



-No. 32

水と大気化学 その1

岩 坂 泰 信*

「気象と水の関係」をどのような切り口で整理すればよいかとなると、なかなか難しい。個人的な思い込みと言ってしまうとそれまでだが、以下の3つを挙げて見たい(第1図)。

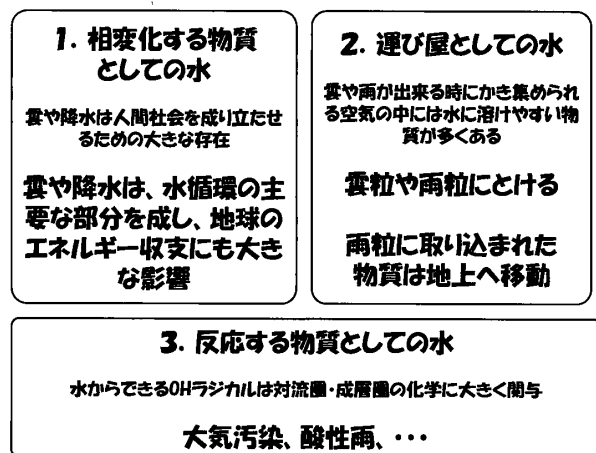
その一つは「相変化」である。雲や降水が人間の様々な活動に与えている影響の広さや深さは計り知れない。そのためであろうが、水の相変化に関する気象に関しては古くから研究されて来たり、わかりやすい教科書や解説も多い(例えば、武田 2006; 菊地 2008)。

2番目の切り口は、「運び屋としての水」である。我々が水と言えば液体状の水をイメージすることが多い。溶液としての水は、驚くほど多くのものを溶かす力がある。これは水の本来の性質の一つであり、それ故、水が動く時に必然的に溶け込んだものとともに動く。酸性雨が大きな関心を集めるようになった頃からこの方面の気象学が発展しはじめる。

3番目の切り口は、「化学組成としての水」である。1950年代の後半、成層圏のオゾンの消滅反応に「水蒸気の酸化反応から生じるOHラジカル」が大きく寄与していることがわかってきた。時代がさがり1970年代には成層圏でしか起きないと思われていたOHラジカルの生成反応が対流圏でも生じていることがわかり、対流圏大気の中で生じている化学反応に対する見方が一変した。

ここでは、2番目や3番目の切り口から「水」を見つつ気象を考えてみたい。

なお、この小文は誌面の都合上、その1とその2



第1図 気象と水の間を考えると3つの切り口。

(次号)にわけた。それらは相互に関係しているので必要に応じて双方を読んでもらいたい。その1では対流圏で見られる事象が多く取り上げられており、その2では成層圏や中間圏で見られる事象が良く出てくる。

1. 相変化と水循環

液体状の水は身近な存在である。人類は、相当の昔から、身の回りで見られる液体状の水が上空から降ってくる雨と深い関係にあることに気付いていたに違いない。しかし、大気中で起きる水の相変化を科学的な対象として取り扱うことが出来るようになったのは、各地に伝わる雨乞い神事などの古さに比べれば、極めて最近のことである。

大気中の水蒸気(気体)は相対湿度100%を超えるると液体状の水になる。この液体状の水は0℃以下の温度になると固体の水になる。我々の周りではごく普通

* Yasunobu IWASAKA, 滋賀県立大学.

iwasaka@mti.biglobe.ne.jp

© 2013 日本気象学会

に起きている現象である。このように、気体から液体（あるいはその逆）、液体から固体（あるいはその逆）、条件によっては液体状態を経ないで気体からいきなり固体（あるいはその逆）に物質の状態が変化する現象を「相変化」と呼んでいる（固体と気体間の変化を昇華と区別して呼ぶ研究者も居る）。

気象学の発展の歴史は、この当たり前の現象が我々にとっていかに重要な現象であるかを認識する歴史であったと言ってもよいぐらいである。それを論ずるにはとても誌面が許さないし、教科書も多いのでそれらを参考にしてほしい。

雨や雪が降ってくる現象は、日常生活の中で、とりわけ高い関心がもたれている。当然、それと深く関係する雲の発生・消滅や空気の乾燥程度にも高い関心がもたれている。お天気解説で、「南から湿った空気が日本列島に流れ込んでくるため、西日本一帯は曇りがちの天気が続く、一部の地方では強い雨となる見込み」などと述べているように、降雨の有無、雲の発生状況、湿っぽさや乾燥の程度などはお茶の間に届けられる情報の中でも極めて要望の高いものと考えられている。

