

第1章 序論

1-1 地球環境問題

1-2 環境問題の質の変遷

最初は公害問題 → 公害 → 環境問題と称する場合

- 被害者が特定企業の周辺住民に限定されない
- 影響を及ぼす化学物質自体に毒性がない。(フロンとか)
- 被害者と加害者の区別がはまりしなくなった
- 被害が広域になった。(場所的)
- 時間的にも、広がり大きい(未来への影響)

1-3 化学で用いられるSI単位と接頭語

<接頭語>

10^{-15}	10^{-12}	10^{-9}	10^{-6}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}
f	p	n	μ	m	c	d
フェムト	ピコ	ナノ	マイクロ	ミリ	センチ	デシ

	10^3	10^6	10^9	10^{12}	10^{15}
大文字	k	M	G	T	P
	キロ	メガ	ギガ	テラ	ペタ

<SI基本単位>

	記号	単位	単位の記号
長さ	l	メートル	m
質量	m	キログラム	kg
物質	n	モル	mol
時間	t	秒	s
電流	I	アンペア	A
温度	T	ケルビン	K

1-4 濃度の単位

①パーミル

%	‰	ppm	ppb	ppt
百分率	千分率	百万分率	十億分率	1兆分率
10^{-2}	10^{-3}	10^{-6}	10^{-9}	10^{-12}

<例> mg/g ng/g ng/g pg/g

... 質量

 g/kg cm^3/m^3

... 体積

1g 中 〇〇mg の物質
→ 〇〇‰

- kg
 。固体の場合... 単位質量当りで表す。
 $\text{mg/g} = \text{g/kg} = \%$, $\mu\text{g/g} = \frac{\text{mg}}{\text{kg}} = \text{ppm}$ など
 。気体の場合... 単位体積当りで表す。
 $\text{cm}^3/\text{m}^3 = \text{ppm}$ (質量の ppm と区別して ppmt と書くこともある)
 。液体の場合... 単位体積当りの質量で表すことが多い。
 $\text{g/dm}^3 \equiv \text{g/kg} = \%$, $\text{g/m}^3 \equiv \text{g/ton}$
 (注) 立方デシメーター $\equiv \text{g/L}$ (リットル)
 $10\text{cm} \times 10\text{cm} \times 10\text{cm} = 1\text{dm} \times 1\text{dm} \times 1\text{dm} = 1(\text{dm})^3$
 $\frac{\text{g}}{\text{Mg}} = \text{ppm}$
 $\times \text{ガラム}$

10/19 (1-4 ヲグミ)

。モル濃度

通常... 質量/質量 (濃度) ... いわゆるモル数

質量/グラム原子量 or グラム分子量 (モル濃度)

場合によっては体積

(補)

グラム/分子量

化合物の分子量に g をつけたもの

= 1モルの分子が集まった
時の質量

(31) 海水中のヨウ素

ヨウ素イオン I^- 原子量 127ヨウ素酸イオン IO_3^- 分子量 175定量値 全ヨウ素 $51\mu\text{g/l}$ (ヨウ素酸イオンのヨウ素も含む)ヨウ素酸イオン $65\mu\text{g/l}$ $\div 127$

これをモル濃度で表すと、

全ヨウ素 $0.40\mu\text{mol/l}$ $\div 175$ → ヨウ素酸イオン $0.37\mu\text{mol/l}$ のように、全ヨウ素に占める IO_3^- の割合が
ヨウ素イオン $0.03\mu\text{mol/l}$ 一目で分かる。

。モル濃度にイオンの電荷数をかけたものをバルと言う。

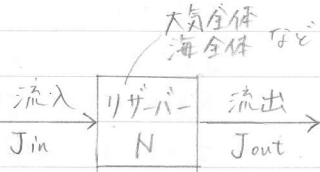
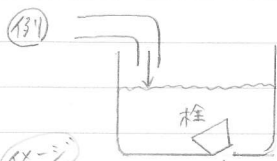
(＋イオンのバルの合計) = (－イオンのバルの合計)

イオンバランスという。

1-5 物質収支と定常状態

物質収支を数式を用いてモデル化

① ボックスモデル

物質収支の時間変化 $\frac{dN}{dt} = J_{in} - J_{out} \dots ①$ J_{in} と J_{out} が等しいとき、定常状態天然では、 J_{out} はリザーバー中の物質収支 N に比例することが多い。

イメージ
最初は漏水が
少ないが水が
溜まるにつれ、水圧が大きくなり
水漏れも多くなる。

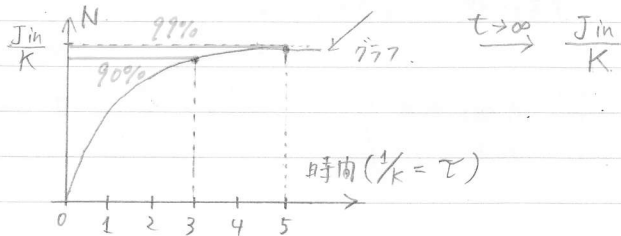
$$\frac{dN}{dt} = J_{in} - KN \quad (K: \text{比例定数}) \dots ②$$

定常状態では、 $(\frac{dN}{dt} = 0)$

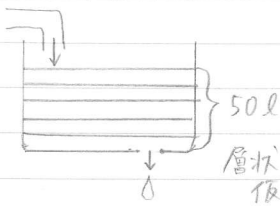
$$N = \frac{J_{in}}{K} \quad (K = \frac{J_{in}}{N}) \dots ③$$

