

水蒸気の凝結成長期における $\text{SO}_2(\text{g})$ 吸収による 雲粒の酸性化

ACIDIFICATION OF CLOUD DROPLET DUE TO $\text{SO}_2(\text{g})$ ABSORPTION IN PERIOD OF
CONDENSATIONAL GROWTH WITH WATER VAPOR

芝 定孝¹・平田雄志²・八木俊策³

Sadataka SHIBA, Yushi HIRATA and Shunsaku YAGI

¹正会員 工博 大阪大学助手 大学院基礎工学研究科化学工学分野 (〒560-8531 豊中市待兼山町 1-3)

²工博 大阪大学教授 大学院基礎工学研究科化学工学分野 (〒560-8531 豊中市待兼山町 1-3)

³正会員 工博 摂南大学教授 工学部経営工学科 (〒572-8508 寝屋川市池田中町 17-8)

In order to investigate the acidification of cloud droplets due to rainout (in cloud scavenging) of air pollutants, the characteristics of the acidification of the growing single cloud droplet by the rainout of $\text{SO}_2(\text{g})$ are simulated numerically with use of a mathematical model. The mathematical model is constituted from the conservation equations, the state equation for ideal gas and the equation of drop-phase chemical reactions. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ is selected for the cloud condensation nucleus (CCN), which is produced from $\text{NH}_3(\text{g})$ and $\text{SO}_2(\text{g})$ via gas-phase chemical reaction in the atmosphere. With use of the model non-steady pH, droplet radius, temperature and concentrations of chemicals are simulated. The major driving force for both of the droplet growth and the absorption of $\text{SO}_2(\text{g})$ is the difference of the concentration of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ between droplet and water vapor. It is shown that the salt concentration of CCN controls rainout of pollutants, although little is known about rainout compared with washout (below cloud scavenging).

Key Words: Acid rain, Cloud condensation nuclei, Cloud droplet, Mathematical model, Rainout of sulfur dioxide, Water cycle, Water vapor pressure.

1. 緒言

大気中の水蒸気は海洋を含む地球全体の水量からみれば非常に少ないが、凝結し雲粒を経て降水となる為、大気中の水分と地表表層の水との交換に直接関与する。その際、大気中に放出された水に溶解する種々の物質（いわゆる大気汚染物質）も雲粒や雨滴に吸収され降水とともに、地表表層の水に移動する。即ち、大気を含む地圏における水および物質の循環には水の蒸発散と凝結（雲）は不可欠である。

最近、水循環における水文現象とくに降雨に関連して、従来には見られないミクロな取り扱い（たとえば雨滴径分布の高度依存性¹⁾など）に相当な進歩が見られる。地上でのより正確な流出解析に対しては、降雨とミクロな気象要素との関連づけの重要性

が次第に認識され始めている。ただし、水循環のより正確な把握と言う見地からは、さらに大気中の雲との関連を解明する事は不可欠であると思われる。実際、すでに洪水制御に対流雲からの降雨に関する知識を利用する手法の開発²⁾も試みられている。しかし、人間および生態環境系に直接関わる水循環の問題に対しては、このような水量に関するミクロな取扱いに加えて、水質的（大気降水間の汚染物質移動）にもミクロな取扱いが不可欠であると考ええる。すなわち、大気中の水蒸気の凝結による雲の生成および成長の段階で同時に生じる大気降水間の汚染物質移動のプロセスの解明も重要である。

雨水水質を支配するプロセスは、大気雲粒間および大気雨滴間の物質移動過程すなわち大気汚染物質の雲中での取り込み（レインアウト）と雲底下での取

り込み(ウオッシュアウト)とに分けられる。これらのうち、雲底下のウオッシュアウトについては比較的良く研究されているが^{3), 4)}、その取扱いがより複雑になる雲中のレインアウトに対する研究は非常に遅れている。ウオッシュアウト時には、通常、水分の移動は平衡(定常)に達している(雨滴の大きさが変化しない)とされ、その物質移動プロセスの評価は比較的容易である。一方、レインアウト時における雲粒の大きさは必ずしも平衡に到達(成長が停止)しているわけではなく、雲粒凝結核(CCN)の種類と大きさ、大気水分の過飽和度、大気温度、その他の種々の条件によって成長過程の途中のものもある。したがって、体積が非定常的に変化する水滴に対する物質移動や液相反応などを考慮した質量保存則を立てねばならない。