最近では「肌の手入れ、髪の手入れ」という見地から空気の乾燥状態をテレビなどで解説している場合も見られ、ご時世と言うべきであろうが、これをいまいし考えて「生き物の表面（大型の動物であれば皮膚や毛髪）と湿度の関係」を湿度計に応用する可能性にまで想像を広げるなら、後述するように、毛髪湿度計がかなり一般化した湿度の測り方であることが納得できよう。

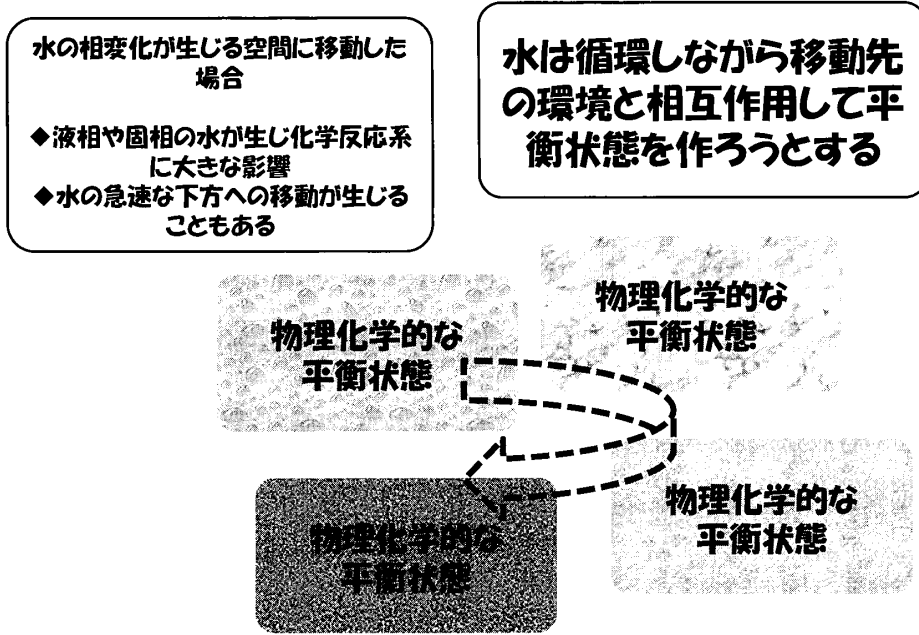
寒い外から暖かい部屋に入ったとたん、眼鏡が（レンズに小さな水滴が付いて）曇ってしまい何にも見えなくなる経験は、眼鏡をかけている人ならばしばしば経験している。室内の空気中に在った水蒸気が外気で冷やされたレンズに触れて相変化し液体状態になったのである。このように、大気中の水蒸気は冷やされると液体や固体になり、逆に溶液の水や固体状態の水に熱を加えてやると蒸気になって空気中に拡散してゆく。この現象は我々に「水の相変化が簡単に起きてしまう環境」に居ることをしっかり教えてくれる。

上の例は、容易く水の相変化が起きるものだと教えてはくれるが、大気が冷えることや温まることについては触れていない。大気温度の変化や加熱・冷却を基本のプロセスまで立ち入って議論するとなると相当に面倒である。大ざっぱに考えて地球表層では、大気が

冷やされるのは太陽放射が無くなったり大気が何らかの原因で上昇する際に起きる。大気が冷えたり温まったりする現象も、雨や雲と同じで、身近に経験する現象であるがその現象を支配するプロセスは、水の相変化と同じように、物理的にも化学的にも奥が深いものがある。

我々の周りで頻繁に見られる水の相変化を、地球環境の保全や破壊の防止が人類にとって解決が急がれている課題となってきた現代では、水の循環と関連付けて理解することが重要ではないかと思われる。というのは、物が循環する様子を、地球大気の中（さらには大気圏に接続する様々な空間も含めても良い）で考えて見ると、ある高度から別の高度に下降（あるいは上昇）するだけで気温や気圧が変化しその物質にとって異なる環境になる。温度や圧力だけでなく太陽放射の状態や周辺に浮かんでいる物質の化学組成も異なってくる。新たな環境となじむためにその物質は周辺と相互作用し自らも変化する。そんなことを続けながら物は循環するのである（第2図）。であるので、我々の生活している空間に入ってきた物質はこの空間でいろいろな相互作用を起こして、入ってきた姿から変化した姿で出てゆく。出て行った物質を受け入れている空間では否が応でもそれまで物質があった空間で生じた変化も合わせて受け入れなくてはならない。循環と言う考え方を受け入れると、必然的に水の化学的な性質に注目せざるを得なくなるのである。そして、水と反応する物質の中には、人間活動によって大気中に出て行った物質が数多くあるために、環境の問題と水との関係を整理する上で都合が良いと思われる。

