



## 越境大気汚染：酸性雨から始まった

Bohemian Forest

ドイツ, チェコ,  
オーストリアの国境



Bohemian Forest

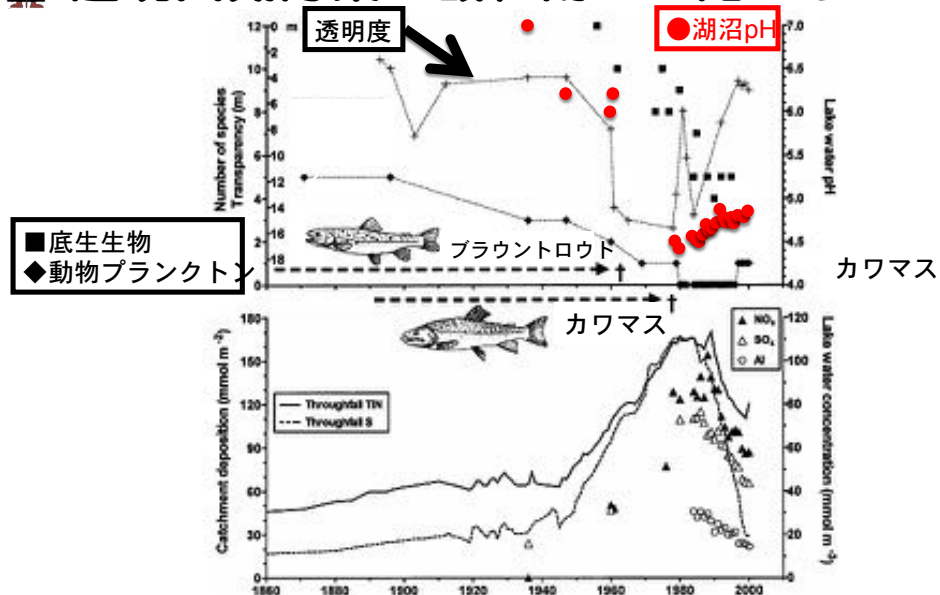
# 環境保全工学概論 第5回 地球環境問題 越境大気汚染と酸性雨



1



## 越境大気汚染：酸性雨から始まった



## 越境大気汚染とは？

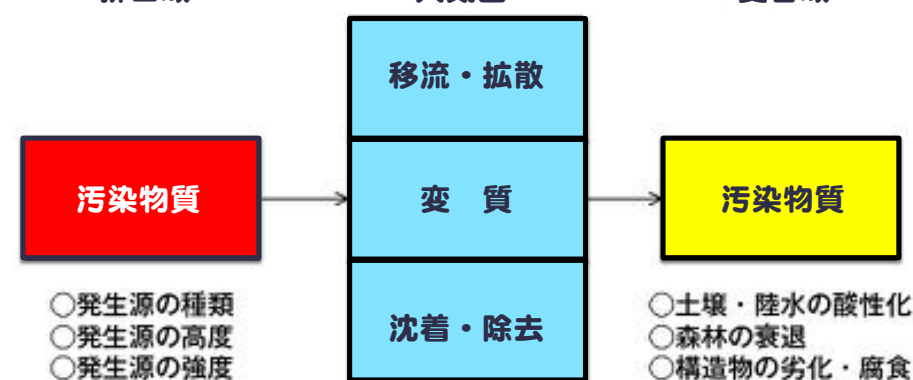
越境大気汚染：

排出域 (ソース) ≠ 受容域 (レセプター)

