

# 環境物質科学 (文, 1限)

- 人間がいることで、人間が自然にどのような変化をもたらすか調べる。
- 地球の自然の状態における元素・化学物質の分布と移動を理解する。

## ～ 第1章 ～

### 1-1 地球環境問題

### 1-2 環境問題と地球化学

物質のバックグラウンド濃度を知らなければならない。

### 1-3 化学で用いられるSI単位と接頭語

#### SI単位

| 量    | 記号  | 単位    | 単位記号  |
|------|-----|-------|-------|
| 長さ   | $l$ | メートル  | $m$   |
| 質量   | $m$ | キログラム | $kg$  |
| 物質質量 | $n$ | モル    | $mol$ |
| 時間   | $t$ | 秒     | $s$   |
| 温度   | $T$ | ケルビン  | $K$   |

#### 接頭語

$\times 10$     $10^2$     $10^3$     $10^6$     $10^9$     $10^{12}$    ...

デカ   ヘクト   キロ   メガ   ギガ   テラ

$\times 10^{-1}$     $10^{-2}$     $10^{-3}$     $10^{-6}$     $10^{-9}$     $10^{-12}$    ...

デシ   センチ   ミリ   マイクロ   ナノ   ピコ

### 1-4 濃度の単位

|     |           |      |                              |
|-----|-----------|------|------------------------------|
| %   | パーセント     | 百分率  | $10^{-2}$                    |
| ‰   | パーミル      | 千分率  | $10^{-3}$                    |
| ppm |           | 百万分率 | $10^{-6}$ (part per million) |
| ppb | $10^{-9}$ | ppt  | $10^{-12}$                   |

試料が固体の時、

$\frac{g}{g}$ ,  $\frac{mg}{g}$ ,  $\frac{\mu g}{g}$  等で表現。  
%                  ppm

試料が液体の時、

$\frac{g}{dm^3}$ ,  $\frac{mg}{dm^3}$                   \*  $dm^3$  は  $l$  に相当。  
%                  ppm

試料が気体の時、

$\frac{dm^3}{dm^3}$ ,  $\frac{cm^3}{dm^3}$ ,  $\frac{cm^3}{m^3}$  等で表現する。  
%                  ppm

### モル濃度

濃度は重量(気体の場合は容量)で表すのが一般的。  
化学ではモル濃度をよく用いる。

ex.) 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)

ある海水試料, 全ヨウ素を定量すると,  $51 \frac{\mu g}{l}$  であつた。

ヨウ素酸イオンのみは  $65 \frac{\mu g}{l}$  .

それぞれモル濃度は  $0.40 \frac{\mu mol}{l}$ ,  $0.37 \frac{\mu mol}{l}$  .

よ)  $I^-$  として  $0.03 \frac{\mu mol}{l}$ ,  $IO_3^-$  として  $0.37 \frac{\mu mol}{l}$  ある。

モル濃度にイオン電荷数をかけたものをバルという。

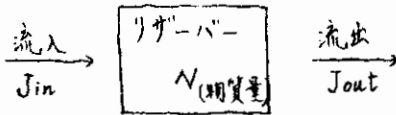
+イオンのバル合計量は -イオンのバル合計量と等しい。

→ イオンバランス

## 1-5 物質収支と定常状態

海洋・大気等、地球の「ある部分」の化学組成はほぼ一定に保たれている。化学平衡状態にあるのではなく、物質の収支が釣り合っていることによる。

地球のある部分の物質収支  
ボックスモデル



$N$  の時間変化:  $\frac{dN}{dt} = J_{in} - J_{out}$ ,  $J_{in} = J_{out}$  で定常状態。  
流出量  $J_{out}$  とは「リザーバー」中の  $N$  と関連する場合が多く、天然ではしばしば  $J_{out}$  は  $N$  に比例する。

$$\frac{dN}{dt} = J_{in} - kN \quad (k: \text{比例定数})$$

定常状態では  $\frac{dN}{dt} = 0$  より,  $N = \frac{J_{in}}{k}$   
ここで最初の物質量を  $N_0$  とし、定常状態になるまでの  $N$  の時間変化を計算。  
上式を積分して

