

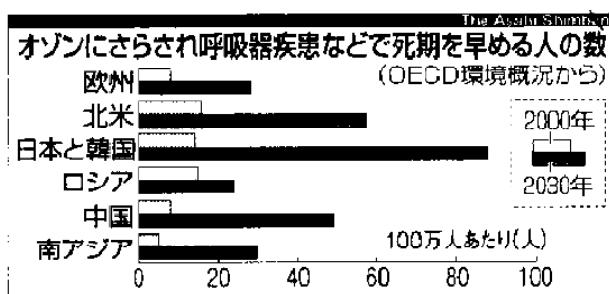
大気環境の実態と挙動—汚染大気の化学反応

日中科学技術交流協会

平成20年4月16日

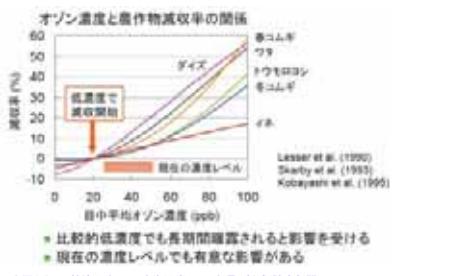
安藤　亘　（日中科学技術交流協会・産業技術総合研究所。筑波大学名誉教授）

人や車がひしめき、企業の生産拠点が集まる大都市は呼吸をするように汚れた空気を吐き出す。①、②人間や動植物に害のある大気汚染物質で茶色に変色した雲が、風に乗り、国境を越え、広く地球に広がっている。しかし、東アジアには脅威に立ち向かう枠組みはなく、無防備のままである。雲のもとは工場や車からの窒素酸化物（NO_x）や硫黄酸化物、一酸化炭素などで、国連環境計画（UNEP）はこれをブラウン・ヘイズ（茶色い煙霧）と名付けた。今年、経済協力開発機構（OECD）が発表した「環境概況」に不気味な予測が掲載された。地表のオゾンにさらされて、③呼吸器系の病気などで死期を早める人数が日本と韓国は2030年には



100万人当たり88人となり世界で最も高い数字になるという。④また農業環境技術研究所はオゾンの濃度が高い沿岸で栽培した稲はより低い内陸よりも8%収率が減っていると指摘している。太陽からの紫外線を遮る成層圏のオゾンと違い対流圏のオゾンは呼吸器疾患を起こし、農作物を枯らす強烈な酸化作用を持つ物質として知られている。中でも特に危険と見られるのはNO_xと炭化水素が光化学反応を起こしできるオゾンである。光化学スモッグの元凶である。

オゾンが植物・農作物に及ぼすストレス



中国からの一報「『オゾン汚染』で日本海沿岸のコメ収量1割減(農業新聞) 2008.3.20」

【中国大陸からの大気によって光化学オキシダントの濃度が上昇する「越境汚染」問題で、日本海沿岸部のある地

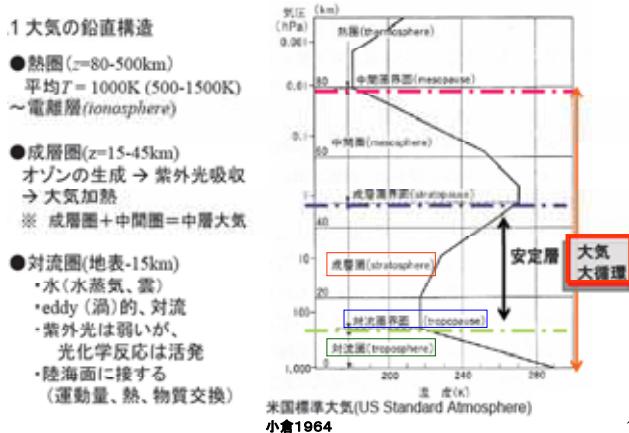
区のコメの収量を調べたところ、内陸部との比較で約1割少なくなっているとする研究結果を、農業環境技術研究所

