

課題名 C-1001 わが国都市部のPM_{2.5}に対する大気質モデルの妥当性と予測誤差の評価

課題代表者名 速水 洋(一般財団法人電力中央研究所 環境科学研究所 大気・海洋環境領域
上席研究員)

研究実施期間 平成22～24年度

累計予算額 71,471千円(うち24年度21,785千円)
予算額は、間接経費を含む。

本研究のキーワード(5～10個
以下程度)

研究体制

- (1) 二次生成成分の時間・空間分布の把握と二次粒子生成サブモデルの検証
(電力中央研究所、埼玉大学、高崎経済大学、群馬県衛生環境研究所、埼玉県環境科学国際センター)
- (2) 二次粒子生成に係わる未把握原因物質の排出インベントリ構築
(日本自動車研究所)
- (3) 相互比較による大気質モデリングの妥当性検証と予測精度評価
(国立環境研究所、豊田中央研究所)

研究協力機関

筑波大学、東京理科大学、気象研究所、海洋開発研究機構、海上技術安全研究所、日本気象協会、NTTデータCCS、日本エヌ・ユー・エス

研究概要

1. はじめに(研究背景等)

わが国では2009年9月に微小粒子状物質PM_{2.5}の環境基準が告示されたが、至近の2011年度の環境基準達成率は一般局で27.6%、自排局で29.4%と低い状態にある。PM_{2.5}は硫酸塩SO₄²⁻、硝酸塩NO₃⁻、アンモニウム塩NH₄⁺、元素状炭素EC、有機炭素OC(有機粒子OA)の主要5成分で約3/4が占められ、このうちECを除く成分はおもに二次生成成分である。PM_{2.5}の対策検討においては、二次粒子の理解と把握がきわめて重要といえる。

二次粒子は生成過程のみならず生成してからの大気中での挙動も複雑なため、発生源寄与解析や施策の効果の評価には、原因物質の排出から大気中での移流・拡散、化学反応、粒子生成と成長、地表面への沈着といった諸過程を同時に考慮して大気中濃度を計算する数値モデル、すなわち大気質モデルが必要である。大気質モデルは、わが国でもすでに国・自治体や研究機関等においてPM_{2.5}の濃度解析等に適用され始めている。しかし、残念ながら現状の大気質モデルはPM_{2.5}を高い精度で予測・評価可能なレベルにあるとはいえない。その原因のひとつは、大気質モデルやその入力データを作成する気象モデルや発生源モデルがいずれも欧米で開発されたものであり、わが国への適用について十分な検討がなされていないことが挙げられる。

そのため、わが国を対象に、大気質モデルとそれを構成する諸過程のモデルの検証を目的とした観測データと、より完全な原因物質排出量データを整備し、国内のモデル研究者の協力を得てそれらを使用した比較計算と感度解析を通じて、大気質モデルをPM_{2.5}の対策検討ツールとして早急に確立することが強く望まれる。

2. 研究開発目的

本研究は、二次粒子成分を中心に大気質モデルのPM_{2.5}濃度再現性を向上し、大気質モデルをわが国のPM_{2.5}対策検討に「使える」ツールとして確立することを最終的な目的とする。そのために、PM_{2.5}濃度の時間・空間変動に対する大気質モデルの再現性を向上するための方策を抽出するとともに、予測精度(ばらつき)を明確に提示する。これを達成するには、大気質モデリングだけでなく、大気モニタリングや発生源モデリングの研究分野が相互に連携しつつ、それぞれが課題に取り組む必要がある。そこで本研究では、各研究分野単位でサブテーマを構成し、以下のような目標を設定した(図1)。

(1) 二次生成成分の時間・空間分布の把握と二次粒子生成サブモデルの検証

本サブテーマは、首都圏においてモデル検証を目的とした観測を行いサブテーマ3にデータを提供するとともに、

このデータを用いて、大気質モデルを構成する二次粒子生成モデル単体の妥当性を評価する。また、成分測定用のサンプリング方法であるフィルタ法におけるOAに対するガス成分(VOC)の妨害を定量・評価する。

(2) 二次粒子生成に係わる未把握原因物質の排出インベントリ構築

わが国でも、大気質モデル入力用の発生源インベントリが整備されつつあるが、依然として未把握の発生源や成分が存在するとみられる。そこで、二次粒子生成への影響が大きいと予想される未把握の排出量の推計や既往排出量の見直しを行い、より完全な排出量インベントリを構築する。これを空間・時間(季節・時刻)方向に分解して大気質モデル入力用の排出量データを作成し、サブテーマ3に提供する。

(3) 相互比較による大気質モデリングの妥当性検証と予測精度評価

大気質モデルを構成するサブモデルの組み合わせや条件設定は多数あり、全てを評価するのは現実的ではない。むしろ、各研究グループが採用する構成や設定を尊重し、多様性を維持しながらモデリングの妥当性を評価するほうが合理的である。また、複数の大気質モデルのアンサンブル平均が単一の大気質モデルより予測精度の高いことも知られている。そこで本サブテーマでは、サブテーマ1の観測データと同2の排出量データを用いた大気質モデルの相互比較研究を企画して国内の研究者に広く参加を募り、モデルの妥当性を評価する。また、入力条件やモデル構成に対する計算濃度の感度を解析して、大気質モデルの予測精度を評価する。