②式を積分する。(最初の物質収支を N_0 とする)

$$N = N_0 \exp(-Kt) + \frac{J_{in}}{K} [1 - \exp(-Kt)] \dots ④$$



② 平均滞留時間



10 l/min

平均的には、5分後に排水口へ

$$\text{平均滞留時間} \frac{50}{10} = 5 (\text{分})$$

$$\frac{\tau}{\tau} = \frac{N}{J_{in}} \dots ⑤$$

これを③式と見比べると、 $\tau = \frac{1}{K}$ である。つまり、比例定数 K の逆数が平均滞留時間である。 $\tau = 3$ のとき、定常状態への達成率 95%

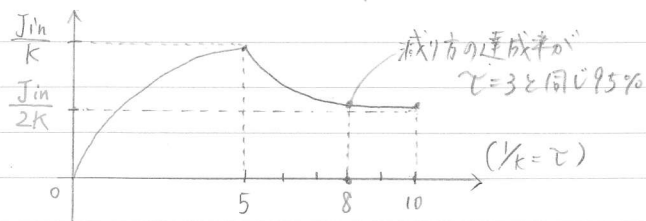
5 = 99%

7 = 99.1%

平均滞留時間が50年のフロン排出量を
突然半分に減らしても、大気中のフロン半減の
達成率が95%になるのには150年の
時間がかかる。

No. 4 Date . 10 . 19

今、 $\tau=5$ のとき、 J_{in} を半分にしたら、



- ・時間の目盛りは、結局、平均滞留時間で目盛った値。
- ・ J_{in} を半分にした時では ... 最終的に定常状態になる水量も半減するので、平均滞留時間では変化なし。

Q 平均滞留時間の別の見方

リザーバーの大きさと流入量との相対的な関係を表す。例えば、
 $\tau=1000$ 年ということは、リザーバー中の物質量が
1年間にリザーバーを通過する量の1000倍であることを意味する。

1-6. 物質の移動

天然における物質の移動

... 流体の流れ、流体中の拡散に於ける場合が多い。

流体の流量は一般に MT^{-1} (例えば kg/s) で表される。
質量 ÷ 時間

流体の単位面積あたりの流量で表す方が便利なのもある。

・単位面積当たりの流量 $ML^{-2}T^{-1}$
 J とする。(表す)

これは、 $J = \rho U$ で表される (ρ = 流体の密度)
(U = 流速)

$$\frac{g}{cm^3} \times \frac{cm}{s} = g \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$$

・拡散

濃度大の場所から濃度小の場所へ物質が移動。

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad \left(\begin{array}{l} C \text{ は濃度} \\ D \text{ は拡散係数} \\ x \text{ は距離} \end{array} \right)$$

① 大気中 CO_2

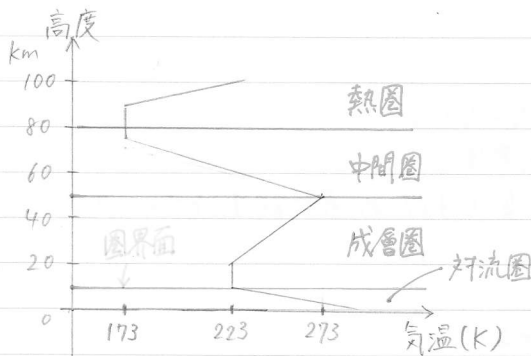
↓ ↓

表面海水

大気中 CO_2 の海水への溶解 など

第2章 大気圏を通じての物質循環

2-1. 大気圏の構成



・対流圏

{ 極地方 約 8 km
赤道付近 約 14 km

対流圏の気温は100mにつき0.65 K 減少。

※対流圏の気温が高度とともに下がるのは、
熱源が地表であり、日光によって温められた地表の熱で
気温を保っているから。

また、温かく軽い空気は上昇し、冷たい空気は下降する

ので、対流が起こる。赤道付近では強く温められた空気が極地方よりも強い対流を起こすため、
対流圏の範囲が約 14 km までと、広範囲になっている。

・成層圏では大気分子のマクロな動きがなく、温かい分子が上層に、冷たい分子が下層に
位置しているため、安定している。

成層圏： 圏界面 ~ 約 50 km まで。

気温は上層ほど高くなる。

東向きにジェット気流あり。

・中間圏 約 50 km ~ 80 km まで。 193 K の最低気温に達する。

・熱圏 それ以上の高度

2-2. 大気中の化学物質

(2-2-1) 気体成分

物質循環を考える時の尺度として、存在量(濃度)の他に平均滞留時間でも大事。

(a) 反応性が極めて低く、 τ が 10^3 以上の気体

$N_2, O_2, Ar, Ne, He, Kr, Xe$ など (プリント IV: 変動の少ないもの)

(b) 反応性が比較的小く、 τ が 数 ~ 数十年程度の気体

$CO_2, CH_4, H_2, N_2O, O_3, CF_2Cl_2, CFCI_3$ など (IV: 変動のあるもの)
フロン

(c) 反応性が大きく、 T が数ヶ月以内の気体

H_2O , CO , NO_2 , NH_3 , SO_2 , H_2S など (プリント IV: 変動の大きいもの)

- { 雲や雨に溶けやすいものが多い
- { 人工源の寄与が大きい

T が短いと、地球上の中で濃度が均一にならない。

T の長い N_2 などは、地球上どこでも均一濃度。

※ これ以上 T が短いと、濃度は時々刻々と変化するため、表に記すことができない。

(2-2-2) エロゾルの成分

- (海塩粒子, 土壌粒子, 火山や流星からの微粒子
- (煤煙粒子, 気体からできた粒子 ($(NH_4)_2SO_4$ など)