水が循環する空間スケールは細胞レベルから全球規模まで無数にありさらにそれらが相互に作用し合って全体の循環系を作っている。この循環系を移動する間に、ある時は気体としてある時は液体としてそしてある時は固体として水以外の物質と様々な反応をしている。気象学で取り上げられる水に関する話題は「地球の水循環システムの一断面を切り出した」ものと考えべきである。それ故、一断面とは言えそれにつながる無数の水循環系が存在しているわけである。それらの中で空間規模が10 m~1000 km（水平）および1 m~10 km（垂直）そして時間スケールが1時間~10年のオーダーの循環系を大気圏の中から取り出して見ること、気象学における「水蒸気の大気化学」について荒っぽいながらも基本的な事が理解出来ようと言うのが我が持論である。



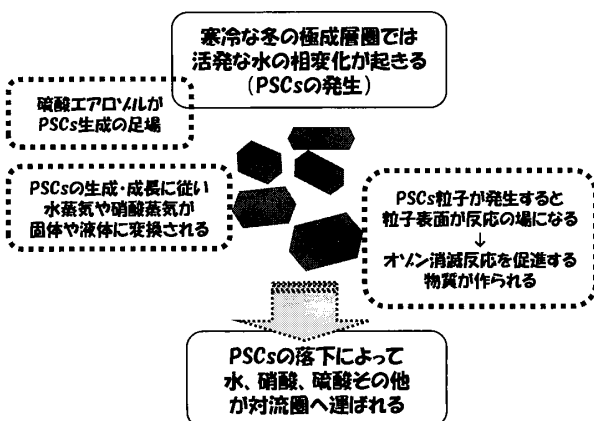
第2図 水は循環する際、必然的にその先々で新たな平衡状態になるために周辺と様々な相互作用をする。相互作用の中には相変化や水が関与する化学反応などが含まれる。相変化して蒸気から粒子になった場合などは重力によって一方的に下方へ移動するために、粒子状の水は強い非定常、非平衡の状態におかれることもある。

えられる。成層圏の水蒸気は主として赤道域で対流圏から成層圏に吹き込まれた水蒸気と対流圏起源のメタンが酸化反応によって生じた水からなっている（その2で述べる）。この雲粒は成長して体積を増すと急速に落下し対流圏に水を戻す役目をしている。この時の水の相変化（PSCの発生や消滅過程）は、極地方の成層圏では対流圏では見られない低温状態が出現することなどから興味深い問題が多くあるのだが、グローバルな水循環と言う視点をこれに重ねてみると、次のような課題を指摘することが出来る。

- PSC粒子が重力によって対流圏へ落下する際に成層圏から対流圏へ移動する物質は水だけなのか？
- PSC粒子が浮遊している空間はPSC粒子の存在によってどのような大気化学的な影響を受けるのだろうか？

初めの問題は、PSC粒子の生成、成長、消滅と言う過程を通して水以外の化学組成が関係しているのかわからないのかということであり、さらに進んでもしその様な組成があるとすれば、どのような反応を通して関係しているのかという問題に発展する。現時点では、粒子の生成あるいは成長を相当に単純化して考えて見ても大気中の硝酸（ HNO_3 ）の存在や硫酸液滴の存在は無視できない。PSC粒子にはいくつかのタイプがあるがその代表的なものの一つが硝酸3水和物（ $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ）を主体とする結晶なのである（第1表のPSCのタイプを参照）。であるので、PSCの対流圏への落下は H_2O の対流圏への移動であり HNO_3 の移動でもあるのである（Khosrawi *et al.* 2011）。

硝酸3水和物がPSC粒子を構成する主要成分だと判明するや、窒素に関心を持っている多くの地球化学者から「これでどうやら窒素のグローバル循環について見通しが立つかもしれない」という見解が示された。



第3図 寒冷な冬の極地方の成層圏では雲が発生する。雲の発生は、水蒸気のみならず成層圏の窒素や硫黄を対流圏に運ぶ働きをしている。

例えば、「極成層圏雲（Polar Stratospheric Clouds, PSCsあるいはPSC）の発生」を考えてみたい。PSCは、南極や北極の成層圏に発生する雲である。この雲は成層圏の水蒸気が凍結してできる（第3図）。この現象のもとになっている水循環の空間スケールは、水平には赤道域から極域、垂直方向は対流圏から成層圏中層部に及ぶ水循環を主要な循環とする水循環系で、時間スケールは2-3年程度のものと考え

第1表 PSC (PSCs) のタイプ*

タイプ Ia	硝酸 3 水和物を主成分とする結晶
タイプ Ib	硝酸, 硫酸, 水の混合液滴
タイプ Ic	硝酸 3 水和物の過冷却水滴
タイプ II	氷を主体とする結晶

