

水表面における気泡群によるガス交換過程のモデル化

森 信人*・今村正裕**・山本亮介***

1. 緒 言

大気・海洋境界面におけるガス輸送のメカニズムの解明と精度良い推定は、地球上の物質循環を考える上で重要な問題である。一般に大気海洋間のガス輸送は Liss and Merlivat (1986) の提案した風速依存のガス交換モデルを用いて推定されることが多い。Liss and Merlivat (1986) のモデルでは風速が 13 m を越えると急激にガス交換速度が増加するが、詳細な検討を行った例はそれほど多くない。高風速時におけるガス交換速度の増加は、海面における乱れの増加など様々な原因が考えられているが、砕波により取り込まれる気泡はその原因の有力な一つとされている (Merlivat and Memery 1985)。また、気泡による海面近傍におけるガス交換は、飽和状態近傍において径の小さい気泡がもたらす気体の総量が限られるため、比較的大きな径の気泡が重要であるとの報告もあるが (Keeling 1993)、定量的な評価はあまり行われていない。

そこで本研究では、砕波により取り込まれる比較的大きな径を持つ気泡群のガス交換についてモデル化を行い、実験結果よりその妥当性について検討を行う。

2. 気泡群によるガス交換のモデル化

(1) 気泡によるガス交換のバルクモデル

砕波により水表面から気泡が取り込まれ、それがある水深まで沈んだ後に上昇し、空气中に解放される過程のモデル化を考える。一般的に、対象とする気体の溶解度を $S[\text{mol/m}^3/\text{atm}]$ 、大気中の気体の分圧を P_g 、気体の水に対する分圧を P_l とおくと、ガスフラックス $F[\text{mol/m}^2/\text{s}]$ は次式で表される。

$$F = KS(P_g - P_l) \quad (1)$$

ここで $K[\text{m/s}]$ はバルクのガス交換速度である。上昇する気泡によるガス交換過程を対象とする場合、気泡の内圧は表面張力・静水圧・動圧より変化するが、ここでは静水圧のみを考慮する。

水中に取り込まれた気泡は、水中で完全に溶解するものと再浮上し大気中に解放されるものがあるため、バルクのガス交換速度 K を次のように分割して考える。

K_{in} : 気泡により水中に入るガス交換速度

K_{out} : 気泡が水中から抜けることにより大気に戻されるガス交換速度

これより、式 (1) は次式のように書き換えられる。

$$F = K_{in}SP_g - K_{out}SP_l \quad (2)$$

Fechss et al. (1987) によると、気泡による交換過程は気泡径に応じて以下の 3 つに分類される。

1. 水中で溶解し無くなる微小気泡 (半径 $50 \mu\text{m}$ 以下)
2. 水中で平衡状態になるが無くならない中間気泡
3. 水中で平衡状態に達せず大気中に解放される気泡 (半径 $500 \mu\text{m}$ 以上)

上記の分類に従い、気泡によるガスフラックス F を完全に溶解する気泡によるものとそれ以外に分類すると、 F は次式のように書くことができる。

$$F = \frac{P_g}{RT} \left\{ V_a + V_b \left[\frac{\Delta P}{P_g} - \left(\frac{P_l}{P_g} - 1 \right) \right] \right\} \quad (3)$$

ここで V_a および V_b は、溶解・消滅する気泡および大気中に解放される気泡の全体積、 P_g は大気圧、 ΔP は気泡内の圧力と大気圧の差を示す。Ostwald の溶解係数 α を用いて式 (3) を展開し、式 (2) と比較すると、ガス交換速度について次式の関係が求まる。

$$K_{out} = \frac{V_a}{\alpha} \quad (4)$$

$$K_{in} - K_{out} = \frac{V_a}{\alpha} + \frac{\Delta P}{P_g} \frac{V_b}{\alpha} \quad (5)$$

$\Delta P/P_g$ は、静水圧による気泡内の圧力増大を示し、水深依存する。

(2) 代表スケールの定義

砕波により水中に混入された気泡群が上昇する過程では様々なスケールや物理・化学量が存在する (図-1)。鉛直方向下向き 1 次元を考え、水面を $z=0$ と定義する。鉛直方向の深さおよび高さは、水中に混入された気泡の初期深さ z_s 、水圧増加するスケール (例えば水圧が 2 倍

