

14. 雲粒酸性化におよぼす CCN 同化と大気 $\text{CO}_2(\text{g})$ 吸収の影響

Effects of CCN Assimilation and Atmospheric $\text{CO}_2(\text{g})$ Absorption on Cloud Droplet Acidification

芝 定孝*・八木俊策**

Sadataka SHIBA and Shunsaku YAGI

ABSTRACT; Almost all cloud droplets are formed by heterogeneous nucleation, i.e., by condensation of the atmospheric water vapor onto hygroscopic aerosol particles as $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ called cloud condensation nuclei (CCN). During cloud droplet formation, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ dissolves to break up into ions in condensed water. On the other hand, atmospheric gases as $\text{CO}_2(\text{g})$ are absorbed concurrently. Dissolution of CCN and absorption of $\text{CO}_2(\text{g})$ may interact each other through aqueous chemical reactions and, therefore, the resultant acidity of cloud droplets are different from those caused by CCN and $\text{CO}_2(\text{g})$ separately. In order to investigate the interactive effects on cloud droplet acidity a mathematical model has been constructed and made some numerical simulations. Calculations show that, at low temperature (less than about 10 degree Celsius), the higher the CCN concentration, the lower the cloud droplet acidity becomes. This means CCN acts as a buffer with $\text{CO}_2(\text{g})$ acidification at low temperature.

KEYWORDS; Buffer effect on acidity, cloud droplet acidification, interaction of CCN and $\text{CO}_2(\text{g})$

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雲粒凝結核（CCN）を利用する heterogeneous nucleation である事に起因する。ケルビンの理論によると、大気中では純粋の凝結水のための雲粒が生成する可能性は極めて低く、不可能と言っても過言ではない。これに対して、雲粒凝結核（CCN）が存在すれば、大気水蒸気の過飽和度が 1% 以下という低い値でも、CCN 上に大気水蒸気は容易に凝結し雲粒が生成する。ある程度大きい CCN の場合には、大気水蒸気が不飽和でさえも雲粒は生成する。

上述の雲粒汚染に関する先天的あるいは後天的という分類によれば、雲粒自身の構成要素となる水蒸気以外の大気ガスの吸収は雲粒に後天的汚染をもたらすものと言える。ところで、大気中では、 $\text{N}_2(\text{g})$ と $\text{O}_2(\text{g})$ の主要大気ガスに続いて安定した高濃度で存在する大気ガスは $\text{CO}_2(\text{g})$ である。通常、これ等は大気汚染ガスとは見なされない。しかし、これ等のガスのうち $\text{CO}_2(\text{g})$ は雲

* 無所属（元大阪大学） Independent (formerly Graduate School of Engineering Science, Osaka University).

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

粒の水素イオン濃度を高めるので、汚染ガスと言えない事もない。すなわち、雲粒酸性化の観点からも $\text{CO}_2(\text{g})$ は注目すべき大気ガスである。また、 $\text{CO}_2(\text{g})$ は、これ等の主要ガスを除く他の大気汚染ガスに比べ、特異的であると言える。その大気濃度が格段に高いと言うだけではない。 $\text{CO}_2(\text{g})$ が水に吸収され平衡濃度に達する時間スケールも $\text{N}_2(\text{g})$ と $\text{O}_2(\text{g})$ を除く他の大気ガスと比べて格段に小さい。比較的時間スケールの小さい $\text{SO}_2(\text{g})$ と比べても、大きさのオーダーで 2 程度も小さい。したがって、他の大気汚染ガスと $\text{CO}_2(\text{g})$ との混合ガスの雲粒吸収濃度の非定常計算においては、 $\text{CO}_2(\text{g})$ のみは、その平衡濃度をあたかも初期濃度であるかのごとく取り扱う事が可能である。むしろ、そうしなければ、通常の計算スキームでは雲粒の濃度計算は困難である。この様な事を考慮し、本報告では CCN 溶解と $\text{CO}_2(\text{g})$ 吸収とを合わせて雲粒汚染機構において先天的な雲粒汚染をもたらす現象と考えた。

雲粒の汚染は、CCN である大気中の吸湿性エアロゾル（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 である）が大気水蒸気を吸着し潮解する事から始まる。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 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ことになる。この CCN 汚染の結果、新生雲粒は酸性となり、CCN 濃度が高い程、雲粒の酸性度の高くなる事は前回の地球環境シンポジウムで報告した（芝・八木、2006）。

