

京都大学工学部 0 生員 東野 達

同 正 員 平岡正勝

同 正 員 池田有光

1. はじめに

大気中に放出された気体や粒子等の汚染物質は、その拡散伝播過程において反応をうけて他物質に変化したり地表面への沈着等により大気中から除去される。ここで大気-水-土壌の物質循環系に注目するならば大気中汚染物質の除去が水、土壌の汚染につながることを考えねばならない。

降水現象は大気の自浄作用としてとらえられることが多いが大気汚染の進行による雨水の酸性化、栄養塩濃度の増加による生態系等への影響が北欧で問題化している。このように降水は洪水流出等の量的なものに加え、都市表面を洗淨した雨水排水、雨水そのものの水質が重要な問題となっている。

以下、降雨洗淨機構(特に washout) のモデル化および実際の雨水中成分濃度の分析結果をもとに大気中汚染物質との関係について若干の考察を行なう。たので報告する。

2. 降雨による大気中物質洗淨機構

降雨による除去機構は rainout と washout に分けられる。前者は雲内部の雲粒生成、成長段階で汚染物質が除去される。後者は雲底より雨滴が落下していく間に汚染物質をとりこむプロセスである。

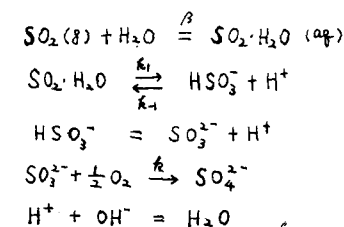
雨水酸性化の主要因物質である SO_2 の washout のモデル化を考える。雨滴内部を完全混合状態と考え、内部反応として表 1 を仮定した。 $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 濃度を表わす式を立てると

$$\frac{dc}{dt} = \frac{6}{a} k_g (C_g - c/\beta) + R \quad (1)$$

C : $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 濃度, C_g : 大気中 SO_2 濃度, β : Ostwald 定数

a : 雨滴直径, k_g : 気液物質移動係数, R : 反応項

いま SO_2 濃度を $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($\approx 0.07 \text{ ppm}$) とし、その 200 m の層を降雨強度 1 mm/hr で雨滴が落下した場合につき (1) および表 1 の反応モデルを用いて雨水中濃度を計算すると pH は 4.4, SO_4^{2-} は 0.1 ppm 程度に

表 1 SO_2 -系 反応モデル

で測定した結果として pH は 3~5, SO_4^{2-} は数 ppm から最高数十 ppm に達した例が報告されている。従って SO_2 の washout だけで SO_4^{2-} の高濃度を説明できない。そこで金属触媒、 O_3 などによる表 1 の 4 の反応の増加、酸性 SO_4^{2-} 粒子の洗淨を考えた必要がある。粒子洗淨モデルについては紙面の関係上省略する。

3. 雨水分析

a. 方法: 雨水採水器により降雨量 1 mm ごとに試水約 100 ml を採取する。

b. 調査地点: 京都市左京区吉田本町 京都大学工学部土木総合館屋上

c. 測定項目: pH (ガラス電極法), 硫酸イオン (グリセリン-アルユール比濁法), 硝酸イオン (サリチル酸ナトリウム法), アンモニウムイオン (インドフェノール法), 塩素イオン (チオシアン酸第二水銀法), ナトリウムイオン (原子吸光分析法)

4. 結果と考察

得られたデータについて pH の経時変化を調べてみると二つの型に分けられる。(a) 降り始めに pH が最も低く次第に増加していく。(図 1) (b) 降り始めは pH が比較的高く次第に減少してピークに達した後、増加に転じ

3.

(i) のタイプは酸性雨を中和する粒状物質が大気中に少なく SO_2 , NO_2 の濃度が異常条件、洗淨の進行により減少し pH が増加していくものと考えられる。(ii) のタイプは大気中に Ca 塩等の粒状物質が比較的多く存在し、粒径が大きいためにより初期の段階で早く洗淨されて酸性化が進み、以後 (i) と同じプロセスに移っていくと考えられる。

測定期間中 pH は 4~5 の間にあり、ことば多く最小値は 3.2 (図 1) にも達した。2. のモデル計算でわかるように SO_4^{2-} 濃度が N.D. になる、ても pH が 4~5 の間にありことは説明がけられる。しかし pH が 4 以下に在るのは、それだけでは不十分であり SO_4^{2-} 酸性粒子、 CO_2 過飽和溶解を考えた必要がある。図 1 の 5 番目と 6 番目のサンプルを比べると pH は 3.9 → 4.6, SO_4^{2-} は 2.3 → N.D. になる、といふことば前半は主に粒状物質、後半は気体によるものと推測される。