* 正会員 工博 (財)電力中央研究所 水理部
** 正会員 工修 (財)電力中央研究所 環境科学部
*** 正会員 工修 (財)電力中央研究所 水理部

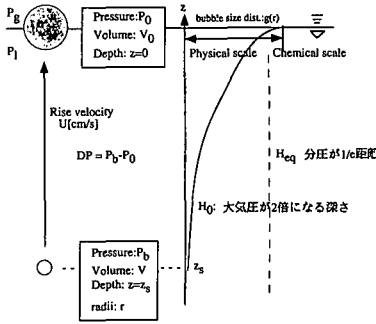


図-1 座標・パラメータの概略

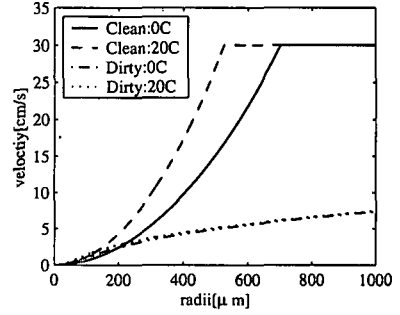


図-2 気泡の上昇速度 U と気泡径 r の関係

となる深さ H_0), 気泡と液体のガスの分圧比が変化するスケール ($1/e$ となる深さ H_{eq}) が考えられる。ここでは、物理的な代表鉛直高さ H_0 と化学的な代表鉛直高さ H_{eq} を次式のように定義する。

$$H_0 = \frac{P_0}{\rho g} \quad (6)$$

$$H_{eq} = \frac{V_0}{RT} \frac{U}{kr^2 S} \quad (7)$$

また、水表面における値は下付添え字 0 で表し、水面における気泡の体積を V_0 と表す。

(3) 単一気泡の上昇速度とガス交換速度

砕波により生成される気泡群は、ガス交換により気泡径が変化しつつ上昇する。現実には風によるシアと砕波による乱れの中を多数の気泡が上昇するが、本研究では気泡の上昇速度として静水中の単一気泡が上昇する簡単な場合を考える。この場合、気泡の上昇速度は、気泡界面が綺麗である (Clean) か汚れている (Dirty) か否で変化する。Clean な気泡の場合、気泡の上昇速度 U [m/s] は、気泡半径 $r < 100 \mu\text{m}$ で

$$U^2 = \frac{1}{3} \frac{gr^2}{\nu} \quad (8)$$

$r \geq 100 \mu\text{m}$:

$$U - 2.2 \sqrt{\frac{\nu U}{2r}} - \frac{gr^2}{9\nu} = 0 \quad (9)$$

$Re > 700$:

$$U \approx 0.3 \text{ m/s} \quad (10)$$

となる (Batchelor 1967)。また Dirty な気泡の場合、剛体のような振る舞いとなるため、Ossen 近似による速度を用いる。図-2 に示すのは、水温 0 および 20 度の場合の気泡の上昇速度 U と気泡径 r の関係である。これより、Clean な気泡の場合、気泡径が水温 0 度で約 $700 \mu\text{m}$ 、20 度で約 $500 \mu\text{m}$ より大きいと気泡はほぼ一定速度で上昇することがわかる。

また単一気泡のガス交換速度 k [m/s] は、Clean な気泡では $r < 500 \mu\text{m}$ において

$$k = 8 \sqrt{\frac{\pi D U}{6r}} \quad (11)$$

$r \geq 500 \mu\text{m}$:

$$k = 8 \sqrt{\frac{\pi D U}{2r}} \quad (12)$$

を、Dirty な気泡については

$$k = 8 \sqrt{\frac{D^2 U}{r^2}} \quad (13)$$

を用いる (Levich 1962)。ここで D は気体の拡散係数である。

(4) 気泡群によるガス交換のモデル化

Merlivat and Memery (1983) により、気泡径が $300 \mu\text{m}$ より大きな気泡については溶解による気泡径の変化は無視できることが明らかにされている。そこでここでは、気泡径が $300 \mu\text{m}$ より大きな気泡を対象とし、気泡径が静水圧のみに依存し変化すると仮定する。この過程は、ガス交換速度の比較的低い気体に対して有効である。個々の気泡を通じて交換される気体のモル数 n は、個々の気泡に対するガス交換速度 k を用いて次式のように表される。

