

## 参考資料5. オゾン層破壊と大気質への影響

オゾン層破壊が大気質や対流圏大気組成に及ぼす影響についての最近の研究成果に関して、UNEPの環境影響評価パネル報告書（UNEP-EEAP, 2014）に総括されている。

### ア. オゾン層破壊物質の代替物質の影響評価

成層圏オゾン層の破壊は、人為的に放出されるオゾン層破壊物質（ODS）の増加によって引き起こされた。これまでオゾン層の保護を目的として、ODSの生産や使用、ならびに放出に対する規制が進められる。ODSとして規制対象となっている物質は分子内に塩素や臭素元素を含む長寿命有機化合物である。

ODSに対する規制が進む中、ODSの代替となる様々な候補物質の開発も進められてきた。代替物質の中には、分子内に、フッ素、塩素、臭素と言ったハロゲン原子を組んだ有機物が含まれている。また、人為起源以外にも生物活動によってもハロゲン原子を含んだ有機物が大気に放出されている。更に、領域によっては、活性ハロゲン化学種が対流圏大気における重要な酸化剤としての役割を果たすことも知られている。

### 臭素化メタン類

ブロモホルム（ $\text{CHBr}_3$ ）やジブロモメタン（ $\text{CH}_2\text{Br}_2$ ）は海洋からも大気に放出されているが、その放出量の推定精度は向上している。大気に放出されたブロモメタン類の光酸化反応による臭素原子の放出に伴う地表レベルのオゾンの破壊も地域によっては観測されている。熱帯域はブロモメタン類の放出強度が高い地域であると同時に鉛直輸送も活発な地域である。ブロモメタン類の光化学的な大気寿命は1~3週間程度と短寿命であるが、それにも関わらず、熱帯域で放出されたブロモメタン類の90%以上が成層圏に輸送されると見積もられている。

### 1-ブロモプロパン

1-ブロモプロパン（ $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ ）は、殺虫、薬剤、第四級アンモニウム化合物合成に使用されているほか、ODSであるCFC-113やメチルクロロホルムの代替物質として金属や電子部品の洗浄剤、接着剤の噴霧剤などの用途で用いられてきた。アメリカ環境保護庁（USEPA）の新規代替物質に関する政策（SNAP）では、工業用機器のための代替洗浄剤としての用途のみに対して使用承認を行っている。しかしながら、実験動物を用いた毒性試験から、発がん性を始めとした毒性が認められている。

### 一酸化臭素

一酸化臭素（ $\text{BrO}$ ）は南半球の清浄海洋大気においてジメチルスルフィド（DMS）の主要な酸化開始剤の一つとして働いていると考えられている。DMSの大気酸化は海洋大気における主要なエアロゾル生成源であり、雲形成や光散乱に寄与することで、気候にも影響を

及ぼす。一酸化臭素の主な生成源は海塩粒子と考えられている。

### 塩化メタン類

四塩化炭素は ODS の一つとして規制対象になっている物質であるが、大気中の四塩化炭素濃度の減少は削減スケジュールからの予想よりも緩やかであることから、確認されていない発生源が存在する可能性がある。

クロロホルムの発生源については、人為発生源、自然発生源とも今なお、不確かな部分がある。充分には認識されていない主要な自然発生源の一つの候補として泥炭沼地が考えられている。泥炭沼地の様な発生源は今後の気候変化や土地利用の変化によって、その発生量は影響されるため、今後の推定に不確実さをもたらす可能性がある。

### HCFO 1233zd(E)

ヒドロクロロフルオロカーボン (HCFC) は CFC の代替物質として初めに検討された物質であるが、OH ラジカル反応による大気寿命が必ずしも充分には短くなく、成層圏への塩素原子の供給源となり得る可能性があることから、現在では規制対象となっている。

これに対し、trans-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン (HCFO 1233zd(E)) は発泡剤、冷媒、ならびに溶媒の用途で代替物質として最近開発された物質である。一連の毒性試験でも低い毒性レベルを示している。なお、HCFO (ヒドロクロロフルオロオレフィン) は HCFC の一種だが、C=C 二重結合を有しており大気寿命が通常の HFC に比べても著しく短いため、ODP 値は極めて小さい。それ故、C=C 二重結合を有している (オレフィン: アルケン系化合物) ことを明示し、HCFC と区別するために HCFO と表記されている。