$$N = N_0 \exp(-kt) + \frac{J_{in}}{k} \{1 - \exp(-kt)\}$$

平均滞留時間

問題とする物質が「リザーバー」に流れてから流出するまでの時間

$\tau = \frac{N}{J_{in}}$  と考えられる。前式との比較により、

$\tau = \frac{1}{k}$  となっている。 $\frac{1}{k}$  は平均滞留時間に他ならない。

平均滞留時間は「リザーバー」の大きさと流入量の相対的大小関係を表している。

ex.)  $\tau = 1000$  年であれば、「リザーバー」の大きさが 1 年間の  $J_{in}$  の 1000 倍あるということ。

付表 IV 大気中の化学成分の濃度  
と平均滞留時間

| 成分               | 濃度 (ppm, 体積)                  | 平均滞留時間 ( $\tau$ ) |
|------------------|-------------------------------|-------------------|
| 変動の少ないもの         |                               |                   |
| N <sub>2</sub>   | $7.8084 \times 10^6$          | $\sim 10^6$ y     |
| O <sub>2</sub>   | $2.0946 \times 10^6$          | $5 \times 10^6$ y |
| Ar               | $9.34 \times 10^3$            | —                 |
| Ne               | $1.818 \times 10$             | —                 |
| He               | 5.24                          | $10^7$ y          |
| Kr               | 1.14                          | —                 |
| Xe               | $8.7 \times 10^{-2}$          | —                 |
| 変動のあるもの          |                               |                   |
| CO <sub>2</sub>  | $\sim 3.30 \times 10^0$       | 5 ~ 6 y           |
| CH <sub>4</sub>  | 1.3~1.6                       | 4 ~ 7 y           |
| H <sub>2</sub>   | $\sim 5 \times 10^{-1}$       | 6 ~ 8 y           |
| N <sub>2</sub> O | $2.5 \sim 3.5 \times 10^{-1}$ | ~ 25 y            |
| O <sub>3</sub>   | $1 \sim 5 \times 10^{-2}$     | ~ 2 y             |
| 変動の大きいもの         |                               |                   |
| H <sub>2</sub> O | $0.004 \sim 4 \times 10^4$    | 9 day             |
| CO               | $0.5 \sim 2.5 \times 10^{-1}$ | 0.2~0.5 y         |
| NO <sub>2</sub>  | $0.2 \sim 10^0$               | ~ 5 day           |
| NH <sub>3</sub>  | $0.1 \sim 10^0$               | 2~ 30 day         |
| SO <sub>2</sub>  | $0.1 \sim 10^0$               | 2~ 5 day          |
| H <sub>2</sub> S | $< 0.01 \sim 1^0$             | $< 0.5$ day       |
| 有機炭素             | 5 ~ 50 <sup>*</sup>           | ~ 2 day           |

\* 単位は  $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$  (STP)

付表 V 海水中の化学成分の平均濃度  
と平均滞留時間

| 元素名 | 濃度<br>( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) | 平均滞留時間 ( $\tau$ )<br>(y) | 元素名    | 濃度<br>( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) | 平均滞留時間 ( $\tau$ )<br>(y) |
|-----|--|--------------------------|--------|--|--------------------------|
| H   | $1.1 \times 10^6$                          | —                        | B      | 4.5  | ( $3 \times 10^3$ )      |
| He  | $6.9 \times 10^{-6}$                       | —                        | C      | $2.8 \times 10^3$                          | ( $2 \times 10^6$ )      |
| Li  | $1.8 \times 10^{-1}$                       | $1 \times 10^7$          | N      | $1.3 \times 10^4$                          | —                        |
| Be  | $2.5 \times 10^{-7}$                       | $2.5 \times 10^7$        | (N化合物) | $3 \times 10^{-1}$                         | ( $4 \times 10^7$ )      |

(つづく)

