

凝結成長期における雲粒の酸性化におよぼす 酸化反応の影響

EFFECT OF OXIDATION ON ACIDIFICATION OF CLOUD DROPLET IN CONDENSATIONAL GROWTH

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 effect of the drop-phase oxidation due to rainout (in cloud scavenging) of gaseous air pollutants on the acidification of cloud droplets, the characteristics of the acidification of a growing cloud droplet by the rainout of $\text{SO}_2(\text{g})$ are simulated numerically with use of a mathematical model based on physicochemical consideration. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ is selected for the cloud condensation nucleus (CCN), which is a major aerosol and 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 the droplet radius and the concentrations of chemicals are simulated. It is shown that with lapse of time the hydrogen ion concentration continues to increase beyond the equilibrium concentration (obtained in the case without the oxidation) and that a plateau appears in the concentration profile.

Key Words: Acid rain, Acidification of Cloud droplet, Condensation of water vapor, Mathematical model, Oxidation, Rainout of sulfur dioxide, Water cycle.

1. 緒言

大気中に存在する水蒸気は $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 粒子の様な水溶性の大気エアロゾル上に凝結し、気体から液体へとその相を変え、雲粒を経て降水となる。逆に、地表表層の水は蒸発散により、液体から気体へと相を変え、水蒸気として大気中に移動する。すなわち、大気中の水分と地表表層の水分とは交換され、絶えず循環している。従って、地表とそれを取り巻く周囲の大気とは、形態的には非常に異なるが、水文学的には統一的に取扱うべき領域であると言えよう。その際、大気中に放出された種々の物質(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。この様に、大気を含む地圏における水および環境物質の循環には水の蒸発散と凝結(雲)とが深く関わっている。

最近、水循環における水文現象、特に、降雨に関

連して、従来にないミクロな取り扱いが重要視され始めている。例えば、地上でのより正確な流出解析の為に、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ている。雨滴径分布の高度依存性に関する研究¹⁾や、洪水制御に対流雲からの降雨に関する知識を利用する研究²⁾などがその例である。しかし、この様な水量に関するミクロな取扱いに比して、水質(大気降水間の汚染物質移動)に関する取扱いは、残念ながら、かなり遅れていると言わざるを得ない。積雲の数値シミュレーションに水質を組み込んだ松井³⁾らの研究(化学反応は無視)が見られる程度である。

降水の汚染によってもたらされる最大の環境問題は、いわゆる酸性雨問題である。酸性雨は大気中に放出された汚染物質が降水中に移動する事により生成する。従って、酸性雨問題の的確な把握には水文学や気象学の降水に対する特にミクロな取扱い方に

関する知識が必要である。雨水水質を支配する大気中でのプロセスは二つに大別される。それらは、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)とである。雲底下のウオッシュアウトの研究^{4),5)}に比して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。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。また、雲物理学における従来の雲粒の取り扱いでは、Kelvin の式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難い。

そこで、レインアウトの一例として、大気中の代表的なエアロゾルである $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ を凝結核とした雲粒の成長過程における $\text{SO}_2(\text{g})$ および $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$ 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。本論文では、吸収された $\text{SO}_2(\text{g})$ および $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$ の雲粒内での解離平衡反応とそれに引き続いて生じる液相酸化反応とを考慮して数式モデルを組み立てた。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、吸収された化学種(ガス)に対する質量保存則の三つを基礎とする支配方程式からなる。ここでは、簡単な為、雲粒は剛体的であり、大気中では静止しているものとし、運動量の保存則は用いていない。

2. 成長期の雲粒酸性化プロセスのモデル

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。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。

大気水蒸気の凝結による雲粒成長期における $\text{SO}_2(\text{g})$ の吸収による雲粒の酸性化を記述するための数式モデルは三つ支配方程式から成る。それらは(1)水量変化(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、(2)熱エネルギーの変化(顕熱と潜熱の移動)を記述する部分と、(3)水質変化($\text{SO}_2(\text{g})$ と $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$ の吸収および解離反応や酸化反応による雲粒内での化学種の非定常な濃度変化)