しかし、レインアウトに対して雲粒内の化学成分の変化を雲粒の生成と成長のプロセスに関連づけて検討した研究は、文献調査の結果、皆無と言える。そこで、この様な場合について、その一例として、大気中の代表的な粒子である $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ を凝結核とした雲粒の成長過程における $\text{SO}_2(\text{g})$ の吸収による雲粒の酸性化について、物理化学的な考察に基づき、理論的に検討した。すなわち、吸収された $\text{SO}_2(\text{g})$ の雲粒内での解離平衡反応を考慮して数式モデルを組み立て、成長期における雲粒の酸性化プロセスの非定常変化を数値計算によりシミュレートした。数式モデルは凝縮する大気水分に対する質量保存則と熱エネルギー保存則、吸収される化学種(ガス)に対する保存則を基礎式として組み立てた。

ここでは雲粒の生成と成長過程に関しては雲物理学の観点から検討している。ただし、雲物理学では、雲粒径について理論的な研究が既にかなり行われているが、それはKelvinの式⁵⁾に代表される様に平衡状態での解析に重点が置かれ、本研究で問題とする非定常状態での成長の解析が十分行われたとは言いがたい。降雨性の雲の寿命と雲粒の成長のタイムスケールとを対比すると、小さい雲粒は平衡状態にあると仮定できても、大きい雲粒は平衡状態には達していないものと考えられる。雨滴になるのは雲粒中でも大きいものであるから、水量と水質の双方を問題とする水循環の立場からは雲粒径の非定常的変化(成長)と雲粒の酸性化(物質移動)を同時に把握する必要がある。

2. 雲粒成長期における雨滴酸性化モデル

大気水蒸気の凝結による成長期における雲粒の酸性化を記述するための数式モデルは二つの主要な部分から成る。それらは水量変化(すなわち大気水蒸気の凝結による雲粒の非定常な体積変化)を記述す

る部分と、水質変化(すなわち $\text{SO}_2(\text{g})$ の吸収および解離反応による雲粒内での化学種の非定常な濃度変化)を記述する部分である。

次に、最初に明らかにしておくべき事は、ここで取り扱う雲粒は専ら微小な水滴であり、全く氷相の過程を経ず雨となる場合のものに限定している事である。いわゆる暖かい雨となる場合で、海洋性気団の中で起こりやすい。水循環を我が国の様な島国において論じる際には、暖かい雨の場合は第一に検討すべき場合と考える。これに対して、大気中の微粒子を氷晶核として氷粒子が成長する氷相の過程が成長機構の大部分を占める様な降雨は氷晶雨で、大陸性気団中で起こり易い。本研究ではこの様な氷粒子の場合は取り扱っていない。また、水蒸気凝結による成長のみを対象としており、水滴同士の併合過程による水滴の成長は論じていない。

(1) 水量変化(雲粒成長)の支配方程式

大気中の水蒸気が大気汚染粒子(凝結核)へ凝結し、雲粒が成長する。通常、大気の水蒸気圧が過飽和状態になれば水蒸気がすぐに凝結するわけではなく、多くの場合水蒸気は過飽和のまま存在する。大気中の水蒸気が自発的に凝結して微小な水滴が生成する為には水蒸気圧がかなりの過飽和状態になる必要がある。しかし、凝結核が大気中に存在すれば、水滴の形成は水蒸気のみでの自発的な凝結の場合よりも低い過飽和(あるいは不過飽和)水蒸気圧の場合でも可能となる。異物質(溶質)を含む水面上の平衡水蒸気圧は、純水の水面上の平衡水蒸気圧よりも低くなる(Raoultの法則)^{5), 6)}からである。一旦、微小な水滴が出来ると溶質を含む水滴表面上の水蒸気圧よりも周囲の水蒸気圧の方が高いので、水滴と周囲との間の水蒸気移動の推進力は周囲大気から水滴へと向かい、水滴は成長する。ここでは、この様な溶質(凝結核)として硫酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ を取り上げた。 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ は、大気中に排出された一次汚染物質の $\text{NH}_3(\text{g})$ と $\text{SO}_4(\text{g})$ との気相反応の結果生成される二次汚染物質であり、その生成は実験的にも確認されている⁷⁾。 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ は水に良く溶け、大気水蒸気の凝結核として好都合なものである。硫酸アンモニウムの大気中の $0.1\ \mu\text{m}$ から $1.0\ \mu\text{m}$ の粒子の大部分が雲粒核として雲粒に取り込まれる。北半球の洋上では船舶の航行が盛んなため、洋上の SO_2 濃度はかなり高く、沿岸部では陸上濃度を越える事さえあり、硫酸アンモニウムの生成量は大きく、したがって、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の雲粒生成に対する寄与は相当大きいものと考えられる。

