蒸気以外にも種々の微量気体成分が混在しており、もしこれらの気体成分の中で、波長0.3~4.0μmの太陽放射領域ではほぼ透明であり、一方、赤外領域の波長7~13μmの大気の窓領域においては強い吸収を持つ気体成分がある程度以上の濃度で存在するならば、二酸化炭素や水蒸気と同様に温室効果を持ち、濃度の増加に伴い地表気温を上昇させるはずである。このような効果（能力）を持つ気体成分を、二酸化炭素及び水蒸気をも含めて、“温室効果気体”と呼ぶ。

1970年代には、温室効果気体として二酸化炭素及び水蒸気のみが考慮され、その増加に伴う気候変化が議論されてきた。しかし、1980年以降、大気放射過程の計算が精密化され、また各種気体成分の赤外放射吸収特性が明らかにされるにつれて、二酸化炭素以外の温室効果気体の地球温暖化に及ぼす影響が予想外に大きいことが分かり、注目されるようになった。

この二酸化炭素以外の温室効果気体としてまず挙げられるのは、メタン(CH_4)及び一酸化二窒素（または亜酸化窒素とも言う）(N_2O)である。図1-6に示すように、メタン及び一酸化二窒素は、大気の窓領域にあたる波長7~8μmに強い吸収帯を持っており濃度の増加に伴い地表気温を上昇させる可能性がある。

最近のメタンの大気中濃度は、1.7ppmv（メタン 1 ppmv は 1 m^3 の空气中に百万分の 1 m^3 のメタンが含まれていることを意味する； $1 \text{ ppmv} = 10^{-6} \text{ m}^3/\text{m}^3$ ）であり、年に 0.8% の増加率を示している。また、一酸化二窒素も、大気中に 0.3ppmv の濃度で存在し、やはり年に 0.3% の割合で増加している（Wang et al., 1986）。

メタンはそれ自身温室効果気体として、濃度が増加した場合、地球を温暖化するが、さらに成層圏まで輸送された場合、OHとの反応により水蒸気 (H_2O) を生成し、成層圏の水蒸気量を増加させて、温室効果を強める。



地球全体でのメタンの年間放出量について、Aselmann and Crutzen (1989) によってまとめられた各発生源毎の見積りを、表 1-1 に示す。メタンは、主として土壤中において微生物（メタン生成菌）によって生成され、大気中に放出されており、特に、水田、沼沢地、ツンドラ等の湿地帯において多量に生成されている。また、牛や羊等の反芻胃の中には多量のメタン生成菌が生息しており、これらの反芻動物から、大量のメタンが放出されている。また、廃棄物の埋め立て地からも相当な量のメタンが発生しており、天然ガス田や炭田からのメタンの漏出也非常に多いと言われている。さらに、樹木、柴、草本類の燃焼（これをバイオマス燃焼と呼ぶ）

表 1-1 地球全体でのメタンの年間放出量の発生源別見積り ($1 \text{ Tg} = 10^{12} \text{ g}$)

メタンの年間放出量の発生源別見積り

発 生 源	年間放出量(Tg CH_4)
湿 地	40 ~ 160
水 田	60 ~ 140
家畜（畜牛）	74 (54)
シロアリ	28
バイオマス燃焼	30 ~ 100
埋め立て	30 ~ 70
炭鉱、天然ガスの漏出	120
	382 ~ 692

(Aselmann and Crutzen, 1989)

によってもメタンが大量に放出される。

最近の大気中のメタン濃度が増加している原因としては、世界的な人口の増加に伴い、水田面積が非常な勢いで増えていること、家畜数が増加していること、及び特に熱帯地域において焼き畑農業や厨房、暖房における薪炭使用等のバイオマス燃焼量が増加していること、等が挙げられている。

一方、一酸化二窒素 (N_2O) もまた、主として土壤中において微生物活動により生成されている。すなわち、土壤中において、酸素が多量にある条件下（好気的条件下）で、硝化細菌によりアンモニア (NH_3) が硝酸塩 (NO_3^-) に酸化される過程（これを硝化作用と呼ぶ）において多量に生成され、大気中に放出される。また同様に、土壤中において、酸素不足の条件下（嫌気的条件下）で、脱窒菌により硝酸塩から窒素 (N_2) に変換される（これを脱窒作用と呼ぶ）過程においても、その一部が N_2O となり、大気中に放出される。さらに一酸化二窒素は、化石燃料の燃焼によても生成される。

最近の大気中の一酸化二窒素の濃度増加は、主として化石燃料の使用量の増加によるものと思われるが、さらに、農耕地が拡大し、硝酸アンモニウム（硝安）などの窒素農業肥料が多量に施肥され、土壤中の硝酸塩の量が増加して、脱窒作用により大気中に放出される一酸化二窒素の量が増加していることもその一因と考えられている。

次に、フロンガスもまた、強い温室効果をもたらす問題の成分である。なお、“フロンガス”とは、日本の産業界で名付けた名称であり、正式には“クロロフルオロカーボン類 (CFCs)”と言う。メタン (CH_4) やエタン (C_2H_6) 等のアルカン類炭化水素の水素が塩素及びフッ素に置き換えられたものである。代表的なものとして、フロン11 (CCl_3F)、フロン12 (CCl_2F_2) 等が挙げられる。なお、アルカン類炭化水素の水素が塩素、フッ素の他にさらに臭素によっても置き

