

酸性雨生成時の SO<sub>2</sub>(g)/HNO<sub>3</sub>(g)のウォッシュアウト特性

大阪大学大学院基礎工学研究科 正会員 芝 定孝  
 大阪大学大学院基礎工学研究科 平田雄志  
 摂南大学工学部 正会員 八木俊策

**1. はじめに** 酸性雨生成の第一の原因物質は硫黄酸化物と窒素酸化物とされている。しかし、近年その排出量が SO<sub>2</sub>(g)は減少、NOX(g)は増加傾向の為に、窒素酸化物による雨滴の酸性化が注目されている。さらに、最近では酸性雨生成に関しては NOX(g) [あるいは HNO<sub>3</sub>(g)]の方が SO<sub>2</sub>(g)よりも重要な印象を与える様な報告もある。しかし、両原因物質の酸性雨生成への関与の多少についての理論的あるいは実測による裏付けは未だなされていない様である。そこで、ウォッシュアウト段階での SO<sub>2</sub>(g)と HNO<sub>3</sub>(g)それぞれの酸性雨生成への関与の度合およびその特性の違いについて検討した。

**2. ウォッシュアウトによる酸性雨生成のモデル** SO<sub>2</sub>(g)の通常の条件下のウォッシュアウトで、pH4.5程度の酸性雨の生成される事、および液相酸化反応が生じる条件下では霧雨の様な場合には更に pH が低下する事を数式モデルによるシミュレーションにより、理論的に確認した。窒素酸化物については、SO<sub>2</sub>(g)に比してその排出量が少ない為か、あまり研究は進んでいない。ただ、NOX(g)の様な一次汚染物質は SO<sub>2</sub>(g)に比して雨滴に吸収され難く、雨滴の酸性化にはあまり関与しない事を既に理論的に明らかにした。しかし、大気中での気相反応で生じる二次汚染物質である HNO<sub>3</sub>(g)の平衡状態における吸収量は極めて多く、その酸性雨生成への影響を検討しておく必要があるものと考えられる。そこで、それぞれの関与の程度を考察すべく、SO<sub>2</sub>(g)と HNO<sub>3</sub>(g)との共存場における酸性雨生成モデルを組み立てた。

SO<sub>2</sub>(g)の吸収に対しては Eqs. (1)-(3)に示す二段階の解離反応が、HNO<sub>3</sub>(g)の吸収に対しては Eqs. (4)-(5)の様な解離反応が成立する。雨滴内の各化学種の濃度を Eq. (6)に定義すると前述の解離反応は Eqs. (8)-(10)の様に与えられる。また、雨滴内のイオンに対しては Eq. (11)の電気的中性の条件が成立しなければならない。 $\alpha$ は雨滴内濃度の初期状態によって定まる定数である。

Table 1: DROP-PHASE CHEMISTRY

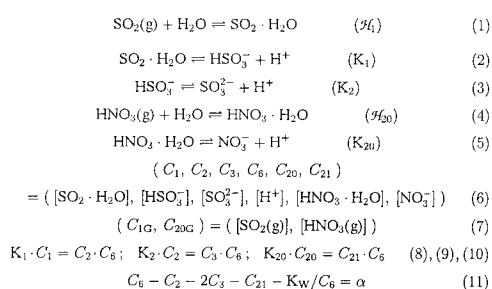


Table 2: GOVERNING EQUATIONS

$$\begin{aligned} \frac{d(V \cdot C_1)}{dt} &= V \cdot R_1 + S \cdot k_{G1} \left( C_{1G} - \frac{C_1}{\mathcal{H}_1} \right) & (12) \\ \frac{dC_1}{dt} &= R_1 + \frac{6k_{G1}}{D\mathcal{H}_1} (\mathcal{H}_1 C_{1G} - C_1) & (13) \\ R_1 &= -k_{1+}C_1 + k_{1-}C_2C_6 & (14) \\ R_2 &= k_{1+}C_1 - k_{1-}C_2C_6 - k_{2+}C_2 + k_{2-}C_3C_6 & (15) \\ R_3 &= k_{2+}C_2 - k_{2-}C_3C_6 & (16) \\ R_6 &= k_{1+}C_1 - k_{1-}C_2C_6 + k_{2+}C_2 - k_{2-}C_3C_6 + k_{20+}C_{20} - k_{20-}C_{21}C_6 & (17) \\ R_{20} &= -k_{20+}C_{20} + k_{20-}C_{21}C_6 & (18) \\ R_{21} &= k_{20+}C_{20} - k_{20-}C_{21}C_6 & (19) \end{aligned}$$

雨滴内の化学種の非定常濃度変化を記述する支配方程式は Eq. (12)で与えられる。ただし、 $V$ は雨滴の体積、 $S$ は雨滴の表面積、 $k_{G1}$ は大気側の物質移動係数である。雨滴体積を一定と仮定すると Eq. (13)が得られる。ただし、 $D$ は雨滴直径である。右辺第一項は反応項、第二項は物質移動項である。Eq. (13)右辺の()内は物質移動の推進力で、これが大きい程、定常(平衡)状態での雨滴の化学種濃度は高くなる。Eqs. (1)-(5)の解離反応

キーワード： 酸性雨、ウォッシュアウト、吸収速度、SO<sub>2</sub>(g)、HNO<sub>3</sub>(g)

連絡先： 〒560-8531 豊中市待兼山町 1-3、芝 定孝、Tel: 06-850-6278、Fax: 06-850-6277.