a) 質量保存式と熱エネルギー保存式

大気水蒸気の凝結を支配する方程式系は凝結核上に凝結した水に対する質量保存式と熱エネルギーの

保存式である。さらに、温度（変数）をより都合の良い水蒸気圧で表現する為に、気体の状態方程式を用いている。ここでは、雲粒（水滴）は大気中に静止しているものと仮定しており、雲粒に対する運動量の保存式は不要である。詳細⁸⁾は省略するが、空間的に積分した集中系の保存式は次の式(1)、式(2)の様に与えられる。

$$\frac{dm_w}{dt} = 4\pi D_v a (\rho_{v\infty} - \rho_{va}) = j_v \quad (1)$$

$$\frac{dQ_w}{dt} = 4\pi k_v a (T_{v\infty} - T_{va}) + L_e j_v \quad (2)$$

ただし、 m_w は水滴の質量(g)、 Q_w は熱量(cal)、 a は水滴の半径(cm)、 t は時間(sec)、 ρ_v は水蒸気の密度(g/cm³)、 D_v は水蒸気の拡散係数(cm²/s)、 T_v は水蒸気の温度(K)、 k_v は水蒸気の熱伝導度(cal/s/cm/K)、 L_e は純水の蒸発潜熱(cal/g)、 j_v は水蒸気の質量流束(g/s)であり、添え字sは凝結核、wは水滴、vは水蒸気、 ∞ とaはそれぞれ周囲大気と水滴表面を示す。Pruppacher等⁹⁾も上式と同様の結果を得ている。

水滴の半径 a は質量 m_w から次式によって容易に求められる。

$$m_w = \rho_w \frac{4\pi}{3} (a^3 - a_s^3) \quad (3)$$

ただし、 a_s は凝結核の半径(cm)、 ρ_w は水の密度(g/cm³)である。一方、大気水蒸気のフラックス j_v は次式で与えられる（簡単の為、 T_v の添え字vを省略している）。

$$j_v = \frac{4\pi a D_v M_w e_{\text{sat},w}(T_\infty)}{R_1 T_\infty} \times \left\{ S(T_\infty) - \frac{T_\infty}{T_a} F \right\} \quad (4)$$

上式中の関数 F は次式で与えられる。

$$F = \exp \left\{ \frac{L_e M_w (T_a - T_\infty)}{R_2 T_a T_\infty} + \frac{2M_w \sigma}{R_3 T_a \rho_w a} - x_s \right\} \quad (5)$$

ただし、 $S(T_\infty)$ は水蒸気圧の飽和比(-)で x_s は溶質と溶媒のモル比(-)で、それぞれ次の様に定義される。

$$S(T_\infty) = \frac{e_\infty(T_\infty)}{e_{\text{sat},w}(T_\infty)} \quad (6)$$

$$x_s = \frac{v n_s}{n_w} \quad (7)$$

ここに、 e_∞ は周囲大気の水蒸気圧(atm)、 v はファントフォッフ係数(-)、 n_s は溶質のモル数(-)、 n_w は水のモル数(-)である。

ファントフォッフ係数の値は溶質の種類によって異なる。ここで取り扱っている雲粒の溶質(凝結核)は(NH₄)₂SO₄である。(NH₄)₂SO₄は水に良く溶け、水中で次の様にほぼ完全に解離する。