*PSCsのタイプ分類はライダー観測による粒子の偏光状態の解析を主になされている。単に組成だけでなく粒子形成のされ方(例えば、ゆっくり冷えてできたのか急冷されたのかなどの違い)にもよると考えられる。

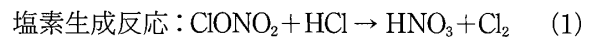
地球化学や農学の分野では、窒素肥料の使用量の増加が一酸化二窒素 (N₂O) の大気への放出量の増加を促し環境への悪影響を引き起こすのではないとの懸念が以前からあった。最近では、温室効果ガスの代表的なものの一つでありしかも成層圏でオゾンの消滅過程に深くかかわっている NO や NO₂ などの親物質であることが明らかになり、窒素のグローバルな循環は地球環境問題を考える上で極めて重要視されているのである。

N₂O は、化学的に安定な物質であり長時間大気中に存在することが出来る。成層圏まで拡散していった N₂O は成層圏の化学反応系の中で反応性の高い NO や NO₂ などに交換され、それらの一部は HNO₃ となって活性を失いふらふらしているうちに対流圏上部まで発達した雲などに取り込まれ成層圏から脱出するとされて来た。N₂O の形を取って成層圏に入って行った窒素 (N) はいずれ成層圏から出てくる。脱出のプロセスが多くのおいまいさを持っている中で、PSC 粒子の重力落下に伴う成層圏からの離脱は毎年極地方で起きているわかりやすいプロセスと言う点で強い関心を集めたのである。

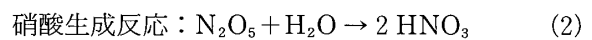
また、PSC 粒子が浮遊している空間は PSC 粒子が存在していなかった場合に比べてどれだけ大気化学的な状況が変化するかと言う問題については、大きく分けて2つの面が挙げられる(もちろんそれらは互いに結び付いており完全に個別的に扱うことはできないのだが)。一つは、PSC 粒子が大気中に浮遊していることで放射の様子が相当変化することから生じる。冬の極夜の時期が終わり春先になると、極地方の成層圏には太陽放射が次第に差し込んでくる。上部成層圏から次第に下部成層圏に向かって太陽放射が届くようになってくる。しかも太陽天頂角度は著しく低い。多数の PSC 粒子が浮遊している成層圏では、太陽放射の粒子による多重散乱が活発に生じ、光化学反応系は中低

緯度のそれと比べ相当に変わったものになる。もう一つは、PSC 粒子の表面がある種の化学反応場になることによって生じる。粒子表面の反応の全貌は不明ではあるが、オゾン破壊反応にこの表面反応が大きく影響していることは広く知られている。そのすごさは、南極の成層圏で顕著に見られる春先のオゾン層破壊が一般にはオゾンホールの名で知られていることからもうかがえる。オゾンホールを人工衛星によって観測した映像は、NASA (アメリカ航空宇宙局) からインターネット上に公開されている。

PSC 粒子の表面で進行する



や、



などは、オゾンホール形成に大きな役割を果たしている反応であり、PSC 粒子の発生が無ければ見られないものである。そんな意味では、PSC が存在する空間とそうでない空間では化学反応の状況が全く異なっている(第3図、第4図)。

塩素生成反応は、2重の意味で危ない反応なのである。一つは成層圏でオゾン破壊物質として危険視されている塩素酸化物 (Clx あるいは ClOx) を再生成する反応として働いている。と言うのは、ClONO₂ や HCl は反応性の高い Clx がオゾン破壊反応系から抜け出して比較的反応性の低い物質になって成層圏に在るものなのである。そのような物質を、再度オゾン破壊に向かわせる働きをするのがこの塩素生成反応なのである。なぜなら、この分子状の塩素は太陽放射が当たると簡単に原子状の Cl になってオゾン破壊反応系を形成するからである。もう一つの危ない点は、硝酸 (HNO₃) を PSC の中に取り込んでしまう点である。この点は、硝酸生成反応にも通じる点であるが、結果として NO_x の濃度低下を招くことになるからである。

また、硝酸生成反応では五酸化二窒素 (N₂O₅) が消費されているが反応の結果生成する硝酸 (HNO₃) は PSC 粒子の中に取り込まれ外には出てこないと考えられている。この結果、オゾン破壊をする危険な塩素酸化物 (Clx) を硝酸塩素 (ClONO₂) のような無害物質にする役目をしていた NO_x の濃度を減少させることになり、塩素酸化物によるオゾン破壊反応系を活性化させることになってしまう。

