

10. 大気汚染粒子(NH₄)₂SO₄を凝結核とする 雲粒の生成過程

CLOUD DROPLET FORMATION UTILIZING ATMOSPHERIC POLLUTANT (NH₄)₂SO₄ AS CONDENSATION NUCLEUS

芝 定孝・加藤 卓・平田雄志・八木俊策

Sadataka SHIBA^{*}, Taku KATO^{*}, Yushi HIRATA^{*}, Shunsaku YAGI^{**}

ABSTRACT; In order to construct the model which describes quantitatively the acidification process of rain water by rainout of atmospheric pollutants, the generation and growth of cloud droplets on cloud condensation nuclei are simulated numerically with use of a mathematical model. The mathematical model is constituted by the conservation laws of water mass and heat energy and the state equation of ideal gas. As the speed of time variation of droplet heat Q_w is very fast compared with that of droplet mass m_w , droplet temperature T_a can be treated as in steady state. The equilibrium droplet size a_e is dependent on the 3/2 power of the initial radius a_{s0} of cloud condensation nucleus (NH₄)₂SO₄. The larger a_{s0} is, the more the droplet grows in its equilibrium size a_e . Then, it takes much time for large condensation nucleus to attain the equilibrium size a_e .

KEYWORDS; Acid Rain, Ammonia Sulfate, Cloud Condensation Nuclei, Cloud Droplet, Rainout.

1. 緒言

酸性雨は大気汚染物質中の硫黄酸化物や窒素酸化物が雨の中に取り込まれて生じると言われている。これ等の汚染物質が雲中で取り込まれる過程がレインアウトである。雲底下の取り込み過程であるウォッシュアウトについては、そのプロセスの時間スケールおよび空間スケールは比較的容易に規定する事が可能で、物理的・化学的な現象の記述に基づいたモデル化も進み、その定量的な評価も数値シミュレーションによって行われている(芝 et al., 1996; 1997a, 1997b)。しかし、レインアウトの過程については、汚染物質の取り込み速度は雲粒の発生期や成長期などによって異なる可能性があり、また、雲粒酸性化の現象の時間および空間スケールの特定も容易ではない。その為か、レインアウトの酸性雨生成への寄与は未だ定量的には殆ど明らかにはされていない。従来の様な酸性雨生成に対するマクロな取り扱いには限界があるものと考えられ、物理的・化学的にミクロな取り扱いをせざるを得ない。そこで、レインアウトのモデル化の第一歩として、陸上大気中の大気汚染物質として最も一般的な(NH₄)₂SO₄粒子への大気水蒸気の凝縮による雲粒の発生と成長の特性を、数式モデルを組み立て、数値シミュレーションによって調べてみた。

^{*}; 大阪大学大学院基礎工学研究科 School of Engrg. Science, Graduate School of Osaka Univ.

^{**}; 摂南大学工学部 Faculty of Engrg., Setsunan Univ.

2. 雲粒生成モデルと支配方程式

2.1 大気水蒸気の凝縮

本研究で対象とした大気凝縮核の $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ は、大気中に排出された一次汚染物質の $\text{NH}_3(\text{g})$ と $\text{SO}_2(\text{g})$ とが大気中で化学反応した結果、生成された二次汚染物質で、水に良く溶ける。通常、水滴が生成するには、大気中にこのような凝結核が存在しない場合、大気水蒸気がかなりの過飽和状態になる必要がある。水滴の外界の水蒸気圧が過飽和であれば、一度微小な水滴が出来ると、水滴表面上の水蒸気圧よりも周囲の水蒸気圧の方が高いので、水滴と周囲との間の水蒸気移動の推進力は周囲大気から水滴へと向かい、水滴は成長する。大気の水蒸気圧が高くない場合、この様に水滴が成長する為には、逆に水滴側の水蒸気圧が低くなれば良い。この場合も、水蒸気移動の推進力は周囲大気から水滴に向かう。一方、溶質を含む水面上の水蒸気圧は、純水の水面上の水蒸気圧よりも低くなると言う現象が存在するので、水滴中に溶質を含むと上と同じ効果が得られ、水滴は成長する。 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の様な水に良く溶ける物質の上に水滴が付着すれば、このような場合に相当する。したがって、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ は水蒸気の凝縮核となり得る。大気中の $0.1 \mu\text{m}$ から $1.0 \mu\text{m}$ の粒子の大部分が雲粒核として雲粒に取り込まれるが、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ は NaCl とともにその代表的な粒子である。

