

13. 窒素酸化物のウォッシュアウトによる 雨滴の酸性化について

ON THE ACIDIFICATION OF RAIN DROPS BY WASHOUT OF NITROGEN OXIDES

芝 定孝*・平田雄志*・八木俊策**

Sadataka SHIBA, Yushi HIRATA, Shunsaku YAGI

ABSTRACT; In order to evaluate the acidification of rain drops due to washout of nitrogen oxide, a simple non-steady mathematical model has been built, taking account of (1) the drop-phase chemical reactions; and (2) the pollutant mass transfer between rain drops and the atmosphere. With use of this mathematical model the acidification process of rain drops due to the nitrogen oxides as $\text{NO}(\text{g})$, $\text{NO}_2(\text{g})$, and $\text{NO}_3(\text{g})$ are simulated numerically. The pH values on the ground obtained by the simulations disclose that (1) the contribution of the nitrogen oxide as $\text{NO}(\text{g})$ and $\text{NO}_2(\text{g})$ to the rain drop acidity is very small compared with that of $\text{SO}_2(\text{g})$; (2) the co-washout of $\text{NO}_3(\text{g})$ and $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$ may considerably raise the acidity (i.e., lower pH value) of small rain drops; and (3) The pH value does not show boundless decrease but is supposed to have the equilibrium value depending on the $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$ concentration, even if the $\text{NO}_3(\text{g})$ concentration continue to increase in its value.

KEYWORDS; Acidification of rain drop, Acid rain, Nitrogen oxide, pH, Washout.

1. 緒言

近年大きな地球環境問題として取り上げられている酸性雨は、大気中の硫黄酸化物や窒素酸化物が雲粒や雨滴に取り込まれて生じると言われている。硫黄酸化物の代表的なものは $\text{SO}_2(\text{g})$ で、その液相中での化学反応は比較的良く研究されている。しかし、窒素酸化物の大気中あるいは雨滴中での反応はそれほど良くは知られていない。そこで、窒素酸化物として $\text{NO}(\text{g})$ 、 $\text{NO}_2(\text{g})$ 、 $\text{NO}_3(\text{g})$ を取り上げ、雨滴中での解離反応その他を考慮した雨滴酸性化の支配方程式を組み立て、雨滴酸性化のダイナミックスの特性を数値シミュレーションにより調べた。これらの一次物質よりも大気中で反応して出来た二次物質の $\text{HNO}_3(\text{g})$ の方が雨滴の酸性化に寄与するところは大きいと考えられるが、大気中の濃度は一次物質に比してはるかに低いので、本研究では $\text{NO}(\text{g})$ 、 $\text{NO}_2(\text{g})$ 、 $\text{NO}_3(\text{g})$ について検討している。

2. 雨滴内の化学反応モデルと支配方程式

2. 1 雨滴内の化学反応

雨滴内の窒素酸化物の反応はまだ硫黄酸化物ほどは良く知られていないが、 $\text{NO}_x(\text{g})$ ($\text{NO}(\text{g})$ と $\text{NO}_2(\text{g})$) に関しては、例えば、Table 1の様な反応が考えられている。まず、 $\text{NO}(\text{g})$ と $\text{NO}_2(\text{g})$ とが雨滴に吸収されると、Eqs.(1)、(2)の様な平衡関係が成立する。雨滴中で $\text{NO}(\text{aq})$ と $\text{NO}_2(\text{aq})$ とはEqs.(3)、(4)の様な反応をし、硝酸イ

*; 大阪大学基礎工学部化学応用科学科 Dept. of Chemical Science and Engineering, Fac. of Engineering Science, Osaka Univ., **; 摂南大学工学部経営工学科 Dept. of Industrial and Systems Engineering, Fac. of Engineering, Setsunan Univ.

