

硫酸アンモニウムのナノサイズ厚表面沈着物を有する 非水溶性ダストの雲粒凝結特性

CLOUD CONDENSATION CHARACTERISTICS OF WATER-INSOLUBLE DUST WITH NANO-SIZE-THICK SURFACE DEPOSITION OF AMMONIUM SULFATE

芝 定孝¹・平田雄志²・八木俊策³

Sadataka SHIBA, Yushi HIRATA and Shunsaku YAGI

¹正会員 工博 大阪大学助手 大学院基礎工学研究科化学工学領域 (〒560-8531 豊中市待兼山町 1-3)

²工博 大阪大学教授 大学院基礎工学研究科化学工学領域 (〒560-8531 豊中市待兼山町 1-3)

³正会員 工博 摂南大学教授 工学部マネジメントシステム工学科 (〒572-8508 寝屋川市池田中町 17-8)

Taking account of variation of water vapor content and temperature in an air parcel, a new model for the size estimation of the cloud droplets condensed on composite CCN, whose constituents are water-insoluble dust of kernel and water-soluble substance of coat, has been developed. New model is constructed by coupling chemical potential equilibrium with mass and heat conservation equations. Variations of the droplet size and the individual and populational amounts of droplet with the dust size are simulated numerically. The numerical results show that the larger dust size is, the more the droplet size and the condensation amounts increase.

Key Words: Cloud droplet, Composite CCN, Mathematical model, Vapor condensation, Water-insoluble dust.

1. 緒論

最近、大気における水分の局地的な鉛直対流による化学物質（大気汚染物質）の輸送過程が、地球規模の大気の水平対流による化学物質の輸送モデルの精密化に関連して、益々、重要視されている。水分の鉛直輸送は、主として、強い対流のアップドラフトと対流性の降水によって起こり、地上と大気の間での水循環に大きく関与している。地上付近の大気汚染物質は、かつて大気汚染で問題となった火力発電所などの高煙突による強制的な高高度排出がなくとも、強力なアップドラフトにより上空に鉛直輸送され、また、上空における水溶性の大気汚染物質は降水に取り込まれて、大気中から除去され地上に沈着する。大きな環境問題の一つである酸性雨はこの様

な水分の鉛直対流のもたらす大気降水間の汚染物質移動によって生じたものである。降水による大気汚染物質の取り込みはレインアウト（雲粒による雲中での取り込み）とウオッシュアウト（雨滴による雲底下での取り込み）の二つの物質移動過程による。その為、これ等の物質移動過程の機構解明は酸性雨などの降水の汚染問題の研究には不可欠となる。化学反応を含むこれらの鉛直輸送過程においては、微細な物理過程（microphysics）の役割が重要となってくる。しかし、鉛直輸送過程については、いまだ基本的なレベルにおいても未解決のままである。この事は「降水の関与する大気汚染物質の湿性沈着の予測は困難である」と言われる事に端的に表れている。

レインアウトやウオッシュアウトによる大気汚染物質の降水への移動、即ち、汚染物質の鉛直輸送には、大気

における雲の生成と雨滴への成長とが重要な役割を演じる。この様な観点から Takahashi¹⁾の一次元非定常モデルによる雲と雨滴の成長に関する研究は、降雨強度のみならず雲粒や雨滴の塩分濃度の変化も含み、大気汚染物質の鉛直輸送機構（レインアウト）の物理化学的解明という点においても水工学上きわめて注目すべき先駆的研究と言える。

更に、雨滴や雲のレベルにまで踏み込んだ水循環における水の鉛直輸送に関する新しいミクロな取り扱い（中川ら²⁾の雨滴径分布の高度依存性に関する研究や、大石ら³⁾の洪水制御に対流雲からの降雨に関する知識を利用する研究など）や、大気降水間の汚染物質移動に関するミクロな取り扱い（松井ら⁴⁾の水質を組み込んだ積雲の数値シミュレーション、大石ら⁵⁾のピン法による降水粒径、雲物理過程、化学過程を考慮した二次元雲解像モデルの研究、大石ら⁶⁾の硝酸湿性降水量と雨滴粒径分布に関する研究など）も鉛直輸送機構記述の精密化の先駆けであり、レインアウトやウォッシュアウトの解明に貢献するものと言えよう。