エロゾルは、存在量は少なくても、 T が短いので、物質移動への寄与は大きい

(ex) 黄砂、桜島からの火山灰 $T=7\sim10$ 日程度

0 エロゾルの化学組成と濃縮率

化学成分の濃度自体の変動は大きいので、絶対値そのものに意味を持たせられない場合が多い。
地殻物質に対する濃縮率を計算する... 起源や発生源の推定

$$Ef_{\text{crust}} = \frac{\left(\frac{X}{Al}\right)_{\text{sample}}}{\left(\frac{X}{Al}\right)_{\text{crust}}} \quad \left\{ \begin{array}{l} X \text{ はある元素} \\ Ef \cdots \text{enrichment factor: 濃縮率} \end{array} \right.$$

↑
地殻中の X と Al の比率を表などから求める。

Al を基準にとるのは、それが地殻物質の主成分であり、土壌以外の寄与が無視できるから。

海塩の寄与が問題になるときは、

$$Ef_{\text{sea}} = \frac{\left(\frac{X}{Na}\right)_{\text{sample}}}{\left(\frac{X}{Na}\right)_{\text{sea}}} \quad \text{を用いる。}$$

人類活動の影響のある Cl は基準にしない方がよい。

$Ef=1$ は、起源として (土壌粒子のみ / 海塩粒子のみ) であり、

Ef が 1 より大きいときは、その他の起源があることが推定される。

2-3. 大気圏からの物質の除去過程

(2-3-1) 降水現象

水蒸気の平均滞留時間 $\tau =$ 約9日

即ち、1年に約40回入れ替わっている。

(大気中の物質を地上におとし、
溶媒としての水と考える)

1/2

(2-3-2) 化学物質の降下

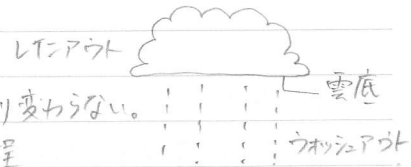
a) 降水による除去過程 (湿式除去)

・レインアウト ... 雲の中で起こる除去過程

降水中の濃度は降り始めから終わりまであまり変わらない。

・ウォッシュアウト ... 雲底下で落下する雨滴に捕捉される過程

降水中の濃度は降り始めに高い。



b) 降水によらない除去過程 (ドライフォールアウト)

重力沈降による自然落下

樹木などに衝突、捕捉されたものが雨で洗い流される 例) 公園、街路樹

2-4. 大気-海洋間の物質交換

(2-4-1) 海塩粒子 (海→陸)

・海塩粒子の陸への輸送量は、海岸からの距離、高度、気象条件による。

Tsunogaiらのデータ ... (Cl^- の年間降下量 $p (\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \text{year}^{-1})$)日本海側 $18.3 \exp(-0.0029z)$ 太平洋側 $7.9 \exp(-0.0035z)$ z は (km)

(2-4-2) 土壌粒子 (陸から海へ)

・北太平洋で大気中の土壌粒子の濃度は陸からの距離とともに減り、

大きな季節変動を示す。

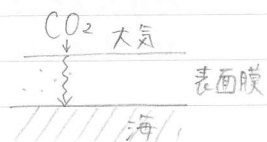
・深海堆積物の粘土粒子の堆積速度とほぼ一致する。

(2-4-3) 気体の交換 (大気-海洋内)

★ 気体交換速度

単位時間に単位面積あたりの表面膜を通過する気体の量 F

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial z}$$

 C : 濃度 z : 距離, D : 拡散係数

$$\text{カンタンに書くと、} F = -D \frac{\Delta C}{\Delta z} = -k \Delta C$$

大気中の濃度と海中の濃度との
差が大きいほど、 F が大きくなる。
(比例係数で表す)

北極の氷は
溶けても水位は変化しない(浮いてるから)
南極の氷は大陸上にあるので
溶けると水位上昇(50m)

第3章 水圏を通じた物質循環

3-1 水の分布

水の全量 $1.3578 \times 10^{21} \text{ L}$ (推定)	海水 97.2%	懸垂水 0.005% (土壤湿気など)
	雪氷 2.15%	大気(水蒸気) 0.001%
	地下水 0.62%	河川水 0.0001%
	淡水湖 0.009%	
	塩水湖 0.008%	

