

29. $\text{SO}_2(\text{g})$ 吸収による成長期における雲粒の酸性化

ACIDIFICATION OF GROWING CLOUD DROPLET DUE TO ABSORPTION OF $\text{SO}_2(\text{g})$

芝 定孝*・加藤 卓*・平田雄志*・八木俊策**
Sadataka SHIBA, Suguru KATO, Yushi HIRATA, Shunsaku YAGI

ABSTRACT; In order to investigate the acidification of rain drops due to rainout (in cloud scavenging) of air pollutants, the characteristics of acidification of growing single cloud droplet due to condensation of the atmospheric water vapor and the rainout of $\text{SO}_2(\text{g})$ are simulated numerically with use of a mathematical model. It is considered that growth of cloud droplet controls rainout of pollutants, although little is known about rainout compared with washout (below cloud scavenging). $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ is selected for the condensation nucleus, which is produced from $\text{NH}_3(\text{g})$ and $\text{SO}_2(\text{g})$ via gas-phase chemical reaction in the atmosphere. The mathematical model is constituted from the conservation equations, the state equation for ideal gas and the equation of reactions. With use of the lumped model non-steady droplet radius, temperature and concentrations of chemicals are simulated. Radius of solid-phase $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, which forms the core of droplet, is reduced gradually with condensation of water vapor into droplet. The major driving force for 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, i.e., the rise and fall of the droplet temperature, condensation of vapor and the absorption of $\text{SO}_2(\text{g})$ are dependent on the existence of solid-phase $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

KEYWORDS; Acid rain, Cloud droplet, Condensation, Mathematical model, Rainout of $\text{SO}_2(\text{g})$

1 はじめに

酸性雨は硫黄酸化物や窒素酸化物などの大気汚染物質が雨に取り込まれて生成されるが、取り込みの段階に応じて、その過程をウォッシュアウト（雲底下での取り込み）とレインアウト（雲中での取り込み）とに分けられている。ウォッシュアウトについては比較的良く研究されているが、レインアウトに対する研究は非常に遅れている。ウォ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、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理論的に検討した。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、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式モデルを組み立て、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、吸収されるガスに対する化学種保存則を基礎式として組み立てた。

2 雲粒の成長と酸化プロセスのモデル

成長期における雲粒の酸性化を記述する数式モデルは二つの主要な部分から成る。それらは雲粒の非定常な体積変化の支配方程式と $\text{SO}_2(\text{g})$ の吸収および解離反応の支配方程式である。

* ; 大阪大学大学院基礎工学研究科 Graduate School of Engineering Science, Osaka University.

** ; 摂南大学工学部 Faculty on Engineering, Setsunan University.

2.1 雲粒成長の支配方程式

本論文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である。これはいわゆる暖かい雨となる場合に相当し、海洋性気団の中で起こりやすいと言われている。我が国の様な島国において酸性雨を論じる際に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と言われている。この様な氷粒子の場合は定性的あるいは実験的な検討は行われているものの、水滴に比べてその定量的かつ理論的な定式化は非常に困難である。また、ここでは水蒸気の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。

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状態で存在する。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。ただし、氷粒子の場合の氷晶核と同様に、水滴の場合も凝結核が大気中に存在すれば、水滴の形成は水蒸気のみ自発的な凝結の場合よりも低い過飽和水蒸気圧で可能である。水滴の外界の水蒸気圧が過飽和であれば、一旦、微小な水滴が出来ると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、水滴は成長することになる。

また、大気の水蒸気圧が過飽和でなくとも、逆に水滴側の水蒸気圧が大気側の水蒸気圧よりも低くなる場合も、水蒸気移動の推進力は周囲大気から水滴に向かい、水滴は成長する。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)。したがって、水滴中に溶質を含む場合にも上と同じ効果が得られ、水滴は成長する。ここでは、雲粒中のこの様な溶質として、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 $\text{SO}_2(\text{g})$ 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¹⁾。 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ は水に良く溶け、大気水蒸気の凝結核となり得る。大気中の $0.1 \mu\text{m}$ 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。 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ は NaCl とともにその様な粒子の代表的なものであるが、海塩由来の NaCl の3倍も多いと言われている。さらに、北半球の洋上では船舶の航行により、 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、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 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

大気水蒸気の凝結の支配方程式は水に対する質量の保存式と熱エネルギーの保存式とである。雲粒は大気中で静止しているものとする。これらは凝結核の中心を原点とする球座標系で次の様に表わされる。

$$\frac{\partial \rho_w}{\partial t} = D_w \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \rho_w}{\partial r} \right) \quad a_s \leq r \leq a \quad (1)$$

$$\rho_w C_{pw} \frac{\partial T_w}{\partial t} = k_w \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T_w}{\partial r} \right) \quad a_s \leq r \leq a \quad (2)$$

