

## 水と大気化学 その2

岩 坂 泰 信\*

水と言うと圧倒的に液体状の水をイメージすることが多く、そのことに影響されているのかどうかはつきりしないが、成層圏やその上に広がっている空間での水を考えることはあまりないかもしれない。しかし、上下方向の空間スケールを広げ、時間スケールを長くして水の循環系を考えて見ると、気象で取り扱われる水を理解する上で興味深い話題がそのような領域でもいろいろ見つかる。ここでは、「水と大気化学 その1」に続き気象のABCにふさわしい話題を取り上げたい。

### 1. 成層圏や中間圏の水

対流圏上部から成層圏、さらには中間圏にいたる領域の水蒸気分布に関する科学的知見は、1960年代から急速に増え始めた。国際地球観測年 (International Geophysical Year: IGY, 1957~1958) という名で行われた国際共同観測には世界各国が参加し、地球規模の観測ネットワークを組織して多くの観測が実施された。我が国では、特別の予算を組んで大学や省庁の研究機関が多数参加した。官民挙げての南極観測もこの事業に対応して行われたものであるし、宇宙開発が本格化するきっかけもこの出来事と無縁ではない。ロケットや大型気球のような魅力に富んだプラットフォームの登場は、多くの気象研究者に成層圏の気象へ関心を向けさせる大きなきっかけになった。

今日では成層圏には「赤道から極方向へ向かう物質 (大気組成) の流れ」が存在することは自明のこととして受け入れられている。このような認識が一般化する

上で、大きな役目を果たしたのは当時行われた成層圏の水蒸気観測とオゾン観測と言える。この物質の流れは、この方面の研究に功績のあった研究者の名を取ってブリューワー・ドブソン循環 (Brewer-Dobson circulation) と呼ばれることもある。

ブリューワーの指摘した事柄で極めて重要なものに「成層圏における水蒸気の濃度は極めて一様に分布している」がある (Brewer 1949)。太陽放射をよく受ける赤道域で暖められて上昇した空気が赤道域の対流圏界面を通過して常に成層圏に吹き込まれているとするなら、寒冷な対流圏界面付近で大気中の水蒸気の多くは (相変化を生じ) 氷の粒子となり落下してゆく。そのようにしてもなお残った水蒸気を含んだ空気が成層圏に吹き込まれ成層圏全体を満たすようになるというものである。そのことを推測させるように、成層圏の水蒸気濃度はおおよそ 5 ppm であり、この濃度は赤道域の対流圏界面付近の代表的な温度  $-80^{\circ}\text{C}$  当たりの飽和水蒸気量に近いのである。

このようにして、成層圏の水蒸気濃度について基本的な理解が固まるにつれて成層圏の水蒸気がどのような役回りを演じているかに関しても次第に関心もたれるようになってきた。ただ、液体や固体状態 (雲粒や雨粒) の水と気体状態の水の間の相変化は対流圏でこそ頻繁に生じているが、成層圏の水蒸気は赤道域での相変化を経験して微細な氷になったものは落下 (フリーズアウト) して残りかすとなった水分といった印象が強く、水の相変化と言う観点から議論されることは少なかった。IGY以降、成層圏水蒸気の濃度分布を正確に測ることが世界的な潮流になった。それと関係して得られた分布が時間的にどのように変動しているのかについてもブリューワー・ドブソン循環と関係づけて関心もたれた。しかし、この限りにおいては

\* Yasunobu IWASAKA, 滋賀県立大学,

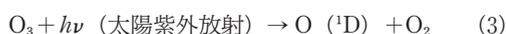
iwasaka@mti.biglobe.ne.jp

© 2014 日本気象学会

「水の化学反応」に対する関心はやや希薄であった。この方面の関心が高まってきた時期は、それまで広く受け入れられていた成層圏オゾン層の生成機構（提唱者の名前を冠してチャップマンのモデル, Chapman Model, と呼ばれ、大気中の酸素のみがオゾン生成・消滅反応に関与すると仮定した理論）を修正しようとした研究者らが（水が成層圏で分解される時に生まれる）OH ラジカルに注目し始めた頃からである。