2.2 モデルの支配方程式

本研究で採用した水蒸気の凝縮現象を支配する方程式は水に対する質量保存式と熱エネルギーの保存式および気体の状態方程式で、それぞれ、Eqs.(1)、(2)、(3)の様に表わされる。

$$\frac{dm_w}{dt} = 4\pi D_v a (\rho_{v\infty} - \rho_{va}) = j_w \quad (1)$$

$$\frac{dQ_w}{dt} = 4\pi k_v a (T_\infty - T_a) + \text{Le } j_w \quad (2)$$

$$e_{vx} = \rho_{vx} \frac{R_1}{M_w} T_x \quad (3)$$

ただし、 a = 水滴の半径(cm); t = 時間(sec); j_w = 水蒸気の質量流束(g/s); m_w = 水滴の質量(g); D_v = 水蒸気の拡散係数(cm^2/s); ρ_w = 水の密度(g/cm^3); Q_w = 水滴の熱量(cal); k_v = 水蒸気の熱伝導度($\text{cal}/\text{s}/\text{cm}/\text{K}$); T_a = 水滴の表面温度(K); T_∞ = 周囲の大気温度(K); Le = 純水の蒸発潜熱(cal/g); e_{vx} = 水蒸気圧(atm); R_1 = ガス定数(atm·cc/mol/K); M_w = 水の分子量(g/mol)である。

さらに、 j_w は水滴が曲面を形成する事、水滴が溶質を含むと純水の場合よりも飽和水蒸気圧が低下する事、飽和水蒸気圧が温度に依存する事等を考慮するとEq.(4)の様に書き換える事が出来る。この場合、水滴成長の正の推進力は凝結核 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ が溶ける事による水滴の溶質濃度に起因する滴表面の水蒸気圧低下と大気水蒸気圧の過飽和度とである。また負の推進力は水滴の表面の曲率維持の為の滴内圧力増加と滴温上昇による滴飽和水蒸気圧の増加とである。

$$j_w = \frac{4\pi a D_v M_w e_{\text{sat},w}(T_\infty)}{R_1 T_\infty} \left[S(T_\infty) - \frac{T_\infty}{T_a} \exp \left\{ \frac{\text{Le } M_w (T_a - T_\infty)}{R_2 T_a T_\infty} + \frac{2M_w \sigma}{R_3 T_a \rho_w a} - x_s \right\} \right] \quad (4)$$

ただし、 $e_{\text{sat},w}$ = 周囲の飽和水蒸気圧(atm); S = 周囲の湿潤空気の飽和比(-); R_2 = ガス定数(cal/mol/K); σ = 水の空気に対する表面張力(dyn/cm); R_3 = ガス定数(erg/mol/K); x_s = 水に対する溶質のモル比(-)である。 S と x_s はEqs.(5)と(6)の様に定義される。

$$S(T_\infty) = \frac{e_\infty(T_\infty)}{e_{\text{sat.w}}(T_\infty)} \quad ; \quad x_s = \frac{\nu n_s}{n_w} \quad (5), (6)$$

ただし、 ν = van't Hoff 係数で、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の場合、ほぼ 3 に等しい。これは凝結核 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ が水に溶解すると次の Eq.(7) 様にほぼ完全に解離するからである。すなわち、1 モルの $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ より 3 モルのイオン (NH_4^+ と SO_4^{2-}) が生成する。



Eqs.(1)-(6) で記述されるモデルより、水滴の質量 m_w および、温度 Q_w を時間の関数として求める事ができる。 m_w が求まれば、水滴の半径 a は Eq.(8) によって求められる。

$$a = \left(\frac{3m_w}{4\pi\rho_w} \right)^{1/3} \quad (8)$$

次に、 m_w と Q_w の変化速度を比較すると Q_w の方がかなり速く変化する。すなわち、Eq.(1) および Eq.(2) の支配する無次元特性時間は Eqs.(9)、(10) の様に与えられる。

$$\hat{t}_m = \frac{t D_v}{a^2} \quad ; \quad \hat{t}_Q = \frac{t k_v}{\rho_w c_{pw} a^2} \quad (9), (10)$$