$$\frac{dn}{dt} = k(r) r^2 S (P_t - P_b) \quad (14)$$

$$U(r) \frac{dn}{dz} = k(r) r^2 S (P_t - P_b) \quad (15)$$

ここで P_b および P_t は気泡内および水中の気体の分圧である。静水圧による気泡の圧縮を考えると、気泡の体積 V_b は次式のように表され、

$$V_b = \frac{V_0 P_0}{P_b - \rho g z} \quad (16)$$

また、気泡内のガスの分圧 P_b は次式で表される。

$$P_b = \frac{nRT}{V_0} \left(1 - \frac{\rho g z}{P_0} \right) \quad (17)$$

さらに式 (15) および (17) より、次式を得る。

$$U \frac{dn}{dz} = kr^2 S \left[P_t - \frac{nRT}{V_0} \left(1 - \frac{\rho g z}{P_0} \right) \right] \quad (18)$$

気泡群に対するガスフラックスの基本モデルは Merlivat and Memery (1985) の提案した次式の形を用いる。

$$F = \int_0^{\infty} \int_{-\infty}^0 \xi(r, z) N(r, z) dz dr \quad (19)$$

ここで、 $\xi(r, z)$ は気泡群のソース関数であり、 $N(r, z)$ は気泡が初期位置から水面へ届くまでに交換する気体の量である。 ξ については、水面における気泡が径に対して密度関数 ϕ を持ちかつ気泡が深さ方向に指数関数的に分布すると仮定する。この仮定の下では ξ は代表水深 z_s を用いて次式のように表す。

$$\xi(r, z) = U(r) \phi(r) \frac{e^{z/z_s}}{z_s} \quad (20)$$

気泡の上昇速度 U については気泡径のみに依存すると仮定している。先に定義した、 H_0 および H_{eq} を用いると、式 (18) は次式のように書き換えられる。

$$U \frac{dn}{dz} = \frac{1}{H_{eq}} \left[\frac{P_i V_0}{RT} - \left(1 - \frac{z}{H_0} \right) n \right] \quad (21)$$

気泡の初期位置 z_s におけるモル数を $(P_0 V_0)/(RT)$ とし、上記の式を z について積分し、初期位置から水面に出るまでのガスの変化量 N を得る。

$$N(r, z) = \frac{P_0 V_0}{RT} \left\{ 1 - \exp \left[\frac{z_s (2H_0 - z_s)}{2H_0 H_{eq}} \right] \right\} + \frac{P_i V_0}{RT} \sqrt{\frac{\pi H_0}{2H_{eq}}} \exp \left(\frac{H_0}{H_{eq}} \right) \cdot \left[\operatorname{Erf} \left(\frac{H_0}{\sqrt{2H_0 H_{eq}}} \right) - \operatorname{Erf} \left(\frac{H_0 - z_s}{\sqrt{2H_0 H_{eq}}} \right) \right] \quad (22)$$

式 (22) に鉛直分布関数を掛けて z について積分すると次式が得られる。

$$\int_{-\infty}^0 \frac{e^{z/z_s}}{z_s} N(r, z) dz = P_0 SA(r) + P_i SB(r) \quad (23)$$

$$A(r) = 1 + \sqrt{\frac{\pi H_0 H_{eq}}{2}} \exp \left[\frac{H_0 (H_{eq} + z_s)^2}{2H_{eq} z_s^2} \right] \cdot \left\{ \operatorname{Erf} \left[\sqrt{\frac{H_0}{2H_{eq}}} \left(1 + \frac{H_{eq}}{z_s} \right) \right] - 1 \right\} \quad (24)$$

$$B(r) = \sqrt{\frac{\pi H_0}{2H_{eq}}} \left\{ \exp \left[\frac{H_0 (H_{eq} + z_s)^2}{2H_{eq} z_s^2} \right] \cdot \left\{ \operatorname{Erf} \left[\sqrt{\frac{H_0}{2H_{eq}}} \left(1 + \frac{H_{eq}}{z_s} \right) \right] - 1 \right\} - \exp \left(\frac{H_0}{2H_{eq}} \right) \operatorname{Erf} \left(\sqrt{\frac{H_0}{2H_{eq}}} \right) \right\} \quad (25)$$