オン、亜硝酸イオンおよび水素イオンを生成する。これらのイオンが雨滴の酸性化に寄与する。NO(g)とNO2(g)とは大気中で相互に変換しあうが、NO2(g)は一般にNO(g)に比して濃度は低く、その大部分はNO(g)の酸化によって生じると言われている。これらの窒素酸化物の多く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%以上はNO(g)である。

Table 1: DROP-PHASE CHEMISTRY 1(NO(g) + NO2(g))

$\text{NO(g)} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NO(aq)}$	$(\mathcal{H}_{24})$	(1)
$\text{NO}_2\text{(aq)} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NO}_2\text{(aq)}$	$(\mathcal{H}_{25})$	(2)
$\text{NO(aq)} + \text{NO}_2\text{(aq)} \rightarrow 2\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	(K_{24})	(3)
$2\text{NO}_2\text{(aq)} \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	(K_{25})	(4)

また、大気中での濃度はNO(g)やNO2(g)に比して低いが、NO3(g)は雨滴に吸収されると Table 2 に示した Eq.(5)からEq.(9) の様な反応を経て、雨滴の酸性度を高める。

Table 2: DROP-PHASE CHEMISTRY 2(NO3(g) + H2O2(g))

$\text{NO}_3\text{(g)} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NO}_3\text{(aq)}$	$(\mathcal{H}_{26})$	(5)
$\text{H}_2\text{O}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2\text{(aq)}$	$(\mathcal{H}_6)$	(6)
$\text{H}_2\text{O}_2\text{(aq)} \rightleftharpoons \text{HO}_2^- + \text{H}^+$	(K_5)	(7)
$\text{NO}_3\text{(aq)} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}^+ + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	(K_{261})	(8)
$\text{NO}_3\text{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_2\text{(aq)} \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{HO}_2 + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	(K_{262})	(9)

2. 2 雨滴の濃度の支配方程式

まず、支配方程式の記述の便宜上、雨滴内の各化学種の濃度および大気中の汚染ガス濃度をtable 3に示す様な Eq.(10)およびEq.(11)で定義する。このときEqs.(1)、(2)、(5)、(7)で示す大気汚染ガス吸収の化学反応モデルはTable 3中のEq.(12)からEq.(15)の様に記述される。また、Eq.(7)の解離平衡の反応はEq.(16)で表わされる。さらに、雨滴内のイオンの間で成立すべき電気的中性の条件より、Eq.(17)が得られる。ただし、 α は雨滴内の各イオン濃度の初期状態によって定まる定数である。

次に、雨滴内の各化学種に対する支配方程式は雨滴内の化学反応モデル、大気雨滴間の物質移動モデル、雨滴内での輸送モデルなどに依存するが、ここでは簡単の為に雨滴内は良く混合されており濃度分布は一様であると仮定する。また、解離反応は物質移動速度などに比して十分速いので、瞬時に平衡状態が成立するものとする。このとき、支配方程式は table 3 のEq.(18)で記述される。ただし、 V は雨滴の体積で、 S は雨滴の表面積、 k_{Gi} は大気側境膜の物質移動係数である。雨滴が球形で雲底から地上に到達するまで大きさが一定であると仮定するとEq.(18)はEq.(19)の様になる。水素イオン濃度はEq.(20)によって求められる。

以上、水素イオン濃度C6を計算する手順をまとめると次の様になる。(1) 支配方程式Eq.(19)を適当な初期条件のもとに解き、C21とC23 (NO(g)・NO2(g)系)あるいはC21 (NO3(g)系)を求め、(2) その解をEq.(20)に代入して、C6求め、(3) 必要ならばC7も求める (通常はC7は無視出来る)。

