

第1章 大気汚染概論

1.1 「大気」概要

1.1.1 大気の組成

大気はいろいろな分子の混合で成り立っている。大気の主成分は窒素（容積比 78.1%）と酸素（21.0%）で、次に多いのは量は不定であるが水蒸気で、それ以下は極端に量が少なく微量気体（trace gas）とよばれる。その組成を表 1.1.1 に示す。大気に乱流がなければ、各分子は各々異なる質量を持つので、重い分子が下に、軽い分子が上に多くなる重力による拡散分離作用（diffusive separation）が働くが、実際には高度 11 km の対流圏界面（tropopause）より下では大気は乱流によりよく混合されていて混合比は同じと考えてよい。但し希ガス以外の微量気体に関しては発生源や大気中での光化学反応により、大気中に一様に分布しているのではなく、高度、緯度、経度、季節に依存して濃度分布が異なる。また大都市などにおいては全く異った濃度を示す。

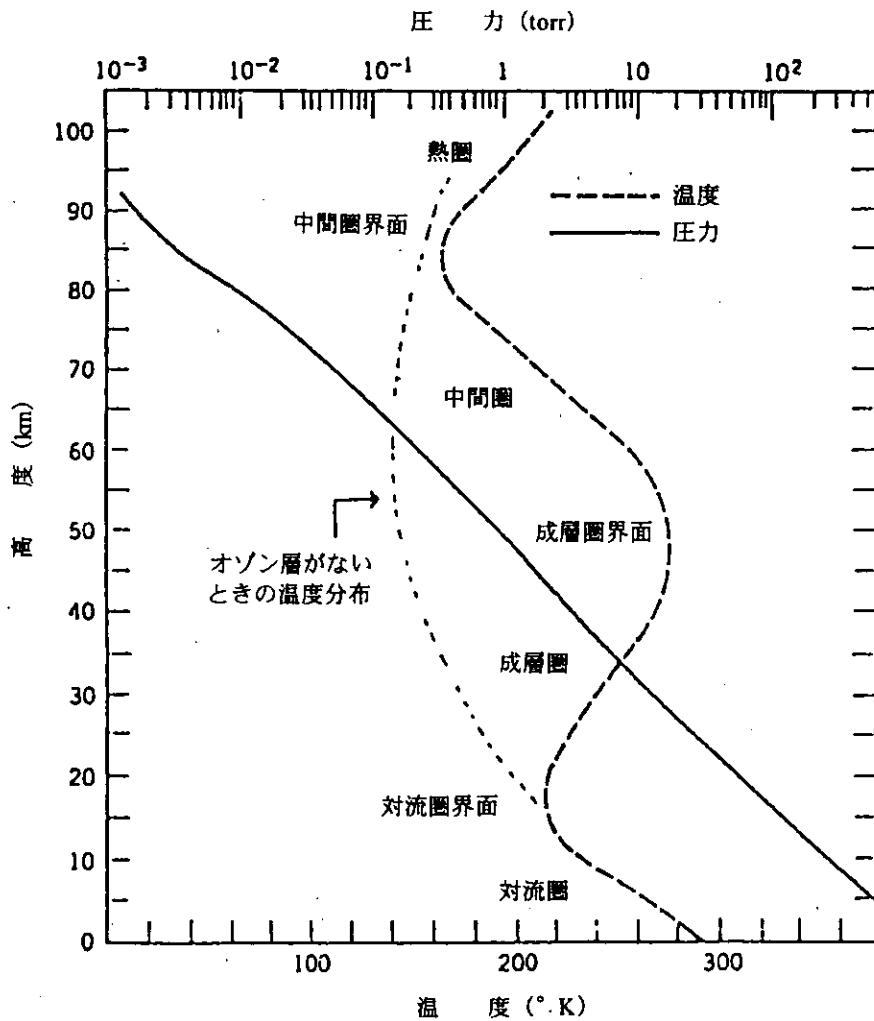
表 1.1.1 地表付近の大気組成

成分	分子式	分子量	存在比率 (%)	
			容積比	重量比
窒素分子	N ₂	28.01	78.11	75.53
酸素分子	O ₂	32.00	20.96	23.14
アルゴン	Ar	39.94	0.9343	1.280
炭酸ガス	CO ₂	44.01	0.03	0.045
一酸化炭素	CO	28.01	1×10 ⁻³	1×10 ⁻⁵
ネオン	Ne	20.18	1.8×10 ⁻³	1.2×10 ⁻⁵
ヘリウム	He	4.00	5.3×10 ⁻⁴	7.3×10 ⁻⁵
メタン	CH ₄	16.05	1.52×10 ⁻⁴	8.4×10 ⁻³
クリプトン	Kr	83.7	1×10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁴
一酸化二窒素	N ₂ O	44.02	5×10 ⁻⁵	8×10 ⁻⁵
水素分子	H ₂	2.02	5×10 ⁻⁵	3×10 ⁻⁶
オゾン	O ₃	48.0	2×10 ⁻⁵	3×10 ⁻⁶