### フッ化スルフリル

規制対象となっている臭化メチルの代替物質として燻蒸剤として用いられており、今後使用が拡大することも予想される。フッ化スルフリル (SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>) の大気中での酸化反応による寿命は長く (>300 年)、主要な除去過程は雲水への溶解込みと降水過程と考えられる (想定される寿命は数週間)。最終的には海水中で、無機硫黄とフッ素への分解と考えられており、分解生成物による環境影響も特段の懸念は示されていない。なお、フッ化スルフリルは大きな温暖化ポテンシャル (GWP 値) を有していることが報告されている。

### ヨウ化パーフルオロブチル

1-ヨウ化パーフルオロブチル (n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>I) は、航空機の代替クリーナー、宇宙産業での酸素システムの洗浄剤などの用途での CFC-113 の代替物質の候補の一つである。大気中では光分解が主要な消失過程と考えられ、その寿命は数時間程度と推定されており、ODP ならびに GWP も非常に小さい。

### ヒドロフルオロオレフィン

ヒドロフルオロオレフィン (HFO) は、HCFO (ヒドロクロロフルオロオレフィン) と同

様、HFC（ヒドロフロロカーボン）の中でも C=C 二重結合を有するアルケン系化合物の総称として用いられている。HFO1234ze と HFO1234yf は冷媒、発泡剤、エアロゾル噴霧剤等の用途での代替物質として開発された物質である。HFO1234ze に関しては、急性毒性や遺伝毒性試験では、低い毒性を示している。また大気寿命も短く、GWP も小さい。

## イ. オゾン層破壊に伴う大気質と対流圏大気組成に対する影響

### OH ラジカル

メタン、HCFC、HFC などの温室効果ガスの大気寿命は OH ラジカルとの反応に大きく依存する。また OH ラジカルの関与する化学過程は光化学オゾンやエアロゾルの生成に大きく影響している。よって、OH ラジカル濃度やその長期的な変化を理解し、今後の変化を予測することがオゾン層破壊の大気質への影響を評価する上で大切である。

OH ラジカルは反応性が高く、その大気中濃度は極めて低く、また環境条件の変化に極めて敏感に応答するため、OH ラジカルの直接計測は容易ではない。一方、大気質を評価する上で、OH ラジカルの挙動を理解することは重要であり、OH ラジカルの濃度変化や反応性を直接追跡することが大気光化学モデルの妥当性評価の点でも大切である。最近の OH ラジカルの直接計測法の進展や応用例の増大に加え、相互検証実験なども進み、直接計測法を利用した観測も増えてきた。その結果、OH 濃度とオゾンの光分解速度 ( $J(O_3)$ ) との間に直線関係が存在\*することが最近の OH 直接計測法を用いた観測からも確かめられた。 $J(O_3)$  がオゾン全量に依存することから、オゾン全量が 1%減少するごとに  $J(O_3)$  は約 1.5%増加すると予想される。

光化学的に生成した OH ラジカルは、大気中での微量成分との反応で消失するが、その一部は大気中での光化学反応において再生される。都市域やいくつかの森林地帯で行われた OH ラジカルの直接計測では、観測された OH ラジカル濃度と数値モデルから予測される濃度との間に比較的良い一致が認められている。一方で、イソプレン (2-メチル-1,3-ブタジエン) などの植物起源炭化水素濃度が高く NO<sub>x</sub> 濃度が低い地域では、実測された OH ラジカル濃度が数値モデルから予想される濃度と比べてはるかに高い、という現象が観測されている。この事は、低 NO<sub>x</sub> 条件下でのイソプレンなどの植物起源炭化水素の OH 酸化反応系の反応機構が充分には理解できていない可能性を示唆している。また最近では、OH ラジカルの反応性を直接計測する手法も開発され、色々な環境下での OH 反応性の観測が行われた結果、いくつかの観測では、実測された OH 反応性は計測される反応性ガス濃度から予想される反応性に比べて大きくなる現象が見い出されており、OH ラジカルの消失に関与する未計測の物質の存在が指摘されている。

OH ラジカルの全球的な濃度は大気中の微量成分 (例: メチルクロロホルム) をトレーサーとして用いて見積もられている。OH ラジカルの平均濃度やその長期的トレンドについて

\* OH ラジカルの主要な生成源がオゾンの光分解によって生成する励起酸素原子と水蒸気との反応であることから、OH ラジカル濃度と  $J(O_3)$  との間には直線関係の存在が期待される。

は、観測データからの見積もりや数値モデルによる推定のいずれにおいても今なお、不確実性が残されている。CO や NO<sub>x</sub> の発生量の不確かさや光化学過程のメカニズムの理解の不十分さが原因と思われる。この様な不確実性は存在するものの、数値モデルによる将来の OH ラジカル濃度の変化を推定した結果、OH 濃度は CH<sub>4</sub>、CO、NO<sub>x</sub> などの今後の放出量に大きく依存し、北半球と南半球で将来の OH 濃度分布が非対称的になる可能性があることが指摘されている。更に、微量気体の放出量に変化がない条件では、成層圏オゾンが 1980 年レベルに回復すると OH の全球平均濃度は 1.7%減少するとのモデル予測もある。

