

33. 気塊内大気汚染ガスのレインアウトと雲粒酸性化特性の数式モデルによる解析

Analysis of Pollutant-Gas-Rainout and Cloud-Droplet-Acidification Characteristics in Air Parcel by Mathematical Model

芝 定孝*・平田雄志*・八木俊策**

Sadataka SHIBA, Yushi HIRATA and Shunsaku YAGI

ABSTRACT; It is well known that quality of rainwater (e.g., acidity) is dependent on the chemical substances which originate from such scavenging processes in the atmosphere as rainout (in-cloud) by cloud droplets and washout (below-cloud) by rain drops. Rainout plays an important role in the acidification of rainwater, as the first stage of scavenging process. However, characteristics of rainout process have not been made clear yet both theoretically and experimentally, because the accurate field data on cloud droplet quality are quite scarce. In order to estimate the nonsteady acidification of cloud droplets and the contribution of rainout to acid rain formation, the cloud droplet acidification caused by absorption of $\text{SO}_2(\text{g})$, $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$ and $\text{HNO}_3(\text{g})$ is investigated numerically, using a mathematical model based on the physicochemical considerations. The cloud droplet acidification process are implemented by lumped differential equations. From the numerical results it is concluded that: (1) the dominant species for the acidification in the cloud droplets is changeable as HSO_3^- in very early period, and then NO_3^- during next three hours, and thereafter SO_4^{2-} ; (2) droplet-phase oxidation of HSO_3^- plays an important role for droplet acidity, even in the case that strong acidifier of $\text{HNO}_3(\text{g})$ coexists; and (3) even after one-day rainout most of $\text{SO}_2(\text{g})$ remains in the air-phase, but most of $\text{HNO}_3(\text{g})$ is consumed within one-minute rainout.

KEYWORDS; Acid rain, air parcel, cloud droplet acidification, oxidation, rainout

1 緒論

重要な水資源の一つである降水の水質は、地球の水循環の過程における大気中での雲粒や雨滴による大気汚染物質の取り込みのプロセスに支配される。大気汚染物質の取り込みのプロセスとは連続する二つの大気から水滴への移動過程、すなわち、レインアウト（雲中での雲粒による取り込み）とウォッシュアウト（雲底下での雨滴による取り込み）とである。したがって、酸性雨などの降水の汚染機構の解明には、これ等二つの物質移動過程の研究が不可欠となる。しかし、今までのところ、レインアウトに関する研究は理論的にも実験的にも皆無と言っても過言ではない。本研究は、降水酸性化の機構解明の一環として、一つの気塊（雲）について、その内部に存在する雲粒群による大気汚染ガスのレインアウトの特性と、雲粒内での酸化反応による雲粒の酸性化特性とを、雲粒をマイクロリアクターと見なして、解析しようとするものである。

その為の数式モデル組み立てに際しては、(1) 雲粒の大きさ（あるいは成長）、(2) 大気雲粒間の物質移動、(3) 雲粒内の液相反応、の三つが重要な因子となると考えられ、此れ等の評価を精度良く行う事が第一に必要な事である。雲粒の大きさの評価については、別途、新しいモデルを組み立て検討中であるが (Shiba, et. al., 2001)、なお解決すべき問題が残されている。そこで、本論文では、雲粒に一樣な大きさ ($0.1\mu\text{m}$) を与えて、レインアウト特性と酸性化特性とを

* 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 of Engineering, Setsunan University.

解析した。大気汚染物質の液相反応については、本論文の目的からは、反応系は出来るだけ単純化することが肝要と考えられるので、硝酸ガス、亜硫酸ガスおよび過酸化水素ガスが雲粒に吸収され、雲粒内におけるこれらの解離反応と酸化反応により、雲粒の酸性化がもたらされると仮定した。ここでの大気雲粒間の物質移動とは、気塊（いわゆる雲）内での、多数の雲粒（マイクロリアクター）群と、それ等の間隙を埋める空気との間の物質移動であり、気塊の外の領域は含まれない。この様な多数の雲粒を含む一つの気塊に対して、質量保存則を適用して、レインアウトの数式モデルを作成し、雲粒の酸性化について、若干のモデル計算を行った。