すなわち、1モルの硫酸アンモニウムから2モルの

アンモニウムイオンと1モルの硫酸イオンが生じる。したがって、ここでは、 $v \approx 3$ と仮定している。

b) 水滴の平衡半径

平衡(定常)状態での水滴の半径 a_e は式(4)において $j_v = 0$ とし、水滴の温度 T_a を周囲の大気温度 T_∞ と等しくすると以下の様に求められる。式(4)より、

$$\exp \left(\frac{2M_w \sigma}{R_3 T_\infty \rho_w a_e} - x_s \right) = S \quad (9)$$

上式より、平衡半径 a_e が次の様に求められる。

$$a_e = \frac{2M_w \sigma}{R_3 T_\infty \rho_w (x_s + \ln S)} \quad (10)$$

上式は $x_s = 0$ のとき Kelvin の式と一致し、式(4)の妥当性が確かめられる。もし、 $\ln S \approx S - 1$ と仮定出来るならば、次の Kohler の式⁹⁾が得られる。

$$S = 1 + \frac{2M_w \sigma}{R_3 T_\infty \rho_w a_e} - \frac{3v m_s M_w}{4\pi M_s \rho_w a_e^3} \quad (11)$$

通常、大気中では、 $S \approx 1$ であるから、式(11)より直ちに、平衡半径が次の様に求められる。

$$a_e \approx \left(\frac{3v R_3 T_\infty m_s}{8\pi \sigma M_s} \right)^{1/2} = \left(\frac{R_3 T_\infty v \rho_s}{2 \sigma M_s} \right)^{1/2} \times a_{s0}^{3/2} \quad (12)$$

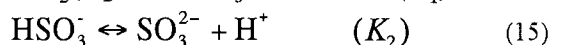
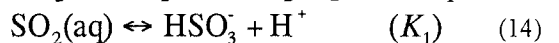
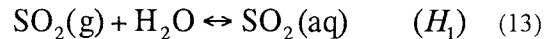
ただし、 a_{s0} は凝結核の初期半径(cm)である。上式は雲粒の平衡半径が近似的に凝結核の初期半径の3/2乗に比例する事を示している。

(2) 水質変化(雲粒酸性化)の支配方程式

雲粒内の化学種濃度の支配方程式は化学種の保存則から導かれる。その保存式には、大気雲粒間の物質移動のほかに雲粒内での化学反応による化学種の生成あるいは消滅を含む。この生成消滅をもたらす反応の形と雲粒内に存在する化学種の数モデルがレインアウトの対象とする汚染物質の種類に依存して変化する。したがって、まず対象とする汚染物質の種類を指定して化学反応を明らかにしなければならない。

a) 雲粒内の化学反応

ここでは、SO₂(g)の吸収のみを考えており、雲粒内の化学反応は次の各式で表わされる解離平衡の反応である。



ここで、後の数値計算の便宜上、雲粒内の各化学種の濃度 C_k および大気ガス濃度 C_{kG} を次の様に定義する。

$$(C_1, C_2, C_3, C_6, C_{1G}) = ([\text{SO}_2(\text{aq})], [\text{HSO}_3^-], [\text{SO}_3^{2-}], [\text{H}^+], [\text{SO}_2(\text{g})]) \quad (16)$$

このとき、式(13)の吸収および式(14)～式(15)の解離平衡は次式の様に書ける。

$$H_1 C_{1G} = C_1 \quad (17)$$

$$K_1 C_1 = C_2 C_6 \quad (18)$$

$$K_2 C_2 = C_3 C_6 \quad (19)$$

また、雲粒内に存在するイオンの間では次ぎの様な電気的中性の条件が満足されねばならない。

$$C_6 = C_2 + 2C_3 + \frac{K_w}{C_6} + \alpha \quad (20)$$

ただし、 α は雲粒内の各イオンの初期濃度によって定まる定数である。上式より C_6 の二次方程式が得られ、 C_6 は次式の様に求められる。

$$C_6 = \frac{1}{2} \left\{ \left[(C_2 + 2C_3 + \alpha)^2 + 4K_w \right]^{1/2} + (C_2 + 2C_3 + \alpha) \right\} \quad (21)$$

