

#### 4. VOC 粒子化モデル(化学反応モデル)の検討

大気質シミュレーションモデルにおいて、粒子化モデルおよび化学反応モデルは、予測精度を左右する重要なコンポーネントである。ここでは、テスト計算で用いる CMAQ(v.4.6) で選択可能なコンポーネントについて、情報を整理し、今年度のシミュレーションで使用するモデルについて検討した。

##### 4.1 粒子化モデルの検討

CMAQ(v.4.6)では粒子化モデルとして、AERO3、AERO4 が選択可能である。また、CMAQ では、これとは別に CMAQ-MADRID と呼ばれる、従来よりも精緻化した粒子化モデルを組み込んだバージョンが存在するが、MADRID については現状ではモデルの性能を評価できる実績や、資料が不足しているため、今年度については採用を見送ることとした。従来の粒子化モデル(AERO3)と MADRID の概要を比較した資料を表 4-1 に示す。MADRID は、二次生成有機エアロゾルの計算、粒子表面上での不均一反応の取扱いなどで、AERO3 から精緻化を図っている。

表 4-1 AERO3 と MADRID の概要比較(Schwartz *et al.*, 2005)

	<b>AERO3</b>	<b>MADRID 1, 1a</b>	<b>MADRID 2</b>
<b>Size distribution</b>	modal (3 modes) number PDF	sectional (2, 8 sections) mass PDF	sectional (2 sections) mass PDF
<b>Nucleation</b>	absolute rate	relative rate	relative rate
<b>Condensational growth</b>	modal	moving-center	not treated
<b>Coagulation</b>	modal	not treated	not treated
<b>Gas-particle mass transfer</b>	full equilibrium	CIT equilibrium or CMU hybrid	CIT equilibrium or CMU hybrid
<b>Inorganics</b>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Na <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Na <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup>
<b>Secondary Organic Aerosol</b>	“parameterized” (Schell <i>et al.</i> 2001)  2 predicted species: 1 anthropogenic 1 biogenic	“parameterized” (Odum <i>et al.</i> 1997, Griffin <i>et al.</i> 1999)  38 predicted surrogate species: 4 anthropogenic 34 biogenic	“first principles” (Pun <i>et al.</i> 2002) hydrophilic / hydrophobic 42 predicted explicit species: 31 anthropogenic 11 biogenic
<b>Gas-phase chemistry</b>	CBM-IV (46, 96) RADM2 (75, 200) SAPRC-99 (79, 214)	CBM-IV (92, 117) RADM2 (121, 221)	CACM (191, 361) (Griffin <i>et al.</i> 2002)
<b>Aqueous chemistry</b>	RADM (33, 23)	RADM (33, 23) CMU (55, 133)	CMU (55, 133)
<b>Heterogeneous chemistry</b>	not treated	HO <sub>2</sub> /NO <sub>2</sub> /NO <sub>3</sub> /N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> on surfaces N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> in droplets (Jacob 2000)	HO <sub>2</sub> /NO <sub>2</sub> /NO <sub>3</sub> /N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> on surfaces N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> in droplets (Jacob 2000)
<b>Features to be added</b>	alternate nucleation schemes	coagulation increased size resolution	coagulation increased size resolution

出典:([http://www.asp.bnl.gov/ASP\\_ST\\_mtg\\_pres\\_2005/Wright-Schwartz/Wright\\_presentation.pdf](http://www.asp.bnl.gov/ASP_ST_mtg_pres_2005/Wright-Schwartz/Wright_presentation.pdf))

また、CMAQ(v.4.6)で選択可能な AERO4 について、AERO3 からの変更点は以下の通りである。

- ・ 海塩粒子の考慮
- ・ 粒子の乾性沈着アルゴリズムの改良
- ・ ISORROPIA(粒子平衡反応モジュール)のアップデート
- ・ PM<sub>2.5</sub> 濃度計算モジュールに新サブルーチン追加
- ・ AERO\_EMIS(粒子排出量モデル)のバグフィックス
- ・ Mode\_crossover(粒径モード計算モジュール)のバグフィックス
- ・ ISORROPIA の硫酸塩の入力方法の変更
- ・ MINIL2SG(エアロゾル粒径分布)の変更
- ・ Sulfate tracking オプションの追加
- ・ 粒子中炭素成分の発生源別寄与率算出オプションの追加