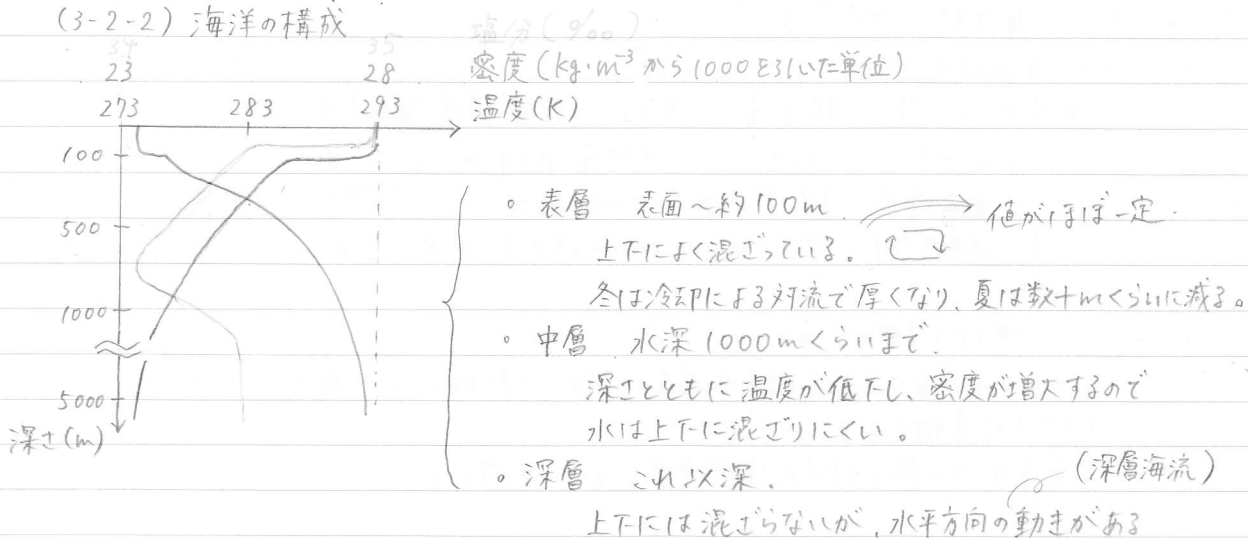
3-2 海水

(3-2-1) 海は生命の故郷

生命が陸に上がった時に
体の中に海を運んでいた

存在量順位	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	(11)
人体	H	O	C	N	Na	Ca	P	S	K	Cl	(Mg)
海水	H	O	Na	Cl	Mg	S	K	Ca	C	N	
地殻	O	Si	H	Al	Na	Ca	Fe	Mg	K	Ti	
大気	N	O	Ar	C	H	Ne	He	Cr	Xe	S	

(3-2-2) 海洋の構成



北大西洋から南下し、南極海を経て北太平洋に北上する大循環がある。(約2000年)

冬の北大西洋と南極海では表層水が潜り込む。

北太平洋では深層水の昇りがある。

産業革命以降排出したCO₂は
表層にしか溶け込んでい...



11/9

3-3 海水中の化学成分

塩類の総量 34.7%。、組成はほぼ一定

各化学成分の濃度と平均滞留時間はプリント参照

で、濃度およびその分布様式より、化学成分を分類して語を進める。

(3-3-1) 主要成分 (Na, Cl など)

すべてが 10^6 年以上
 $\left. \begin{array}{l} \text{Na, Mg, Ca, K, Sr など} \\ \text{Cl, S(SO}_4^{2-}), \text{Br など} \end{array} \right\}$ いずれも強電解質

 $\left[\begin{array}{l} \text{陽イオン} > \text{陰イオン (バル単位)} \\ \text{で} \end{array} \right] \left(\begin{array}{l} \text{強電解質の陽イオンの数} > \text{強電解質の陰イオンの数} \\ \text{(\ast 全体の陽イオンの数} = \text{陰イオンの数) ということ!} \end{array} \right)$

強電解質陽イオンの過剰部分をアルカリ度という。

弱電解質の陰イオンで電荷バランスをとっている。

 $\text{CO}_3^{2-}, \text{HCO}_3^-, \text{H}_2\text{BO}_3^-$ したがって、海水の pH は弱アルカリ性 ($\text{pH} \approx 8.0$)

(3-3-2) 微量金属成分 (Fe, Cu など)

では短い。

コロイドが海水中の塩類により電荷を失い、凝集、沈殿する。

錯体を作ると、溶け易くなるものもある。

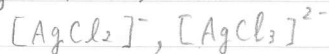


$$K = \frac{C_{\text{ML}}}{C_{\text{M}} \cdot C_{\text{L}}} \quad (C \text{ は濃度})$$

K が大きいとき、単独のイオンより錯体として存在する方が安定

(例) U (ウラン) は炭酸錯体を作りやすい $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$

Hg や Ag はフロロ錯体



(3-3-3) 栄養塩 (N, P など)

陸の肥料 ... N, P, K

海の肥料 ... N, P, Si (K は豊富, Si はプランクトンに必要)

 $\left\{ \begin{array}{l} \text{N は } \text{NO}_3^-, \text{NO}_2^-, \text{NH}_4^+ \text{ の形} \\ \text{P は } \text{HPO}_4^{2-} \text{ の形} \\ \text{Si は } \text{H}_4\text{SiO}_4 \text{ の形} \end{array} \right.$

半減期

→ 5700年 → 22年

(3-3-4) 放射性核種 (^{14}C や ^{210}Pb など)

難溶性放射性核種は、海水からの除去過程の推定 堆積分の推定速度
水溶性の = は、海水の動きのトレーサー

3-4 0.0001% の河川水

日平均降水量

年間降水量 $1000\text{ mm} \div 365 = 2.7\text{ mm/day}$

総水蒸気量 $12.9 \times 10^5\text{ l}$

地球の表面積

5.1 億 km^2

全水蒸気は 9.2 日分の降水量に相当する。

・ 水蒸気の供給 ... 海水の蒸発

平均深度 4000m

年間 $1000\text{ mm} = 1\text{ m/年}$

∴ 海水中の H_2O の平均滞留時間 = 4000 年

$$0.27 \times 5.1 \times 10^{10} \times 10^8 \times 10^{-3}$$

$$= 1.377 \times 10^9$$

(2)

9.3

3-5 水とともに移動する化学元素

水は接触する岩石から、元素をわずかに溶解する。

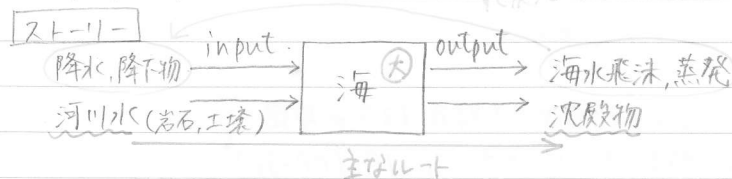
{ 海への化学成分の Input ... 海上の降水と、陸からの河川水
からの Output ... 海水表面の飛沫、海洋堆積物

$$1377 / 12.900$$

$$12393$$

$$5070$$

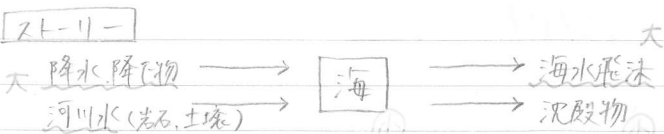
① 主要化学成分の収支



で 10^6 年以上

主なルート

② 微量成分の収支



で 10^4 以上

③ トピックス ...