ただし、雲粒の内の水滴部分は $a_s \leq r \leq a$ であり、 $r \leq a_s$ は凝結核の固相部分である。 $r \geq a$ では大気の気相となる。また、 a =水滴の半径(cm)； t =時間(sec)； a_s =凝結核の半径(cm)； ρ_w =水の密度(g/cm^3)； D_w =水の拡散係数(cm^2/s)； T_w =水滴の温度(K)； k_w =水の熱伝導度($\text{cal}/\text{s}/\text{cm}/\text{K}$)； C_{pw} =水の定圧比熱($\text{cal}/\text{g}/\text{K}$)； e_{vx} =水蒸気圧(atm)である。Eqs.(1)、(2)に対する境界条件は、それぞれ、質量フラックスおよび熱フラックスの連続性より与えられる。まず、凝結核表面 $r = a_s$ における境界条件は次式の様になる。

$$-D_w \frac{\partial \rho_w}{\partial r} = 0 \quad \text{at} \quad r = a_s \quad (3)$$

$$-k_s \frac{\partial T_s}{\partial r} = -k_w \frac{\partial T_w}{\partial r} \quad \text{at} \quad r = a_s \quad (4)$$

次に、水滴表面 $r = a$ における熱フラックスについては、顕熱に起因するものと水蒸気凝結による潜熱に起因するものがある事に注意して、境界条件は次式の様になる。

$$-D_w \frac{\partial \rho_w}{\partial r} = -D_v \frac{\partial \rho_v}{\partial r} \quad \text{at} \quad r = a \quad (5)$$

$$-k_w \frac{\partial T_w}{\partial r} = -k_v \frac{\partial T_v}{\partial r} - \frac{L_e j_w}{4\pi a^2} \quad \text{at } r = a \quad (6)$$

ただし、 L_e = 純水の蒸発潜熱(cal/g)； j_w = 水蒸気の質量流束(g/s)であり、添え字 s は凝結核を、w は水滴部分を、v は水蒸気を示す。凝結核、水滴部分、水蒸気の各異相間の界面における境界は移動境界であり、その空間的な位置は時間的に変化する。そこで、Eqs.(1)、(2)を空間的に積分し、境界条件の Eqs.(4)～(7)を考慮すると、時間のみに関する次の連立常微分方程式を得る。

$$\frac{dm_w}{dt} = 4\pi D_v a(\rho_{v\infty} - \rho_{va}) = j_w \quad (7)$$

$$\frac{dQ_w}{dt} = 4\pi k_v a(T_\infty - T_a) + L_e j_w \quad (8)$$

ただし、添え字 ∞ と a はそれぞれ周囲大気と水滴表面を示す。 m_w は雲粒の水滴部分の質量(g)、 Q_w は水滴部分の有する熱量(cal)である。ここで計算の便宜上、水蒸気の密度 ρ_{vx} を水蒸気圧 e_{vx} で書き換える為に、次の理想気体の状態方程式を導入する。

$$e_{vx} = \rho_{vx} \frac{R_1}{M_w} T_x \quad (9)$$

ただし、 R_1 = ガス定数(atm・cc/mol/K)； M_w = 水の分子量(g/mol)である。このとき大気水蒸気のフラックスは水蒸気圧を用いて次ぎの様に表せる。

$$j_w = \frac{4\pi a D_v M_w e_{sat,w}(T_\infty)}{R_1 T_\infty} \times \left[S(T_\infty) - \frac{T_\infty}{T_a} \exp \left\{ \frac{L_e M_w (T_a - T_\infty)}{R_2 T_a T_\infty} + \frac{2M_w \sigma}{R_3 T_a \rho_w a} - x_s \right\} \right] \quad (10)$$

ただし、 R_2 = ガス定数(cal/K/mol)； R_3 = ガス定数(erg/K/mol)である。また、 $S(T_\infty)$ = 水蒸気圧の飽和比(-)で $S \approx 1$ ； x_s = 溶質と溶媒のモル比(-)で、それぞれ次の様に定義される。

$$S(T_\infty) = \frac{e_\infty(T_\infty)}{e_{sat,w}(T_\infty)} \quad (11) ; \quad x_s = \frac{v n_s}{n_w} \quad (12)$$

ただし、 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 $(NH_4)_2SO_4$ で、水に良く溶け、水中で次の様にほぼ完全に解離する。