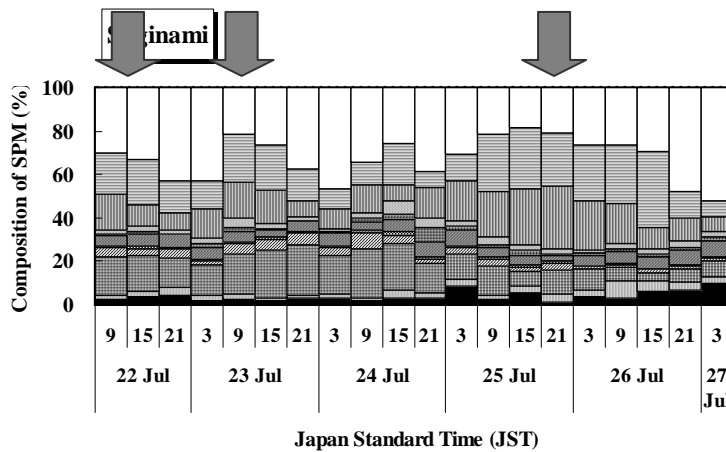
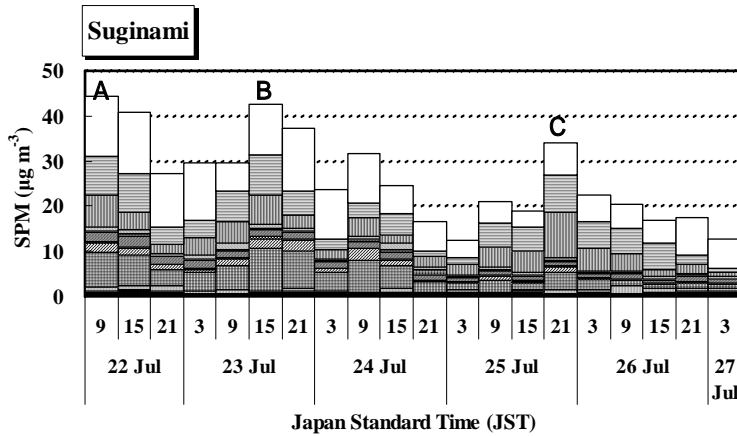
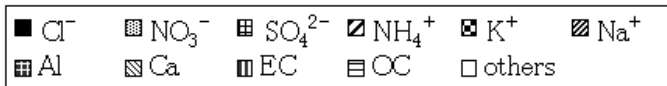
これらの変更点のうち、AERO3 との最も大きな違いは海塩粒子のモデル化であるが、AERO4 で海塩粒子の計算をするには、“OCEANfile”と呼ばれるファイルをプリプロセスで作成する必要がある。しかし、自動的に OCEANfile を作成するツールは開発途上であり、現在は、暫定的なプログラムが公開されている。また、AERO4 は、CMAQ(v.4.5)から選択可能となっているが、使用実績の報告例が少なく、AERO3 との計算結果の比較資料が少ないのが現状である。

環境省の過去の調査では、関東地方における平成 12 年度の SPM に占める発生源別寄与割合で海塩粒子の寄与は 14.5%であることが報告されている。また、関東地方環境対策推進本部の報告では、粗大粒子に占める海塩粒子の寄与は夏季では 10%以上、冬季はほぼ 0%と推定されている。一方で、環境省により実施されたフィールド調査の結果によると、夏季の関東における SPM 高濃度事例においては、二次生成粒子の寄与と思われる OC や SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の割合が増大するケースとローカルな自動車排ガスの影響と考えられる EC 割合の増加するケースが報告されている(図 4-1)。

また、海塩粒子の Cl がオゾン生成に与えるインパクトについては、カリフォルニアの都市域を対象としたシミュレーションの結果からは、大半のモニタリングステーションで最大 2-4ppb のオゾン増加であったことが報告されている (Knipping *et al.*, 2003)。