排出域

大気圏

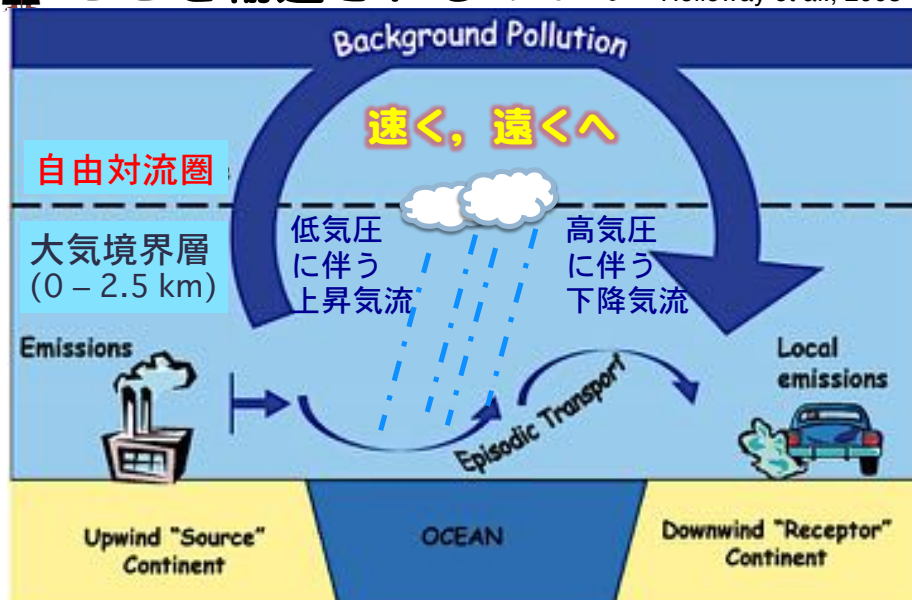
受容域





## どこを輸送されるのか？

Holloway et al., 2003

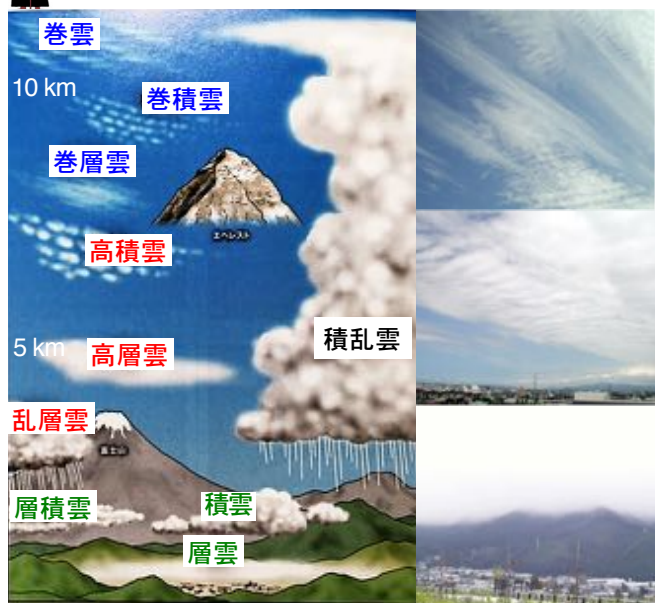


6

## 雲と雨



## 10種雲形と発生高度



上層雲：

- 巻雲, 巻積雲
- ・対流圏上層の雲
- ・ほとんど氷晶

中層雲：

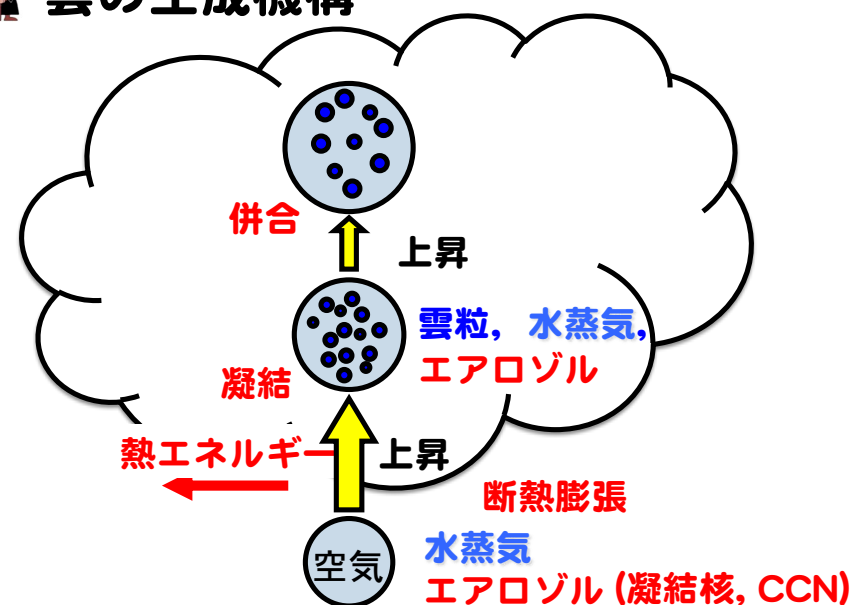
- 高積雲
- 上層：一部氷晶
- 下層雲を刺激

下層雲：

- 層雲 (霧)
- ・雲核：多
- ・水分量：高



## 雲の生成機構

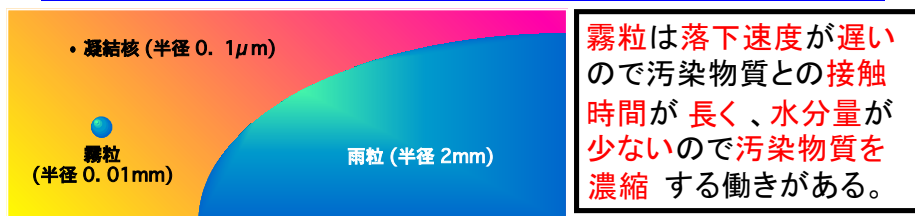




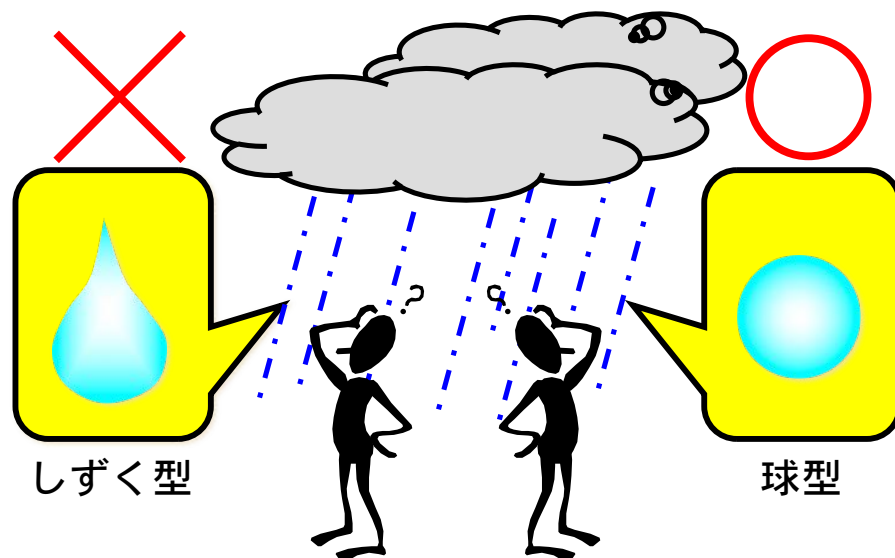
## 大気微小水滴の特性

Drop or ice	Radius $\mu\text{m}$	LWC $\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$	pH	Velocity $\text{cm s}^{-1}$
Fog (Cloud)	10	0.02-0.2	2 - 6	3
Rain	200 - 2000	0.1-1	4 - 5	160 - 883
Snow	750 - 2000	—	—	30 - 180
Dew	100 - 1000	50 - 6000*	3 - 7	—

\* dewfall amount ( $\text{cm}^3 \text{m}^{-2}$ )



## 雨滴のかたちはどっち？



## 大気中水分量の表し方

- 大気中水分量(Liquid Water Content, LWC)

別名：雲水量 霧水量 記号：L

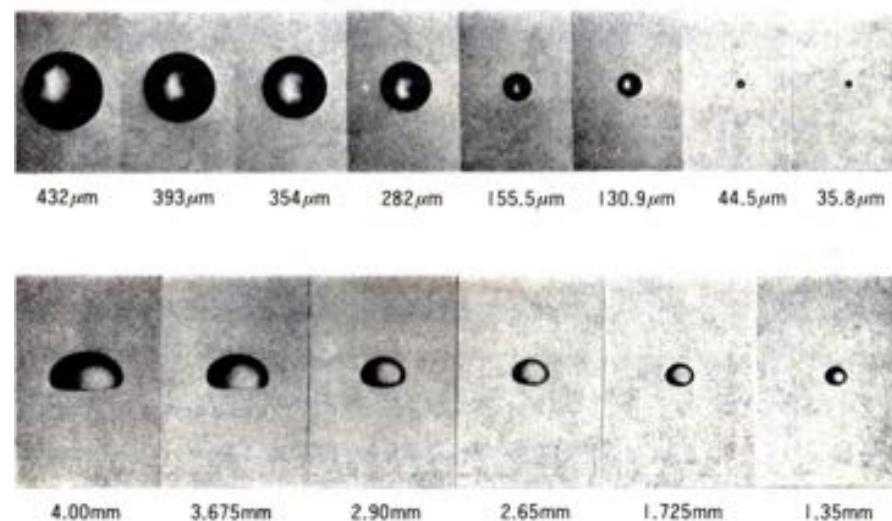
$$\begin{cases} \text{雲} : \underline{0.05 - 3} \text{ (g of water m}^{-3}\text{)} \\ \text{霧} : \underline{0.02 - 0.5} \text{ (g of water m}^{-3}\text{)} \end{cases}$$