## オゾン

対流圏のオゾンは都市から地球規模のいずれのスケールにおいても注目すべき最も重要な大気汚染物質の一つである。対流圏におけるオゾンの供給源は成層圏からのオゾン流入と対流圏での光化学的なオゾン生成である。特に後者の光化学的なオゾン生成では、VOC と NO<sub>x</sub> が関与するため、今後の対流圏オゾンの変化には、これらの汚染物質の種類やその放出量の変化が重要な因子である。さらに、太陽紫外線も対流圏オゾン量の変化に影響を及ぼす因子の一つである。

都市レベルでの地表オゾン濃度のトレンドは都市ごとに異なっているが、ヨーロッパや北アメリカの都市では減少傾向が、一方アジアの都市では増加傾向が報告されている。地域スケールで見ると、バックグラウンドオゾンは多くの地域で増加傾向が認められている。それぞれの地域でのオゾン濃度は、観測を行っている近傍での光化学オゾン生成のみならず、遠隔地域で生成されたオゾンの長距離輸送にも依存するため、オゾン前駆体の放出量が増大している地域の影響が半球規模でのオゾン濃度のトレンドに現れる可能性もある。一方、オゾンゾンデ観測データや清浄地域での地表オゾンのモニタリングデータの解析からは、過去 20~40 年間でオゾンの増加はその初期に顕著に認められ、逆に近年は明瞭な増加傾向が殆ど認められないとの報告もある。

対流圏のオゾン濃度は、対流圏での光化学的なオゾン生成以外に、成層圏からのオゾンの流入によっても影響を受ける。成層圏オゾンの変化は、紫外線量に影響を及ぼすだけでなく、成層圏から対流圏へのオゾンの流入量にも影響を及ぼす。今後の温室効果ガスの増加と成層圏オゾンの回復は大気の循環を加速し、成層圏から対流圏へのオゾンの輸送量を増加させる方向に働くものと予想される。

最近の全球化学輸送モデル実験から、今後のオゾン層の回復に伴う太陽紫外線の減少は地表オゾンを増加させる方向に作用し、特にその影響は高緯度ほど大きいとの報告もある。しかしその一方で、オゾン層の回復に伴う紫外線量の変化が直接オゾン濃度に及ぼす影響は限定的であるとする報告も有り、紫外線量の変化の影響評価には大きな不確実性がある。

## エアロゾル

対流圏エアロゾルは人の健康や生態系への影響だけでなく、エアロゾルによる太陽光の散乱や吸収並びに雲核として働きを通して、直接・間接的に放射強制力に影響を及ぼす。オ

ゾン層破壊は、特に大気中での化学反応によって二次的に生成されるエアロゾル（硫酸塩、硝酸塩、有機物等を含有するエアロゾル）に影響を及ぼす可能性があると考えられる。二次エアロゾルの中でも有機物質で構成されるエアロゾル（有機エアロゾル）については、その生成機構やエアロゾルの消失過程を十分に把握できているとは言えず、未だに数値モデルは実測のエアロゾル量を過少評価する傾向にある。

紫外線は二次エアロゾルの生成に重要であると共に、その消失にも何らかの役割を果たしていると思われる。しかしながら、紫外線の変化が二次エアロゾルの収支に如何に影響するかは十分には評価されていない。

将来のエアロゾル濃度の変化に関しては、ブラックカーボンや有機エアロゾルは、今後数十年間は引き続き濃度が増加し、その後減少傾向に移ると予想されているが、その時期や程度は他の汚染物質の放出量を含めたシナリオに強く依存する。また気候変化がエアロゾルに及ぼす影響評価についても極めて大きな不確かさが存在している。気候変化は気温や水蒸気量の変化、植物活動の変化に伴うエアロゾル前駆体の放出量の変化などを介してエアロゾルの生成速度に影響する。更には山火事の発生頻度・強度の変化もエアロゾル量に大きな影響を及ぼす。一方、エアロゾルの光学特性、吸湿特性、雲核生成特性は放射強制力に影響を及ぼす。またこれらのエアロゾルの物理・化学特性はエアロゾルの生成、成長、ならびにエージング過程に依存する。この様な複雑なフィードバックの存在が、気候変化がエアロゾルに及ぼす影響の評価を難しくしている。