本研究は、大気汚染物質鉛直輸送機構の主要部分であるレインアウトを支配する雲粒サイズを、雲という有限の空間（気塊）において、雲物理学に基づき物理化学的に評価しようとして来た一連の研究の一環である。ここでは複合体（非水溶性ダストと硫酸アンモニウム）の雲粒凝結核（CCN）上に凝結成長する場合の平衡半径評価モデルと雲粒凝結の特性とについて述べている。

2. 複合体の雲粒凝結核

大気水蒸気凝結による雲の生成は、通常、雲粒凝結核（CCN）により進行する。CCN の働きは雲粒表面上の平衡蒸気圧を低くする事であり、これは CCN が水溶性物質である事により可能となる。しかし、大気中には硫酸アンモニウムの様な水溶性粒子の他に黄砂の様な非水溶性粒子も存在する。黄砂は中国砂漠地帯から偏西風によって主に冬から春にかけて我が国に飛来し、朝鮮半島を始めとし、我が国および北アメリカを含む地域の大気環境に種々の影響を及ぼす。黄砂時には、雲粒凝結核（CCN）の構造的及び化学的特性も変化し得る。そこで、土壌の主成分が SiO_2 である事より、黄砂を非水溶性ダストと見なし、その表面に水溶性の物質（硫酸アンモニウム）が沈着した複合体としての CCN を考えた。黄砂時の大気の乾性沈

着物質中のイオン成分の測定⁷⁾によると、硫酸イオンや硝酸イオンが多くなる。黄砂時の乾性沈着物中のこれらのイオン（粒子中の水溶性成分に起因する）の増加は、黄砂が我が国に輸送される間に、(1)黄砂表面での黄砂成分と汚染ガスとの化学反応、(2)黄砂表面を反応場とする汚染ガス同士の化学反応沈着、等により水溶性物質が生成されたと考え得る。本論文では、(2)の黄砂表面へ化学反応沈着した水溶性物質によるイオン増加であるとして、図-1 に模式的に示す複合体 CCN の生成を考えた。芯となる非水溶性ダストの表面を水溶性の硫酸アンモニウムが被覆する様な構造である。

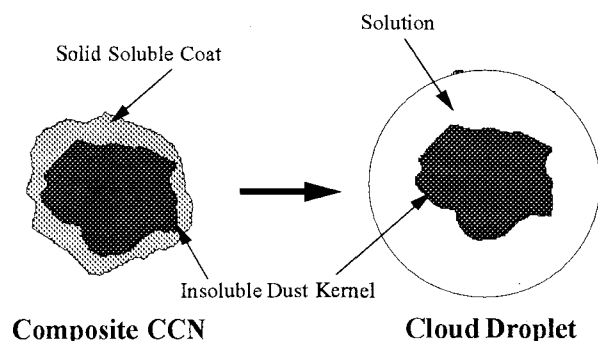


図-1 複合体CCNの構造と雲粒の構造

3. 複合体CCN起因の雲粒の半径評価モデル

我々の提案する雲粒半径評価モデルは複合体 CCN についても単一体 CCN についても考え方は基本的に同じである。伝統的に雲物理学ではケミカルポテンシャルの平衡式のみを唯一の基礎式としている。これに対して、本論文で述べる新しく開発した複合体 CCN の場合の雲粒半径評価モデルも、既に発表した我々の単一体 CCN のモデルと同様に、ケミカルポテンシャルの平衡式の他に質量保存式および熱エネルギー保存式を加えた三式を基礎式としている。したがって、雲粒半径、大気水蒸気の飽和比、温度の三つの変数を求められる。

(1) 新しいモデルの必要性

CCN に凝結成長した雲粒半径の評価には伝統的に Köhler モデル^{8,9)}（以後 K モデルと称す）が利用される。しかし、筆者等^{10,11,12)}は K モデルは雲粒の適切な平衡半径を与えない事を既に示した。K モデルは無限の水蒸気容量を持つ空間での単一雲粒の成長を対象とし、飽和比

