

SO₂の吸収・解離による酸性雨生成に及ぼす降雨強度の影響

Effect of Rainfall Intensity on Acid Rain Formation
by Absorption-Dissociation of Sulfur Dioxide

芝 定孝*・伊藤 龍象**・末石 富太郎***

By Sadataka SHIBA, Ryuzo ITO and Tomitaro SUEISHI

Acid rain is a water pollution event and is a typical instance of the interenvironmental pollution which is induced in return for the purification of atmospheric pollutants such as sulfur dioxide and nitrogen oxide. These pollutants are absorbed into and dissociated in rain drops to increase hydrogen ion, i.e., rain acidity. A mathematical model for the scavenging and dissociating of sulfur dioxide to form acid rain has been developed. The model simulation shows that both of rainfall intensity and initial pH have important effects on the acid rain formation.
Keywords: acid rain, dissociation, gas absorption, mathematical model, rainfall intensity

1. 緒言

酸性雨はオゾン層の破壊、地球の温暖化とならぶ90年代におけるグローバルな三大地球環境汚染問題の一つであり、その生成機構の解明は緊急を要するものである。この酸性雨とは、粒子状あるいはガス状の硫酸化物や窒素酸化物などの大気汚染物質が、雲粒や雨滴に取り込まれ、雨水中の水素イオン濃度が増大(pHは低下)する事により、雨水が酸性となったものである。しかし、大気汚染物質に汚染されていない自然の雨でも大気中に存在するCO₂の為に大気圧25℃の平衡状態ではpHは約5.6となる。従って、pHが中性の7より低ければ酸性雨であると言うわけではない。このような雨の酸性については古くは産業革命後のイギリスで1870年代にはすでに観察されており、今日では雨水分析を始めとする化学的検討はかなりなされている。しかし、酸性雨の生成には汚染物質の雨水中での化学変化の他に、汚染物質の雨滴への取り込み(物質移動)過程が深く関与している。また、酸性雨のマクロな定量的把握には水文気象要素の組みは不可欠で

* 正会員 工博 大阪大学助手 基礎工学部化学工学科
(〒560 豊中市待兼町1-1)

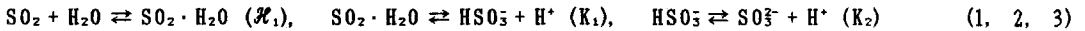
** 工博 大阪大学教授 基礎工学部化学工学科
(〒560 豊中市待兼町1-1)

*** 正会員 工博 大阪大学教授 工学部環境工学科
(〒565 吹田市山田丘2-1)

ある。にもかかわらず、従来の酸性雨の研究においては、物質移動過程に関しては手薄であると言わざるを得ない。また、酸性雨と水文気象要素とを関連づけたものはあまり見当たらない。そこで、本研究では、雪底下で行われるガス状汚染物質の取り込み過程と、その雨滴内での化学変化とを同時に取り扱ったモデルを組み立て、雨水の水素イオン濃度を水文気象要素と関連づけて評価した。その際、酸性雨生成の記述はミクロな物理化学モデルによっているが、雨水濃度の評価における支配因子としてはマクロな水文気象要素である降雨強度を用いた。そして、降雨強度が二酸化硫黄の吸収と解離による雨滴中の水素イオン濃度の増加に及ぼす影響について検討した。

2. 二酸化硫黄の吸収と解離による酸性雨生成のモデル化¹⁾

二酸化硫黄 (SO_2) が雨滴に吸収されると式(1)~(3)の様な三段階の化学変化が生じる。この化学変化は既に大喜多²⁾が取り扱っているものと同じものである。二酸化硫黄が雨滴に吸収されると、まず、亜硫酸が生成される〔式(1)〕。ただし、 $\mathcal{H}_1[-]$ は SO_2 の水への分配係数である。この亜硫酸は更に二段階の解離を行い、それぞれ水素イオンを生成する〔式(2),(3)〕。 $K_1[\text{mol/l}]$ 、 $K_2[\text{mol/l}]$ はそれぞれ第一段、第二段の解離定数である。この一連の化学変化の為に、 SO_2 が吸収されると雨滴中には $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 HSO_3^- 、 SO_3^{2-} 、 H^+ 、 OH^- の各化学種が存在する事になる。ただし、雨滴の pH の値に応じて、その卓越する化学種は変化する。ここで、後の便宜上、 $[\text{SO}_2]$ 、 $[\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 、 $[\text{HSO}_3^-]$ 、 $[\text{SO}_3^{2-}]$ 、 $[\text{H}^+]$ をそれぞれ、 C_{10} 、 C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_6 とする。雨滴内のこれ等の反応の時間スケールは拡散に比して非常に小さく、局所的な解離平衡が瞬間的に達成されるものと仮定し得る。また、雨滴中でのイオン間には局所的に電気的中性の条件が成立しており式(6)が得られる。