「極成層圏雲 (PSC) の発生」と言うプロセスを抱えた南極成層圏は、窒素や水が PSC の重力落下の影響によって一方的に対流圏に運ばれている空間であり、PSC の表面反応を通してオゾン濃度が著しく低くなった空間である。この空間を経験した気体や粒子 (ここでは PSC) が隣り合う空間に移動 (つまり循環) してゆく。問題になっているオゾンについてみれば、極渦の崩壊とともに極成層圏の (低濃度オゾンの) 気塊は急速に極地方を離れ隣り合った空間に次々に移動してゆきやがてグローバルスケールに拡散する。世界的に観測されて来た成層圏オゾン濃度の減少の一因はこのような現象にあるとされている。

地球上で生じている水循環の空間・時間スケールは様々であり、それらの循環は多かれ少なかれそれぞれ特有の化学反応を引き起こしており、場合によっては相変化と深いかかわりを持っていると想像されるのである。

地球化学者の目から見た水について、北野 (2009) は、「……水が不思議な物質であることを最も強く感じさせるのは、なんとといっても私どもの住む自然環境に液体の水や固体の雪氷が存在している事実である。水の分子量は18で水分子は大変軽い。軽い物質は動きやすく、液体や固体になりにくい。……」と書いている。そして、周期律表の上で酸素 (O) 同族にある硫黄 (S)、セレン (Se) やテルル (Te) の水素化合物、 H_2S 、 H_2Se 、 H_2Te とくらべて H_2O が極めて高い沸点 (想定される値ではマイナス $90^{\circ}C$ 近く) と融点 (同じくマイナス $110^{\circ}C$ 程度) を持っており、その原因になっているのが水分子の構造にあり、そこから生じる水の大きな双極子能率が物質を溶かす能力の極めて高いことにつながっている点を強調している。

「雲粒や雨粒の生成や成長、あるいは蒸発が大きな融解熱や蒸発熱の出入りを伴う」ことから (大気の加熱冷却を通して) 大気の運動に大きく影響している。このことは、台風をはじめとする様々な天気現象を気象学が取り扱う際の大きなモチベーションになっていることはよく知られている。またいろいろな「化学組成を溶け込ませる能力の高い」ことは、人間活動によって大気中に放出された物質が雨粒や雲粒にとけこみやすいと言うことにつながる。酸性雨と言う言葉で代表される環境問題はあまりにも有名である。

2. 人間の活動領域と水分

現在の地球表層では水はありふれた物質であり、

我々の生活はいたるところで水の影響を受けている。この当たり前の状態に慣れ親しみ過ぎた功罪をのべてみたい。

古い歴史を持っている水蒸気計測法の一つに乾湿温度計を使う技術がある。温度計を2本使って1本は湿らせた布にくるんである。布でくるむ部分は温度計の最も感度が高い部分 (本当は全部くるんでしまってもよいのだが、こうすると目盛が見えない) である。この2本の温度計を大気中にかざしておく、布でくるまれた温度計は水が蒸発する時に蒸発熱を奪ってゆくためにその分だけ冷やされ布でくるんでない温度計よりも少し低い温度を指すことになる。この2本の温度計の温度差を利用して大気中の水蒸気濃度を測ろうと言うのである。相変化を利用した計測法の一つである。相変化が容易く起きている環境でないと使えないのであるが、このことは逆にいかに水の相変化が生じやすい環境で我々が生活しているかを暗示している。

大気中に含むことが出来る水蒸気量は大気温度によって異なっている。1気圧のもとでどれだけの温度の時にどれだけの水蒸気をふくむことが出来るかは古くから実験で確かめられており、使いやすい表になって与えられている。この水蒸気量を飽和水蒸気量と呼んでおり、この量を基準にその気温の湿度を表したらどうだと言う考え方なのである。湿った布にくるまれた温度計の温度 T は湿った布でくるんであり温度計と布の間やごくその近くの空気は温度 T で含めるだけ水蒸気を含んだ状態になっていると考えることが出来る。一方で空気にさらされている温度計が T' を示しているとする T' の大気の飽和水蒸気量 e' に対して T の温度に対する飽和水蒸気量を e として、

$$\text{気温 } T' \text{ の湿度 (相対湿度)} = e_{\text{env}}/e' \times 100 (\%)$$

ただし $e_{\text{env}} = e - ap(T' - T)$ 、 a は定数、 p は気圧によって、相対湿度を定義する。なお e_{env} はもとの水蒸気量である。