Table 3: GOVERNING EQUATIONS

$$\begin{aligned}
 & (C_5, C_6, C_7, C_{21}, C_{23}, C_{24}, C_{25}, C_{26}, C_{27}, C_{29}) \\
 & = ([\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})], [\text{H}^+], [\text{HO}_2^-], [\text{NO}_3^-], [\text{NO}_2^-], [\text{NO}(\text{aq})], [\text{NO}_2(\text{aq})], [\text{NO}_3(\text{aq})], [\text{HO}_2], [\text{O}_2]) \quad (10) \\
 & (C_{5G}, C_{24G}, C_{25G}, C_{26G}) = ([\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})], [\text{NO}(\text{g})], [\text{NO}_2(\text{g})], [\text{NO}_3(\text{g})]) \quad (11) \\
 & C_{24} = \mathcal{H}_{24} \cdot C_{24G} \quad ; \quad C_{25} = \mathcal{H}_{25} \cdot C_{25G} \quad (12), (13) \\
 & C_{26} = \mathcal{H}_{26} \cdot C_{26G} \quad ; \quad C_5 = \mathcal{H}_5 \cdot C_{5G} \quad (14), (15) \\
 & K_5 \cdot C_5 = C_7 \cdot C_6 \quad (16) \\
 & C_6 = \begin{cases} C_{21} + C_{23} + K_W/C_6 + \alpha & (\text{for NO} + \text{NO}_2) \\ C_{21} + C_7 + K_W/C_6 + \alpha & (\text{for NO}_3) \end{cases} \quad (17) \\
 & \frac{d(V \cdot C_i)}{dt} = V \cdot R_i + S \cdot k_{Gi} \left(C_{iG} - \frac{C_i}{\mathcal{H}_i} \right) \quad (18) \\
 & \frac{dC_i}{dt} = R_i + \frac{6k_{Gi}}{D\mathcal{H}_i} (\mathcal{H}_i C_{iG} - C_i) \quad (19) \\
 & C_6 = \begin{cases} [C_{21} + C_{23} + \alpha + \sqrt{(C_{21} + C_{23} + \alpha)^2 + 4K_W}]/2 & (\text{for NO} + \text{NO}_2) \\ [C_{21} + \alpha + \sqrt{(C_{21} + \alpha)^2 + 4K_W}]/2 & (\text{for NO}_3) \end{cases} \quad (20)
 \end{aligned}$$

3. モデルシミュレーションによる窒素酸化物の雨滴酸性化能力の評価

雲底高度を500m、雨滴の初期 pH を5.60として、前述の数式モデルを用いて雨滴内の各化学種の濃度を数値計算した。Fig.1 には窒素酸化物の例として、(1) NO(g) 濃度 = 10ppb、NO₂(g) 濃度 = 10ppb とした場合と、(2) NO₃(g) 濃度 = 1.0ppb、H₂O₂(g) 濃度 = 0.1ppb とした場合の地上における酸性度 pH を雨滴直径 D に対してプロットしてある。図中の (3) SO₂(g) + H₂O₂(g) の曲線は窒素酸化物と硫黄酸化物とを比較する為に描いたものである。(1) の場合はNO(g)、NO₂(g) の雨滴への吸収量が極端に少ない（分配係数が小さい）ので、地上における pH は初期値から殆ど変化せず 5.60 のままで水平な直線となっている。この場合でも NO₂(g) に極端に高い濃度（例えば 1000ppm など）を与えれば、左下がりの曲線となり雨滴の酸性度への寄与が認められるが現実的ではない。一方、(3) のSO₂(g) の場合は雨滴内での過酸化水素による酸化反応を考慮しない波線の場合でも、NO(g) + NO₂(g) 系に比して雨滴の酸性度にかかなり寄与する事がわかる。さらに、大気中に過酸化水素が存在すれば、直径 0.1cm 程度より小さい雨滴になると、小さくなればなる程、pH は急激に低下し、硫黄酸化物は雨滴の酸性化に大きく寄与する事になる。(2) の NO₃(g) の場合は、大気中の NO₃(g) 濃度は非常に低いとされているが、仮に SO₂(g) と同じ 1.0ppb として計算したものである。この場合、雨滴直径が 0.05cm より大きい間は SO₂(g)の方が雨滴酸性度をより高めている（pH をよりよく低下させている）が、これより小さくなれば、逆に NO₃(g) の場合の方が雨滴酸性度の増大は著しい。霧雨では、NO₃(g) の濃度によっては雨滴酸性化への大きな寄与のあり得る事を示している。

