

窒素酸化物のウォッシュアウトによる雨滴の酸性化

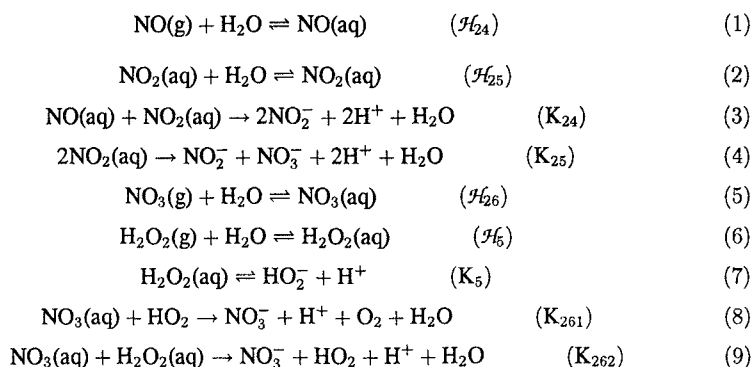
大阪大学基礎工学部 正会員 芝 定孝
 摂南大学工学部 正会員 八木俊策
 大阪大学基礎工学部 平田雄志
 大阪大学基礎工学部 蟹谷州男

1. はじめに 酸性雨の主な原因物質は硫黄酸化物と窒素酸化物であるとされている。硫黄酸化物の方はかなり検討が進み、その酸性度にたいする寄与も明らかにされつつある。しかし、窒素酸化物については、その酸性度にたいする相対的な寄与は増加しつつあると言われているものの、定量的にはいまだ明らかにされていない。そこで、窒素酸化物のうち特に、一酸化窒素ガス、二酸化窒素ガス、三酸化窒素ガスを取りあげ、それらの雨滴酸性化における寄与について検討した。

2. 雨滴内化学反応と支配方程式 $\text{NO}(\text{g})$ および $\text{NO}_2(\text{g})$ が雨滴に吸収されると Eq.(1) から Eq.(4) の様な反応に従い雨滴を酸性化する。 $\text{NO}(\text{g})$ と $\text{NO}_2(\text{g})$ とは大気中で相互に変換しあうが³、 $\text{NO}_2(\text{g})$ は一般に $\text{NO}(\text{g})$ に比して少なく、多くは大気中の $\text{NO}(\text{g})$ の酸化によって生成されると言われている。これらの窒素酸化物は自動車エンジンやボイラーの燃焼に起因するとされているが、自動車排ガスの95%以上が $\text{NO}(\text{g})$ であると言われている。また大気濃度は前二者に比して低い³ $\text{NO}_3(\text{g})$ も雨滴に吸収されると Eq.(5) から Eq.(9) の様な反応により雨滴を酸性化する(Table1)。通常、大気中には過酸化水素ガスが含まれているので、これも同時に吸収され雨滴内で $\text{NO}_3(\text{aq})$ と反応し硝酸イオンを生ぜしめる。

支配方程式の記述の便宜上、各化学種の濃度を Eq.(10) と Eq.(11) の様に定義する。この時、雨滴内の各平衡反応は Eq.(12) から Eq.(16) の様に表現できる(Table2)。雨滴内の化学種に対する支配方程式は物質収支式より Eq.(17) の様に表わせる(Table2)。右辺の第一項は反応項で、第二項は物質移動項である。ただし、反応項は $\text{NO}(\text{g})$ - $\text{NO}_2(\text{g})$ 系に対しては Eq.(18) から Eq.(21) で、 $\text{NO}_3(\text{g})$ 系に対しては Eq.(22) から Eq.(25) で表わされる。水素イオン濃度は Eq.(26) で求められる。

Table 1: DROP-PHASE CHEMISTRY



キーワード：酸性雨、数値シミュレーション、窒素酸化物、ウォッシュアウト
 連絡先：〒560 豊中市待兼山町1-3、Tel 06-850-6278、Fax 06-850-6277

3. 数値シミュレーションの結果と考察 前述のモデルによるシミュレーションの結果の一部をFig.1に示す。雲底高度は500mとした。図中のNO+NO₂の直線はNO(g)とNO₂(g)の濃度はいずれも10ppbである。どの雨滴直径に対してもpHは初期値から殆ど変化しない。これは両窒素酸化物、特にNO(g)は水に非常に溶けにくく、このままの形態では、雨滴の酸性化には殆ど寄与しない事がわかる。NO₂(g)の方がNO(g)よりも雨滴に吸収され易いが、NO₂(g)も酸性雨へは濃度を1000ppb以上にしてやっと0.1cmの雨滴がpH5.3となる程度の寄与しかない。次に、NO₃(g)はNO(g)やNO₂(g)などに比して大気中の濃度は非常に低いと言われているが、大気中によく存在するH₂O₂(g)を同時に吸収すれば、Eq.(5)からEq.(9)に示す様な雨滴内の反応によって雨滴内にNO₃-生成する。したがって、H₂O₂(g)濃度が高ければ高い程、雨滴内のNO₃-生成量は多く酸性度も高くなる。ここでは、H₂O₂(g)濃度およびNO₃(g)濃度は0.1ppbとして計算を行った。この場