を記述する部分とである。

(1) 雲粒凝結核と雲粒の成長

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)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る。 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ は水に良く溶け、大気水蒸気の凝結核として最適なものである。大気中の硫酸アンモニウムの $0.1\mu\text{m}$ から $1.0\mu\text{m}$ の大きさの粒子の大部分が雲粒核として雲粒に取り込まれる。

(2) 大気汚染物質の吸収と雲粒の酸性化

水蒸気が凝結核上に凝結する際に、大気中の汚染ガスが凝結した水滴により吸収される。汚染ガスが $\text{SO}_2(\text{g})$ の場合、 $\text{SO}_2(\text{g})$ の水滴内での化学反応の結果、これを吸収した水滴は酸性化される。 $\text{SO}_2(\text{g})$ が単独で雲粒に吸収された場合、直ちに解離平衡に達し、雲粒は酸性となる⁶⁾。しかし、この際、同時に $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$ の様な酸化剤(通常、大気中に広く存在する)を吸収すれば、雲粒内では前述の解離反応に引き続いて、液相酸化反応が生じ、雲粒の酸性化の度合いは解離反応のみの場合よりも更に高くなる。

雲粒内での解離反応の反応速度は非常に速いが、酸化反応の反応速度はそれに較べてかなり遅い。したがって、解離平衡で得られる平衡の酸性度(すなわち、平衡の水素イオン濃度)はかなり速く達成されるが、酸化反応による酸性度は時間の経過とともに変化し、なかなか平衡酸性度(定常酸性度)は達成されない事が予想される。

(3) 成長期における雲粒酸性化の支配方程式

まず、大気水蒸気による雲粒の凝結成長を支配する方程式は、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とである。ここでは、

雲粒（水滴）は大気中に静止し、かつ、雲粒内部の循環流も存在しない（固体的）と仮定しており、雲粒に対する運動量の保存式は不要となる。

つぎに、雲粒内の化学種濃度を支配する方程式は雲粒内の化学種に対する質量保存式である。この質量保存式中に前述の解離反応や酸化反応による化学種の生成や消滅の項を含む。この項は化学種の生成と消滅をもたらす化学反応の形式と雲粒内で反応にあずかる化学種に依存する。すなわち、反応項はレインアウトの対象となる汚染物質の種類と数によって変化する。

ここでは、式導出過程の詳細⁷⁾は省略するが、空間的に積分した集中系（温度、濃度などが雲粒内で一様であるとする）の各保存式は、汚染物質の種類に関わらず、一般に次の式(1)、式(2)、式(3)の様に与えることが出来る。

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

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

$$\frac{dm_k}{dt} = V_w R_k + S_w k_{Gk} \left(C_{kG} - \frac{C_k}{H_k} \right) \quad (3)$$

ただし、式(1)、式(2)の 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⁸⁾も式(1)、式(2)と同様の結果を得ている。

また、式(3)の $m_k (= C_k V_w)$ は雲粒内の化学種 k のモル数(mol)、 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(3)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ので、この段階ではまだ定まらない。

(4) 支配方程式の初期条件

前述の雲粒成長に関係する質量 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、物質移動と化学反応に関する化学種の質量 m_k に対する式(3)の支配方程式を、それぞれ積分するにはこれらに対する初期条件が必要である。凝結開始まえには、これらの値は明らかにゼロである。したがって、初期条件は次式で与えられる。

$$m_w = 0, \quad Q_w = 0, \quad m_k = 0 \quad \text{at} \quad t = 0 \quad (4)$$

ここで注意すべき事は、雲粒の体積 V_w の初期値はゼロであり、雲粒の温度 T_a 、濃度 C_k に関しては、 $t = 0$ はシンギュラーポイントとなる事である（水蒸気の温度および密度の初期値は既知である）。

(5) 凝結する水蒸気フラックス

支配方程式中の大気水蒸気フラックス j_v は雲粒の成長を支配する重要な物理量である。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）。

$$j_v = \frac{4\pi a D_v M_w e_{\text{sat},w}(T_\infty)}{R_1 T_\infty} \times \left\{ S(T_\infty) - \frac{T_\infty}{T_a} F \right\} \quad (5)$$

