

7. 雲粒凝結核の同化に起因する新生雲粒の先天的汚染について

Inherent Contamination of New-born Cloud Droplet Caused by Assimilation of Cloud Condensation Nucleus

芝 定孝*・八木俊策**

Sadataka SHIBA and Shunsaku YAGI

ABSTRACT; It is inevitable for cloud droplets to suffer from inherent contamination. This comes from the mechanism of cloud droplet formation. Almost all cloud droplets are formed by heterogeneous nucleation, i.e., by condensation of the atmospheric water vapour onto hygroscopic aerosol particles as $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ called cloud condensation nuclei (CCN). Homogeneous nucleation (without CCN) requires water vapour supersaturation as unreasonably high as several hundred percent. During cloud droplet formation, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ dissolves to break up into ions in condensed water. These ions are impurities in pure condensed water and they bring about inherent contamination in the cloud droplets. Therefore, cloud droplets are congenitally never pure, even if they do not suffer from any acquired contamination by scavenging of the atmospheric pollutants. In order to estimate the inherent pollution of new-born cloud droplets onto $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, the most abundant CCN, a mathematical model of inherent contamination has been constructed, based on both the chemical equilibrium in cloud droplet and the competitive growth of multiple cloud droplets. Calculations show that the higher the CCN number density, the more the cloud droplets are contaminated and that inherent contamination acidifies cloud droplets more than atmospheric CO_2 does.

KEYWORDS; Cloud droplet acidification, heterogeneous nucleation, hygroscopic aerosol, impurity

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雲粒や雨滴による大気中での汚染物質の取り込みのプロセスによって支配される。大気汚染物質の取り込みのプロセスとは、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）とウオッシュアウト（雲底下での雨滴による取り込み）の連続する二つのプロセスである。したがって、酸性雨などの降水の汚染機構の解明には、これら二つの物質移動過程の研究が不可欠となる。レインアウトやウオッシュアウトにおける大気汚染物質の取り込みは、雲粒や雨滴の生成後に生じる物質移動のプロセスである（後天的汚染）。しかし、実際には殆ど全ての雲粒は、たとえ雲粒生成時に大気からの汚染物質が入り込まなくても、生成した時には既に汚染されていると言える（先天的汚染）。この様な新生雲粒の先天的汚染は、水蒸気凝結による雲粒の生成メカニズムが専ら後述の heterogeneous nucleation である事に起因する。

雲粒は大気中で水蒸気が凝結したものであるが、水蒸気凝結は雲粒上の水蒸気圧が大気の水蒸気圧よりも低い場合に生じる。しかし、純粋の水滴上の水蒸気圧は、不純物の溶解した水滴上の水蒸気圧よりも可成り高い。その為、ケルビンの理論によると、大気水蒸気の過飽和度が、数百パーセントという大気中では非現実的に大きい値にならないければ、不純物の関与しない homogeneous nucleation によって、純水の雲粒が生成する事はない。従って、大気中で純粋の水

* 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.

のみから成る雲粒の生成する可能性は極めて低い。これに対して、雲粒が不純物を含むならば、大気水蒸気の過飽和度が 1%以下という低い値でも、大気水蒸気は容易に凝結し雲粒が生成する (heterogeneous nucleation)。この様な雲粒の凝結生成は、空中の吸湿性エアロゾルが大気水蒸気を吸着し潮解する事から始まる。雲粒生成の核となる吸湿性エアロゾル粒子は大気中に多数存在し、雲粒凝結核 (CCN) と呼ばれる。例えば、いたる所に見られる大気汚染物質である硫酸アンモニウムは、大気中に最も多く存在する CCN で、自然起源および人為起源の両方がある。

大気汚染物質である CCN 上に凝結した水は、凝結して新生雲粒に変化すると同時に CCN (汚染物質) を自身の中に溶解して溶質と成す (雲粒による CCN の同化)。その為、雲粒は汚染物質を含む水で出来ている事 (CCN の水溶液) になる。言い換えると、例え、雲粒生成後に (あるいは生成の途中で) 大気汚染物質を雲粒外から取り込む事による後天的な雲粒の汚染が無くても、生まれながらにして、新生雲粒は CCN で既に汚染されていると言える。その汚染の様式はいわゆる垂直感染 (maternal infection) と類似のものと言えよう。

