27. 大気水蒸気凝結による雲粒の競合的成長におよぼす凝結核個数密度の影響

Effect of Number Density of CCN on Competitive Growth of Cloud Droplet by Condensation of Atmospheric Water Vapor

芝　定孝*・平田雄志*・八木俊策**
Sadataka SHIBA, Yushi HIRATA and Shunsaku YAGI

ABSTRACT: Cloud droplets grow on cloud condensation nuclei (CCN) with condensing the ambient water vapor in the atmospheric air parcel. The size of the cloud droplet in the equilibrium state is estimated usually Köhler Equation. However, Köhler Equation is based on the assumption that the cloud droplet grows in an infinitely large reservoir of water vapor at constant pressure, i.e., at constant saturation ratio. This assumption causes some erroneous results in the estimation of real size in the air parcel, although the assumption makes the calculation easy. There are two apparent deficiencies in Köhler Equation. One is that the equilibrium size cannot be decided in case of the larger saturation ratio than the critical ratio. The other is that the variation of the size with the number density of CCN, in other words the competitive growth, cannot be considered in the estimation of the size. In order to improve these deficiencies, the conventional Köhler Equation has been modified using the mass conservation of the water contained in the air parcel.

KEYWORDS: acid rain, cloud droplet, competitive growth, condensation, rainout of gaseous pollutant

1 緒論

地上における雨水水質は雲粒が雲中で、あるいは、雨滴が大気中を落下する際に取り込んだ大気汚染物質に支配される。大気汚染と水質汚濁とは統合的に取り扱うべきであるという所以である。大気汚染物質の取り込みによる降水の汚染（その代表的なものとしての酸性雨生成）のプロセスは、大別するとレインアウト（雲中での取り込み）とウオッシュアウト（雲底下での取り込み）に分類される。しかし、これらのプロセス、特にレインアウトについては未知の部分が多い。レインアウトは雲粒の汚染（あるいは酸性化）をもたらし、この段階で得られた結果（情報）はレインアウトに引き続いて生じるウオシュアウトによる雨滴の汚染（酸性化）プロセスに初期状態として入力される重要な情報を提供する。その為、レインアウトの評価、したがって、レインアウトを支配する雲粒の成長とサイズの評価が酸性雨（降水の汚染）の研究には不可欠である。

通常、大気水蒸気の凝結成長による雲粒の大きさの評価には平衡半径を与える Köhler 方程式が利用される。平衡半径（成長停止）をレインアウトの評価に用いることの是非は別としても、Köhler 方程式が真に雲粒の適切な平衡半径を与えるのか否かの吟味をする必要がある。Köhler 方程式が仮定する計算条件は無限空間における単一の雲粒成長であり、無限の大気水蒸気の存在である。雲粒凝結核の個数が少ない場合には、この仮定はある程度あてはまるかもしれない。しかし、個数が増加すると、多数の雲粒の競合的な成長の為にこの様な仮定の成立が困難な事は明らかである。しかも、汚染問題における未開拓な分野のせいか、この様な Köhler 方程式の有する欠陥を補う理論式も、現在のところ、文献調査の結果皆無と言える。

* 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.

そこで、大気中の競合的な水蒸気凝結成長による雲粒のサイズの特性を調べる為に、Köhler 方程式が基礎とするところのケミカルポテンシャルの平衡という条件のほかに、雲粒を含む気塊に対する水分（雲粒と水蒸気）の質量保存則を加えて、数式モデルを新たに組み立てた。そして、一般的な大気汚染粒子である $(NH_4)_2SO_4$ を凝結核とした雲粒の成長を例に、雲粒の平衡半径の特性を数値計算によりシミュレートした。数値シミュレーションの結果によると、競合的な成長による雲粒半径が凝結核の個数密度に依存すると言う当然の結果（ただし、Köhler 方程式では個数密度を雲粒半径に反映する事すら出来ない）に加えて、個数密度への依存性が初期の大気水蒸気の飽和比により、大きく変化する事も明らかとなった。

