

雨滴内酸化反応が酸性雨生成におよぼす影響

Effect of Drop-Phase Oxidation on Acid Rain Formation

芝 定孝*・平田 雄志**・八木 俊策***

Sadataka SHIBA, Yushi HIRATA and Shunsaku YAGI

In order to investigate the effect of the drop-phase oxidation on the acid rain formation by co-washout of $\text{SO}_2(\text{g})$ and $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$, a physico-chemical mathematical model which can consider the dissociation and oxidation process and the pollutant gas transfer rate from the air to the rain drop has been constructed. The results of the numerical simulation with the model show that the contribution of SO_4^{2-} due to the drop-phase oxidation of HSO_3^- by $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ greatly increases with decrease in drop size. This accords with frequent observations of very low pH drops in drizzle events.

Key words: acid rain, mathematical model, oxidation, sulfur dioxide, washout

1. 緒言

近年とくに注目されている酸性雨は気圏・水圏相互作用の結果として生じる新たなタイプの環境汚染であり、従来の様に大気汚染、水質汚濁という風に分類して、それぞれ個別的に取り扱う対処法では真の問題解決にはつながらない。酸性雨は大気という連続相に雨滴が分散して形成される不均一相における汚染物質の移動および質的变化によってもたらされる。環境水理・水文が気圏との相互作用をその視野に入れるべき一つの理由がここにある。汚染物質の大気圏での輸送と質的变化は地球規模で生じ得る。しかし、降雨現象は局地的あるいは限定された地域で生じる現象であり、本研究で取り扱う酸性雨生成は局地的なものである。

降雨現象はその雨滴の質的变化を考える場合、大気中を落下する無数の小さい化学反応セルの集合によって近似する事ができよう。ここでは雨滴内部の汚染物質濃度の変化をマクロな物質収支式によって記述している。酸性雨での物質収支では化学反応項と物質移動項が重要な役割を演じるので、特にこれらの適切な評価が必要となる。

* 正会員 工博 大阪大学助手 基礎工学部化学工学科
(〒560 大阪府豊中市待兼町1-3)

** 工博 大阪大学教授 基礎工学部化学工学科
(〒560 大阪府豊中市待兼町1-3)

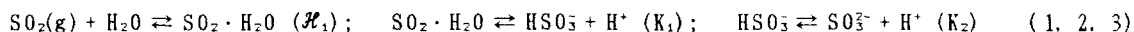
*** 正会員 工博 摂南大学助教授 工学部経営工学科
(〒572 大阪府寝川市池田中町17-8)

2. 酸性雨生成の化学反応モデル

酸性雨の原因物質は主として硫黄酸化物と窒素酸化物とであるとされているが、ここでは専ら $\text{SO}_2(\text{g})$ に起因する酸性雨を取り扱っている。近年、先進国の大都市圏では自動車排ガスなどによる $\text{NO}_x(\text{g})$ の寄与が相対的に重要になってきたが、世界的規模でみれば、いぜんとして $\text{SO}_2(\text{g})$ の排出量は年々増加している。

2.1 雨滴内の解離反応

$\text{SO}_2(\text{g})$ が雨滴に吸収されると、雨滴中で次に示す様な化学反応式に従い、二段階の解離を行い、四価のイオンを含む化学種 S(IV) すなわち $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 HSO_3^- 、 SO_3^{2-} と H^+ の四つの化学種が生じる¹⁾。



ここに、 $\mathcal{H}_1$ は分配係数($= 30.32$)； K_1 と K_2 とはそれぞれ、第一段の解離定数($= 1.72 \times 10^{-2} \text{M}$)と第二段の解離定数($= 6.24 \times 10^{-8} \text{M}$)である(カッコ内の数値は 25°C における値)。上記の解離によって生じた H^+ の為に雨滴の酸性度は高くなる。しかし、解離のみでは、大気中の $\text{SO}_2(\text{g})$ 濃度に平衡な濃度以上には H^+ は増加し得ない。即ち、雨滴のpHの低下には限界がある。しかし、実際には大気中には雨滴内で酸化剤として作用する種々の汚染ガスが存在し、これが HSO_3^- を酸化する事により雨滴内の水素イオン濃度を平衡濃度よりも更に高め、霧雨に見られる様にかなり低いpHの酸性雨も生じ得る²⁾。 $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$ はその様な酸化剤となり得る大気汚染ガスの一つである。 $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$ が雨滴に吸収されると次の様に解離する。