不変（無限量の大気水蒸気の存在）と温度不変を仮定する。言い換えると、雲粒の凝結成長による水蒸気消費と水蒸気消費に伴う凝結潜熱発生とを無視する。即ち、質量保存および熱エネルギー保存を無視する。この為、伝統的なKモデルは、(1)CCN 個数密度を考慮し得ない、(2) 臨界飽和比を越える飽和比では平衡半径が求められない、と言った決定的な欠点を有する。

(2) 新しいモデルの特徴

前述の複合 CCN に対して、筆者等は雲粒の競合的成長を考慮した雲粒平衡半径を求める数式モデルを新たに提案する。新しいモデルの第一の特徴は、従来のケミカルポテンシャルの平衡式（Köhler 式）の他に、新たに、雲粒を含んだ空気塊に対する水分（雲粒と水蒸気）の質量保存式と熱エネルギーの保存式の二つを加えている事である。これらの保存式を加える事により、前述の K モデルの欠陥を取り除き、複数の雲粒が競合的に成長する場合の雲粒の平衡半径の評価のみならず、雲粒を含む気塊の平衡温度と気塊の平衡飽和比の二つの変数を評価する事を可能としている。また、第二の特徴は、筆者らの以前のモデル^{10),11),12),13)}では CCN は硫酸アンモニウムの単一体としたが、ここでは複合体 CCN の場合を取り扱っている事である。

(3) 新しいモデルの支配方程式

簡単の為に、均一粒径の CCN について考える。したがって、支配方程式は、次の式(1)～(3)に示すケミカルポテンシャルの平衡式、水分質量の保存式、熱エネルギーの保存式である。この場合の未知数は、雲粒の平衡半径 a [cm]、大気水蒸気の平衡飽和比 S [-]、雲粒および大気の平衡温度 T [K]である。

$$\ln(S) = \frac{A_1}{a} - \frac{A_2}{a^3 - r^3} \quad (1)$$

$$S = S_0 \{1 - A_3(a^3 - r^3)N\} A_4 \quad (2)$$

$$T = T_0 + \frac{L_v(T_0)m_w}{\Delta C_p m_w + C_{pv} m_{v0} + C_{pa} m_a + C_{pd} m_d} \quad (3)$$

ただし、 $\Delta C_{pw} = C_{pw} - C_{pv}$; N は CCN の気塊中の個数密度[cm⁻³]; m_x (x は m, v, a, d でそれぞれ水滴、水蒸気、空気、ダスト) は x の質量[g]; C_{px} は x の定圧比熱[cal/(gC)]; L_v は水蒸気の蒸発潜熱[cal/g]; r はダスト半径[cm]である。添字 0 は初期値を表す。上式中の各係数 A_x は次式で求められ、CCN の種類と大きさに依存する。

$$A_1 = \frac{2M_w \sigma}{R_3 T \rho_w} \quad (4)$$

$$A_2 = \frac{3\nu m_s M_w}{4\pi M_s \rho_w} \quad (5)$$

$$A_3 = \frac{4\pi \rho_w R_1 T_0}{3M_w e(T_0)} \quad (6)$$

$$A_4 = \frac{n(T_0) e_{sat}(T_0)}{n(T) e_{sat}(T)} \quad (7)$$

ただし、 σ は水の表面張力[dyn/cm]; R_1 、 R_3 はそれぞれ表-1 に示す気体定数; M_w 、 M_s はそれぞれ水、CCN の分子量[g/mol]; m_s は CCN の質量[g]; ρ_w は水の密度[g/cm³]; ν は CCN 解離時のファントフォッフ係数[-]; $e(T)$ 、 $e_{sat}(T)$ はそれぞれ水蒸気圧、飽和水蒸気圧[hPa]; $n(T)$ は水および空気の総モル数[mo], である。物性値とその単位は表-1 と表-2 に示す。CCN の(NH₄)₂SO₄の水溶液はほぼ完全に解離し、 $\nu=3$ となる。

表1 0 °Cにおける物性値 (1)

R_1	R_3	ν	σ
82.0	8.31×10^7	3	75.67
atm cm ³ (molK)	erg/(molK)	-	dyn/cm

表2 0 °Cにおける物性値 (2)

ρ_w	ρ_s	M_w	M_s	e_{sat}	$T(0)$
1.001	1.769	18	132	6.108	273.15
g/cm ³	g/cm ³	g/mol	g/mol	hPa	K