本研究では新生雲粒の汚染源となる CCN を硫酸アンモニウムとし、CCN の溶解と同時に $\text{CO}_2(\text{g})$ が吸収される場合を取り扱っている。CCN 溶解（同化）と $\text{CO}_2(\text{g})$ 吸収のいずれも単独では雲粒の酸性化をもたらすことは明らかにされている。しかし、後述の雲粒内の平衡化学反応を基礎として作成した CCN 同化と $\text{CO}_2(\text{g})$ 吸収の数式モデルを用いた数値計算によると、温度が 10C 程度より低い温度において、CCN は $\text{CO}_2(\text{g})$ による雲粒の酸性化を緩和する働きを有する事が認められた。一方、温度が 15C 程度より高くなると、その様な効果は認められなかった。ただし、CCN 濃度増加による（CCN 乾燥半径が一定でも、雲粒の個数密度の増加とともに増大する）雲粒酸性度増加率は次第に減少し、雲粒の酸性度（pH）は次第に平衡に達する。

2 CCN 同化と $\text{CO}_2(\text{g})$ 吸収による雲粒酸性度

CCN の同化は新生雲粒に先天的汚染をもたらす、CCN 濃度（ C_{As} ）が高い程、また、 $\text{CO}_2(\text{g})$ 濃度が高くなる程、やはり、雲粒の酸性度は高くなる。この様な結果は CCN 同化と $\text{CO}_2(\text{g})$ 吸収が別々に単独で行われた場合に明らかとなった結果である。これ等が同時に行われた場合には、相互作用の為に、複雑な結果が生じるものと予想される。

2.1 CCN 同化と $\text{CO}_2(\text{g})$ 吸収の化学反応とその支配方程式

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ものと仮定する。





平衡反応式 Eqs.(1)～(9)の平衡定数を、それぞれ、 K_{SP} 、 K_{S1} 、 K_{S2} 、 K_{A} 、 K_{A0} 、 K_{CO2} 、 K_{C1} 、 K_{C2} 、 K_{W} とする（各定数の値は Table 1 に示す）。

ここで、変数（化学種濃度） x_1 、 x_2 、 x_3 、 x_4 、 y_1 、 y_2 、 y_3 、 x_{G} 、 y_{G} 、 z を次の様に定義する。

$$(x_1, x_2, x_3, x_4) = ([\text{HSO}_4^-], [\text{SO}_4^{2-}], [\text{NH}_4^+], [\text{NH}_4\text{OH}]) \quad (10)$$

$$(y_1, y_2, y_3, z) = ([\text{CO}(\text{aq})], [\text{HCO}_3^-], [\text{CO}_3^{2-}], [\text{H}^+]) \quad (11)$$

$$(x_{\text{G}}, y_{\text{G}}) = ([\text{NH}_3(\text{g})], [\text{CO}_2(\text{g})]) \quad (12)$$

そうすると、電気的中性の条件より、次式が成立する。

$$z + x_3 = \frac{K_{\text{W}}}{z} + x_1 + 2x_2 + y_2 + 2y_3 \quad (13)$$

また、元素 S、N、C を含む化学種に関するそれぞれ物質収支より次ぎの各式を得る。

$$C_{\text{AS}} = x_1 + x_2 \quad (14)$$

$$2C_{\text{AS}} = x_3 + x_4 + \frac{x_4}{H_{\text{X}}} = x_3 + \alpha_{\text{X}}x_4 \quad (15)$$

$$H_{\text{Y}}C_{\text{CG}} = C_{\text{C}} = y_1 + y_2 + y_3 + \frac{y_1}{H_{\text{Y}}} = \alpha_{\text{Y}}y_1 + y_2 + y_3 \quad (16)$$

新生雲粒の平衡サイズが与えられると、CCN、すなわち、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 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 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 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、以上の式より次式を得る。

$$z = \frac{z + K_{\text{S2}}}{z + K_{\text{S2}} + C_{\text{AS}}} \left\{ \frac{K_{\text{W}}}{z} \left(1 + \frac{2\alpha_{\text{X}}C_{\text{AS}}}{K_{\text{A}} + \alpha_{\text{X}}K_{\text{W}}/z} \right) + \frac{K_{\text{C1}}(z + 2K_{\text{C2}})C_{\text{C}}}{\alpha_{\text{Y}}z + K_{\text{C1}}(z + K_{\text{C2}})} \right\} \quad (17)$$

ただし、 α_{X} 、 α_{Y} 、 C_{C} は次式で与えられる。

$$(\alpha_{\text{X}}, \alpha_{\text{Y}}, C_{\text{C}}) = \left(1 + \frac{1}{H_{\text{X}}}, 1 + \frac{1}{H_{\text{Y}}}, p_{\text{CO2}}K_{\text{CO2}} \right) \quad (18)$$

p_{CO2} は $\text{CO}_2(\text{g})$ の大気中の分圧で $360\text{ppmv}(=360 \times 10^{-6}\text{atm})$ である。 H_{X} 、 H_{Y} は $\text{CO}_2(\text{g})$ 、 $\text{NH}_3(\text{g})$ の分配係数で、それぞれの溶解の平衡定数 K_{CO2} 、 K_{A0} と次の様な関係がある。

Table 1. Values of Equilibrium Constants at 25 C.