2 モデルと支配方程式

2.1 雲粒凝結核と雲粒の成長

大気中の水蒸気が大気汚染粒子（雲粒凝結核: CCN）へ凝結し、雲粒が成長する。通常は、大気の水蒸気圧が過飽和状態になれば水蒸気がすぐに凝結すると言うわけではなく、多くの場合水蒸気は過飽和のままで気体として存在する。大気中の水蒸気が自発的に凝結して微小な水滴が生成する為には水蒸気圧がかなりの高い過飽和状態になる必要がある。従って、そのままでは水滴は生成しにくい。しかし、凝結核が大気中に存在すれば、水滴の形成は水蒸気のみの自発的な凝結の場合よりも低い過飽和（あるいは不飽和）水蒸気圧の場合でも可能となる。異物質(溶質)を含む水面上の平衡水蒸気圧は、純水の水面上の平衡水蒸気圧よりも低くなる（ Raoult の法則： Atkins, 1982 ）からである。一旦、微小な水滴が出来ると溶質を含む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。ここでは、この様な水蒸気の凝結を推進する溶質（凝結核）として硫酸アンモニウム $(HN_4)_2SO_4$ を取り上げた。$(HN_4)_2SO_4$ は、大気中に排出された一次汚染物質の $NH_3(g)$と $SO_4(g)$との気相反応の結果生成される二次汚染物質で大気中に多量に存在する。$(HN_4)_2SO_4$ は水に良く溶け、大気水蒸気の凝結核として最適なものである。したがって、大気中に存在する硫酸アンモニウムの $0.1\mu m$ から $1.0\mu m$ の大きさの粒子の大部分が雲粒核として雲粒に取り込まれる。

2.2 雲粒の平衡半径

前述の様な雲粒凝結核上に大気中の水蒸気が凝結して雲粒が成長していく非定常な過程は、大気中のある一定の空気塊に含まれる水分（雲粒と水蒸気）に対して、質量保存則と熱エネルギー保存則とを適用して組み立てた支配方程式系（質量と熱の時間に関する連立微分方程式）を、時間について積分する事により、数値シミュレーションする事が出来る（ Pruppacher and Klett, 1980 ）。 この雲粒成長の非定常過程については既にある程度検討した（ Shiba et al., 2000 ）。したがって、ここでは非定常状態ではなく、平衡に達した状態での雲粒半径を取扱う。

平衡半径の支配方程式は微分方程式ではなく単一の代数方程式となる。曲面を界面とする雲粒とその周囲の大気中の水蒸気のケミカルポテンシャルが平衡状態にあるとして導かれる。この代数方程式は Köhler 方程式と言われるもので、雲物理学の教科書などでお馴染みのものである。Köhler 方程式は次ぎの様に与えられる（ Pruppacher and Klett, 1980 ）。

$$\ln\{S(0)\} = \frac{A_1}{a} - \frac{A_2}{a^3} \tag{1}$$

ただし、a = 雲粒の半径（cm）、$S(0)$ = 大気水蒸気の初期の飽和比（ - ）で、次ぎの Eq.(2) で与えら

れる。また、上式の係数A_1とA_2とは各種の物性値の関数で次ぎの Eqs.(3)、(4) で与えられる。

$$S(0)=\frac{e(0)}{e_{\mathrm{sat}}} \tag{2}$$

$$A_1=\frac{2M_{\mathrm{w}}\sigma}{R_3 T\rho_{\mathrm{w}}} \tag{3}$$

$$A_2=\frac{3\nu m_{\mathrm{s}} M_{\mathrm{w}}}{4\pi M_{\mathrm{s}}\rho_{\mathrm{w}}} \tag{4}$$

ただし、$e(0)$ = 大気の初期水蒸気圧（atm）、e_{sat} = 大気の飽和水蒸気圧（atm）、R_3 = ガス定数（ = 8.31×10^7 erg K^{-1} mol^{-1}）、T = 雲粒の温度（K）、M_{w} = 水の分子量（g/mol）、M_{s} = CCN の分子量（g/mol）、m_{s} = CCN 一個の質量（g）、ρ_{w} = 水の密度（g/cm^3）、ν = CCN 水溶液の Han't Hoff 係数である。$S(0)-1$の値が小さいときは、Eq.(1) の左辺は $\ln\{S(0)\}\approx S(0)-1=s(0)$ と過飽和比で近似することが出来るので、Eq.(1) は次式の様に表される事が多い。

$$s(0)=\frac{A_1}{a}-\frac{A_2}{a^3} \qquad \text{for small } s(0) \tag{5}$$

ただし、$s(0)$ = 過飽和比($=S(0)-1$) である。この様に近似した形の式も Köhler 方程式と呼ばれる。上式は平衡半径を図上で求めるときには、特に便利である。