換えられているものを“ハロン”と呼ぶ。代表的なものとして、ハロン1211(CF_2BrCl)、ハロン1301(CF_3Br)等がある。

これまでフロンガスは、化学的に安定であること、不燃性であること、冷媒として優れていること、毒性がほとんど無いこと、油に対する溶解性が高いこと等から、半導体やフィルム及び精密部品の洗浄剤、冷蔵庫やクーラーの冷媒、ウレタンフォームや発泡スチロールを製造する際の発泡剤、ヘアスプレー等の噴射剤等、様々な分野で多量に使用されてきた。

このフロンガスは、前述したように、波長240nm以下の紫外線を受けると分解(光解離)して塩素(Cl)を放出し、反応(13)、(14)によりオゾンを破壊する。そのため、フロンガスは、最初は成層圏オゾン層の破壊という観点からのみ問題とされてきた。しかしながら、1980年以降、フロンガスの赤外吸収特性が明らかになるにつれて、地球温暖化に対してフロンガスもまた相当な寄与を及ぼすことが明らかになってきた。すなわち、フロンガスは、波長7~13μmの大気の窓領域に非常に強い吸収帯を持っており、そのため強い温室効果をもたらす。モデル計算では、フロン12の大気中の濃度が0から1ppbv($=10^{-9}\text{m}^3/\text{m}^3$)になると地表平均気温は 0.17°C 上昇する。一方、二酸化炭素は300ppmv($=30\text{万 ppbv}$)の濃度が2倍に増加した場合、 2.0°C 程度の地表気温の上昇となるので、一分子当たりの温室効果は約2万倍も大きいことになる。

1988年時点での北半球中緯度におけるフロンガスの大気中濃度は、フロン11が0.247ppbv、フロン12が0.457ppbvであるが、それぞれ年に4~5%ずつ増加しており、また半導体部品等の洗浄剤として、その使用が最近急激に増加しているフロン113は、大気中濃度が0.06ppbvであるが、年に10~20%の増加率を示している(富永、1989)。

以上の様に、このままフロンガスの使用及び

大気中への放出を続けるならば、近い将来成層圏オゾン層の破壊及び温室効果による地球の急激な温暖化という二重の破局を招きかねないところから、最近、フロンガスの製造禁止、回収、再使用等の措置が取られつつあり、さらに、地表面付近まで到達した太陽光で、すなわち波長300nm以上の太陽光で容易に分離し、しかも毒性の少ない代替フロンの開発が非常な勢いで進められている。

ところで、オゾンは、図1-6、図1-7に示した様に、赤外領域の波長 $9.6\mu\text{m}$ に強い吸収帯($\text{O}_3 9.6\mu\text{m}$ 帯)を持ち、それゆえ、温室効果を持つが、さらに、図1-2に示したように、波長300nm以下に強い吸収帯を持ち、波長400~700nmにも弱い吸収帯を持っていて、太陽

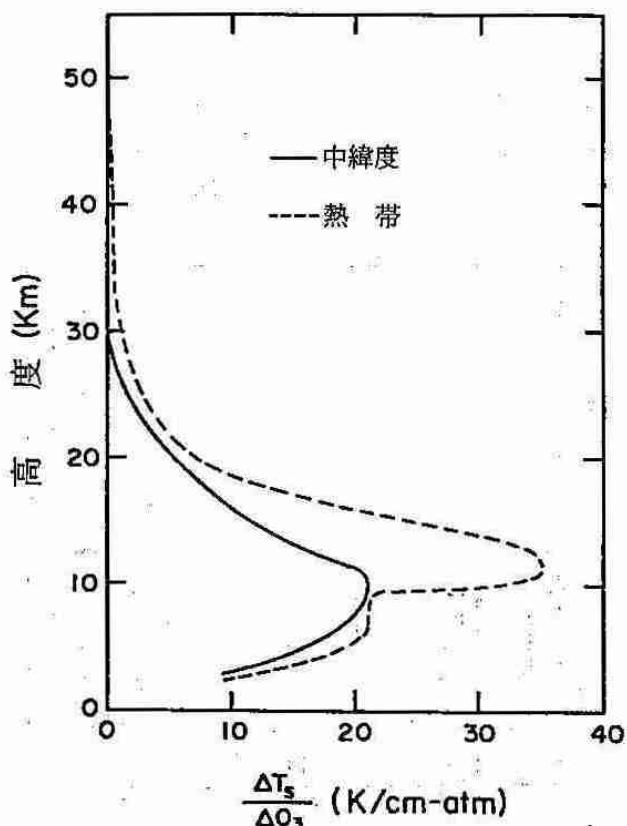


図1-8 中緯度(—)または熱帶(…)の大気を想定した場合に、各高度において、オゾン量が 1 cm-atm 変化した時の、地球平均の地上気温 T_s の変化量。 1 cm-atm とは、1気圧、 0°C の下で 1 cm の厚さになる気柱内の気体濃度のことである。(Wang et al., 1980)

放射をかなり吸収する。

このように、オゾンは温室効果気体ではあるが、さらに強い太陽放射吸収気体でもあること、及び地上20~25km付近に極大値を持つような濃度分布をしていること等のために、他の温室効果気体とは異なり、オゾン全量が増加しても、増加量に比例して地表気温が上昇するとは限らず、複雑な影響を及ぼす。すなわち、オゾン濃度の変化が地表気温に及ぼす効果は、どの高さにおけるオゾン濃度が変化するかに依存しており、図1-8に示す様に、オゾン濃度の増加は、正味、地表面温度を上昇させる方向に作用するが、特に高度10km付近の対流圏上層のオゾン濃度が増加した場合に最も効果的に地表気温を上昇させることが分かる (Wang et al., 1980)。