ここに、 $\mathcal{H}_5$ は $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$ の分配係数($= 1.73 \times 10^6$)； K_5 は解離定数($= 1.84 \times 10^{-12} \text{M}$)である。上記の各解離が平衡に達する速さは拡散や酸化反応の速さに比して十分速く、平衡は瞬間的に達成されるものと仮定する。

2.2 雨滴内の酸化反応

$\text{SO}_2(\text{g})$ と $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$ とが同時に雨滴に吸収されると、 $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の解離によって生じた S(IV) すなわち HSO_3^- が酸化剤 $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ によって次式の様に酸化され、雨滴内に S(VI) すなわち SO_4^{2-} が生成される³⁾。



ここに、 k^* は反応速度係数($k = 5.2 \times 10^7 \text{s}^{-1} \text{M}^{-2}$)である。この反応で生じた SO_4^{2-} は HSO_3^- よりも酸性度に対する寄与は大きく、酸化反応の無い場合よりもさらに H^+ の濃度を高め、pHを平衡値よりも低下せしめる。

3. 酸性雨生成モデルと支配方程式

雨滴による大気汚染ガスのウォッシュアウトには種々の物理的・化学的因子が作用する。例えば、雨滴直径、落下速度、ガスの溶解度、雨滴内循環流⁴⁾、雨滴内拡散、液相反応、化学種濃度などが考えられる。しかし、ここでは簡単の為に一様な濃度の(濃度分布の無い)雨滴が一様な $\text{SO}_2(\text{g})$ および $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$ 濃度の大气中を終速度で落下する場合を取り扱うことにする。

まず、雨滴内の化学種濃度および大気汚染ガスの濃度を次の様に定義する。

$$(C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6, C_7) = ([\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}], [\text{HSO}_3^-], [\text{SO}_3^{2-}], [\text{SO}_4^{2-}], [\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}], [\text{H}^+], [\text{HO}_2^-]) \quad (7)$$

$$(C_{16}, C_{56}) = ([SO_2(g)], [H_2O_2(g)]) \quad (8)$$

また、Eqs.(2),(3),(5)で示される平衡関係は次式の様に表される。

$$K_1 \cdot C_1 = C_2 \cdot C_6 ; \quad K_2 \cdot C_2 = C_3 \cdot C_6 ; \quad K_5 \cdot C_5 = C_7 \cdot C_6 \quad (9, 10, 11)$$

雨滴内の陽イオンと陰イオンとに対する電気的中性の条件より次式を得る。

$$C_6 - C_2 - 2C_3 - 2C_4 - C_7 - \frac{K_w}{C_6} = \alpha \quad (12)$$

ここに、 K_w は水に対する解離定数($= 10^{-14} M^2$)； α は定数で雨滴内のイオンの初期濃度を評価する為に導入したものである。

雨滴に対する物質収支より、 C_1 に対する支配方程式を次式の様に得る。

$$\frac{d(V \cdot C_1)}{dt} = V \cdot R_1 + S \cdot k_{a1} \left[C_{16} - \frac{C_1}{\mathcal{H}_1} \right] ; \quad C_1 = C_{10} \quad \text{at} \quad t = 0 \quad (13, 14)$$

ここに、 $t(\text{sec})$ は時間； $V(\text{cm}^3)$ は雨滴体積($= \pi D^3/6$)； $S(\text{cm}^2)$ は雨滴の表面積； $k_{a1}(\text{cm/s})$ は大気側の物質移動係数； $\mathcal{H}_1(-)$ は分配係数； $D(\text{cm})$ は雨滴直径； $R_1(\text{M/s})$ は反応項で次式の様に与えられる。

$$R_1 = -k_{1+} C_1 + k_{1-} C_2 C_6 ; \quad R_2 = k_{1+} C_1 - k_{1-} C_2 C_6 - k_{2+} C_2 + k_{2-} C_3 C_6 - k C_6 C_2 C_5 \quad (15, 16)$$

$$R_3 = k_{2+} C_2 - k_{2-} C_3 C_6 ; \quad R_4 = k C_6 C_2 C_5 \quad (17, 18)$$

$$R_5 = -k_{5+} C_5 + k_{5-} C_7 C_6 - k C_6 C_2 C_5 \quad (19)$$

$$R_6 = k_{1+} C_1 - k_{1-} C_2 C_6 + k_{2+} C_2 - k_{2-} C_3 C_6 + k_{5+} C_5 - k_{5-} C_7 C_6 + k C_6 C_2 C_5 \quad (20)$$