本研究では新生雲粒の汚染源となる CCN が硫酸アンモニウムである場合を取り扱っている。後述の平衡化学反応を基礎とした CCN 同化モデルによると、新生雲粒内に生成する各種の化学種は H_2SO_4 、 HSO_4^- 、 NH_4OH 、 NH_4^+ 、 H^+ 、 OH^- である。この CCN 同化モデルの結果と、芝らの雲粒平衡半径評価モデル (非現実的な仮定に基づく伝統的なケーラーモデルに対して、水分の保存および熱エネルギーの保存を導入し、雲粒の競合的成長に対応出来る様にしたモデル) を用いて得た雲粒サイズの結果とを組み合わせる事により、新生雲粒内に存在する各種の化学種 (汚染物質) 濃度を求め、新生雲粒の先天的汚染の程度を評価した (Shiba et al., 2001; 2003)。

本研究におけるモデルシミュレーションの結果によると、CCN 同化による先天的汚染は CCN の個数密度の増加とともに増大する。また、例えば、雲粒や雨滴の代表的な汚染指標である雲粒の pH は、大気 $\text{CO}_2(\text{g})$ による後天的汚染の場合には、25℃で 5.6 となる。しかし、何れの CCN 個数密度の場合にも、CCN 同化による新生雲粒の先天的汚染でもたらされる pH は 5.6 よりも低く、 $\text{CO}_2(\text{g})$ 汚染よりもさらに酸性側となる事を示した。この様に CCN の同化による新生雲粒の先天的汚染の程度は $\text{CO}_2(\text{g})$ による後天的汚染の程度よりも高くなり得る事が明らかになった。

2 CCN 同化による雲粒汚染の数式モデルと支配方程式

新生雲粒の CCN による先天的汚染の程度 (化学種濃度) は、(1) 雲粒内の CCN の平衡化学反応式と、(2) 競合的成長を考慮して評価した雲粒サイズとを、組み合わせて定量化出来る。

2.1 CCN 溶解平衡の化学反応

CCN が硫酸アンモニウムの場合、CCN は NH_4^+ と SO_4^{2-} の二つのイオンに解離する。したがって、新生雲粒内の CCN 溶解に起因する平衡反応は次式の様に記述されると仮定する。



平衡反応式 Eqs.(1)~(5)の解離定数を、それぞれ、 K_{SP} 、 K_{S1} 、 K_{S2} 、 K_{A} 、 K_{W} とすると、その温度依存性は Fig.1 の様になる。一方、電気的中性の条件より、各種イオン間には次式が成立する。

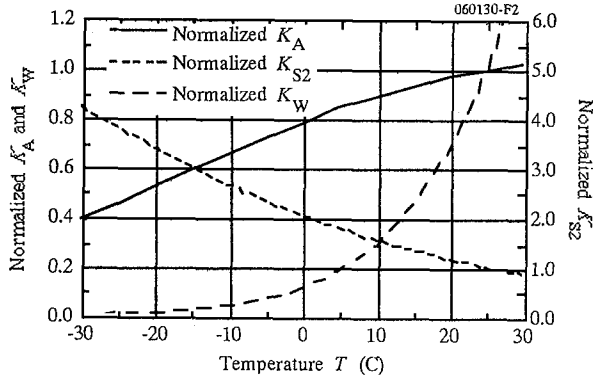


Figure 1. Variations of equilibrium constants with temperature.

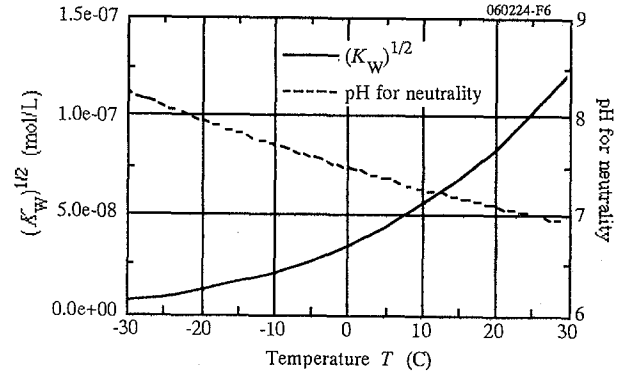


Figure 2. Variations of K_W and pH with temperature.