Fig.2 はここで検討した窒素酸化物の中で雨滴の酸性化に寄与し得る可能性のある NO₃(g) の効果をやや詳しく調べたものである。H₂O₂(g) 濃度は 0.1ppb に固定して、雨滴直径 D をパラメータとして図示してある。雨滴直径が 0.2cm 程度よりも大きいものは NO₃(g) 濃度が高くなっても初期 pH から殆ど変化しない（ただし、雲底高度が 500m の場合でこれが高くなれば pH はもっと低下する）。NO₃(g) の雨滴酸性化への寄与の小さい事を示唆している。ただし、これより雨滴直径が小さければ小さい程、雨滴内での化学反応の効果が著しくなり pH はどんどん低下していく。一方、NO₃(g) 濃度については 0.6ppb 程度よりも濃度が高くなっても各曲線は殆ど水平で pH が変化しなくなる、いわゆる平衡状態となっている。これらの曲線で非常に特徴的な様子は直径が 0.04cm と 0.02cm の場合（いずれも霧雨の領域）、pH に最小値が見られ、し

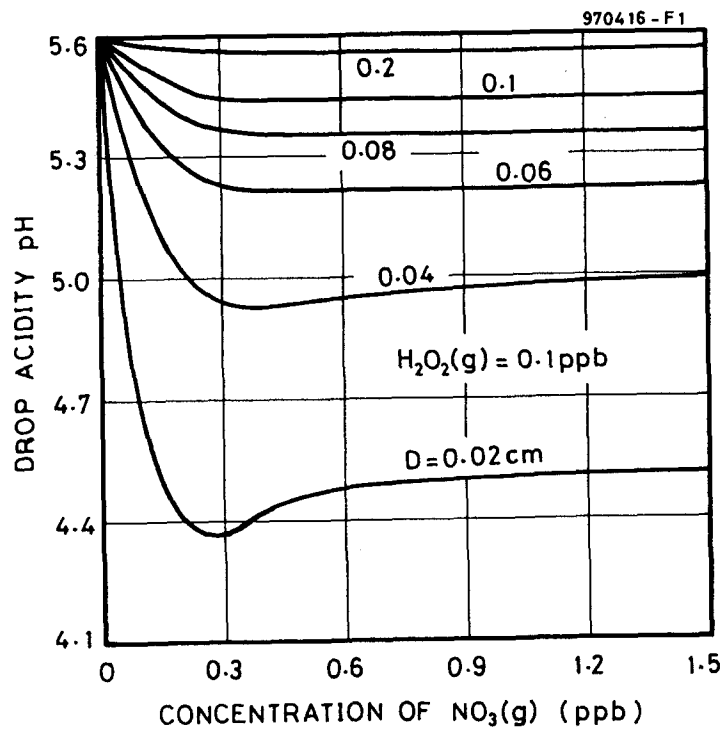
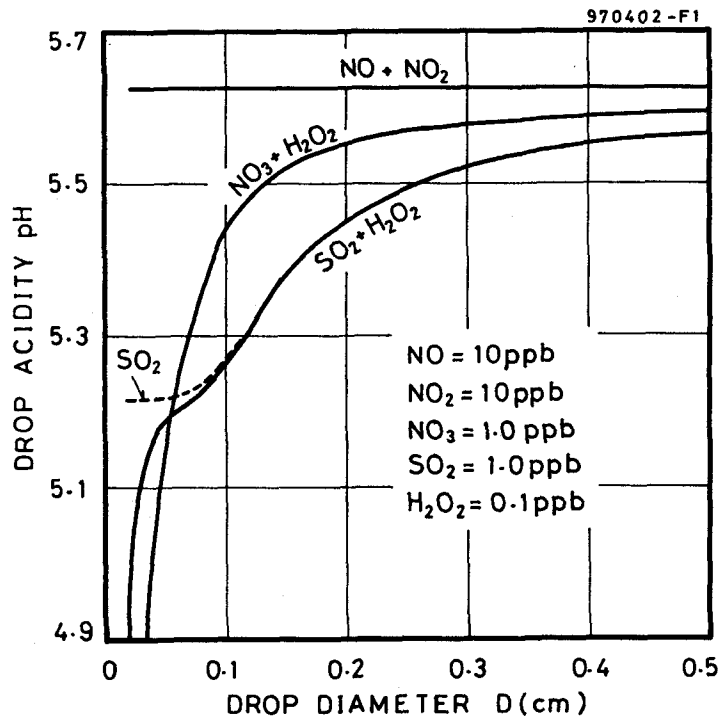