しかし、Köhler 方程式は無限の量の水蒸気を有する大気の無限空間、すなわち、一定不変の水蒸気圧と一定不変の温度を有する大気空間を仮定して導かれている。その為、次ぎの様な明きらかな欠点を有する。

1. 通常、大気中には多数の CCN が存在するが、その CCN の個数密度を考慮する事が出来ない。CCN を核として雲粒が成長する際にお互いに大気中の水蒸気を奪い合う為に、雲粒成長は競合する。
2. 飽和比が Köhler 曲線上で臨界値より大きくなると、雲粒の平衡半径が求められない。雲物理学ではこの事に対して、水蒸気圧が高いので無限に成長し続けると説明しているが、これは現実的ではない。

2.3 新しい数式モデルの組み立て

前述の様な Köhler 方程式の有する欠点を考慮して、雲粒の平衡半径を求める新しい数式モデルを組み立てる事を試みた。 Köhler 方程式に見られる欠点は過度の理想化に起因するものと考えられる。大気中での空気塊（ air parcel ）における水蒸気の存在量は有限であるという事より、まず、空気塊における水分に対する質量保存則をモデルの構成条件として新たに加えることとした。

空気塊の水分、すなわち、雲粒と水蒸気に対する質量保存則より、新たな制約条件として次式を得る。

$$m_{\mathrm{w}}(t)+m_{\mathrm{v}}(t)=m_{\mathrm{v}}(0) \tag{6}$$

$$m_{\mathrm{v}}=\rho_{\mathrm{v}}(t)V_{\mathrm{v}}(t) \tag{7}$$

ただし、t = 時間 （ sec ）、$m_{\mathrm{w}}(t)$と$m_{\mathrm{v}}(t)$ = それぞれ、雲粒と水蒸気の質量（g）、$\rho_{\mathrm{v}}(t)$ = 水蒸気の密度（g/cm^3）、$V_{\mathrm{v}}(t)$ = 一定容積の空気塊中の水蒸気の分容積（cm^3）である。 $T(t)\approx T(0)$ と仮定して、水蒸気に理想気体の状態方程式を適用すれば、水蒸気の密度は次式で与えられる。

$$\rho_{\mathrm{v}}=\frac{e(t)M_{\mathrm{w}}}{x_{\mathrm{v}}(t)T(0)R_1} \tag{8}$$

ただし、$x_{\mathrm{v}}(t)$ = 空気塊中の水蒸気のモル分率（ $=V_{\mathrm{v}}(t)/V(t)$ ）、$V(t)$ = CCN 一個当たりの空気塊（水蒸気と空気の合計）の体積（cm^3）ある。したがって、N を CCN の個数密度とすると、空気塊の初期容積は$V(0)=1/N$となる。

一方、大気水蒸気の飽和比は、通常、 1.01 程度より小さい場合が多いので、空気塊中の水蒸気分圧は

空気分圧に比べて非常に低く、水蒸気と空気の合計モル数はほぼ空気のモル数に等しく、合計モル数は時間的にはほとんど変化しない。したがって、気体の総モル数は初期状態から平衡状態まで変化しないものとして、 Eqs.(6)〜(8) を Eq.(1) に代入すれば次式を得る。

$$\ln\left\{S(0)\left[1-\frac{4\pi\rho_{w}R_{1}T(0)}{3M_{w}e(0)}Na^{3}\right]\right\}=\frac{A_{1}}{a}-\frac{A_{2}}{a^{3}} \tag{9}$$

上式で CCN の個数を $N=0$ とおけば、 従来の Köhler 方程式に帰着する。左辺の自然対数の中の第二項が雲粒の成長による空気塊中の水蒸気の減少に対応しており、雲粒の競合的成長を加味するものである。