以上の研究を、成果が環境省のPM_{2.5}等総合対策において活用されることを念頭に進める。



図2 地上観測地点の位置

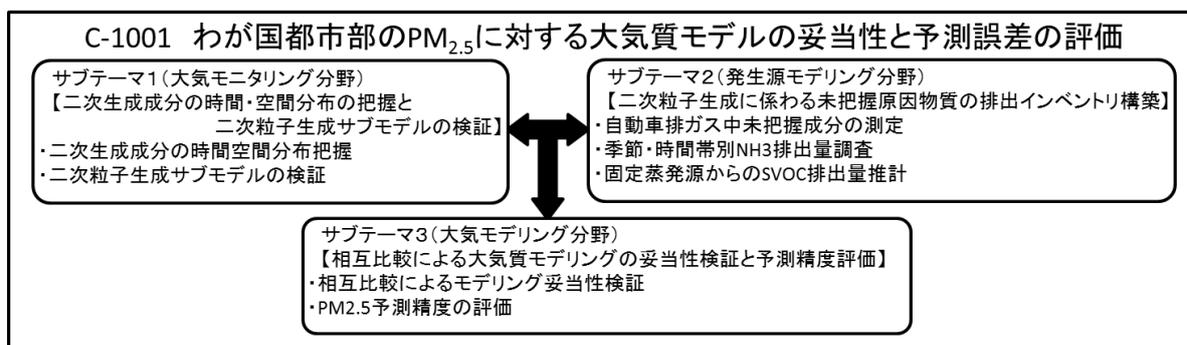


図1 本研究課題におけるサブテーマの関係図

3. 研究開発の方法

(1) 二次生成成分の時間・空間分布の把握と二次粒子生成サブモデルの検証

1) 検証用データの取得

2010年冬と2011年夏に首都圏において多地点同時サンプリングによる濃度の水平分布観測を行う(図2)。これらの地点は、広域海風によって汚染気塊が変質しながら都心から内陸部に輸送される経路上(狛江→さいたま→騎西→前橋)および経路外(つくば)にあり、変質・二次生成過程を捉えるのに適当と考えられる。また、サブテーマ2と協力して、最新の高精度機器による高時間分解観測を実施する。これらの期間と2012年の夏と冬には、つくば市もしくは久喜市で係留気球による鉛直分布観測を実施する。

水平分布観測では、フィルタ法による4時間連続サンプリングを基本とし、PM_{2.5}の無機イオン成分とEC/OCを分析する。鉛直分布観測では、係留気球により粒子数計やBC濃度計を搭載して、ほぼ3時間毎に測定する。

2) OCアーティファクトの評価

フィルタに捕集されたVOCがOC濃度の定量に及ぼす影響(アーティファクト)を評価するため、VOCを除去するデニューダを接続したフィルタ法(デニューダ付フィルタ法)と、通常のフィルタ法による併行試験を騎西地点で実施する。捕集時間は24時間で、フィルタは熱分離・光学補正法で分析する。

3) ガス・粒子平衡モデル単体の検証

大気質モデルは一般に、NO₃などの半揮発性成分がガス・粒子平衡状態にあると仮定して、ガス態および粒子態の濃度を計算する。PM_{2.5}濃度の予測において最重要な部品(モジュール)であることから、国内でもユーザの多い米国環境保護庁の大気質モデルCMAQに組み込まれているガス・粒子平衡モデルISORROPIA単体の検証を行う。検証対象は、2011年夏に騎西地点においてデニューダ付きフィルタ・バック法により採取されるガス・粒子の濃度データである。

(2) 二次粒子生成に係わる未把握原因物質の排出インベントリ構築

1) 家畜からのアンモニア NH_3 発生量

NH_3 は酸性成分と反応して粒子化(NH_4^+)する重要な成分であり、その国内最大の発生源は家畜である。既往の家畜からの NH_3 発生量は1990年代前半に調査された排出係数に基づくことから、これを最新データに更新して NH_3 発生量を見なおす。また、温室効果ガスとしてインベントリが整備されている家畜由来の亜酸化窒素 N_2O 発生量を利用して、家畜からの NH_3 発生量を排泄と堆肥に分離する。そのうえで、気温に基づいた従来の季節変化を見直し、施肥の時期を考慮した季節変化を作成する。

2) 自動車からの亜硝酸 HONO 排出量

HONO はOHラジカルのソースとして、粒子化に通ずる SO_2 や NO_2 の酸化反応に影響するが、その一次排出量はよくわかっていない。そこで、主要発生源と考えられる自動車からの排出量を台上試験により測定する。その結果から排出量データを作成して濃度計算を行い、大気環境に及ぼす影響を評価する。