Table 4: REACTION TERMS $\text{I}(\text{NO}(\text{g}) + \text{NO}_2(\text{g}))$

$R_{21} = k_{25}C_{25}^2$;	$R_{23} = 2kC_{24}C_{25} + k_{25}C_{25}^2$	(21), (22)
$R_{24} = -2kC_{24}C_{25}$;	$R_{25} = -2kC_{24}C_{25} - 2k_{25}C_{25}^2$	(23), (24)

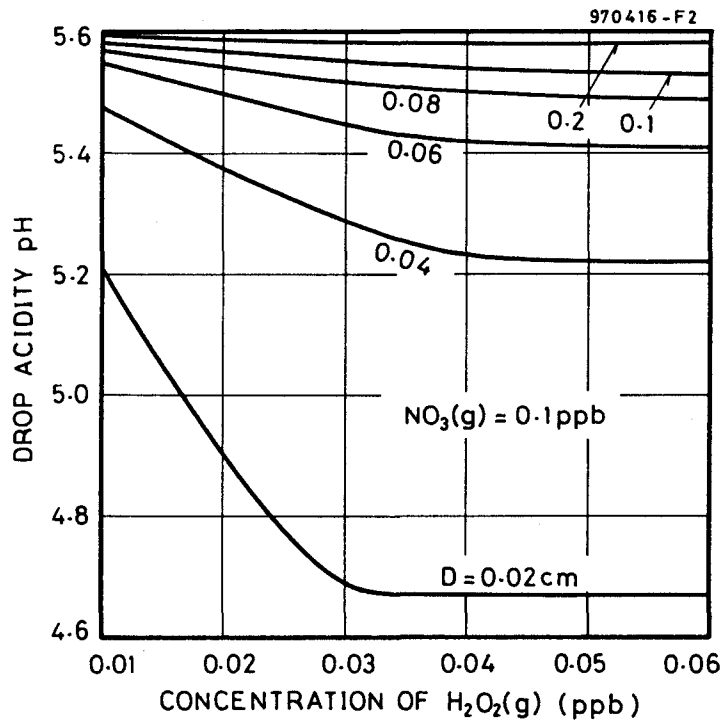


FIG. 3. ACIDITY VS CONCENTRATION OF $H_2O_2(g)$

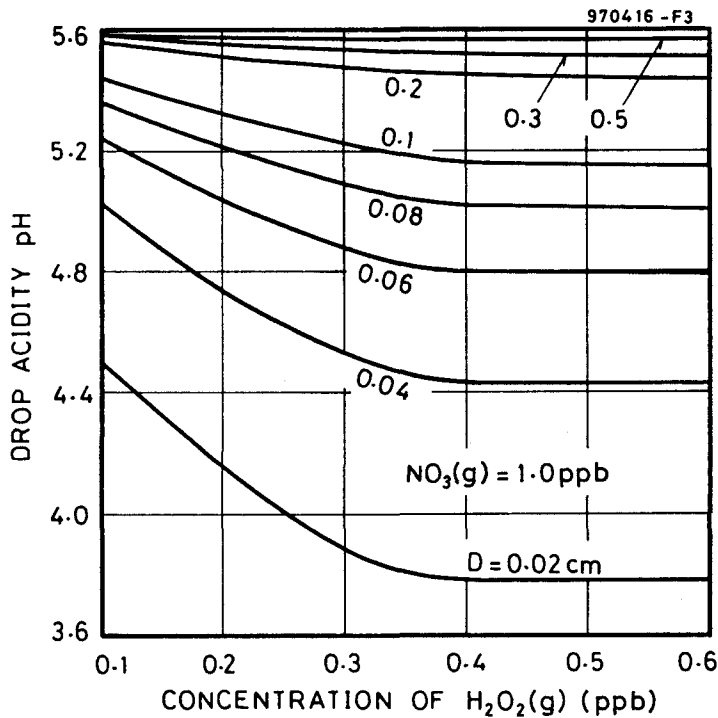


FIG. 4. ACIDITY VS CONCENTRATION OF $H_2O_2(g)$

Table 5: REACTION TERMS $2(NO_3(g) + H_2O_2(g))$

$$R_5 = -k_{262}C_{26}C_5 \quad ; \quad R_{21} = k_{261}C_{26}C_{27} + k_{262}C_{26}C_5 \quad (25), (26)$$