- 水分混合比(liquid water mixing ratio)  $w_L$

$$w_L \text{ (vol water/vol air)} = 10^{-6} L \text{ (g m}^{-3}\text{)}$$



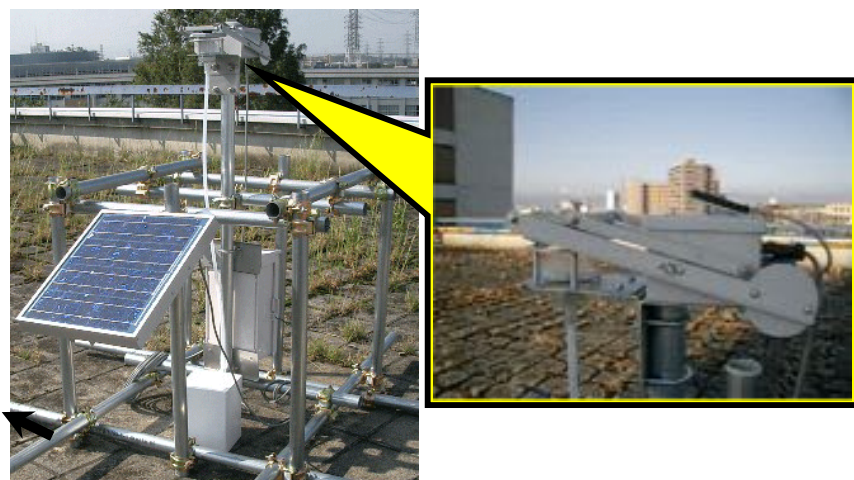
## 静止空気中の落下水滴







## 雨水採取装置



太陽電池駆動の小型自動雨水採取装置（当研究室オリジナル）



## 雨水採取装置



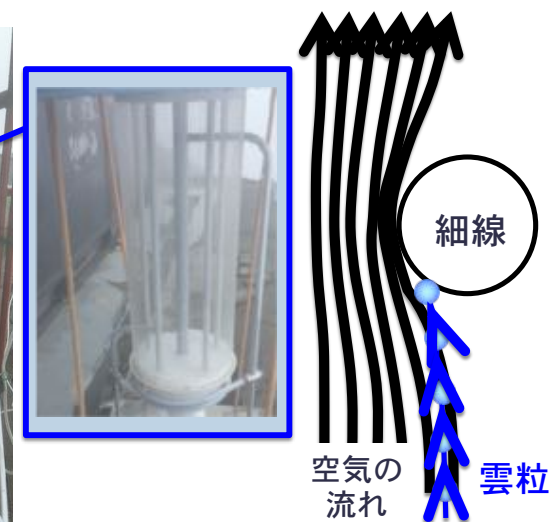
ウェットオンリー・サンプラーバルク(ろ過式)採取器



## 雲水採取器：自然風を利用する



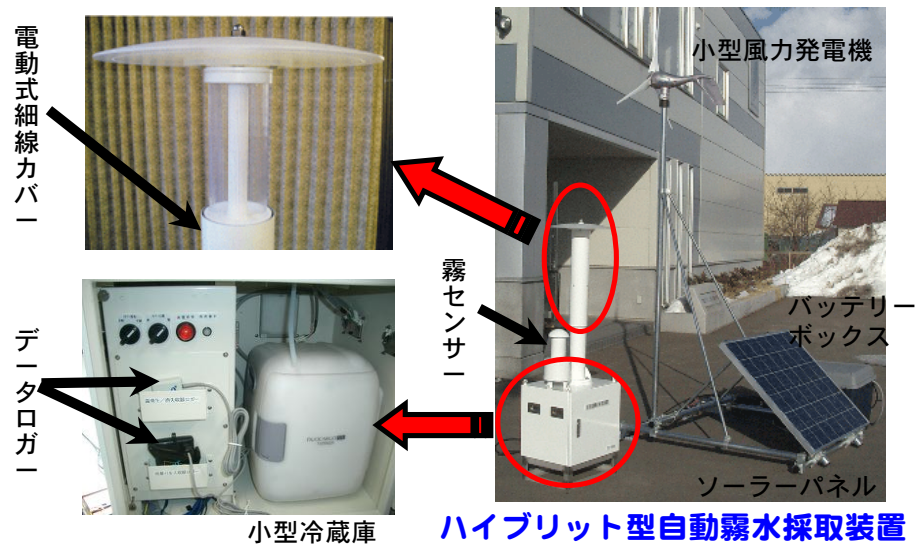
富士山頂での設置風景



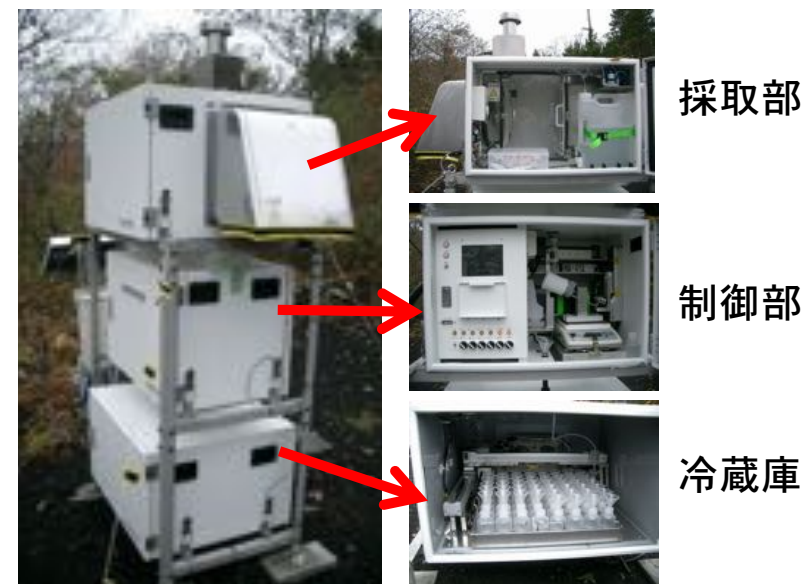
慣性衝突



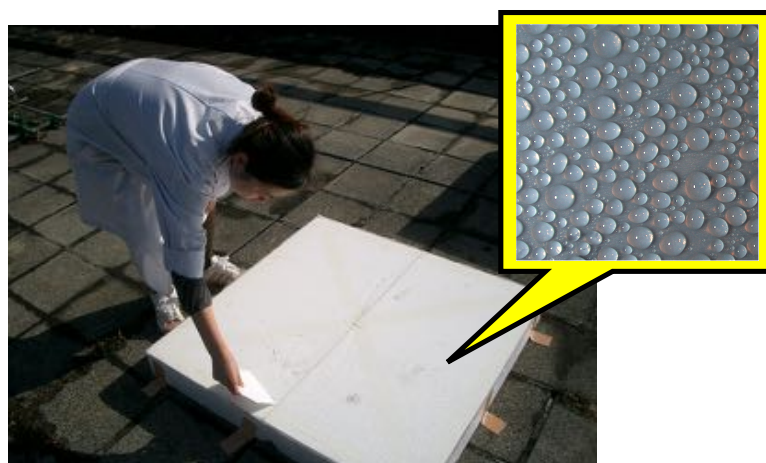
## 霧水採取装置：太陽電池&風力発電



## 雲水採取機：自動分割採取装置



## 露水採取装置



発泡スチロール(厚さ10 cm)にテフロンシート(50  $\mu$ m)を両面テープで貼り付けたもの

## 酸性雨の定義と生成機構





## 酸性と塩基性

水分子はわずかに解離



$$\begin{aligned} K_w &= [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad \text{水のイオン積} \\ &= \underline{1.00 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}} \quad (25^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}) \end{aligned}$$

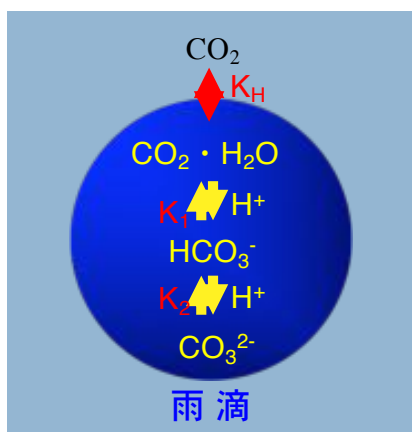