に従って、支配方程式 Eq.(13)の反応項は Eqs.(14)-(19)の様に表わされる。ここでは雨滴内の液相酸化反応は考慮していないが、考慮すれば、予測される雨滴の酸性度はさらに高くなる。

**3. 数値シミュレーションの結果と考察** シミュレーション結果を Figs. 1-2 に示す。Fig. 1 は雨滴の酸性度を pH で、落下距離  $z$ (m) に対してプロットしたものである。波線は  $\text{HNO}_3(\text{g})$  のみの場合で、実線は  $\text{SO}_2(\text{g})$  と  $\text{HNO}_3(\text{g})$  とが共存する場合である。パラメータの  $(x+y)$  は  $\text{SO}_2(\text{g})$  が  $x$  ppb、 $\text{HNO}_3(\text{g})$  が  $y$  ppb である事を示す。 $\text{SO}_2(\text{g})$  10ppb と言うのは先進国の都市域での平均的な値である。また、 $\text{HNO}_3(\text{g})$  濃度は通常 0.1 ppb 前後で、高くともせいぜい 1 ppb 程度である。

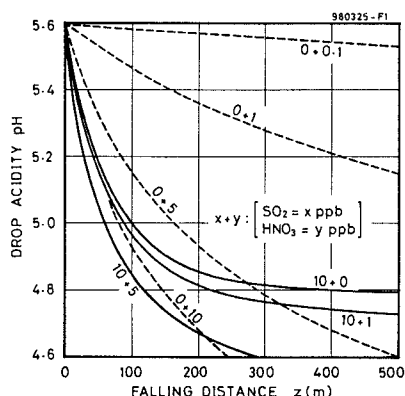


Figure 1. Variation of Drop Acidity.

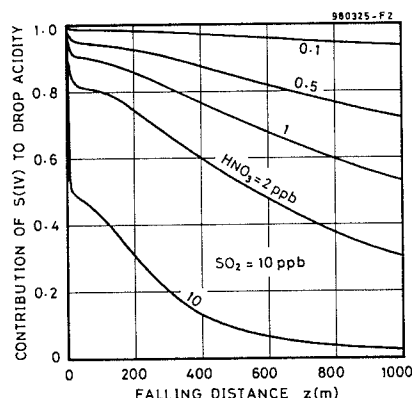


Figure 2. Contribution of S(IV) to Drop Acidity.

$\text{HNO}_3(\text{g})$ の分配係数( $H_{20}=5.13 \times 10^6$ )は $\text{SO}_2(\text{g})$ の分配係数( $H_1=30.32$ )に比して圧倒的に大きく、大気濃度は低くとも平衡状態では非常に良く水に溶解込む。しかし、雲底下 500~1000 m 程度のウォッシュアウトでは平衡状態には達せず pH はせいぜい 5.0 位にしかならない(Fig. 1)。一方、 $\text{SO}_2(\text{g})$ は 10 ppb(工業都市としては低い)では、雨滴内の酸化反応を考慮しなくても、pH が 4.8 程度にはなる。 $\text{SO}_2(\text{g})$ の雨滴に吸収されるスピードが $\text{HNO}_3(\text{g})$ よりも格段に速いからである。実際、0.1 ppb の $\text{HNO}_3(\text{g})$ の吸収で雨滴濃度が平衡に達するには数十時間を要するのに、 $\text{SO}_2(\text{g})$ の場合は 10 ppb でも数分で平衡濃度に達する。すなわち、雲底下数キロメートル程度におけるウォッシュアウトでは、 $\text{HNO}_3(\text{g})$ の雨滴への吸収量は平衡時の量に比して極めて少なく、雨滴の酸性度を高める作用は弱い。しかし、 $\text{HNO}_3(\text{g})$ 濃度が 1 ppb 程度より高くなると急激にその作用は強くなる。これは吸収の推進力の増大が吸収スピードの遅さを補って余あるからである。

Fig. 2 は $\text{HNO}_3(\text{g})$ が共存する場合の $\text{SO}_2(\text{g})$ の雨滴酸性度への関与の程度 $[(C_2+2C_3)/(C_2+2C_3+C_2I)]$ を示す。当然ながら、 $\text{HNO}_3(\text{g})$ 濃度が高い程  $\text{SO}_2(\text{g})$ の酸性度増大における比重は低下する。雲底から離れ直後の $\text{SO}_2(\text{g})$ の関与は多大であるが、落下距離が増加する程その比重は低下し、逆に $\text{HNO}_3(\text{g})$ の比重が高くなる。これは $\text{HNO}_3(\text{g})$ の吸収速度が $\text{SO}_2(\text{g})$ の吸収速度よりも小さい事に起因している。そして、 $\text{HNO}_3(\text{g})$ 濃度が 2 ppb 位になると、落下距離 500 m 位から $\text{SO}_2(\text{g})$ の比重は 50 % よりも小さくなる。 $\text{HNO}_3(\text{g})$ 吸収の推進力が大きくなる為である。また、 $\text{SO}_2(\text{g})$ と $\text{HNO}_3(\text{g})$ とが同時に吸収されると、それぞれ単独で吸収される場合よりも酸性度は高くなる(pH は低下する)が、両者の単純な和よりは低い。

**4. 結言** (1)現状の  $\text{HNO}_3(\text{g})$ の大気濃度ではウォッシュアウトにおける  $\text{HNO}_3(\text{g})$ の関与度は  $\text{SO}_2(\text{g})$ に比して、相当小さい。(2)雨の酸性度の予測においては  $\text{SO}_2(\text{g})$ や  $\text{HNO}_3(\text{g})$ の平衡時の吸収量のみで判断しては正しい結果は得られない。その吸収のスピードを考慮しなければならない。(3) $\text{SO}_2(\text{g})$ と $\text{HNO}_3(\text{g})$ が同時に吸収されると、それぞれ単独で吸収される場合よりも酸性度は高くなるが、両者の単純な和よりは低い。