3 数値シミュレーション

Eq.(9) を支配方程式とする新しいモデルを用いて、平衡半径に及ぼす CCN の個数密度の影響および雲粒の競合的な凝結成長の特性を調べる為に、若干の数値シミュレーションを行った。平衡半径計算のアルゴリズムは次ぎのとおりである：（1）平衡半径の出発値を仮定し（例えば、Köhler 方程式で$S(0)=1$とおいた場合の解すなわち Potential Radius を出発値とする）、 Newton-Raphson 法で平衡半径の近似解aを求める、（2）その近似解aを用いて、 Eq.(9) の左辺の値を求める、（3）以上で求めた二つの値が収束しておれば、計算を終了しaを求める平衡半径とする。もし、収束していなければ、今度は求めたaを出発値として用い、再び最初から計算を繰り返す。

計算に用いた物性値は **Taible 1** にまとめて示す。 CCN の硫酸アンモニウムの水溶液はほぼ完全にイオンに解離するので van't Hoff 係数 ν は 3 となる。また、 CCN の初期半径は 0.1 μm である。

Table 1. Values of Physical Properties at 0 ℃

R_1	R_3	σ	e_{sat}	ρ_w	ρ_s	M_w	M_s	ν	$T(0)$
82.0	8.31×10^7	75.67	6.108	1.001	1.769	18	132	3	273.15
atm cm^3/(mol K)	erg/(mol K)	dyn/cm	mb	g/cm^3	g/cm^3	g/mol	g/mol	—	K

3.1 Köhler モデルと新しいモデルの比較

(A) Köhler モデル

まず、 Köhler 方程式 Eq.(1) による雲粒の平衡半径を **Figure 1** に図示する。図の縦軸が Eq.(1) の左辺の量即ち、飽和比の自然対数 $\ln\{S(0)\}$であり、横軸が雲粒半径 a である。雲粒の平衡半径は $\ln\{S(0)\}$ の値に対応する水平な直線と、凝結核初期半径の値に対応した 山形の Köhler 曲線との交点として与えられる。一般に、水平な直線と Köhler の曲線とは二点で交わり、根は二つある。ただし、安定な解は小さい方の根であり、これが雲粒の平衡半径となる。図の曲線群のパラメータは CCN の初期半径で、凝結核の初期半径が大きい程、水平な直線とは下方で交わり、小さい飽和比で大きい平衡半径に達する事がわかる。以下に述べる新しいモデルとの比較、あるいは凝結核の個数密度の影響を検討する場合は、特に、太い実線で示す凝結核の初期半径が 0.1 μm の場合を一例として取り上げている。太い水平な破線は飽和比が $S(0)=1.0005$ の場合、即ち、 $\ln\{S(0)\}\approx0.0005$ の場合であり、太い実線とは二点で交わっている。

一方、図からも明らかな様に、飽和比の自然対数がその臨界値 $\ln\{S(0)_c\}\approx5.94\times10^{-4}$ より大きくなると、 Köhler の曲線は交点を持たなくなり、根は存在せず、したがて雲粒の平衡半径は求められない。水平な直線と曲線とが接するときは根はただ一つで、このときの雲粒半径を臨界半径と称している。雲物理学では、根を持たなくなる様な結果は飽和比が大きい為に雲粒が限り無く成長し続ける事を示すもので

あると説明している。しかし、これは大気水蒸気の存在量が無限大でなければならず、非現実的な事は明らかである。また **Figure 1** は CCN の個数、すなわち成長する雲粒の個数が一個でも多数でも変わらない。言い換えると CCN の個数密度を平衡半径に反映する事は出来ない。

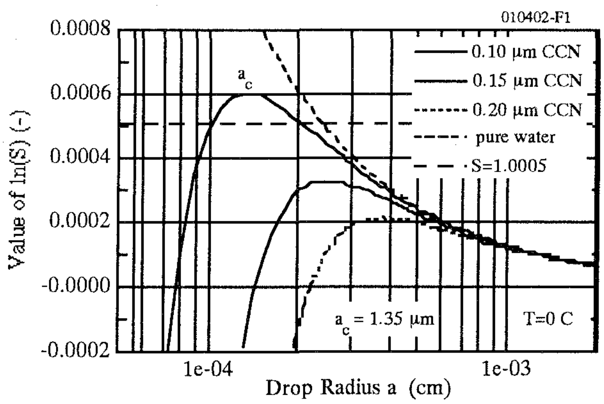

Figure 1. Relationships between Equilibrium Radius and Saturation Ratio [Eq.(1)].

