

2・3 温暖化気体

二酸化炭素、メタン、亜酸化窒素、有機溶剤などは、長波長の赤外線を吸収する。そのため、大気が暖められて地球が温暖化する。また、フロンによるオゾン層破壊があれば地表に到達する紫外線が増えるので、生体への影響が問題となる。

2・3・1 オゾン層

演習問題 2・8

フロン（注1）は紫外線を吸収するとオゾン層（注2）を破壊すると考えられている。現在考えられているその反応を示せ。

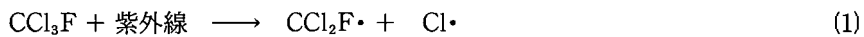
注1：フロンはフッ素原子と塩素原子を含む炭素化合物のデュポン社の商品名である。代表的なものとして次のようなものがある。

フロン11：CCl ₃ F	フロン113：CCl ₂ FCClF ₂
フロン12：CCl ₂ F ₂	フロン114：CClF ₂ CClF ₂
フロン22：CHClF ₂	

注2：オゾン層は、地上10～15 kmの成層圏に存在し、200～320 nmの波長の紫外線を吸収している。この層は酸素分子が成層圏上部で174～200 nmの波長の紫外線を吸収して生成したオゾン（O₃）によって形成される。その量は標準状態（0°C，1気圧）に換算すると2～4 mmの厚さにすぎない。

解 答

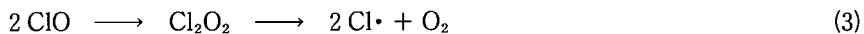
たとえばフロン11の場合、紫外線によって結合が切断されて塩素原子が遊離する。



次にこの塩素原子がオゾンと反応して塩素の酸化物（ClO）を生じる。



さらにこの塩素酸化物が2分子反応して2つの塩素原子と酸素を生じる。



この塩素原子は再び(2)式によってオゾンを繰返し分解するので、連鎖反応を起こす。1分子のフロンによって数万個のオゾン分子を分解すると言われている。

問題 2・8

有機溶剤（塩化メチレン、クロロホルム等）やメタンなどの有機物が大気中に放出されると温室効果をもたらすとされている。これはなぜか。

問題 2・9

我が国での地下水の有機溶剤による汚染対策のため、規制されている表2-14の物質の

中から4つ選択し、それについて25°Cでの水に対する溶解度を調べ、環境基準値と比較せよ。

(中村博)

表2-14 有機溶剤

ベンゼン	1,1,1-トリクロロエタン
四塩化炭素	1,1,2-トリクロロエタン
ジクロロメタン	トリクロロエチレン
1,2-ジクロロエタン	テトラクロロエチレン
1,1-ジクロロエチレン	1,3-ジクロロプロペン
シス-1,2-ジクロロエチレン	

2・3・2 メタン分解

メタンは無色・無臭で毒性の低い気体であり、最も簡単な構造をもつ有機化合物として知られている。メタンは現在のところ二酸化炭素に次いで大きな温暖化を引き起こす気体（フロン類をひとまとめにすると第3位となる）であり、大気中濃度が急激に増加していることから注目されている。過去1,000年間の全球平均メタン濃度の推移を図2-4に示す。メタン濃度は、産業革命以前の約700 ppbv から1,700 ppbv以上（1999年の全球平均濃度は1,758 ppbv）へと、ここ200年あまりの内に2.5倍に急増した。

メタンの地球温暖化指数（GWP：Global Warming Potential）は、現在排出した単位質量の気体から生じる放射強制力を現在からある期間（積算期間）加え合わせた積分値を、基準となる気体（一般には二酸化炭素）の積分値との比で表した指数として定義される。GWPを計算するためには着目する気体の大気中での寿命と大気に残留している大気量に応じた放射強制力の大きさを調査する必要がある。最新のメタンのGWPの見積もりは、大気中の寿命を 14.5 ± 2.5 年とし、積算期間20, 100, 500年間で、それぞれ62, 24.5, 7.5である。GWPによって将来の温暖化の可能性を予測するには、着目する気体（ここではメタン）が大気中で酸化されて他の温暖化気体（たとえば二酸化炭素）を生成

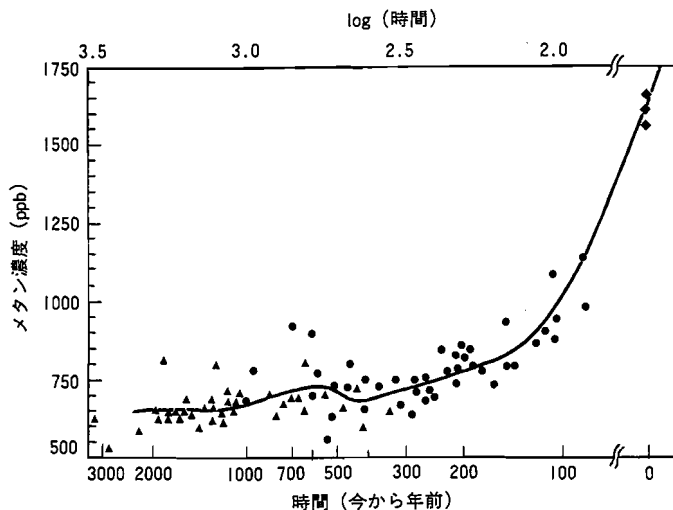


図2-4 グリーンランド(●)および南極(▲)の氷床コアから得られた古大気中のメタン濃度。右端(◆)は現在のメタン濃度、実線は上部スケールで0.3単位ごとの移動平均濃度

する効果を考慮する必要がある。また、このGWPの値は、大気の組成が現在のまま永久に維持されると仮定したうえで計算されており、二酸化炭素の濃度が増加すれば、新たな二酸化炭素排出に対する放射強制力の値が小さくなり、メタンを含む他の地球温暖化気体のGWPは増加することになる。

