



環境科学概論 第2回

大気圏



1

2

地球大気の構造と化学組成



3 2018年度 環境科学概論

大河内

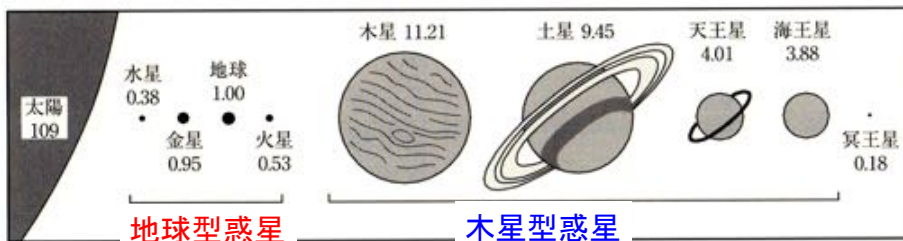


太陽系の惑星

➤太陽系

太陽 + 8個の惑星 + 60個以上の衛星
+ 数万個の小惑星・彗星

- ・**地球型惑星**(内惑星, 密度:大, 半径:小)
表面:岩石, 中心:金属鉄, 大気:二次的ガス(CO_2 中心)
- ・**木星型惑星**(外惑星, 密度:小, 半径:大)
中心:石鉄質, 大気:水素とヘリウム



4

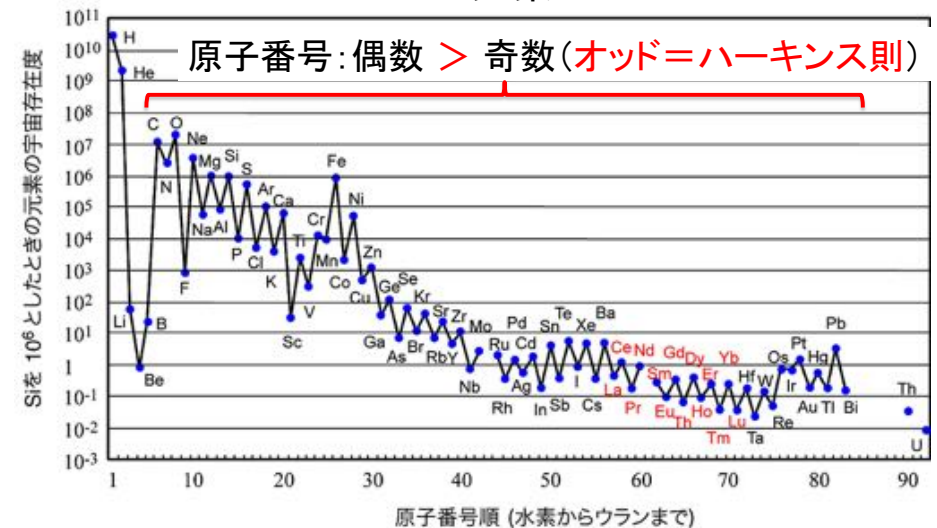
2018年度 環境科学概論

大河内

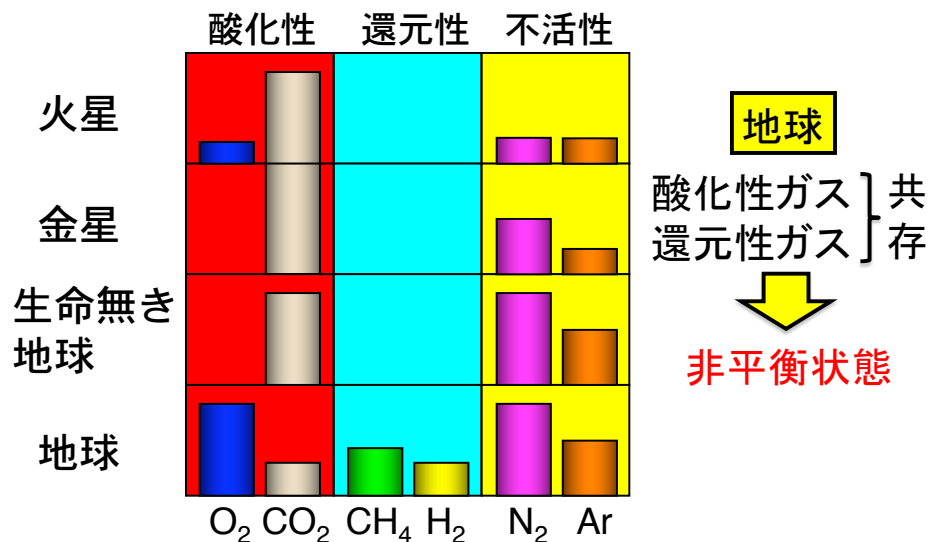


元素の宇宙存在度

HとHeで全元素の99.9 %



地球型惑星の主要大気組成



地球大気の化学組成

成分	分子式	分子量	存在割合(%)		平均滞留時間 (y)
			体積比	質量比	
窒素	N ₂	28.01	78.088	75.527	9x10 ⁶
酸素	O ₂	32.00	20.949	23.143	8x10 ³
アルゴン	Ar	39.94	0.93	1.282	∞
二酸化炭素	CO ₂	44.01	0.03	0.0456	50-200
一酸化炭素	CO	28.01	1x10 ⁻⁵	1x10 ⁻⁵	0.1
ネオン	Ne	20.18	1.8x10 ⁻³	1.25x10 ⁻³	∞
ヘリウム	He	4.00	5.24x10 ⁻⁴	7.24x10 ⁻⁵	3x10 ⁷
メタン	CH ₄	16.05	1.4x10 ⁻⁴	7.25x10 ⁻⁵	12
クリプトン	Kr	83.7	1.14x10 ⁻⁴	3.30x10 ⁻⁴	∞
一酸化二窒素	N ₂ O	44.02	5x10 ⁻⁵	7.6x10 ⁻⁵	120
水素	H ₂	2.02	5x10 ⁻⁵	3.48x10 ⁻⁶	6-8
オゾン	O ₃	48.0	2x10 ⁻⁶	3x10 ⁻⁶	0.1-0.3
水蒸気	H ₂ O	18.02	不定	不定	0.03

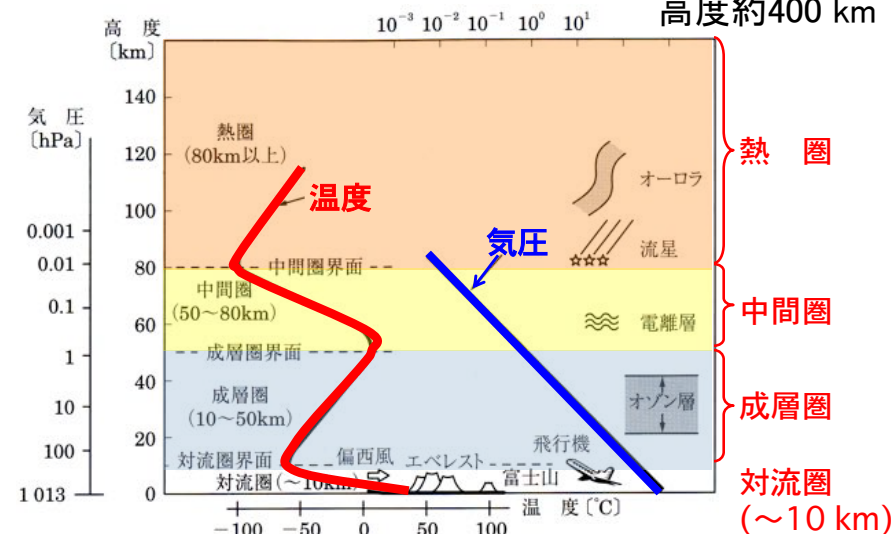
乾燥空気
の99.9%

微量
気体

地球大気の構造

対流圏：空気の 8 割

Cf.国際宇宙
ステーション(ISS)
高度約400 km



大気の構造

対流圏 (troposphere)