数値シミュレーションの結果によると、次の様な事が明らかとなった。(1)雲粒酸性化の過程では最初に疑似、次に真性の二種類の平衡状態が出現する。(2)雲粒内の卓越化学種は時間とともに変化する。(3)硝酸ガスの様な強力な酸性ガスが存在しても、亜硫酸ガスとそのオキシダントとが雲粒の酸性化には重要である。(4)気塊内では硝酸ガスの消費は速いが、亜硫酸ガスの消費は遅い。(5)通常、汚染ガス濃度は雲底下の地上に近い方が高く、物質移動係数は雨滴の方が大きいので、ウォッシュアウトの過程で降水の酸性度は更に高められる可能性がある。

2 物理化学的考察に基づくレインアウトの数式モデルと支配方程式

レインアウトの数式モデルが対象とする気塊（雲）の概念図を図1に示す。気塊は多数の雲粒群をその内部に含む一つの空気の塊（いわゆるエア・パーセル）で、全体として閉鎖的な空間を形成していると考ええる。気塊の外側領域には雲粒が存在しないことより、その物理化学的特性は、気塊の内部領域の物理化学的特性とは異なる。もし、気塊が閉鎖的でなければ、周囲と明瞭な差異を有する雲として存在し得ないはずである。もちろん、気塊は運動し得るが、気塊内の雲粒群は気塊に対する相対速度を持たないとする。すなわち、気塊内の雲粒群は、気塊の外側から見れば運動しているが、気塊に乗って見れば静止していることになる。

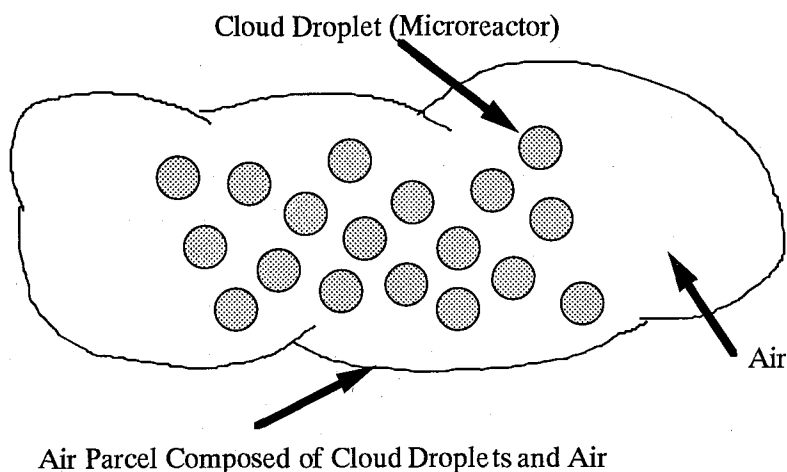


Figure 1. Schematic Diagram of Air Parcel as Mixed-Phase Composite Reactor.

2.1 雲粒内の化学反応

大気汚染物質の液相反応については、大気化学の分野で既に多くの研究者による研究成果が発表されている。したがって、雲粒内の液相反応に対しても此れ等の成果を利用することは可能と

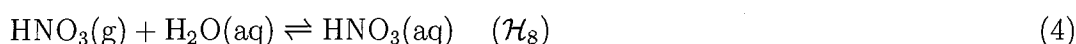
思われる。しかし、関与する化学種を多くすれば、反応系が複雑になり、雲粒酸性化の特性解析という本来の目的に対する見通しが立ち難く成るので、反応系は出来るだけ単純化することが肝要と考える。したがって、硝酸ガス、亜硫酸ガスおよび過酸化水素ガスが雲粒に吸収され、雲粒内でこれらの解離反応と酸化反応が生じ、雲粒が酸性化するものとした。実際には、雲粒の酸性化にはこれら以外の汚染ガスも関与している。例えば、近年は窒素酸化物の酸性雨への寄与の比重が相対的に大きくなっていると言われている。しかし、筆者の行ったウォッシュアウトによる酸性雨生成のモデルシミュレーションの結果によれば(芝・平田・八木, 1997; Watanabe, et. al., 2000)、大気中で硝酸ガスとして存在しない他の窒素酸化物は、雨滴の酸性度への寄与は案外と小さいと言える。また、雲粒群の間隙を埋める空気中での汚染ガスの気相反応については、多数の雲粒群を含む気塊内では、太陽光線の障害されることが大きいと考えられるので、液相反応に比べ、その影響は無視し得る程小さいと仮定されよう。ただし、本論文の気相における化学種では気相反応を考える必要はない。表 1 に雲粒内の液相反応式を示す。