上の電気的中性の条件式から新しく C_6 が計算されると、新しい平衡濃度は式(18)および式(19)の解離平衡の式より容易に求める事が出来る。

b) 雲粒内化学種の保存式

雲粒内の化学種の濃度を一様と仮定すると、雲粒成長の支配方程式の式(1)、式(2)に対応する、集中化した化学種の保存式は次式で与えられる。

$$\frac{d(V_w C_k)}{dt} = V_w R_k + S_w k_{Gk} (C_{kG} - \frac{C_k}{H_k}) \quad (22)$$

ただし、 C_k は化学種 k の雲粒内濃度(mol/L)、 V_w は雲粒の水相部分の体積(cc)、 S_w は雲粒の表面積(cm²)、 k_{Gk} は化学種 k に対する大気側の境膜物質移動係数(cm/s)、右辺の第一項は化学種 k の反応による単位時間当たりの生成消滅量(10⁻³mol/s)で、右辺の第二項は雲粒大気界面における単位時間当たりの物質移動量(10⁻³mol/s)である。式(22)中の V_w および S_w は時間的に変化するので前述の雲粒成長の支配方程式の式(1)、式(2)と連立して解く必要がある。

支配方程式中の反応項 R_k の形は吸収される大気汚染物質の種類によって異なってくる。ここでは、簡単の為に $SO_2(g)$ のみが雲粒に吸収されるものとしており、前述の解離平衡の化学反応速度式は濃度 C_k を用いて次の様に定式化される。

$$R_1 = -k_{1+} C_1 + k_{1-} C_2 C_6 \quad (23)$$

$$R_2 = k_{1+} C_1 - k_{1-} C_2 C_6 - k_{2+} C_2 + k_{2-} C_3 C_6 \quad (24)$$

$$R_3 = k_{2+} C_2 - k_{2-} C_3 C_6 \quad (25)$$

ただし、 k_{i+} および k_{i-} はそれぞれ前向きおよび後ろ向の反応速度定数で、平衡定数 K_1 と $K_1 = k_{1+} / k_{1-}$ の様な関係がある。

式(22)の支配方程式に対する初期条件は、次の様に雲粒内の一様な濃度の値を指定するものである。

$$C_k = C_{k0} \quad \text{at} \quad t = 0 \quad (26)$$

ただし、 C_{k0} は化学種 k の雲粒内の一様な初期濃度(mol/L)である。

前述の雲粒成長に関する質量 m_w と熱量 Q_w とに対する式(1)および式(2)の二つの支配方程式と式(22)の濃度 C_k の支配方程式とを連立して解けば雲粒内の化学種の非定常濃度を求める事が出来る。

3 数値シミュレーションの結果と考察

本数式モデルを用いて行った若干の数値シミュレーションの結果を以下に示す。何れも、凝結核の初期半径 a_{s0} を10⁻⁵cmに、飽和比 S を1.0に、 $SO_2(g)$ の大気濃度を10ppbに固定して、計算したものである。