今後、化石燃料燃焼やバイオマス燃料燃焼が増加し、それに伴って一酸化窒素(NO)や二酸化窒素(NO₂)の大気中への排出量が増加することが予想されるが、対流圏におけるNO及びNO₂濃度の増加は、オゾンを増加させる方向に

作用するため、対流圏オゾン濃度も今後増加し、地球温暖化を益々促進することになるのではないかと思われる。また、(17)式の反応から、メタンが増加するとCH₄が増加することが予想されるが、このCH₄は対流圏光化学反応系においてNO₂を増加させる方向に作用するため、メタンの増加は間接的に対流圏オゾンを増加させ、その結果地球温暖化をさらに促進する方向に働くことになる。

以上の様に、二酸化炭素以外に、メタン、一酸化二窒素、フロンガス及び対流圏オゾンもまた温室効果気体として地球の温暖化に大きな影響を及ぼす恐れのあることが明らかとなってきた。そこで、Ramanathan et al. (1987) は、1980年時点における各種温室効果気体の濃度及び増加率を基に、それ以後各10年間毎の、地球平均気温の上昇に対する各種温室効果気体の寄与を計算した。その結果、図1-9に示す様に、1980年から1989年までの10年間では、二酸化炭素の増加による地球平均気温の上昇とその他の温室効果気体の増加による地球平均気温の上昇とほぼ同じであるが、2000年以後では二酸化炭素の増加による10年間の気温上昇量に対し、二酸化炭素以外の温室効果気体の増加による10年間の気温上昇の方が、大きくなることが分かる。なお、この図での“その他”の気体とはほとんどが対流圏オゾンである。

以上のことから、今後、二酸化炭素はもちろんのこと、さらに、メタン、一酸化二窒素、フロンガス、及び対流圏オゾンの地球規模での濃度分布の測定、監視を行っていくこと、各温室効果気体の発生源からの発生量を明らかにすること、将来の発生量の変化の予測評価を行うこと、さらには、メタン、一酸化二窒素、オゾン及びNO、NO₂等を含む系における反応及び反応速度を明らかにしていくこと等が重要な課題となってくるものと思われる。

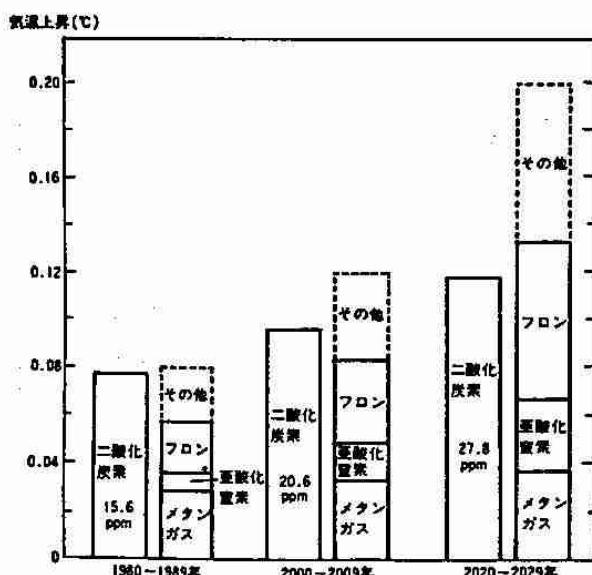


図1-9 1980年時点における各種温室効果気体の濃度及び増加率を基に計算された、各種温室効果気体による1980年以後各10年間の全体気温の上昇量。“その他”は、ほとんどが対流圏オゾンによる上昇量である。(Ramanathan et al., 1987)

酸性雨

(1) 降水及び雲、霧のpHの測定結果

近年、ヨーロッパや北米、カナダ等において、酸性雨の被害が大きな問題となってきた。酸性雨とは文字通り酸性即ちpHの低い雨のことである。ただし通常、酸性水とはpHが7以下の水溶液のことであるが、大気中には345ppm (1 ppm = 10^{-6} 体積比) の濃度のCO₂が存在するため、清浄な雨水でも、CO₂との気液平衡関係により20°CでpHは5.6となる。すなわちpH5.6以下の雨が酸性雨である。

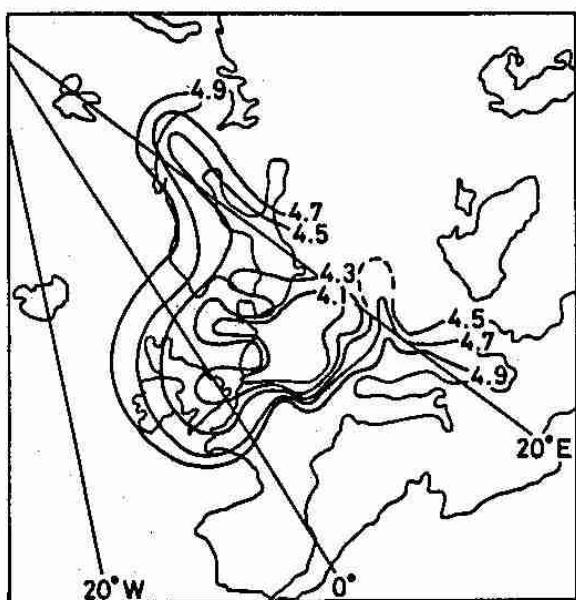


図 1-10 ヨーロッパにおける1978～1982年の雨水の平均pH分布。(Nodop, 1986)