Table 1. Liquid-Phase Chemical Reactions in Cloud Droplets.

1. Dissociation of Sulfur Dioxide



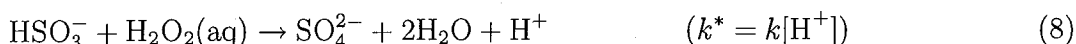
2. Dissociation of Hydrogen Peroxide



3. Dissociation of Nitric Acid



4. Oxidation of Bisulfite Ion



$\mathcal{H}_x$ is distribution coefficient; K_x is dissociation constant; and k is reaction constant.

2.2 レインアウトの支配方程式

一つの雲を形成する気塊は、多数の雲粒とそれ等の間隙を埋める空気とで構成されているが、個々の雲粒は液相反応を行うマイクロリアクターと見なし得る。ここでの大気雲粒間の物質移動とは、気塊（いわゆる雲）内での、このマイクロリアクター群と、それ等の周囲の間隙を埋める空気との間の物質移動であり、気塊（雲）の外の領域は含まれない。この様な多数の雲粒を含む一つの気塊（気塊と称するが、気相単一体ではなく、気相と液相の二相からなる複合体としての

Table 2. Governing Equations in Mixed-Phase Air Parcel Model of Rainout.1. Drop-Phase Equation for C_{Lk}

$$\frac{dC_{Lk}}{dt} = R_{Lk} + \frac{3}{a_e} k_G (C_{Gk} - \frac{C_{Lk}}{\mathcal{H}_k}) \quad (9)$$

2. Air-Phase Equation for C_{Gk}

$$\frac{dC_{Gk}}{dt} = R_{Gk} - N \left(\frac{a_e}{R} \right)^3 \frac{3}{a_e} k_G (C_{Gk} - \frac{C_{Lk}}{\mathcal{H}_k}) \quad (10)$$

R_{Lk} and R_{Gk} are liquid-phase reaction term and gas-phase reaction term, respectively; N is number density of cloud droplet; a_e is equilibrium droplet radius; R is sphere-equivalent radius of air parcel; and k_G is gas-phase mass transfer coefficient.

Table 3. Definition of Concentrations and Reaction Terms in Governing Equations.

1. Definition of Concentrations

$$\begin{aligned} & (C_{L1}, C_{L2}, C_{L3}, C_{L4}, C_{L5}, C_{L6}, C_{L7}, C_{L8}, C_{L9},) \\ & = ([SO_2(aq)], [HSO_3^-], [SO_3^{2-}], [SO_4^{2-}], [H_2O_2(aq)], [H^+], \\ & \quad [HO_2^-], [HNO_3(aq)], [NO_3^-]) \end{aligned} \quad (11)$$

$$(C_{G1}, C_{G2}, C_{G3}) = ([SO_2(g)], [H_2O_2(g)], [HNO_3(g)]) \quad (12)$$

2. Drop-Phase Reaction Terms

$$R_{L1} = -k_{1+}C_{L1} + k_{1-}C_{L2}C_{L6} \quad (13)$$

$$R_{L2} = k_{1+}C_{L1} - k_{1-}C_{L2}C_{L6} - k_{2+}C_{L2} + k_{2-}C_{L3}C_{L6} \quad (14)$$