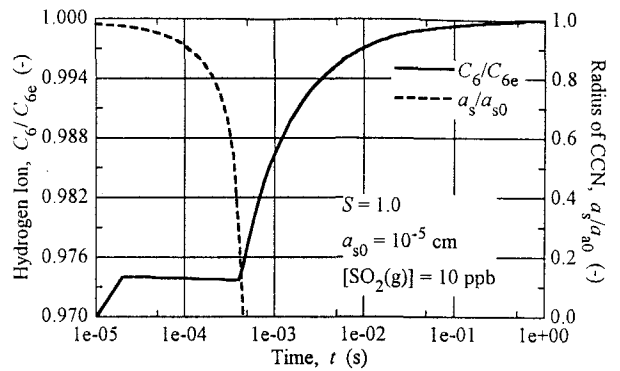


図1 雲粒内の水素イオン濃度の時間変化

図1に、平衡時の水素イオン濃度 C_{6e} で水素イオン濃度 C_6 を無次元化した無次元水素イオン濃度 C_6/C_{6e} の経時変化を実線で示す。破線は凝結核の初期半径 a_{s0} で凝結核半径 a_s を無次元化した無次元凝結核半径 a_s/a_{s0} の経時変化を示す。水素イオン濃度の初期値はゼロであるが、極初期の段階でもある値を有するはずである。しかし、極初期の段階では雲粒の体積は微小で濃度の計算値は振動する。その為、極初期の濃度の正確な値を求める事は困難であり図示していない。水素イオン濃度(実線)は非常にわずかに減少しているが、ある時点からは増加に転じる。この増加に転じる時点は溶解する固相の凝結核が消滅する(破線)時刻にほぼ対応する。これは凝結核が酸性度の経時変化に重要な役割を演じる事を示唆するものである。凝結核の固相部分が存在している間は雲粒の水相部分は硫酸アンモニウムの飽和濃度で一定であるが、固相部分が消滅すると水相の硫酸アンモニウム濃度は水蒸気の凝結とともに減少する(x_s が減少)。すなわち、体積増加の為に式(4)で与えられる水蒸気フラックス j_v の推進力が減少していく。 $SO_2(g)$ の吸収に比して体積増加の為に水蒸気凝結の速度が大きい間(凝結核の存在する間)

は水素イオン濃度が減少し（薄められ）、一方 $\text{SO}_2(\text{g})$ の吸収に比して水蒸気凝結の速度が小さくなる（凝結核が消滅する）と雲粒内の水素イオン濃度が増加するようになるものと解釈できよう。次に、凝結核の溶解の時間変化を見ると、0.4 ~ 0.5ms（図1のX切片）という非常に短時間に固相部分が消滅している。また、雲粒の水素イオン濃度も、1ms 程度という非常に短い時間の経過で、その平衡濃度のほぼ98% ($C_0/C_{\text{ce}} = 0.98$) 以上にも達している。

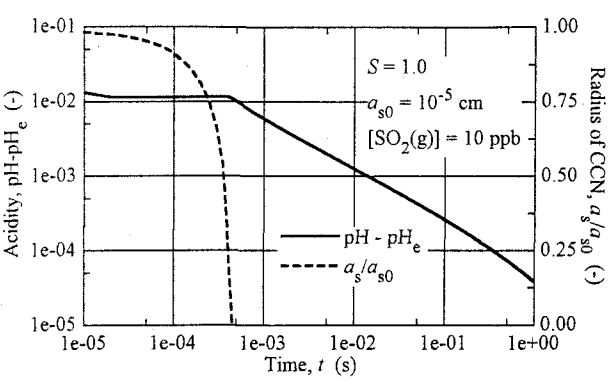


図2 雲粒内の酸性度 pH の時間変化

図2に実線で酸性度を示す雲粒の pH の経時変化を示す。したがって、この図2では酸性度が高くなれば数値は小さくなる事に注意する必要がある。図の縦軸は平衡時の pH の値 pH_e との差、すなわち無次元水素イオン濃度 C_0/C_{ce} の常用対数に負号を付けた $\text{pH} - \text{pH}_e$ で示している。この値の増減は、当然ながら水素イオン濃度の増減とは逆である。図中の破線は図1と同様、参考の為に、無次元の凝結核半径の経時変化を示したものである。凝結核の消滅前は、極わずかではあるが pH は時間の経過とともに高く（酸性度は低く）なっているが、凝結核の消滅後には時間の経過とともに pH の低くなる（酸性度の高くなる）事を示している。

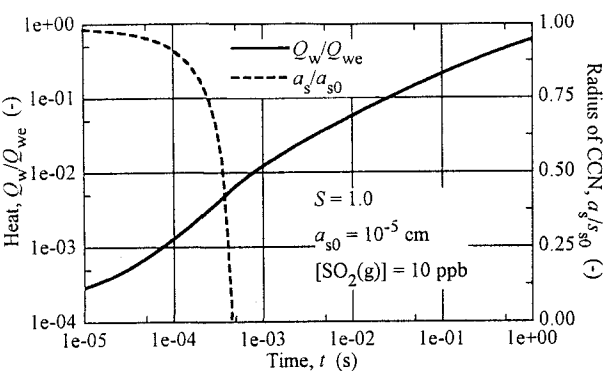


図3 雲粒内の熱量の時間変化

図3に雲粒の有する熱量の経時変化を実線で示す。雲粒の熱量 Q_w を平衡状態の熱量 Q_{we} で割った無次元熱量 Q_w/Q_{we} で表わしている。全期間を通じて無次元熱量はほぼ直線的に増加しており、水素イオン濃度の経時変化で見られた様な凝結核の消滅を境とする顕著な増減の変化（ゆるやかな減少から急激な増加）は認められない。また、変化の割合も1msの間に約1.2%と水素イオン濃度の変化割合の98%に比してかなり遅い。