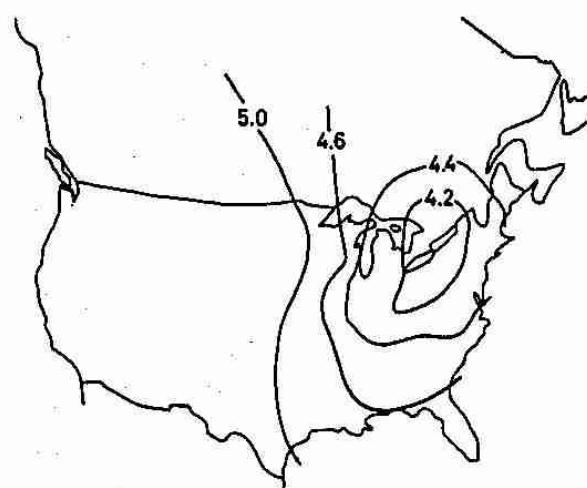


図 1-11 米国における1982年の雨水の平均pH分布。(Olsen and Watson, 1984)

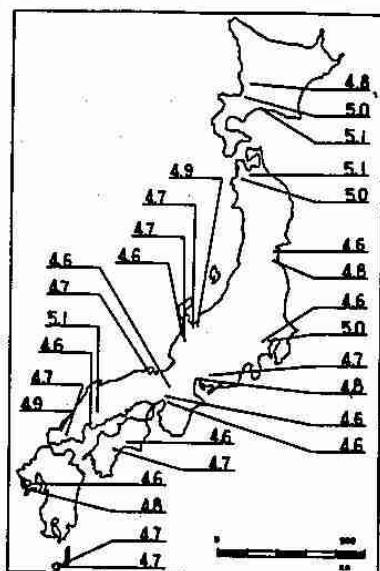


図 1-12 日本における1984～1987年の雨水の平均pH分布。(環境庁, 1990)

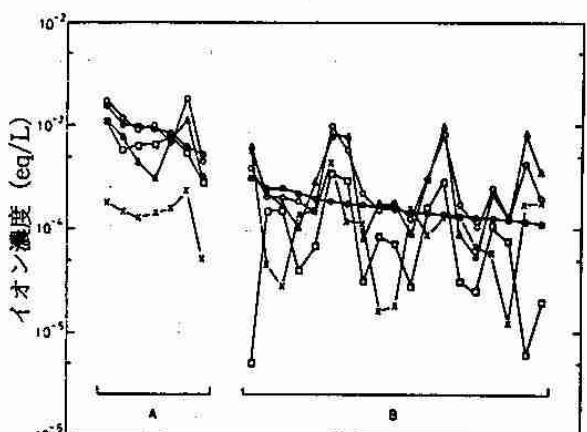


図 1-13 筑波山において測定された雲水(雲粒)中の各イオン濃度。濃度の単位は $\text{eq} \cdot \text{L}^{-1}$ (雲水 1 L 中に含まれる当量数) である。

● H⁺, ▲ NH₄⁺, ○ SO₄²⁻, □ NO₃⁻, × Cl⁻

また、AはpHが3.3以下、BはpHが3.3から4.0の間の雲水を示す。(Ohta et al., 1981)

図 1-10～1-12にヨーロッパ(Nodop, 1986)、北米(Olsen and Watson, 1984)及び日本(Japan Environmental Agency, 1990)で測定された降水の平均pH分布を示す。いずれにおいても、pHの平均が4～5の酸性の雨が降っていることが分かる。

図1-13に、筆者等が1975~1978年の梅雨時に茨城県筑波山頂において捕集した、雲水(霧水)のpH(H⁺の濃度で示してある)及び各イオン濃度の測定結果を示す(Ohta et al., 1981)。雲水中の各イオンの濃度(単位は、雲水1L中に含まれる各イオンの当量数: eq·L⁻¹)をpHの低い順に分類し、図1-13ではpHが4.0以下の雲水について示してある。測定された最も低いpHは2.80であった。pHが3.3以下の特に酸性の強いA型の雲水は、他の型の雲水と比べると硫酸イオン(SO₄²⁻)と硝酸イオン(NO₃⁻)の濃度が特に高いという結果が得られた。

このような酸性の雨滴及び雲水、霧水は主として以下の3つの機構により生成される。

- (1) 硫酸ミスト(H₂SO₄粒子)を核として酸性の雲粒が形成される。
 - (2) 硝酸ガス(HNO₃ガス)が雨滴や雲粒に溶け込む。
 - (3) SO₂ガスが水滴(雨滴や雲粒、霧粒)に溶け込み、亜硫酸(HSO₃⁻、SO₃²⁻)となり、さらに硫酸(SO₄²⁻)にまで酸化される。なお、この水滴中の亜硫酸から硫酸への酸化過程として、次の二つの過程を考えられている。
 - (a) SO₂ガスと共に過酸化水素ガス(H₂O₂)が水滴中に溶け込み、このH₂O₂により亜硫酸が硫酸にまで酸化される。
 - (b) 水滴中に微量のFn、Mn等の触媒金属イオンが溶け込んでおり、これらの金属イオンにより、亜硫酸が硫酸に酸化される。
 - (2) 酸性沈着
- 一般に、酸性雨による被害という場合には酸性の雨による被害だけを指しているようであるが、実際に地上の地物への影響を考えると、雨による酸性物質の地表への沈着以外に、酸性の霧の地物への付着、及び酸性ガスや酸性のエアロゾル(酸性の大気浮遊微粒子)の地物への吸収・付着もまた相当な量の酸性物質を地表へ輸