$$[H^+] + [NH_4^+] - 2[SO_4^{2-}] - [HSO_4^-] - [OH^-] = 0 \quad (6)$$

新生雲粒の平衡サイズが与えられると、CCN、すなわち、 $(NH_4)_2SO_4$ のいわゆる「仕込み濃度」に相当する濃度（雲粒中で溶解し解離する乾燥 $(NH_4)_2SO_4$ の質量から求めた濃度で、実在しない仮想的な濃度） C_{AS} が定まる。そこで、変数（化学種濃度） x_0, x, y, z を次の様に定義する。

$$(x_0, x, y, z) = ([H_2SO_4], [HSO_4^-], [NH_4OH], [H^+]) \quad (7)$$

未知数、 x_0, x, y は z と C_{AS} の関数であり、それぞれ、次式の様に与えられる。

$$x_0 = C_{AS} z^2 / [K_{S1} K_{S2} + (K_{S1} + K_{S2}) z] \quad (8)$$

$$x = C_{AS} z (K_{S1} + z) / [K_{S1} K_{S2} + (K_{S1} + K_{S2}) z] \quad (9)$$

$$y = 2K_W C_{AS} / (K_A z + K_W) \quad (10)$$

$$z - K_W / z - 2K_W C_{AS} / (K_A z + K_W) + C_{AS} K_{S1} z / [K_{S1} K_{S2} + (K_{S1} + K_{S2}) z] = 0 \quad (11)$$

z について Eq.(11) を数値計算で解き、結果を Eqs.(8)~(10) に代入し、 x_0, x, y が容易に求められる。または、 $K_{S1} \gg K_{S2}$ 、 $K_A z \gg K_W$ 、 $K_{S2} \gg z$ を用いると、Eq.(11) より、 z は近似的に次の求まる。

$$z = \sqrt{K_W K_{S2} (2C_{AS} + K_A) / [K_A (C_{AS} + K_{S2})]} \quad (12)$$

Eq.(11) と Eq.(12) の妥当性を確かめる事は容易である。 $C_{AS} = 0$ (homogeneous nucleation の場合で、新生雲粒が汚染されていない場合) をこれらの式に代入すると次式を得る。

$$z = \sqrt{K_W} \quad (13)$$

上式は、CCN が雲粒中に存在しない場合 (homogeneous nucleation)、言い換えると、雲粒が CCN 汚染されていない場合の $[H^+]$ (または、 $[OH^-]$) の値を表す。 $[H^+] = [OH^-]$ であり、新生雲粒が中性となるべき事を示す。ただし、中性の pH は温度に関する減少関数で、Fig.2 の様に変化する。

2.2 雲粒の平衡半径の評価

CCN の仕込み濃度 C_{AS} を求めるには雲粒の正確な平衡半径を知る必要がある。従来、CCN 上の雲粒の平衡半径は、ケーラーモデルを用いて評価される (Pruppacher and Klett, 1980)。しかし、ツミー効果に関連して、ケーラーモデルが実際の大气中での雲粒サイズの評価には適応し難い

事が明らかにされている (Twomey, 1977)。ケーラーモデルは、水蒸気の無限容量の空間における雲粒成長であり、雲粒凝結に際しては、凝結する雲粒の個数（すなわち、CCN の個数）に係らず、一定の圧力、一定の温度で、水蒸気が無限に供給され続けると仮定する。その為、多数の CCN が存在し、有限の水蒸気が消費される様な気塊において雲粒群が競合的に生成する場合は、特に、現実とケーラーモデルの予測結果とのズレは大きくなる。そこで、Shiba 等の雲粒サイズ評価モデル (Shiba et al., 2001; 2003) を用いて、多数の雲粒が競合的に生成する場合の雲粒平衡半径を求めた。筆者等の提案したモデルは気塊内の水分量の保存と熱エネルギーの保存をケーラー式に連立させたもので、水蒸気の飽和比、雲粒の温度の変化を考慮し、雲粒の競合的成長に対応し得るものである。次の様な三つの支配方程式によって雲粒平衡半径を求める事ができる。

$$\ln(S) = \frac{A_1}{a} - \frac{A_2}{a^3} \quad (14)$$

$$S = S_0(1 - A_3 a^3) N A_4 \quad (15)$$

$$T = T_0 + \frac{L_e(T_0)m_w}{(C_{pw} - C_{pv})m_w + C_{pv}m_v + C_{pa}m_a} \quad (16)$$

$$A_1 = \frac{2M_w\sigma}{R_3T\rho_w}, \quad A_2 = \frac{3m_sM_w}{4\pi M_s\rho_w} \quad (17), (18)$$

$$A_3 = \frac{4\pi\rho_w R_1 T}{3M_w e(T_0)}, \quad A_4 = \frac{n(T_0) e_{sat}(T_0)}{n(T) e_{sat}(T)} \approx \frac{e_{sat}(T_0)}{e_{sat}(T)} \quad (19), (20)$$