水蒸気	H ₂ O	18.02	不定	不定

1.1.2 大気の構造

地表付近の気温は通常高さとともに減少している。この領域の主な熱源は、地表で吸収された太陽放射が、表面から再放射されることにあり、温められた空気は上に運ばれる。空気は図 1.1.1 に示すように上空に向かって密度（圧力）が下がるので、下の空気が上に運ばれると、断熱膨張（adiabatic expansion）により外部に対して仕事をするので分子の内部エネルギーが減少し、温度が下がる。高度約 11 km の高さまで大気中では対流が盛んで断熱膨張機構により気温分布が決まるので対流圏（troposphere）と呼ばれる。この高さを越えると太陽光による光化学反応によって生成されるオゾンが太陽光を熱に変換するため気温の低下が停止し、逆に気温が徐々に上昇する。気温が上昇する領域では暖かい空気が冷たい空気の上にあるので対流が起らず、大気は熱的に安定している。この領域を成

層圏と呼ぶ。気温が減少から増加に転ずる高さは対流圏の上限で対流圏界面 (tropopause) と呼ぶ。成層圏ではオゾンによる太陽の紫外線吸収と赤外線放射による冷却率がつり合う輻射平衡 (radiation equilibrium) で温度分布が決まる。さらに高高度では大気密度が減少し、オゾン濃度も低下するので気温は低下していく。温度の極大は約 50 km の高度であり、この気温が極大になる高さが通常成層圏の上限と定義され、成層圏界面 (stratopause) と呼ばれる。成層圏界面より上では、気温は減少するが、80 km 付近より上では再び上昇する。この気温極小までの領域を中間圏 (mesosphere) と呼び、その上を熱圏 (thermosphere) と呼ぶ。また中間圏と熱圏の堺を中間圏界面 (mesopause) と呼ぶ。熱圏では主として酸素分子が太陽の紫外線を吸収し、光解離と再結合のくり返して、太陽の紫外線を熱に変えるため温度が上昇する。このように大気の構造は太陽光とそのエネルギーを吸収する大気分子の光化学反応さらに大気の物理的運動によって決定されている。