ただし、 c_{pw} = 水の定圧比熱 (cal/g/K) である。両無次元時間の比は Eq.(11) の様になり、 $\hat{t}_Q$ の方が $\hat{t}_m$ よりも非常に小さい。従って、 m_w の時間変化に比して Q_w の時間変化の方が圧倒的に速いので、事実上、 Q_w は擬定常とみなせる。そこで、 $dQ_w/dt = 0$ とおき、Eq.(2) より Eq.(12) を得る。

$$\frac{\hat{t}_Q}{\hat{t}_m} = \frac{k_v}{D_v \rho_w c_{pw}} = 2.40 \times 10^{-4} \quad ; \quad T_a = T_\infty + \frac{\text{Le } j_w}{4\pi k_v a} \quad (11), (12)$$

実際、温度 T_a は厳密式 Eq.(2) で求めても、近似式 Eq.(12) で求めても殆ど差が見られなかった。

また、平衡(定常)状態での水滴の半径 a_e は次の様にして求められる。平衡状態では水滴の成長が停止するから Eq.(4) において、 $j_w = 0$ となる。さらに、水滴と周囲の温度は等しくなり $T_a = T_\infty$ 、また水蒸気圧も等しくなり $S = 1$ となるから、Eq.(13) を得る。これ等の条件より、Eq.(14) の様に平衡半径 a_e が求められる。

$$\exp \left(\frac{2M_w \sigma}{R_3 T_\infty \rho_w a_e} - x_s \right) = 1 \quad ; \quad a_e = \left[\frac{3\nu R_3 T_\infty m_s}{8\pi \sigma M_s} \right]^{1/2} \quad (13), (14)$$

3. 数値シミュレーションの結果と考察

支配方程式を RKG 方により数値積分して雲粒の半径 a および温度 T_a を求めた。また、計算結果の表示の便宜上、無次元雲粒半径および温度上昇を次の Eqs.(15)、(16) の様に定義した。

$$\hat{a} = \frac{a}{a_e} \quad ; \quad \Delta T_a = T_a - T_\infty \quad (15), (16)$$

また、シミュレーション結果でも確認されるごとく、水滴の温度変化は小さいので、温度変化による物性値の変化は無視した。なお、使用した物性値は次の Table 1 に示す通りである。

Table 1. 使用した物性値

D_v	k_v	e_∞	T_∞	Le	ρ_s
0.251	6.0E-5	0.922	273.15	597.3	1.769
M_s	R_1	R_2	R_3	S	Solubility of AS
132	82.0	1.858	8.31E7	1.0	41.22g/100g-sol

(NH₄)₂SO₄ の初期半径 a_{s0} が 10^{-5} cm と 10^{-4} cm の場合について、水滴の無次元半径 $\hat{a}$ と、水滴の温度上昇 ΔT_a の時間変化を Fig.1(a) と Fig.1(b) とに図示する。実線が $\hat{a}$ で波線が ΔT_a である。ただし、無次元半径および温度上昇は Eqs.(15) と (16) で定義したものである。

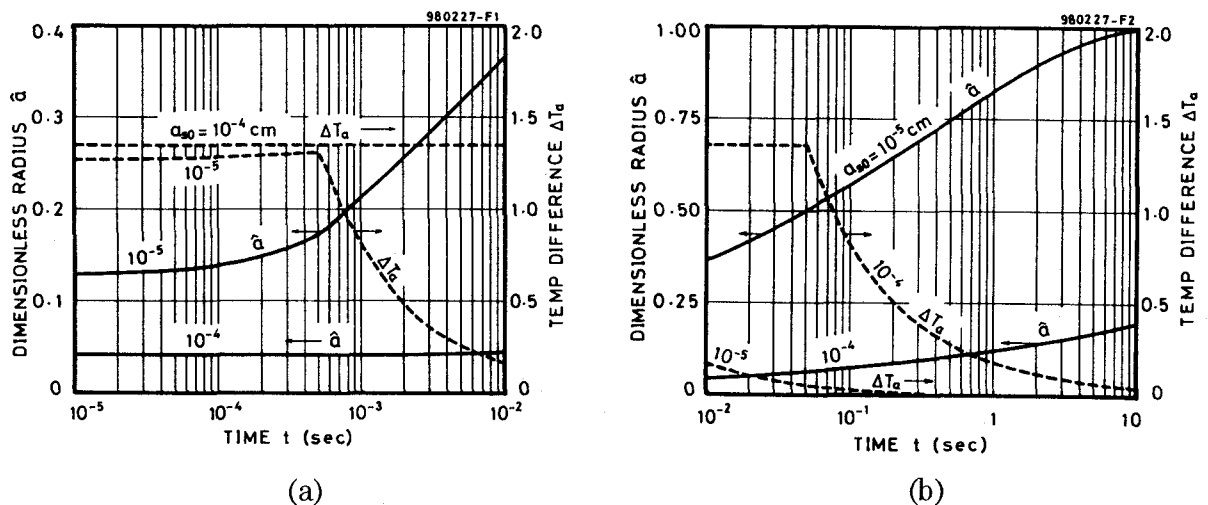
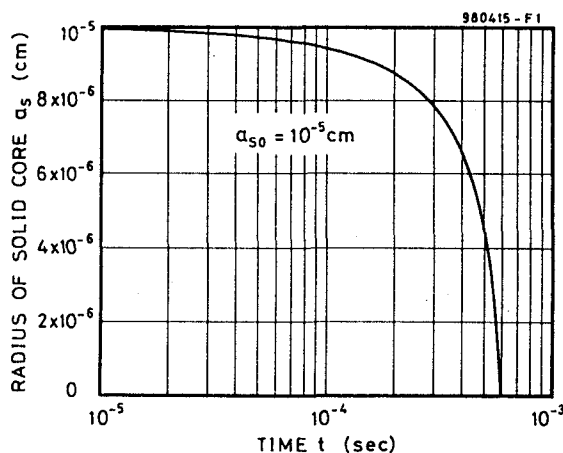