ただし、 a は雲粒の平衡半径； S と S_0 は、それぞれ、大気水蒸気の平衡飽和比と初期飽和比； T と T_0 は、それぞれ、雲粒あるいは気塊の平衡温度と初期温度である。また、 N は CCN の個数密度； C_{pw} 、 C_{pv} 、 C_{pa} は、それぞれ、液体の水、水蒸気、空気の密度； m_s 、 m_w 、 m_v 、 m_a は、それぞれ、CCN、液体の水、水蒸気、空気の気塊中の質量である； L_e は水の蒸発潜熱； M_w 、 M_s は、それぞれ、水、CCN の分子量； R_1 ($=82.0 \text{ atm cm}^3/\text{mol/K}$)、 R_3 ($=8.31 \times 10^7 \text{ erg/mol/K}$) はガスの普遍定数； ρ_w は水の密度； v はファントホッフ定数 ($=3$)； σ は水の表面張力； e は水蒸気圧； e_{sat} は飽和水蒸気圧； n は水蒸気と空気の総モル数である。

ケーラーモデルを大気中の気塊に対して適用すべきでない理由は二つある。第一の理由は、大気水蒸気の飽和比が臨界飽和比（ケーラー曲線の最大値）よりも大きくなると、雲粒が無制限に成長し続けて平衡半径が求められなくなる事である。第二の理由は、ツミー効果などの観測結果からその重要性が明かとなった、CCN の個数密度による（雲粒の競合的成長による）雲粒平衡半径の変化を考慮し得ない事である。これらの欠点は、水分に対する質量保存則を無視し、モデル誘導の基礎となる平衡の概念と論理的に矛盾する前提、すなわち、大気水蒸気が無制限に供給され続け（いつまで経っても平衡にならない）とする非現実的な前提を置いた事に起因する。ケーラーモデルが適用され得るとすれば、それは比較的低い CCN 個数密度、あるいは、一定の圧力で水蒸気を供給し続ける様な実験条件の場合に限られると言えよう。

3 数値シミュレーションの結果

Eqs.(1)~(5)で示す CCN 溶解の化学反応モデルと Eqs.(14)~(16)で示す雲粒平衡半径評価のモデルとを組み合わせ、新生雲粒内の各化学種の濃度を計算し、CCN による先天的汚染の程度を調べた。簡単の為に、すべての計算において、CCN の乾燥半径 a_{s0} および大気水蒸気の初期飽和比 S_0 は、それぞれ、 $1\mu\text{m}$ と 1.0 に固定した。CCN の個数密度は 1 、 10 、 100cc^{-1} の三段階である。

Table 1. Variations of cloud droplet radius, CCN concentration and pH with number density.

CCN number density N [cc ⁻¹]	Droplet radius a [μm]	CCN concentration C_{AS} [mol/L]	Droplet acidity pH at 25 C [-]
1	8.81	1.96E-02	5.56
10	6.07	5.98E-02	5.51
100	4.16	1.86E-01	5.48

3.1 CCN の仕込み濃度 C_{AS} の評価

CCN 同化による新生雲粒内の化学種濃度を求めるには、先ず、CCN の仕込み濃度を知る必要がある。雲粒の競合的成長を考慮した雲粒平衡半径 a の変化などを CCN 個数密度 N の変化に対して Table.1 に示してある。CCN の個数密度（したがって、雲粒の個数密度） N が増加すればする程、雲粒半径 a は小さくなり、CCN の溶解濃度（仕込み濃度） C_{AS} は高くなっている。このような結果は気塊内で雲粒群が有限量の水蒸気を奪い合いながら競合的に成長する事に起因する。この様に CCN の個数密度の増加とともに雲粒サイズが小さくなる現象は、ツミー効果に関連して良く知られており、雲粒の競合的成長の特徴を示すものである。CCN の個数密度の増加による雲粒の小粒化は、CCN の 1 個当たりの質量は変化しないのに、雲粒 1 当たりの凝結水質量の減少をもたらす。したがって、CCN の個数密度の増加とともに仕込み濃度 C_{AS} は高くなる。