着目する温室効果気体の地球温暖化指数とその大気中の濃度を掛けるとその化学物質の温暖化寄与率が計算される。メタン（温暖化寄与率15%）は現在のところ二酸化炭素（同55%）に次いで地球温暖化に及ぼす影響の大きい温室効果気体で、その大気中濃度は人間活動の活性化に伴って上昇を続けている。

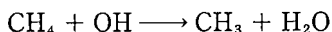
メタンの発生源と吸収源の推定（IPCC, 1992）を表2-15に示す。発生源は、水田、埋め立て地、バイオマスの燃焼、化石燃料の生産と使用、反すう動物の飼育や家畜排泄物などの人為発生源と湿地、シロアリや海洋等の自然発生源に大別される。水田、湿地、埋め立て地などから発生するメタンは、絶対嫌気性細菌のメタン生成菌が有機物を分解するときに作り出され、全球のメタン発生の80%以上がこの生物的過程によって生成する。水田からの発生をみると、水田が灌水している田植え後から8～9月にメタンの発生量が多く、特に6月下旬から7月中旬までは発生量 $10 \sim 20 \text{ mgCH}_4/\text{m}^2/\text{hr}$ の値が報告されている。栽培期間中の総メタン発生量は水田面積 1 m^2 に対して約9gと見積もられている。大気中に放たれたメタンの平均滞留時間は 8.6 ± 1.6 年と見積もられており、大気中のメタンはOHラジカルによって分解されるほか、一部は土壤に吸収されてメタン酸化細菌によって分解される。

表2-15 大気中メタンの発生源と吸収源の推定

	年間発生量 ($T_g\text{CH}_4$)	範囲 ($T_g\text{CH}_4$)
発生源：自然		
湿地	115	100～200
シロアリ	20	10～50
海洋	10	5～20
陸水	5	1～25
メタン水和物	5	0～5
人為		
石炭・天然ガス・石油	100	70～120
水田	60	20～150
反すう動物	80	65～100
家畜排泄物	25	20～30
家庭廃棄物処理	25	?
廃棄物埋立地	30	20～70
バイオマス燃焼	40	20～80
吸収源：		
大気(対流圏と成流圏)	470	420～520
土壤	30	15～45
大気での増加	32	28～37

演習問題 2・9

大気中のメタンは他の多くの物質と同様、OHラジカルとの反応によって消滅する。



この二次反応の速度定数 (k_2) は $8.4 \times 10^{-15} \text{ cm}^3/\text{molecule} \cdot \text{S}$ と測定されている。

メタンの大気寿命 τ を与える式を導出せよ。ただし、寿命とは濃度が $1/e$ (=

0.368) に減少するまでの時間を意味する。また、OH ラジカルのような極めて低濃度の物質は、大気中での生成・消滅が定常状態となっており、メタンとの反応にかかわらず濃度が変わらないと仮定する。

解 答

反応速度式は次式で示される。

$$-d[\text{CH}_4]/dt = k_2[\text{CH}_4][\text{OH}]$$

であるが、条件により[OH]は時間に依存しない定数とみなせる。

$$-d[\text{CH}_4]/[\text{CH}_4] = k_2[\text{OH}]dt$$

$$-\ln[\text{CH}_4] = k_2[\text{OH}]t + C$$

$t = t_0$ で $[\text{CH}_4] = [\text{CH}_4]_0$ であるから、

$$-\ln[\text{CH}_4] = k_2[\text{OH}]t - \ln[\text{CH}_4]_0$$

$$t = -\ln([\text{CH}_4]/[\text{CH}_4]_0)/k_2[\text{OH}]$$

$t = \tau$ においては、 $[\text{CH}_4] = [\text{CH}_4]_0/e$ であるから、

$$\tau = 1/k_2[\text{OH}] \quad (1)$$

問題 2・10

演習問題 2-9 の条件で、メタンの平均大気濃度を 1.8 ppm, 平均 OH ラジカル濃度を $5 \times 10^5 \text{ molecule/cm}^3$ とするとき、大気中のメタンの大気寿命を求めよ。メタンまたは OH ラジカルの濃度が 2 倍になったときにメタンの大気寿命はどうなるか計算せよ。

(片岡正光)

2・4 降水中の硫黄同位体

大気中の硫酸エアロゾルは海塩粒子と非海塩粒子の混合物である。水に溶けると前者は中性であるが、後者は水素イオンを解離し酸性を呈する。酸性のエアロゾルを溶解し pH が 5.6 以下となった雨を酸性雨という。以下のように、硫黄の同位体比を用いて、酸性雨の原因となる硫酸を海塩起源、生物起源、人為起源に分割することができる。

$$\delta^{34}\text{S}_t = A\delta^{34}\text{S}_{ss} + B\delta^{34}\text{S}_b + C\delta^{34}\text{S}_a \quad (1)$$

$$A + B + C = 1 \quad (2)$$

ただし、 t , ss , b , a はそれぞれ全硫黄、海塩硫酸、生物源硫酸、人為源硫酸をあらわす。A, B, C は 3 種の硫黄の割合である。なお、各試料の硫黄同位体比 $\delta^{34}\text{S}$ は Canyon Diablo 隕石由来の硫化鉄 (troilite, FeS) を基準物質として以下の式から計算される。

$$\delta^{34}\text{S} = 1000 \times ({}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S}_{\text{試料}} - {}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S}_{\text{基準物質}}) / ({}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S}_{\text{基準物質}})$$

演習問題 2・10

図 2-5 は、1960 年から 1979 年にかけての日本の大都市と田園都市における降水硫酸の硫黄同位体比の変化を示している。東京、名古屋など工業地帯にある都市の降水