$\sqrt{H_0/2z_s} \gg 1$ と仮定した場合には、 $\operatorname{Erf}(x) = 1 - e^{-x^2}/x\sqrt{\pi}$ の関係式より、式 (24) および (25) は以下の様に簡略化でき、

$$A'(r) = \frac{z_s}{H_{eq} + z_s} \quad (26)$$

$$B'(r) = \frac{H_{eq}}{H_0} \frac{z_s^2}{(H_{eq} + z_s)^2} \quad (27)$$

これは Keeling (1993) の式と一致する。

最終的に上昇する気泡群についてのガスフラックス F は次式のように表される。

$$F = \frac{4\pi}{3\alpha} \int_0^{\infty} U(r) \phi(r) [P_0 SA(r) + P_i SB(r)] dr \quad (28)$$

これを式 (2) および式 (4)、式 (5) と比較すると、バルクのガス交換速度との関係が得られる。

$$K_{out} = \frac{4\pi}{3\alpha} \int_0^{\infty} r^3 U(r) \phi(r) A(r) dr \quad (29)$$

$$K_{in} - K_{out} = \frac{4\pi}{3\alpha} \int_0^{\infty} r^3 U(r) \phi(r) B(r) dr \quad (30)$$

(5) 砕波により混入する気泡群のパラメータ化

式 (28) により気泡群によるガスフラックスを求めることができるが、幾つか未決定の関数および物理量があり、これらを実験や現地観測結果から決める必要がある。

式 (20) において気泡ソース関数 ξ に対して鉛直方向の関数形を仮定したが、気泡密度関数 ϕ については議論を行わなかった。一般に水表面における気泡の密度関数 ϕ は r^{-b} という形で表される (Thorpe et al. 1992)。水面近傍の観測が難しいため、 b の値の正確なデータは得られおらず、Woolf (1997) は $b \approx 2.5 \sim 4.5$ の範囲でばらつきがあることと報告している。本研究では $b=4$ を用い、気泡径の上限は 5 mm とした。

砕波により混入する気泡の体積については、風速依存の経験式が存在する。Cipriano and Blanchard (1981) は、水槽実験より白波率 W_B と全気泡混入量 V_{total} [m/s] の関係を次式のように求めている。

$$V_{total} = 6.25 \times 10^{-3} W_B \quad (31)$$

さらに、白波率 W_B と風速 U_{10} の関係については、Monahan and O'Muircheartaigh (1980) が提案した：

$$W_B = 3.84 \times 10^{-6} U_{10}^{3.41} \quad (32)$$

の関係式を用いる。式 (31) および (32) より、水中に取り込まれる気泡の全体積 V_{total} を風速の関数として得ることができる。

また、気泡の初期混入深さ z_s は海象条件に依存し、 $H_{1/3}$ の数倍程度の深さまで達するとの観測結果があるが、ここでは Keeling (1993) が用いた $z_s = 0.25$ m を用いる。

(6) 単一気泡が上昇する場合のガス交換速度

ついで単一気泡が上昇する場合について式 (28) を簡素化する。気泡の上昇速度について式 (8)～(10) を、気泡のガス交換係数 $k(r)$ について式 (11)～(13) を用いると、式 (7) より Clean な単一気泡に対する H_{eq}/z_s は

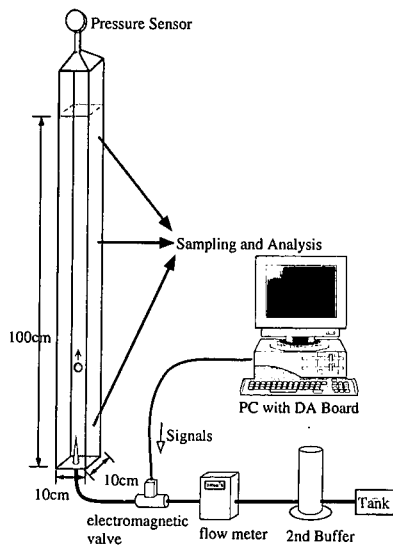
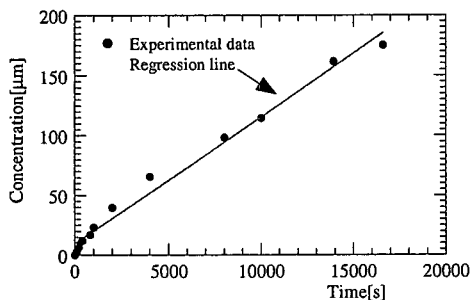
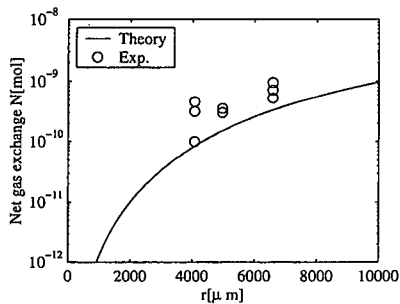