ただし、 $e_{\text{sat},w}$ は大気の飽和水蒸気圧(atm)で、上式の右辺第二項中の関数 F は次式の様に与えられる。

$$F = \exp \left\{ \frac{L_e M_w (T_a - T_\infty)}{R_2 T_a T_\infty} + \frac{2 M_w \sigma}{R_3 T_a \rho_w a} - x_s \right\} \quad (6)$$

また、 $S(T_\infty)$ は大気の水蒸気圧の飽和比(-)であり、 x_s は溶質と溶媒のモル比(-)である。

$S(T_\infty)$ は次式の様に定義されるものである。

$$S(T_\infty) = \frac{e_\infty(T_\infty)}{e_{\text{sat},w}(T_\infty)} \quad (7)$$

ここに、 e_∞ は周囲大気の水蒸気圧(atm)である。

x_s は次式で定義される。

$$x_s = \frac{m_s}{n_w} \quad (8)$$

ここに、 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。

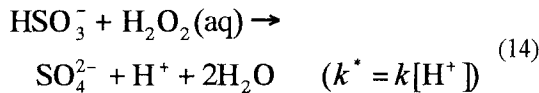
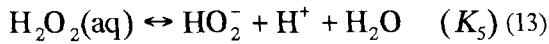
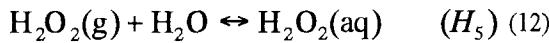
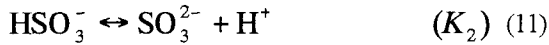
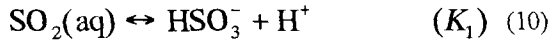
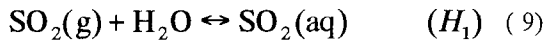
ファントフォッフ係数の値は溶質（すなわち、凝結核）の種類によって異なる。ここで取り扱ってい

る雲粒の凝結核は $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ である。 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ は水に良く溶け、水中では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モルの硫酸イオンの合計3モルが生じる。したがって、ここでは、 $\nu \approx 3$ と仮定している。

(6) 雲粒内の化学反応と雲粒の酸性化

雲粒内の化学種濃度の支配方程式の式(3)は化学種の保存則から導かれた。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。この生成消滅項はモデルがレインアウトの対象とする汚染物質の種類にしたがって変化する。したがって、まずレインアウトの対象となる汚染物質の種類を特定して雲粒内で生じる化学反応を明らかにしなければならない。

ここでは、 $\text{SO}_2(\text{g})$ と $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$ の二つの汚染物質の吸収を考えており、雲粒内の化学反応は次の各式で表わされる解離反応とそれに続く酸化反応とである。反応式の後の括弧内の記号は分配係数、解離定数、反応速度係数などを示す。



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 および大気ガスの濃度 C_{kG} を次の各式の様に定義する。

$$(C_1, C_2, C_3, C_4) = ([\text{SO}_2(\text{aq})], [\text{HSO}_3^-], [\text{SO}_3^{2-}], [\text{SO}_4^{2-}]) \quad (15)$$

$$(C_5, C_6, C_7, C_8) = ([\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})], [\text{H}^+], [\text{HO}_2^-], [\text{OH}^-]) \quad (16)$$

$$(C_{1G}, C_{5G}) = ([\text{SO}_2(\text{g})], [\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})]) \quad (17)$$

このとき、前述の式(9)から式(14)で表される様な、 $\text{SO}_2(\text{g})$ と $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$ のみが雲粒に吸収される場合の、解

離平衡と酸化の化学反応速度式（すなわち、支配方程式の式(3)における生成消滅項）は濃度 C_k を用いて次の様に定式化される。

$$R_1 = -k_{1+}C_1 + k_{1-}C_2C_6 \quad (18)$$

$$R_2 = k_{1+}C_1 - k_{1-}C_2C_6 + k_{2+}C_2 - k_{2-}C_3C_6 - kC_2C_5C_6 \quad (19)$$