成層圏の水蒸気の持つ機能については、一つは上に述べたようにオゾンの化学と関係し、もう一つは成層圏エアロゾルと関係したものである（第1図）。

成層圏では、紫外域の太陽放射が豊富に存在しそれを吸収した酸素分子 ( $O_2$ ) の光分解がきっかけとなってオゾン層が形成され一連のオゾン化学反応系が作られている。繰り返して書くがこのオゾンが太陽紫外放射を吸収して



が活性の高い  $O(^1D)$  を作る。

この  $O(^1D)$  は、水と衝突して以下のように OH ラジカルを作る（これも繰り返す）；



また、メタン ( $CH_4$ ) と衝突して OH と  $CH_3$  ラジカルを作る（なお、成層圏の  $CH_4$  の酸化反応は、OH を作ることに並んで成層圏の水を作る源として重視されている）；



メタン ( $CH_4$ ) と並んで温室効果ガスとして関心の高い一酸化二窒素 ( $N_2O$ ) も対流圏ではあまり破壊されず、成層圏に拡散してきて以下のように反応して消失する；



以上の(3)から(6)までの反応が、成層圏や中間圏の水を語るに当たって重要な初期反応である。反応に出てきた水、メタンおよび  $N_2O$  の多くが対流圏からやってきたものである。水についてはメタンが酸化して生じたものが混じっている。(5)の反応をスタートとするメタンの一連の酸化反応で作られた水の存在割合は下部成層圏、上部成層圏、中間圏と高度が増すに従って高くなり、中間圏ではほとんどがメタン起源と考えられている。なお、対流圏でメタンが酸化される

始まりの反応は OH ラジカルとの衝突反応である。

水と  $O(^1D)$  の衝突によって OH が生じる反応は、成層圏の OH の主要な生成源であり、生じた OH はオゾンの破壊反応で大きな役割を果たしている（例えば、OH と  $HO_2$  による、オゾン破壊連鎖反応。重要な反応一覧参照）。

この OH ラジカルのすごさと言うのは、単に「OH と  $HO_2$  によるオゾン破壊」だけでなく、極めて多くのオゾン破壊反応に関与している点である。

なお、現在の成層圏では、成層圏のオゾン破壊のかなりの部分がフロン起源の塩素酸化物 (Cl および ClO をまとめて、Clx あるいは ClOx) によるとされている。

この塩素酸化物 (Clx あるいは ClOx) はメタンや窒素酸化物 ( $NO_x$ ) と反応して、オゾン破壊能力の低い物質 HCl (塩酸) や  $ClONO_2$  (硝酸塩素) になることによってオゾン破壊反応系から抜け出してくる。このような物質をリザーヴァー (reservoir, 貯留物などと訳すとうまく感じが伝わらないのでカタカナで表記するが) と呼んでいる。選手交代が認められているスポーツで、出番を待ちながらベンチにいる選手にやや似ている。ある局面になるとグラウンドからベンチに引き下がる。しかし、局面が動いて監督の交代指示が出ると「それっ！」と言って出て行って戦うと言うわけである。

さてそのベンチにいる HCl だが、OH に会おうと、



の反応を通して再び危険な Cl となってオゾン破壊に向かうと言うわけである。

オゾン破壊反応の中で上に出てきた水素酸化物 ( $HO_x$ ) や塩素酸化物 (Clx または  $ClO_x$ ) と並んで窒素酸化物 ( $NO_x$ ) がある。 $NO_x$  の主要な生成反応が、一酸化二窒素 ( $N_2O$ ) から NO を作る(1)の反応である。

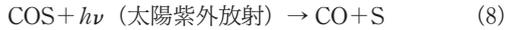
$NO_x$  がオゾン破壊の連鎖反応系を形成する一方で、Clx と反応してオゾン破壊能力のない硝酸塩素 ( $ClONO_2$ ) を作るプロセスは「毒を以て毒を制する」反応として有名である（重要な反応一覧を参照）。