図-3 カラム実験の概要

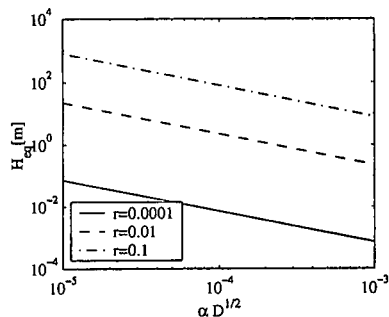
図-4 カラム実験における濃度の時間変化：気泡径 $r=2$ mm図-5 単一気泡に対する全ガス交換量 N と気泡径 r の関係

次式の関係を持つ。

$$\frac{H_{eq}}{z_s} = \frac{\sqrt{2\pi}}{6\alpha z_s} \sqrt{\frac{r^3 U(r)}{D}} \quad (33)$$

さらに、特 (29) および (30) のバルクのガス交換速度は、次のように簡略化される。

$$K_{out} = A(r) \quad (34)$$

図-6 気体の物性値 $\alpha\sqrt{D}$ と H_{eq} の関係 ($r=0.1$ cm, 0.01 cm, 0.0001 cm の場合)

$$K_{in} - K_{out} = \frac{A(r)}{B(r)} \quad (35)$$

単一気泡のガス交換過程については、次節において実験結果と検証を行う。

3. モデルの比較検証

(1) 単一気泡について

上記のモデルの妥当性を検討するため、単一気泡の上昇実験を行い、個々の径に対するガス交換量およびガス交換速度を計測した。実験は図-3 に示すように、断面(幅 $0.1 \times$ 奥行き $0.1 \times$ 高さ 1.0 m)の鉛直カラムに水を満たし、ガスポンプからバッファを経て開閉時間を制御可能な電磁バルブの開閉により、カラム底面から一定時間間隔で気泡を生成した。今回の実験では水温 15 度の純水を用い、ガスとして濃度 302 ppm の N_2O 気泡を 1 秒間隔で生成した。一定の時間間隔で水を採水し、ガスクロマトグラフィを用いてヘッドスペース法により分析することにより、カラム中におけるガス濃度の時間変化を計測し、ガス濃度の時間変化および放出した気泡の個数より、気泡 1 個当たりのガス交換量を計測した。

図-4 に示すのは、気泡径 $r=2$ mm の場合のカラム内の気体の濃度の時間変化である。気体の濃度がそれほど高くないことと拡散係数および Ostwald の溶解係数がそれほど大きくないため、カラム中の気体の濃度はほぼ単調に増加する。カラム実験により得られた気体濃度の時間変化から気泡 1 個が上昇する場合のガス交換量を求めた。図-5 はガス交換量 N と気泡径 r の関係である。図中の実線は N_2O について式 (34) を用いた場合であり $\circ$ は実験値を示す。 N_2O についての物性値については、 $\alpha=7.784$, $D=1.80 \times 10^{-5}$ を用いた。両者に多少の差異はあるものの、定性的な傾向は一致している。

(2) バルク量の比較

ついで、気泡群に対するガス交換速度について既存のモデルとの比較を行う。図-6 は、式 (7) を用いて気体の物性値 $\alpha D^{1/2}$ と H_{eq} の関係について、代表的な気泡径