3) SVOCと凝縮性ダストの排出量

大気質モデルがOA濃度を過小に予測することはよく知られており、様々な取り組みがなされている。本サブテーマでは、これまでインベントリの対象外であった半揮発性のVOC(SVOC)と凝縮性ダスト中OA成分の排出量を推計する。SVOCは、PRTRデータから排出量データを作成し、OA濃度への影響を評価する。また、凝縮性ダスト中のOA成分は、東京都大気中微小粒子状物質検討会が調査した排出係数から排出量データを作成し、OA濃度への影響を評価する。

4) 火山からの SO_2 発生量

既往の火山からの SO_2 発生量データは2005年度が最新のため、これを2010年度に更新する。

5) SOAの寄与

サブテーマ1の観測と協力して、エアロゾル質量分析計AMSによる同時観測を行い、OAに対する二次生成成分の寄与の時間・空間分布を把握する。

(3) 相互比較による大気質モデリングの妥当性検証と予測精度評価

1) 大気質モデルの検証

サブテーマ1で得られた観測データを対象として、大気質モデルの検証を行う。大気質モデルはCMAQ v4.7.1とした。気象データは、数値気象モデルWRF ARW v3.2.1で作成する。排出量データは、既往の公開データにサブテーマ2の成果を加えて作成する。評価対象領域は関東地方(4 kmメッシュ)であるが、東アジア域(64 kmメッシュ)と日本域(16 kmメッシュ)からの単方向二段ネストにより広域影響を考慮する。東アジア域の境界濃度は、全球化学物質輸送モデルの結果を内挿して与える。

環境基準は1年間のデータに基づいて評価される。サブテーマ1の観測期間は夏・冬各5日間程度と短く、領域も首都圏のみであることから、全国を対象に通年計算を行って大気質モデルの妥当性を評価する。計算方法は短期間の検証の場合とほぼ同様とする。検証対象は比較的データの揃う2005年度とし、国と東京都による $\text{PM}_{2.5}$ 濃度、騎西(埼玉県加須市)と大阪府堺市における成分濃度とする。また、広域輸送を検証するため、小笠原・父島等の黒色炭素BC濃度と、人工衛星によるCO濃度データを使用する。

2) 相互比較と感度解析

CMAQはわが国でもユーザが多く、すでに施策検討にも使用されている。そこで、国内のCMAQユーザに呼びかけて同一入力データで計算を実行してもらい、結果を集計・比較し、妥当性を評価する。

CMAQは物理・化学過程ごとに複数のサブモデルが用意されており、ユーザが選択して組み上げる。また、使用する入力データや計算領域・格子間隔なども比較的自由に設定できる。そのため同じCMAQでも構成により大きく異なる結果がもたらされる可能性がある。そこで、多項目にわたって感度解析を実施し、 $\text{PM}_{2.5}$ 主要成分の濃度予測精度を改善する方策を抽出する。計算条件は上記1)と同様とし、サブテーマ1観測期間の関東平野部平均濃度の変化(感度)を調べる。

4. 結果及び考察

(1) 二次生成成分の時間・空間分布の把握と二次粒子生成サブモデルの検証

1) 検証用データの取得

関東地方の5地点で2010年冬と2011年夏に短期同時観測を実施し、 $\text{PM}_{2.5}$ 成分の広域・高時間分解の観測データセットを得た。その結果、ECとOCの日内変動は夏季に周期的であること、夏季の NO_3^- のガス比率は夜間に地域差が生じて狛江>騎西>前橋となっていること、 SO_4^{2-} は季節差や地域差が見られないこと、ガス態の NH_3 は明瞭な地域差が見られ、前橋>騎西>狛江となっていること、などが明らかになった。また、つくば市と久喜市において、係留気球を用いて粒子数濃度等の鉛直分布データを取得した。これらデータセットは、サブテーマ3において検証等に使用された。

2) OCアーティファクトの評価

大気質モデルはOC濃度を過小に予測する傾向にあるが、その原因のひとつとして、フィルタ法のアーティファクトによるOC濃度観測値の過大について試験した。その結果、ガス成分の吸着によりOC濃度が10～30%過大になり、OC濃度の測定において無視できないことが示された。このアーティファクトは地域や季節などにより変化すると考えられる。今後、様々な地点でデータを蓄積する必要があるが、その際、簡易なフィルタ・パック法ではガス・粒子の分別に問題があることを明らかにした。

3) ガス・粒子平衡モデル単体の検証

CMAQを構成するガス・粒子平衡モデルISORROPIAは、観測されたガス・粒子分配率を良好に再現した。すなわち、ISORROPIAへの入力データが正しければ、粒子濃度は妥当に予測されることがわかった。また、ISORROPIAはガス・粒子平衡や粒子の完全内部混合などを仮定し、実験的に得られた熱力学データに基づいてガス・粒子分配を計算するが、上記の結果はこれらの仮定が実大気においても妥当であることを示唆する。