| 元素名             | 濃度<br>( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) | 平均滞留時間 ( $\tau$ )<br>(y) | 元素名 | 濃度<br>( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) | 平均滞留時間 ( $\tau$ )<br>(y) |
|-----------------|--|--------------------------|-----|--|--------------------------|
| O               | $8.8 \times 10^6$                        | -                        | Ag  | $3 \times 10^{-6}$                       | $8 \times 10^4$          |
| CO <sub>2</sub> | 6  | -                        | Cd  | $8 \times 10^{-8}$                       | $1 \times 10^6$          |
| F               | 1.4                                      | $4 \times 10^6$          | In  | $1 \times 10^{-7}$                       | $2 \times 10^3$          |
| Ne              | $1.4 \times 10^{-4}$                     | -                        | Sn  | $1 \times 10^{-8}$                       | $1 \times 10^4$          |
| Na              | 11.033                                   | $8 \times 10^6$          | Sb  | $2 \times 10^{-4}$                       | $2 \times 10^6$          |
| Mg              | 1.325                                    | $1.2 \times 10^6$        | Te  | -  | -                        |
| Al              | $2 \times 10^{-3}$                       | $5 \times 10^1$          | I   | $5.3 \times 10^{-2}$                     | ( $4 \times 10^8$ )      |
| Si              | .2                                       | $1.4 \times 10^4$        | Xe  | $5 \times 10^{-3}$                       | -                        |
| P               | $5 \times 10^{-2}$                       | $1 \times 10^8$          | Cs  | $3 \times 10^{-4}$                       | $1 \times 10^5$          |
| S               | 926                                      | ( $4 \times 10^6$ )      | Ba  | $1.4 \times 10^{-3}$                     | $3 \times 10^4$          |
| Cl              | 19.833                                   | ( $3 \times 10^{11}$ )   | La  | $4 \times 10^{-6}$                       | $4 \times 10^3$          |
| Ar              | $5.0 \times 10^{-1}$                     | -                        | Ce  | $4 \times 10^{-6}$                       | $2 \times 10^3$          |
| K               | 413                                      | $3.2 \times 10^7$        | Pr  | $6 \times 10^{-7}$                       | $2 \times 10^3$          |
| Ca              | 423                                      | $2.3 \times 10^7$        | Nd  | $3 \times 10^{-6}$                       | $2.5 \times 10^3$        |
| Sc              | $6 \times 10^{-7}$                       | $6 \times 10^1$          | Sm  | $7 \times 10^{-7}$                       | $2 \times 10^3$          |
| Ti              | -  | -                        | Eu  | $1 \times 10^{-7}$                       | $2 \times 10^3$          |
| V               | 2  | $3 \times 10^4$          | Gd  | $9 \times 10^{-7}$                       | $3 \times 10^3$          |
| Cr              | $2 \times 10^{-1}$                       | $4 \times 10^3$          | Tb  | $1 \times 10^{-7}$                       | $2 \times 10^3$          |
| Mn              | $5 \times 10^{-1}$                       | $1 \times 10^3$          | Dy  | $9 \times 10^{-7}$                       | $4 \times 10^3$          |
| Fe              | $2 \times 10^{-3}$                       | $8 \times 10^1$          | Ho  | $2 \times 10^{-7}$                       | $4 \times 10^3$          |
| Co              | $3 \times 10^{-5}$                       | $3 \times 10^3$          | Er  | $8 \times 10^{-7}$                       | $6 \times 10^3$          |
| Ni              | $5 \times 10^{-4}$                       | $3 \times 10^4$          | Tm  | $1 \times 10^{-7}$                       | $5 \times 10^3$          |
| Cu              | $2 \times 10^{-4}$                       | $7 \times 10^3$          | Yb  | $6 \times 10^{-7}$                       | $6 \times 10^3$          |
| Zn              | $4 \times 10^{-4}$                       | $2 \times 10^4$          | Lu  | $1 \times 10^{-7}$                       | $5 \times 10^3$          |
| Ga              | $3 \times 10^{-3}$                       | $3 \times 10^3$          | Hf  | $7 \times 10^{-6}$                       | $5 \times 10^3$          |
| Ge              | $4 \times 10^{-4}$                       | $1 \times 10^4$          | Ta  | $< 2.5 \times 10^{-6}$                   | -                        |
| As              | $2.3 \times 10^{-3}$                     | $2 \times 10^6$          | W   | $1 \times 10^{-4}$                       | $1 \times 10^5$          |
| Se              | $1.1 \times 10^{-4}$                     | $4 \times 10^6$          | Re  | $4 \times 10^{-6}$                       | $1.6 \times 10^5$        |
| Br              | 69                                       | ( $4 \times 10^{10}$ )   | Os  | -  | -                        |
| Kr              | $2.3 \times 10^{-1}$                     | -                        | Ir  | -  | -                        |
| Rb              | $1.2 \times 10^{-1}$                     | $2 \times 10^6$          | Pt  | -  | -                        |
| Sr              | 8  | $3.6 \times 10^7$        | Au  | $4 \times 10^{-8}$                       | $4 \times 10^6$          |
| Y               | $1.3 \times 10^{-3}$                     | $9 \times 10^3$          | Hg  | $4 \times 10^{-8}$                       | $1 \times 10^5$          |
| Zr              | $1 \times 10^{-3} ?$                     | -                        | Tl  | $1.5 \times 10^{-5}$                     | $2.3 \times 10^4$        |
| Nb              | $1 \times 10^{-3} ?$                     | -                        | Pb  | $3 \times 10^{-8}$                       | $4 \times 10^3$          |
| Mo              | $1.0 \times 10^{-3}$                     | $2 \times 10^7$          | Bi  | $2 \times 10^{-5}$                       | $2 \times 10^6$          |
| Ru              | $5 \times 10^{-7}$                       | -                        | Ra  | $1.0 \times 10^{-10}$                    | -                        |
| Rh              | -  | -                        | Th  | $1 \times 10^{-7}$                       | $2 \times 10^1$          |
| Pd              | $4 \times 10^{-8}$                       | $2 \times 10^3$          | U   | $3.3 \times 10^{-2}$                     | $2 \times 10^6$          |