類似のことは、水素酸化物 ( $HO_x$ ) と窒素酸化物 ( $NO_x$ ) の間でも見られる。

このように、成層圏では水から生じる OH ラジカルはオゾン反応に関して大変多彩な役目を果たしているのだが、この物質の面白さはこれにとどまらず大気

中のメタンやカルボニルサルファイド (COS) のような反応性の低い有機物とも関係しており成層圏エアロゾル層が形成される上で、大きな役割を果たしているのである。

主として海の微生物活動から出てくる硫黄有機化合物のなかで COS は極めてタフな物質で成層圏ではほとんど壊れない。成層圏に拡散してくると太陽紫外放射を浴びるか OH ラジカルと反応して壊れる：



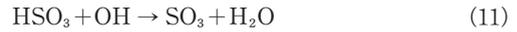
生じた HS や S は酸素 (O<sub>2</sub>) や OH と反応して酸化の度合いを上げてゆき、二酸化硫黄 (SO<sub>2</sub>) に変換される。生成した SO<sub>2</sub> は以下のように OH ラジカルと反応して



硫黄酸化物のラジカル HSO<sub>3</sub> を作ると考えられている。

この HSO<sub>3</sub> ラジカルは、いろいろな反応を通して成層圏エアロゾルの生成につながっていく。このあたりの詳細なプロセスは長年にわたって未解決の状態にあ

る。が、次のようなプロセスを想定する研究者が多い；



SO<sub>3</sub> はこのような気相反応のほかにも、既存のエアロゾル粒子に直接衝突して沈着してエアロゾル中の水分もしくはエアロゾルにぶつかってくる水分子と反応して H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を作って安定化する過程も想定されている。このようにして、硫酸の生成が盛んな場所が形成され、そこで硫酸エアロゾル粒子が作られる (第1図)。

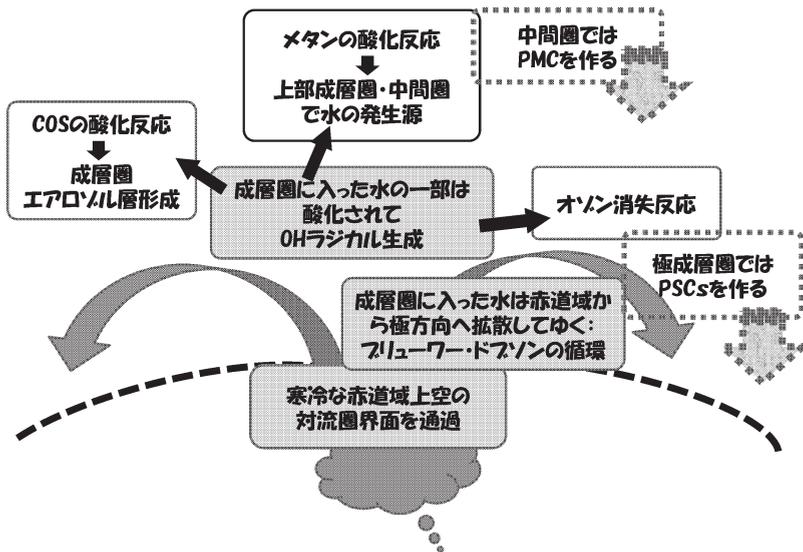
このように、OH ラジカルは成層圏にやってきた COS の酸化反応に関わることによって硫酸蒸気や硫酸エアロゾル形成に大きな影響を与えている。

大きな火山噴火の際には成層圏エアロゾル濃度が通常の数百倍から数千倍にもなって真っ赤な夕焼けが観測されたりするので多くの人の目を引くが、静穏時の成層圏においてもエアロゾル濃度の高い場所があり成層圏エアロゾル層と呼んでいる。このバックグラウンド的なエアロゾル層は、COS が起点となった一連の光化学反応系の中で生まれてくる H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> と H<sub>2</sub>O が反応して作る小さな液滴が主要な組成と考えられているのである (第1図)。

冬の極地方の成層圏では、太陽放射が届かず極めて寒冷な状態になる。既に述べたように、このような寒冷な成層圏では極成層圏雲 (PSC あるいは PSCs) と呼んでいる雲が出来る。この雲の組成の代表的なものは硝酸 3 水和物の結晶 (タイプ 1 の PSC) や水の結晶 (タイプ 2 の PSC) である (PSC のタイプを参照)。これらの雲粒子が出来るとは成層圏の水が本質的に重要である。