セーレンセン(S.P.L. Sørensen) 1909年

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

酸性	$[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$	$\therefore \text{pH} < 7$
中性	$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$	$\therefore \text{pH} = 7$
塩基性	$[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$	$\therefore \text{pH} > 7$



## 酸性雨の定義



雨滴に溶け込む二酸化炭素濃度  $C_{\text{CO}_2}(\text{M})$

ヘンリー則

$$C_{\text{CO}_2} = K_H \cdot p_{\text{CO}_2}$$

$K_H$  : ヘンリー定数(M/atm)

$p_{\text{CO}_2}$  : 大気中 $\text{CO}_2$ 濃度(atm)

$p_{\text{CO}_2} = 360 \text{ ppm}$   
 $K_H = 0.04 \text{ M/atm}$   
 と  $K_1 = 4.0 \times 10^{-7} \text{ M}$

$$\text{pH} = 5.6$$



## 酸性雨の定義

➤ 酸性雨(狭義)

a) pH 5.6未満 の雨水

大気中の  $\text{CO}_2$  が蒸留水に溶解して平衡に達した時のpHを基準にとる考え方。

b) pH 5.0未満 の雨水

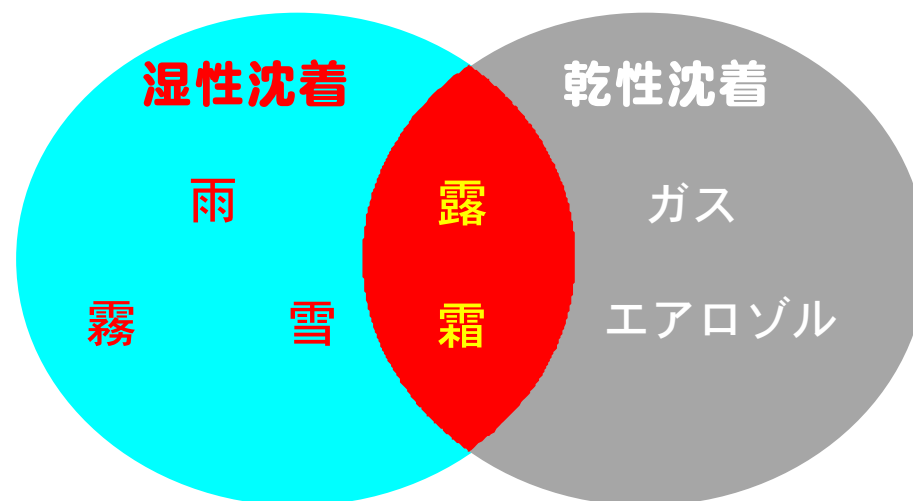
$\text{CO}_2$  に加え、火山活動由来の  $\text{SO}_2$  ,  $\text{HCl}$  を考慮に入れた考え方。