$$R_{L3} = k_{2+}C_{L2} - k_{2-}C_{L3}C_{L6} \quad (15)$$

$$R_{L4} = kC_{L6}C_{L2}C_{L5} \quad (16)$$

$$R_{L5} = -k_{5+}C_{L5} + k_{5-}C_{L7}C_{L6} - kC_{L6}C_{L2}C_{L5} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} R_{L6} = & k_{1+}C_{L1} - k_{1-}C_{L2}C_{L6} + k_{2+}C_{L2} - k_{2-}C_{L3}C_{L6} + k_{5+}C_{L5} - k_{5-}C_{L7}C_{L6} \\ & + k_{8+}C_{L8} - k_{8-}C_{L9}C_{L6} + kC_{L6}C_{L2}C_{L5} \end{aligned} \quad (18)$$

$$R_{L7} = k_{5+}C_{L5} - k_{5-}C_{L7}C_{L6} \quad (19)$$

$$R_{L8} = -k_{8+}C_{L8} + k_{8-}C_{L9}C_{L6} \quad (20)$$

$$R_{L9} = k_{8+}C_{L8} - k_{8-}C_{L9}C_{L6} \quad (21)$$

3. Air-Phase Reaction Terms

$$R_{Gx} = 0 \quad (22)$$

$$K_x = k_{x+}/k_{x-}$$

閉鎖空間)において、各化学種に対して質量保存則を適用して、レインアウトの数式モデルを作成した。レインアウトとは、狭義には、大気から雲粒への物質移動と考えられるが、本論文でのレインアウト・モデルは、物質移動のみならず、雲粒内での液相反応および雲粒間隙における気

相反応（本論文では考慮する必要はない）をも含めた、いわば、広義のものと解釈し得る。各化学種に対する気塊内の支配方程式を表 2 に、その反応項を表 3 に示す。

3 数値シミュレーションの結果

式(9)、(10)の支配方程式を RKG 法により時間について数値積分することにより、雲粒の化学種濃度と間隙の空気の汚染ガス濃度を求めた。その際、水素イオン濃度は、雲粒に対する電気的中性の条件が満足される様にした。積分の時間ステップ幅は、反応の初期に近い程、より小さくする必要がある。雲粒半径 (a_e) は $0.1\mu\text{m}$ 、雲粒の個数密度 (N) は $1000/\text{cc}$ で一定値とした。以下に、数値計算で求めた、(1) 雲粒内の解離によるイオン種の濃度、(2) 雲粒内の未解離の化学種の濃度、(3) 4 価のイオウ、6 価のイオウ、5 価のチッソの雲粒酸性度に対する寄与率、および、(4) 気塊内の間隙空気中の汚染ガスの消費率、それぞれの時間変化の様子を示す（図 2、3、4、5）。気塊内の間隙空気中の汚染ガス、 $\text{SO}_2(\text{g})$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$ 、 $\text{HNO}_3(\text{g})$ の初期濃度は、それぞれ、 1.0ppb 、 0.05ppb 、 0.01ppb とした。

図 2 は雲粒内の各イオン濃度の時間変化を示すものである。水素イオン濃度には二つのプラトーが見られる。0.1 秒までの第一番目のものは HSO_3^- によるもので、30 秒～20 分位の第二番目のプラトーは NO_3^- によるものであり、これらは疑似平衡に対応する。 SO_4^{2-} による真正の平衡は 1 日以上たたないと出現しないものと思われる。式(8)に示す液相酸化反応により、 $[\text{HSO}_3^-]$ が消費されるとともに $[\text{SO}_4^{2-}]$ の増加する様子が明瞭に見られる。

図 3 は雲粒内の未解離の化学種、 $[\text{SO}_2(\text{aq})]$ 、 $[\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})]$ 、 $[\text{HNO}_3(\text{aq})]$ の時間変化を示している。 $[\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})]$ は、1 日程度たつと、減少に転じている。これは、式(8)に示す HNO_3^- の酸化反応で $[\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})]$ が消費されても、 $[\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})]$ は低いので、雲粒外からの吸収による補給が減る為と考えられる。 $\text{HNO}_3(\text{g})$ は非常に良く雲粒に吸収されるにもかかわらず、1 時間位までは、 $[\text{HNO}_3(\text{aq})]$ が一番低いのは、 $\text{HNO}_3(\text{aq})$ の解離量が大きいかからと思われる。実際、図 2 を見ると、この時期に対応して、 $\text{HNO}_3(\text{aq})$ の解離による $[\text{NO}_3^-]$ の高いことが確認できる。