また、粒子が出来るときの足場となるタネとして硫酸エアロゾル粒子が想定されている。

成層圏の上に広がっている



第1図 赤道上空の対流圏界面を通して成層圏に入った水は極方向に流れる物質流によって極方向に拡散してゆく。この間に作られる OH ラジカルは多くの化学過程に関わっている。対流圏から拡散してきた COS との反応は成層圏エアロゾル粒子形成に本質的なものである。PMC や PSC 粒子が重力落下する過程は、地球規模の水循環・収支の上では、地球からの水の散逸を防いでいるものとして重要視されている。

る中間圏の夏の高緯度地帯では極中間圏雲 (Polar Mesospheric Clouds, PMC. なお、この場合は複数形の s をつけた形の PMCs と略記するケースは少ないようである。理由はわからない) あるいは夜光雲 (Noctilucent Clouds) がしばしば見られる。古手の研究者には夜光雲のほうがおなじみと思われるが、もちろん筆者もそうである。

この雲の発生高度は中間圏界面付近である。目でも見ることが出来、高緯度地方にある気象や大気関係の研究機関のパンフレットの表紙にはこの雲の写真がしばしば登場する。

雲の形状に内部重力波の影響が見られることから、大気の波動などの力学過程の観点からも研究されて来た。

この雲の形成も当然のことながら水蒸気が絡んでいるのだが、この高度の水の多くはメタンから生じた水と考えられている。

夏の高緯度地方の中間圏界面付近の温度は、地球大気 (大気の実験の仕方も難しいが) の中で最も低温を示す場所であろう。大よそ  $-120^{\circ}\text{C}$  以下である。このあたりの気圧における氷飽和点 (大よそ  $-133^{\circ}\text{C}$ ) 以下になることも珍しくない。そんなわけで、水分と氷結晶を作るタネがあればこのあたりに氷晶とでも言うべきものが生まれても不思議ではない。現時点では、多くの人に受け入れられている PMC 形成シナリオは、「イオンを核として水分子が分子の集合体、水分子クラスター、を作りそのクラスターに次々と水分子が附着して氷結晶を作る」と言うものである。当然のことながら大きく成長した微結晶ないしは巨大クラスターは重力によって落下するがこの高度の空気の密度から考えて、おおよそ 50 nm 程度まで成長すると活発な落下運動を起こしているであろう。言い換えると、水が地球から脱出しないようにする最後のバリアーになっているのである (第 1 図)。

水の地球からの脱出と言う話を書いたついでに、Polar wind (ポーラーウインド) について触れておきたい。太陽風 (Solar wind, ソーラーウインド) は耳にする機会が多いと思われるがポーラーウインドなのである。地球の極地方の上空から宇宙空間に向かって流れ出しているプラズマで水素イオン ( $\text{H}^+$ ) が主な組成である。その次に目立つのがヘリウムイオン ( $\text{He}^+$ ) や酸素イオン ( $\text{O}^+$ ) なのである。いかにも、水を想像させる組成の組み合わせである。プラズマの運動から考えても興味ある問題が多いところから、50

年以上も前から研究者を引き付けてきたトピックスの一つである。地球から水が逃げてゆくと言う視点から時々議論される話題である。

成層圏や中間圏の水の研究は人工衛星観測が行われるようになってから急速に発展した。研究の内容が深化したと言うより研究者の数が急増した。当初は、それこそ「ブリューワー・ドブソン循環」の確認作業と言った風であったが、次第に観測結果が蓄積され始めると時間スケールの長い現象 (気候変動や太陽活動の影響等) が大きな話題になってきた (例えば, Randel *et al.* 2006; Thornton *et al.* 2009)。

この領域の水の生成にメタンの酸化反応が本質的に関わっていることから、太陽活動の影響はまずもって水の濃度変動に出てくると思われる。さらに水の循環と言う点から PMC の活動を考えて見ると、水をトラップする PMC が中間圏イオン (イオン生成は太陽活動の影響を直接的に受けている) を核にしていることから PMC の活動もまた太陽活動の影響を受けるはずである (第 1 図)。