$$R_7 = +k_{5+} C_5 - k_{5-} C_7 C_6 \quad (21)$$

通常の酸性雨の水素イオン濃度は $10^{-6} M$ (pH 6)から $10^{-3} M$ (pH 3)の間にある。このとき、 C_1 と C_3 とは C_2 に対して無視でき、 C_7 は C_5 に対して無視できる。すなわち、 $C_1 + C_2 + C_3 \approx C_2$ および $C_5 + C_7 \approx C_5$ である。従って、Eq.(13)は次式の様に書ける。ただし、数値計算の便宜上、後述の無次元変数を用いて表す。

$$\frac{d\tilde{C}_i}{d\tilde{t}} = \tilde{R}_i + \tilde{T}_i ; \quad \tilde{C}_i = \tilde{C}_{i0} \quad \text{at} \quad \tilde{t} = 0 \quad (i = 2, 4 \text{ and } 5) \quad (22, 23)$$

ここに、 $\tilde{R}_i$ は反応項で、 $\tilde{T}_i$ は物質移動項であり、それぞれ次式の様に与えられる。

$$(\tilde{R}_2, \tilde{R}_4, \tilde{R}_5) = (-\tilde{k} \tilde{C}_6 \tilde{C}_2 \tilde{C}_5, \tilde{k} \tilde{C}_6 \tilde{C}_2 \tilde{C}_5, -\tilde{k} \tilde{C}_6 \tilde{C}_2 \tilde{C}_5) \quad (24)$$

$$(\tilde{T}_2, \tilde{T}_4, \tilde{T}_5) = \left[3\text{Bi}_1 \left[\mathcal{H}_1 \tilde{C}_{16} - \frac{(\tilde{C}_6)_5}{\tilde{K}_1} \tilde{C}_2 \right], 0, 3\mathcal{D}_5 \text{Bi}_5 (\mathcal{H}_5 \tilde{C}_{56} - \tilde{C}_5) \right] \quad (25)$$

ただし、 $(\hat{C}_a)_s$ は雨滴表面における $\hat{C}_a$ の値で、時間的に変化する。

上の支配方程式で用いた無次元変数や無次元定数は次の様に定義される。

$$\hat{C}_i = \frac{C_i}{\mathcal{H}_i C_{is}} ; \quad \hat{t} = \frac{4 t \mathcal{D}_i}{D^2} ; \quad \mathcal{D}_i = \frac{\mathcal{D}_i}{\mathcal{D}_1} ; \quad \text{Bi}_i = \frac{k_{gi} D}{2 \mathcal{H}_i \mathcal{D}_i} \quad (26, 27, 28, 29)$$

$$\hat{k} = k \frac{D^2 (\mathcal{H}_1 C_{1s})^2}{4 \mathcal{D}_1} ; \quad \mathcal{H}_i \hat{C}_{is} = \frac{\mathcal{H}_i C_{is}}{\mathcal{H}_1 C_{1s}} ; \quad \hat{K}_i = \frac{K_i}{\mathcal{H}_1 C_{1s}} \quad (30, 31, 32)$$

ここに、 Bi_i は化学種*i*に対するBiot数で、雨滴と大気間の物質移動速度を支配する無次元数である。Biot数は次式によって求められる。

$$\text{Bi}_i = \frac{k_{gi} D}{2 \mathcal{H}_i \mathcal{D}_i} = \text{Sh}_{is} \frac{\mathcal{D}_{is}}{2 \mathcal{H}_i \mathcal{D}_i} ; \quad \text{Sh}_{is} = \frac{k_{gi} D}{\mathcal{D}_{is}} = 2.0 + 0.6 \text{Re}_s^{1/2} \cdot \text{Sc}_{is}^{1/3} \quad (33, 34)$$

$$\text{Re}_s = \frac{u D}{\nu_s} ; \quad \text{Sc}_{is} = \frac{\nu_s}{\mathcal{D}_{is}} ; \quad u(D) = 958 [1.0 - \exp\{-(D/0.177)^{1.147}\}] \quad (35, 36, 37)$$