このやり方では、水の蒸発熱の大きい (=相変化する際の出入りの熱量が大きい) ことがこの測定法の感度を高めている。そして、飽和水蒸気量を基準にしている点は、先に述べたように、相変化が身近に生じているので、正確な基準値として飽和水蒸気量を採用しているのである。が、一方では、大気中の水蒸気量を絶対値として測る技術や考え方を阻害してきたのではないかと言う気がする。もっともこのような議論は『技術とは必要があって進歩するものである』とする

考えからすれば、『何も絶対値がほしいという状況が無かっただけ』と言うことにもなるのだが。

このようなことを考えさせるのは、成層圏の水蒸気を測るようなときである。

成層圏や中間圏の水蒸気量に対する大気化学的なトピックスについては後述するが、ここでは我々が日常活動している空間が水蒸気の絶対量で考えると如何に水がたくさんある空間であるかと言うことを、くどくなることは承知の上で再度指摘しておきたいのである。

筆者はその昔、成層圏の水蒸気測定に関わったことがあった。成層圏の大気・気象に世界の多くの研究者の関心が集まり始めたのは1950年代になってからであろう。1957～1958年の国際地球観測年 (International Geophysical Year) を契機にわが国でも組織的に高層気象観測が行われるようになったのである。また、当時はPSCの存在は知られておらず、ましてや成層圏では水の相変化が起きるとは考えられていなかった。そんなこともあってか、成層圏の湿度は、○ ppmとか○○ μg/gのように論文の中で表記されるのが一般的である。

1960年代に入ると成層圏の大気観測も定常業務の一環として行われるようにはなったが使用されている装置は各国とも試行錯誤の段階にあった。筆者が観測に携わった頃には一応の値は得られるが誤差が相当あり正確な観測値を得る工夫が各国でなされていた。その間の勉強で印象的だったことが2つあった。

一つは、最も大きな誤差要因が、気球はもとより測定器のいろいろな部分から染み出てくる水蒸気であるという点であった。2つ目は、その当時も(そして現在でも)毛髪湿度による伸び縮みを利用した毛髪湿度計が盛んに使われていたことであった。

前者は、少し考えてみれば当たり前のことなのであるが、水蒸気量が極めて大きい地表面付近ではあらゆるものがそのような雰囲気の中で作られているのであるから、すべてのものは地表面付近の水蒸気にさらされているわけである。ちなみに、地表面付近と下部成層圏では大気中の水蒸気量にして数千倍の差がある。成層圏の環境で見れば、言い方はともかく、対流圏から持ち込まれた測定器は[びしょぬれ]状態なのである。このような測定器で対流圏大気に比べはるかに(絶対値で見た)水蒸気濃度の低い(=乾いた)成層圏大気の水蒸気量を測ろうと言うのであるからなかなか難しい。現在でも正確な観測をやろうと言う時は、

測定装置を丸ごとを真空チャンバーの中に何日も入れて「水抜き」をするのである。

毛髪湿度計に関しては、「毛髪の中でも北欧の若い白人女性の毛髪が適している」と言うことが、ことさら話題にされることが多い。新田次郎(もと気象庁測器課長など歴任、本名藤原寛人)の作品「毛髪湿度計」に出ていたりしてよく知られた話題だが、よく考えて見ればもっともなことなのである。

生物の表面は大気湿度にある感度を持っている。とりわけ陸上の生き物にとって体内水分をコントロールすることは極めて重要なことであり、例えば哺乳類の皮膚や毛髪は、大気中の水分に応じて構造を変化させて体内外の水の交換を調整している。なかでも毛髪は体積に比して表面積が大きく体外の(と言うことは大気中の)水分に対して敏感に応答する。おそらく北欧の環境に馴染んだ人たちの毛髪は、湿潤温暖な気候帯で生活している人々の毛髪より寒冷で水分量の少ない大気環境によく適合しているのではなかろうか。言うことはそのような環境で感度が高いと言うことであり、結果として高層の気象状態を知る上でより良いセンサーであったのではないか。磯野謙治(故人、名古屋大学名誉教授)から戦争中や戦後中央気象台で高層気象観測の測器開発に従事していた頃の話や昼休み時間などに聞くことがあった。そんな時に話に加わっていた者たちが勝手気ままに推論したのであるが、当たらずとも遠からずと言ったところであろう。

話がややそれたが、脱線ついでに触れておくと、ある種の植物の種は乾燥した空気に触れている時はかたい皮で自らを保護し、好ましい湿度状態が出現すると表面の状態を変化させやがて根を出し必要な水分はもとより養分なども内部に取り込むように働く。言うなれば、生存にふさわしくない場合には仮死状態ですごし、適した状態になると活動を始めるということになる。