注：オゾン層がないときの予想気温分布を加えてある。

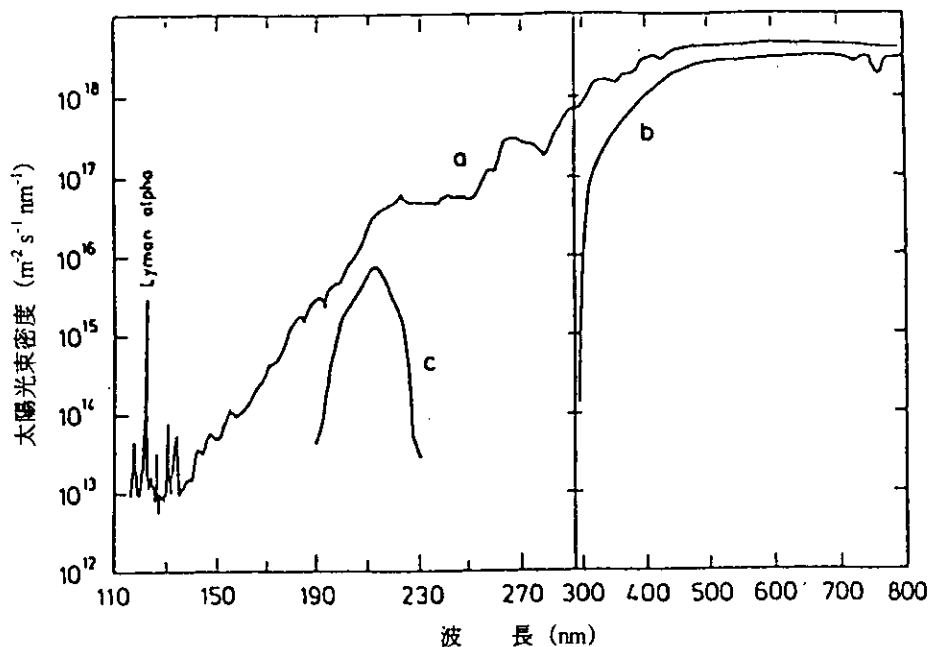
図 1.1.1 気温、圧力の垂直分布と各領域の名称

1.1.3 太陽光

太陽はX線や紫外線などの波長の短い（高エネルギーの）電磁波から、赤外線や電波などの波長の長い（低エネルギーの）電磁波まで様々な波長の光を放射している。太陽の表面温度は $6,000^{\circ}\text{K}$ であるから、太陽の輻射のエネルギー分布は $6,000^{\circ}\text{K}$ の黒体輻射曲線に近く、 480nm 付近の青色で最も強度が強く、そこから長波長へはゆっくり、短波長側へは比較的急激に減少している。図1.1.2はその様子を示したもので、大気圏外観測 (a) と地上観測 (b) の差が主として成層圏から上の大気に吸収されたものである。これらの吸収のうち 200nm より短波長の光は主に酸素分子によって、 $200\text{--}300\text{nm}$ の光は成層圏のオゾンによって吸収されたものである。太陽光の強度（光束密度）はオゾン濃度が高度によって変化するため、成層圏においては高度に依存する。図1.1.2 (c) は地上約 30km の成層圏での光束密度である。 200nm 以下の酸素分子による吸収と、 250nm を中心とするオゾンの吸収帯の谷間の $185\text{--}220\text{nm}$ の波長域に比較的光の届き易い“大気の窓”とよばれる領域がある。

以上のことから、大気微量気体の組成、大気の構造ともに太陽光による光化学反応に大いに支配されており、光化学反応は成層圏では $180\text{--}220\text{nm}$ 、対流圏では 400nm より長波長の太陽光によって引き起こされている。

従って大気の問題を考える場合、大気の物理運動、大気の化学（光化学反応）の両方がその基礎として必要となる。大気に係わるこのような基礎的背景については、以下の参考図書を参照することを奨める。



注：(a) は、大気圏外観測
 (b) は、地上観測
 (c) は、地上 30km の成層圏で観測される“大気の窓”
 出典：P. Warneck, 参考図書 (1) より

図1.1.2 110–800nm領域での太陽の光束密度

1.2 大気汚染の定義と汚染物質

1.2.1 はじめに

大気中に排出された物質が自然の物理的な拡散・沈着機能や化学的な除去機能、及び生物的な浄化機能を上回って大気中に存在し、その量が自然の状態より増加し、これらが人を含む生態系や物などに直接的、間接的に影響を及ぼす事を大気汚染と言う。自然一般にある空気組成を変化させる物質は総て広い意味での大気汚染物質である。