送していることになる。そこで最近では、雨及び霧によって酸性物質が地表に付着・沈着することを湿性沈着(wet deposition)、ガスやエアロゾルの吸収、付着により酸性物質が地表に沈着することを乾性沈着(dry deposition)といい、この両者を合わせて酸性沈着(acid deposition)と呼んでいる。

最近の研究では、乾性沈着による酸性物質の沈着量が湿性沈着によるものと同程度の量に達するのではないかとも言われており、特に大気汚染物質の排出源近くでは、ガス、エアロゾル濃度が高いため、乾性沈着による沈着がより効果的に作用すると言われている。一方、排出源から遠ざかるにつれて、湿性沈着が有効に作用してくる。

(3) 酸性沈着による環境への影響

これらの酸性沈着の結果、陸水生態系、土壤生態系及び植物が受ける影響及び被害例について、次に述べる。

a. 陸水への影響

河川の流域や湖沼の底質の地質が、花崗岩やケイ酸質を主体とする非石灰岩基盤から成る地域では、酸性物質の降水(沈着)に対して、河川湖沼水中に酸を中和するCa²⁺やMg²⁺、K⁺等のアルカリ性イオンが少ないため、河川湖沼水のpHが低下する。このような水質変化が北欧、米国北東部、カナダ南東部において報告されている。この結果、スウェーデンにおいては約10万の湖のうち18,000の湖が酸性化し、そのうち4,000の湖では生物が住めない状態となっている。また、図1-14に示すように、米国ニューヨーク州アディロンダック山地の湖沼におけるpHが、1930年代ではpH 6以上のものがほとんどであったのに対し、1975年にはpH 6以下の湖が多くなり、特にpH 4.5~5.0の湖が増加し、また、魚類の住めない湖が増加している(Schofield 1976)。

これらの酸性化した湖沼は、非酸性湖沼と

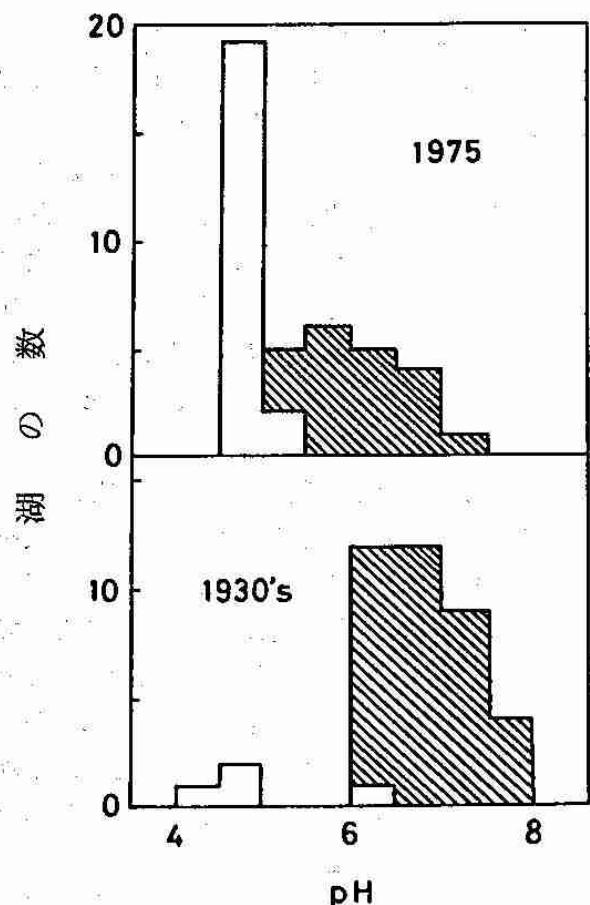


図 1-14 米国ニューヨーク州アディロンダック山地の湖沼におけるpHと魚類の生息状況の経年変化。縦軸は湖沼の数を示す。また、■は魚類の生息している湖沼、□は魚類の見られない湖沼を示す。(Schofield, 1976)

りも金属濃度が高い。この原因としては、降水に伴い金属類が直接河川や湖沼に降下してくる場合と、流域の土壤や底泥中の金属類が酸性降水によって溶解し、河川や湖沼に流入してくる場合と考えられる。ノルウェー、スウェーデン及びカナダ・オンタリオ州の酸性化した湖は、Zn、Pb、Cd、Ni等の濃度が高く、しかも酸性化した湖沼の存在する地域では、降水中にもこれらの重金属類が検出されている。一方、AlやMnは、降水中には検出されないが、酸性化した湖沼や河川においては高濃度となっており、しかもこれらAl、Mnの濃度はpHと逆相関を示している。このことから、河川湖沼水中の高濃度のAlやMnは、流域

の土壤や底泥中のAl、Mnが酸性降水によって溶解し流入したためであると思われる。

酸性化した湖では、微生物による有機物の分解活性が低下し、有機物が分解されずにそのまま蓄積される。pHの低下に伴い、底泥の表面では底生藻類やカビが優先的に存在するようになり、これらの底生藻類やカビのマット（網状組織）は、底泥と湖水との物質循環、特に栄養塩の循環を妨げたり、酸に対する底泥からの塩基性物質の溶解による中和機能を低下させる。酸性化に伴い、プランクトンの種類も変化し、pH 5以下では種類が減少する。貝や甲羅を形成するのにCaCO₃を必要とする巻き貝や甲殻類は酸性化の影響を受け易く、pH 5.2以下で巻き貝が消滅し、pH 6.0以下では甲殻類のうちのある種のものが死滅する。