- 高度上昇 → 気温: 低下
- 空気の対流: 激しい
- 温室効果ガス により平均気温を15°Cに保持
- 日々の気象現象に関係 ex.降水現象

気圧: 上空に存在する大気
によって単位面積あたりに
かかる重量
地上: 1 atm = 1013 hpa

成層圏 (stratosphere)

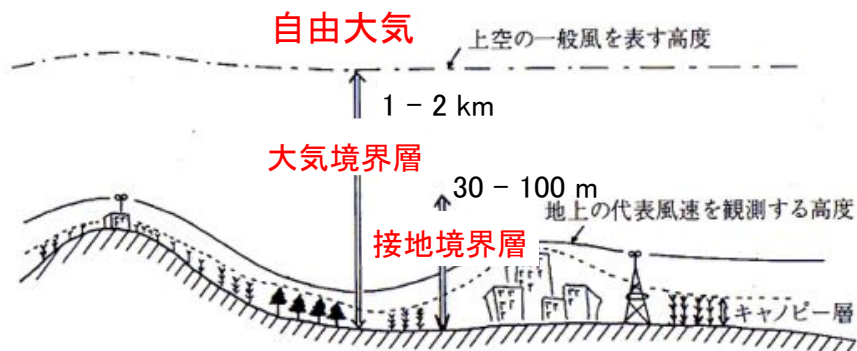
- 高度上昇 → 気温: 上昇
- 空気の対流: 弱い
- オゾン による紫外線の吸収: オゾン 層

対流圏の構造

接地境界層 風速・気温の鉛直勾配が特に大きい層

大気境界層 地表の摩擦や熱の影響が強い大気層

自由大気 地表の摩擦や熱の影響を受けにくい大気層



10

大気中濃度を表す単位



気相濃度の表し方：分圧

分圧 (partial pressure) P_X

全圧Pの混合気体に含まれる気体Xの圧力

理想気体の状態方程式 $P_X V = n_X R T$

混合比 C_X との関係 $P_X = C_X P$

数密度 n_X との関係 $P_X = \frac{n_X}{A_v} R T$

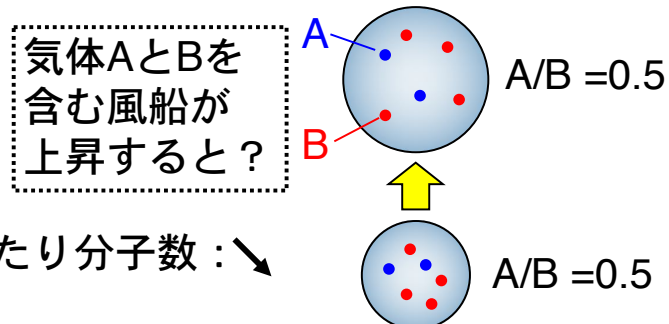
P: 大気圧 (atm) R: 気体定数
V: 体積 (L) $= 0.08205 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
n: モル数 T: ケルビン温度 (K)

気相濃度の表し方：混合比

気体Xの混合比 (mixing ratio) C_X

$$C_X = \frac{\text{moles of X}}{\text{mole of air}} = \frac{\text{volume of X}}{\text{volume of air}}$$

気温：
気圧：
体積：
分子数：
単位体積当たり分子数：
混合比：→





いろいろな混合比(体積比)

$$\text{混合比}(\%) = \frac{\text{気体の体積 (mL)}}{\text{空気の体積 (mL)}} \times 10^2$$

$$\text{混合比}(\text{ppm}_v) = \frac{\text{気体の体積 (mL)}}{\text{空気の体積 (mL)}} \times 10^6$$

百万分率 ppm = part per million = 10^{-6}

$$\text{混合比}(\text{ppb}_v) = \frac{\text{気体の体積 (mL)}}{\text{空気の体積 (mL)}} \times 10^9$$

十億分率 ppb = part per billion = 10^{-9}

通常, 体積比で表すので, ppm_v , ppb_v , ppt_v と表記

分圧比 = モル比 \neq 質量比



気相濃度の表し方：質量濃度

質量濃度(mass concentration)

単位体積当たりの物質Xの質量

分子量を M_X (kg mol^{-1})とすると, 質量濃度 ρ_X は

$$\rho_X = \frac{n_X M_X}{A_v}$$

大気エアロゾル 濃度を表すのに用いられる.

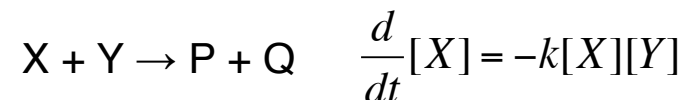


気相濃度の表し方：数密度

気体Xの数密度(number density) n_X

$$n_X = \frac{\text{気体 X の分子数 (molecules)}}{\text{空気の体積 (cm}^3\text{)}}$$

気相反応速度 の計算に利用



反応速度 = (衝突頻度) \times (1回毎の反応の確率)

||

数密度の積に比例

大気エアロゾル

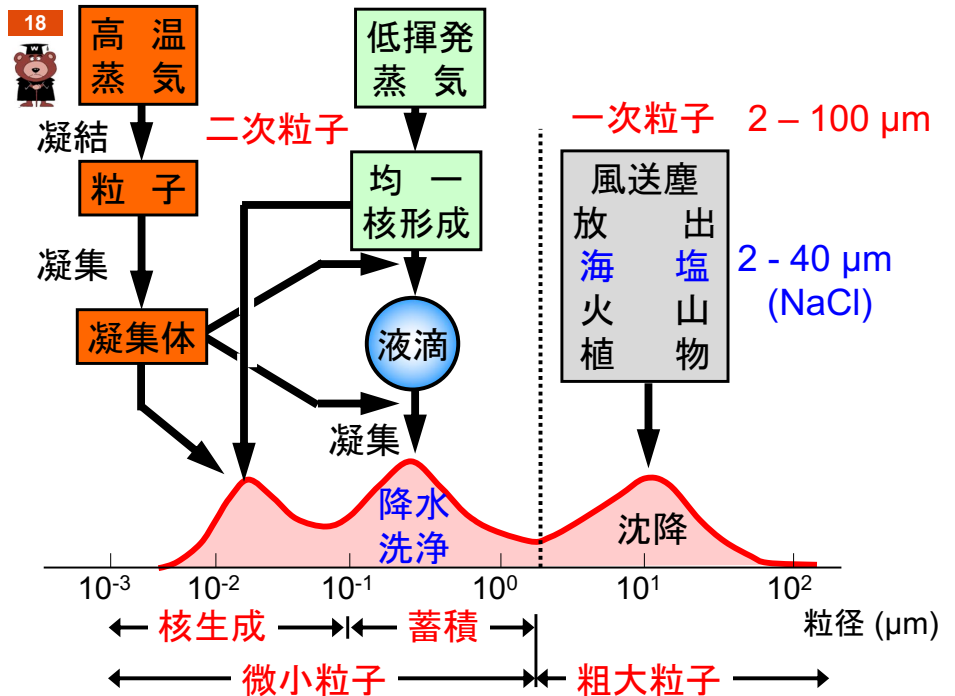
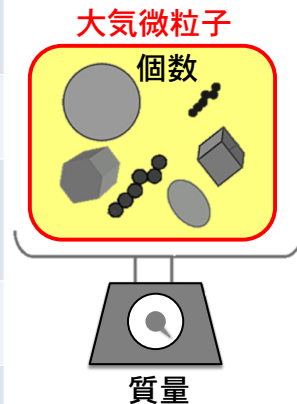