## 2. 大気イオンと水

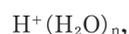
中間圏界面だけでなく成層圏下層も巨大な水分子クラスターが存在するところなのである。中間圏界面の PMC の観測がもっぱらライダーやレーダーを使ったリモートセンシングに頼っているのと違い、こちらは大型の気球を使って直接資料を採集することによって行われている。観測は成層圏まで質量分析器を持ちあげて行う。

質量分析の結果、原子質量単位 (Atomic Mass Unit, AMU,  $^{12}\text{C}$  の 12 分の 1 と定義されているが大ざっぱには水素原子 1 つの重さと考えて良い) で 1000 や 2000 になろうと言うクラスターなのである。水素原子にして 1000 個や 2000 個分の重さと言うことになり、解析の結果は、硫酸、硝酸、アセトン、アセトニトリル、水などからなるクラスターが想定されている。しばしば報告されているものは簡単な構造のものでは、

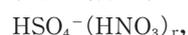
硫酸と硝酸のイオン；



水の分子クラスター；



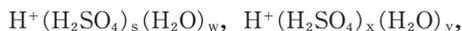
硫酸と硝酸の分子クラスター；



アセトンを含む水分子クラスター；



硫酸と水のクラスター；



などである。ここで、 $n$ ,  $r$ ,  $m$ ,  $s$ ,  $w$ ,  $x$ ,  $y$ ,  $p$ ,  $q$  などの添え字は2以上の整数でクラスターを形成する分子の数を示している。

室内実験では、上記のようなクラスターのほかに極めて短寿命のクラスターが多数見つかっており、上記のような安定して存在するクラスターが出来る途中のものではないかと考えられている。

これらの巨大クラスターは、エアロゾル研究者からは粒子の芽（エンブリオと呼ばれる）とも言うべきものとみなされている。室内実験と並んで、分子クラスター形成過程やそれに続くエアロゾル成長過程に関する計算機を使った実験はヨーロッパではことのほか盛んである（Arnold 1980; Henschen and Arnold 1981; Enghoff and Svensmark 2008）。

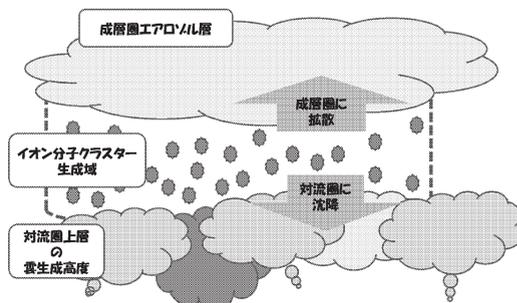
観測は成層圏まで質量分析器を持ちあげて行うと言うなかなか難しい技術なので、おいそれと追試が出来ない。この分野は長い間にわたって限られた少数の観測チームの独壇場となってきた。

成層圏エアロゾル層にやや重なるようにしてこのイオン濃度の高い領域が存在していると考えられ、成層圏エアロゾルが生成する時の足場の役目を果たしているのではないかと考えている研究者もいる。また、雲粒子生成のさいの核にもなっているのではないかと言うのである（第2図）。

クラスター化した分子集団のイオンが形成するにあたっては、水分子特有の水和しやすい性質（元をたどれば、水分子の構造や水素結合の存在）が大きく寄与していることは多くの研究者が認めるところである。

### 3. 水と環境と人間

生命が海で発生したことに起因すると思われるが人間の活動は水と大きな関わりを持ってきた。気象現象は人間にとって好むと好まざるとに関わらず付き合っただけならば現象であるが、人間が生きてゆくための様々な活動が新たな大気現象（しばしば環境問題と呼ばれる）を作りだしている。これらの現象はほとんどの場合何らかの形で水が関与している。



第2図 大きなイオンクラスターが見られる高度は成層圏の底部であり、この領域から上下に拡散して成層圏エアロゾルや対流圏の雲粒子のニュークリエイションに関わっている可能性が指摘されている。

気象学は、社会の様々な動きと密接な関わりを持ちつつ発展してきた。中でも水や水蒸気が直接的に関わる場所では、その感は極めて強い。

酸性雨や光化学スモッグなど、雲や降水と関わりのある現象が解決が急がれる環境問題として長い間関心を集めてきた。また、身近なところでは反応性が低く水との関わりが今一つはつきりしない、メタンや一酸化二窒素も成層圏に拡散してゆき、強い太陽紫外放射のもとで進行している反応系に入りこんで地球環境に大きな影響を与えている。