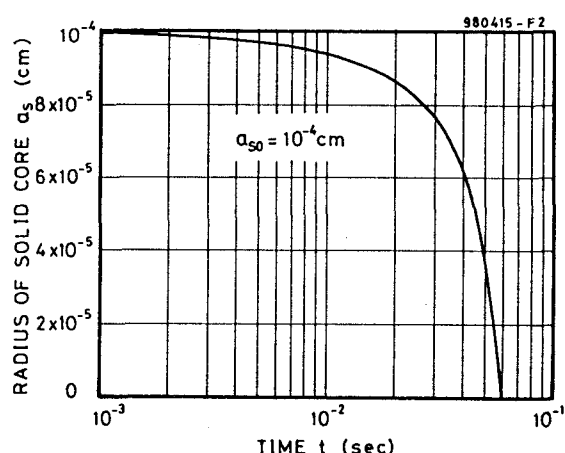
Figure 1(a) & (b). 無次元水滴半径および温度上昇の時間変化

(NH₄)₂SO₄ の初期半径と水滴の平衡半径との関係は Table. 2 に示す通りである。(NH₄)₂SO₄ の初期半径が小さい方の水滴の場合は比較的速く平衡に達する(a_e の 99% に成長するのに約 25sec 要する)が、大きい方の水滴の場合の成長は非常に緩慢で(a_e の 99% に成長するのに約 2.5×10^5 sec すなわち、約 70hrs を要する)である。(NH₄)₂SO₄ の初期半径が 10^{-4} cm 程度になると、事実上、殆どどの水滴は Kohler Equation で与えられる平衡半径に達するより前に(雲の寿命は、通常、数時間)、衝突、合併、蒸発などの次の段階へと移行するか、そのまま降雨となるものと考えられる。

Fig.2(a) と Fig.2(b) とに水滴中の (NH₄)₂SO₄ の固相部分(中心の核)の半径の経時変化を示す。初期半径の大きい方も小さい方も曲線の形はほぼ同じであるが、縦軸と横軸のスケールは大きく異なる。すなわち、固相消失の時刻は大きく異なり、大きい方の核の消失時刻は、小さい方の核の消失時刻の約 100 倍大きい値となっている。ただし、いずれも 1sec 以下で、水滴成長の時間スケールに比して、非常に短時間に核は消失してしまう事を示している。また、 ΔT_a の最大値は (NH₄)₂SO₄ の初期半径が $a_{s0} = 10^{-5}$ cm の場合、約 1.30K で、 $a_{s0} = 10^{-4}$ cm の場合、約 1.35K で、わずかではあるが初期半径の大きい方が温度上昇の高い事がわかる。



(a)



(b)