魚類に対する酸性沈着の影響については、これまでに大がかりな野外調査や室内実験を通じてかなりの研究が行われてきている。ノルウェー、スウェーデン、北米では、酸性化

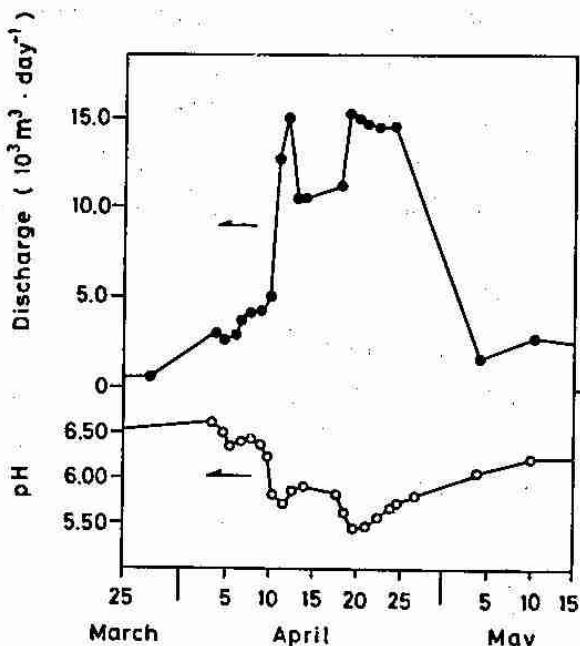


図 1-15 カナダのオンタリオ州ハープ湖における融雪期の河川流入量 (discharge) 及び河川水のpHの変動。
(Jeffries et al., 1979)

した河川でサケ、マス等が激減している。とくに春の融雪期に魚の急性死亡が確認されている。図1-15に示すように、春の融雪期には雪の中に蓄積されていた酸性物質や金属類が河川や湖に一挙に流入するため、河川水や湖水のpHが低下する (Jeffries et al., 1979)。また、そのpHの低下のために流域の土壤及び底泥からAl、Mn等が溶出する。このようなpHの急激な低下や、それに伴うAl等の金属濃度の上昇により、魚が死亡する。

低pHにおける魚の死亡は、体内のイオン制御機能が狂ったり、呼吸障害が起きたり、あるいは重金属の毒性によるものと考えられる。H⁺が多くなれば、魚のエラの膜を通してのイオンの透過量が多くなる。すなわち、体外からH⁺が入り、Na⁺等のイオンが体外に流出し、その結果Na⁺の損失が多くなる。また、pHが低下するとエラの粘膜の分泌が過剰になり、その結果エラの上皮を介しての酸素移動が制御されることになる。

また、魚の生殖も、水質の酸性化により影響を受ける。仔魚や胚などの生殖段階初期の方が、成年魚と比べて酸や金属類による影響を受けやすい。水質の酸性化により、マスの胚形成に障害が認められること、サケやスズキ類の孵化が起こらないこと、サッカーリー科の魚が放卵しないこと等も観察されている。

b. 土壌生態系への影響

土壌は、粘土と、腐植と呼ばれる動植物遺体の腐敗分解した有機物から出来た粒状物質であり、その表面は負の電荷を帯びていて、Ca²⁺、Mg²⁺、K⁺及びNa⁺等の塩基性陽イオン（これらを交換性陽イオンと呼ぶ）を吸着している。土壌が酸性雨に洗われると、土壌粒子表面に吸着していたこれらの交換性陽イオンが雨水中のH⁺イオンと交換され、土壌水中に流し出されてしまい、土壌が酸性化する。Ca²⁺、Mg²⁺、K⁺及びNa⁺は栄養源として植物にとって重要なイオンであるが、酸性雨はこ

れらを土壌中から流し出し、その結果土壌中の栄養分が欠乏して森林成長率の低下や作物収量の減少を引き起す。さらに、土壌中の交換性陽イオンが減少し、pHが5.5程度よりも低くなると、粘土が破壊され、その一部が溶解してアルミニウムイオン（Al³⁺）を生じる。このAl³⁺は毛根に被害を与えるといわれている。また、土壌中のリン酸塩がこのAl³⁺と結合すると水に不溶性となり、肥料として働くなくなる。

なお、植物は土壌深層から塩類を吸収し、その遺骸や落葉の分解によって肥沃な土壌を形成している。こうした分解はバクテリア、酵母、カビ等の微生物によってもたらされている。しかし、土壌が酸性化するとこれらの微生物の活性に影響を与え、有機物の分解、及び養分や塩基性陽イオンへの還元が遅れる。また、硝化、脱窒、窒素固定等の有用な微生物反応を阻害する。

図1-16に、西ドイツにおける土壌のpHと森林被害との関係を示す。森林被害の大きい地域で土壌のpHが低下していることが分かる。

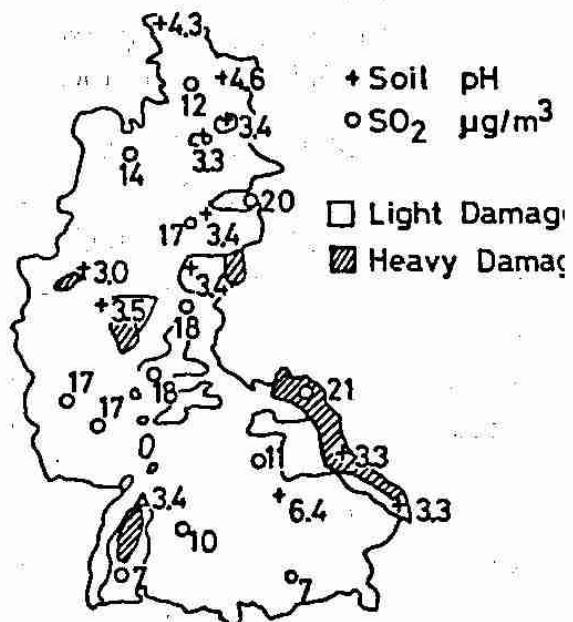


図1-16 西ドイツにおける大気中のSO₂濃度、土壌のpHと森林被害との関係。
(Tomlinson, 1983)