3. 光化学スモッグ：対流圏の大気化学

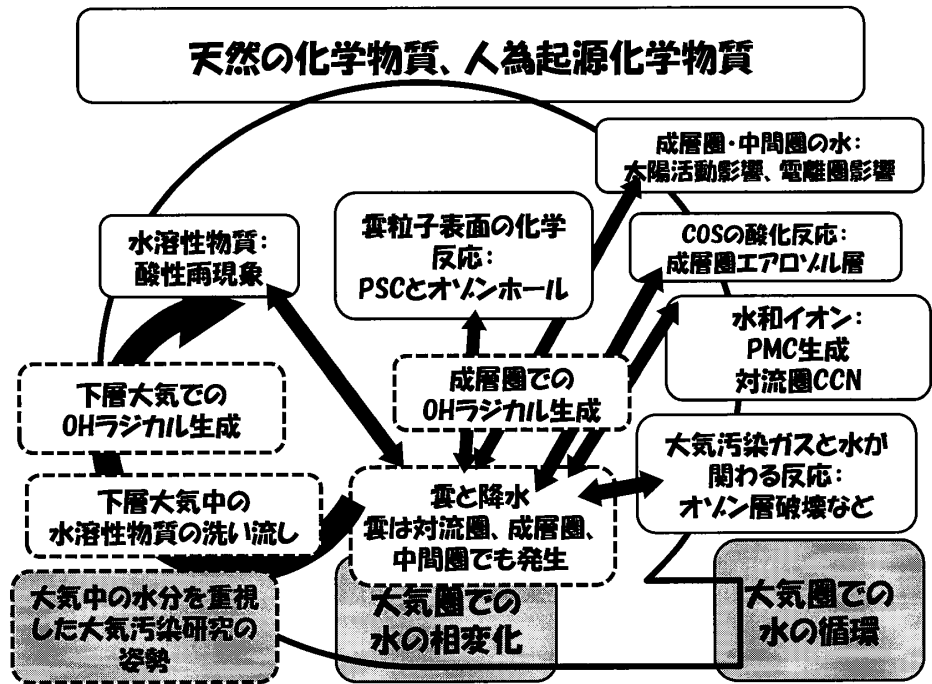
1960年代に入って日本の産業活動が急拡大するに従ってそのひずみもあちこちに発生し、公害問題が社会的に大きな関心と呼ぶようになった。煤煙、悪臭、亜硫酸ガス(二酸化硫黄, SO₂)などの単語が頻りにテレビや新聞に出るようになった。そんな中で、東京で‘光化学反応’事件が起きた(1970年)。東京都杉並区の高等学校でソフトボールの練習のため校庭に出ている高校生たちが四肢のまひを起こしたり気分が悪く

なったりして病院に運び込まれた事件である。中には「目がチカチカする」などと訴えていた者がいたとされている。天気の良い風のない日だったと言われており、何らかの光化学反応を思わせる事件であった。

東京の真ん中で起きたこの事件は大きな反響を呼び、メディアは様々にこの事件を報道、論評した。毒ガス説や一酸化炭素 (CO) 中毒説なども出されたりした。その原因究明や対策立案などのために専門家による研究班が組織された。原因究明を目指す研究グループの一つとして、大気化学的なプロセスの検討を主要な目的とする名古屋大学や国立公衆衛生院 (現在、国立保健医療科学院) の研究者が中心になったグループが作られた。当時の公衆衛生院の大喜多敏一 (現、桜美林大学名誉教授) や名古屋大学の磯野謙治を中心としたこの研究グループは‘湿性大気汚染’という視点を強調しこのプロセス解明に臨んだ (第4図)。

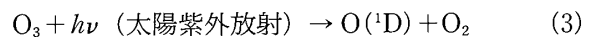
注目されるのは‘湿性’という言葉で大気中の水蒸気 (あるいは液状の水も含めて) の役割を重視する考え方を示している点である。この事故に端を発した光化学スモッグや酸性雨の科学的調査が次第に本格化するのは1970年代も半ばであり、我が国の気象学における氷晶核や凝結核の研究の歴史の長さには比べるとはるかに新しい。しかし、既に都市における公害問題としてロンドンスモッグやロサンジェルススモッグなどの名が広く知られており、杉並の事件も当然ながらそれらにならって考える研究者も居たが、我が国の研究者が湿度の高い日本の大気の特徴を頭に入れて湿性大気汚染なる視点を強調して大気汚染研究を始めていた事実は記憶されるべき出来事であったと筆者には思える。

現在では対流圏の大気化学反応においても、水蒸気が分解して生じる OH ラジカルが思いのほか生成さ



第4図 大気圏での水の循環と相変化の関わりを考えると、対流圏における降水のみならず成層圏の極成層圏雲 (PSC) や中間圏の雲 (PMC) の形成、下部成層圏や中間圏界面近傍の水和イオン層の形成、(雲粒子落下による) 地球からの水の脱出の防止、化学反応場 (粒子表面) の生成、OH ラジカルの生成を通じた反応の多様化と活性化、など多様な水の働きが見えてくる。