大気微粒子 (エアロゾル) とは？

定義：大気中に浮遊する液体または固体の微粒子

特性	
粒径	形状が多様なので、一般に粒子を球形に仮定し、空気力学径で評価
形状	球形、不定形、繊維状など様々。球形より繊維状が毒性が強い。
成分	発生源情報を含む。PM2.5では硫酸塩、硝酸塩、アンモニウム塩、有機物、元素状炭素で質量濃度の約7割。
個数濃度	単位体積あたりの粒子数。気候影響の議論に用いる。
質量濃度	単位体積あたりの粒子全体の重さ。健康被害の議論に用いる。



エアロゾルの粒径による分類

定義：大気中に浮遊する液体または固体の微粒子
粒径： $10^{-3} - 10^2 \mu\text{m}$

➤Jungeの分類：気象学関係

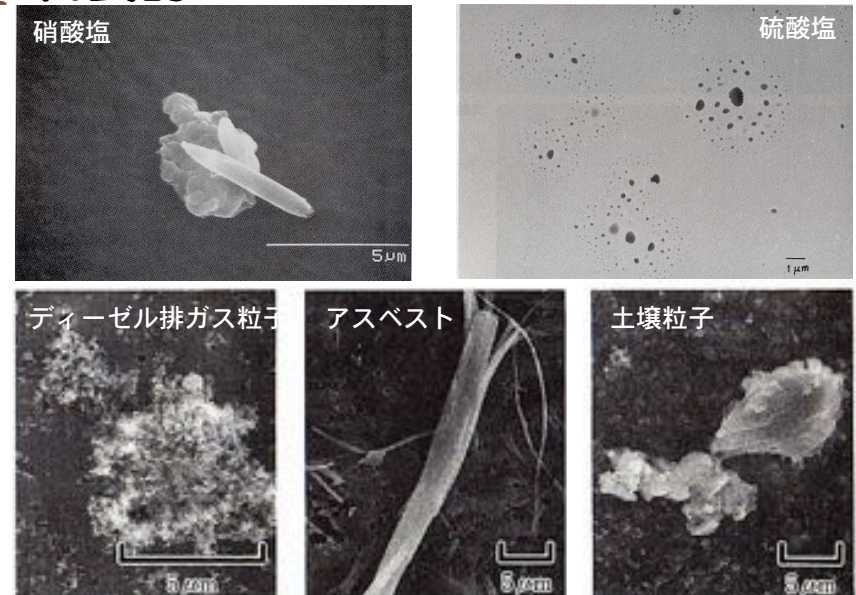
エイトケン粒子	$D \leq 0.2 \mu\text{m}$
大粒子	$0.2 \mu\text{m} < D \leq 2 \mu\text{m}$
巨大粒子	$2 \mu\text{m} < D \leq 20 \mu\text{m}$

➤Whitbyの分類：大気汚染関係

•微小粒子	$D \leq 2 \mu\text{m}$
{ 核生成モード	$0.005 \mu\text{m} < D \leq 0.1 \mu\text{m}$
{ 蓄積モード	$0.1 \mu\text{m} < D \leq 2 \mu\text{m}$
•粗大粒子	$D > 2 \mu\text{m}$

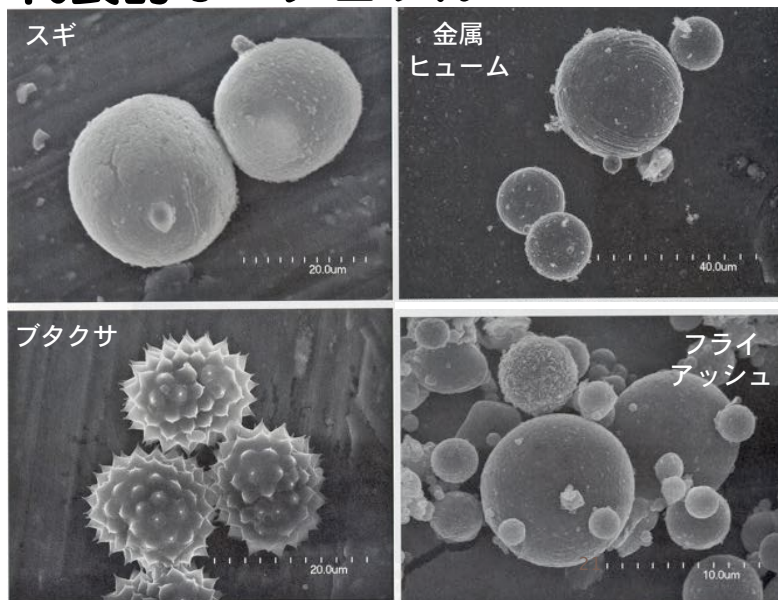


代表的なエアロゾル

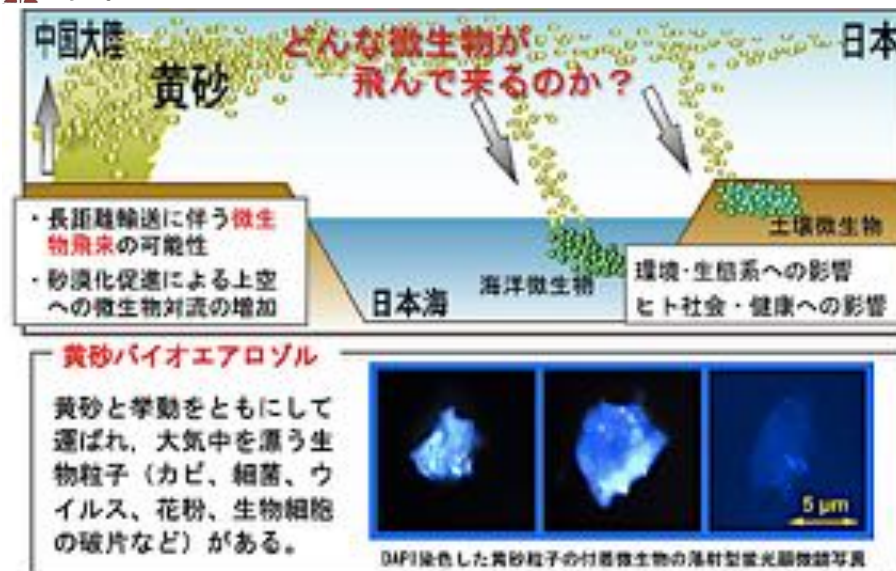




代表的なエアロゾル



黄砂バイオエアロゾル：空飛ぶ箱船



牧輝弥ほか (2016) 化学と生物, 54, 289-293



黄砂バイオエアロゾル：空飛ぶ箱船

高度3000mの分離画 (5/17株)