る (Tomlinson, 1983)。

なお、日本の環境庁も、酸性降雨による影響を把握するため、土壤のpH調査、土壤影響のモデル調査及び植物影響モデル調査を行った (Japan Environmental Agency, 1990)。その結果、1983~1987年度の全国4道県12地点での土壤調査では、5年間に土壤のpHの低下傾向は見受けられなかった。一方、この12地点の土壤を充填したカラムに、硫酸でpHを調節した人工酸性雨及び蒸留水をそれぞれ別々に4年間継続して流下させたところ、pH4では蒸留水を流下させた場合との大きな違いは認められなかつたが、pH3の人工酸性雨では交換性陽イオンの溶出量が2倍に増加した。さらに、流下された人工酸性雨中に含まれる水素イオン (H^+) の積算量が試験土壤中の交換性 Ca^{2+} 及び Mg^{2+} の和を越えると、また土壤の流出液のpHが5以下に下がると、流出液中の Al^{3+} 濃度が急激に増加した。さらに、上の12地点の土壤をポットに詰めて、pH3 pH4の人工酸性雨及び蒸留水を各々別々に流下させた土壤試料にソバを栽培し、酸性雨の影響を調べた。その結果、ソバの発芽には酸性雨の影響は見受けられなかつたが、ソバの成育については明らかな影響があり、蒸留水処理の土壤に比べ、pH処理の土壤ではソバの草丈は1~2割減少し、一方pH3酸性雨処理の場合には多くの土壤でソバの草丈が3~5割も低くなつた。この酸性雨によるソバの成育障害には2つの理由が考えられる。一つは酸性雨による土壤中の Mg^{2+} 等の栄養塩の流出による栄養欠乏のための成育障害であり、もう一つは土壤中の Ca^{2+} の減少と Al^{3+} の増加に起因する。Ca/Al成育阻害である。

c. 植物への影響

pH3.0以下の液を散布すると、多くの植物に共通して葉の表面に壞死斑点が生じる。また、通常の降雨やかん水の際に、植物の葉や茎等から Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Mn^{2+} 等の

イオンが溶脱することが知られているが、酸性雨はこの傾向を助長する。人工的に酸性水を散布された葉の葉緑素含有量は低下し、光合成は阻害され、葉の萎縮や歪化が生じる。酸性雨は、葉のクチクラ層を破壊し、気孔周辺細胞の正常な機能を妨害するため、酸性物質が気孔やクチクラ層を通じて細胞内へ拡散し、障害を与える、また、病虫害に対する抵抗力が低下する。さらに、酸性雨は受精や発芽を妨害すると言われている。

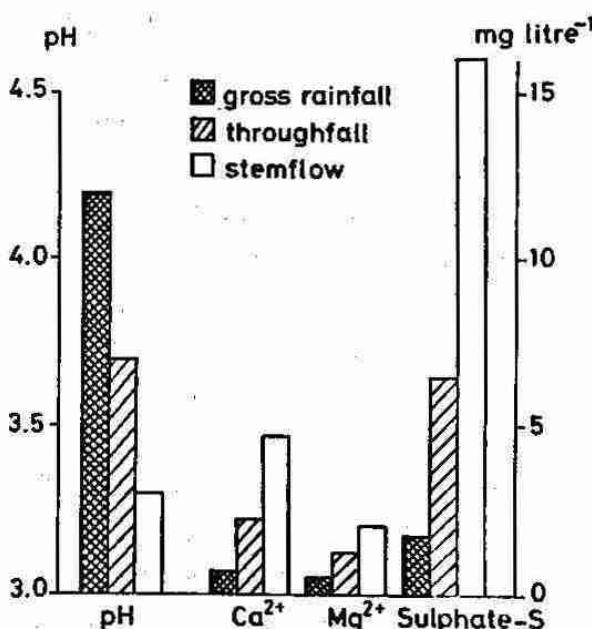


図1-17 スコットランドのScots pine林における雨水の経路の違いによるイオン成分の濃度の変化。gross rainfallは樹林を通過しない降雨そのもの、throughfall(樹間透過雨)は葉層を通り抜けて降って来たもの、stemflow(樹幹流去水)は樹木の幹表面に沿って流下して来た雨水である。(Nicholson and Paterson, 1983)

なお、樹木は、植生効果により地表へ流化する降水中の酸性物質の濃度を高める。図1-17に森林植生下での雨水の経路の違いによるイオン成分の濃度の変化を示す (Nicholson and Paterson, 1983)。gross rainfallは樹林を通過しない降雨そのもの、throughfallは樹間透過雨と呼ばれ、葉層を通り抜けて