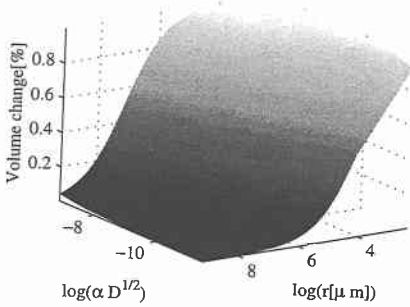


図-7 気体の特性値 $\alpha\sqrt{D}$ と気泡径 r および気泡体積変化 V_0 の関係

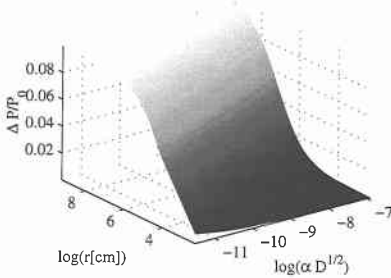


図-8 気体の物性値 $\alpha\sqrt{D}$ と気泡径 r および圧力変化 ΔP の関係

$r=0.1$ cm, 0.01 cm, 0.0001 cm に対してプロットしたものである。図より αD が大きい r が小さい場合に H_{eq} の値が小さくなることからわかる。図-7 および 8 は、式 (4), (5), (24) および (25) より求めた気体の物性: $\alpha D^{1/2}$ および r と気泡上昇時に変化する気泡の体積変化および圧力変化の関係である。これより上昇気泡のガス交換による気泡体積の変化と圧力変化は逆の傾向があることがわかる。物性値を固定した場合、気泡径が大きくなるほど気泡の体積変化率および圧力変化は増大することがわかる。

最後に図-9 に示すのは、温度 20°C の CO_2 についてのバルクのガス交換速度 K_{out} と風速 U_{10} の関係である。図中の実線は式 (29) に式 (31) および (32) を組み込み、 $b=4$ とした場合の K_{out} と U_{10} の関係を示す。点線は Liss and Merlivat (1986) による実験式、破線は Keeling (1993) の Case 1 の場合を示したものである。風速 13 m/s 以上の高風速域で Liss and Merlivat の式は不連続に増加する。この増加分を砕波による促進効果と考えると、式 (29) はこの増加分を説明することになる。Keeling の式にくらべ、式 (29) は Liss and Merlivat の式に近い関係を持っていることがわかる。

4. 結 語

以上、砕波により混入される気泡群が上昇する場合の

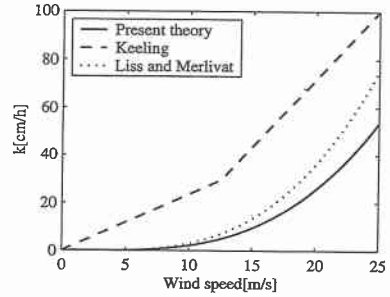


図-9 バルクのガス交換速度 K_{out} と風速 U_{10} の関係

ガス交換量とバルクのガス交換速度の関係のモデル化を行った。ついで、 N_2O を用いた水槽実験結果より、個々の径に対するガス交換量について検証を行い、mm オーダーの気泡のガス交換量が推定可能であることを明らかにした。さらに、ガス交換速度と風速の関係について既存のモデルとの比較を行い、風速が 13 m/s 以上の領域でのガス交換速度の増大について考察を行った。

参 考 文 献

- Batchelor, G. (1967): An introduction to fluid dynamics. Cambridge Univ. Press.
- Cipriano, R. and D. Blanchard (1981): Bubble and aerosol spectra produced by a laboratory breaking wave. J. Geophys. Res. 86, pp. 8085-8092.
- Fechss, G., Roether, and P. Schlosser (1987): Excess ^3He in the ocean surface layer. J. Geophys. Res. 92, pp. 6559-6568.
- Keeling, R. (1993): On the role large bubbles in air-sea gas exchange and supersaturation in the ocean. J. Marine Res. 51, pp. 237-271.
- Levich, V. (1962): Physicochemical Hydrodynamics. N. J.: Prentice Hall.
- Liss, P. and L. Merlivat (1986): Air-sea gas exchange: introduction and synthesis. In P. Buat-Menard (Ed.), The role of air-sea exchange in geochemical cycling, Reidel: Dordrecht, pp. 113-27.
- Merlivat, L. and L. Memery (1983): Gas exchange across an air-water interface: experimental results and modeling of bubble contribution to transfer. J. Geophys. Res. 88, pp. 707-724.
- Merlivat, L. and L. Memery (1985): Contribution of bubbles to gas transfer across an air-water interface, Gas Transfer at Water Surface, Reidel: Dordrecht, pp. 247-253.
- Monahan, E. and I. O'Muircheartaigh (1980): Optimal power-law description of oceanic whitecap coverage dependence on wind speed. Int. J. Remote Sensing 7, pp. 627-742.
- Thorpe, S., S. Bowyer, and D. Woolf (1992): Some factors affecting the size distributions of oceanic bubbles. J. Phys. Oceanogr. 22, pp. 382-389.
- Woolf, D. (1997): Bubbles and their role in gas exchange, NY: Cambridge Univ. Press. pp. 173-205.