そこで、今年度のテストシミュレーションの実施にあたっては、現状では OCEANfile の作成ファイルが困難なことや、AERO4 の精度が未知数な点、今年度実施する SPM 高濃度事例やオキシダント高濃度事例においては、海塩粒子の寄与は相対的に小さいものと判断し、AERO3 を選択することとした。

ただし、AERO3 と比較して、MADRID や AERO4 の方が現実にも物理過程を取り込んでいることから、今後はこれらのモデルについても利用を検討する。



6 時間毎にフィルターサンプリングを行い、SPM の組成を調査。

- 高濃度サンプル A,B では、OC や SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> の割合が増大  
二次生成粒子の寄与が大
- 高濃度サンプル C では、EC の割合が増大  
自動車排ガスの影響が
- 海塩粒子起源と見られる Na<sup>+</sup> については、低濃度サンプルの方が、相対的に割合が高くなる

図 4-1 フィールド調査による SPM 組成の時系列変化の例(H14 年夏季、杉並)

#### 4.2 気相化学反応モデルの検討

気相化学反応モデルについては、CMAQ(v.4.6)では、CB4、CB05、SAPRC99 が選択可能である。このうち、CB05 は、2005 年にリリースされた比較的新しいモデルで、前身の CB4 からの変更点は以下の通りである。

- Kinetic Updates
- Photolysis Updates
- Extended Inorganic Reaction Set
- Simple Alkanes (Methane and Ethane)
- Higher Aldehydes
- Alkenes with Internal Double Bonds
- Oxygenated Products and Intermediates
- Terpene Chemistry

ボックスモデルによる MIR(Maximum Incremental Reactivity)の算出結果を CB4 と CB05 比較した場合、CB05 の方がオゾン生成の立ち上がりが早い、最終的なオゾン生成量はほとんど同じであることが報告されている(Yarwood *et al.*, 2005)。また、米国を対象としたシミュレーションでは CB05 のオゾン濃度が CB4 と比べて夏季は 8%増加することが報告されている。ただし、最新のモデルであるため、他のシミュレーション実績の報告例はほとんどないのが現状である。

また、CBM- (CB4)と SAPRC99 の概要の比較を表 4-2 に示す。両者の大きな違いは、個々の VOC 成分のグルーピングの手法にあり、CBM- では、VOC 各成分の分子構造に着目し、炭素原子の結合状態によってグルーピングする方法(Lumped structure mechanism)を採用し、SAPRC99 では、反応性の類似した成分を 1 つのグループとして扱う方法(Lumped molecule mechanism)が採用されている。また、無機化学反応については両者の差異は少ないが、有機化学種については、SAPRC の方が多くの種類を取り扱っている。

表 4-2 化学反応モデルの概要比較

	CBM-IV	SAPRC99	CB05
フルネーム	Carbon Bond Mechanism, version IV	Statewide Air Pollution Research Center, version 99	Carbon Bond Mechanism, version 2005
出典	Gery et al.(1989)	Carter (2000)	U.S.EPA (2005)
type	LS <sup>a</sup>	LM <sup>b</sup>	LS <sup>a</sup>
反応式数	81	198	156
物質数	33	72	51
Constant species	2	4	-
安定無機物質	9	14	-
無機中間体(短寿命)	5	6	-
安定有機物質	6	25	-
有機中間体(短寿命)	5	14	-
PAN とその類似物質	1	4	-
芳香族安定物質	4	4	-
植物起源安定物質	1	1	-

a: Lumped structure mechanism.

Jimenez et al.(2003)より

b: Lumped molecule mechanism

出典: 環境省、「平成 17 年度浮遊粒子状物質及び光化学オキシダントの生成にかかる調査報告書」に CB05 の情報を追加

CB4 と SAPRC99 による計算結果の比較はいくつかの報告例があるが、Dodge は、清浄大気～代表的な都市大気の下では、気相化学反応モデルの違いによるオゾンの予測値の差は多くの報告では大部分は 10%以内であることを報告している。また、同様に Jimenez *et al.*も、ボックスモデルによる検証では化学反応モデルの違いによるオゾン濃度の違いは 20%以下であることを報告している(図 4-2)。