式(1)はケミカルポテンシャルの平衡式であり Köhler 式と同じ形をしているが、左辺の飽和比 S は変数である点 が従来の式とは異なる。式(2)は水に対する質量保存式で飽和比が雲粒半径と CCN 個数密度の減少関数となる事を示している。雲粒の競合的成長に対処出来る形となっている。式(3)は熱エネルギー保存式で水蒸気凝結量の関数である。

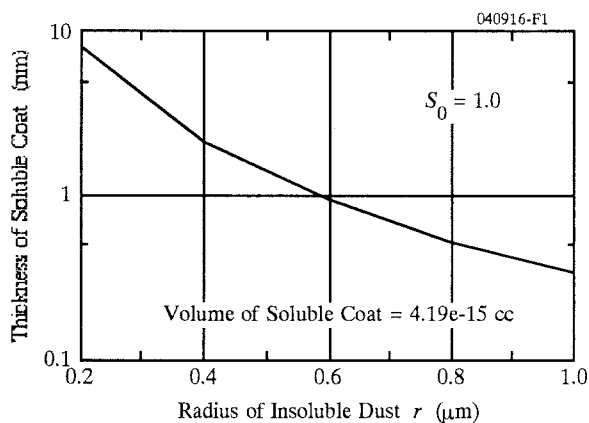


図2 ダストサイズに対する水溶性沈着物の厚さ

複合体 CCN 中の非水溶性ダストの雲粒凝結に対する効果は式(1) の第 2 項の分母と式(2)の {} 内第 2 項それぞれのダスト半径 r と式(3) の第 2 項の分母におけるダスト熱容量 $C_{pd}m_d$ をそれぞれ加える事によって考慮されている。すなわち、CCN の内部に非水溶性のダストが存在しない単一体の CCN の場合にはこれ等の値は全てゼロとする事になる。

なお、本モデルは通常の気塊では近似的には成立する次の二つの事を仮定をしている。(1) 水蒸気や熱の気塊外部からの流入あるいは気塊内部からの流出は無い。(2) 複合体 CCN を構成する水溶性部分(固体の硫酸アンモニウム)と非水溶性部分(黄砂など)のうち水溶性部分は完全に凝結水中に溶解してしまう。これ等の仮定は本モデルの適用限界を与えるものである。

3. 数値シミュレーション

非水溶性ダストの雲粒生成に対する効果を調べる為に、水溶性沈着物の量(あるいは体積)を一定(単一体 CCN との比較の便宜上、 $0.1\mu\text{m}$ 半径の球と同体積)にし、非水溶性ダストの大きさを変化させ、計算を行った。計算条件として、大気の初期飽和比は 1.0、気塊の初期温度は 0°C と仮定している。

(1) ダスト表面上の水溶性沈着物の厚さ

図-2 に見られるごとく、非水溶性ダストの半径を $0.2\mu\text{m}$ から $1.0\mu\text{m}$ まで変化させた場合、水溶性沈着物の厚さは約 8nm から約 0.3nm まで変化する。この厚さは複合体 CCN におけるダストサイズと比べて非常に薄いものであ

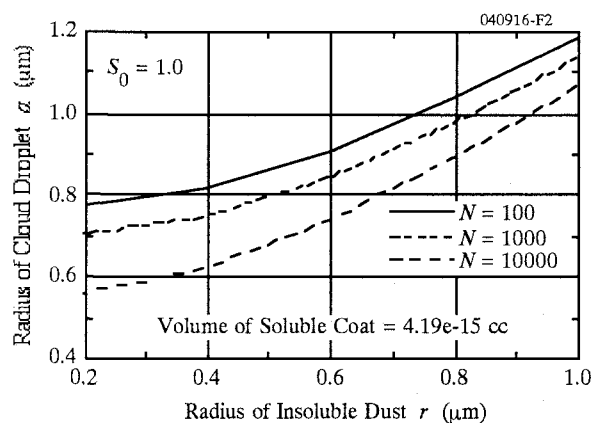


図3 ダストサイズに対する雲粒の平衡半径

る。このような薄い沈着物の被覆は中国から我が国へ黄砂が飛来する間に黄砂上に十分形成され得る程度のもと考えられる。

(2) ダストサイズに対する雲粒サイズ

図-3 にダストサイズに対する雲粒平衡半径の変化を示す。複合体における水溶性沈着物(硫酸アンモニウム)の質量は一定で、 $0.1\mu\text{m}$ 半径の硫酸アンモニウム単一体 CCN と同量にしてある。複合体 CCN 中の非水溶性ダストのサイズが大きくなればなる程、雲粒平衡半径も大きくなる事が分かる。