(2) 二次粒子生成に係わる未把握原因物質の排出インベントリ構築

1) 家畜からのNH₃発生量

欧州監視評価計画EMEPの排出インベントリガイドブック2009年版の排出係数を用いて家畜からのNH₃発生量を見直したところ、養卵鶏からの発生量が増えたが乳牛以外の畜牛からの発生量が減少し、全体としては微増に留まった。

N₂O排出インベントリに基づいて、家畜からのNH₃発生量から、堆肥からの発生分を分離した。そのうえで、堆肥からのNH₃は施肥時に気温に応じて発生すると仮定し、堆肥の施肥時期を考慮した季節変化を作成した。その結果、従来の気温のみに応じた季節変化に比べて、季節間の差が大幅に縮小された。これによるPM_{2.5}濃度への影響は、サブテーマ3において評価した。なお、地域や農作物に応じた施肥時期を考慮することで、さらに精緻化を進める必要がある。

2) 自動車からのHONO排出量

台上試験により各種モードでのHONO排出濃度を測定した。その結果、ディーゼル車排気中HONO排出濃度は同NO₂濃度にほぼ比例し、NO₂比1.0～4.3%であった。ガソリン車については、ほとんどが検出限界以下であった。この結果からHONOの排出量データを作成しCMAQによる濃度計算を実施したところ、オゾンO₃やHONOの濃度はほとんど変化しなかった。HONOは大気中でも生成されるため、一次排出の寄与は限定的と考えられる。

3) SVOCと凝縮性ダストの排出量

環境省のVOC排出インベントリでは86成分、91万トンの排出が計上されている。PRTRではそれ以外に、193成分、7.5万トンの大気排出が推計されている。そこからSVOC排出量を推計すると、沸点240℃までの成分が163成分、50,394トン、同240～400℃の成分は48成分、588トンとなった。これらがすべてOAとして排出されると仮定すると、関東地方からの一次OC排出量は約3倍増加した。これを人口比で空間分配して排出量データを作成し、CMAQにより計算を行ったところ、OA濃度は明瞭に上昇した。

また、東京都の調査結果を用いて、大規模固定源のPM_{2.5}排出量から凝縮性ダストのOA排出量を推計したところ、OC排出量は5～6倍増加した。この結果を排出量データに反映してCMAQにより計算を行ったところ、OA濃度の過小予測は大幅に解消された。

4) 火山からのSO₂発生量

気象庁火山予知連絡会資料などを用いて、火山からのSO₂発生量を更新した。その結果、2010年度は三宅島および浅間山の活動沈静化により2005年度の約2900 Ggから約1800 Ggに減少したが、それでも国内人為起源排出量の約2.4倍に相当した。作成された排出量データは、サブテーマ3に提供された。

5) SOAの寄与

AMSによるOA成分の質量スペクトルをPositive Matrix Factorization (PMF) 法により解析し、二次生成の指標(OOA)と自動車などの一次排出の指標(HOA)に分けて整理した。その結果、OAに対するOOAの寄与度(2011年7月23～25日の平均値)は、さいたま:44%、加須:49%、前橋:55%であり、内陸に向かうほどOAが酸化されていることがわかった。

(3) 相互比較による大気質モデリングの妥当性検証と予測精度評価

1) 大気質モデルの検証

サブテーマ1で得られた観測データを対象に、CMAQにより検証計算を行った。その結果、CMAQはSO₄²⁻濃度をほぼ再現するが、NO₃⁻濃度を過大に、OA濃度を過小に予測することが確認された。また、過小予測と過大予測が相殺されることで、PM_{2.5}質量濃度の再現性が見かけ上良好になっていた。この特徴は、全国を対象とした通年計算においても同様であった。

鉛直方向の粒子数濃度分布に対しては、CMAQは冬季の分布形状を概ね再現した。しかし夏季の再現性は

低く、モデルとともに観測手法にも課題のあることが示唆された。

サブテーマ1および東京都によるVOC成分データを対象に、SOAの原因物質であり、かつ、CMAQでほぼ明示的に扱われるベンゼン、トルエン、キシレンについて計算値と比較した。ベンゼンの濃度再現性は良好で、トルエンも概ね整合したが、キシレンは特に日中の計算濃度が観測濃度より著しく高かった。VOCのインベントリは環境省により整備されており、信頼性は高いと考えられるが、空間、季節、時刻配分に関しては改善の余地があるとみられる。

PM_{2.5}には越境汚染の寄与も指摘されていることから、CMAQの広域輸送に対する予測性能を調べた。CMAQは父島など遠隔地のBC濃度をいずれも良好に再現した。また、衛星観測データと比較したところ、COのカラム量は観測値と計算値でよく一致した。ゆえに、CMAQは広域輸送現象を精度良く再現することがわかった。

2) 相互比較と感度解析

国内研究者の協力を得て、バージョンや構成の異なるCMAQで相互比較試験を実施した。関東平野部の期間平均濃度で比較したところ、NO₃⁻濃度、OA濃度とも概ね10%以内の相違しかなかった。