(茨城県つくば市)が20日、山口県で開かれた日本農業気象学会で発表した。】

6

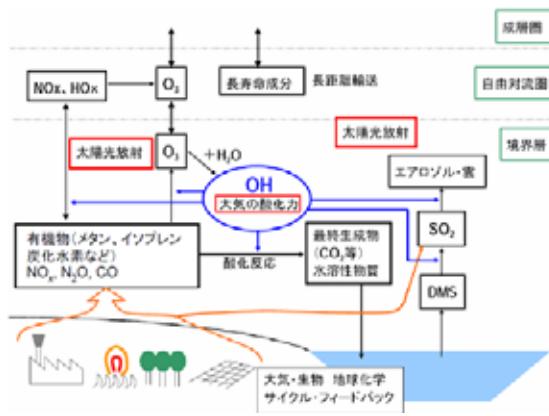
⑤大気の構造：対流圏（地表～15km）紫外線は弱いが光化学反応は活発。成層圏（15～45km）オゾンの生成。熱圏80～500km。⑥成層圏オゾンと対流圏オゾン。

大気の構造



7

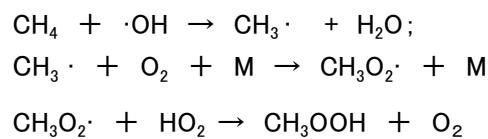
⑦ アジアにおける NO_x の排出 ⑧ 大気中に排出される CO ガス、2000 Tg/year (主として化石燃料、バイオマス、メタンの酸化)、メタン 400 Tg/y (主として湿地、天然ガス、家畜、水田) など、NO_x 150 Tg/y、SO₂、200 Tg/y (主として化石燃料) ⑨ 大気オゾンの観測方法 ⑩ 人工衛星センサーの分類 ⑪ 大気汚染、特に SO₂、NO_x、CO、光オキシダント、浮遊粒子物質 (SPM) に係る人の健康への主な影響 ⑫ 大気物質の地球化学リサイクル・フィードバック



14

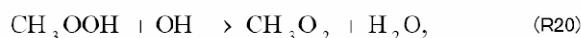
⑬ 大気の成層圏一対流圏の混合 ⑭ 大気中の分子の寿命 ⑮ 大気中の分子の寿命と空間スケール ⑯ 大気中のオゾンの生成機構 ⑰ オゾンの酸化能力 : OH の生成 ⑱ OH により決まる成分の寿命 メタン (4 km 対流圏) 8. 9 年、CO (0.5 atm) ⑲ メタンのグローバルな収支 自然起源 (160 Tg/y) 人為起源 (375 Tg/y) 消滅 (515 Tg/y) 、内 OH による酸化 445 Tg/y, 85% , ⑳ アジアにおけるメタンの排出 (特にインド、中国での農業活動、家畜の発酵作用、㉑ メタンの大気中での歴史的变化、1900 年後半より急上昇

②メタンの酸化過程



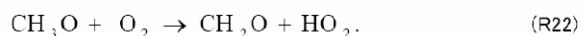
③過酸化メチルラジカルの OH との反応、光反応によりホルムアルデヒドを生成。

CH_3OOH はOHと反応、あるいは光解離する。



あるいは水に溶けて沈着する

CH_3O は速やかに O_2 と反応し、ホルムアルデヒド(CH_2O)を生成する。



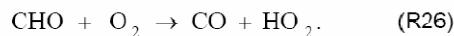
④ホルムアルデヒドの反応と OH、酸素の反応

ホルムアルデヒド(CH_2O)からの HO_x の生成

CH_2O は、OHと反応するか、あるいは光解離する(光解離は2系統に分岐する)。



(R23)と(R24)の反応はCHOラジカルを生成し、そのCHOラジカルは O_2 と速やかに反応してCOと $\text{HO}_2\cdot$ になる。

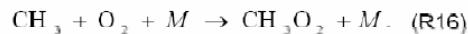
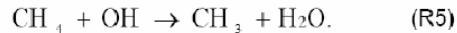


⑤高濃度 NO の存在でのメタンの酸化機構

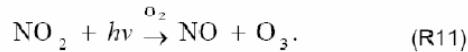
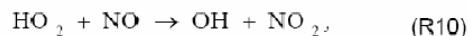
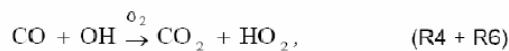
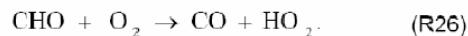
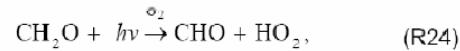
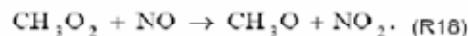
⑥低濃度 NO の存在でのメタンの酸化機構