雲粒半径を CCN の個数密度 N をパラメータとしてプロットしているが、CCN 個数密度の高い曲線程、同じダストサイズに対して小さい雲粒半径を与える。これは、気塊内の限りある水蒸気量を複数の CCN が取り合いをし、CCN の個数密度が増加する程、雲粒が小粒化する事、即ち、雲粒が競合的成長する事を表している。

このような我々が理論的にモデル化した雲粒の競合的成長の考えは、エアロゾルの間接効果である Twomey 効果¹⁴⁾として知られている地球大気系の放射収支に関する現象により、定性的にはあるが支持される。Twomey 効果とは「CCN (エアロゾル) の個数密度が高くなると個々の雲粒が小粒になり、その様な雲はより明るく、アルベドが大きくなる」と言うものである。勿論、競合的成長の妥当性を支持する現象はこの文の前半部分である。

しかし、曲線群はお互いに平行ではなく、ダストサイズの増加と共に収束し、ダストサイズの減少と共に発散する傾向にある。これは CCN 個数密度の影響すなわち競合的成長の影響がダストサイズの増加と共に小さくなる事を示している。

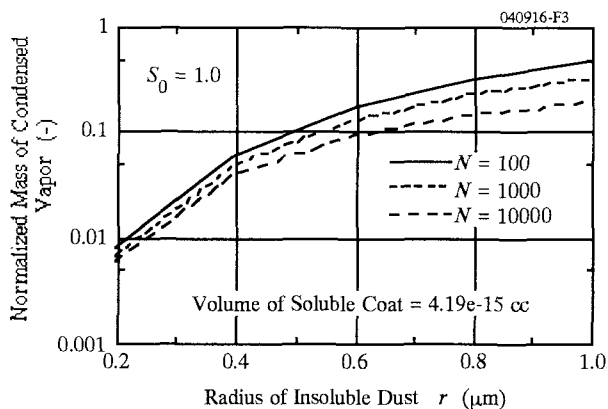


図4 ダストサイズに対する雲粒凝結水増加量

(3) ダストサイズに対する凝結水増加量

雲粒一個当たりの凝結水量を評価する為に、次式の様に定義する無次元凝結量を導入する。

$$\hat{TM}_w = \frac{TM_w - TM_{w0}}{TM_{w0}} \quad (8)$$

ただし、 TM_w は複合体CCNによる気塊内の総凝結水量[g]; TM_{w0} は単一体 CCN、即ち、本モデルにおいてダスト半径をゼロとした場合の気塊内の総凝結水量[g]である。この無次元量は雲粒一個当たりの無次元凝結水増加量と等価である。

図4 にダストサイズに対する式(8)に与える無次元雲粒凝結水増加量を、CCN 個数密度 N をパラメータとして、プロットしている。何れの曲線も右上がり、ダストサイズが大きくなればなる程、雲粒一個当たりの凝結水増加量が多くなる事を示している。図3 の雲粒サイズ (a に比例) の図からは、雲粒サイズには雲粒の芯のダストを含む為に正味の水蒸気凝結量 ($a^3 - r^3$ に比例) が増加したかどうかを即だに判断する事は出来ないが、図4 の場合は正味の水蒸気凝結量が増加する事を示している。

また、同一のダストサイズに対しては CCN の個数密度が大きい曲線程、下側にプロットされ、CCN 個数密度が高い程、個々の雲粒成長における水蒸気消費量が押さえられると言う雲粒の競合的成長の効果が良く表れている。ただし、ダストサイズが大きくなればなる程、曲線群は発散していき、雲粒の競合的成長の効果の大きくなっていく事が分かる。図3 の雲粒サイズ変化の場合の競合的成長の効果の現れ方とはダストサイズ変化に対して逆となっている。