➤ 酸性雨(広義) = 酸性沈着物

雨水以外の降水(霧や雪)や、降水に取り込まれずに地表に沈着するすべての酸性物質

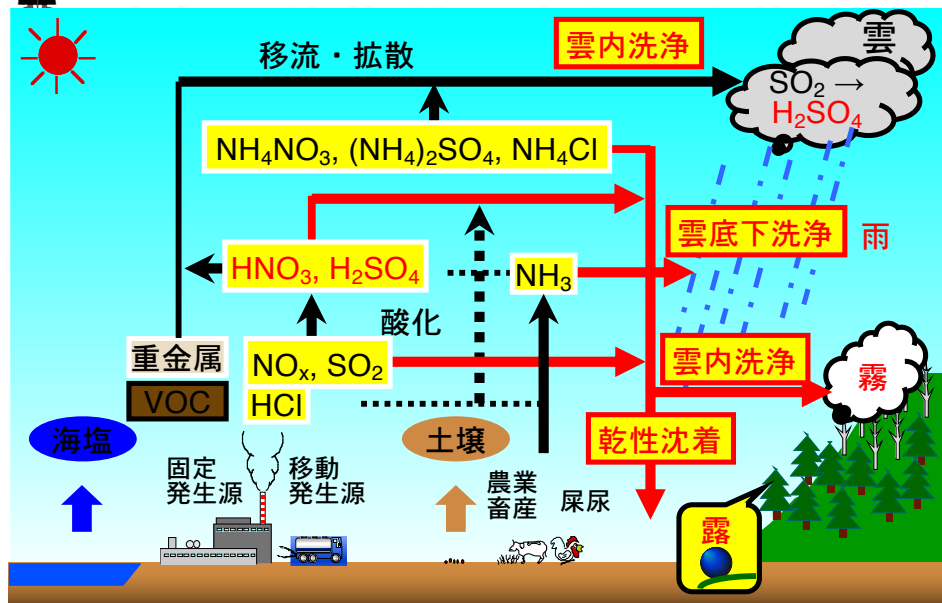


## 酸性沈着の分類

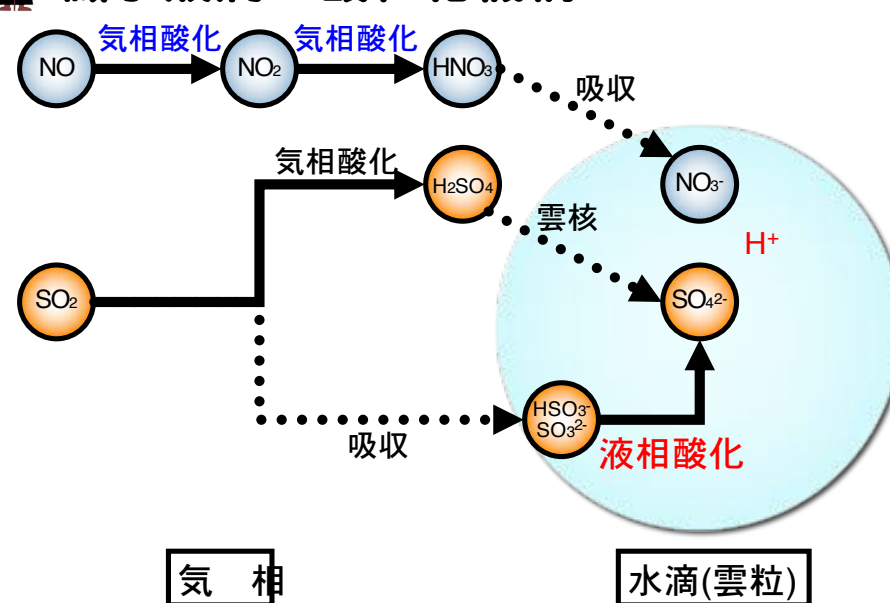




## 酸性雨の生成：排出・輸送・反応・沈着



## 微小液滴の酸性化機構



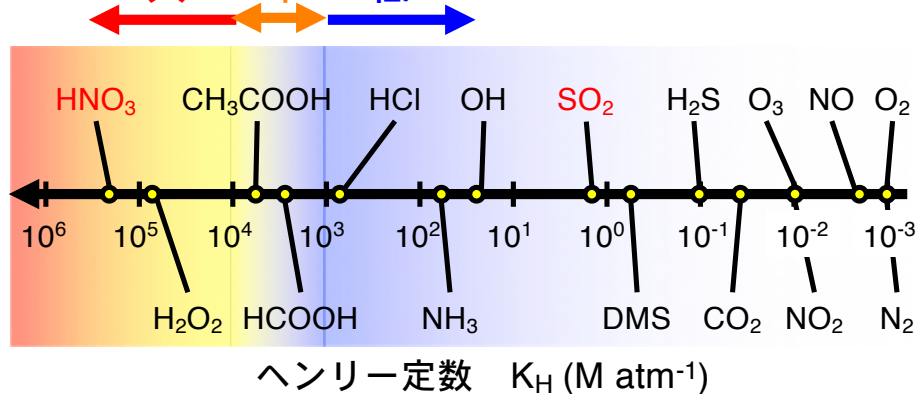
## ヘンリーの法則と溶解度

$$C_g = K_H p_g$$

$C_g$ : 水中ガス濃度 (M)  
 $p_g$ : 気相ガス分圧 (atm)  
 $K_H$ : ヘンリー定数 ( $\text{M atm}^{-1}$ )

溶解度

大 中 低



## 酸性雨の実態：雨・雲・露化学

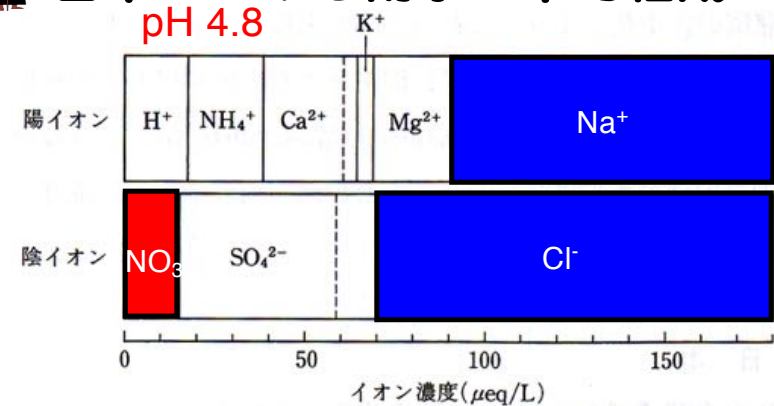




## 日本全国の雨水pH分布



## 日本における雨水の平均組成



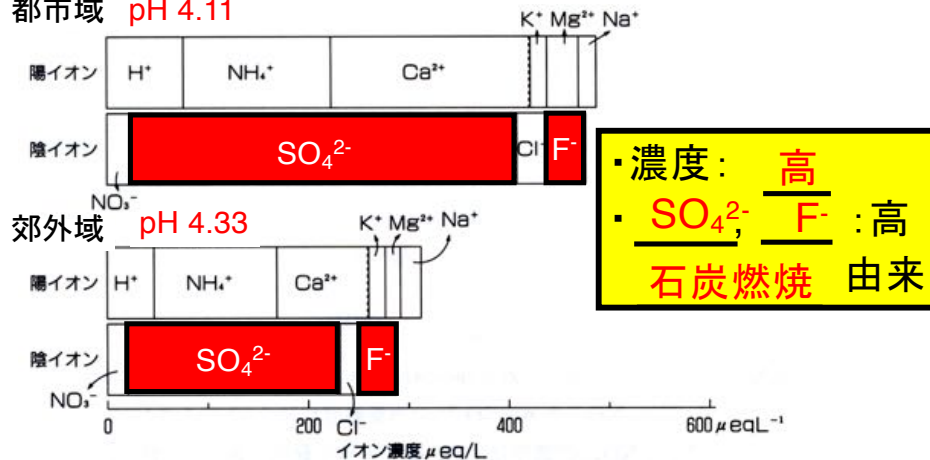
- ・ 上記 9 成分でバランス
- ・ 海塩(NaCl)の影響大
- ・ 他地域に比べて、 $NO_3^-$  の割合高い。