ここに、 Sh_{is} はSherwood数； Re_s はReynolds数； Sc_{is} はSchmidt数； ν_s (cm^2/s)はガスの動粘性係数； D (cm)は雨滴直径； u (cm/s)は雨滴の落下速度で、Eq.(37)で与えられる。 $\text{SO}_2(\text{g})$ に対するBiot数 Bi_1 、 $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$ に対するBiot数 Bi_5 はそれぞれ Re_s の関数として次式の様に与えられる。

$$\text{Bi}_1 = 217.4 + 72.97 \text{Re}_s^{1/2} ; \quad \text{Bi}_5 = 3.557 \times 10^{-3} + 1.060 \times 10^{-3} \text{Re}_s^{1/2} \quad (38, 39)$$

$\text{Bi}_1 \gg \text{Bi}_5$ である為(図-1)、 $\hat{C}_2$ の時間応答は $\hat{C}_5$ の時間応答よりも速く、従って、 $\text{SO}_2(\text{g})$ の雨滴への移動速度は $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$ の雨滴への移動速度よりも大きい。

$\hat{C}_2$ 、 $\hat{C}_4$ 、 $\hat{C}_5$ がわかれば、残りの $\hat{C}_1$ 、 $\hat{C}_3$ 、 $\hat{C}_6$ および $\hat{C}_7$ はEqs.(9)-(11)の平衡関係およびEq.(12)の電気的中性の条件を用いて、容易に計算でき、次の様に求められる。

$$\hat{C}_6 = \left[(\hat{C}_2 + 2\hat{C}_4 + \alpha) + \sqrt{(\hat{C}_2 + 2\hat{C}_4 + \alpha)^2 + 4(2K_2 \hat{C}_2 + K_5 \hat{C}_5 + K_w)} \right] / 2 \quad (40)$$

$$(\hat{C}_1, \hat{C}_3, \hat{C}_7) = (\hat{C}_6 \hat{C}_2 / K_1, K_2 \hat{C}_2 / \hat{C}_6, K_5 \hat{C}_5 / \hat{C}_6) \quad (41)$$

大気汚染物質の水滴への取り込み過程は雲中での雲粒によるレインアウトと、雲底下での雨滴によるウォッシュアウトとに分けられている。上述の支配方程式はレインアウトでもウォッシュアウトでも形は同じである。ただし、ここではウォッシュアウトを対象として物質移動項(ガス吸収)を評価している。また、雨水全体の酸性度を評価するには雨滴径分布を考慮する必要があるが詳細は他にゆずる⁵⁾。

4. 雨滴酸性化と雨滴内の酸化反応

雲底高度を500mに固定して、種々の雨滴直径に対してウォッシュアウトによる雨滴酸性化のダイナミックスをシミュレートした。初期条件は $C_2 = 10^{-7} \text{M}$ ； $C_4 = 10^{-10} \text{M}$ ； $C_5 = 10^{-6} \text{M}$ ； $C_6 = 2.5 \times 10^{-6} \text{M}$ (pH 5.6)とした。他の C_1 、 C_3 、 C_7 の初期値は平衡関係より一意に定まる。pHと直径*D*との関係を図-2、図-3に示す。図-2は $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$ 濃度をパラメータとして、 $\text{SO}_2(\text{g})$ 濃度を50ppbに固定して示してある。雨滴直径が小さくなればなるほどpHは低下し、酸性度の高くなる事がわかる。また、酸化剤の $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$ 濃度が高くなるほどpHは大きく低下する。この様

な $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$ に対するpHの依存性は小さい雨滴($D < 0.2 \text{ cm}$)で顕著となるが、大きい雨滴($D > 0.3 \text{ cm}$)になると $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$ 濃度には殆ど依存しない事がわかる。 $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$ 濃度0.1ppbに対しては $D = 0.05 \sim 0.15 \text{ cm}$ の範囲に $\text{pH} = 4.45$ のプラトーが見られる。これは $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$ 濃度が低く酸化の効果が小さい為に大気の $\text{SO}_2(\text{g})$ 濃度に平衡な状態(擬平衡)となった為と思われる。 D が0.05cmより更に小さくなると擬平衡がくずれ再びpHは低下しはじめる。 $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$ が高くなり、5.0ppb、10ppbとなるとこの様なプラトーは出現せず、擬平衡状態も存在しない。いずれの $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$ 濃度の場合にも、 $D < 0.05 \text{ cm}$ 程度(霧雨に相当)になると著しいpHの低下が見られ、酸化反応による SO_3^{2-} の寄与の大きくなる事が推察される。これは霧雨でしばしば低いpHの出現する事と一致する。