したがって、ここでは Eq.(12)中のファントフォッフ係数は $v \approx 3$ と仮定している。

雲粒の水滴部分の質量 m_w が計算されると雲粒の半径 a は次式によって容易に求められる。

$$m_w = \rho_w \frac{4\pi}{3} (a^3 - a_s^3) \quad (14)$$

ただし、 a_s は凝結核の半径であり、雲粒の水相部分の体積を $V_w = m_w / \rho_w$ により知れば、求められる。

(B) 雲粒の平衡半径

雲物理学で良く知られている雲粒の平衡半径は次の様に Eq.(10)より容易に求められる。平衡状態では雲粒の成長は停止するので、雲粒への水蒸気フラックスは無くなり、 $j_w = 0$ である。更に、熱フラックスも無くなり、雲粒温度 T_a は周囲大気温度 T_∞ と等しくなる。したがって、Eq.(10)より次式を得る。

$$\exp \left(\frac{2M_w \sigma}{R_3 T_\infty \rho_w a_c} - x_s \right) = S \quad (15)$$

上式より平衡半径 a_c は次式の様に求められる。

$$a_e = \frac{2M_w \sigma}{R_3 T_\infty \rho_w (x_s + \ln S)} \quad (16)$$

もし、 $\ln S \approx S - 1$ と仮定出来るならば(通常、大気中では $S \approx 1$ で飽和比 S は1%未満と言われている)、次式を得る。

$$S = 1 + \frac{2M_w \sigma}{R_3 T_\infty \rho_w a_e} - \frac{3vm_s M_w}{4\pi M_s \rho_w a_e^3} \quad (17)$$

この式はKohlerの式²⁾と一致する。

2.2 雲粒内化学種濃度の支配方程式

化学種濃度の支配方程式は雲粒内の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、まず汚染物質を指定して化学反応を明らかにしなければならない。

(A) 雨滴内の化学反応

ここでは $\text{SO}_2(\text{g})$ 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である。



ここで、後の計算の便宜上、各化学種の濃度 C_k を次の様に定義する。

$$(C_1, C_2, C_3, C_6, C_{1G}) = ([\text{SO}_2(\text{aq})], [\text{HSO}_3^-], [\text{SO}_3^{2-}], [\text{H}^+], [\text{SO}_2(\text{g})]) \quad (22)$$

このとき、Eq(18)~Eq(21)の吸収および解離平衡は次式のように書ける。

$$H_1 C_{1G} \leftrightarrow C_1 \quad (23); \quad K_1 C_1 \leftrightarrow C_2 C_6 \quad (24); \quad K_2 C_2 \leftrightarrow C_3 C_6 \quad (25)$$

また、雲粒内のイオンに対しては次ぎの様な電気的中性の条件が成立する。

$$C_6 = C_2 + 2C_3 + \frac{K_w}{C_6} + \alpha \quad (26)$$

したがって、 C_6 は次式で与えられる。

$$C_6 = \frac{1}{2} \left\{ (C_2 + 2C_3 + \alpha) + \sqrt{(C_2 + 2C_3 + \alpha)^2 + 4K_w} \right\} \quad (27)$$

電気的中性の条件式から新しく C_6 が計算されると、平衡濃度は上の解離平衡の式より求める事が出来る。

(B) 雲粒内化学種の保存式

雲粒内の化学種の濃度を一樣と仮定すると、雲粒成長の支配方程式Eq(7)、Eq(8)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。

$$\frac{d(V_w C_k)}{dt} = V_w R_k + S_w k_{Gk} (C_{kG} - \frac{C_k}{H_k}) \quad (28)$$

ただし、 C_k は化学種 k の濃度(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(cm^2)、 k_{Gk} は大気側の境膜物質移動係数(cm/s)、右辺第一項は化学種 k の反応による単位時間当たりの生成消滅量(10^{-3}mol/s)で、右辺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^{-3}mol/s)である。 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と連立して解く必要がある事に注意せねばならない。

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によって異なる。ここでは、 $\text{SO}_2(\text{g})$ のみが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。

$$R_1 = -k_{1+}C_1 + k_{1-}C_2C_6 \quad (29)$$

$$R_2 = k_{1+}C_1 - k_{1-}C_2C_6 - k_{2+}C_2 + k_{2-}C_3C_6 \quad (30)$$

$$R_3 = k_{2+}C_2 - k_{2-}C_3C_6 \quad (31)$$

ただし、 k_{1+} および k_{1-} は反応速度定数で、平衡定数と $K_1 = k_{1+}/k_{1-}$ の様な関係がある。

Eq.(28)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濃度を指定するものである。

$$C_k = C_{k0} \quad \text{at} \quad t = 0 \quad (32)$$

前述の雲粒成長に関する m_w と Q_w との二つの支配方程式と上記の濃度 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^{-5}cm に、飽和比 S を 1.0 に、 $\text{SO}_2(\text{g})$ の大気濃度を 10ppb に固定して、計算したものである。