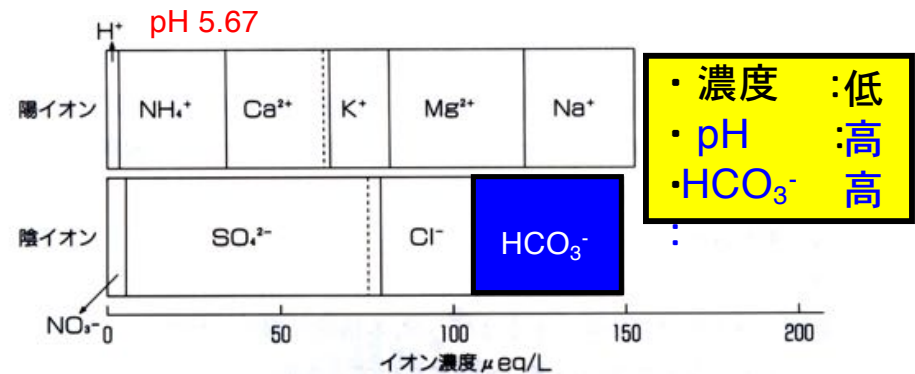
## 中国における雨水の平均組成

中国（重慶）

都市域 pH 4.11



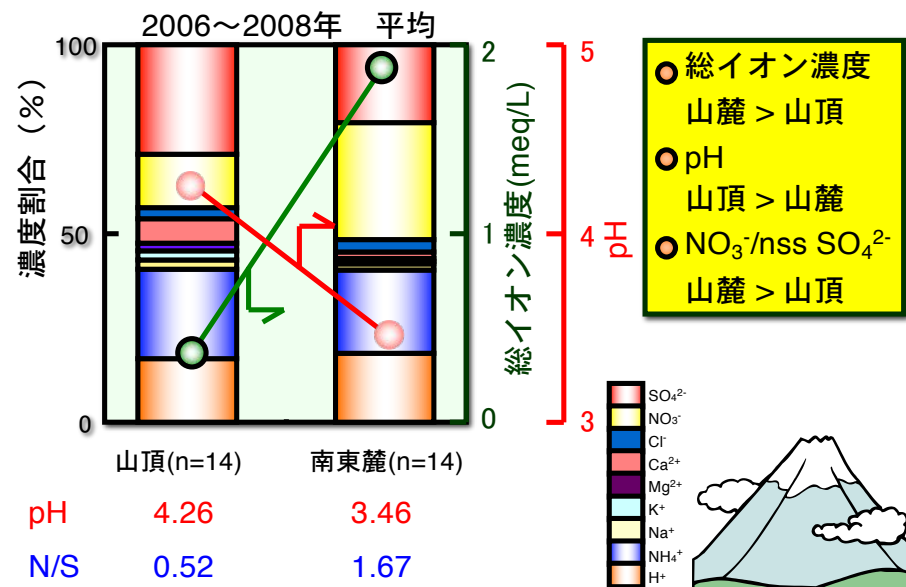
## ロシアにおける雨水の平均組成



酸性物質は炭酸塩により中和



## 富士山の雲：山頂 vs. 南東麓



34

## 環境影響



## 酸性雨問題：酸性霧の人体影響

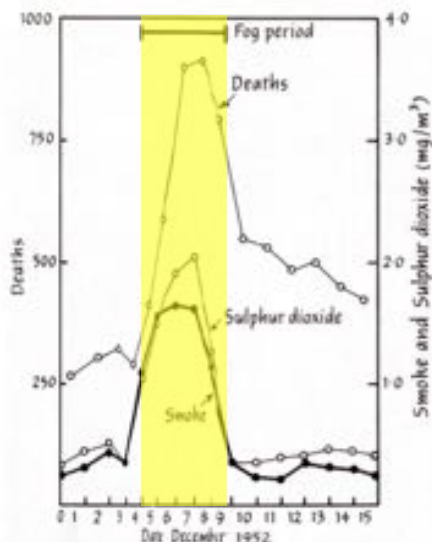


### The Big Smoke

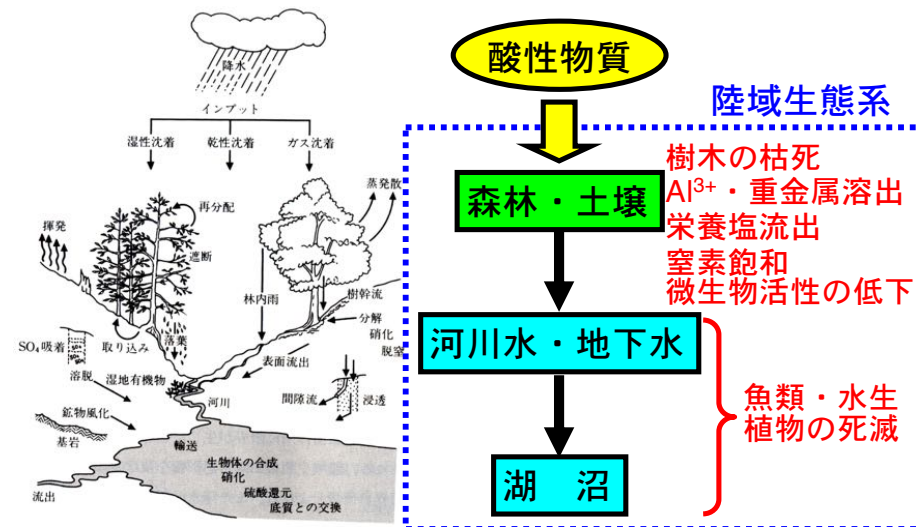
霧 : pH 1.5 ~ 1.8の硫酸酸性  
死者: 4,000人以上

➡ Killer Fog (Smog)