Table.1 に示す 25℃における pH の値は、いずれの CCN 個数密度に対しても、大気中の CO₂(g) による雨水の pH の値 5.6 よりも低い。したがって、CCN 同化による新生雲粒の酸性化の程度は CO₂(g) による雨水の酸性化の程度よりも高いと言える。

3.2 新生雲粒内の化学種濃度

CCN の (NH₄)₂SO₄ は雲粒内ではほぼ完全に解離すると仮定 ($v=3$) して、雲粒サイズを求めている。実際、CCN 乾燥半径が 1μm、大気水蒸気の飽和比が 1.0、CCN の個数密度が 10cc⁻¹ の場合、-30℃～+30℃の範囲で、雲粒内の [SO₄²⁻] はほぼ 6×10^{-2} M (Table.1 に見られごとく C_{AS} にほぼ等しい)、[NH₄⁺] はほぼ 1.2×10^{-1} M となり、完全解離の仮定が成立し、近似的には雲粒は中性と言える。完全解離の仮定は雲粒サイズを求めるという目的に対しては近似的に正しい。しかし、この条件下でも他の化学種の濃度範囲は広く、たとえば、[HSO₄⁻]、[NH₄OH]、[H₂SO₄] は、各々、 $6.8 \times 10^{-7} \sim 2.4 \times 10^{-5}$ M、 $1.2 \times 10^{-6} \sim 2.7 \times 10^{-5}$ M、 $3.3 \times 10^{-16} \sim 8.2 \times 10^{-14}$ M の様になり、[SO₄²⁻] や [NH₄⁺] に比べてオーダー的にもかなり低い濃度となる。したがって、数値計算における桁落ちが無ければ、Eq.(6) の電氣的中性の条件では SO₄²⁻ や NH₄⁺ よりもオーダー的に低い濃度で [H⁺] が定まる事が予想される。実際、Table.1 の pH は [H⁺] が 10⁻⁵ M 程度より低い事を示している。

Fig.3 と Fig.4 に、それぞれ、[HSO₄⁻] と [NH₄OH] を温度に対してプロットしてある。パラメータは CCN の個数密度である。[SO₄²⁻] や [NH₄⁺] よりもオーダー的にもかなり低い濃度である。いずれも、温度が高くなる程、また、CCN の個数密度が高くなる程、濃度は高くなる。

Fig.5 に [H⁺] を、(NH₄)₂SO₄ 濃度、すなわち、CCN の仕込み濃度 C_{AS} に対してプロットした。パラメータは温度である。濃度 C_{AS} は、競合的成長により雲粒サイズが小さくなるか、あるいは、CCN の乾燥半径が大きくなると高くなる。図は温度が高くなる程、また、CCN の個数密度が高くなる程、[H⁺] の高くなる事を示している。[H⁺] の増大は、 C_{AS} の 0.01～0.1M の範囲に比べ 0.1～1.0M の範囲では小さい。したがって、 C_{AS} が高くなると [H⁺] は飽和に達するがごとく振る舞う。

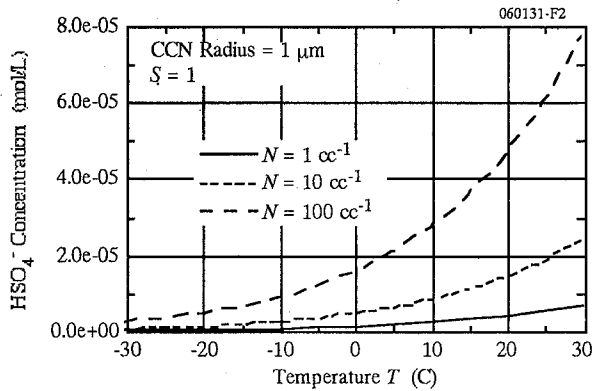


Figure 3 Variations of $[\text{HSO}_4^-]$ with temperature.