$$\frac{C_2(\bar{r}, t) \cdot C_6(\bar{r}, t)}{C_1(\bar{r}, t)} = K_1, \quad \frac{C_3(\bar{r}, t) \cdot C_6(\bar{r}, t)}{C_2(\bar{r}, t)} = K_2 \quad (4, 5)$$

$$C_6(\bar{r}, t) - C_2(\bar{r}, t) - 2C_3(\bar{r}, t) - \frac{K_w}{C_6(\bar{r}, t)} = \alpha, \quad \alpha = C_{60} - \frac{K_w}{C_{60}} \quad (6, 7)$$

$K_d[\text{mol}^2/\text{l}^2]$ は水の解離定数である。また、 $\alpha[\text{mol/l}]$ は $t = 0$ における雨滴中のイオンバランスで定まる定数であり、初期水素イオン濃度 C_{60} を与えれば式(7)で決定される。 α は SO_2 吸収以前に含まれていたイオンによる寄与を表す事になる。解離平衡の式(4),(5)および電気的中性の条件式(6)より式(8)の様な C_6 に関する三次方程式を得る。式(8)を解くと、 C_6 は式(12)の様に求まる。

$$C_6^3 + a_1 \cdot C_6^2 + a_2 \cdot C_6 + a_3 = 0, \quad a_1 = -\alpha, \quad a_2 = -(K_1 C_1 + K_w), \quad a_3 = -2K_1 K_2 C_1 \quad (8, 9, 10, 11)$$

$$C_6(\bar{r}, t) = \begin{cases} (R + \sqrt{E})^{1/3} + (R - \sqrt{E})^{1/3} - \frac{a_1}{3} & \text{for } E \geq 0 \\ 2\sqrt{-Q} \cos\left(\frac{1}{3} \cos^{-1} \frac{R}{\sqrt{-Q^3}}\right) - \frac{a_1}{3} & \text{for } E < 0 \end{cases}, \quad \begin{bmatrix} E \\ Q \\ R \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Q^3 + R^2 \\ (3a_2 - a_1^2)/9 \\ (9a_1 a_2 - 27a_3 - 2a_1^3)/54 \end{bmatrix} \quad (12, 13)$$

以上より、 C_1 さえ既知となれば、 C_6 は式(12)で求められ、つづいて、 C_2 、 C_3 が式(4),(5)で決定される事は明らかである。

一方、 C_1 は式(14)の支配方程式と式(16)の初期条件、式(17),(18)の境界条件により求められる。ただし、 $D[\text{cm}^2]$ は雨滴直径、 $\mathcal{D}_1[\text{cm}^2/\text{sec}]$ は $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の拡散係数、 $k_{a1}[\text{cm/sec}]$ は大気側の境膜物質移動係数である。

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = \mathcal{D}_1 \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_1}{\partial r} \right) + R_1, \quad R_1 = -K_1 C_1 + K_1 C_2 C_6 \quad (K_1 = K_1/K_1-) \quad (14, 15)$$

$$C_1 = C_{10} \text{ at } t = 0, \quad -\frac{\partial C_1}{\partial r} = 0 \text{ at } r = 0, \quad -\frac{\partial C_1}{\partial r} = \frac{k_{a1}}{H_1 D_1} (C_1 - H_1 C_{10}) \text{ at } r = \frac{D}{2} \quad (16, 17, 18)$$