凍りにくい (凝固点降下以外にも理由が...)

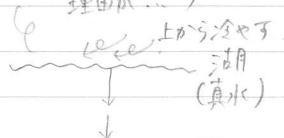
・ 真水と海水の違い

一般に冷水は下に...

・ 水の密度は 4°C で最大

・ 海水は 0°C まで密度がふえ続ける (4°C 以下でも水が下に...)

35% の海水は、 -1.9°C が氷点



24.7% より濃いと、氷点まで密度がふえる

第4章 地球の温暖化

11/16

4-1 地球のエネルギー収支

地球のエネルギー収支 ... 定常状態

太陽エネルギーの input

地球からの熱放射 ... output

可視光 400 ~ 800 nm

- ウィーンの変位則 (波長のピークは温度による)

$$\text{ピーク波長}(\lambda) = \frac{290 \times 10^6}{T} \text{ (nm)}$$

太陽光のピーク 483 nm $\rightarrow T \div 6000 \text{ K}$ 地球の温度 290 K $\rightarrow \lambda \div 10000 \text{ nm}$

↑ 出する波長についての法則

↓ : 量についての法則

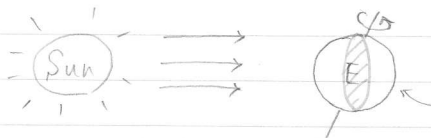
- シュテファン・ボルツマンの放射法則

$$\text{放射エネルギー流束} = 82 \times 10^{-12} T^4 \text{ cal/cm}^2 \cdot \text{min} \quad (\text{flux})$$

太陽エネルギー流束 約 $2 \text{ cal/cm}^2 \cdot \text{min}$ (太陽定数)

- アルベド ... 大気や地表で散乱あるいは反射される太陽エネルギーの割合 (→ プリント p27)

平均 34% (アルベド ⊗ = 多くを宇宙に返す)

表面積 $4\pi r^2$ 太陽光をささげる面積 = 断面積 πr^2

地球が受けた太陽エネルギー

$$\text{平均} \frac{\pi r^2}{4\pi r^2} = \frac{1}{4}$$

2 cal を $\frac{1}{4}$ ずつ
分け合っている

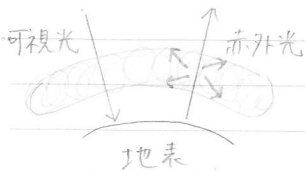
$$82 \times 10^{-12} T^4 = \frac{2(\text{cal})}{4} \times 0.66 \quad (1 - \text{アルベド})$$

$$\therefore T = 252 \text{ K } (= -21^\circ \text{C}) \quad \dots \text{ 実際よりも低い結果が出る } \rightarrow \text{ 理由}$$

ほぼ全ての気体

4-2 温室効果

- 可視光は大気中のほぼ全ての気体を通過する。 (『〜に対して透明』という)
- ところが、赤外光は水蒸気や CO_2 などに吸収される。 (用語)



↓ 温室効果の主たる原因

水蒸気による赤外吸収は

十分に行われているので、通常湿度が

変化しないので温室効果の度合は大差ない。

赤外線が地表に向けて再放射されるので、地表を熱する効果をもつ

→ 温室効果 この効果は 約 35°C とみられている。 $252 + 35 = 287 \text{ K}$

4-3. 大気中のCO₂濃度 (フリン p28)

産業革命以前	280 ppm	
1928年	312	} 1.14 ppm/year 1.44 ppm/y 1.44 ppm/y 2.35 ppm/y
1980年	337	
1989年	350	
1998年	363	
2006年	385	

変動は北半球と南半球では異なる
その地の季節変動に応じた
濃度変動が起きます

4-4 温暖化が地球に与える影響

化石燃料由来のCO ₂ ...	約270 億t/年
火山や温泉	約1 億t/年
全人類の呼吸	約17 億t/年

。世界のCO₂排出量 273 億トン (2006年)

米	21.1%	19.3t/人	← 1人当たり
中	20.6%	4.3t/人	
露	5.7%	11.0	
印	4.6	1.1	
日	4.5	9.7	
独	3.0	9.9	
英	2.0	9.6	
加	1.9		

- 。降水量は温度上昇で増加, 降水は集中豪雨化し, 土壌水分量は地域的に大きくなる。
- 。海水面の上昇

4-5. 大気中のCO₂の行方

270億トン排出	} 大気中には約半分
大気中の年間増加量 130億トン/年	
海水への溶解 90億トン/年	
missing sink of CO ₂ → 大部分はバイオマス	

第5章 オゾンの化学

5-1 オゾンとは

酸素の同素体 O_3

漂白、脱臭、殺菌に用いられる ... 毒性がある

酸素分子中で放電を起すか、242nm より短い紫外線を照射する。

5-2 オゾン層とは

高度15~35km 辺り。 ← 成層圏オゾンと呼ぶ

オゾン濃度が最も高いのは、低緯度では25km, 高緯度では20km

数密度 5×10^{18} 個/ m^3

このオゾンと地上にもってきたときの相対濃度約200ppbV

(地上の空気 1.2g/l, 空気の分子量 28.8)