れており、このことによって対流圏における化学反応が想像されていた以上に多彩なものであることがわかってきたからである。1950年代に成層圏オゾンの破壊反応の研究が進み成層圏においては OH ラジカルが強い酸化能力を発揮していることがわかっていたのだが、対流圏で OH ラジカルが活発に生成されているとは考えられていなかった。1970年代になって、紫外域の太陽放射によってオゾンが光分解する際に生じる活性の高い酸素原子 O(¹D) (この¹D という符牒は励起状態を示すもので、ここではややこしいことを考えずに反応性が高いことを示す符牒と考えておくことにする) の生成反応



が対流圏でも生じており、そのことがきっかけで生じる



の反応で対流圏においてもさかんに OH が作られていることがわかってきたのである。繰り返しになるが、対流圏の水蒸気量は成層圏のそれに比べ数千倍あ

るためにわずかでも励起した反応性の高い酸素原子が生じると、そこそこの量のOHラジカルが生成されるのである。

化石燃料を燃やすと言えば、二酸化炭素(CO₂)の放出が問題視されるこの頃であるが、50年ほど前は車や工場からの排ガスの中の一酸化炭素(CO)も健康面から問題視されていたのである。先に触れた東京の杉並区で起きた事件の報道の中で一酸化炭素(CO)説が紹介されているのは、そのような時代背景があるのである。

今日では、このOHによって人間活動などで出てくるCOやCH₄が対流圏においてもある程度酸化されていることがわかっているが、そのようなことがわかっていなかった1960年代には化石燃料の使用によって放出されるCOの問題は東京の一地方の事件もさることながら全球的に濃度が増加し、近い将来には地球規模の大きな問題になると心配されていたのである。

東京で起きた‘光化学反応’事件につづいて、関東地方で霧雨による目や皮膚への刺激を訴える事件が頻発するようになり環境庁が中心になって大掛かりな野外観測が実施された。酸性雨や酸性霧の形成プロセスやその影響に関しては、今日に至るも解明が済んでいない問題がいくつも残っている。とはいえ、この種の問題に対応するには、被害が見られた地域にとらわれずある程度広がりを持った地域(例えば、関東地方さらにはその周辺)で大気物質の輸送プロセスも視野に入れた調査が必要であるとの強い認識が生まれ、気象学においてもいろいろな大気化学組成を扱う気運を生んだと言える。例えば、関東平野から流れ出した都市汚染物質が長野県の上田市などで観測される事例などを検証した研究の中には、物質の流れを局地スケールの気象現象と関連付けて理解しようとするものも登場し始めた(栗田ほか 1988)。「関東平野の汚染物質の

碓氷峠越え」のキャッチコピーが新聞紙面にしばしばみられ、社会的にも大きな関心がもたれていたことがうかがえる。

局地風の影響を詳細に考慮した大気汚染物質の拡散問題を考える場合には、降水現象との関連を考察しないわけにいかないケースが多い。と言うのは、日本列島の降水は列島の山岳地形に強く影響されていることから日本列島の沿岸部から内陸部への(あるいはその逆の)大気組成の輸送には地形性の雲降水現象に影響される可能性は極めて高いのである。当然と言えば当然なのであり、今更ながら‘湿性大気汚染’と看板を掲げて日本の大気汚染研究を始めた先人たちの視点の確かさに感心する。

反応(3)と(4)で出来るOHは、水に溶けやすい。大気中にある気体のうちで水に溶けやすいものは雨粒や雲粒に溶け込んだ場合、溶液中でこのラジカルの影響を受けることになる。

以下はその2に続く。

参 考 文 献

- Khosrawi, F., J. Urban, M. C. Pitts, P. Voelger, P. Achtert, M. Kaphlanov, M. L. Santee, G. L. Manney, D. Murtagh and K.-H. Fricke, 2011: Denitrification and polar stratospheric cloud formation during the Arctic winter 2009/2010. *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 8471-8487.
- 菊地勝弘, 2008: 雲と霧と雨の世界. 成山堂書店, 200 pp.
- 北野 康, 2009: 水の科学 [第3版]. 日本放送出版協会, 264pp.
- 栗田秀實, 植田洋匡, 光本茂記, 1988: 弱い傾度風下での大気汚染の長距離輸送の気象学的構造. *天気*, 35, 23-35.
- 武田喬男, 2006: 雨の科学. 成山堂書店, 212pp.