式(1)~(3)の化学反応の局所平衡は、拡散の時間スケールに比して、十分速く達成されるので、 $R_1 \sim 0$ と近似し得る。このとき式(14)は容易に解け、 C_1 が式(19)の様に求まる。ただし、無次元半径 $\bar{r}$ 、無次元時間 $\bar{t}$ は式(20),(21)の様に定義したもので、 α_n は式(22)の正根に対して、小さい順に番号を付けたものである。

$$C_1(\bar{r}, \bar{t}) = H_1 C_{10} + 2(C_{10} - H_1 C_{10}) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\{\alpha_n^2 + (Bi - 1)^2\} \cdot \sin \alpha_n \cdot \sin \alpha_n \bar{r}}{\alpha_n^2 \{\alpha_n^2 + (Bi - 1)^2 + (Bi - 1)\}} e^{-\alpha_n^2 \bar{t}} \quad (19)$$

$$\bar{r} = \frac{2r}{D}, \quad \bar{t} = \frac{4tD_1}{D^2}, \quad \alpha_n \cdot \cot \alpha_n = 1 - Bi \quad (Bi = \frac{k_{a1}D}{2H_1D_1}) \quad (20, 21, 22)$$

$$C_1(\bar{r}, \bar{t}) = H_1 C_{10} + 2(C_{10} - H_1 C_{10}) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n\pi\bar{r}} \sin(n\pi\bar{r}) \cdot e^{-(n\pi)^2\bar{t}} \quad (23)$$

SO_2 の吸収の場合の様に、Biot数 Bi が非常に大きい場合 ($Bi \sim 10^3$ 程度) は $\alpha_n \sim n\pi$ と近似できるので、式(19)の C_1 は式(23)の様に簡単化される。

3. 雨滴内の水素イオン濃度分布

本モデルにより求めた雨滴内の水素イオン濃度分布の一例を図-1に示す。無次元半径 $\bar{r}$ に対して、式(24)で定義する H^* の無次元濃度 $\bar{C}_s$ をプロットしたものである。ただし、 C_{sw} は雨滴表面の水素イオン濃度であり、定常状態での雨滴の到達濃度と一致する。大気中の SO_2 濃度は50ppbとしており、無次元時間 $\bar{t}$ と式(25)で与えられる雨滴の初期水素イオン指数 pH_0 とをパラメータとして図示してある。

$$\bar{C}_s(\bar{r}, \bar{t}) = \frac{C_s(\bar{r}, \bar{t})}{C_{sw}}, \quad pH_0 = -\log_{10}(C_{sw}) \quad (24, 25)$$

滴内の濃度は $\bar{t} \sim 1$ でほぼ定常となり、 $\bar{C}_s = 1$ と一致する。滴内の拡散による移動抵抗の為に濃度分布はいずれも雨滴表面に近い程、高くなっている。同一の $\bar{t}$ に対しては pH_0 が高い程、濃度分布は高く、従って、速く定常状態に到達する。しかも pH_0 の変化に対する滴内濃度の変化は、酸側 ($pH_0 < 7$) での方がアルカリ側 ($pH_0 > 7$) でよりも大きい。これはアルカリ側における SO_2 に対する中和作用に起因するものと言えよう。この様な pH_0 に対する雨滴内濃度分布の依存性から、 SO_2 吸収による雨滴内の H^+ 濃度の増加速度は SO_2 を吸収する前に含まれていた HSO_3^- , SO_3^{2-} 以外のイオンの影響を相当受ける事がうかがわれる。

図-2は式(26)で定義する水素イオン濃度の増加量を pH_0 に対してプロットしたものである。無次元時間 $\bar{t}$ をパラメータとしている。いずれも $pH_0 = 7$ で最大値をとる。そして、 $pH_0 < 4$ 程度になると著しく $\Delta[H^+]$ は減少する。図には示していないが、 $pH_0 > 10$ でも同様の傾向が見られる。従って、 $pH_0 = 6 \sim 8$ 程度の範囲での水素イオン濃度の増加が最も著しいと言える。この結果は酸にもアルカリにもあまり汚染されていない中性付近の雨が SO_2 吸収の影響を最も受け易い事を示している。この様にアルカリ側では中和の為、見掛