1.2.2 大気汚染物質の発生源と種類

大気汚染物質の発生源は自然起源と人為起源に分けられる。自然起源の代表的なものとしては、火山排出物、森林火災、花粉の飛散、砂塵・黄砂などの風による地面からの巻き上げ、海塩粒子などの風による海面からの巻き上げ、成層圏から対流圏に沈降するオゾンなどが上げられる。人為起源の代表的なものとしては、工場や火力発電所、自動車などの化石燃料の燃焼による排出物、生産活動により生成するガスや粒子状物質、廃棄物の処理に伴う粒子状物質や化学物質などが上げられる。

大気汚染物質は発生源から直接発生する一酸化炭素、二酸化硫黄、炭化水素、粉塵などの一次汚染物質と環境大気中において化学変化により生成する二酸化窒素、光化学オゾン、エアロゾルなどの二次汚染物質とに分けられる。また形態的にはガス状と粒子状物質がある。

1.2.3 大気汚染物質

人の健康に影響を及ぼす代表的な大気汚染物質に関しては環境基準が定められており、環境中の濃度とその値を越えない様に監視がなされている。日本において環境基準または指針値が定められている大気汚染物質を以下に示す。

(1) 二酸化硫黄： (SO_2) 石炭や石油等の化石燃料に含まれる硫黄成分が燃焼により酸化されて出来る。二酸化硫黄は地域の大气環境汚染をもたらすと同時に、環境大気中でのライフタイムが長い為に長距離輸送され酸性降下物として広い範囲に影響を及ぼす。

(2) 二酸化窒素： (NO_2) 石炭や石油等の化石燃料が燃焼する時に主に空气中に含まれる窒素が酸化されて生成した一酸化窒素 (NO) がさらに酸化されて出来る。一酸化炭素 (NO) と NO_2 の和を窒素酸化物 (NO_x) と言う。窒素酸化物はそれ自体が有毒ガスであるとともに光化学大気汚染の原因物質である。

(3) 浮遊粒子状物質： $(\text{suspended particulate matter ; spm})$ 大気中に浮遊して存在する粒径 $10 \mu\text{m}$ 以下の粒子を浮遊粒子状物質と言う。人為起源と自然起源の物が混在しており、発生源から直接的に排出された粒子と、ガス状物質が大気中で粒子化した二次生成粒子がある。浮遊粒子状物質は視程の低下

を招くばかりではなく特に微粒子は、ガス状の大気汚染物質と共存することにより人の健康に悪影響を及ぼす。

(4) 一酸化炭素：(CO) 燃料に含まれている炭素が不完全燃焼して発生する毒性の高いガス状物質で、代表的な発生源は自動車排ガスである。沿道や駐車場で高濃度汚染が発生する。

(5) 光化学オキシダント：(Ox) 光化学オキシダントは工場、事業所や自動車などの発生源から排出された窒素酸化物や、揮発性有機化合物および植物起源の炭化水素が大気中において光化学反応を起こして生成する。光化学オキシダントのほとんどは、オゾン (O₃) である。

(6) 非メタン炭化水素：(NMHC) メタン以外の炭化水素成分の総称。光化学オキシダントの原因物質となる。濃度はメタン換算の ppm 濃度表示が一般的であり ppmC と表す。

一般には酸性雨と呼ばれている酸性降下物も広い意味での大気汚染物質である。酸性降下物は、雨による湿性沈着とガスやエアロゾルが直接、地上面に降下する乾性沈着に分けられる。

1.2.4 その他の大気汚染物質

上記以外の大気汚染物質として一酸化窒素、ガス状硝酸、PAN、ガス状フッ素、塩化水素などがあげられる。また、アンモニア、メチルメルカプタン、硫化水素、硫化メチル、トリメチルアミン、二硫化メチル、アルデヒド、スチレンなどその他の悪臭成分もガス状大気汚染物質である。

また粒子状大気汚染物質には浮遊粒子状物質とともに降下ばいじんが上げられる。これは単位時間に単位面積に降下するばいじん量であり降下粉塵とも呼ばれる。自然起源としては地上からの土壌の飛散(黄砂等も含む)、火山排出物、海塩粒子、生物起源の炭化水素成分などが大気中で反応により粒子化したもの等があり、人為起源としては工業生産過程(燃焼を含む)からの排出物、自動車からの排出物、走行による道路からの巻き上げ、廃棄物焼却などが上げられる。