Figure 2(a) & (b). 水滴中の(NH4)2SO4 の固相半径の時間変化

このような核の存在と消失、水滴の温度変化、水滴の溶質濃度と成長などの相互関係を調べる為に、Fig.1 と Fig.2 とを対比してみる。Fig.1 では、 ΔT_a は凝結開始時からすぐに、非常にわずかづつではあるが、単調に、上昇していく。この場合の水滴の溶質濃度の変化を見ると、水滴中の固相の凝結核が存在している間は水滴の液相の溶質濃度は平衡値で一定のままである。しかし、固相部分が消失してしまうと、水蒸気の凝結とともに水滴の液相濃度は減少していく。従って、水滴成長の正の推進力が減少し、やがては成長が停止する事になる。Fig.1 と Fig.2 とを比較すると水滴中の固相の消失の時刻と水滴温度の減少開始時刻とはほぼ一致する。すなわち、固相が消失すると溶質濃度は減少し始め、水滴温度も急速に減少し、周囲の大気温度にまで低下していき $\Delta T_a = 0$ となる。水滴の溶質濃度が物質(水)および熱エネルギーの移動に大きく関与している事が推察される。また、凝結核(NH4)2SO4 の初期半径 a_{s0} と水滴の平衡半径 a_e との関係は Eq.(14)を用いて Eq.(18)の様に与えられ、凝結核の初期半径が大きい程、大きい水滴すなわち雲粒にまで成長していくと言える。

$$\frac{4\pi \rho_s a_{s0}^3}{3} = m_s ; \quad \frac{a_{e1}}{a_{e2}} = \left(\frac{a_{s01}}{a_{s02}} \right)^{3/2} \quad (17), (18)$$

水蒸気凝結による水滴の平衡半径 a_e と凝結核の初期半径 a_{s0} との比は Eq.(18)より Table 2 の様になる。ただし、表中の $t_{0.99e}$ は水滴が平衡半径の 99% に達する時間(sec)である。水滴(雲粒)の平衡半径は、凝結核(NH4)2SO4 の初期半径の大きいもの程大きくなるが、その成長の度合は初期半径の大きい方がより大きい。これは次の様に考えられよう。すなわち、初期半径の小さいものは大きいものよりも界面張力による水滴内の圧力上昇が高く、従って、初期半径の小さい水滴は水蒸気凝縮に対して負の効果が大きくなり、成長の推進力が小さくなるからである。

Table 2. 水滴(雲粒)の平衡半径

a_{s0}	a_e	$t_{0.99e}$
1.0E-5	7.765E-5	25
1.0E-4	2.456E-3	2.5E5

4. 結論

質量保存則、熱エネルギー保存則および気体の状態方程式を支配方程式とする数式モデルを組み立て、大気水蒸気の凝縮による雲粒の生成プロセスについて数値シミュレーションにより検討した。本モデルを用いた数値シミュレーションの結果、次の様な事が明らかとなった。

- (1)水滴成長時の質量 m_w の増加の時間変化に比して、熱量 Q_w の時間変化は非常に速く、事実上、擬定常とみなせる。
- (2)凝結核の初期半径 a_{s0} が大きい程、水滴はより大きく成長する。その平衡半径 a_e は凝結核の初期半径 a_{s0} の $3/2$ 乗に比例する。
- (3)凝結核の初期半径が $a_{s0} = 10^{-4}$ cm 程度になると、平衡半径にまで成長するには数十時間を要する。従って、平衡半径を与える従来の Kohler の式を用いた雲粒径の予測はかなりの誤差をともなうものと考えられる(凝結核が大きい程、この誤差は大きくなる)。
- (4)成長過程にある水滴が、凝結核の固相部分が消失し、その液相濃度が飽和濃度から低下し始めると、水滴の温度も低下し始める。

謝辞

酸性雨の研究を筆者が始めることになったのは、今から約 12 年前に、末石富太郎先生(当時、大阪大学工学部教授、現在、滋賀県立大学環境科学部教授)を研究代表者とする「大気汚染・水質汚濁現象を統合した都市環境制御の研究」に研究分担者として参加させて頂いた事がそのきっかけである。以来、末石先生には多大のご指導を賜わっている事をここに記して、感謝の意を表したい。

参考文献

- 芝 定孝, 平田雄志, 伊藤龍像, 末石富太郎, 八木俊策 (1996): 雨滴内イオンの移動が酸性雨生成におよぼす影響, 第 33 回環境工学研究フォーラム講演集(土木学会環境工学委員会), 159-161, 金沢, 12 月.
- 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, 第 5 回地球環境シンポジウム講演集(土木学会環境工学委員会), 115-120, 東京, 7 月.
- Sadataka Shiba, Yushi Hirata, and Shunsaku Yagi (1997), "Acidification of Rainwater Due to Washout of Atmospheric Gaseous Pollutants," *Proc. of 27th International Congress of the International Association for Hydraulic Research, Water Resources Engineering Division/ASCE*, 299-304, San Francisco, Ca, USA, August.