図-3は $\text{SO}_2(\text{g})$ 濃度をパラメータとしてpHと雨滴直径 D との関係をプロットしたものである。 $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$ 濃度が低いので、いずれの曲線にもプラトーが出現し、擬平衡状態をとり得る事がわかる。 $\text{SO}_2(\text{g})$ 濃度が高いほど広い範囲(大きい雨滴)にまで擬平衡が出現する。またpHの低下は $\text{SO}_2(\text{g})$ 濃度に依存する事がわかる。いずれも $D < 0.05 \text{ cm}$ 程度になると著しいpHの低下が見られ、霧雨では雨滴内の酸化反応の寄与が大きくなってくる事が推察される。

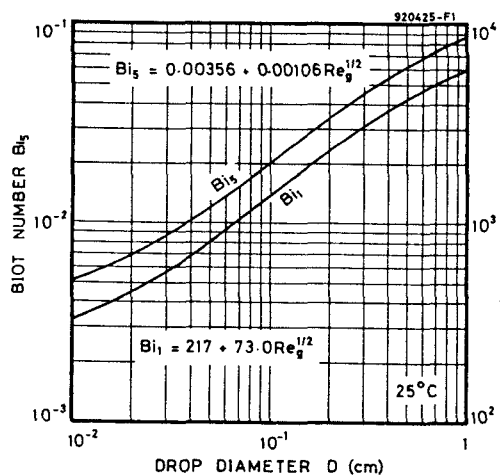


図-1. Biot 数 (Bi_1, Bi_5) と雨滴径 D との関係

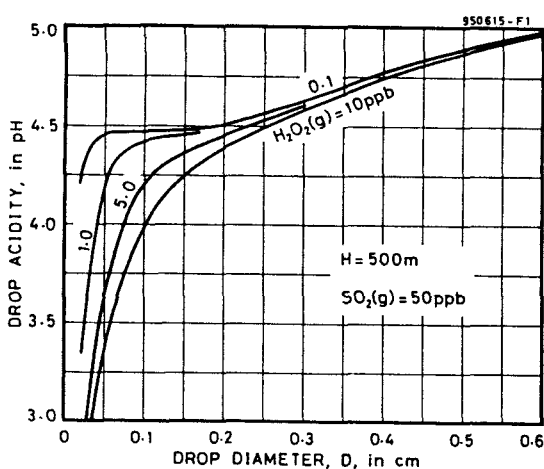


図-2. 雨滴pHと雨滴径 D との関係 (1)

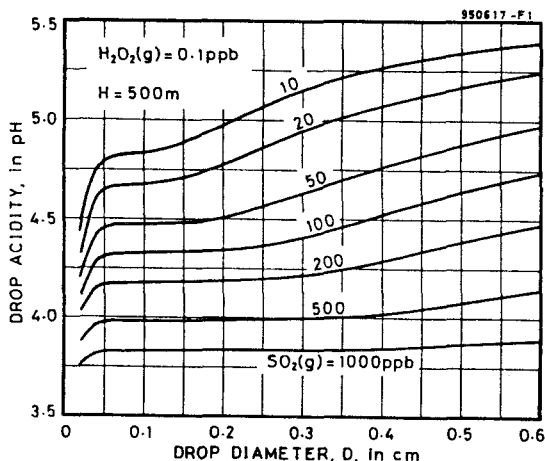


図-3. 雨滴pHと雨滴径 D との関係 (2)