次に、NO₃⁻濃度に影響しそうな項目(気温、NO_x排出量、N₂O₅不均一反応、など)を変化させて感度を解析した。その結果、NH₄NO₃粒子と平衡にあるガス成分(HNO₃、NH₃)の乾性沈着速度と、サブテーマ2で作成した季節変化によるNH₃発生量が、NO₃⁻濃度を大きく変化させた。また、OAに関しては、SOAの原因となる人為・自然起源VOC排出量に対するOA濃度の変化は、サブテーマ2に示したSVOCと凝縮性ダストの排出量データによる変化に比べて、かなり小さかった。

感度解析は上記を含めて、気象データ作成方法に関して全11ケース、排出量データに関して全20ケース、モデル構成に関して全33ケースを実施した。それぞれについて感度を整理したところ、関東平野部平均のPM_{2.5}濃度に対する標準偏差は10%程度であった。

5. 本研究により得られた主な成果

(1) 科学的意義

長期および短期の検証計算により、現状の大気質モデルはSO₄²⁻濃度をほぼ再現するが、NO₃⁻濃度を過大に、OA濃度を過小に予測することが確認された。また、この過小と過大予測が相殺されてPM_{2.5}質量濃度の再現性が良好に見えることがあるため、PM_{2.5}質量濃度のみによるモデルの検証は注意を要することがわかった。

NO₃⁻濃度の過大予測は夏季に顕著であった。これに対しては、NH₄NO₃粒子の前駆ガスであるHNO₃とNH₃の濃度を制御することが効果的なことが示された。具体的には、両ガスの乾性沈着速度の増加と、施肥の時期を考慮した季節変化により夏季に大きく減少したNH₃発生量の採用であった。ガスの乾性沈着速度は実測が困難であり、不確実性が大きい。また、NH₃発生量の季節変化は堆肥の施肥時期に依存し、地域や農作物により異なる可能性がある。今後、これらの精度を高めていく必要がある。

OA濃度の過小予測に対しては、まず、観測値に対するVOCの妨害(アーティファクト)を評価した。その結果、フィルタ法によるOC濃度はVOCにより10~30%過大となることが示された。妨害の程度は地域や季節により変動すると考えられることから、今後、妨害量と常時監視測定局データのあるNMHC濃度との関係などを解析し、普遍化する必要がある。

次に、これまで考慮されていなかったSVOCと凝縮性ダストの排出インベントリを作成して大気質モデルによる濃度計算を実施したところ、濃度は大きく上昇して過小予測は解消された。このような大幅な改善は、大気質モデルの入力条件や設定の変更では達成することはできなかった。

以上から、OA濃度の過小予測は、①観測値が過大であること、②SVOCと凝縮性ダストを考慮することで大幅に改善される可能性のあること、③大気質モデルの計算条件を調整してもほとんど改善されないこと、がわかった。今後は、SVOCと凝縮性ダストの排出インベントリを精緻化することが必要である。また、SVOCと凝縮性ダストによるOAは一次粒子に準ずると考えられるが、これを確認するにはOAを一次粒子と二次粒子(SOA)に分画可能なエアロゾル質量分析計などによるデータの蓄積が必要である。

わが国でもユーザの多い大気質モデルCMAQを用いて、気象データ、排出量データ、モデル設定など多数の項目に対する感度を解析した。その結果、CMAQの入力データや構成に起因するPM_{2.5}濃度の予測精度(ばらつき)は濃度比にして10%程度であることがわかった。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

本課題の成果が審議会等で直接参照されたことはない。しかしながら、本課題の研究代表者・分担者・協力者は、環境省(PM_{2.5}対策、O_x対策、VOCインベントリ)や国土交通省(船舶排ガス規制)の審議会、委員会、委託事業などにおいて有識者や受託者として深く関与している。こうした活動において、本課題で得られた知見、経験に基づいた意見、技術等を通じて施策の検討に貢献している。

＜行政が活用することが見込まれる成果＞

本課題は施策に役立つ研究成果の創出を目指し、環境省のPM_{2.5}等総合対策事業に先行する形で実施された。そして、その成果は同事業の推進に大きく貢献するものと考えられる。特に、

- 現状の大気質モデルはOA濃度を過小に、NO₃⁻濃度を過大に予測する傾向にあり、それらが相殺されることで、見かけ上、PM_{2.5}濃度の再現性が良好なことがあること
- これ対象外であったSVOCや凝縮性ダストの排出量を考慮することで、OA濃度の過小予測が大幅に改善される可能性があること
- NH₃の発生量の季節変化を修正することで、NO₃⁻濃度の過大予測を大幅に改善できること
- 施策検討などでよく使用されているCMAQに特化して、モデルの構成や入力データに起因する濃度の予測誤差を定量化したところ、ばらつき(標準偏差)は濃度比で10%程度であったことは、同事業に直接的に役立つとともに、取り組むべき課題と考えられる。