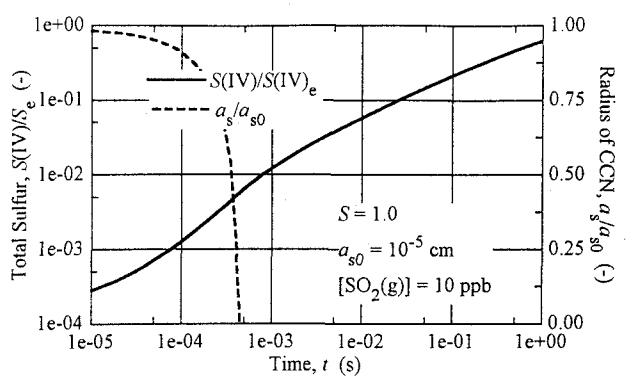


図4 雲粒の亜硫酸ガス吸収量の時間変化

図4の実線は亜硫酸ガスの吸収量の経時変化を示す。ここで示す吸収量とは $\text{SO}_2(\text{g})$ の吸収によって生成した雲粒内に存在する $\text{SO}_2(\text{aq})$ 、 HSO_3^- 、 SO_3^{2-} の各化学種の濃度の和である。この濃度の和を吸収量 $S(\text{IV})$ と表わす。この吸収量 $S(\text{IV})$ を平衡時における吸収量 $S(\text{IV})_e$ で割った値、すなわち、無次元吸収量 $S(\text{IV})/S(\text{IV})_e$ で図示している。経時変化の様子を示す曲線は熱量の場合の曲線（図3）とその形および数値ともに殆ど同じであるといえる。この結果は、いわゆる移動現象における熱移動と物質移動の相似性に対応するものと考えられよう。本研究で組み立てた数式モデルによる数値シミュレーションの結果の妥当性を裏付けるものと言えよう。

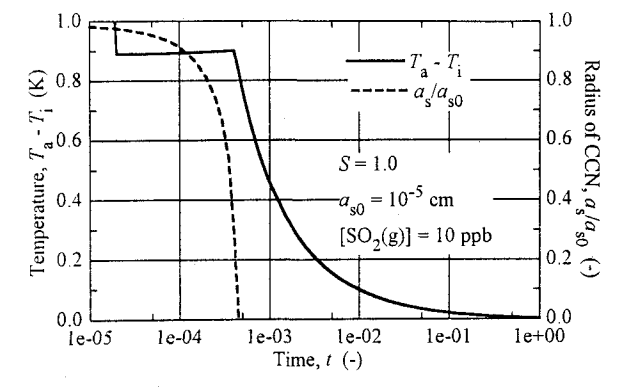


図5 雲粒温度の時間変化

図5の実線は雲粒の温度 T_a （本来 T_a は雲粒の表面温度を示すが、ここでは均一温度としているので、雲粒の温度を意味する）の経時変化を大気温度 T_∞ からの増分 $T_a - T_\infty$ で示したものである。初期にほぼ瞬間的に上昇し、その後は凝結核が消滅するまでは、わずかながら増加するが凝結核の消滅後は急激に減少していく。この増減の様子も図1の水素イオン濃度の時間変化の場合と同様の解釈が可能であろう。