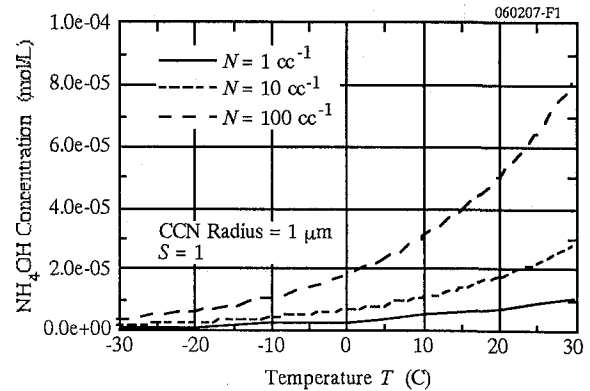


Figure 4 Variations of $[(\text{NH}_4)\text{OH}]$ with temperature.

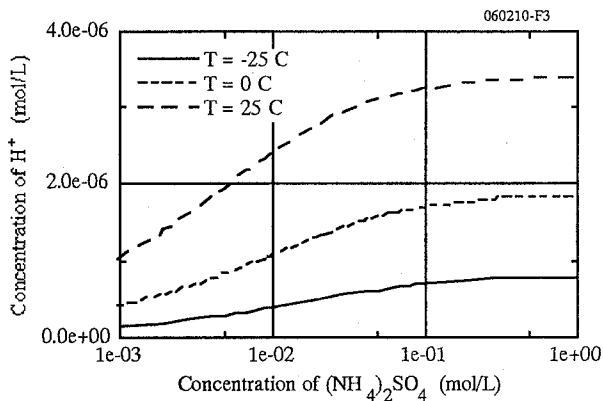


Figure 5 Variations of $[\text{H}^+]$ with C_{AS} .

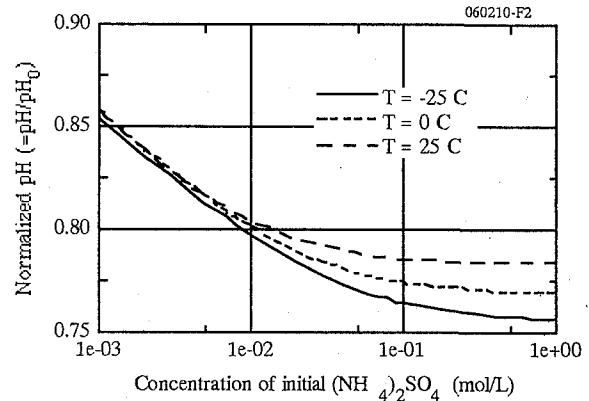


Figure 6 Variations of n-pH with C_{AS} .

Fig.6 は CCN の仕込み濃度 C_{AS} に対して pH をプロットしたものである。パラメータは温度である。pH は $C_{\text{AS}} = 0$ の時の pH (中性の pH) で正規化している (n-pH と略記)。n-pH は 1.0 より小さく、新生雲粒は CCN 汚染で酸性になる事を示す。n-pH は C_{AS} の減少関数で、 C_{AS} が高くなると、酸性度が高まる事を示している。 C_{AS} が 0.001~0.01M 程度では、温度による違いはあまり無いが、0.01M 程度より高くなると、温度による酸性度の違いが次第に顕著になる。

4 結論

CCN の溶解解離反応モデルと雲粒の競合的成長モデルとを組み合わせた計算の結果によると、次の様な事が明らかとなった。(1) 新生雲粒の CCN 同化による先天的汚染 (以後 CCN 汚染と称す) の程度は、温度が高い程高い；(2) CCN の個数密度の増加による雲粒サイズの減少は、新生雲粒の CCN 汚染の程度を高める；(3) CCN の溶解濃度 (仕込み濃度) C_{AS} が、ある程度よりも高くなると、CCN 汚染による新生雲粒の pH は飽和値に近付く様な振る舞いをする；(4) 新生雲粒の pH の値をみると、新生雲粒の CCN 汚染による酸性化の程度は、いずれの CCN 個数密度に対しても、後天的な $\text{CO}_2(\text{g})$ 汚染による雨水酸性化の程度よりも高い。

参考文献

1. Pruppacher, H. R. and Klett, J. D. (1980). *Microphysics of Cloud and Precipitation*, Reidel Publishing Co., Dordrecht, Holland, pp.350-353 and 412-447.
2. Twomey, S. (1977). *Atmospheric Aerosol*, Elsevier, New York, USA, p.289.
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.
4. Shiba, S., Hirata, Y. and Yagi, S. (2003). Effect of CCN Number Density on Radius and Temperature of Cloud Droplet Grown up Competitively, *Journal of Global Environment Engineering, JSCE*, Tokyo, Japan, Vol.9, pp.65-73.