6. 研究成果の主な発表状況

(1) 主な誌上発表

＜査読付き論文＞

- 1) 萩野浩之、関口和彦、坂本和彦:エアロゾル研究、27、62-70(2012).
「飛行時間型エアロゾル質量分析計を用いた道路沿道における有機エアロゾル構成成分の推定」
- 2) H. SHIMDERA, H. HAYAMI, Y. MORINO, T. OHARA, S. CHATANI, S. HASEGAWA and N. KANEYASU: Asia-Pacific Journal of Atmospheric Sciences, 49, 3, 347-360 (2013).
“Analysis of summer-time atmospheric transport of fine particulate matter in Northeast Asia”
- 3) H. SHIMDERA, H. HAYAMI, S. CHATANI, Y. MORINO, Y. MORI, T. MORIKAWA, K. YAMAJI, and T. OHARA: Journal of the Air & Waste Management Association, DOI: 10.1080/10962247.2013.778919 (2013).
“Sensitivity Analyses of Factors Influencing CMAQ Performance for Fine Particulate Nitrate”

(2) 主な口頭発表(学会等)

- 1) 速水 洋、森野 悠、大原利真、栗林正俊、香月壮亮、藤田慎一、三浦和彦、桐山悠祐、田村勇一:第28回エアロゾル科学・技術研究討論会(2011).
「初冬期のつくばにおける粒子状物質濃度の鉛直分布について～係留気球観測」
- 2) 米持真一、長谷川就一、萩野浩之、関口和彦、熊谷貴美代、山口直哉、飯島明宏、速水洋:第52回大気環境学会年会(2011).
「初冬季の関東地方におけるPM2.5無機イオンの高時間分解同時観測」
- 3) 萩野浩之、森川多津子、長谷川就一、米持真一、熊谷貴美代、山口直哉、関口和彦、飯島明弘、速水洋:第52回大気環境学会年会(2011).
「飛行時間型エアロゾル質量分析計を用いた冬季埼玉県北部における微小粒子状物質中の有機成分の化学的特性」
- 4) 嶋寺光、速水洋、森野悠、大原利真、茶谷聡:第28回エアロゾル科学・技術研究討論会(2011).
「初冬期のつくばにおける粒子状物質濃度の鉛直分布について～再現計算結果」
- 5) 茶谷聡、森野悠、大原利真、速水洋:第52回大気環境学会年会(2011).
「モデル相互比較UMICSにおける取り組み」
- 6) 森康彰、佐々木寛介、森野悠、茶谷聡、速水洋、森川多津子、梶野瑞王、大原利真、小林伸治:第52回大気環境学会年会(2011).
「大気質モデル相互比較のための統一気象モデルシミュレーション」
- 7) Y. MORINO and T. OHARA: International Aerosol Modeling Algorithms Conference, Davis, USA (2011).
“Simulation of Chemical Composition of Secondary Organic Aerosol over the Tokyo Metropolitan Area”
- 8) 長谷川就一、米持真一、萩野浩之、関口和彦、熊谷貴美代、山口直哉、飯島明宏、速水洋:第29回エアロゾル科学・技術研究討論会(2012).
「夏季と冬季の関東地方におけるPM2.5成分の高時間分解同時観測」
- 9) 米持真一、長谷川就一、萩野浩之、熊谷貴美代、山口直哉、関口和彦、飯島明宏、速水 洋:第53回大気環境学会年会(2012).
「関東地方におけるPM2.5無機イオンの高時間分解同時観測(2)－夏季と初冬季の比較－」

- 10) 長谷川就一:第53回大気環境学会年会(2012).
「粒子状炭素成分測定におけるアーティファクトの影響検討(2)」
- 11) 森川多津子:第53回大気環境学会年会(2012).
「アンモニア排出インベントリの構築について-2」
- 12) H. HAGINO and T. MORIKAWA: European Aerosol Conference 2012 (2012).
“Comparison of receptor models using synthetic organic aerosol mass spectra.”
- 13) H. SHIMADERA, H. HAYAMI, Y. MORINO, T. OHARA, S. CHATANI and N. KANEYASU :International symposium on aerosol studies explored by electron microscopy, Tsukuba, Japan (2012).
“Modeling atmospheric transport of fine particulate matter with WRF/CMAQ in the Kanto Region in summer 2007”
- 14) H. SHIMADERA, H. HAYAMI, Y. MORINO, T. OHARA, S. CHATANI, N. KANEYASU and Y. KANAYA : Third International Workshop on Emission Inventory in Asia, Yokohama, Japan (2012)
“Numerical simulation of long-range transport of black carbon aerosol during early winter in East Asia”

7. 研究者略歴

課題代表者:速水 洋

北海道大学大学院工学研究科修了、博士(工学)、現在、(一財)電力中央研究所 上席研究員

研究参画者

(1):速水 洋 (同上)

