

37. 凝結核中に非水溶性ダストを含む場合の競合的成長による雲粒平衡半径

Equilibrium Radius of Cloud Droplets Competitively Grown on Cloud Condensation Nuclei Containing Water-Insoluble Dust

芝 定孝*・平田雄志*・八木俊策**

Sadataka SHIBA, Yushi HIRATA and Shunsaku YAGI

ABSTRACT; Asian sandstorm particles called “Kosa”, which are emitted from the desert area of China and transported to the north pacific countries, can affect the cloud droplet formation. Sorption of the atmospheric gaseous species on the sand surface during the transport makes a kind of composite CCN. In order to investigate the effect of sand particles embedded in the composite CCN on the equilibrium cloud droplet size, numerical simulations are done using the new mathematical model for competitive growth of cloud droplets. The new model has been constructed based on the physicochemical consideration. The numerical results with composite CCN composed of kernel water-insoluble sand (quartz) and its coat of soluble chemicals (ammonium sulfate) show that the larger the kernel sand size, the more the amount of vapor is condensed. That is, sand kernel of composite CCN makes the net droplet size (exclusive sand) larger.

KEYWORDS; Asian sandstorm, cloud droplet size, composite CCN, rainout, water-insoluble dust

1 緒論

重要な水資源の一つである降水の水質は雲粒や雨滴による大気中での種々の大気汚染物質の取り込みに支配される。この大気汚染物質の取り込みはレインアウト（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）の連続する二つの物質移動過程によって行われる。したがって、酸性雨などの降水の汚染問題の研究には、これ等の物質移動過程の解明が不可欠となる。本研究は、レインアウト解明の一環として、レインアウトを支配するマイクロリアクターとしての雲粒の成長とサイズの評価をより合理的に行おうとするものである。

ところで、雲粒凝結核(CCN)は水溶性物質のみから成るとは限らない。大気中には黄砂のような非水溶性のエアロゾルも存在するからである。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。そして、マイクロリアクターに重要な雲粒サイズを評価する数式モデルを作成し、若干のモデル計算を行った。

雲粒サイズの評価には雲粒平衡半径を求める Köhler 式（例えば、Pruppacher & Klett, 1980）が従来からよく利用される。しかし、Köhler 式が実際の雲粒のサイズの評価には無視し得ない矛盾を含む事は、今までのこの地球環境シンポジウムでも明かにしてきた (Shiba et al., 2001)。この矛盾は Köhler 式の仮定に起因する。Köhler 式の仮定は水蒸気を無限に含む空間における単一

* 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.

凝結核上への雲粒成長であり、無限の大気水蒸気存在である。すなわち、水蒸気が凝結しても大気水蒸気圧（したがって、水蒸気の飽和比）も温度も変化しないものと仮定する。筆者らはこの様な仮定を排し、実際の気塊内の様に多数の雲粒が競合的に成長する場合に対応する新しいモデルを組み立て、Köhler 式の与える平衡半径の非現実性を新しいモデルによる数値シミュレーションによって明らかにした。ただ、これまでの筆者等のモデルでは、CCN を均一な水溶性物質（例えば、硫酸アンモニウム）に限定していた。今回のモデルも先のモデル（Shiba, et al., 2001）と同様に雲粒大気間での化学ポテンシャルの平衡条件式の他に、Köhler モデルが考慮していない気塊中の水分の質量保存式と熱エネルギー保存式を連立させている。

今回新たに開発した非水溶性ダストを含む複合体 CCN の数式モデルによる数値シミュレーションの結果によると、以前と同様に雲粒凝結核の個数密度が雲粒平衡半径の変化に対して大きな影響をおよぼす事が確認された。また、複合体 CCN（水溶性物質一定）中の非水溶性ダストが大きく成る程、雲粒サイズも大きく成る事および水蒸気凝結量も多く成る事が明らかとなった。

2 複合体 CCN に対する物理化学的考察に基づく数式モデルと支配方程式

水蒸気のみでの自発的な凝縮で雲粒が生成するには平衡水蒸気圧よりもかなり高い水蒸気圧（1 よりかなり大きい飽和比）が必要であるが、CCN 上への凝縮は、自発的な凝縮の場合より低い水蒸気圧でも凝縮が可能であり、必ずしも水蒸気の飽和比が 1 より大きく成る事を要しない。溶質を含む水の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り、水蒸気凝結の推進力が正となるからである。ここで扱う雲粒の凝縮は CCN 上への凝縮である。CCN は水溶性の硫酸アンモニウムと非水溶性ダストの二酸化珪素から成る複合体 CCN としている。