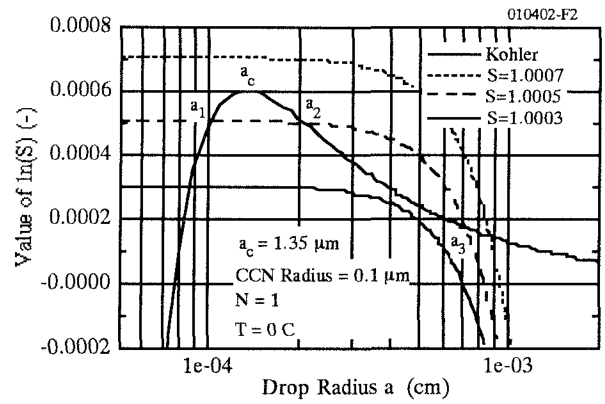

Figure 2. Relationships between Equilibrium Radius and Saturation Ratio [Eq.(9)].

(B) 新しいモデル

次に、Eq.(9) を支配方程式とする新しいモデルの場合について、前述の **Figure 1** と同様の数値計算の結果を **Figure 2** と **Figure 3** とに示す。**Figure 2** (凝結核の個数密度：$N=1$) および **Figure 3** (凝結核の個数密度：$N=100$) における太い実線の曲線はいずれも Eq.(9) の右辺の量であり、**Figure 1** の場合の太い曲線と同一のものである。**Figure 1** では Eq.(1) の左辺の量が水平な直線で表現されるのに対して、**Figure 2** [空気塊の単位体積 (1 cm^3) 当たりの凝結核の個数が一個であり **Figure 1** ($N=0$) の場合にほぼ近い] では、Eq.(9) の左辺の量は水平に近い状態から次第に右下がりの度合いが増加する曲線で表現される。これは雲粒の成長につれ、空気塊中の水蒸気が次第に消費される事に対応しており、雲粒の競合的な成長を記述し得る事を示している。したがって、**Figure 2** の場合、すなわち新しいモデルでは、根の個数は一個、二個、三個と変化はあるものの、必ず一個は根を有する事は明らかである。よって、Köhler モデルにおいて生じる根の求められない様な場合は新しモデルでは生じない。そして、根が複数存在する場合でも安定な根だけが求める解である事より雲粒の平衡半径は一つだけ確定する。太い実線で示す山形の曲線の前半の増加部分の交点が求める解となる。山形の曲線の後半の減少部分での交点が解となるのは、初期の飽和比$S(0)$が臨界飽和比より高い場合で、かつ、山形曲線の頂上を飛び越した場合である。この様に、新しいモデルはより現実に近い雲粒の平衡半径の決定過程を記述し得るモデルであると言えよう。

凝結核の個数が多くなると **Figure 3** に見られるごとく、根はただ一つだけとなる。これは Eq.(9) の左辺の量が雲粒半径の増加とともに急激に減少する為である。この場合は、雲粒群の成長にともなう空気塊中の水蒸気の消費量が多く、その初期飽和比$S(0)$では山形曲線の頂上を飛び越す事が出来ない。この傾向は、凝結核の個数密度Nが大きくなればなる程、顕著となる。

3.2 凝結核の個数密度Nが雲粒平衡半径に及ぼす影響

雲粒凝結核の個数密度 N が雲粒の平衡半径に及ぼす影響を過飽和比に対して図示したものが次ぎの **Figure 4** である。図の縦軸は雲粒の平衡半径で、横軸は過飽和比 $s(0)=S(0)-1$である。凝結核の個数密度Nをパラメータとして、プロットしてある。当然予想されることではあるが、初期の過飽和比 $s(0)$が大きくなる程、雲粒の平衡半径は大きくなっている。