1.2.5 新たな大気汚染物質

今日、大気汚染問題は新たな課題に直面している。一つは地球環境問題であり、一つは有害化学物質問題である。化石燃料消費の急速な増加により大気中に二酸化炭素の濃度が増加し地球が温暖化している。またフロンによる成層圏オゾン層の破壊により地上に達する紫外線量が増加している。気温の上昇と紫外線の増加は、ともに光化学大気汚染を増大させる役割を果たすため、これらにより都市の大気汚染は悪化する。二酸化炭素やフロンは、それ自身が地上において大気汚染物質とはならないが間接的な大気汚染物質と言える。一方、大気中の微量有害物質汚染が大きな問題となっている。これらの中には発癌性の高い物質が含まれており、環境中での動態把握とリスクアセスメントが緊急課題となっている。この様な新しい形態の大気汚染の大きな特徴は、これまでのように、汚染発生者と被汚染者との区別が明確ではない事である。すなわち加害者と被害者が同一の不特定多数市民である

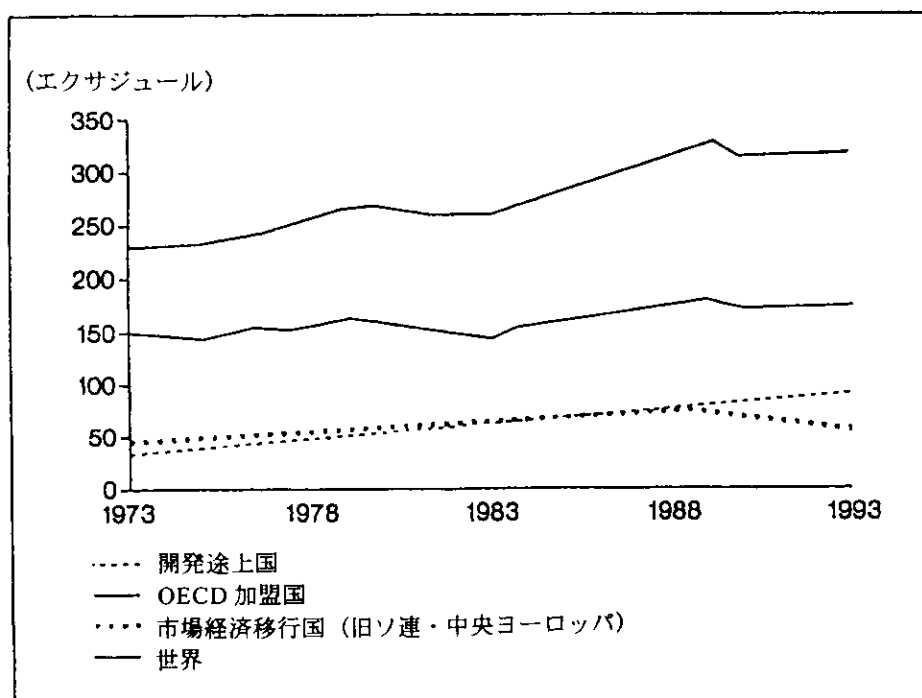
ような都市型大気汚染が多数を占めるようになって来た事が大きな特徴である。特に大都市地域においては、都市への人口の集中や生活の質の変化に伴って各種の大気汚染問題が更に深刻になりつつあり、自動車公害問題は益々大きくなって来ている。これは二酸化窒素、光化学オゾン、浮遊粒子状物質による大気汚染を発生させるとともに、ベンゼンなどの有害化学物質を発生させる。また都市ゴミとして排出されたプラスチック類の焼却からはダイオキシンなどの発癌性の高い物質が発生する。