(2):森川 多津子

北海道大学工学部卒業、博士(工学)、現在、(一財)日本自動車研究所 主任研究員

(3):大原 利眞

北海道大学大学院工学研究科修了、(財)計量計画研究所、静岡大学教授、現在、(独)国立環境研究所 地域環境研究センター長

C-1001 わが国都市部のPM_{2.5}に対する大気質モデルの妥当性と予測誤差の評価

(1) 二次生成成分の時間・空間分布の把握と二次粒子生成サブモデルの検証

(一財) 電力中央研究所	速水 洋
埼玉大学	関口和彦
高崎経済大学	飯島明宏
埼玉県環境科学国際センター	長谷川就一・米持真一
群馬県衛生環境研究所	熊谷貴美代 (2010/12/18～2011/11/30を除く)
群馬県衛生環境研究所	山口直哉 (2010/12/18～2011/11/30)

<研究協力者>

(独) 国立環境研究所	大原利眞・森野 悠
筑波大学 (現、岐阜大学)	栗林正俊
東京理科大学	三浦和彦・桐山悠祐
(一財) 日本自動車研究所	萩野浩之
(一財) 電力中央研究所 (現、福井高専)	香月壮亮
(一財) 電力中央研究所 (現、大阪大学)	嶋寺 光

平成22～24年度累計予算額：56,507千円 (うち、平成24年度予算額：13,875千円)

予算額は、間接経費を含む。

[要旨]

本サブテーマは、大気質モデルのPM_{2.5}濃度予測性能を検証するための観測データを取得するとともに、大気質モデルにおいて半揮発性無機成分のガス・粒子分配を計算するモデル単体の予測性能を検証することを目的とした。また、フィルタ法にともなう有機粒子濃度測定への妨害 (アーティファクト) について検討した。

大気質モデル研究者の意向を踏まえ、関東地方の5地点で夏と冬に短期同時観測を実施し、PM_{2.5}成分の広域・高時間分解の観測データセットを得た。その結果、元素状炭素ECと有機炭素OCの日内変動は夏季に周期的であること、夏季のNO₃⁻のガス比率は夜間に狛江>騎西>前橋となっていること、SO₄²⁻は季節差や地域差が見られないこと、ガス態のNH₃は明瞭な地域差が見られ、前橋>騎西>狛江となっていること、などが明らかになった。また、係留気球を用いて、粒子数濃度やBC濃度の鉛直分布データを取得した。これらデータセットは、大気質モデリングの検証に大変有用である。

フィルタ法によるOC濃度測定では、ガス成分の吸着によりOC濃度が10～30%過大になることがわかった。このアーティファクトは地域や季節などにより変化すると考えられるが、OC濃度の測定において無視できないことが示された。また、フィルタ・パック法によるガス・粒子分配評価は誤差の大きいことを明らかにした。

大気質モデルにおいてガス・粒子分配を司るガス・粒子平衡モデル (ISORROPIA) は、入力デ

ータが正しければ妥当な計算結果を出力することがわかった。つまり、大気質モデルの NO_3 濃度を過大予測傾向は、ガス・粒子分配モデル以外に原因があると考えられた。また、ISORROPIAは、ガス・粒子平衡や内部混合といった仮定の下で、実験的に得られた熱力学データに基づいてガス・粒子分配を計算する。今回、ISORROPIAがほぼ観測値を再現することが確認されたことは、観測条件にもよるものの、上述の仮定が実大気においても妥当であると考えられた。

[キーワード]

PM_{2.5}組成、野外観測、フィルタ法、アーティファクト、ガス・粒子分配

1. はじめに

本研究課題は、大気質モデルを微小粒子状物質（PM_{2.5}）の対策検討ツールとして早急に確立することを目的とする。そのためには大気質モデル研究のみならず、観測や発生源モデルの研究分野がともに協力して取り組む必要がある。本サブテーマは、観測的研究から大気質モデルの妥当性評価と高精度化に貢献するものである。

PM_{2.5}の環境基準は日平均値と年平均値について設定されているが、PM_{2.5}の濃度と組成は地点や時刻により変動するため、大気質モデルの検証は空間的な日内変動の再現性について実施する必要がある。一般に用いられるフィルタサンプリング法は比較的安価で簡便なことから多点同時観測に適するが、時間分解能は測定精度の制約を受ける。最新の高精度機器であれば粒子組成を高い時間分解能で得ることができるが、多点同時観測に使用するのは費用面や運用面から難しい。フィルタサンプリング法で多点同時にやや時間分解能の粗い観測を行い、そのうちの1～数地点で高精度機器による高時間分解の観測を行うのが現実的である。近年、首都圏で実施された大気質モデルのPM_{2.5}予測精度の検証と改善を意図した観測キャンペーン（国立環境研究所などによるFAMIKA（Fine Aerosol Measurement and Modeling in Kanto Area）¹⁾、旧石油産業活性化センターのJATOP（Japan Auto Oil Program）²⁾、東大などによるIMPACT（Integrated Measurement Program for Aerosol and Oxidant Chemistry in Tokyo）³⁾）でも、こうした現実的な観測体制が採られている。