$$R_3 = -k_{2+}C_2 + k_{2-}C_3C_6 \quad (20)$$

$$R_4 = kC_2C_5C_6 \quad (21)$$

$$R_5 = -k_{5+}C_5 + k_{5-}C_6C_7 - kC_2C_5C_6 \quad (22)$$

$$R_7 = k_{5+}C_5 - k_{5-}C_6C_7 \quad (23)$$

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

一方、式(9)～式(13)に示す吸収および解離平衡の反応は次式の様に表すことが出来る。

$$H_1C_{1G} = C_1 \quad (24)$$

$$K_1C_1 = C_2C_6 \quad (25)$$

$$K_2C_2 = C_3C_6 \quad (26)$$

$$H_5C_{5G} = C_5 \quad (27)$$

$$K_5C_5 = C_7C_6 \quad (28)$$

また、雲粒内に存在する正負のイオンの間では電気的中性の条件が満足されねばならない。電気的中性の条件より次式を得る。

$$C_6 = C_2 + 2C_3 + 2C_4 + C_7 + \frac{K_w}{C_6} + \alpha \quad (29)$$

ただし、 K_w は水の解離定数である。 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が、水蒸気が凝結する場合は水素イオン濃度と水酸イオン濃度とは等しいので、ゼロとし得る。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。

$$C_6 = \frac{1}{2} \left\{ B + \sqrt{B^2 + 4(2K_2C_2 + K_5C_5 + K_w)} \right\} \quad (30)$$

$$B = C_2 + C_4 + \alpha \quad (31)$$

上の様に電気的中性の条件式から各時間ステップにおける C_6 が計算されると、これに対応する平衡濃度は式(25)、式(26)および式(28)の解離平衡の式より容

易に求める事が出来る。

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^{-5} cmに、飽和比 S を1.0に、亜硫酸ガス $\text{SO}_2(\text{g})$ の大気濃度を10ppbに過酸化水素ガス $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$ の大気濃度を0.1ppbに固定して、計算したものである。ここで用いたガス濃度は日本の都市域において観測される典型的な値である。

(1) 水素イオン濃度の経時変化

図1と図2とに、平衡時の水素イオン濃度 C_{6e} で水素イオン濃度 C_6 を除して無次元化した無次元の水素イオン濃度 C_6/C_{6e} の経時変化を実線で示す。平衡時の水素イオン濃度 C_{6e} は酸化反応の無い解離反応のみが存在する場合に定義される濃度で、時間が十分経過し解離反応が平衡状態になった時に得られる濃度である。図1は $t = 10^{-4} \sim 10^{-1}$ secの時間領域の場合であり、図2は $t = 10^{-1} \sim 10^2$ secの時間領域の場合である。

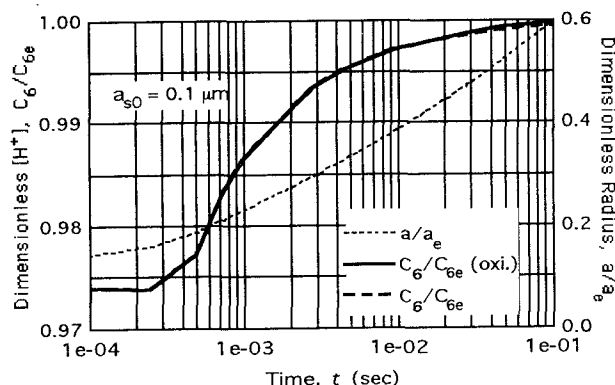


図1 雲粒内の水素イオン濃度の時間変化(1)

両図中の実線が液相酸化反応のある場合に対応し、破線が液相酸化反応の無い（解離反応のみ）場合に対応する。したがって、ある時間経過すると平衡濃度に達し、図2に示す様に破線は水平となり、一定値1.0をとる。

図1に見られる様に、雲粒内の水素イオン濃度は、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% ($C_6/C_{6e} = 0.98$) 以上にも達していることが分かる。

0.1secより時間の早い段階では実線と破線とはほぼ重なっている。したがって、酸化反応のある場合も無い場合も殆ど水素イオン濃度に差は無いと言える。そして、図2に示す様に酸化反応のある場合の