1.3 大気汚染と資源問題

1.3.1 エネルギーと大気汚染

大気汚染は、工場などの固定発生源や自動車などの移動発生源から排出される硫黄酸化物、窒素酸化物、ばいじん、有害物質、粉じん、一酸化炭素、炭化水素などによって引き起こされる。その原因は化石燃料の燃焼反応によるものが大部分を占めており、さらに燃焼改善により大気汚染は改善された。その意味で、大気汚染問題はエネルギーと密接に関係した資源問題であり、このことは資源を直接用いた素材産業が課題とされたことから理解されよう。

一方、開発途上国のエネルギー消費は、図 1.3.1 に示すように、近年急速に増大している。1993 年のエネルギー消費量は 1973 年のほぼ 3 倍になっている。エネルギー消費量の増加とともに、SO_x、NO_x などの大気汚染物質の排出量も増加する。特に排煙脱硫装置や排煙脱硝装置等が付設されていない開発途上国では、中国のように、深刻な大気汚染問題を発生している国や、このまま放置すれば将来引き起こす恐れのある国とがある。



出所：United Nations (U.N.) Statistical Division, 1993 Energy Statistics Yearbook (U.N., New York, 1995)
注：OECD加盟国とは経済協力開発機構のメンバーを指す。

図 1.3.1 世界のエネルギー消費、1973～1993年

開発途上国における大気汚染対策を推進するには、その国のエネルギー事情に合致した対策を取らねばならない。最も豊富な化石燃料である石炭消費の増加が見込まれている国が開発途上国に多いことに、注目せねばならない。例えば、中国は1次エネルギーの80%近くを石炭でまかなっており、そ

の石炭も低品位で硫黄分が高く、既に深刻な酸性雨被害を受けている。

次に、省エネルギー対策の実施が第一の大気汚染対策となり得ることを銘記すべきである。省エネルギー対策の実施は、貴重な燃料資源を節約できるばかりでなく、燃料の節約分だけ大気汚染物質の排出量も抑制できることになるからである。まだエネルギー利用効率の高くない諸国においては、省エネルギー技術の適用範囲は、我が国と比較し、はるかに広く、実施すれば、その効果も非常に大きい。低空気比燃焼や排熱回収をはじめとする省エネルギー対策技術の普及が望まれる。

1.3.2 大気汚染防止と資源化

我が国の排煙脱硫装置の中で、現在最も多く稼働している石灰-石膏法は、我が国に豊富な良質な石灰石を用い、原油とともに大量に持ち込まれる硫黄を中和し安全化して利用する技術で、副産品として我が国にとほしい石膏を生成し、セメント凝結遅延材 (Retarder)、石膏ボード、プラスター、焼石膏等に年間230万tほど利用しており環境と資源を考慮したものである。

しかし、中国ではこのような脱硫石膏の需要が現在のところ見込まれておらず、韓国は良質な石灰石に恵まれず、米国、タイ等優良な石膏資源に恵まれた諸国では副生脱硫石膏の活用は進んでいない。排煙脱硫が普及していない中国では、硫酸化物、窒素酸化物を低コストで回収すると同時に、副産品として高価値の硫酸、硝安のような肥料あるいは、農地の土壌改良剤が得られるプロセスが開発されれば、農業生産性の向上を促す一石二鳥の技術となり得る。

また、石炭燃焼により生ずる灰の処理問題も、処分場確保の困難性のために、その有効利用技術の開発が望まれている。脱硫石膏と同様に材料資源としての活用が有効であり、セメント原料、セメント混合材、路盤材、人工軽量骨材、肥料、融雪材、人工魚礁材等の利用がなされているが、石炭灰の大量利用という観点から技術開発が必要であり、すでに我が国ではフライアッシュがセメント原料に活用されている。

1.3.3 資源開発と環境問題

経済発展に伴い、資源開発が活発化する一方で、各国での環境保全への配慮の必要性も益々高まっている。例えば金属資源の開発においては、探査、開発から操業、閉山の各過程及び製錬過程で環境保全対策等の環境に配慮した資源開発及び鉱害対策が求められるようになってきている。休廃止鉱山における抗廃水の処理をはじめ、閉山後の対策や、開発地区の土地の復旧までも考慮した資源開発計画が要求されている。