K_{SP}	K_{S1}	K_{S2}	K_{A0}	K_A	K_{CO2}	K_{C1}	K_{C2}	K_W
1.82	1000	1.02×10^{-2}	57.6	1.81×10^{-5}	3.41×10^{-2}	4.30×10^{-7}	4.86×10^{-11}	10^{-14}

Table 2. 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

$$(H_X, H_Y) = (K_{CO2}RT, K_{A0}RT) \quad (19)$$

ただし、 R と T はガス定数 ($=8.206 \times 10^{-2}$ atm/M/K) と温度 (K) で、 $x_4 = H_X x_G$ 、 $y_1 = H_Y y_G$ となる。

z について Eq.(17) を数値計算で解き、これを $[H^+]$ とする。 $[H^+]$ が求められると他の化学種の濃度は容易に計算できる。

2.2 CCN 溶解の濃度 C_{AS} の評価について

CCN の濃度 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。従来は、CCN 上に凝結した雲粒平衡半径は、ケーラーモデルを用いて評価されるのが常である (Pruppacher and Klett, 1980)。しかし、ツォミー効果に関連して、ケーラーモデルが実際の大気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、水蒸気が無限に存在する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) に係わらず、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 (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仮定)。したがって、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。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室の場合に限られると言えよう。

そこで、Shiba 等は雲粒サイズ評価モデル (Shiba et al., 2001; 2003) を開発し、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。CCN の初期の乾燥半径が $1 \mu\text{m}$ の場合の一例を Table.2 に示す。表中の a は雲粒の平衡半径 (μm) で N は CCN の個数密度 (cc^{-1}) である。その時の CCN 濃度 C_{AS} も示しており、この表より C_{AS} のおよその値が推測される。CCN の初期の乾燥半径が同一でも、CCN の個数密度の増加とともに C_{AS} は増加することに注意すべきある。

CCN 溶解 (同化) に際して、 C_{AS} は溶解度積以下であれば $\text{CO}_2(\text{g})$ 吸収とは独立に変化し得る。また、大気中の $\text{CO}_2(\text{g})$ 濃度も C_{AS} 濃度とは独立に変化し得る。しかし、ここでは、 $[\text{CO}_2(\text{g})]$ はその一定の大気分圧 $p_{\text{CO}_2} = 360 \text{ ppmv}$ に対応する各温度での値とした。モル濃度に換算すると、25C では $[\text{CO}_2(\text{g})] = 1.472 \times 10^{-5} \text{ M}$ である。

3 数値シミュレーションの結果

Eq.(17) により $[H^+]$ を求め、CCN 同化と $\text{CO}_2(\text{g})$ 吸収の相互作用 $\text{CO}_2(\text{g})$ を調べた。簡単の為に、すべての計算において、 $\text{CO}_2(\text{g})$ 濃度は一定とし、温度および CCN 濃度を変化させた。

3.1 CCN の仕込み濃度 C_{AS} の影響

前回は、CCN 同化のみによる新生雲粒内の $[H^+]$ は、25C 程度では 340 ppmv の $\text{CO}_2(\text{g})$ による雲粒の $[H^+]$ ($=2.51 \times 10^{-6} \text{ M}$ あるいは $\text{pH} = 5.6$) よりも高くなることを報告した (芝・八木, 2006)。

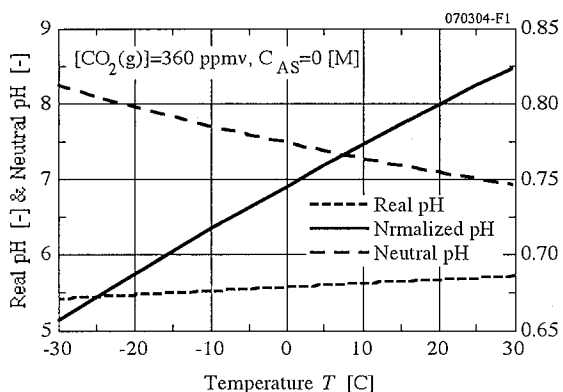


Figure 1 Variations of pH with temperature.