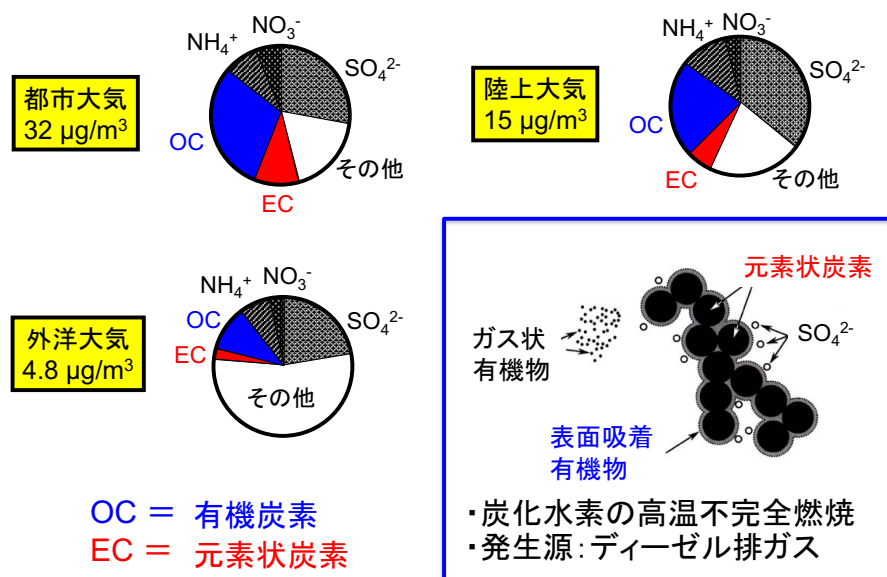


販売場所：金沢大学生協食堂、石川県内スーパー（イオン、A-coop）、学校給食、JAL機内食など

販売開始：2012年7月10日（納豆の日）から



対流圏エアロゾルの化学組成

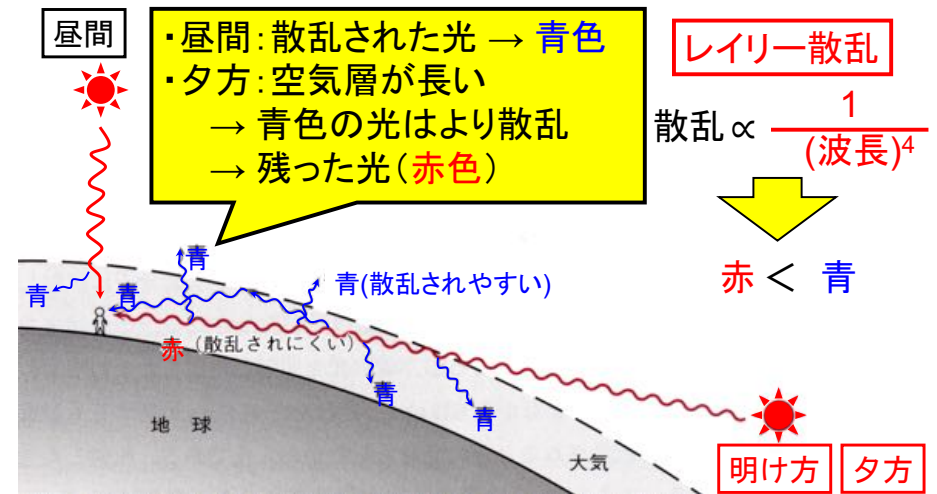


大気微粒子(エアロゾル)の働き

- 地球表層大気の熱収支に関与
太陽光を**散乱・吸収**
- 雲の生成や降水現象に関与
凝結核や**氷晶核**として作用
- 視程障害
- 健康影響: **PM_{2.5}**が注目されているのはこれ!
発ガン性
催奇形性: 胎児に奇形を起こす
- **微生物**の輸送媒体:

冷却効果

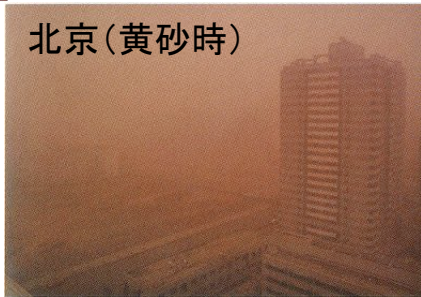
空が青く、朝焼け・夕焼けが赤いのは？

太陽光: 空気分子やエアロゾル粒子によって**散乱**

視程障害

スモッグ: Smoke + Fog

北京(黄砂時)



ロンドン(1952年)



北京(非黄砂時)



❖ 霧の都ロンドン
石炭火力発電所より排出された
SO₂により硫酸生成し、強酸性の
霧(スモッグ)が発生

4000人以上が死亡

Killer Fog

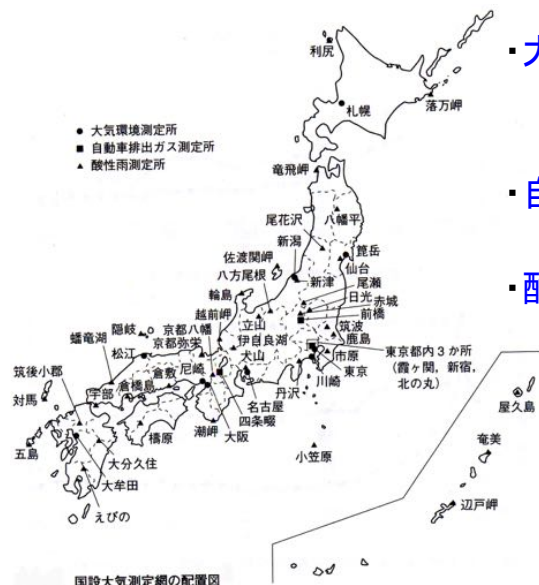
都市の大気汚染

- ・典型大気汚染物質
- ・有害大気汚染物質





大気汚染物質の監視：国設大気測定網



- 大気環境測定所
全国に2000箇所
(市町村測定局含む)
- 自動車排ガス測定所
(主要幹線道路: 10箇所)
- 酸性雨測定所(40箇所)

測定項目

- | | |
|-------------------|-------------------|
| ① SO ₂ | ② NO _x |
| ③ SPM | ④ CO |
| ⑤ O _x | ⑤ NMHC |



大気汚染物質の監視システム

そらまめ君 そらまめ君は、空をマメに監視します。

環境省大気汚染物質広域監視システム
Atmospheric Environmental Regional Observation System : AEROS

全国の大気汚染状況について、24時間、情報提供しているサイトです。
大気汚染測定結果(時間値)と光化学オキシダント注意報・警報発令情報の最新1週間のデータを地図でみることができます。

[環境省>大気環境・自動車対策>大気汚染状況・常時監視関係](#)>環境省大気汚染物質広域監視システム(そらまめくん)

スマートフォンサイト用(QRコード)



スマートフォンのバーコードリーダを左の画像に合わせると、下記URLにアクセスできます。

<http://soramame.taiki.go.jp/mobile/Index.php>

フィーチャーフォン用(QRコード)



フィーチャーフォンのバーコードリーダを左の画像に合わせると、下記URLにアクセスできます。

<http://sora.taiki.go.jp/>



大気汚染物質の監視：環境基準

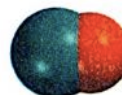
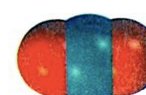
人の健康の保護と生活環境の保全の上で維持されることが望ましい基準。強制力はない。

物質	環境上の条件
二酸化硫黄(SO ₂)	1時間値の1日平均値: 0.04 ppm以下 1時間値: 0.1 ppm以下
一酸化炭素(CO)	1時間値の1日平均値: 10 ppm以下 1時間値の8時間平均: 20 ppm以下
浮遊粒子状物質(SPM)	1時間値の1日平均値: 0.10 mg/m ³ 以下 1時間値: 0.20 mg/m ³ 以下
二酸化窒素(NO ₂)	1時間値の1日平均値: 0.04 - 0.06 ppm またはこの範囲以下
光化学オキシダント(O _x)	1時間値: 0.06 ppm以下

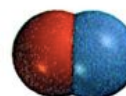
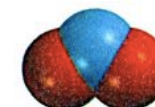