## 1-6 物質の移動

天然における物質の移動 ... 流体の流れ

流体中の物質の拡散

流体の流量は一般に  $\frac{\text{質量}}{\text{時間}}$  で表される。単位面積あたりの流量を用いる方が便利なこともある。

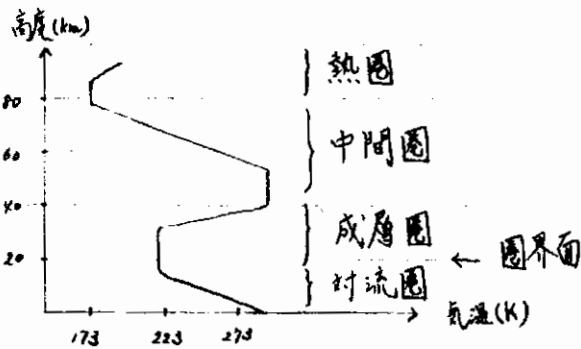
$$J = \rho U \quad (\rho: \text{流体の密度}, U: \text{流れの速度})$$

拡散による移動 :  $J = -D \frac{\partial c}{\partial x} + cU$  ( $D$ : 拡散係数,  $c$ : 濃度)

$\frac{\partial c}{\partial x}$  ← 濃度勾配  
 $-D \frac{\partial c}{\partial x}$  ← 分子拡散による流量  
 $cU$  ← 初流による流量

## ～第2章～ 大気を通しての物質循環

### 2-1 大気圏の構成



対流圏 ... 気温は100mにつき

0.65 degree 減少。

圏界面 ... 極地方約8km, 赤道付近約14km。

成層圏 ... 圏界面～約50kmまで。

下の方が温度が低くて密度が重いため成層。対流は逆。

### 2-2 大気中の化学物質

#### (1) 気体成分

物質循環における尺度 ... 濃度(存在量), 平均滞留時間  $\tau$  ( $= \frac{N}{J_{in}}$ )

(a) 反応性が極めて低く、 $\tau \geq 1000$ 年のおの

$N_2, O_2$  (大気主成分)  $Ar, Ne, He, Kr, Xe$  (希ガス) は下層大気中で濃度変動は見られない。

(b) 反応性が比較的小さく、 $\tau$ が数年程度。

$CO_2, CH_4, H_2, N_2O, O_3$  (土壌・水中の微生物により生成)

$CF_2Cl_2, CFCl_3$  (フロン)

成層圏に運ばれて光化学反応で分解。

(c) 反応性が大きく、 $\tau$ が数ヶ月以内

$H_2O, CO, NO_2, NH_3, SO_2, H_2S$

雲や雨に溶けやすく、また、人工源の寄与が大きいいため大気中の濃度変動大。

## 2-2-2 エロゾル態の成分

海塩粒子, 土壌粒子, 火山や流星からの微粒子,  
 煤煙粒子,  $(NH_3)$ ,  $SO_x$  等気体から生成した粒子

エロゾルは存在量は少なくてもとが短いので(7~10分)  
 物質移動への寄与が大きい。

## エロゾルの化学組成と濃縮率

濃度そのものは変動が大きく, その値に意味を持たせられないことが多い。

濃縮率 Enrichment Factor

$$E_{f_{\text{const}}} = \frac{\left(\frac{X}{Al}\right)_{\text{sample}}}{\left(\frac{X}{Al}\right)_{\text{const}}}$$

... エロゾル試料中における元素XのAlに対する濃度比  
 ... 地殻中における元素XのAlに対する濃度比

この式によつて, エロゾルの起源がわかる。

もしエロゾルが単なる地殻成分の舞い上がりならば  $E_f = 1.0$  になる。例えば海塩粒子等が混じっていると Na の  $E_f$  は 1より大。分母に Al をとるのは, Al が地殻の主成分であり土壌粒子以外の寄与が無視できるから。

Si の方が地殻に多いが, 風化などで溶脱するので分母には用いない。

逆に海塩粒子中の他起源物質を考える時は

$$E_{f_{\text{sea}}} = \frac{\left(\frac{X}{Na}\right)_{\text{sample}}}{\left(\frac{X}{Na}\right)_{\text{sea}}}$$

を用いる。

Cl は人間活動による放出があるので, 基準にしない。



## 2-3 大気圏からの物質の除去過程

- ・ 化学物質の降下
- ・ 降水現象

$H_2O$  のでは 9 日, 1 年に約 40 回水は蒸発を行う計算になる。

## (a) 降水による除去過程 (湿式除去)

- (i) レインアウト ... 雲の中で化学物質が水滴に取り込まれる。  
降水中の濃度は、降り始めから降り終わりまで変動しない。
- (ii) 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。  
降水中で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, 乾式除去)

- ・ 重力沈降による自然落下。
- ・ 樹木等に捕捉されたものが雨で洗い落とされる。

## 2-4 大気-海洋間の物質交換

## ・ 海塩粒子 (海から陸へ)

海塩粒子の輸送量は海岸からの距離, 高度, 気象条件により左右される。

Tsunogai らの研究によると, 日本への  $Cl^-$  の年間降水量

( $P$ : 単位は  $g \cdot m^{-2} \cdot y^{-1}$ ) は

$$\text{日本海側} \quad P = 18.3 \exp(-0.029Z)$$

$$\text{太平洋側} \quad P = 7.9 \exp(-0.025Z)$$

$Z$  は海岸からの距離 (km)

### ・土壌粒子 (陸から海へ)

北太平洋での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。

→ 黄砂 etc...