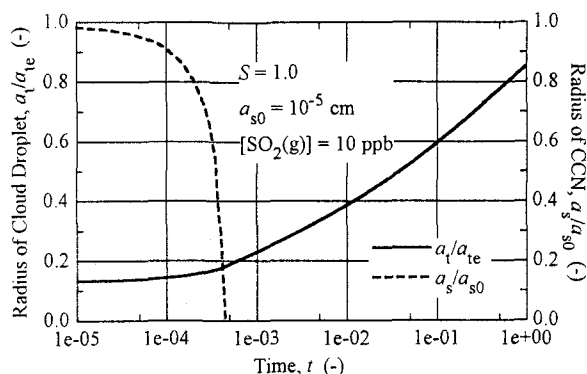


図6 雲粒半径の時間変化

図6の実線は雲粒半径 a_t を平衡時の半径 a_{te} で除した無次元雲粒半径 a_t/a_{te} の経時変化を示す。移動現象の相似性より、雲粒に凝結した水蒸気の質量（したがって、体積）も熱量や亜硫酸ガスの吸収量とほぼ同様の変化をする事が予想される。したがって、この図の結果は、体積の立法根（図6の縦軸の目盛は図3および図4の縦軸の目盛のほぼ立法根になっている）に比例する半径の経時変化としては、妥当なものと思われる。

4 結論

成長期における雲粒酸性化の数式モデルを物理化学的な考察に基づいて組み立てた。そして、その数式モデルを用いて、雲粒の成長と亜硫酸ガス吸収による雲粒の酸性化の数値シミュレーションを行った結果、以下の様な結論を得た。

(1)水素イオン濃度および雲粒温度の経時変化は凝結核の消滅を境としてかなり顕著な変化を示す（言い換えると雲粒中の溶解した凝結核成分濃度がこれらの変化に対して重要な要な役割を演じる）。

(2)これに対して、雲粒の得る熱量、亜硫酸ガス吸収量、雲粒半径の各経時変化は、雲粒凝結核 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の固相部分の消滅後も消滅前と同様に、ほぼ直線的に変化する。

(3)雲粒内の水素イオン濃度が平衡に達する（1msで平衡値の約99%）のに要する時間は、雲粒半径が平衡に達するのに要する時間（1msで平衡値の約23%）よりもかなり短い。

(4)移動現象における熱移動と物質移動（水蒸気の凝結および亜硫酸ガスの吸収）の相似性が本モデルによる数値計算においても確認された。

参考文献

- 1) 中川勝広、中北英一、佐藤 亨、池淵周一：雨滴粒径分布の鉛直構造解析とレーダ雨量推定手法の構築、水工学論文集、Vol. 42、pp. 7-12、1998.
- 2) 大石 哲、池淵周一、小尻利治、舩田直樹：対流雲からの降雨に関する知識を有する人工知能による洪水制御支援手法の開発、水工学論文集、Vol.43、pp. 251-256、1999.
- 3) 芝 定孝、平田雄志、八木俊策：雨滴内酸化反応が酸性雨生成におよぼす影響、水工学論文集、Vol. 41、pp. 581-586、1997.
- 4) Sadataka Shiba, Yushi Hirata and Shunsaku Yagi: Acidification of Raindrop Due to Washout of Atmospheric Gaseous Pollutants, *Proc. of 27th International Congress of the IAHR, Water Resources Engineering Division/ASCE*, pp. 299-304, San Francisco, Ca, USA, August, 1997.
- 5) 浅井富雄、武田喬男、木村竜治：雲や降水を伴う大気(岸保勘三郎、浅井富雄編：大気科学講座2)、東京大学出版会、p. 76、1981.
- 6) Atkins, P. W.: 物理化学(千原秀昭、中村宣男訳) 第二判、上、東京化学同人、p. 251、1984.
- 7) Kim, T. O., Ishida, T. Adachi, M., Okuyama, K., and Seinfeld, J. H.: Nanometer-Sized Particle Formation from $\text{NH}_3/\text{SO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{Air}$ Mixtures by Ionizing Irradiation, *Aerosol Science and Technology*, Vol. 29, No. 2, pp. 111-125, 1998.
- 8) 芝 定孝、平田雄志、八木俊策：大気汚染粒子への水蒸気凝結による雲粒の成長、水工学論文集、Vol.43、pp. 245-250、1999.
- 9) Pruppacher, J. R. and Klett, J. D.: *Microphysics of Clouds and Precipitation*, D. Reidel Publishing Co., The Netherlands, p. 414, p. 419, 1978.

(1999.9.30 受付)