典型大気汚染物質の分子構造

CO

CO₂O₃

NO

NO₂SO₂



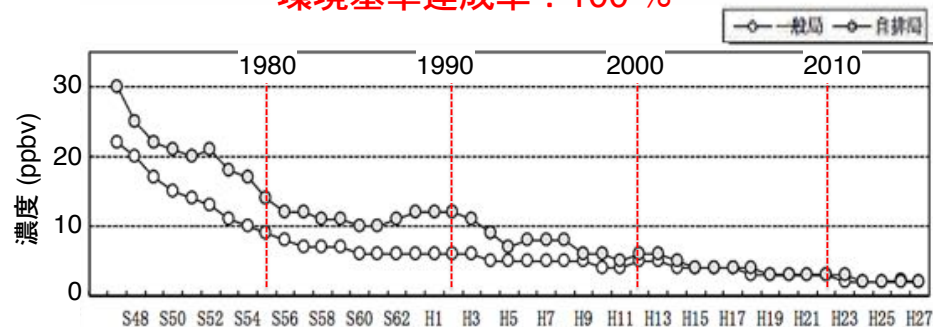
典型大気汚染物質の動向：SO₂

1970年代：30 ppbv (年平均)以上

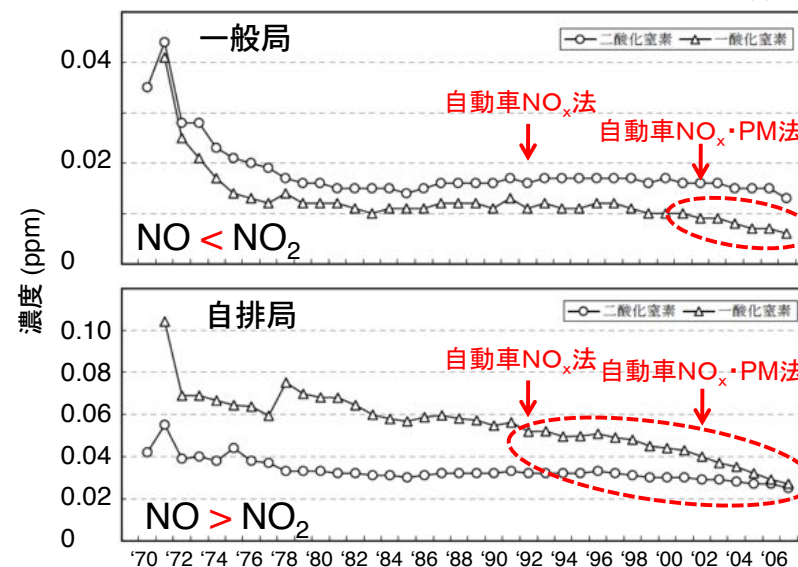
脱硫装置設置の義務化 ↓ 石油・石炭の脱硫

1980年代：10 ppbv (年平均)以下

環境基準達成率：100 % H27: 2 ppbv



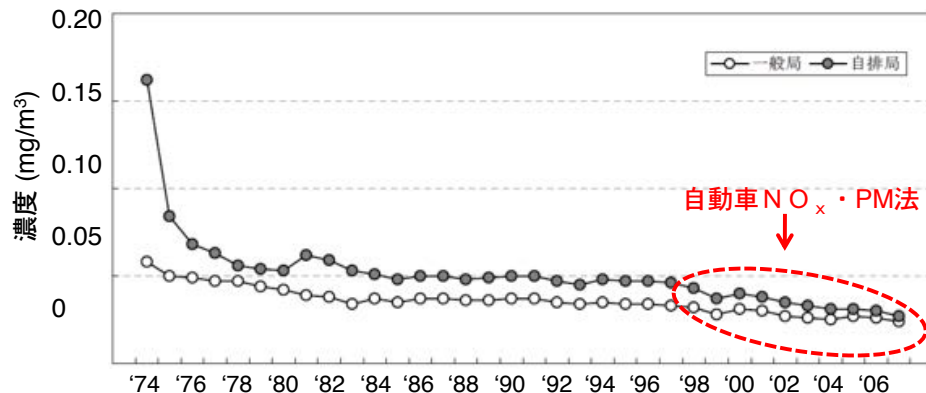
典型大気汚染物質の動向：NO_x



典型大気汚染物質の動向：SPM

1970年以降は横ばい：自動車排ガス規制は効果なし

- ・自動車台数の増加：30年間で 4 倍
- ・大型ディーゼル車：排ガス対策不十分



自動車NO_x・PM法



①NO₂の環境基準の達成が困難
健康被害が問題化

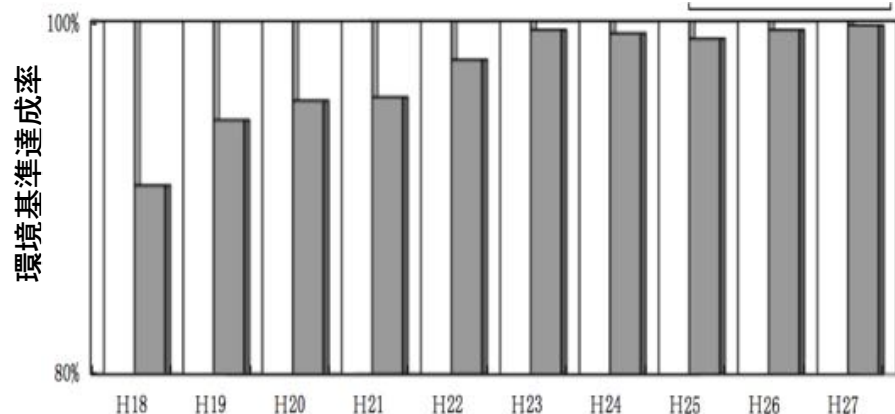
自動車NO_x・PM法
(H14 2002年)