深海堆積物の粘土粒子の堆積速度と黄砂の降水量はほぼ一致。

### ・気体の交換

気体交換速度：単位時間に単位面積当りの表面積を通過する気体の量  $F$  はその気体の分子拡散係数  $D$  と濃度勾配  $(\frac{\partial C}{\partial x})$  の積で表わされる。

もし厚み  $\Delta z$  の中に供給源もなければ、濃度  $C$  は連続的に変化して  $F = -K \Delta C$  ( $K$ : 交換速度)

## ～ 第3章 ～ 水圏を通じた物質循環

### 3-1 水の分布

海水 97.2%

氷河 2.15%

地下水 0.62%

淡水湖 0.009%

塩水湖 0.008%

懸垂水 0.005% (土壌湿気含む)

大気水蒸気 0.001%

河川水 0.0001%

## 3-2 海水

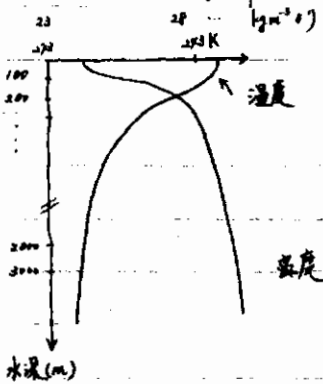
## 3-2-1 海は生命の故郷

人体・海水・地殻および大気中の10主要元素

| <順位> | 1 | 2  | 3  | 4  | 5  | ...           |
|------|---|----|----|----|----|---------------|
| 人体   | H | O  | C  | N  | Na | Ca P S K Cl   |
| 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 Kr Xe S |

→ 人体と海水はとても類似している。

## 3-2-2 海洋の構成



海洋の水深 ... 平均3800m

表層 ... 約100m, よく混合されている。  
冬は表面冷却による対流で厚くなる。

中層 ... 100~1000m付近。  
上下に交わりにくい。

深層 ... 上下には交わり難いものの、  
深層海流あり。

7ラフ(5)、大気における成層圏に似ている ... とわかる。

### 3-2-3 海水中の化学成分

海水中の塩分濃度 約3.5%, 若干変動あり。

組成はほぼ一定。濃度には多少地域差あり。

平均滞留時間はプリント参照。

#### ・主要成分と海水の化学組成の均一性

70年以上のもの

Na, Mg, Ca, K, Sr, Cl, S ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), Br 等。

強電解質 ... 陽イオンの方が陰イオンより多い。

→ 海水のpHは8.0程度で弱アルカリ性。強電解質陽イオンの過剰部分をアルカリ度という。

海水主成分の主な供給源は岩石の風化。除去源は粘土鉱物や蒸発岩の形成。

#### ・微量金属成分と海水中の化学成分の存在形

Fe, Cu etc ... 7は短い。粒子(コロイド)が海水中の塩類によって電荷を失い、塩析して沈殿する。

ここに多くの金属イオンが捕えられる。

栄養塩 ... 海洋での生物生産に不足しがちな成分のこと。

N, P, Si (陸上では, N, P, K) を指す。

※ ケイ藻類や放射虫などがケイ酸塩の殻をつくる。

太平洋海水の栄養塩濃度は表層水ではほとんど0。

中層水では深さと共に増大し、水深1000mで

極大となる。

## 3-3 0.0001%の河川水

供給源 ... 大気中の水蒸気 (全天然水の 0.001%)  
 水蒸気の上は約 10 日。  
 水蒸気の供給源は主として海水の蒸発。  
 海水の上は約 4000 年。

## 3-4 水とともに移動する化学元素

水は海から出て海に戻る。途中で接触する岩石などから  
 化学元素を溶出する。主要元素と微量元素に分けて考える。

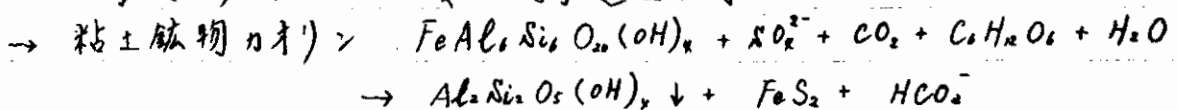
主要元素: 海水に供給される量 = 海水から除去される量である。  
 海水自体の量, 溶存している各主要成分の量は約 20  
 億年においてさほど変化なし。