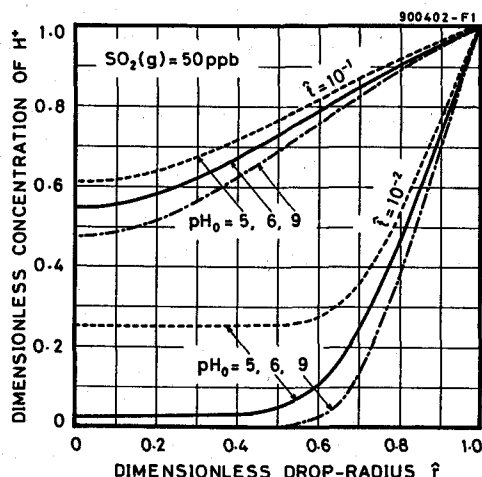


FIG. 1. DISTRIBUTION OF HYDROGEN ION IN DROP

け上 $\Delta[\overline{H^+}]$ は小さいが、実際には SO_2 は酸側よりも多量に吸収され、 $SO_2 \cdot H_2O$ 、 HSO_3^- 、 SO_3^{2-} の総量が多いものと考えられる。

$$\Delta[\overline{H^+}(\bar{t})] = \frac{\int \{C_a(\bar{r}, \bar{t}) - C_{a0}\} dV}{\int dV} \quad (26)$$

4. 雨水中の水素イオン濃度の増加と降雨強度

前述の酸性雨生成モデルは雨滴一個に対するものである。これと地上での雨水のpHとを結びつけるものは雨滴径の分布特性である。雨滴径の分布特性は、式(27)に示すMarshall-Palmerの式^{3),4)}を用いて求める事ができる。係数 p_2 は経験的に与えられ、通常0.21とされる。 N と D との関係は図-3に示す通りで、降雨強度 R によってかなり変化する。

また、大気単位体積中の直径 D から直径 $D + \Delta D$ の雨滴の個数は $N \Delta D$ であるから式(28)の様な雨滴直径 D の全雨量に対する分率 FV を求めると雨水の滴径分布を知る事ができる⁵⁾。 $\bar{D}$ 、 $\bar{R}$ はそれぞれ式(29),(30)で定義する無次元雨滴径、無次元降雨強度で、 $D_0 = 0.6 \text{ cm}$ 、 $R = 15 \text{ mm/h}$ としている。また、 $U(\bar{D}, \bar{R})$ は式(31)で与えられる雨量密度関数である。

$$N(D, R) = 0.08 \exp(-41 D \cdot R^{-p_2}) \quad (27)$$

$$FV(\bar{D}, \bar{R}) = \int_{\bar{D}}^{\bar{D} + \Delta \bar{D}} U(\bar{D}', \bar{R}) d\bar{D}' \quad (28)$$

$$\bar{D} = \frac{D}{D_0}, \quad \bar{R} = \frac{R}{R_0} \quad (29, 30)$$

$$U(\bar{D}, \bar{R}) = \frac{v(D) D^3 N(D, R)}{\int v(D) D^3 N(D, R) dD} \quad (31)$$

FV は図-4に示すごとく、滴径 $\bar{D}$ について単峰性であり、降雨強度 $\bar{R}$ がパラメータとなっている。 $\bar{R}$ が小さい程、 FV のピークは $\bar{D}$ の小さい側に移行する。すなわち、滞空時間の長い雨滴が多く含まれる事になる。式(23)に与える C_i の濃度分布を参照すると各雨滴の $\Delta[\overline{H^+}]$ が大きくなる事が推測される。また、直径 D の雨滴の落下速度 $v(D)$ [cm/sec]はBestによると式(32)で与えられる。この落下速度と落下距離(雲底高度) H とを用いて、滞空時間 t と雨滴径 D とを式(33)の様に対応づける事ができる。ゆえに、 t と $\bar{D}$ との関係は式(21)の t の定義より式(34)の様に表される。 Γ は無次元数で雲底高度に対応するものである。 $v(D_0)$ は、ほぼ941 cm/secとなる。