2.1 Köhler モデルと雲粒平衡半径の評価

雲粒凝結核上に生成される雲粒の平衡半径は一般に Köhler モデルによって求められる。このモデルは熱力学的な平衡条件から、雲粒とその周囲大気の双方の化学ポテンシャルが平衡状態にあるとして導かれる（Pruppacher and Klett, 1980）。雲粒表面の水蒸気圧と大気の水蒸気圧とが平衡に達した状態では、雲粒成長の推進力が無くなり成長が停止するからである。Köhler モデルの場合、雲粒は無限の水蒸気量を有する無限空間での成長で、水蒸気圧および温度は変化せず一定と仮定する。気塊内の有限である水蒸気量を無限と仮定するので、CCN がただ一つあるいはその個数密度が小さく水蒸気の消費が極僅かな場合には、Köhler モデルは近似的に成立し得るであろう。しかし、そうではない実際の大気中では、個数密度が大きい程、誤差の大きい雲粒平衡半径を与える事になる。Köhler モデルは CCN の個数密度を考慮し得ないという実用上の欠点の他に、更に、臨界飽和比より大きい水蒸気飽和比においては平衡半径が求められないと言うモデル構造上の決定的な欠点をも有する（Shiba, et al., 2001）。これは水分に対する質量保存則を連立しなかった事による条件不足に起因する。

2.2 複合体 CCN の生成とその構造

黄砂時とそうでない時における大気の乾性沈着物質中のイオン成分の測定によると（恵花ら、2002）、黄砂時には SO_4^{2-} や NO_3^- が多くなる（不安定な NH_4^+ は明示せず）。黄砂時における乾性沈着物中での水溶性成分に起因するこれらのイオンの増加は、黄砂が我が国に輸送される間におけ

る、(1)黄砂表面（細孔を含む）での黄砂成分と汚染ガスとの化学反応、(2)黄砂粒子表面を反応場とする汚染ガス同士の化学反応沈着、等による水溶性物質（例えば、硫酸アンモニウム）の生成に起因すると考え得る。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。水溶性の物質（ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ）が芯となる非水溶性の粒子（ SiO_2 ）の表面を被覆する様な構造である。

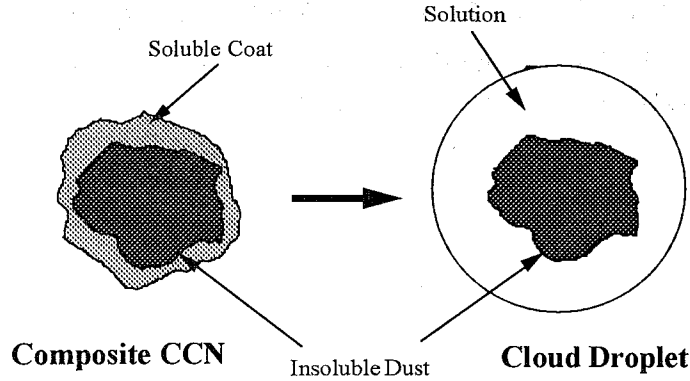


Figure 1. Structure of Composite CCN and Cloud Droplet.

2.3 新しい数式モデルの組み立て

従来の Köhler モデルでは支配方程式は雲粒大気間の化学ポテンシャルの平衡式のみで、支配方程式が不足しており、CCN 個数密度が考慮できない上に、平衡半径の求められない場合が生じる。これに対して、本モデルでは化学ポテンシャルの平衡式の他に、気塊内での水分質量の保存および熱エネルギーの保存を考慮する事により、此れ等の欠点を取り除いている。

黄砂を包含する複合体 CCN の場合の雲粒半径評価モデルは、単一体 CCN の場合の筆者等のモデルの発展形である。複合体 CCN の場合、気塊全体に、化学ポテンシャルの平衡式、水分質量の保存式と熱エネルギーの保存式とを連立させた支配方程式は次式の様に与えられる。

$$\mu_w(p_w, T_w, a_w) - \mu_v(p_v, T_v, a_v) = 0 \quad (1)$$

$$d(m_w + m_v + m_a + m_d) = 0 \quad (2)$$

$$d(m_w h_w + m_v h_v + m_a h_a + m_d h_d) = 0 \quad (3)$$

ただし、 m_x は x 相 [x: (w, v, a, d) = (水、水蒸気、空気、ダスト)] の質量； h_x は x 相のエンタルピー； p_x は x 相の水蒸気圧； T_x は x 相の温度； a_x は x 相の活量； μ_x は x 相の化学ポテンシャルで、次式で与えられる。