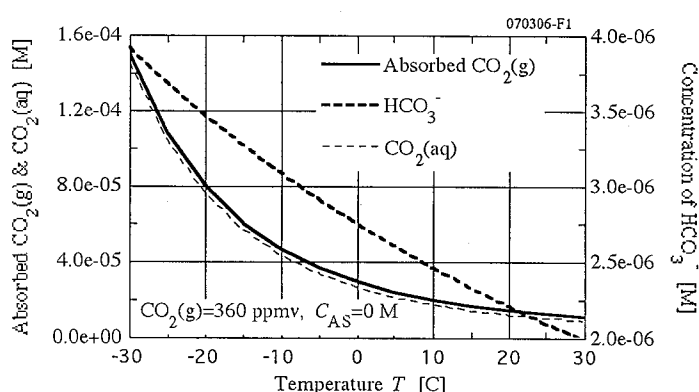


Figure 2 Variations of chemical species with temperature.

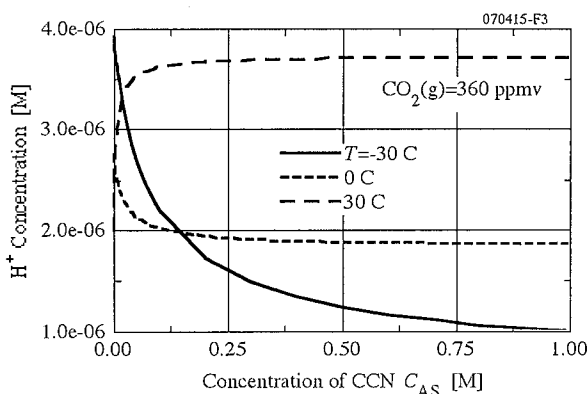


Figure 3 Variations of $[H^+]$ with C_{AS} .

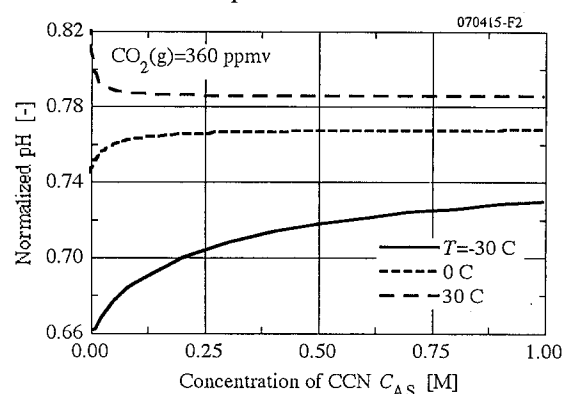


Figure 4 Variations of n-pH with C_{AS} .

そこで、まず、Fig.1、2 に CCN 同化が無く ($C_{AS}=0$)、 $CO_2(g)$ 吸収のみの場合について、pH および雲粒内の化学種濃度を示す。中性 ($[H^+]$ と $[OH^-]$ とが等しい) に対応する pH、Neutral-pH は温度上昇とともに減少する。したがって、Real-pH ($= -\log_{10}[H^+]$) を Neutral-pH で正規化した Normalized-pH は、逆に、増加する。酸性度を評価するには、Normalized-pH を用いる必要がある。Fig.1 では Normalized-pH が 1.0 よりも小さく、 $CO_2(g)$ 吸収により雲粒は酸性化することを示している。また、 $[HCO_3^-] \gg [CO_3^{2-}]$ であり、Fig.2 の $[HCO_3^-]$ は $[H^+]$ に近似的に等しい。

Figs.3、4 に CCN 同化の効果を C_{AS} の変化に対して示す。Fig.3 を見ると、-30C や 0C の低温においては、CCN 同化の程度が高いほど、すなわち、 C_{AS} が高い程、雲粒内の $[H^+]$ は低くなる。特に、 C_{AS} の低濃度側でその効果が大きい。しかし、30C の高温側では、 $[H^+]$ を高めるように作用する。ただし、 C_{AS} が高くなるにつれ、その効果は緩くなり飽和状態に漸近する。

Fig.4 の Normalized-pH の変化は、何れも 1.0 よりも小さく、CCN 同化と $CO_2(g)$ 吸収の結果、雲粒が酸性化されることを示す。-30C や 0C の低温においては、 C_{AS} が高い程、Normalized-pH は高くなり、酸性度が緩和されていることが分かる。一方、30C の高温側では、酸性度そのものは低温側より低いけれども、 C_{AS} が高い程、Normalized-pH は低くなり、酸性度が強化されている。これ等の結果は、低温側では CCN 同化が $CO_2(g)$ 吸収による酸性化に対する緩衝作用を有し、その作用は CCN 濃度の増加とともに強くなることを意味する。