P. Brimblecombe, "THE BIG SMOKE" (1987)

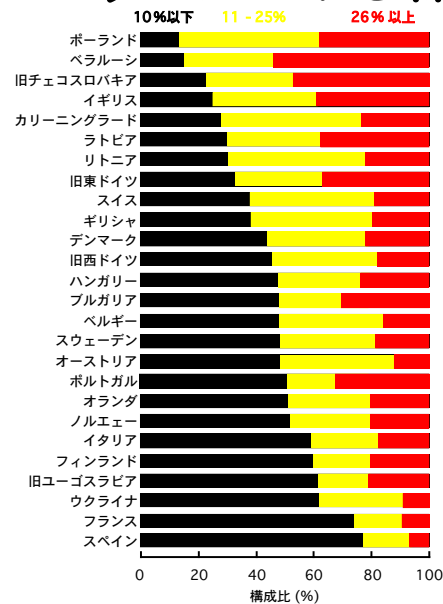


## 陸域生態系への影響





## ヨーロッパにおける森林衰退



## ヨーロッパの森林被害状況



ドイツとチェコの国境付近の森林  
(2005年6月 Acid Rain2005)



## 日本の森林被害状況



## 日本における樹木の立ち枯れ



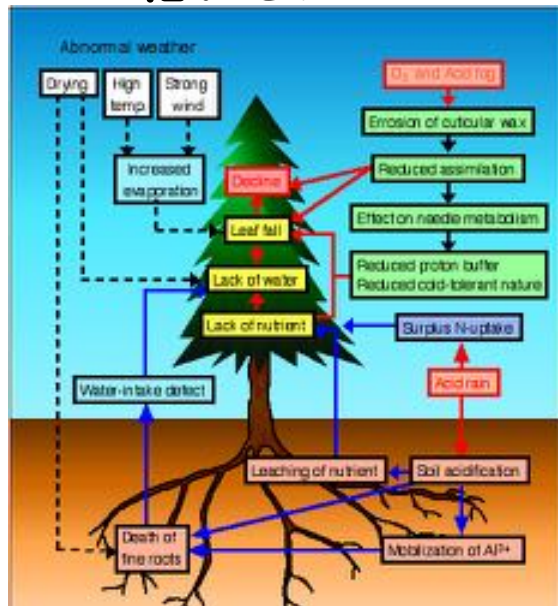
念仏平(ダケカンバ)



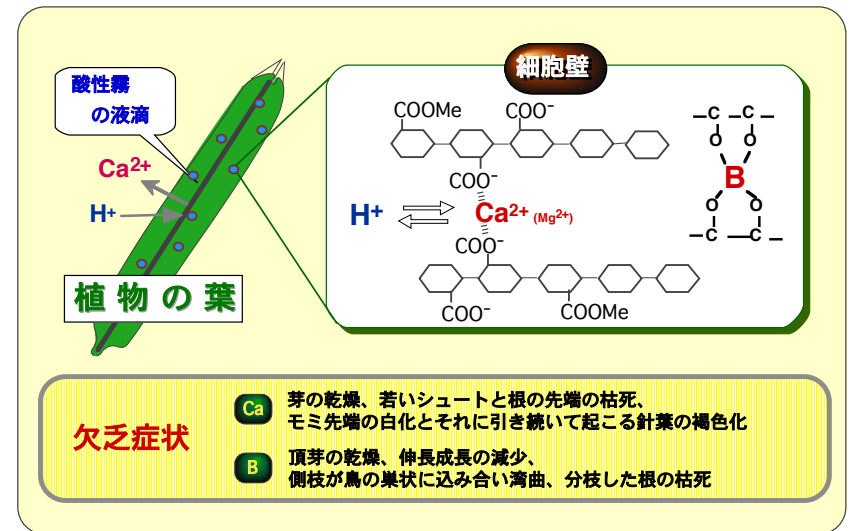
丹沢大山(モミ)