$$\mu_x(p_x, T_x, a_x) = \mu_{x0}(p_x, T_x) + RT_x \ln(a_x) \quad (4)$$

式(1)、(2)、(3)の支配方程式より、次ぎの式(5)、(6)、(7)で与えられる、雲粒の平衡半径、大気水蒸気の平衡飽和比、雲粒および大気の平衡温度を求める作業方程式を得る。

$$\ln(S) = \frac{A_1}{a} - \frac{A_2}{a^3 - r^3} \quad (5)$$

$$S = S_0(1 - A_3(a^3 - r^3)N)A_4 \quad (6)$$

$$T = T_0 + \frac{L_e(T_0)m_w}{\Delta C_p m_w + C_{pv} m_{v0} + C_{pa} m_a + C_{pd} m_d} \quad (7)$$

ただし、 C_{px} は x 相の定圧比熱； L_e は水蒸気の凝縮潜熱； S_0 、 T_0 はそれぞれ飽和比、温度の初期値； N は大気 1cm^3 当たりの CCN の個数密度； r は非水溶性ダストの球相当半径である。また、上式中の各係数 A_i は各種物性値で定まり、次式の様に与えられる。

$$A_1 = \frac{2M_w \sigma}{R_3 T \rho_w} \quad (8)$$

$$A_2 = \frac{3\nu m_s M_w}{4\pi M_s \rho_w} \quad (9)$$

$$A_3 = \frac{4\pi \rho_w R_1 T_0}{3M_w e(T_0)} \quad (10)$$

$$A_4 = \frac{n(T_0) e_{\text{sat}}(T_0)}{n(T) e_{\text{sat}}(T)} \quad (11)$$

ただし、 σ は水の表面張力； R_1 、 R_3 は、それぞれ、 $[\text{atm cm}^3/(\text{mol K})]$ および $[\text{erg}/(\text{mol K})]$ 単位による気体定数； M_w 、 M_s は、それぞれ、水および CCN（硫酸アンモニウム）の分子量； m_s は気塊内の全 CCN（硫酸アンモニウム）の質量； ρ_w は水の密度； ν は雲粒中での CCN 解離時のファントフォッフ係数； $e(T_x)$ は大気水蒸気圧； $n(T_x)$ は水および空気の総モル数である。

ここで注意すべき事は、式(5)の形は一見 Köhler モデルと同じであるが、Köhler モデル中では飽和比は変化しない定数で初期値 S_0 （既知）のまま一定という事である。これに対して、本モデルの式(5)における飽和比は未知変数（平衡値） S である。また、式(6)より平衡飽和比は初期飽和比を雲粒の平衡半径で補正した形をしており、式(6)の形より雲粒が大きくなる程平衡飽和比の減少する事がわかる。さらに、式(7)からは平衡温度が雲粒を含む気塊中の水滴（雲粒）、大気水蒸気、空気、ダストのそれぞれの質量に依存して変化する事がわかる。ただし、温度変化はせいぜい 10^{-2} °C 程度で雲粒半径に与える影響は小さい（しかし、大気の安定性に与える影響は小さくない）。表 1 および表 2 に、本モデルによる数値シミュレーションで用いた種々の物性値を示す。温度変化は物性値に有為な変化を与える程大きくなく、計算では、一定値を用いている。

複合体 CCN 中の非水溶性ダストの雲粒サイズに及ぼす効果は式(5)、(6)に含まれるダストの球相当半径 r と、式(7)に含まれるダストの熱容量 $C_{pd} m_d$ によって考慮されている。ただし、非水溶性ダストは球形である必要のない事は言うまでもない。

Table 1. Value of Physical Properties (1)

R_1	R_3	σ	e_{sat}	ρ_w	ρ_s	ν
82.0	8.31×10^7	75.67	6.108	1.001	1.769	3
$\text{atm cm}^3/(\text{mol K})$	$\text{erg}/(\text{mol K})$	dyn/cm	mb	g/cm^3	g/cm^3	—

Table 2. Value of Physical Properties (2)