1.3.4 工業用水の確保とその処理、輸送問題

我が国は長大な海岸線を持ち、工業用水の確保も困難ではない。従って、大量の工業用水や石灰石が必要である湿式排煙脱硫装置の運転も問題は少ない。しかし、内陸工場立地のケースが多い諸国では、場所によって、この工業用水の確保が困難であり、石灰石や副生石膏の輸送も容易ではなく、日本型の湿式排煙脱硫装置の普及は難しい。また、循環使用するにしても、排水処理と運転に多大な工

エネルギーを必要とする。

1.3.5 環境と資源問題

以上述べたように大気汚染問題は深く資源問題に関係しておりこの対策は発生源地域の資源、技術の実状に沿って実施する必要がある。大気汚染対策には国際協力を求められているが、このためには各地の資源問題をよく理解することが求められるだろう。

1.4 地球環境問題

1.4.1 はじめに

大気に関する地球環境問題としては、地球温暖化、オゾン層破壊、そして対流圏大気の酸性化（いわゆる酸性雨）の諸問題があり、これらは地球環境問題が一般に注目されるようになるきっかけともなった。

1.4.2 地球温暖化

地球温暖化とは、大気中の微量の成分（化石燃料の消費に由来する二酸化炭素やメタン、オゾン、フロン等）が人間活動に伴って大気中に増加し、水蒸気などの古来より存在する温室効果ガス（地表から放射される赤外線を吸収し、熱が宇宙空間に逃げ出すのを防ぐ役割をするガス。温室のガラスがこの役割を果たしていることからこう呼ばれる）が果たしている保温効果以上の熱を大気圏内に蓄積し、地球の平均気温が上昇することである。IPCC（Intergovernmental Panel on Climate Change：気候変動に関する政府間パネル）によれば、温室効果ガスが現在の増加率で増え続けた場合、地上の平均気温は21世紀末までに約3度上昇するものと予想されている。これによって、海面の上昇や一部地域の少雨・乾燥化などの環境への様々な影響が懸念されている。地球全体の問題だけではなく、たとえば都市域の光化学オゾン汚染の深刻化¹⁾を招くなど、市民生活に密接に結びついた影響も考えられ、その影響は多種多様な側面をもっている。

地球温暖化に寄与する大気微量成分として問題なのは主に化石燃料の燃焼による二酸化炭素（CO₂）であり、メタンと一酸化二窒素（N₂O）がそれに続く。また最近では対流圏内のオゾンの重要性が指摘されている。フロン類は成層圏オゾン問題だけでなく温暖化に対しても重要な役割を果たしている。メタンなどの種々の大気微量成分は水蒸気や二酸化炭素に比較するとその濃度は低いが、水蒸気や二酸化炭素が吸収する領域以外の波長領域の赤外線（いわゆる窓領域）を吸収するため、低濃度でも温室効果増進能力が高い。二酸化炭素だけに話題を絞っても、大気中濃度の増減には化石燃料の燃焼に加えて、森林樹木の伐採や、海洋の吸収能の問題など、まだ明確な結論の出ていない課題もあり、今後もさらに研究が必要であろう。

地球温暖化に対する国際的取り組みとしては、前記 IPCC により、予測、影響、対策等について最新の知見がまとめられ、温暖化防止対策に科学的な基盤が与えられている。また1992年には国際的温暖化防止対策推進のために「気候変動枠組み条約」が締結され、大気中の温室効果ガス濃度を安定化することを目的に、締約国に温室効果ガスの排出・吸収インベントリーの作成、温暖化対策のための国家計画の策定と実施などの責任を課している。

1.4.3 成層圏オゾン層の破壊

成層圏のオゾン層は、太古より植物の光合成によって作り出された酸素が大気中に蓄積され、成層圏において光化学反応を受けることによって生み出されたものであり、高エネルギーの紫外線から地