。オゾンの相対濃度のピークは、数密度のピークより高い所。

(気圧は上に行く程減少するので)

高度33km ... 約10ppmV にピーク。

。波長 200~300nm の太陽紫外光を吸収。

UV-A (400~320nm)

300nm 以下の紫外線は、

UV-B (320~280nm)

生物にとって致命的損傷を与える。

UV-C (280nm 以下)

5-3 オゾン層の発見

化学物質としてのオゾンの発見 ... 1840年 シェーンバイン

大気中にオゾンが存在すること示した ... 1881年 ハートリ

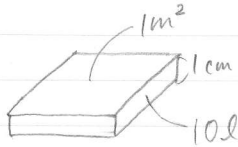
実験室内で、オゾンの紫外吸収スペクトルを実現し、太陽紫外光のスペクトルと比較

12/7

5-4 オゾン層の観測

★ 太陽紫外光スペクトルを用いる

鉛直の光路で積分した量に換算する → オゾン全量

いろいろな高度に分布しているオゾンを 0°C , 1atm の条件下で地上に置いたとき、厚は何cmに相当するか。 $\frac{1}{1000} \text{atm} \cdot \text{cm}$ (ミリアトモスフェア・センチメートル) → ドブソン単位 $1 \text{atm} \cdot \text{cm}$ (1000ドブソン)

$$22.4 = 6.02 \times 10^{23} = 10 : x$$

$$x = 2.69 \times 10^{23} \text{個}/\text{m}^2$$

★ オゾン分光光度計 (波長300~340nm付近の紫外光を観測する)

全世界100ヶ所以上で観測されている。

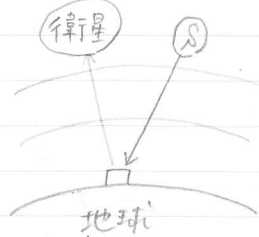
★ 人工衛星からの観測

地上で反射した光を観測 (オゾン層を2回通過)

・ ニバス7号 TOMS

(オゾン全量広域分布測定用スペクトロメーター)

オゾンの世界分布図を1日1枚作成。

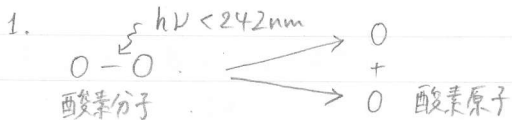


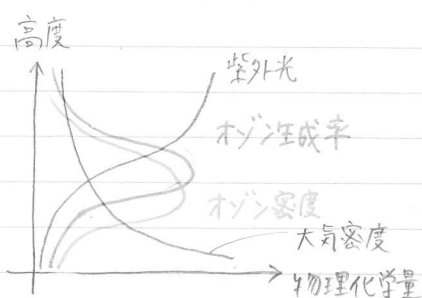
○ オゾンの高度分布を測定するには?

オゾンゾンデ ... オゾン検知器を気球に積んだもの。データは無線で送信。

高度 30 km + α まで。

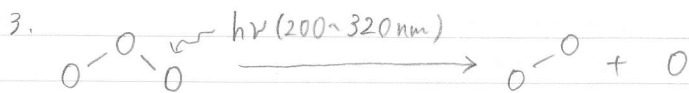
5-5 オゾン層の形成





オゾンの平均寿命は、
 高度20 km ... 数ヶ月～1年
 30 km ... 10日
 40 km ... 1日以下

5-6 オゾン層の破壊



実験室内での実験により、

オゾンは紫外光 (200～320nm) を吸収すると壊れて酸素分子と酸素原子に分解する。

オゾンと酸素原子との反応により、2つの酸素分子になる。

反応速度等を明らかにし、実際の高度分布もよく調べた。

1960～1970年代はじめ ... オゾン密度の計算を行った。

→ オゾン層の密度の計算値が、観測データより、どうしても高い。

→ オゾンを壊す未知の反応がある。

さらに、1970年代に研究を重ねる。

酸化水素 (HO_x : $x=0,1,2$), 酸化窒素 (NO_x : $x=1,2$),

酸化塩素 (ClO_x : $x=0,1$) がある。

触媒反応サイクル



($\text{X} = \text{H}, \text{HO}, \text{NO}, \text{Cl}$ など)

おぼえる。

Cl原子やClOの源として、自然界には

CH_3Cl などがある。

これに加え、人工物の CFCl_3 や CF_2Cl_2

などが大きな発生源となりうる。

70%

第6章 フロンとオゾンホール

6-1 フロンとは

クロロフルオロカーボン (略称 CFC)

フロン番号 1の位 ... Fの数

(例) $\text{CFCl}_3 \rightarrow \text{フロン 11}$

10の位 ... Hの数 + 1

 $\text{CF}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{フロン 12}$

100の位 ... Cの数 - 1

 $\text{Cl} \quad \text{Cl}$ $\text{F}-\text{C}-\text{C}-\text{F} \rightarrow \text{フロン 112}$ FC化合物 ... フッ素と炭素のみ (例) FCI_4 , FCI_6 $\text{Cl} \quad \text{Cl}$

HFC化合物 ... フッ素, 水素, 炭素

HCFC化合物

 $\uparrow \quad \uparrow$
塩素 炭素

12/14

6-2 フロンによるオゾン層の破壊

1974年 F.S. ロランド 他.