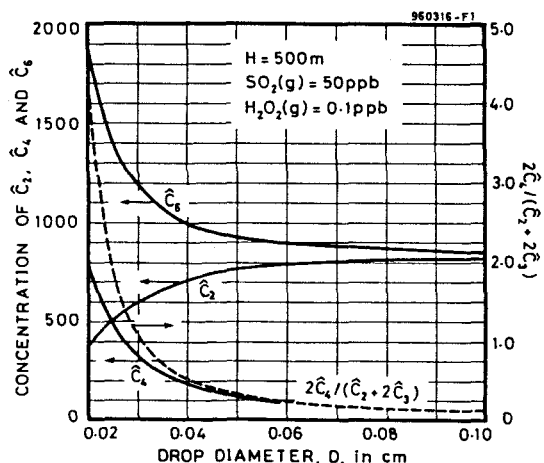


図-4. $C_2, C_4, C_6, 2C_4/(C_2+2C_3)$ 対 D

図-4に C_2 、 C_4 、 C_6 、 $2C_4/(C_2 + 2C_3)$ の雨滴直径 D に対する変化を図示する。いずれも $SO_2(g)$ 濃度50ppb、 $H_2O_2(g)$ 濃度0.1ppbの場合である。霧雨の領域($D < 0.05$ cm)に入ると $C_4(H^+$ 濃度)と $C_4(SO_3^{2-}$ 濃度)とは急激に増大し、逆に $C_2(HSO_3^-$ 濃度)は急激に低下する。これは、 $D < 0.05$ cmでは酸化によって生じた SO_3^{2-} の雨滴酸性化に対する寄与が大きくなり始め、解離で生じた HSO_3^- の寄与が次第に低下していく事を示している。

比 $2C_4/(C_2 + C_3)$ は SO_3^{2-} の化学当量に対する HSO_3^- と SO_3^{2-} の和の化学当量の比で雨滴の酸性化におけるS(IV)とS(VI)のいずれの寄与が大きいかを示す尺度となる。この比が1より大きいと SO_3^{2-} の寄与の大きい事を示す。 $D = 0.03$ cmでこの比はほぼ1となる。 $D = 0.1$ cmではこの比の値は約0.12で、 $D = 0.02$ cmでは約4.4である。

5. 結論

数式モデルを組み立て、それを用いた数値シミュレーションの結果およびBiot数に対する考察より次の様な事が言えよう。

- 1) $SO_2(g)$ に対するBiot数は $H_2O_2(g)$ に対するBiot数よりも圧倒的に大きく、従って、大気雨滴間の物質移動速度も $SO_2(g)$ の方が $H_2O_2(g)$ よりも大きい。
- 2) 従来の平衡状態における汚染ガスの溶解度に関する知識のみでは酸性雨生成のダイナミックスを適切に評価する事は困難である。
- 3) 雨滴の酸性度(pH)に対する液相酸化反応の効果は雨滴直径が小さくなるほど顕著になり、特に霧雨の領域($D = 0.02 \sim 0.05$ cm)でその効果は著しい。
- 4) 0.1ppb程度の $H_2O_2(g)$ が大気中に存在すれば、直径0.1cmの雨滴が500m落下する間に50ppbの $SO_2(g)$ をウォッシュアウトすることにより、地上の酸性度はpH4.5程度になり得る。この事は、とくに日本国外から長距離輸送により酸性雨の原因物質が運びこまれなくともpH4.5程度の酸性雨は降り得る事を示している。

(謝辞) 大気汚染と水質汚濁とを統合的に取り扱うと言う立場から酸性雨研究を始めて以来、末石 富太郎先生(滋賀大学環境科学部教授)より有益な御助言を頂いている事を記して、心から感謝の意を表する。また、本研究は文部省科学研究費補助金(基盤研究(C)、課題番号: 07680555、代表者: 芝 定孝)により行った。

参考文献

- 1) Liss, P. S. and Slinn, W. G. *Air-Sea Exchange of Gases and Particles*, NATO ASI Series, Series C, Mathematical and Physical Series No.108, D, Reidel Publishing Co., Dordrecht, p.206, 1983.
- 2) Shiba, S., Hirata, Y. and Sueishi, T. Effect of Hydrogen Peroxide on Acidification of Urban Rainfall Runoff Caused by Sulfur Dioxide, *Proc 7th Int Conf Urban Storm Drainage*, Vol.3, Hannover, pp.1829-1830, 1996.
- 3) Maahs, H. G. Kinetics and Mechanism of the Oxidation of S(IV) by Ozone in Aqueous Solution with Particular Reference to SO_2 Conversion in Nonurban Tropospheric Cloud, *Journal of Geophysical Research*, American Geophysical Union, Vol.88, No.C15, pp.10721-10732, 1983.
- 4) Levich, V. G. *Physico-Chemical Hydrodynamics*, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, J.N., pp.395-402, 1962.
- 5) 芝 定孝, 伊藤龍象, 末石富太郎. SO_2 の吸収・解離による酸性雨生成に及ぼす降雨強度の影響. 水工学論文集, Vol.35, pp.579-584, 1991.