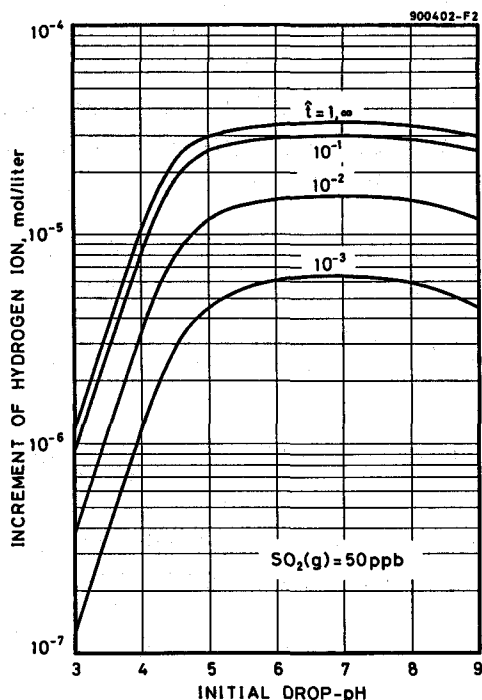


FIG. 2. INCREMENT OF HYDROGEN ION IN DROP

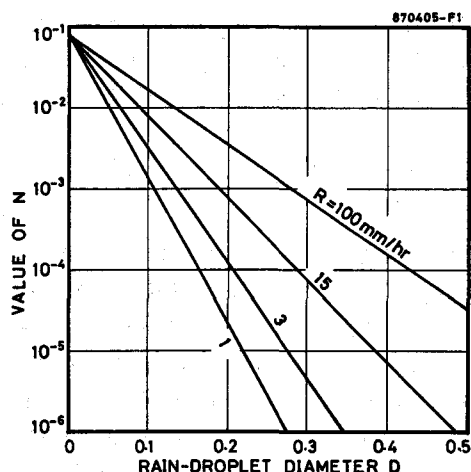


FIG. 3-DISTRIBUTION OF RAIN-DROPLET NUMBER

$$v(D) = 958 \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{D}{0.177} \right)^{1.147} \right] \right\} \quad (32)$$

$$t = H/v(D) \quad (33)$$

$$\bar{t}(\bar{D}, \Gamma) = \Gamma \frac{3.931}{\bar{D}^2 \{ 1 - \exp(-4.056 \bar{D}^{1.147}) \}} \quad (34)$$

$$\Gamma = \frac{\mathcal{D}_1 H}{D_0^2 v(D_0)} \quad (35)$$

$$\bar{C}_s(\bar{t}) = \frac{\int C_s(\bar{r}, \bar{t}) d\bar{V}}{\int d\bar{V}} = 3 \int_0^1 \bar{r}^2 C_s(\bar{r}, \bar{t}) d\bar{r} \quad (36)$$

従って、式(36)の様な $C_s(\bar{r}, \bar{t})$ の雨滴体積平均値 $\bar{C}_s(\bar{t})$ を求め、これを式(34)の関係をを用いて $\bar{C}_s(\bar{D})$ に変換しておけば、地上での雨水の水素イオン濃度 $[\text{H}^+]_R$ は $l(\bar{D}, \bar{R})$ を用いて式(37)の様に容易に求められる。また、雨水の水素イオン濃度の増加量 $\Delta[\text{H}^+]_R$ は式(39)のようになる。

$$[\text{H}^+]_R = \int_{\bar{D}_{\min}}^{\bar{D}_{\max}} \bar{C}_s(\bar{D}) \cdot l(\bar{D}, \bar{R}) d\bar{D} = \frac{\int \bar{C}_s(\bar{D}) \cdot p(\bar{D}, \bar{R}) d\bar{D}}{\int p(\bar{D}, \bar{R}) d\bar{D}} \quad (37)$$

$$p(\bar{D}, \bar{R}) = \bar{D}^3 \{ 1 - \exp(-4.056 \bar{D}^{1.147}) \} \exp(13.93 \bar{D} \bar{R}^{-0.21}) \quad (38)$$

$$\Delta[\text{H}^+]_R = \int_{\bar{D}_{\min}}^{\bar{D}_{\max}} (\bar{C}_s(\bar{D}) - C_{s0}) \cdot l(\bar{D}, \bar{R}) d\bar{D} = [\text{H}^+]_R - C_{s0} \quad (39)$$