3.2 雲粒酸性化への寄与

Figs.3、4 で見た結果は CCN 同化と $CO_2(g)$ 吸収の相互作用の結果である。相互作用の結果、CCN 同化は低温側で雲粒酸性化に対して、緩衝作用を有することが示された。ここでは、CCN 同化

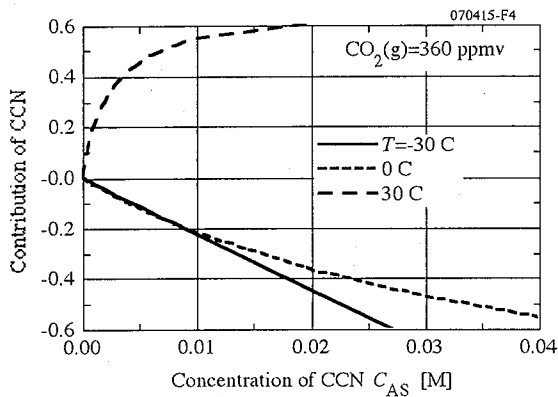


Figure 5. Variations of contribution of CCN with C_{AS} .

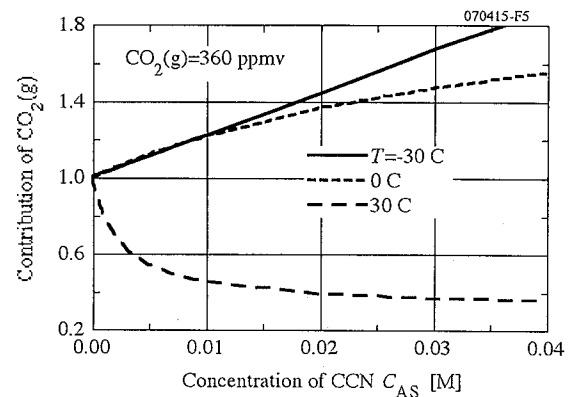


Figure 6. Variations of contribution of $CO_2(g)$ with C_{AS} .

と $CO_2(g)$ 吸収の雲粒酸性度への寄与率（酸性度の高低にかかわらず、両方合わせると 1.0 であるが、個々の値はかならずしも 1.0 以下や正とは限らない）を基に、その個々の作用を考察する。まず、酸性度への CCN 同化と $CO_2(g)$ 吸収の寄与率、 CNT_{CCN} 、 CNT_{CO_2} を次の様に定義する。

$$CNT_{CCN} = \frac{[HSO_4^-] + 2[SO_4^{2-}] - [NH_4^+]}{[H^+]} \quad (20)$$

$$CNT_{CO_2} = \frac{[HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}]}{[H^+]} \quad (21)$$

Fig.5 は CCN 濃度 C_{AS} に対して CCN 同化の酸性化に対する寄与率 CNT_{CCN} をプロットしたものである。低温側（-30C と 0C）では、その値が負である。しかし、 CNT_{CO_2} をプロットした Fig.6 より、低温側（-30C と 0C）では、 $CO_2(g)$ 吸収による雲粒酸性化への正の寄与が非常に大きいので、CCN 同化と $CO_2(g)$ 吸収の寄与を総合した結果はほぼ 1.0 となる。この様に、負の場合、 $CO_2(g)$ 吸収に起因する 1.0 よりも大きい正の寄与分の内幾らかと CCN 同化に起因する負の寄与分とが相殺している。CCN 同化は雲粒酸性化に対する緩衝作用（中和）を有することを意味する。この緩衝効果は Eq.20 の分子における $[NH_4^+]$ が高くなることに起因する。

一方、高温側（30C）の CCN 寄与分は正の値を取り、酸性化を強化する。高温側では $CO_2(g)$ 吸収の寄与は小さいが、CCN 寄与分と総合した結果はやはりほぼ 1.0 となる。

4 結論

CCN 同化と $CO_2(g)$ 吸収による雲粒内平衡反応モデルを用いた数値計算の結果によると、次の様な事が明らかとなった。(1) CCN 同化は低温（ほぼ、10C 以下）においては、 $CO_2(g)$ 吸収による雲粒酸性化に対する緩衝作用を有する；(2) CCN 同化は高温においては、その様な緩衝作用は無く、雲粒酸性化を強化する。

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.
5. 芝 定孝, 八木俊策 (2006) : 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, 土木学会地球環境委員会: 第 14 回地球環境シンポジウム講演論文集, pp.65-70.