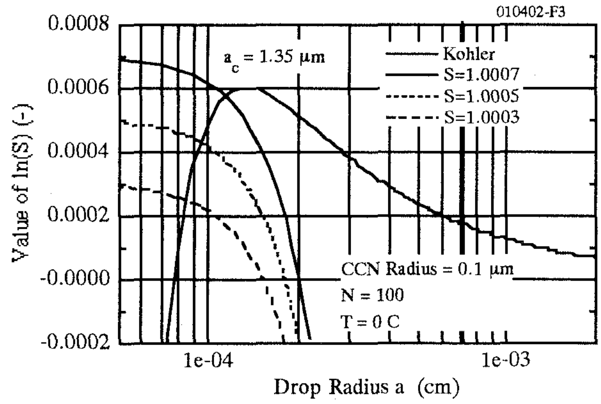

Figure 3. Relationships between Equilibrium Radius and Saturation Ratio [Eq.(9)].

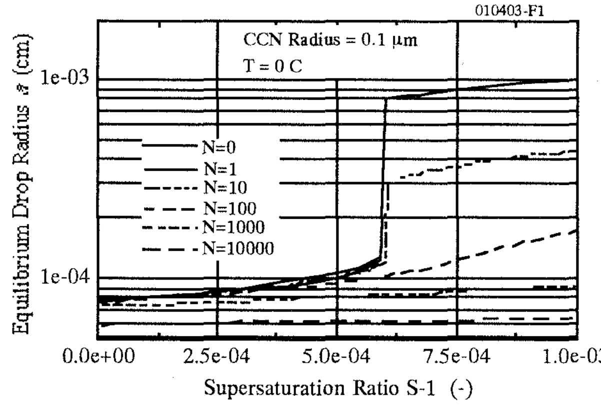

Figure 4. Relationships between Equilibrium Radius and Supersaturation Ratio.

過飽和比 $s(0)$ が大きくなる程雲粒の平衡半径が大きくなるという傾向は、凝結核の個数密度 N の小さい場合ほど、顕著となっている。**Figure 4** は $S(0) \geq 1$ の領域だけを示しているが、これは $S(0) < 1$ の領域では N の雲粒平衡半径に及ぼす影響が小さいからである。$N = 0$ の場合は Köhler モデルに対応するもので、臨界過飽和比以下の領域、即ち、$S-1 = 5.94 \times 10^{-4}$ 以下の領域でしか定義（プロット）されない。

$N = 1$ と $N = 10$ の場合は $S-1 = 6 \times 10^{-4}$ 付近で雲粒の平衡半径が急激に増大（曲線がジャンプ）している。この様な現象はモデルが複数の根を有する場合に生じる（**Figure 2** を参照）。山形の曲線前半の増加領域で解が得られる場合から、後半の減少領域で解が得られる場合へと遷移するところに対応している。急増前は増加領域における解であり、急増後は減少領域における解である。N が大きくなると、**Figure 3** に見られるごとく、根はただ一つで、平衡半径は前半の増加領域において求められた解となる。したがって、N が大きくなると過飽和比増加に対する平衡半径増大の関係における急激な変化は生じなくなる。

4 結論

新しく組み立てた雲粒平衡半径の評価モデルを用いて、雲粒同士の競合的な成長による平衡半径に対する CCN の個数密度の影響をシミュレーションした結果、次ぎの様な事が明かとなった。

1）Köhler 方程式では臨界飽和比より大きい飽和比に対しては、平衡半径が求められなかったが、新しいモデルでは任意の飽和比に対して平衡半径が求められる。

2）平衡半径に対する CCN 個数密度の影響、即ち、雲粒群の競合的成長の影響は、$S(0) > 1$ の領域で特に著しいが、$S(0) < 1$ の領域ではその影響は小さい。

3）CCN の個数密度が小さい場合（例えば、$N = 1$ や $N = 10$）には、臨界飽和比の近傍で平衡半径の値が急変する。この場合は支配方程式の根が二つ以上ある場合に対応している。

参考文献

1. Atkins, P. W. (1982): *Physical Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, UK.
2. Pruppacher, H. R. and Klett, J. D. (1980): *Microphysics of Clouds and Precipitation*, D. Reidel Publishing Co., Dordrecht, Holland, 412-447.
3. Shiba, S., Hirata, Y. and Yagi, S. (2000): Acidification of cloud droplet by absorption of SO_2(g) during condensational growth, *Journal of Aerosol Science*, **31**, Suppl. 1, S997-S998.