将来、人工物質クロロフルオロカーボンによって、成層圏のオゾンが破壊される可能性を指摘した。 → 1995年 ノーベル化学賞

フロンは対流圏では分解されないが、成層圏に達すると、紫外線で分解され、塩素原子を放出。

→ $\text{Cl}-\text{ClO}$ サイクルを促進する。

◦ はじめは懐疑的な見方が多かった。

全オゾン量に対して、どれくらいが破壊されるのか？

→ 多くの研究が必要

◦ フロン放出のシリオ
大気中のフロンの分布観測 } → 理論的モデルによって、
オゾン層の減少量予測

◦ その結果、フロンによるオゾン層の破壊は、量的には少ない。

実際に減少が観測されるのは、まだ先のこと。

ところが...

1985年 南極のオゾンホールの発見 → 大事件!!
大発見!!

6-3 南極上空のオゾンホール

1985年 英国ハレーバイ基地

オゾン全量の観測

毎年10月(春)のオゾン全量が1970年代後半から著しく減っていると報告 → プリント図7-2

{(6-3-1) オゾンホールの発見

10月になると、何故か毎年オゾンホールができる。
12月には回復

Nature誌

。ニンバス7号のデータでは異常値は無かった。

米国はニンバス7号(1978年打ち上げ)のデータを見直した。

→ (図7.6) オゾンホールの発見 → Science誌

。観測方法の違い。
。コンピュータが異常値を自動的に排除していた。

(6-3-2) 生成のメカニズム

→ 特に冬に強い

南半球高緯度地方...「極渦」という強い偏西風

南極大陸上空の空気が遮断される

北の暖かい空気が南極にやってくる

冬の極夜では、気温が -90°C

水蒸気や硝酸などが凍って微粒子となり、極域成層圏雲(PSC)を生じる。

塩素貯蔵物質 ClONO_2 などが存在

(PSC表面での反応)



極地では、
オゾン層が乱れている
(低緯度に寒波が流れる)
のでオゾンホールは
できない。

。9月に光がさすと、 Cl_2 や HOCl が分解して、触媒反応サイクルがスタートする。

6-4 モントリオール議定書と代替フロン

1987年「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」

5種類のフロンと3種類のハロンを1986年を基準として、1994年までに20%削減

1999年までに50%削減。

③ 特定フロン: CFC 11, 12, CFC 113, 114, 115

〈ハロン... 臭素を含むもの〉

(特定)ハロン: 1301, 1211, 2402

③ その後の締結国会議('94)で、特定フロン、上記のハロン、四塩化炭素は'96に全廃

さらに、その後半前倒し削減

12/21 対策 → 大気中のフロンが減少 (プリント参照 p30)

。代替フロン

特定フロン: CFC 11, 12, 113, 114, 115 → スワイ

ODP: Ozone Depletion Potential オゾン破壊係数 (表2)

GWP: Global Warming Potential 温室効果係数

★ 代替フロンの条件 1) ODPが小さいこと

2) GWP

1) について → 対流圏で分解してしまうようにする。

構造の中に水素原子を導入する。

炭素-水素の結合は、炭素-塩素や炭素-フッ素の結合より弱い。

2) について → 図5参照。

1)' 成層圏に行っても、分解しなければよいのでは？

ハロゲンと全フッ素におきかえると安定で、成層圏でも分解しない物質ができる (CF_4 など)

$T = 50000$ 年と推定

But, 今後、未知の現象が起きるかもしれない。

その他 酸性雨についても配慮が必要。

例) HFC 134a (CH_2FCF_3)

→ 強酸性

対流圏で分解し、トリフルオロ酢酸 CF_3COOH を生成

第7章 酸性雨

7-1 汚染のない雨のpH

プリント p29 解説 7.1, 7.2

pH \approx 5.7

酸性雨の定義 ... pH 5.6以下の雨

(参) 5.0以下(キリが良いので)の雨、としている国もある。

7-2 酸性雨検討の歴史

酸性雨という用語

1872年 イギリスのロバート・A. スミス

石炭燃焼により酸性の雨が生成。

日本での酸性雨の報告

1938年 三宅教授

このとき、東京のSO₂濃度 0.005 ppm (ロンドン 0.3 ppm)

1970年 東京で 0.1 ppm

現在 日本の雨の平均pHは 4.4 ~ 4.5 くらい

7-3 酸性雨の原因と対策

(1) 硫黄を不純物として含む石炭・石油の燃焼 (石炭の方が硫黄分多い)

→ SO₂ ガス $\xrightarrow{\text{酸化、雨に溶ける}}$ H₂SO₄ (硫酸)

(2) 燃焼炉やエンジンなどの高温により空気中の窒素が酸化される

→ NO_x ガス $\xrightarrow{\text{NOは空気中でNO}_2\text{に酸化され、雨に溶ける}}$ HNO₃ (硝酸)

(1)に関する対策 (・硫黄分の少ない燃料を用いる。

・脱硫装置をつける。

(2)に関する対策 (・原料が空気なので、対策は比較的難しい

・脱硝装置

・二段燃焼法など

→ 火力発電所 ... 一段目は少ない酸素で燃焼。

COなどが発生するので、二段目でそれを燃料とする。

それぞれのボイラーでの最高温度は抑えられる。

しかし熱効率が悪く、コストがかかる。

1/7

7-4 酸性雨による被害

pHが減少するとフランクが減少

- ° pH 4.5 以下では湖沼の98%に何らかの被害(ノルウェー)
- ° 魚が住めなくなった湖沼は73%におよぶ。(ニ)
- ° 酸性化による H^+ の直接の影響の他、毒性金属の溶解による被害もある。