図 4 は 4 価のイオウ (S4: HSO_3^- および SO_3^{2-})、6 価のイオウ (S6: SO_4^{2-})、5 価のチッソ (N5: NO_3^-) の雲粒の酸性度に対する寄与率の時間変化を示すものである。雲粒酸性化の主役は、時間の経過とともに、S4、N5、S6 の順番で、交代していく様子がわかる。この様子は、最初の 0.2 秒位までは $[\text{HNO}_3^-]$ が最大で、次ぎに 3 時間位までは $[\text{NO}_3^-]$ が最大となり、その後は $[\text{SO}_4^{2-}]$ が次第に大きくなる事を示す図 2 の様子に対応している。

図 5 は気塊内の汚染ガスの消費率の時間変化を示す。極初期は $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$ 、 $\text{HNO}_3(\text{g})$ 、 $\text{SO}_2(\text{g})$ の順である。一方、図 2 の同時期の雲粒内のイオン濃度の順は、消費率と逆の $[\text{HSO}_3^-] > [\text{NO}_3^-]$ である。イオン濃度の順は、 $\text{SO}_2(\text{g})$ の消費率最小と、矛盾する様に見える。これは $[\text{SO}_2(\text{g})]$ が $[\text{HNO}_3(\text{g})]$ の 100 倍も高いことに起因する。 $\text{HNO}_3(\text{g})$ は 10 秒程度経過すると、ほぼ 100%消費される。約 24 時間後、 $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$ は 60%近く消費されるが、 $\text{SO}_2(\text{g})$ は数%程度である。3 時間程度では、90%以上の $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$ と 100%近い $\text{SO}_2(\text{g})$ が残っている。0.1～20 秒位にかけて、 $\text{SO}_2(\text{g})$ 消費率は減少するという特異な現象（消費曲線が最小値を持つ）が見られる。式(1)、(2)、(3)の吸収と解離平衡の反応が $[\text{H}^+]$ の増加とともに左側へ進み、一旦吸収された $\text{SO}_2(\text{aq})$ が、 $\text{SO}_2(\text{g})$ として雲粒外へ放散されことに因る。以後、 $\text{SO}_2(\text{g})$ 消費率が単調に上昇するのは、 $[\text{H}^+]$ の増加とともに式(8)の酸化反応が次第に加速され、その為、 $\text{SO}_2(\text{aq})$ 消費が増加に転じるからである。この様な、 $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$ 消費率上昇に同期した $\text{SO}_2(\text{g})$ 消費率上昇は、酸化反応の進行に対応する。

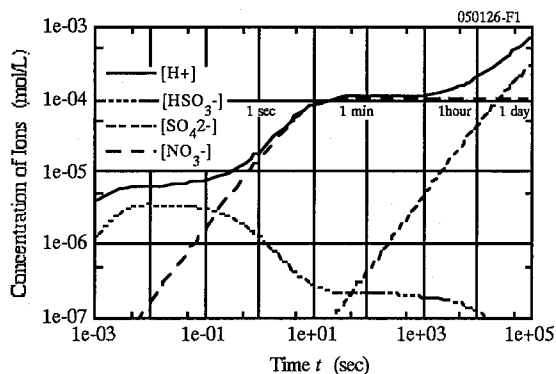


Figure 2. Concentrations of Chemical Species in Cloud Droplet.