降って来たもの、stemflowは樹幹流去水と呼ばれ、樹木の表面に沿って流下してきた雨水である。図に示すように、降雨に比べてstemflow中のH⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、SO₄²⁻—S等の成分が数倍から数十倍もの高濃度になっている。これは、樹幹や枝葉に直接付着した（酸性沈着した）ガス・エアロゾル成分が雨水により流下させられるため、及び植物体からのイオンの溶脱が生じているためと考えられる。このstemflowは、その樹木の生え際の土壤上に流下するため、根の部分に非常に酸性の強い溶液が散布された場合と同じ効果を生じ、樹木により大きな被害を与える。

1. 森林被害の現状

最近数年間に森林被害が中部ヨーロッパのいくつかの地域で拡大してきている。西ドイツでは総森林面積のうちの54%に被害が生じており、ルクセンブルクで37%、オランダで34%、スイスで34%に被害が生じている。西ドイツでは特に黒い森と言われるバーリアやバーデンヴュルテンブルクでの被害が顕著である。トウヒ、モミ、松のような針葉樹で被害が顕著であるが、ブナ、カシのような広葉樹にも被害が現れている。チェコスロバキアでは森林被害面積は約50万haでエルツ山域の4万haの樹木が枯死した。ポーランドでも約50万haのトウヒ、モミ等の森林が被害を受けている。また、米国においても、北東部のニュージャージー州からニューハンプシャー州にかけて、松とトウヒの成長率が減少し、トウヒの枯死率が上昇しているという報告がある。

以上の森林被害の原因は必ずしも酸性雨かどうかについては確定しておらず、光化学オキシダント等の要因も考えられるが、酸性雨（酸性沈着）が最も重要であるという見方が有力である。

我が国においては、これまでのところ、酸性雨による直接の森林被害は報告されていない

が、今後、国内の大気汚染による酸性沈着のみではなく、中国、韓国等近隣諸国の工業化とともに、これらの国で排出された大気汚染物質が我が国まで長距離輸送されて沈着し、被害を引き起こす恐れもあり、今後とも充分な調査及び監視が必要であろう。

【参考文献】

- Aselmann, I. and P.J.Crutzen, 1989 : Global distribution of natural freshwater wetlands and rice paddies, their net primary productivity, seasonality and possible methane emissions, *J. Atmos. Chem.*, 8, 307-358.
- Japan Environmental Agency, 1990: Acid Precipitation in Japan. -The Report of phase I Survey-, pp.19.
- Jeffries, D., C. Cox and P.Dillon, 1979 : Depression of pH in lakes and streams in central Ontario during snowmelt. *Journal of the Fisheries, Research Board of Canada*, 36, 640-646.
- Manabe, S. and R.T.Wetherald, 1967 : Thermal equilibrium of the atmosphere with a given distribution of relative humidity, *J. Atmos. Sci.*, 24, 241-259.
- Manabe, S. and R.T.Wetherald, 1980 : On the distribution of climate change resulting from an increase in CO₂ content of the atmosphere, *J. Atmos. Sci.*, 37, 99-118.
- Nicholson, I.A. and I.S.Paterson, 1983 : Aspects of acid precipitation in relation to vegetation in the United Kingdom, *Water Quality Bulletin*, 8, 59-66.
- Nodop, K. 1986 : Nitrate and sulfate wet deposition in Europe.
- Ohta, S., T.Okita and C.Kato, 1981 : A numerical model of acidification of cloud water. *J.Meteor. Japan*, 59, 892-901.

- Olsen, A.R. and C.R.Watson, 1984 : Acid Precipitation in North America : 1980, 1981 and 1982 Annual Data Summaries Based on Acid Deposition System Data Base, Pacific North West Laboratory, Richland, Washington.
- Ramanathan,V., L.Callis, R.Cess, J.Hansen, I. Isaksen, W.Kuhn, A.Lacis, F.Luther,J. Mahlman, R.Reck and M.Schlesinger, 1987 : Climate-chemical interactions and effects of changing atmospheric trace gases, Rev. Geophys., 25, 1441-1482.
- Schofield, C. 1976 : Acid precipitation : effects on fish, Ambio, 5, 228-230.
- Tomlinson II, G.H., 1983 : Air pollutants and forest decline, Environ. Sci. Technol., 17, 246A-256A.
- 富永 健, 1989 : III-4. 着実に増えるフロンガス濃度(105頁)、「オゾン層を守る」(環境庁「オゾン層保護検討会」編、全224頁)、NHKブックス、No.574.
- Wang, W-C., D.J.Wuebbles, W.M.Washington, R.G.Isaacs and G.Molnar, 1986 : Trace gases and other potential perturbations to global climate, Rev. Geophys. 24, 110-140.
- Wang, W-C., J.Pinto and Y.L.Yung, 1980 : Climatic effects due to halogenated compounds in the earth's atmosphere, J. Atmos. Sci., 37, 333-338.
- 【参考書】
- 大喜多敏一 著：大気保全学、産業図書 (1982)
- 島崎 達夫 著：成層圏オゾン(第二版)、UP Earth Science、東京大学出版会 (1989)
- 環境庁「オゾン層保護検討会」編：オゾン層を守る、NHKブックス574 (1989)
- 田中 正之 著：温暖化する地球、読売科学選書 23 (1989)
- 生田 豊朗・根本 順吉・横山 長之・
大喜多敏一・茅 陽一・湯浅 俊昭・
田中 紀夫 共著：地球環境と人間、財団法人省
エネルギーセンター、(1989)
- 月刊「科学」、第59巻、No.9、特集：変容する地球
大気、岩波書店 (1989)
- 月刊「ニュートン」別冊：地球クライシス、人類
に未来はあるか？ 教育社 (1989)