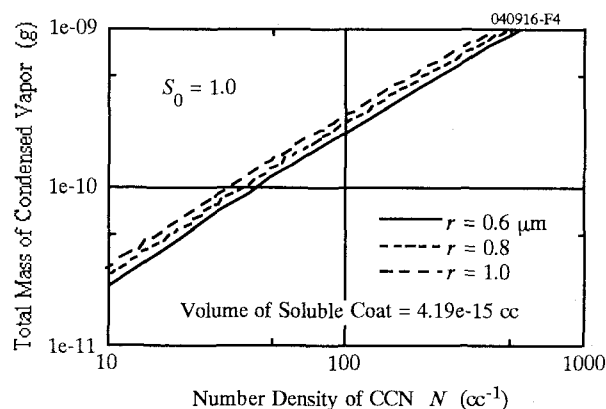


図5 CCN 個数密度に対する総凝結水量

(4) CCN 個数密度に対する総凝結水量

図5 に気塊内の水蒸気の総凝結量[g]と CCN の個数密度との関係を図示する。ダスト半径 (球相当半径) をパラメータとしてプロットしている。何れも僅かに上に凸となった曲線で、CCN の個数密度が高くなる程、水蒸気総凝結量が多くなる事を示している。CCN の総質量が大きくなればなる程、雲粒に変化する水蒸気の総凝結量 (雲粒の総生成量) は多くなる。雲粒と大気との化学ポテンシャルの平衡式における係数より明らかなごとく、水蒸気の凝結量は CCN 質量の増加関数となるから当然と言える。図示の CCN 個数密度の範囲内では曲線群の勾配は CCN 個数密度に対して僅かに減少していくが、ほぼ一定である。この範囲では水蒸気量減少の影響はあまり大きくないと言えよう。しかし、気塊内の水蒸気量には限りがあるので、競合的成長の影響で個々の雲粒は小粒化し、各曲線の勾配の減少は次第に大きくなっていくものと考えられる。

また、各曲線の上下の位置関係より、同一の CCN 個数密度に対してはダスト半径が大きい複合体 CCN 程、水蒸気総凝結量も多くなる事を示している。この傾向は図4 の雲粒一個当たりの凝結量の変化と同様の傾向である。

CCN の個数密度が高くなると、雲粒の競合的成長の結果、雲粒が小粒化する為に、雲粒の個数が多くても雨滴にまで大きく成長する雲粒の個数は少なくなる。したがって、CCN 個数密度の増加は降水の減少をもたらすと言う推論が出来る。しかし、一方で、本研究の複合体 CCN に対するモデル計算の結果によれば、黄砂の様な非水溶性ダスト表面に硫酸アンモニウムの様な水溶性物質 (大気汚染物質) が沈着した複合体 CCN が生成されれば、各

雲粒サイズが水溶性の単一体 CCN の場合よりも増大する。しかも雲粒が水より比重の大きい非水溶性ダストを含む事により雲粒の比重も増大するので、単一体 CCN による雲粒の場合よりも一層沈降速度が大きくなる。これ等の相乗効果により複合体 CCN は逆に降水量を増加させる可能性がある。即ち、単一体 CCN（主として人為起源の大気汚染により生成する）の個数密度の増加による雲粒の小粒化が降水量の減少（気候変動）をもたらすと言う推論が出来る一方で、黄砂の様な自然現象による大気汚染と硫酸アンモニウムの様な人為的な大気汚染とが結び付いて生成される複合体 CCN は雲粒の小粒化を緩和し、しかも、比重の大きい雲粒となるので、降水と成り易い雲粒が生成し、その結果、降水量の増加（気候変動）をもたらすかもしれない。

4. 結論

非水溶性ダスト（黄砂）とその表面上に沈着した水溶性物質（硫酸アンモニウム）とから成る複合体 CCN について、雲粒の競合的成長を考慮した雲粒平衡半径を求める新しいモデルを提案した。新しいモデルは従来一定と仮定されていた飽和比と温度に対して、飽和比減少および温度上昇を考慮している。新しいモデルによる平衡半径および水蒸気凝結量についての数値シミュレーションの結果、次の様な結論を得た。