環境基準達成率：NO₂

H27年度

- ・有効測定局：1653局（一般局1253，自排局400）
- ・環境基準達成率：一般局100 %（10年連続），自排局99.8 %

H26年度：自排局 **0.3 %上昇**

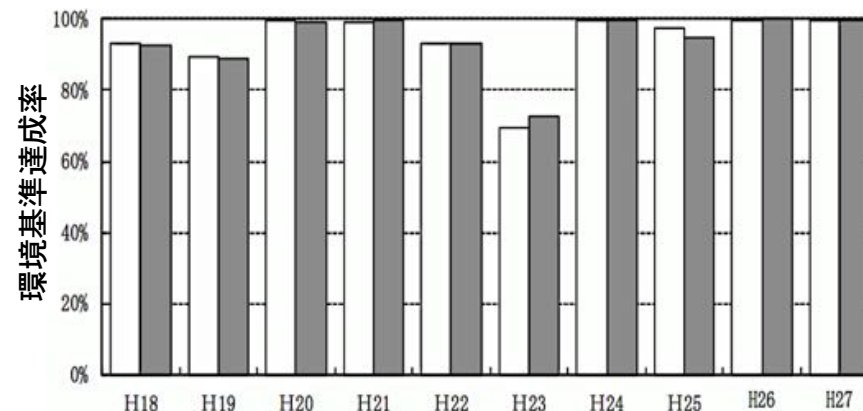


環境基準達成率：浮遊粒子状物質SPM

H27年度

- ・有効測定局：1693局（一般局1302，自排局391）
- ・環境基準達成率：一般局99.6 %，自排局99.7 %

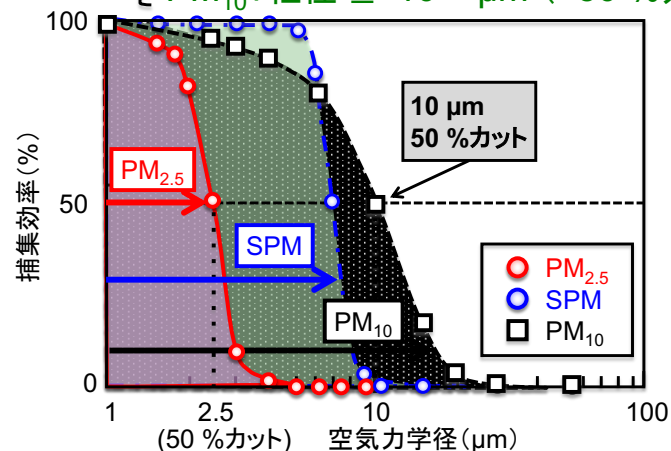
H26年度に比べて**横ばい**



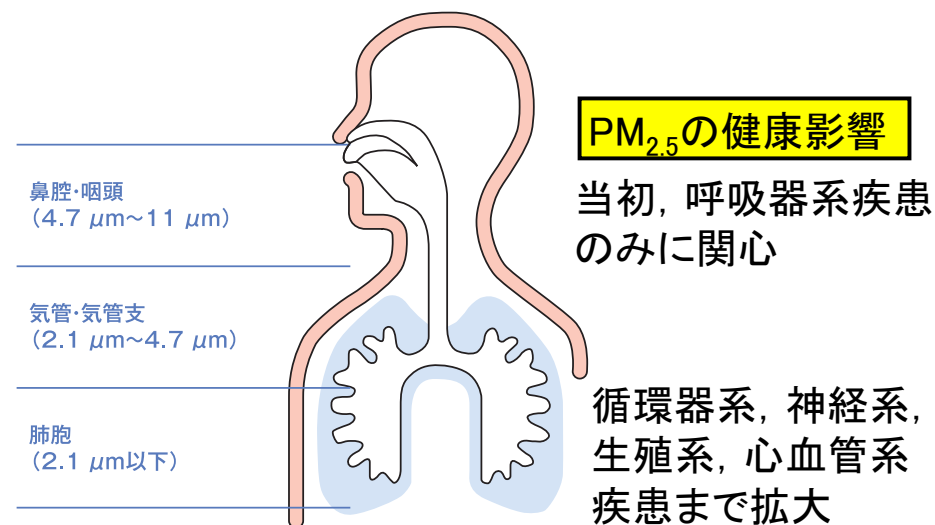
PM_{2.5}：新しいPM規制

PM: Particulate Matter

- SPM: 粒径 ≤ 10 μm (100 %分離)
- PM_{2.5}: 粒径 ≤ 2.5 μm (50 %分離)
- PM₁₀: 粒径 ≤ 10 μm (50 %分離) 欧米



PMの粒径と呼吸器内到達部位



PM_{2.5}の環境基準と死亡リスク

	対象粒子 (指標)	制定年 改訂年	PM環境基準 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		
			1時間値	1日平均 (24時間平均)	年平均
日本	SPM	1973	200	100	—
	PM _{2.5}	2009	—	35	15
米国	PM ₁₀	2006	—	150	—
	PM _{2.5}	2006	—	35	15
欧州(EU)	PM ₁₀	1999	—	50	40
	PM _{2.5}	2008	—	50	25

米国

PM_{2.5}濃度10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 当たりの死亡リスク増加割合

全死亡: 0.8 – 2.4 %

循環器系死亡: 1.2 – 2.8 %

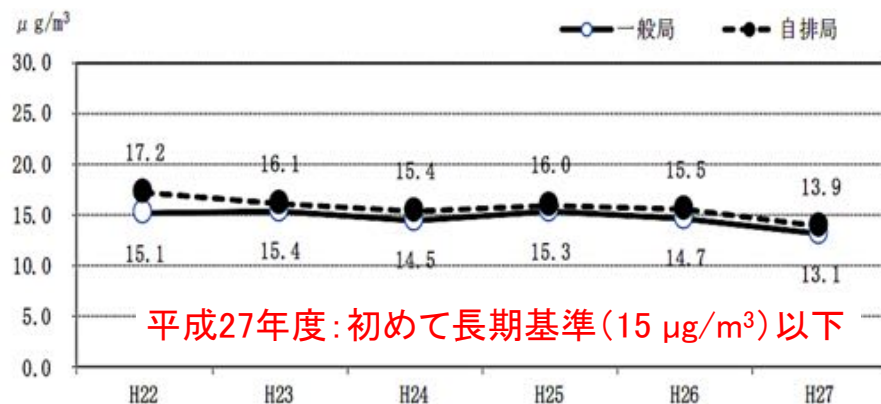
呼吸器系死亡: 0.8 – 2.8 %

微小粒子状物質(PM_{2.5})濃度の変化

H27年度

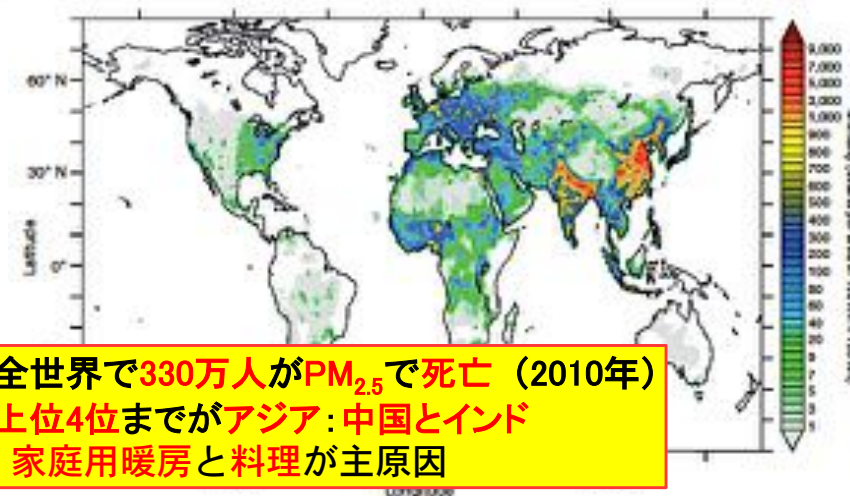
- ・有効測定局: 984局(一般局765, 自排局219)
- ・環境基準達成率: 一般局74.5 %, 自排局58.4 %

H26年度に比べて改善



大気汚染による死亡者数 *Nature, 2015*

The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale



古くて新しい問題: 光化学スモッグ

夏季の日中に、窒素酸化物や炭化水素などが光化学反応を起こし、オゾンやPANなどのオキシダントを生成する現象

人体影響: 頭痛、流涙、胸痛、咳、喉頭痛

・光化学スモッグ注意報

: オキシダント濃度が 120 ppb 以上

・光化学スモッグ警報

: オキシダント濃度が 240 ppb 以上

対流圏オゾンと成層圏オゾンの役割

成層圏オゾン

高エネルギーの **紫外線** を吸収

➡ 地表の動植物を保護

➡ **良いオゾン**

対流圏オゾン

急性中毒: めまい・咳 ➡ 麻痺・呼吸困難 ➡ 死亡

慢性中毒: 呼吸器異常

植物影響: 葉の脱色 光合成低下
気孔開閉の異常 } ➡ 森林衰退

➡ **悪いオゾン**

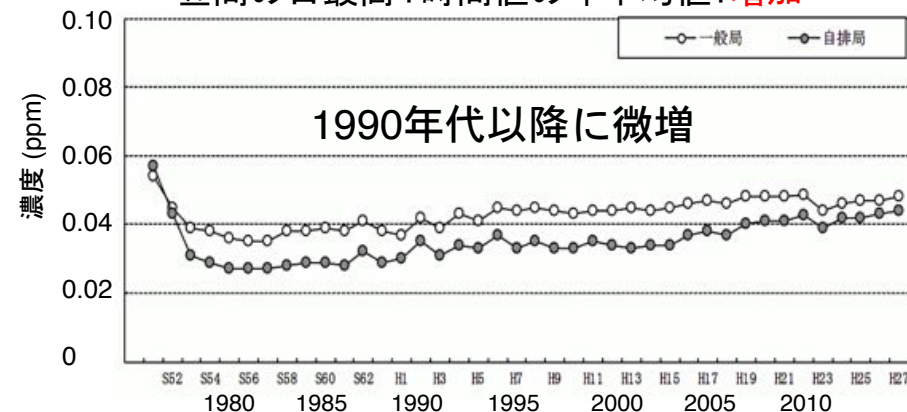
光化学オキシダントの経年変動

H27年度

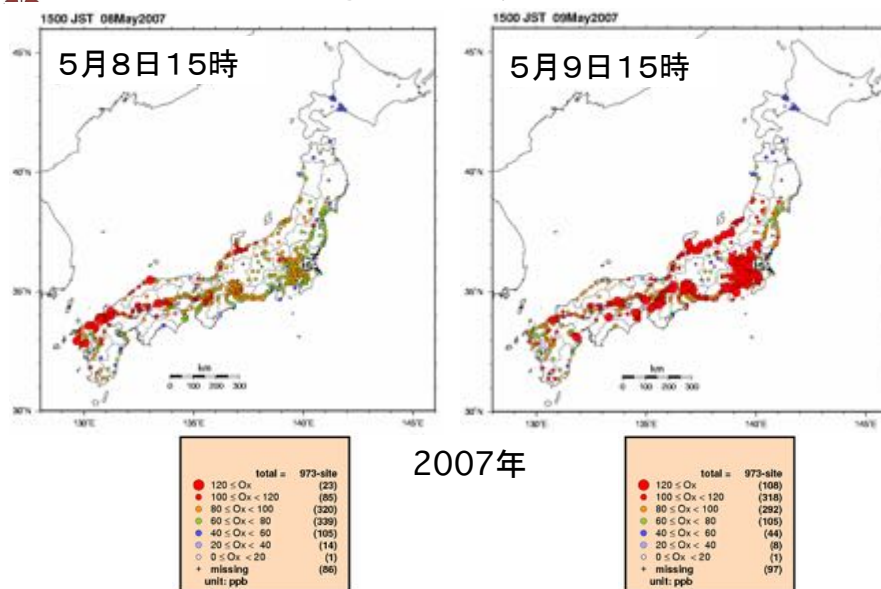
・有効測定局: 1173局 (一般局1144, 自排局29)