表の生命を保護する貴重な防壁である。このオゾン層が、人間が放出するフロン類の光分解によって生じる塩素原子によって破壊されてしまうという危険性は、1974年にMolinaとRowlandによって指摘され²⁾、その後、南極におけるオゾン・ホールの発生とその拡大が確かにこの反応によるものであると確認されて、万人に衝撃を与えた。オゾン層が破壊されれば、エネルギーの高い短波長の紫外線が地上に降り注ぎ、皮膚ガンや白内障の増加など人体に対する直接影響のみならず、全動植物に対して甚大な被害を与えるものと懸念される。

国際的協力の下にオゾン層の保護を図るための取り組みは比較的早くから始められ、1985年「オゾン層の保護のためのウィーン条約」が、また1987年には「オゾン層を破壊する物質に関するモントリオール議定書」が採択された。この議定書にはオゾン層破壊物質の生産削減等の規制措置が盛り込まれていたが、オゾン・ホールの急速な拡大等、当初の予想以上にオゾン層破壊が進行していることから、1990年、1992年、1995年の三度にわたって見直され、規制対象物質の追加や規制スケジュールの前倒し等、段階的に規制が強化された。これら規制の影響で、最近大気中のフロン類の濃度は減少傾向にあることが観測されている。

1.4.4 対流圏大気酸性化（酸性雨）

化石燃料消費の増大に伴い、燃焼排ガスの一部として硫黄酸化物や窒素酸化物が大量に大気中に放出されている。また同時に放出される炭化水素類と窒素酸化物の光化学反応により、非常に酸化性の高いラジカルや、オゾン等のオキシダントと呼ばれる活性種が生成し、これらが二酸化硫黄や窒素酸化物を大気中で酸化して硫酸や硝酸を生成している。このために対流圏の大気は産業革命以前に比べると非常に酸性化している。このような酸性物質が雨に溶けて地上に降下する現象がいわゆる酸性雨であり、河川や湖沼水を酸性化して水生生物に被害を与え、森林や文化財・建造物にも影響を及ぼしているものと考えられている。

その原因物質のうち、硫黄酸化物は主に石炭や重油に含まれる硫黄分が原因であり、その対策は比較的現実的だが、中国のように膨大な量の石炭を用い、また低硫黄軽質油や天然ガスへの転換が容易でない国々では今後も息の長い取り組みが必要であろう。一方、窒素酸化物の排出対策はまだ遅れており、特に欧米や日本などの先進工業地域では、今後窒素酸化物対策が酸性雨問題解決のための焦点となる。

酸性雨現象の地域的広がり、温暖化やオゾン層問題に比べるとやや狭く、地球規模というよりは大陸規模の問題であるといつてよい。このため酸性雨対策の国際的取り組みも大陸ごとに行われている。アジアでは日本や、韓国、中国、台湾などの新興工業地域が集中する東アジア地域を中心とした取り組みがなされている。環境庁が提唱する「東アジア酸性雨モニタリングネットワーク」もその一つである。

(1.1) 参考文献

- 1) P. Warneck: *Chemistry of the Natural Atmosphere*, Academic Press (1987)
- 2) R.P. Wayne: *Chemistry of Atmospheres*, Claredon Press (1991)
- 3) B.J. Finlayson-Pitts and J.N. Pitts, Jr.: *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*, John Wiley & Sons (1986)
- 4) J. Heicklen: *Atmospheric Chemistry*, Academic Press (1976)
- 5) Okabe, H.: *Photochemistry of Small Molecules*, Wiley Intersci (1978)
- 6) 島崎達夫: 成層圏オゾン, 東京大学出版会 (1989)
- 7) 鷲田伸明, 秋元肇: 気相における光化学反応 化学総説 No.39, 無機光化学 日本化学会編, 学会出版センター pp14-38 (1983)

(1.4) 引用文献

- 1) Akimoto, H., Hatakeyama, S., and Washida, N., *Environ. Sci. Technol.*, 25, 1884-1890 (1991)
- 2) M. J. Molina and F. S. Rowland, *Nature*, 249, 810-812, 1974