- (1) 黄砂の様な非水溶性ダスト表面上に硫酸アンモニウムの様な水溶性物質が極僅かなサイズ程度の厚さで沈着した複合体 CCN は硫酸アンモニウム単体の場合よりも、大きくかつ重い雲粒を生成する、強力な CCN として作用する。
- (2) 非水溶性ダストと水溶性物質とから成る複合体 CCN の水溶性部分の体積を一定とすると、非水溶性ダストが大きくなればなる程、雲粒は大きくなる。その際、競合的成長の影響は非水溶性ダストが大きくなる程、小さくなる。
- (3) 非水溶性ダストのサイズが大きくなる程、雨滴一個当たりの凝結水増加量が多くなり、その増加率は次第に大きくなる。その際の競合的成長の影響は大きくなる。
- (4) CCN の総質量が大きい程、気塊内の水蒸気の総凝結量は多くなるが、雲粒の競合的成長の激化による各雲粒の小粒化が進行する為に、CCN 個数密度に対するその増加率は僅かづつ減少する。

謝辞

本論文のモデル作成に関して、C. F. Clement 博士より丁寧かつ有益なコメントを頂いた。また、本研究の一部は文部科学省の科学研究補助金特定領域研究（領域長：笠原三紀夫 京都大学教授）「微粒子の環境影響」(14048215)の補助により行った。

参考文献

- 1) Takahashi, T.: Warm Rain Giant Nuclei and Chemical Balance – A Numerical Model, Journal of the Atmospheric Sciences, Vol.33, pp.269-286, 1976.
- 2) 中川勝広、中北英一、佐藤 亨、池淵周一：降雨タイプに依存した雨滴粒径分布パラメータとその鉛直分布、水工学論文集、Vol.41, pp.141-146, 1997.
- 3) 大石 哲、池淵周一、小尻利治、舛田直樹：対流雲かの降雨に関する知識を有する人工知能による洪水制御支援手法の開発、水工学論文集、Vol.43, pp.251-256, 1999.
- 4) 松井光弘、池淵周一、中北英一、大石 哲：雲物理モデルと結合させた酸性雨・酸性雪予測モデルの開発に関する研究、平成 11 年度土木学会関西支部学術講演会講演概要、pp.II2.1-II2.2, 1999.
- 5) 大石 哲、松井光弘、池淵周一：詳細な雲物理過程を含む酸性雨・酸性雪予測モデルの開発、水工学論文集、Vol.46, pp.1-6, 2002.
- 6) 大石 哲、砂田憲吾、池淵周一：硝酸の湿性降下量と雨滴粒径分布の関係に関する数値実験的研究、水工学論文集、Vol.47, pp.115-120, 2003.
- 7) 恵花孝昭、立野英嗣、山本 優、小塚信一郎、藤田晃三：札幌市における乾性沈着に対する黄砂の影響について、札幌市衛研年報、Vol.29, pp.107-112, 2002.
- 8) Pruppacher, J. R. and Klett, J. D.: Microphysics of Clouds and Precipitation, D. Reidel Publishing Co., The Netherlands, p. 414, p. 419, 1978.
- 9) 浅井富雄、武田喬男、木村竜治：大気科学講座 2、雲や降水を伴う大気、東京大学出版会、東京、p.79, 1981.
- 10) Shiba, S., Hirata, Y. and Yagi, S.: Competitive growth of cloud droplets attended with consumption of ambient water vapour, Proc. of 12th-Annual Conference of the Aerosol Society, pp.34-37, Bath, UK, June, 2001.
- 11) Shiba, S., Hirata, Y. and Yagi, S.: Effect of Number Density of CCN on Condensational Growth of Cloud Droplet, Journal of Aerosol Science, Vol.32, No.S1, pp.S581-S582, 2001.
- 12) 芝 定孝、平田雄志、八木俊策：大気水蒸気の凝結による雲粒の競合的成長と雲粒の平衡半径、水工学論文集、Vol.46, pp.7-12, 2002.
- 13) 芝 定孝、平田雄志、八木俊策：凝結核への雲粒の競合的成長による湿潤気塊の平衡温度、水工学論文集、Vol.47, pp.121-126, 2003.
- 14) Twomey, S.: Pollution and the planetary albedo, Atmos. Environ., Vol.8, pp.1251-1256, 1974.

(2004. 9. 30 受付)