Fig.1 に、平衡水素イオン濃度 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、極初期の段階では計算値の振動の為、その値を求める事は困難であり図示していない。水素イオン濃度は非常にわずかながら減少しているが、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、体積増加の為の水蒸気フラックスの推進力が減少していく。 $\text{SO}_2(\text{g})$ の吸収に比して体積増加の為の水蒸気凝結の速度が大きい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と水素イオン濃度が増加する様になるものと解釈できよう。次に、凝結核の溶解速度を見ると、0.4 ~ 0.5ms という非常に短期間に固相部分が消滅している。また、水素イオン濃度も 1ms 程度の短時間にその平衡濃度の 98 % 以上にも達している事がわかる。

Fig.2 に実線で酸性度を示す雲粒の pH の経時変化を示す。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_6/C_{6e} の常用対数に負号を付けた $\text{pH} - \text{pH}_e$ で示している。この変化は当然ながら水素イオンの増減と逆である。破線は Fig.1 と同様、無次元凝結核半径である。凝結核の消滅後は時間の経過とともに酸性度の高くなる (pH の低くなる) 事を示している。

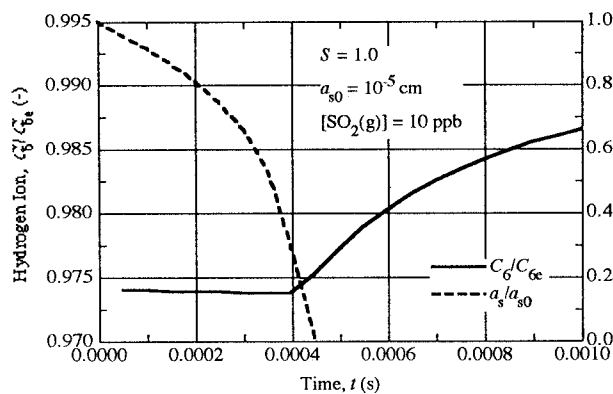


Figure 1. 雲粒内の水素イオン濃度の時間変化

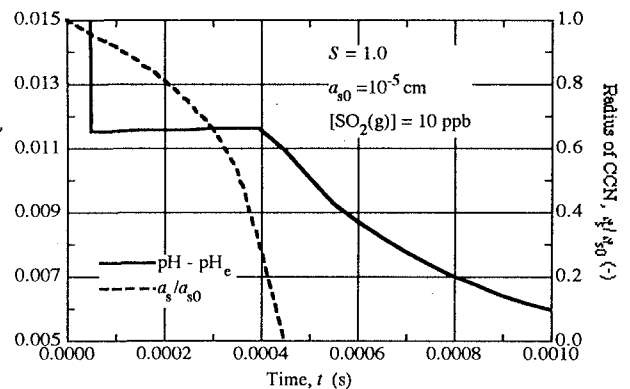


Figure 2. 雲粒内の酸性度 pH の時間変化

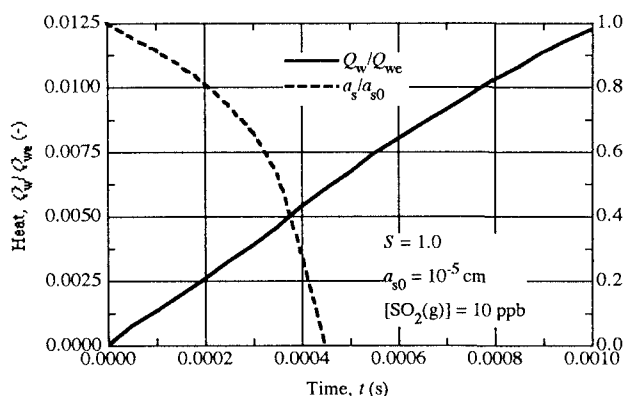


Figure 3. 雲粒内の熱量の時間変化

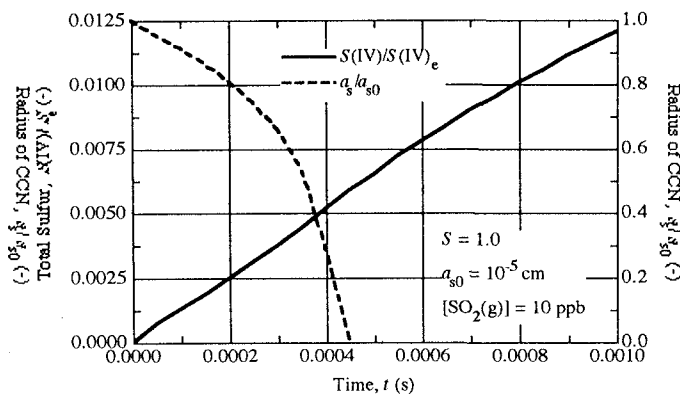


Figure 4. 雲粒の亜硫酸ガス吸収量の時間変化

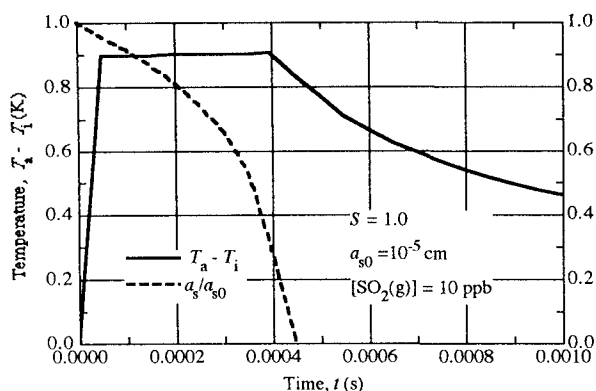


Figure 5. 雲粒温度の時間変化

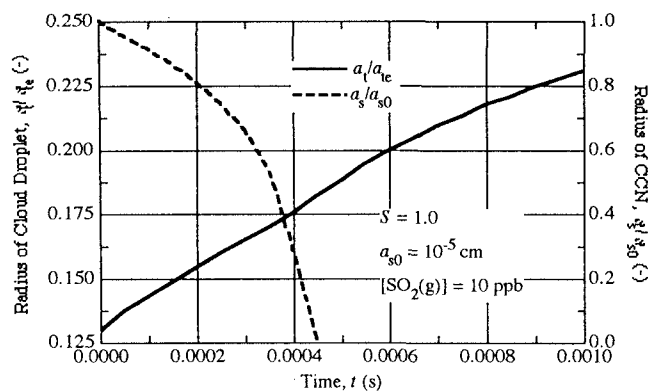


Figure 6. 雲粒半径の時間変化