L_e	T_0	M_s	C_{pw}	C_{pv}	C_{pa}	C_{pd}
597.3	273.15	132.0	1.00	0.45	0.24	0.19
cal/mol	K	g/mol	cal/(g C)	cal/(g C)	cal/(g C)	cal/(g C)

3 複合体 CCN 上に凝結する雲粒平衡半径の数値シミュレーション

非水溶性ダストの効果を調べる為に、複合体 CCN の水溶性成分（硫酸アンモニウム）の質量を一定にして、非水溶性成分（二酸化珪素）の質量（体積、したがって、球相当半径）を変化させて数値計算を行った。非水溶性ダストを含まない硫酸アンモニウムの単一体 CCN との比較の為に、水溶性成分の質量は半径 $0.1\mu\text{m}$ の単一体 CCN（硫酸アンモニウム）の質量と等しくした。非水溶性ダストの球相当半径は $0.2\mu\text{m}\sim 1.0\mu\text{m}$ の間で変化させた（我が国に飛来する黄砂は $0.1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 程度の大きさの範囲にあるが、 $1\mu\text{m}$ 程度より大きいものの個数は少ない）。

複合体 CCN を球形と仮定した場合の、水溶性被覆物質の厚さの変化を非水溶性ダストの半径に対してプロットしたものが図 2 である。水溶性被覆物質の厚さは、ダストサイズの増加と共に指数関数的に減少する。その被覆厚さは、ダスト半径 $0.2\mu\text{m}$ に対して 8.01nm 、ダスト半径 1.0

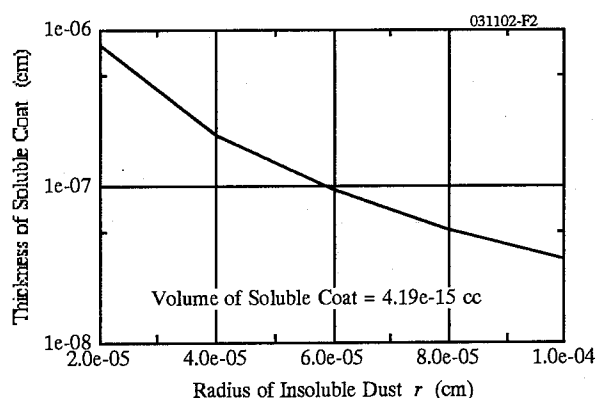


Figure 2. Thickness of Soluble Coat and Insoluble Dust Size.

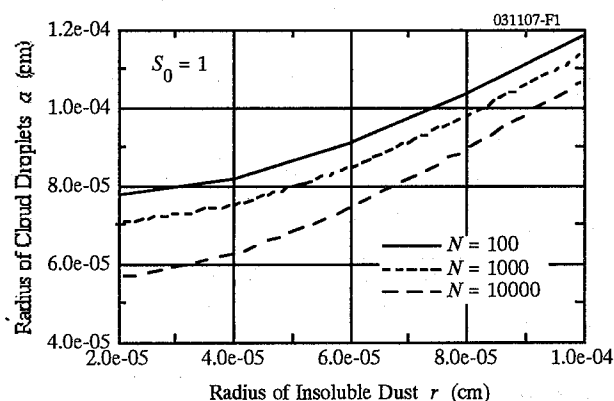


Figure 3. Cloud Droplet Size and Insoluble Dust Size.

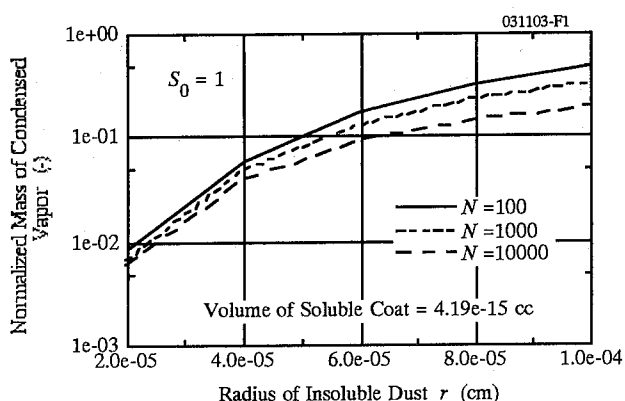


Figure 4. Normalized Mass of Condensed Vapor and Insoluble Dust Size.