川に入ると Al^{3+} は、魚のえらの機能を阻害。水中の Al^{3+} が0.1ppm以上になると、種子植物の生長は抑制される。

7-5 土壌による酸性雨の中和

土壌の酸中和能 (Acid Neutralization Capacity) は、

「土壌間隙水のpHが4.7に低下するまでに土壌100gが消費する H^+ 量」と定義されている。

° 中和能の中味

a) 炭酸塩による中和

b) 土壌中のイオン交換性イオン(Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+})と酸性雨中の H^+ との交換反応c) 降水中の SO_4^{2-} とAl, Fe水和酸化物あるいは非晶質鉱物OH基との配位子交換

第8章 生物圏、生活圏の環境

8-1 森林の減少、砂漠の拡大

人為的原因による熱帯雨林の減少、土地の砂漠化
 <森林の破壊>

森林の消失が加速したのは17世紀以降

(フランス) ... 80% 森林だった → 1789年には14%に

(アメリカ) ... ヨーロッパの入植により $\frac{2}{3}$ に減少。

(オーストラリア) ... $\frac{1}{4}$ に

この頃の考えでは、広大な熱帯雨林が残されているという安心感があった。

20世紀になって、熱帯雨林も急速に減少。

(アフリカ) ... 52%の熱帯雨林が姿を消した。

(アジア) ... 42% に

(中南米) ... 37% に

・破壊の原因

- | | |
|-------------|------------------|
| a) 換金作物の栽培 | d) 正しくない焼畑農業 |
| b) 商業用木材の伐採 | e) 生活のためのまきの採取 |
| c) 牧畜 | f) 道路・ダム・戦争による破壊 |

<砂漠化の進行>

乾燥地帯において土地の生産がなくなることを砂漠化という。

・砂漠化の原因

気候変動、森林破壊、過放畜、過耕作、不適切な水管理

8-2 野生生物の危機

環境変動による生物種の減少

種の数は推定3000万と言われている。

その半数以上が地表の6~7%にすぎない熱帯雨林にいる。

・絶滅の原因

- ・環境変動等による住みかの破壊
- ・乱獲
- ・侵入種の影響

1/18

8-3-1 環境にやさしいプラスチック

大量のプラスチック廃棄物による環境汚染

。廃棄物問題の現状

海洋に流出するプラスチック → 海洋生物への影響

太平洋の中央部に集まる

他国から漂流・漂着

都市ゴミ中のプラスチック廃棄物

腐らないのでかたまり、埋立地の寿命を縮める。

焼却すると高熱 → 炉の損傷

： 添加物 → 有毒ガスの発生

8-3-2 生分解性プラスチックの開発

土壌中の微生物で分解されるプラスチック

。天然物由来の生分解性プラスチック

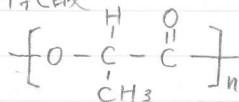
(a) デンプン添加物系 崩壊性プラスチック

約10%のデンプンを混入したポリエチレン系 アメリカ、カナダ

土壌中でデンプンが分解するとプラスチックはバラバラに崩壊する → かたまりなくなる

But. 完全な生分解性ではない

(b) ポリ乳酸



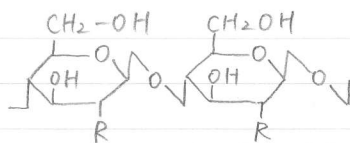
ポリ乳酸の系... 体内で分解される

手術用の縫合糸として使用すると抜糸の必要がない

(c) セルロース・キトサン系 生分解性プラスチック

↳ 細胞の主成分

キチン... イビやカニの殻



R = OH セルロース

R = NH₂ キトサンR = NHCOCH₃ キチン

セルロース・キトサン系の複合化フィルム

土壌中で約2ヶ月で完全に分解される

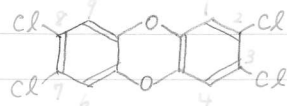
8-4. 素顔のダイオキシン

8-4-1 化学的性質

○ダイオキシン類の定義

PCDD (Poly Chlorinated Dibenzo-p-Dioxin)

2,3,7,8-TCDD



異性体75種類 → このうち7種に毒性

2,3,7,8-TCDDが一番毒性高。

この他に、PCDF, コプラナーPCB などもダイオキシン類に含まれる。

- 白色の粉末
- 水に溶けにくい。有機溶媒や脂肪にとける。
- 生分解性低い
- 体内にとり込まれると、排出されにくい

8-4-2 発生過程

都市ゴミの焼却によるものが大

毒性評価法 TEQ (毒性等価量)

…すべてのダイオキシン類の毒性を 2,3,7,8-TCDDの強度に交換した値

都市ゴミ(日本国内)から 数千 $\mu\text{g-TEQ year}^{-1}$

その他に、殺虫剤や除草剤の製造過程や製鉄、製紙、自動車排ガス等からも発生。

8-4-3. 生物への影響

耐容一日摂取量

各国のデータ ($\mu\text{g-TEQ kg}^{-1}\text{day}^{-1}$)

イギリス 10

イタリヤ 1

ドイツ 10

アメリカ 0.01

日本 4

WHO 1~4

○ TCDDのLD₅₀値 (mg/kg)

半数致死量

モルモット 0.001

サル 0.07

ラット 0.2

イヌ 3.0

ハムスター 5.0

8-4-4 日本での汚染レベルと対策 → 都市ゴミの
焼却温度を上げる

1 pg/m^3 程度 (大都市)

750°C 以上

欧米 0.1 pg/m^3 程度

食物からの取り組み $0.26 \sim 3.26 \text{ pg/day}$

体内での半減期 約7年