メタンは土地利用の拡大や家畜の頭数の急増によって大気中濃度の増加が顕在化している物質である。メタンは温室効果気体であるとともに成層圏や中間圏の水蒸気の源でもある。人間活動が引き起こす中間圏での水の経年的な増加を指摘する研究者もいる（MacKenzie and Harwood 2004）。もしそうであるなら、人間活動の影響はオゾンホール高度を越えて中間圏にまで具体的な形で現れ始めていると言わざるを得ない。本小論では、水循環と言う視点に立つことによって、気象学で相変化を中心にした水の研究や解決が迫られている環境問題の研究にいささか広い視野を持って臨めるのではないかとする点を指摘したかったのである。

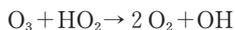
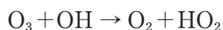
### 参考文献

- Arnold, F., 1980: Multi-ion complexes in the stratosphere—implications for trace gases and aerosol. *Nature*, 284, 610–611.
- Brewer, A. W., 1949: Evidence for a world circulation provided by the measurements of helium and water

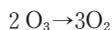
- vapour distribution in the stratosphere. *Quart. J. Roy. Meteor. Soc.*, **75**, 351-363.
- Enghoff, M. B. and H. Svensmark, 2008: The role of atmospheric ions in aerosol nucleation—a review. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, **8**, 7477-7508.
- Henschen, G. and F. Arnold, 1981: New positive ion species in the stratosphere. *Nature*, **291**, 211-213.
- MacKenzie, I. A. and R. S. Harwood, 2004: Middle-atmospheric response to a future increase in humidity arising from increased methane abundance. *J. Geophys. Res.*, **109**, D02107, doi:10.1029/2003JD003590.
- Randel, W. J., F. Wu, H. Vömel, G. E. Nedoluha and P. Forster, 2006: Decreases in stratospheric water vapor after 2001: Links to changes in the tropical tropopause and the Brewer-Dobson circulation. *J. Geophys. Res.*, **111**, D12312, doi:10.1029/2005JD006744.
- Thornton, H. E., D. R. Jackson, S. Bekki, N. Bormann, Q. Errera, A. J. Geer, W. A. Lahoz and S. Rharmili, 2009: The ASSET intercomparison of stratosphere and lower mesosphere humidity analyses. *Atmos. Chem. Phys.*, **9**, 995-1076.

### 重要な反応一覧

- 水素酸化物 (HOx) によるオゾン破壊  
成層圏のオゾン化学において、水蒸気起源の OH や HO<sub>2</sub> はオゾン破壊の連鎖反応系を作ることで早くから知られていた反応である。

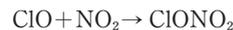


正味の反応としては



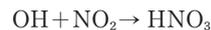
が進行する。

- オゾン破壊物質同士の反応  
「毒を以て毒を制する」反応として有名なものが、



である。活発にオゾン破壊を行う塩素酸化物のグループ (Cl, ClO) のほとんどが人為起源のフロン (クロロフルオロカーボン) などから作られるため、人間活動によるオゾン層破壊として、Cl と ClO によって形成するオゾン破壊連鎖反応は多くの研究者によって取り上げられて来た。また、窒素酸化物のグループ (NO, NO<sub>2</sub>) によるオゾン破壊も、肥料の大量使用に伴って濃度増加を続けている一酸化二窒素 (N<sub>2</sub>O) のためにさらに速度を上げるのではないかと危惧されて来た。しかし、この2つのグループの組成が混合した状態では相互に反応し、安定な ClONO<sub>2</sub> を作ってオゾン破壊反応系から抜け出してしまうのである。

水素酸化物 (OH や HO<sub>2</sub>) と窒素酸化物 (NO, NO<sub>2</sub>) の間でも類似の以下の反応でそれらの組成がオゾン破壊反応から離脱している。



- 成層圏にまで拡散した COS が S や HS に変換された後の酸化反応