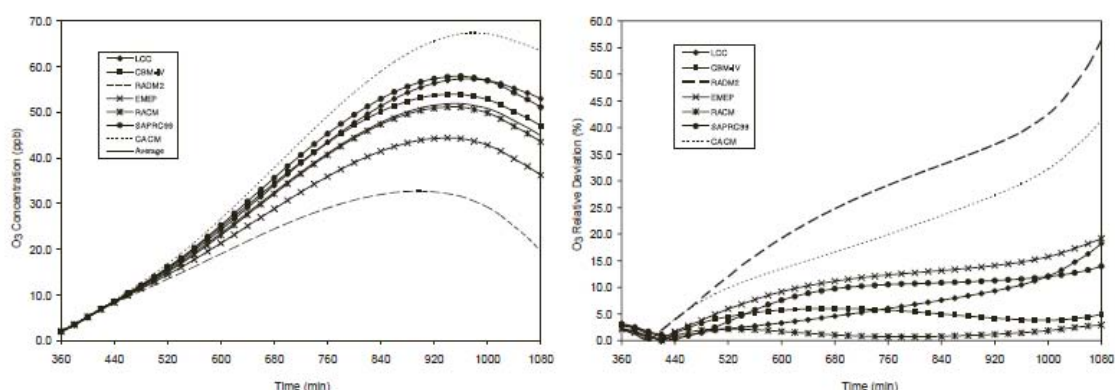


Fig. 2. Simulation results for ozone concentrations (ppb) and relative deviations with respect to the average behavior (%) during daylight hours. Simulation was initiated at 0h LST with the parameters and initial conditions specified in Table 2.

#### 図 4-2 化学反応モデルの違いによるオゾンシミュレーション結果の比較

以上のレビューより、化学反応モデルとしては、CB4 と比較して CB05 あるいは SAPRCの方がより、詳細なモデルと判断出来る。このため、本業務においても CB05、SAPRC の選択が望ましいと考えられるが、下記に示す理由により、今年度のテストシミュレーションでは CB4 を選択することとして、CB05、SAPRC の利用は次年度以降の検討課題とした。

- ・ テスト計算に用いる発生源インベントリ(H14 年度に環境省が実施した、「平成 14 年度浮遊粒子状物質環境汚染実態解析調査」において作成した平成 12 年度ベースの発生源データ作成したデータ)は、CB4 を用いることを前提で整備されており、化学種の再分類は不要でそのまま利用可能である(データフォーマットの変換は必要)。
- ・ 歴史が古い分、実績が豊富で精度的にも一定の評価はされている。

#### 引用文献

環境省: 平成 14 年度浮遊粒子状物質総合対策検討にかかる調査(平成 15 年 3 月)

関東地方環境対策推進本部大気環境部会浮遊粒子状物質調査会議:平成 16 年度浮遊粒子状物質合同調査報告書(平成 18 年 3 月)

環境省: 平成 14 年度浮遊粒子状物質環境汚染実態解析調査報告書(平成 15 年 3 月)

E.M.Knipping, D.Dabdub, Impact of chloribe emissions from sea-salt aerosol on coastal urban ozone, Environmental Science and Technology, 37, 275 – 284 (2003)

Yarwood, G., S. Rao, M. Yocke, and G. Whitten, Updates to the Carbon Bond Chemical Mechanism: CB05. Final Report to the US EPA, RT-0400675 (2005)  
(Available at [http://www.camx.com/publ/pdfs/CB05\\_Final\\_Report\\_120805.pdf](http://www.camx.com/publ/pdfs/CB05_Final_Report_120805.pdf).)  
[http://www.cmascenter.org/help/model\\_docs/cmaq/4.5.1/CB05\\_NOTES.txt](http://www.cmascenter.org/help/model_docs/cmaq/4.5.1/CB05_NOTES.txt)

Dodge M.C., Chemical oxidant mechanisms for air quality modeling: critical review, *Atmospheric Environment*, 34, 2103-2130 (2000)

Jimenez, P., Baldasano, J.M., Dabdub, D., Comparison of photochemical mechanisms for air quality modeling, *Atmospheric Environment*, 37, 4179-4194 (2003)