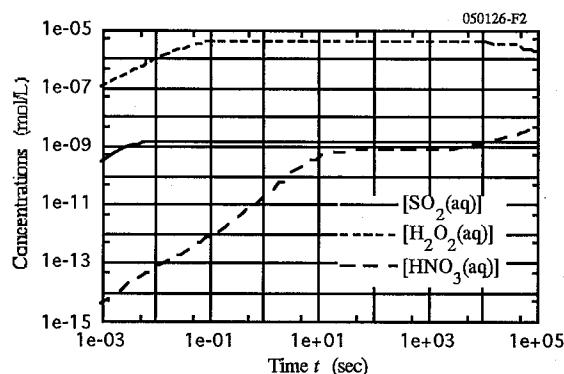


Figure 3. Concentrations of Non-dissociated Gases in Cloud Droplet.

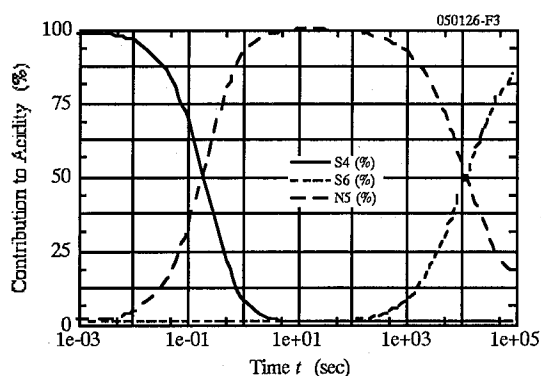


Figure 4. Contributions of S(4), S(6) and N(5) to Cloud Droplet Acidity.

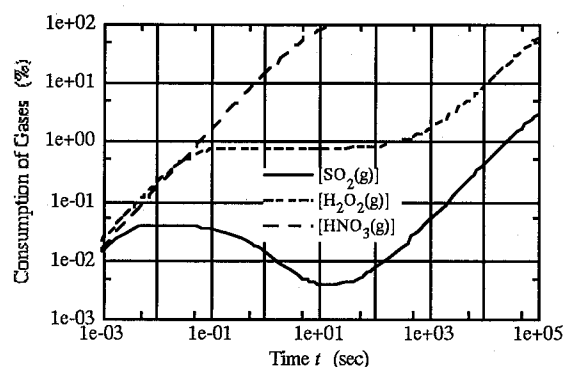


Figure 5. Consumptions of Pollution Gases in Air Parcel.

4 結論

今回新たに開発した多数のマイクロリアクター（雲粒）群を内包する気塊（雲）のレインアウトの数式モデルを用いた数値シミュレーションの結果によると、次の様な事が明らかとなった。(1) 雲粒酸性化の過程では、最初に疑似、次に真性の平衡状態が出現する。ただし、雲の寿命は数時間とも言われるので、殆どの雲粒は真性の平衡状態に達する事なく蒸発あるいは降水となって、消滅するものと思われる。(2) 雲粒の酸性度に寄与する卓越化学種は時間とともに変化し、初期の段階では HNO_3 、次ぎに NO_3 、そして、最後に SO_4^{2-} と変化する。(3) 硝酸ガスの様な強力な酸性ガスが存在しても、亜硫酸ガスとそのオキシダントとが雲粒の酸性化には重要である。(4) 気塊内では硝酸ガスの消費は速いが、亜硫酸ガスの消費は遅い。(5) 一般に亜硫酸ガス濃度は雲中よりも雲底下で地上に近い方が高い事や、物質移動係数は落下雨滴の方が大きい事などを考慮すると、ウォッシュアウトの過程で降水の酸性度は更に高められる可能性がある。

参考文献

1. 芝 定孝・平田雄志・八木俊策(1997)：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、第5回地球環境シンポジウム講演集、土木学会、pp.115-120.
2. K. Watanabe, S. Shiba and Y. Hirata (2000). Characteristics of Raindrop Acidification by Co-washout of $\text{SO}_2(\text{g})$ - $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$ - $\text{HNO}_3(\text{g})$, *Proceedings of the 6th International Conference on Acidic Deposition*, Tsukuba, Japan, Vol.2, pp.313-318.
3. Shiba S., Hirata Y. and Yagi S. (2001). Effect of Number Density of CCN on Condensational Growth of Cloud Droplet, *Journal of Aerosol Science*, Vol.32, No.S1, pp.581-582.