Input ... 海上の降水と陸上の河川水を通して入ってくる。  
 Output ... 海水表面からの飛沫, 海洋沈殿物。

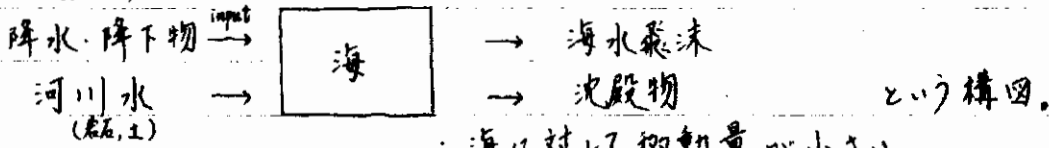
A ≡ B であり, Input については陸上の河川水からの供給量  
 を見ればよい。汚染のない世界河川水の平均化学成分  
 濃度はわかっていて, 全世界の河川水量を乗じ, 海水に流入  
 する各主要成分量がわかる。この中からもともと海水起源成分量と  
 除くと (Enrichment Factor 用いる) 非海水起源の化学成分  
 の量がわかる。これは主として, 岩石や土壌に由来する。

それらが海水から沈殿物として除かれる。

海水から除かれる主要な化学過程の例

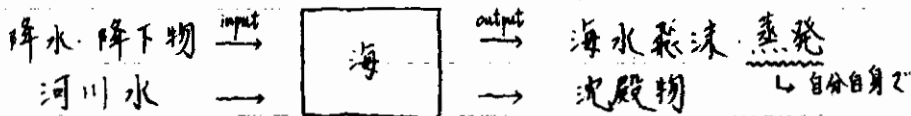


まとめると、



- 海に対して物質量が小さい。
- それは大きい。(約  $10^6$  年以上)

微量元素



- 海に対して物質量が大きい。
- それは小さい。

## ～ 第4章 ～ 地球温暖化

### 4-1 地球のエネルギー収支

input ... 太陽光エネルギー (主として可視光)

output ... 地表からの赤外線

定常状態では input = output である。

・ウィーンの変位則:  $\lambda_{\text{ピーク}} = \frac{2.90 \times 10^6}{T}$

太陽光のピーク波長は  $483 \text{ nm}$  であり、上式に代入するとここで太陽表面の推定温度は約  $6000^\circ \text{C}$  となる。

逆に、地球の表面温度  $\approx 290 \text{ K}$  より、地球放射のピーク波長は約  $10000 \text{ nm}$  (赤外線)

・ シュテファン・ボルツマンの放射法則

$$\text{放射エネルギー流束} = 82 \times 10^{-12} \cdot T^4 \quad (\text{cal} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1})$$

太陽からのエネルギーは地表で約  $2 \text{ cal} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$  (太陽定数)

アルベド ... 太陽や地球の表面で散乱あるいは反射される  
太陽エネルギーの割合。(input とはならないもの)

ここで、太陽光を受ける面積は  $\pi r^2$  で、それを分けあう地球表面積は  $4\pi r^2$  であるから

$$82 \times 10^{-12} \cdot T^4 = \frac{1}{4} \cdot \underbrace{2}_{\text{太陽定数}} \times \underbrace{0.66}_{\text{1-アルベド}} \text{ cal} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$$

$\therefore T \approx 252 \text{ K} (-21^\circ\text{C})$  ... 理論上の地球平均気温

実際には約  $15^\circ\text{C}$  なので、他の要因を考える。

#### 4-2 温室効果



大部分の大気成分は可視光を通す。

赤外線は  $\text{O}_2$  や  $\text{N}_2$  中を通過できるが、

$\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  は吸収されてしまう。

これにより地球放射の一部が地表に

戻ることになり、地表を熱する効果をもつ。

→ 温室効果

上記の温室効果により、約  $35^\circ\text{C}$  の温度上昇が見込まれる。

### 4-3 大気中のCO<sub>2</sub>濃度

化石燃料の燃焼に伴うCO<sub>2</sub>の増加 → 温室効果の拡大

大気中CO<sub>2</sub>濃度

産業革命以前

280 ppm

1958年

312 ppm

1980年

337 ppm

1989年

350 ppm

1998年

363 ppm

現在

370 ppm

約 1.2 ppm/year 増加

人類が放出したCO<sub>2</sub>のうちの約半分が蓄積, 残りは海洋に溶けている。また, missing sink of CO<sub>2</sub> もある。

### 4-4 温暖化が環境に与える影響

化石燃料の燃焼を通して約 200 億 t の CO<sub>2</sub> が 1 年間に放出される。

火山や温泉からの排出: 約 1 億 t

人間の呼吸による排出: 約 17 億 t

国民 1 人当たりの CO<sub>2</sub> 排出量は, 日本は(かなり)少ない方。

CO<sub>2</sub> 濃度が 2 倍になると, 平均気温が  $3 \pm 1.5^\circ\text{C}$  上昇。海水面は数 10 cm 上昇すると推定されている。降水量は温度上昇により全体として増加。しかし, 集中豪雨化して, 土壌水分量は地域的に大きく変化。