図-5は雨滴径 $D[\text{mm}]$ に対して式(26)で定義される $\Delta[\text{H}^+]$ をプロットしたものである。ただし、 l は式(33)で D に変換している。初期水素イオン濃度 pH_0 は6、大気中の SO_2 濃度は50ppb、雪底高度 H は500mとしている。雨滴直径が小さい程、雨滴中の水素イオン濃度の増加は大きいが、1.2mm程度の径で飽和値 $3.39 \times 10^{-5} \text{mol/l}$ に達する。最大径に対する値は $1.49 \times 10^{-5} \text{mol/l}$ で飽和値の約44%である。雨滴径の分布特性の相違により、雨水中の水素イオン濃度の増加の様子、従って、酸性雨生成の様子の異なる事が推察される。

図-6は降雨強度 $\bar{R}$ に対して、 $\Delta[\text{H}^+]_R$ をプロットしたものである。いずれの pH_0 に対しても降雨強度が弱い程、雨水中の水素イオン濃度の増加は大きい。 $\text{pH}_0 = 6 \sim 7$ の中性付近の増加は $\text{pH}_0 = 3 \sim 4$ に比して大きい。この予測結果は用いたMarshall-Palmerの経験式中の係数の変化により、変わる可能性がある。そこで、Marshall-Palmerの与えた式(27)における降雨強度 $\bar{R}$ の指数 p_2 が変動した場合を例に、その影響を検討した。

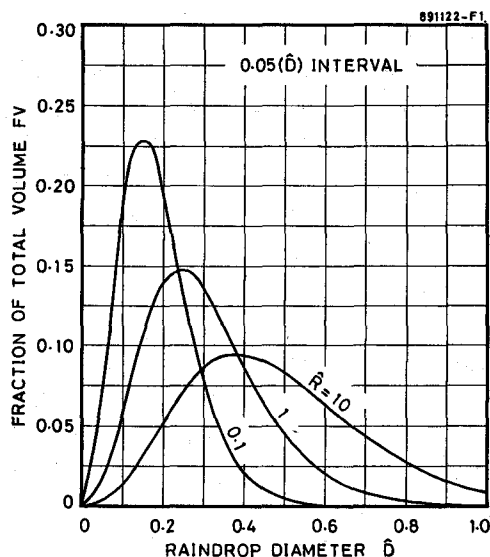


FIG. 4.-SIZE DISTRIBUTION OF RAINDROP

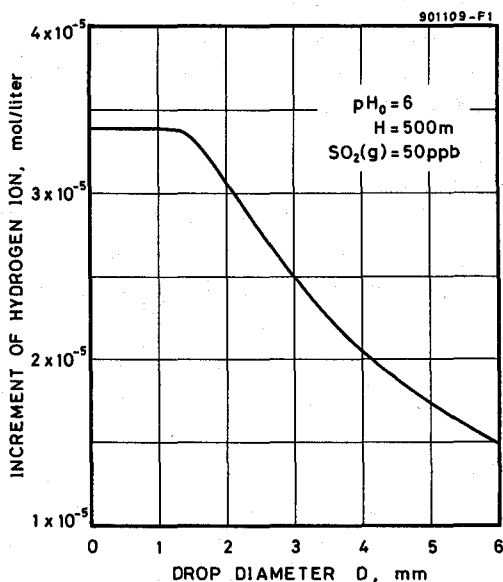


FIG. 5. RELATIONS BETWEEN H^+ -INCREMENT AND D

図-7は p_2 をパラメータとして、 $\Delta[H^+]_R$ と $\hat{R}$ との関係を図示したもので p_2 を0～10の範囲で変動させている。 $p_2 = 0$ で $\Delta[H^+]_R$ は最大の一定値 $3.32 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ 、 $p_2 = \infty$ で最小の $1.81 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ となる。 p_2 の値により雨水水素イオン濃度増加量の降雨強度に対する依存性は著しく変化するものである事を示している。従って、Marshall-Palmer式中の係数の推定は特に重要で、問題となる酸性雨の対象地域あるいは対象季節に応じてきめ細かく推定する必要があるだろう。酸性雨の研究には、ミクロな物理化学的考察に加えて、水文気象要素の検討がきわめて重要なものであると考えられる。