無次元水素イオン濃度 C_6/C_{6e} の実線も0.1~1secの間では破線と重なり、その値は1.0となる。この様に雲粒内で酸化反応がある場合でも平衡濃度を保つかの様に見える。しかし、この時間以後、酸化反応のある場合 C_6/C_{6e} の値は急激に増大する。すなわち、100secでは C_6/C_{6e} は1.65にも達し、雲粒内で酸化反応があれば、水素イオン濃度はその平衡濃度（酸化反応の無い場合に得られる）より65%も増加することが分かる。

図1、図2の両図中に示す細い破線は雲粒の無次元半径の経時変化を表す。無次元半径は雲粒の半径 a を平衡半径 a_e （成長を完了した半径）で無次元化したものである。平衡半径に達するのに要する時間（25sec程度）は平衡濃度に達するのに要する時間（0.1sec程度）よりもかなり長いことがわかる。

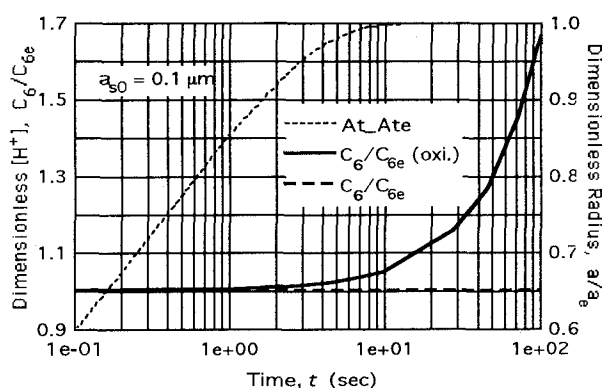


図2 雲粒内の水素イオン濃度の時間変化(2)

(2) 酸化反応の雲粒酸性度への寄与

液相酸化反応によって生じた硫酸イオン (SO_4^{2-}) は雲粒内の水素イオン (H^+) 濃度を増加せしめ、雲粒酸性度を高める。この硫酸イオン生成の雲粒酸性度への効果を調べる為に、次式で定義する酸性度への硫酸イオン寄与率の経時変化を求めた。

$$E_{\text{ox}} = \frac{2C_4}{C_2 + 2C_3 + 2C_4} \quad (32)$$

式(32)の分子の値は硫酸イオン生成による水素イオンの増加量に対応し、分母の値は亜硫酸水素イオン (HSO_3^-)、亜硫酸イオン (SO_3^{2-})、硫酸イオンの三つの合計による水素イオンの増加量に対応する。したがって、これらの比である式(32)は酸性度への硫酸イオン寄与率（酸化反応の寄与率）を与える。

図3と図4に式(32)で与えられる雲粒酸性度への酸化反応の寄与率を示す。曲線は雲粒凝結核 (CCN) の初期半径 a_{s0} をパラメータとしてプロットしてある。図3は $t = 10^{-3} \sim 10^{-1}$ secの時間領域

の場合であり、図4は $t = 1 \sim 10^2 \text{ sec}$ の時間領域の場合である。

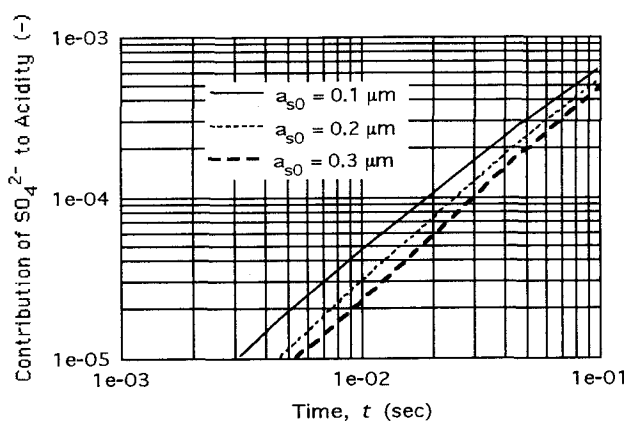


図3 酸性度への酸化反応の寄与率の時間変化(1)

いずれの凝結核半径についても、硫酸イオンの酸性度への寄与率は時間の経過とともに増大する。雲粒の生成開始後10secぐらいまでは10%よりも低いが、さらに時間が経過し100secになると50%を越えている。これは酸化反応の反応時間が長くなる為である。