$$R_{26} = -k_{261}C_{26}C_{27} - k_{262}C_{26}C_5 \quad ; \quad R_{27} = -k_{261}C_{26}C_{27} + k_{262}C_{26}C_5 \quad (27), (28)$$

かも、その最小値はいずれも $\text{NO}_3(\text{g})$ 濃度が 0.3ppb 付近で見られる事である。この現象は化学反応のメカニズムから説明がつくのか検討中である。

次に、Fig.3 および Fig.4 はそれぞれ $\text{NO}_3(\text{g})$ 濃度を 0.1ppb と 1.0ppb とに固定して $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$ 濃度変化に対する pH の変化を図示したものである。パラメータは雨滴直径である。小さい程、反応時間が長くなる為、pH の低下は大きい。いずれも $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$ 濃度が低い間は $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$ 濃度の増加とともに pH は低下するが、次第に一定値に近づいていく。 $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$ 濃度が高ければ高い程、雨滴の酸性度が高くなるわけではない事がわかる。

ここでのシミュレーションでは大気からのガスの供給がたたれるわけではないので、 $\text{NO}_3(\text{g})$ と $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$ の大気雨滴間の物質移動速度の違いに起因するものと考ええる。

4. 結論

雨滴内の化学反応、大気雨滴間の物質移動を考慮した非定常物質収支式より数式モデルを組み立て、窒素酸化物による雨滴の酸性化を数値シミュレーションする事により次の様な結論を得た。

(1) 雨滴に吸収される $\text{NO}(\text{g})$ や $\text{NO}_2(\text{g})$ の量は極めて少量であり、これらのガスはこのままの形態では雨滴の酸性度を高める事には殆ど寄与しない (Fig.1)。

(2) $\text{NO}_3(\text{g})$ は $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$ とともに雨滴に吸収されると、小さい雨滴 (直径が 0.05cm 程度より小さい霧雨の領域のもの) の酸性度を高める可能性はある (Figs.2-4)。ただし、大気中の $\text{NO}_3(\text{g})$ 濃度は一般にシミュレーションで用いた値より低いものと思われる。

(3) 雨滴の酸性度を高める速さに関して硫黄酸化物と窒素酸化物とを比較すると、 $\text{SO}_2(\text{g})$ のききめは速く、 $\text{NO}_3(\text{g})$ のききめは遅いと言える (Fig.1)。これは物質移動速度の違いに起因するものと考えられる。

(4) 雨滴の酸性化 (液相反応) に及ぼす雨滴径 (したがって、反応時間や物質移動速度) の効果は大きいと考えられるので、水文気象学からの雨滴径分布、降雨強度に関するミクロな研究結果が待たれる。

(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生成に関する研究を始めて以来、末石富太郎先生 (大阪大学名誉教授、滋賀大学環境科学部教授) より有益な御指導と御助言とを頂いている事を記して、心より感謝の意を表する。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、研究代表者: 芝 定孝) により行った。

参考文献

1. Pandis, S.N. and Seinfeld, J.H. (1989). Sensitivity Analysis of a Chemical Mechanism for Aqueous-phase Atmospheric Chemistry, *Journal of Geophysical Research*, Vol.94(D1), pp.1105-1126.
2. Shiba, S. (1992). Acid Rain Formation by SO_2 - H_2O_2 Absorption with Sequential Drop-Phase Chemical Reactions, *Computer Techniques in Environmental Studies IV*, Zannetti, P.(Ed.), Computational Mechanics Publications, pp.45-60.
3. 蟹谷州男 (1997): 窒素酸化物による酸性雨の生成, 大阪大学基礎工学部卒業論文.