5. 結論

本研究における酸性雨生成モデルを用いて行ったシミュレーションの結果を要約すると次のようになる。

- (1) SO_2 の雨滴への取り込み過程(物質移動)では、雨滴内の濃度分布に見られるごとく、拡散抵抗が支配的となっている。
- (2) SO_2 の吸収・解離による酸性雨生成では、酸にもアルカリにもあまり汚染されていない($\text{pH}_0 = 6 \sim 8$ 程度)雨が最も影響を受け易いと言える。
- (3) 降雨強度が弱い雨ほど、地上における雨水中の水素イオンの増加が大きく、酸性雨となり易い。
- (4) 雨水の水素イオン濃度の増加の正確な予測には、 R の様なマクロな水文気象要素をパラメータとする $N \sim D$ の相関式の精度より推定が不可欠である。

参考文献

- 1) 芝 定孝, 伊藤龍象, 末石富太郎. 「二酸化硫黄の吸収と解離とによる酸性雨の生成について」, 土木学会第44回年次学術講演会概要集(第2部), 新潟, 1990, pp.856-857.
- 2) Okita, T. "Calculation of Rate of Absorption of Sulfur Dioxide by Rain- and Cloud-Droplets." 公衆衛生院研究報告, 21巻, 1号, 1972, pp.9-13.
- 3) Marshall, J. S. and W. M. Palmer. "The distribution of raindrop with size." *Journal of Meteorology*, 5, 1948, pp.165-166.
- 4) 芝 定孝, 伊藤龍象, 末石富太郎. 「酸性雨生成における大気汚染ガス吸収に及ぼす降雨強度の影響」, 第33回水理講演会論文集, 福岡, 1989, pp.697-702.
- 5) Shiba, S., R. Ito and T. Sueishi. "Effect of Rainfall-Intensity on Pollution-Gas Absorption in Acid Rain Formation." *Proc. of 5th ICUSD*, Vol.1, Osaka, 1990, pp.463-468.

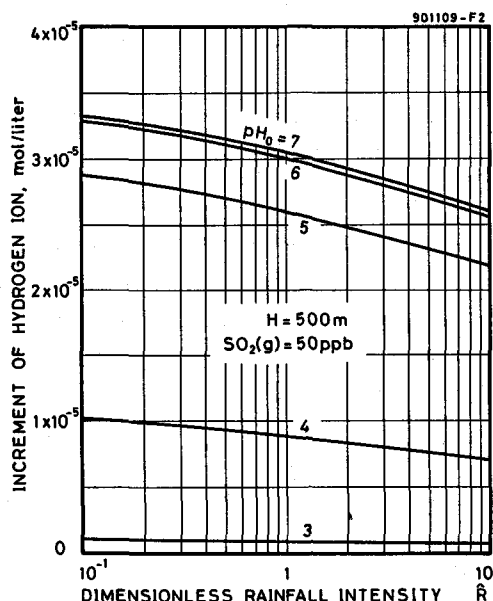


FIG. 6. RELATIONS BETWEEN H^+ -INCREMENT AND $\hat{R}$

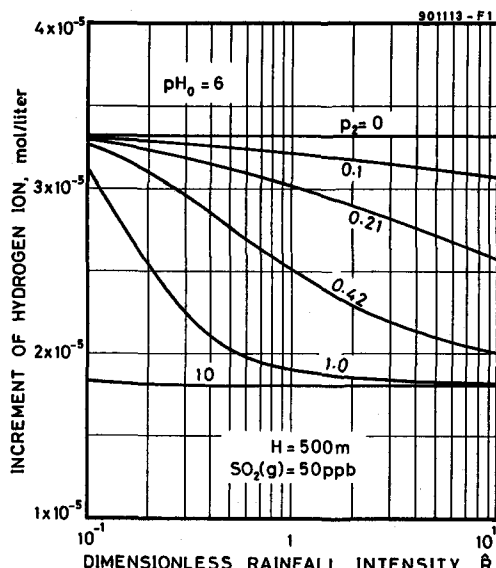


FIG. 7. RELATIONS BETWEEN H^+ -INCREMENT AND $\hat{R}$