Fig.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_{wc} で割った無次元熱量 Q_w / Q_{wc} で表わしている。ほぼ直線的に増加しているが、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増減状況の顕著な変化は認められない。また、変化速度も1msにおいて約1.2%と水素イオン濃度の変化速度に比してかなり遅い。Fig.4の実線は亜硫酸ガスの吸収量の経時変化を示す。吸収量 $S(IV)$ を平衡時の吸収量 $S(IV)_e$ で割った無次元吸収量 $S(IV) / S(IV)_e$ で図示している。経時変化の様子は熱量の場合と曲線の形および数値ともに殆ど同じである。これは、いわゆる移動現象における熱と物質移動の相似性に対応するものと考えられる。本数値シミュレーションの妥当性を裏付けるものと言える。

Fig.5の実線は雲粒の温度 T_a の経時変化を大気温度 T_o からの増分 $T_a - T_o$ で示したものである。凝結核の消滅前はわずからず増加するが消滅後は急激に現象していく。この増減の様子も水素イオン濃度の場合と同様の解釈が可能であろう。Fig.6の実線は雲粒半径 a_i を平衡時の半径 a_{ie} で除した無次元雲粒半径 a_i / a_{ie} の経時変化を示す。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、体積の立方根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組み立て、数値シミュレーションした結果、以下の結論を得た。
(1) 水素イオン濃度および雲粒温度の経時変化には凝結核の溶解による凝結核成分濃度が重要な役割を演じる。
(2) 移動現象における熱移動と亜硫酸ガス吸収（移動）との相似性が本モデルを用いても確認された。

参考文献

- 1) Kim, T. O., Ishida, T., Adachi, M., Okuyama, K., and Seinfeld, J. H.: Nanometer-Sized Particle Formation from $NH_3 / SO_2 / H_2O / Air$ Mixtures by Ionizing Irradiation, *Aerosol Science and Technology*, Vol. 29, No. 2, pp. 111-125, 1998.
- 2) Pruppacher, J. R. and Klett, J. D: *Microphysics of Clouds and Precipitation*, D.Reidel Publishing Co., p. 142, 1978.