Table 2: GOVERNING EQUATIONS

$$\begin{aligned}
 & (C_5, C_6, C_7, C_{21}, C_{23}, C_{24}, C_{25}, C_{26}, C_{27}, C_{29}) \\
 & = ([H_2O_2(aq)], [H^+], [HO_2^-], [NO_3^-], [NO_2^-], [NO(aq)], [NO_2(aq)], [NO_3(aq)], [HO_2], [O_2]) \quad (10) \\
 & (C_{5G}, C_{24G}, C_{25G}, C_{26G}) = ([H_2O_2(g)], [NO(g)], [NO_2(g)], [NO_3(g)]) \quad (11) \\
 & C_{24} = \mathcal{H}_{24} \cdot C_{24G} \quad ; \quad C_{25} = \mathcal{H}_{25} \cdot C_{25G} \quad (12), (13) \\
 & C_{26} = \mathcal{H}_{26} \cdot C_{26G} \quad ; \quad C_5 = \mathcal{H}_5 \cdot C_{5G} \quad (14), (15) \\
 & K_5 \cdot C_5 = C_7 \cdot C_6 \quad (16) \\
 & \frac{d(V \cdot C_i)}{dt} = V \cdot R_i + S \cdot k_{Gi} \left(C_{iG} - \frac{C_i}{\mathcal{H}_i} \right) \quad (17) \\
 & R_{21} = k_{25} C_{25}^2 \quad ; \quad R_{23} = 2k C_{24} C_{25} + k_{25} C_{25}^2 \quad (18), (19) \\
 & R_{24} = -2k C_{24} C_{25} \quad ; \quad R_{25} = -2k C_{24} C_{25} - 2k_{25} C_{25}^2 \quad (20), (21) \\
 & R_5 = -k_{262} C_{26} C_5 \quad ; \quad R_{21} = k_{261} C_{26} C_{27} + k_{262} C_{26} C_5 \quad (22), (23) \\
 & R_{26} = -k_{261} C_{26} C_{27} - k_{262} C_{26} C_5 \quad ; \quad R_{27} = -k_{261} C_{26} C_{27} + k_{262} C_{26} C_5 \quad (24), (25) \\
 & C_6 = \begin{cases} [C_{21} + C_{23} + \alpha + \sqrt{(C_{21} + C_{23} + \alpha)^2 + 4K_W}]/2 & (\text{for NO} + \text{NO}_2) \\ [C_{21} + \alpha + \sqrt{(C_{21} + \alpha)^2 + 4K_W}]/2 & (\text{for NO}_3) \end{cases} \quad (26)
 \end{aligned}$$

合、雨滴のpHは雨滴直径が小さくなる程低下するが、特に0.1cmより小さい範囲でのpHの低下は急激である。これは雨滴の滞留時間すなわち反応時間が長くなりNO₃-の生成量が増加するからだと思われる。この様なpHの雨滴直径に対する変化は霧雨における低いpHの出現の一つの説明ともなり得るであろう。図中には参考の為に、硫黄酸化物としてSO₂(g)による雨滴pHの低下の様子も示してある。NO(g)やNO₃(g)のpHの変化をSO₂(g)の場合と比較すると雨滴の酸性度低下に対する寄与はSO₂(g)の方が圧倒的に大きく通常はSO₂(g)の寄与に注目すれば良い事がわかる。しかし、濃度はあまり高くはないが、NO₃(g)は大気中のH₂O₂(g)濃度によっては雨滴の酸性度に寄与する場合がある。

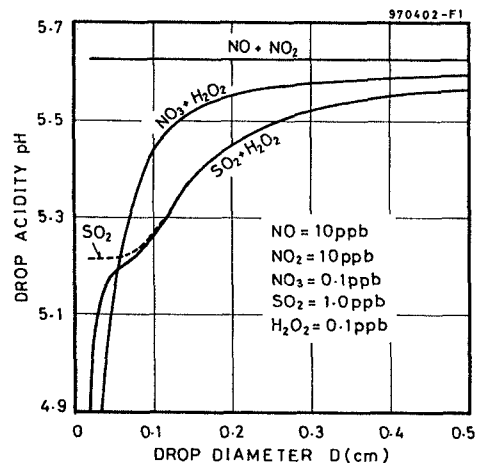


FIG.1. ACIDITY VS DIAMETER