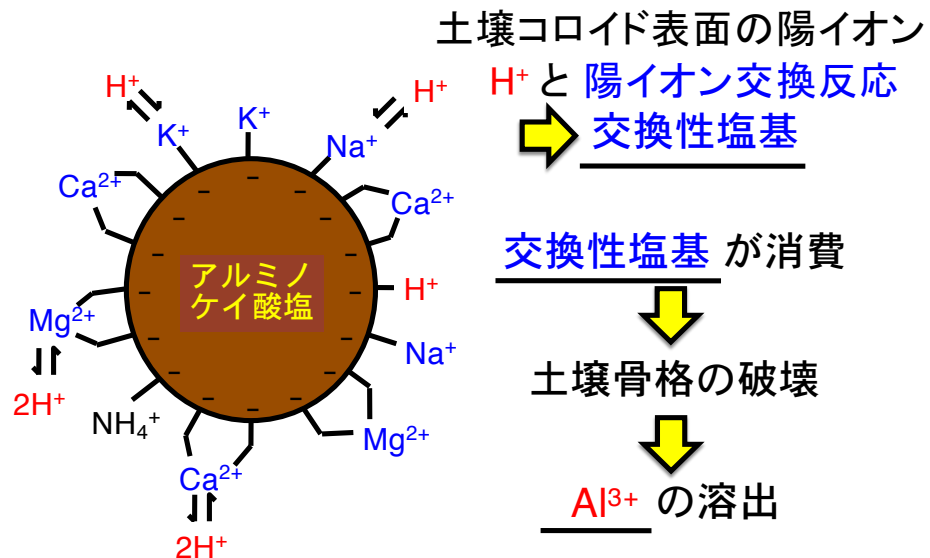
## 樹木が立ち枯れるメカニズム



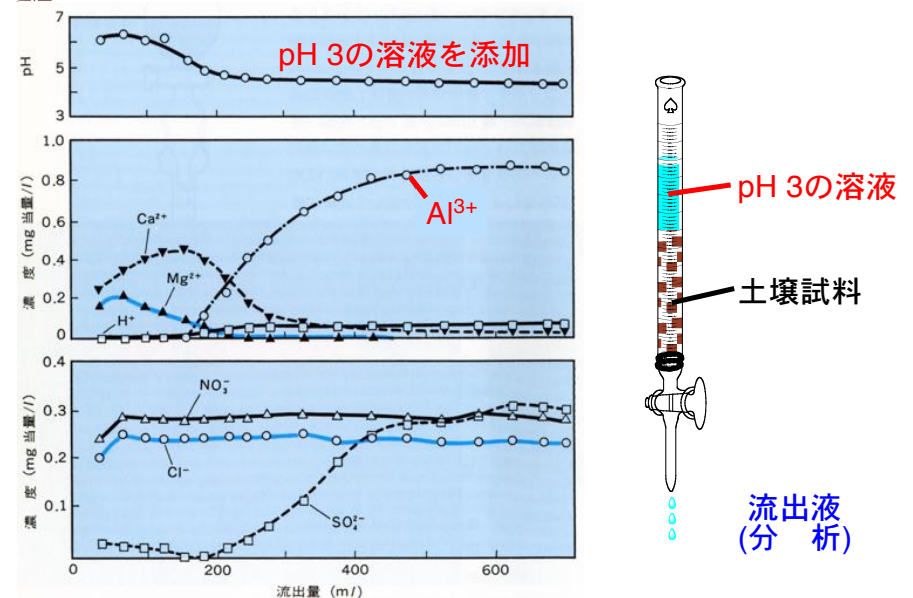
## 植物葉からの栄養塩類の溶脱



## 土壌の酸中和機構



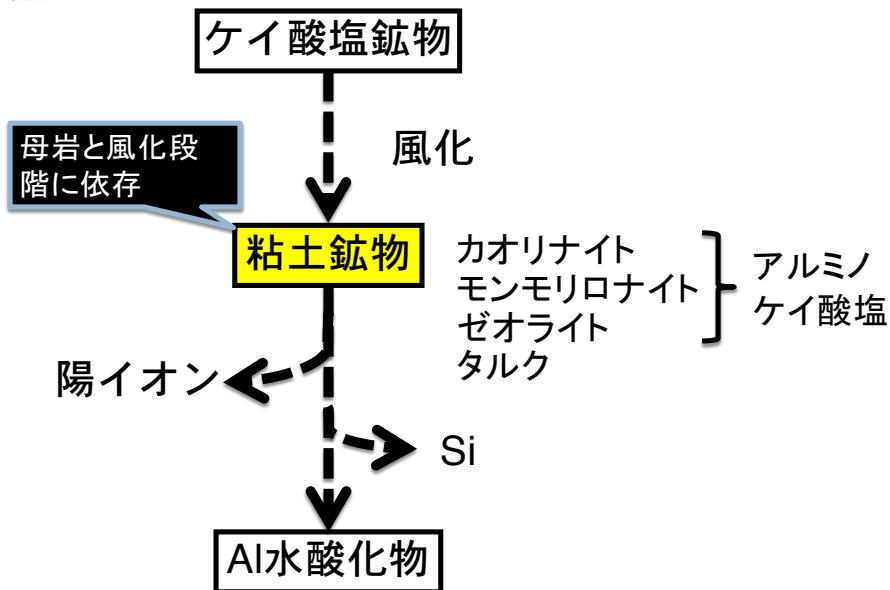
## 土壌酸性化の影響







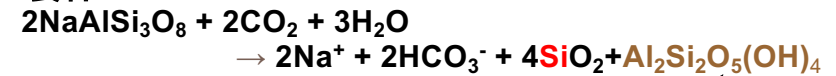
## 岩石・鉱物の化学的風化



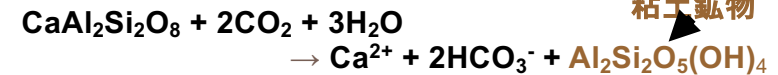
## 参考：化学的風化

### ➤ケイ酸塩鉱物

Na長石



Ca長石



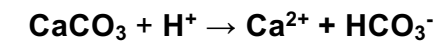
粘土鉱物

Mgカンラン石

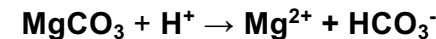


### ➤炭酸塩鉱物

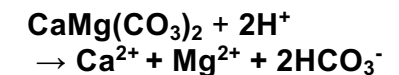
カルサイト



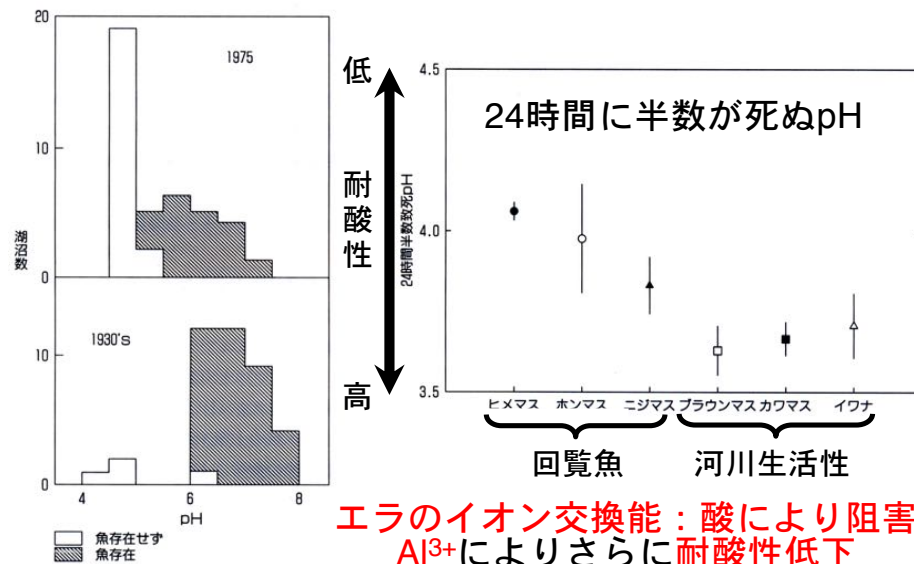
マгнеサイト



ドロマイト



## 陸水酸性化の影響



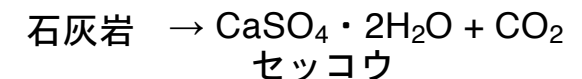
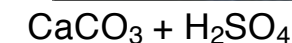
## 建造物への影響



ケルン大聖堂の女神像



コンクリートつらら



水溶性：CaCO<sub>3</sub> < CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O

世界各地で大理石像や大理石製の建造物が被害

ex. パンテオン(ギリシャ), タージマハール(インド)



## 試験について

- 1) 日時: 7月16日 10:50 – 11:50 (試験時間: 60分)
- 2) 電卓のみ持ち込み可: 使い方に習熟しておくこと
- 3) 試験問題は大問として4問出題する. 3問選択
- 4) 問題形式: 論述, 穴埋め, 計算問題
- 5) スモールテスト・課題(自由課題も含む)はすべて解けるようにしておくこと.