・環境基準達成率: 一般局0%, 自排局0%

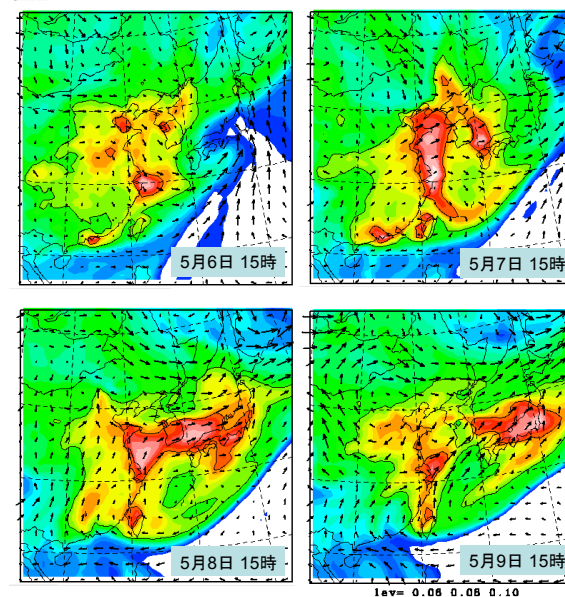
昼間の日最高1時間値の年平均値: **増加**



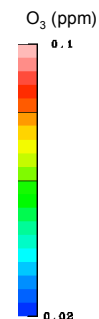
広域的な光化学スモッグ: 観測値



広域的な光化学スモッグ: モデル計算



地上から450 mまで
のO₃平均濃度
化学輸送モデル
CMAQによる推計値
九州大学・国立環境研



都市の大気汚染

- ・典型大気汚染物質
- ・有害大気汚染物質



有害大気汚染物質

有害大気汚染物質(248 種) (H8年2次答申, H22第9次答申)

優先取組物質(23 種) (H8年2次答申, H22第9次答申: 下線部)

環境基準(4物質) (環境基本法に基づく告示)

指定物質抑制基準(3物質) (大気汚染防止法に基づく告示)
(H15年7次答申, H18年8次答申, H22年9次答申: 下線部)

ベンゼン, テトラクロロエチレン, トリクロロエチレン

ジクロロメタン

指針値(8物質)

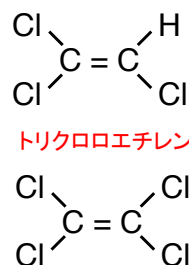
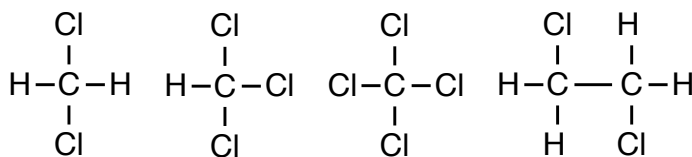
アクリロニトリル, 塩化ビニルモノマー, 水銀及びその化合物,
ニッケル化合物, クロロホルム, 1,2-ジクロロメタン, 1,3-ブタジエン,
ヒ素およびその化合物

アセトアルデヒド, 塩化メチル, クロム及び三価クロム, 六価クロム, 塩化エチレン,
トルエン, ベリリウム及びその化合物, ベンゾ[a]ピレン, ホルムアルデヒド,
マンガン及びその化合物, ダイオキシン類(ダイオキシン法に基づき対応)

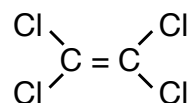


揮発性有機化合物(VOCs)

有機塩素化合物



トリクロロエチレン



テトラクロロエチレン

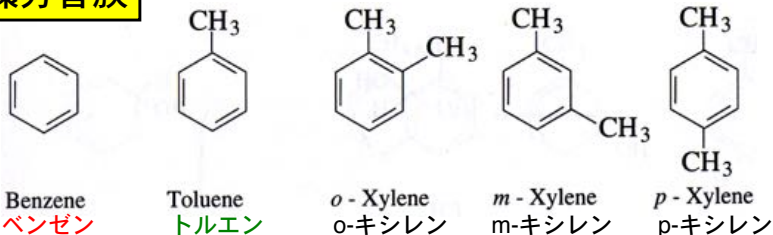
ジクロロメタン

クロロホルム

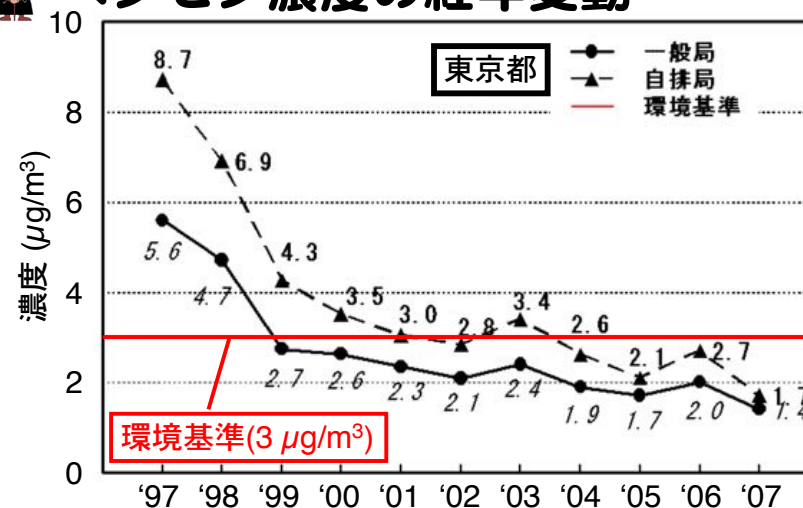
四塩化炭素

1,2-ジクロロエタン

単環芳香族



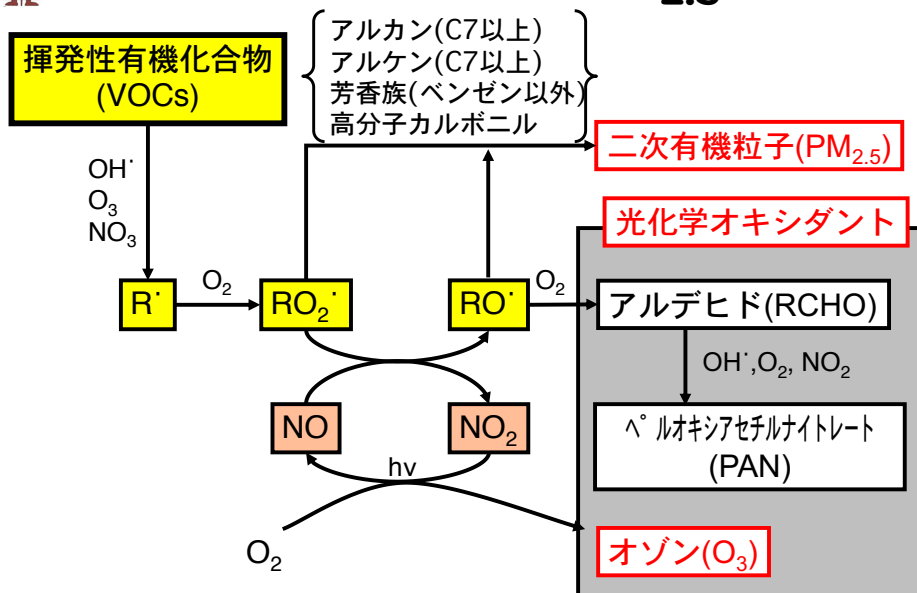
ベンゼン濃度の経年変動



2000年 ガソリン中ベンゼン濃度: 5%→1%(環境省)
2003年 ガソリンスタンドなどの排出規制を強化(東京)