CH₄の酸化によるO₃とHO_xの生成

High NO case: CH₃O₂とHO₂が(R18)、(R10)により反応し、CH₂Oが(R24)により除去されるとする。



大気中にNOが
沢山あるとき



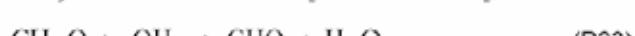
正味: $\text{CH}_4 + 10\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 5\text{O}_3 + 2\text{OH}$

オゾンが生成

Low NO case: CH₃O₂が(R17)の反応をする。

CH₃OOHが(R19)の反応をし、CH₂Oが(R23)の反応をする。

大気中にNOが
ほとんどないとき

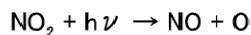


正味: $\text{CH}_4 + 3\text{OH} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$

オゾンが生成しない

⑦NO₂からのオゾンの生成

NO_xが生成するとO₃が生成する。



まとめて表記すると

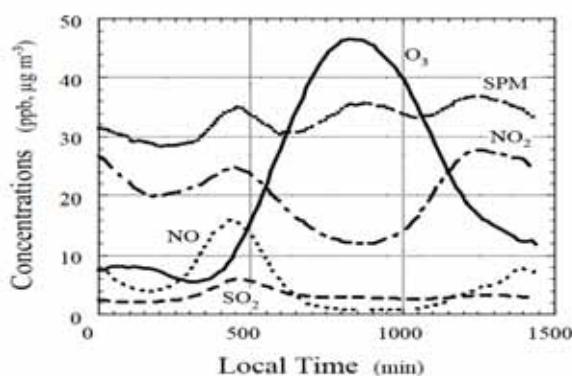


オゾンは光解離して新たに2つのOH分子を生成する。

(R10)の反応は最大3つのOH分子を生成し、大気中の酸化力を増大させる。

このようにNO_x(NO, NO₂)はOHやオゾンを生成する。

⑧ 日中観測された大気汚染濃度と日照時間



⑨ 北米・ヨーロッパ・アジアにおける人為起源によるNO_x排出量

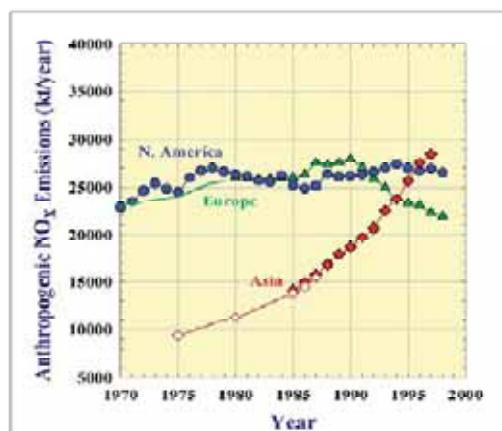
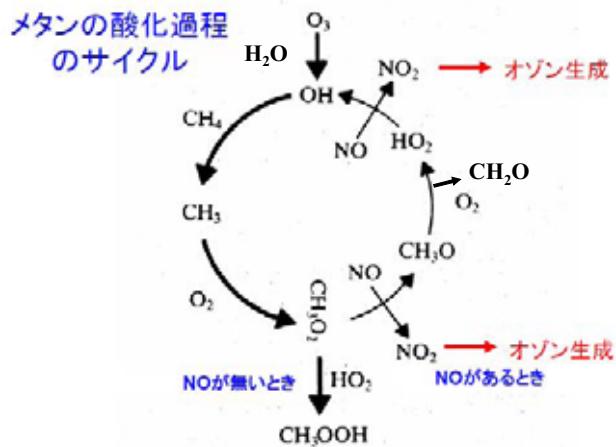


図1 北米、ヨーロッパ、アジアの各大陸からの人為起源NO_x排出量の経年変化。

メタンの酸化サイクル



- ① 励起状態の NO_2 と水の反応による OH ラジカルの生成 (Science, 2008, 319, 1657)
- ② 励起 O 原子と水の反応による OH ラジカルの生成
- ③ NO_2 の吸収スペクトル
- ④ 励起 NO_2 の分解と OH の生成
- ⑤ NO_2 励起に対応する OH の生成 O
- ⑥ OH 生成の反応速度
- ⑦ 太陽光の天頂角と高さ因子に下づく OH の生成速度