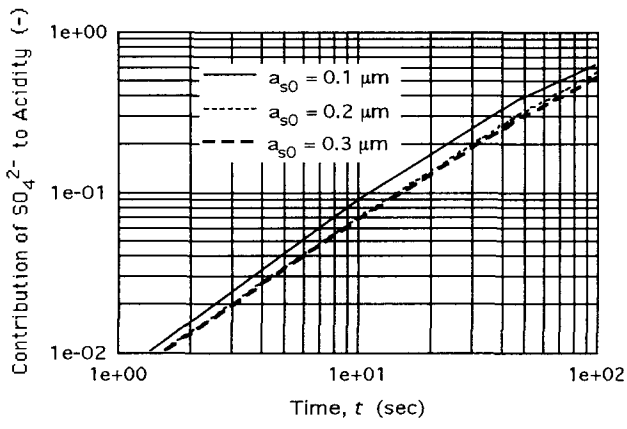


図4 酸性度への酸化反応の寄与率の時間変化(2)

また、いずれの時間領域でも雲粒凝結核の初期半径が小さい程、硫酸イオンの雲粒酸性度への寄与は大きい。その理由は次の様に考えられる。すなわち、凝結核半径が小さい程、大気水蒸気の凝結量は少なく、生成する雲粒は小さくなる。その為、凝結核半径が小さい程、雲粒の体積に対する表面積の比は大きくなる。したがって、雲粒の単位体積当たりの亜硫酸ガスの吸収量は小さい凝結核の場合のほうが多くなり、酸化反応で生成する単位体積当たりの SO_4^{2-} も小さい雲粒（小さい凝結核半径）のほうが多くなる。

4 結論

液相酸化反応をとまう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、雲粒成長

期における亜硫酸ガスと過酸化水素ガスの吸収による雲粒の酸性化プロセス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) 雲粒内で酸化反応が生じると、雲粒内の水素イオン濃度は、一旦、平衡濃度（解離反応だけの場合に到達）に達したかのように見えるが（水素イオン濃度対時間曲線にプラトーが現れる）、やがてその平衡濃度を越えて時間の経過とともに単調に増大する。
 - (2) $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$ による雲粒内での $\text{SO}_2(\text{g})$ の液相酸化反応の雲粒酸性度への寄与率は時間の経過（反応時間の増大）とともに増大する（ただし、大気ガス濃度の減少を考慮すれば、無制限には増大しない）。
 - (3) 初期凝結核半径が大きい程、雲粒は大きく成長するが、酸化反応により雲粒内に生成する SO_4^{2-} の雲粒酸性度への寄与率は逆に小さくなる（ SO_4^{2-} 濃度が低くなる）。小さい雲粒のほうが単位体積当たりのガス吸収量が大きい為と考えられる。
- 以上の結果は数値シミュレーションに基づくものであり、実用に際しては、実験あるいは観測データによる妥当性の検討が必要なことはいうまでもない。

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、舛田直樹：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中川勝広、中北英一、佐藤 亨、池淵周一：雨滴御支援手法の開発、水工学論文集、Vol.43、pp. 251-256、1999.
- 3) 松井光弘、池淵周一、中北英一、大石 哲：雲物理モデルと結合させた酸性雨・酸性雪予測モデルの開発に関する研究、平成 11 年度土木学会関西支部学術講演会講演概要、pp.II2.1-II2.2、1999.
- 4) 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.
- 5) Sadataka Shiba, Yushi Hirata and Shunsaku Yagi: Acidification of Raindrop Due to Washout of Atmospheric Gaseous Pollutants, Proc. of 27th Inter-national Congress of the IAHR, Water Resources Engineering Division/ASCE, pp. 299-304, San Fran-cisco, Ca, USA, August, 1997.
- 6) 芝 定孝、平田雄志、八木俊策：水蒸気の凝結成長期における $\text{SO}_2(\text{g})$ の吸収による雲粒の酸性化、水工学論文集、Vol.44、pp. 73-78、2000.
- 7) 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.
- 8) Pruppacher, J. R. and Klett, J. D : Microphysics of Clouds and Precipitation, D. Reidel Publishing Co., The Netherlands, p. 414, p. 419, 1978.

(2000. 10. 2受付)