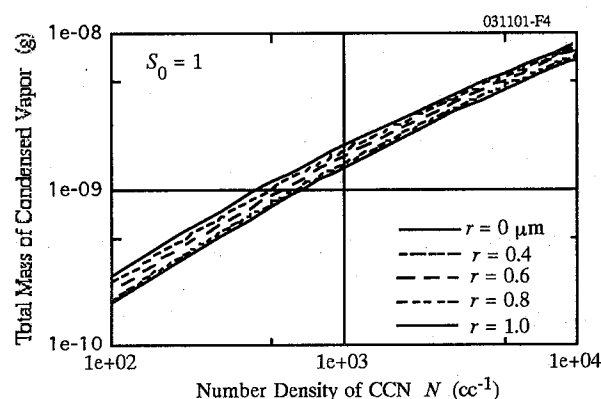


Figure 5. Total Mass of Condensed Vapor and CCN Number Density.

μm に対して 0.333nm と、ダストサイズに比し、非常に薄い。ダスト輸送中にダスト表面に大気汚染物質が化学反応沈着し、この様な水溶性被覆物質の生成される可能性は十分あると言える。

図 3 は雲粒サイズ (αa) とダストサイズの関係を CCN の個数密度 N をパラメータとして、プロットしたものである (等 N 曲線群となっている)。CCN の個数密度の大きい曲線ほど下方に位置している。競合的成長の為に、CCN の個数密度が大きい程、雲粒は小粒となるからである。この計算結果はいわゆる Twomey 効果として、観測されている “CCN の増加は雲粒サイズの減少をもたらす” という事実と定性的ではあるが一致する。全ての CCN 個数密度に対して、ダストサイズが大きくなればなる程、雲粒サイズは大きくなる事を示している。しかし、ダストサイズが大きくなると、これらの曲線群は収束する傾向にあり、競合的成長による雲粒サイズの減少に対する CCN 個数密度の影響は小さくなる事がわかる。

図 4 は無次元水蒸気凝結量 (αa^3) をダストサイズに対して、CCN 個数密度をパラメータとしてプロットしたものである。無次元水蒸気凝結量は次式で与えられる。

$$\hat{TM}_w(r, N) = [TM_w(r, N) - TM_{w0}(N)] / TM_{w0}(N) \quad (12)$$

ただし、 $TM_w(r, N)$ と $TM_{w0}(N)$ は、それぞれ、ダストを含む場合と含まない場合の水蒸気の総凝結量である。 $TM_w - TM_{w0}$ はダストを含む事による水蒸気凝結の総増加量である。 $TM_{w0}(N)$ で無次元化しているので、この量は雲粒一個当たりの無次元増加量とも見なせる。ダストサイズが大きくなればなる程、水蒸気凝結量の増加する事がわかる。これ等の曲線群はダストサイズの増加と伴に発散してゆき、CCN 個数密度による凝結量の違いがより鮮明に (大きく) なる事がわかる。すなわち、ダストサイズの増加と伴に、競合的成長の効果の強調される事がわかる。

図 5 は水蒸気の総凝結量を CCN 個数密度に対してプロットしたものである。ダストサイズをパラメータとしている (等ダストサイズ曲線)。大きいダストサイズに対応する曲線程、上方に位置し、総凝結量は多くなる事を示している。また、これ等は右上がりの曲線群であり、CCN 個数密度が高い程、雲粒は小粒になるが、総凝結量は多くなる事を示している。

4 結論

芯となる非水溶性ダストとそれを覆う水溶性物質とから成る複合体 CCN に凝結する雲粒に対する物理化学的な半径評価モデルを組み立て、モデル計算を行い、次の様な事を明らかにした。

(1) ダストサイズが大きくなればなる程、雲粒サイズ (αa) は大きくなるが、雲粒サイズに対する CCN 個数密度 (すなわち、競合的成長) の影響は減少する傾向にある (図 3) ; (2) ダストサイズが大きくなる程、雲粒に凝結する水蒸気量 (αa^3) は増加し、水蒸気凝結における雲粒間の競合 (CCN 個数密度の影響) もより激しくなる (図 4) 。

謝辞 : 本研究は文部科学省科学研究補助金特定領域研究「微粒子の環境影響」(14048215)の補助を受けた。

参考文献

1. Pruppacher H. R. and Klett J. D. (1980). Microphysics of Clouds and Precipitation, D. Reidel Publishing Co., Dordrecht, Holland, pp.350-353 and 412-447.
2. 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.
3. 恵花孝昭・立野英嗣・山本 優・小塚信一郎・藤田晃三. (2002). 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, 29, pp.107-112.