NH_4^+ は気体 NH_3 より多量粒子状の $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ によるものと考えられる。図 3 に示されるように SO_4^{2-} は $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ として存在する量よりも多く、この差は人工的な酸性粒子等によるものと考えられる。

図 4 には Na^+ と Cl^- の関係をプロットした。海水組成比 $\text{Cl}^-/\text{Na}^+ = 1.8$ とほぼ一致しており HCl 等の人工的な等量は少ないと思われる。

降雨強度 (R) と雨水成分濃度 (C) の間にはほぼ逆相関が認められた。

今後データの蓄積を積み重ね、粉じん粒の粒度分布等の測定を行なうことにより大気汚染物質との関連を総合的に検討していく予定である。

参考文献

- (1) Marshall, J. S. and Palmer, W. M.: The Size Distribution of Raindrops with Size, J. Met. 5, 165-166, 1948
- (2) 昭和 51 年度湿性大気汚染調査実施要項 環境庁
- (3) Miller, J. M. and de Pena, R. G.: Contribution of Scavenged Sulfur Dioxide to the Sulfate ---, J. Geo. Res. 77, 5905-5916, 1972

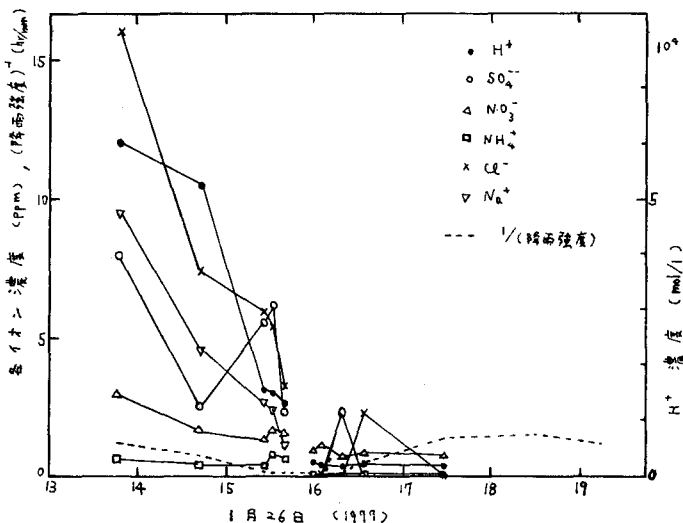


図 1 降雨の進行による雨水成分濃度の変化 (1)

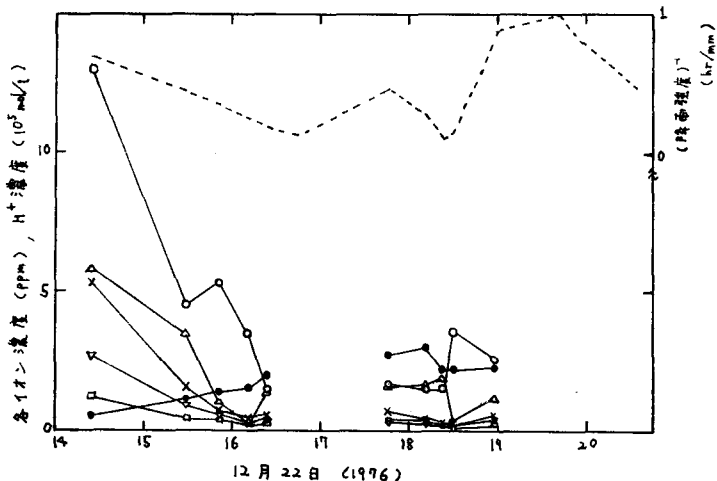


図 2 降雨の進行による雨水成分濃度の変化 (2)

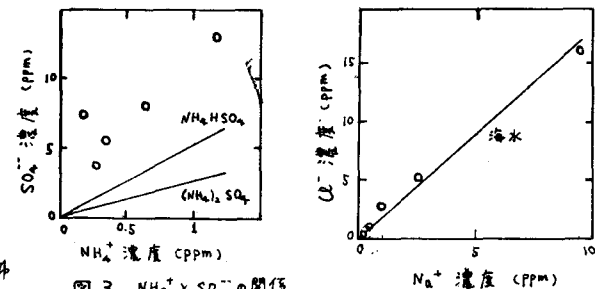


図 3 NH_4^+ と SO_4^{2-} の関係

図 4 Na^+ と Cl^- の関係