## ～第5章～ オゾンの化学

### 5-1 オゾンとは...

$O_3$  として示される物質であり、漂白、脱臭、殺菌剤として用いられる。  
つまり毒性がある。

生成...  $O_2$  を満たした容器内で放電するか、波長 242 nm  
以下の紫外線をあてる。

汚染大気中でオキシダントと呼ばれているものの大部分  
はオゾンである。

### 5-2 オゾン層とは

地球大気の高高度 15 ~ 35 km 付近に  $O_3$  が存在。(成層圏オゾン)  
オゾン濃度(数密度)が最も高いのは低緯度では 25 km,  
高緯度では 20 km 付近である。このオゾンと地上に持ってくると、  
相対濃度としては約 200 ppbV になる。

相対濃度が最も高いのは高高度 33 km 付近で 10 ppbV (高緯度地方)

求め方) 数密度  $5 \times 10^{18} \text{ } \text{ } / \text{m}^3$

地上の空気 1.28 g/l, 空気の分子量 28.8

$$10^8 \times \frac{1.2}{28.8} \times 6.02 \times 10^{23} \div 2.5 \times 10^{25} \text{ } \text{ } / \text{m}^3$$

$$\frac{5 \times 10^{18}}{2.5 \times 10^{25} + 5 \times 10^{18}} \div 2.0 \times 10^{-7} = 200 \text{ ppbV}$$

→ 参照程度

成層圏オゾンは紫外線を吸収する。200 ~ 300 nm の紫外線  
をほぼ完全に吸収して行く。

UV-A (400 ~ 320 nm) : キレイに日焼け。

UV-B (320 ~ 280 nm) : 皮膚炎を生じさせる。

UV-C (280 nm 以下) : DNA に支障。

## 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 バーゼル大学のシェンバイン  
 大気中にオゾンが存在する  
 ことを示したのは ... 1881年 ダブリン大学の ハートリ

実験室内でオゾンの紫外吸収スペクトルを測定。太陽紫外光  
 の強度の減少をオゾンの存在により説明した。

## 5-4 オゾン層の観測

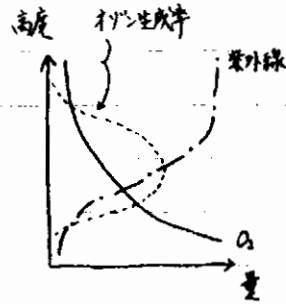
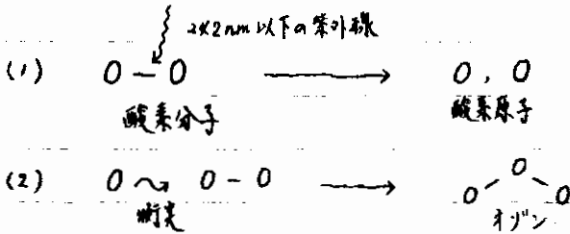
- ・ 太陽紫外光スペクトル
- 鉛直の光路で積分した大気中のオゾン量 ... オゾン全量
- 色々な高度にある  $O_3$  を  $0^\circ C$ ,  $1 \text{ atm}$  の条件で地上に  
 持ってくる厚さ何  $\text{cm}$  になるか、ということ。
- <単位>  $1000$  分の  $1 \text{ atm} \cdot \text{cm}$  : ドブソン単位

オゾン分光光度計 : 全世界  $100$  所以上  
 人工衛星からもオゾン層を観測 (ニバス7号)

高度分布 ... オゾンゾンデ

気球にオゾン検知器 (KI 溶液と  $O_3$  の反応)  
 をのせて、無線でデータを地上に送る。

## 5-5 オゾン層の形成



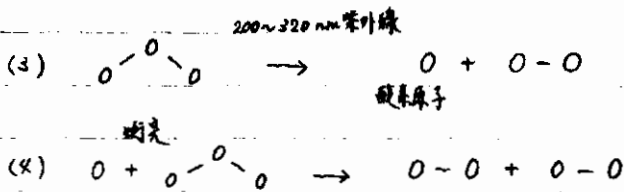
形成されるためには材料としての酸素、エネルギー源としての紫外線 (<math>2 \times 2 \text{ nm}</math>) の同時に必要である。