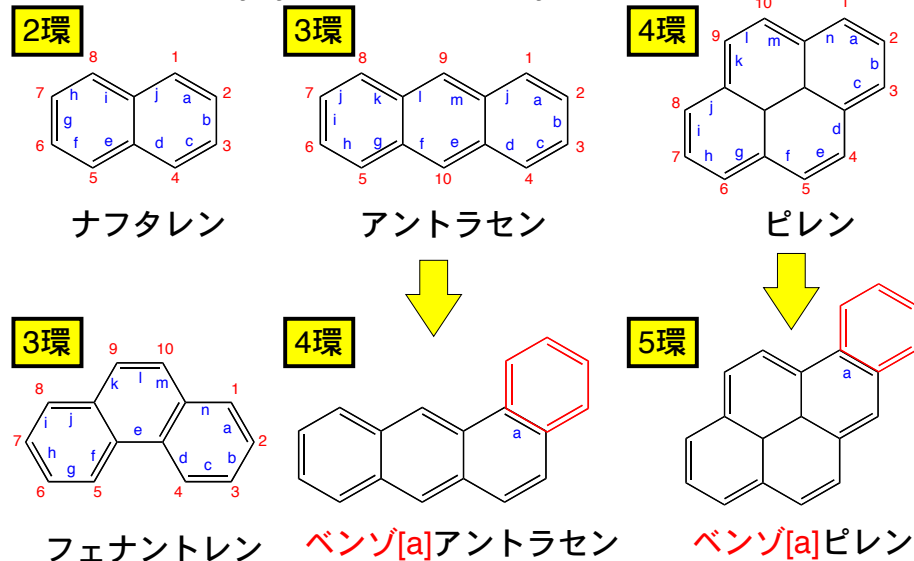


VOCsによるオゾン・PM_{2.5}生成



多環芳香族炭化水素(PAHs)

PAHs : Polycyclic Aromatic Hydrocarbons



残留性有機汚染物質

残留性有機汚染物質 (POPs)

Persistent Organic Pollutants

- ・**難分解性**: 環境中で分解しにくい。
- ・**高蓄積性**: 食物連鎖により生物体内に蓄積
- ・**長距離移動性**: 大気や水により長距離移動
- ・**毒性**: 人体や生態系に対して有毒

2001年 スtockホルム条約(通称POPs条約)

12種類が規制対象

1. 製造・使用の原則禁止、2. 製造・使用の原則制限
3. 非意図的物質の排出削減



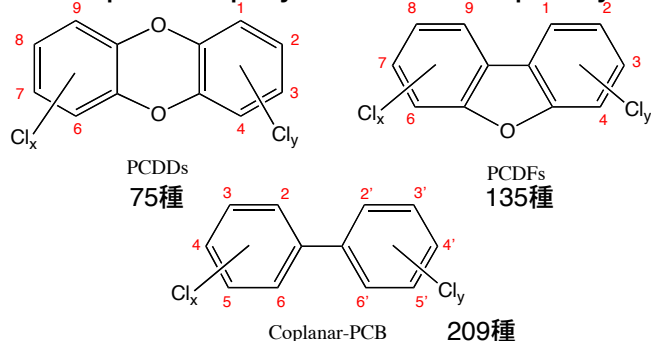
POPs対象物質

対象物質	用途・発生源
DDT	殺虫剤(原則制限: マラリア対策のみ可)
トキサフェン	殺虫剤(原則禁止)
クロルデン	殺虫剤(原則禁止)
ヘプタクロル	殺虫剤(原則禁止)
エンドリン	殺虫剤(原則禁止)
アルドリン	殺虫剤(原則禁止)
マイレックス	殺虫剤(原則禁止)
ディルドリン	殺虫剤(原則禁止)
ヘキサクロロベンゼン	殺菌剤・非意図的にも発生(原則禁止)
PCB	絶縁油、熱媒体(排出削減)
ダイオキシン類	ゴミ等の焼却で非意図的生成(排出削減)
フラン類	ゴミ等の焼却で非意図的生成(排出削減)



ダイオキシン類

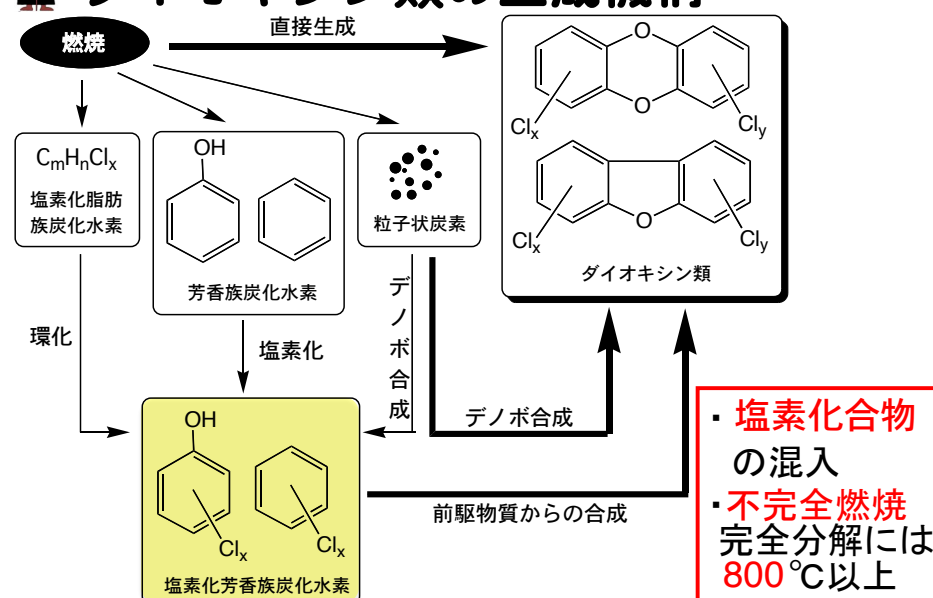
- ・ポリクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン (PCDDs)
polychlorinated dibenzo-p-dioxins
- ・ポリクロロジベンゾフラン (PCDFs)
polychlorinated dibenzofurans
- ・コプラナ-ポリクロロビフェニル (コプラナ-PCB)
coplanar- polychlorinated biphenyl



- ◎青酸カリの約1000倍
- ◎サリンの2倍の毒性
- ◎ゆっくりと死に至る
- ◎催奇形性・発がん性
- ◎胸腺・脾臓の萎縮
- ◎肝臓障害・生殖障害



ダイオキシン類の生成機構



付録：接頭辞

単語	記号	意味
Femto(フェムト)	f	10^{-15}
Pico(ピコ)	p	10^{-12}
Nano(ナノ)	n	10^{-9}
Micro(マイクロ)	μ	10^{-6}
Milli(ミリ)	m	10^{-3}
Centi(センチ)	c	10^{-2}
Hecto(ヘクト)	h	10^2
Kilo(キロ)	k	10^3
Mega(メガ)	M	10^6
Giga(ギガ)	G	10^9
Tera(テラ)	T	10^{12}
Peta(ペタ)	P	10^{15}