ゆえに、

ある高度で極大を示すような高度分布になる。

オゾンの寿命: 20km ... 数ヶ月~1年  
 30km ... 10日程度  
 40km ... 1日以下

## 5-6 オゾン層の破壊



生成反応 ... 酸素分子が光解離によって2つの酸素原子になる。

分解反応 ... オゾンと酸素原子との反応

以上の反応が実質的な速度を支配する。

オゾンの生成・分解反応速度は実験室内の実験で明らかになってきた。

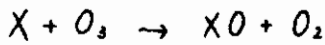
→ 成層圏オゾンに応用

成層圏オゾン密度を計算すると、実際よりずいぶん高い値が出た。

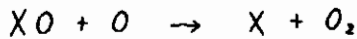
～ オゾンを壊す未知の反応がある？

1960年代～1970年代はじめにかけて解明のために研究がなされた。結果、酸化水素類 ( $\text{HO}_x$ ,  $x: 0, 1, 2$ ), 酸化窒素類 ( $\text{NO}_x$ ,  $x: 0, 1, 2$ ) 酸化塩素類 ( $\text{ClO}_x$ ,  $x: 0, 1$ ) がオゾンを壊すとわかった。

触媒反応サイクル



$\text{X}: \text{HO}, \text{NO}, \text{Cl} \text{ etc...}$



正味)  $\text{O}_3 + \text{O} \rightarrow 2\text{O}_2$  という反応。

人工物であるフロンが  $\text{Cl}$  ないし、 $\text{ClO}$  の起源となり、触媒反応サイクルを加速。

～ 第6章 ～ フロンとオゾンホール

6-1 フロンとは

フロン ... フロロフルオロカーボン (CFC)

フロン番号 ... 1の位) Fの数

10の位) Hの数 + 1

100の位) Cの数 - 1

FC化合物 ... フッ素と炭素のみ

HFC化合物 ... 水素とフッ素と炭素

HClFC化合物 ... 水素, 塩素, フッ素, 炭素

特にオゾンに対して効果の大きいフロン ... 11, 12, 113, 114, 115

→ 特定フロンという。

## 6-2 フロンによるオゾン層破壊のメカニズム

成層圏オゾン ... 長い間、定常状態を保っていた。

1974年 F.S ローランドの指摘

フロンにより成層圏オゾンが破壊される可能性がある。

最初は懐疑的な見方をする人が多かったが、そのための研究は必要とされ、種々の実験が行われた。

対流圏では分解しないフロンが長い間成層圏に上り、紫外線で分解し、  
Cl原子を放出する。 → 触媒反応サイクルを加速

→ オゾン層の減少予測 室内実験データ } フロンによるオゾン層破壊はとて  
理論計算 } ちやく進行。より、観測が遅れた。

1985年 南極オゾンホールの発見

## 6-3 南極上空のオゾンホール

### 6-3-1 オゾンホールの発見

イギリスのハレーベイ基地 ... オゾン観測、毎年10月(春)のオゾン  
全量が1970年代後半から著しく減少。  
Nature誌に1985年発表。

米国のニンバス7号 ... オゾン量の世界地図を1日1枚作成した。  
ニンバス7号データ見直し → オゾンホール  
Science誌に発表。

## 6-3-2 オゾンホールの生成メカニズム

～ どうして南極であり、どうして10月なのか? ～

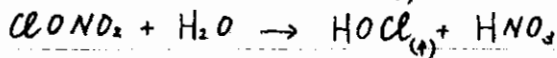
南半球の高緯度地方 ... 強い偏西風 → 極渦

南極大陸をとりまくように1周。

～ 大気が遮断されて孤立: 気温が著しく低下 (約-90℃)

水蒸気や硝酸などが凍って微粒子となり、極成層圏雲 (PSC) を生じる。

塩素貯蔵物質  $\text{ClONO}_2$  は PSC 表面で  $\text{HCl}$  または  $\text{H}_2\text{O}$  と反応。



春先9月頃になると光化学反応により  $\text{Cl}_2$  や  $\text{HOCl}$  が分解して  $\text{Cl}$  を生じる。そして  $\text{Cl}-\text{ClO}$  サイクルの開始。

## オゾンホール内の化学的状態

- ・  $\text{ClO}$  濃度が中緯度成層圏の 100 ~ 500 倍くらい。
- ・  $\text{O}_3$  および  $\text{O}$  の濃度が極めて低い。
- ・ 窒素酸化物の濃度が低い。
- ・ 気温  $-80 \sim -90^\circ\text{C}$ 。
- ・ 水蒸気圧は極めて低い。
- ・ PSC が生成している。

## 6-4 モントリオール議定書と代替フロン

1987年にモントリオールで制定

「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種のフロンと3種のハロンを1986年を基準として1994年までに  
20%、1999年までに50%削減。

1990年、第2回

15種のフロン、3種のハロン、四塩化炭素、トリフロロエタン(2005年まで)  
等を2000年までに全廃。

### 代替フロン

オゾン層を破壊しないフロン → 対流圏で分解し、成層圏で分解  
しなればよい。

→ 構造式にHを含むもの (∵ C-H結合はC-ClやC-Fより弱く、  
大気中のOHラジカル等で分解)

温暖化係数(GWP)が小さい必要もあり。

CF<sub>4</sub>などは平均寿命が5万年と推定され、未知の何かが起こる  
可能性もあり除外する方向。