FAMIKA¹⁾では、2007年夏季に首都圏の4地点でフィルタサンプリングが行われ、6時間平均のPM_{2.5}組成データセットが得られた。このデータは複数の機関が参加した大気質モデルの相互比較研究に使用され、大気質モデルが共通して硫酸塩（ SO_4^{2-} ）濃度をよく再現するが、硝酸塩（ NO_3^- ）や元素状炭素（EC）、有機炭素（OC）に対する再現性は低いことなどが示された^{4, 5)}。

ここで重要なのは、一次発生物質であるECに対しても再現性が低かったことである。より挙動が複雑な二次生成物質の再現性を改善するためには、まずこの原因を解明しなければならない。EC濃度の制御要因は、排出、輸送・拡散、沈着が主要と考えられるため、検証には、地上のみならず上空の濃度情報が必要である。しかしながらFAMIKA¹⁾は地上観測のみであり、JATOP²⁾では2008年夏季に首都圏でヘリコプタによる上空観測が行われたが、飛行高度が限定されるため鉛直分布よりも一定高度での水平分布に焦点が当てられた。近年、小型のアセロメータが開発され、係留気球に搭載しての黒色炭素（BC）濃度測定も試みられている^{6, 7)}。BCがECと等価であるならば、モデル検証データとしてBC濃度の鉛直分布はきわめて有用である。

FAMIKA¹⁾やIMPACT³⁾は首都圏の夏季に実施されたが、JATOP²⁾では2008年夏季とともに2009年冬季にも観測を行い、初冬期（11月下旬～12月上旬）のPM_{2.5}濃度は1990年代よりも明らかに低下

したが、依然として夏季に匹敵するほど高いことを報告した。環境基準が年間値についても設定されることから、夏季とともに冬季の検証用データも取得する必要がある。

以上からすると、大気質モデルのPM_{2.5}予測精度の検証においては、少なくとも夏季と冬季について、水平方向、鉛直方向、時間方向に密な濃度データセットが要求される。本サブテーマでは、この要求に適うデータセットの取得を目指す。

一方で、PM_{2.5}の観測手法にも依然として課題は残されている。特に、OC分析用試料のサンプリングには一般にフィルタ法が採用されるが、この方法はガス成分（VOC）の妨害が懸念される¹⁾。その妨害量によっては、OC濃度の測定値自体が過大ということになり、モデルの過小予測が縮小される可能性がある。本サブテーマでは、この問題にも取り組む。

2. 研究開発目的

大気質モデルのPM_{2.5}予測精度を検証・改善するため、初冬季の首都圏においてガス状・粒子状物質の集中観測を実施する。この観測では多点同時の地上観測のみならず、鉛直分布や高時間解像度の観測も同時に実施し、PM_{2.5}と関連成分について空間・時間的に密な濃度データを取得する。なお、一部の観測はサブテーマ2と合同で実施し、それについてはサブテーマ2において述べるものとする。また、この結果を用いた大気質モデルの検証については、サブテーマ3で述べる。ただし、大気質モデルで採用されているガス・粒子平衡モデル単体の検証は、本サブテーマで実施する。

さらに、OC濃度測定にともなうアーティファクト評価について検討する。

3. 研究開発方法

(1) 水平分布観測

水平分布の観測期間は、2010年11月25日から12月2日までの冬季と、2011年7月18日から29日までの夏季に設定した。夏季については台風6号の接近による悪天候およびその後の天候不順のため一部項目の開始を7月24日とするなど、全般的に予想した天候にならないことが多かった。

観測地点は、次の5カ所を設定した（図(1)-1）。

- ・ 騎西：埼玉県加須市（埼玉県環境科学国際センター）
- ・ 狛江：東京都狛江市（電力中央研究所）
- ・ 前橋：群馬県前橋市（群馬県衛生環境研究所）
- ・ さいたま：埼玉県さいたま市（埼玉大学）
- ・ つくば：茨城県つくば市（国立環境研究所）

これらの地点は、広域海風によって汚染気塊が変質しながら都心から内陸部に輸送される経路上（狛江→さいたま→騎西→前橋）および経路外（つくば）にあり、変質・二次生成過程を捉えるのに適当と考えられる。

観測項目を表(1)-1に示す。

フィルタ法等はすべて4時間連続捕集であり、原則として毎日16時に1日分（サンプル6本およびフィールド・ブランク用1本）を交換した。



図(1)-1 観測地点

無機イオン成分用のサンプルは、三段フィルタ・パックにより採取した。フィルタ・パックには、上流側からPTFEフィルタ (Pall Zefluor、47 mm、2 μm ポア)、ナイロンフィルタ (Pall Nylasorb、47 mm)、2% (w/v) クエン酸含浸石英フィルタ (Pall 2500 QAT-UP、47 mm) を装填した。インレットにはNILUフィルタ・ホルダ用インパクト (東京ダイレック、特注品) を装着してPM_{2.5}より大きな粒子を除外した。採気流量は10 L min⁻¹とした。サンプリングの後、フィルタおよびデニューダは超純水10 mLに成分を抽出し、イオンクロマトグラフ分析装置 (ダイオネクス DX-320) にてイオン成分を分析した。また、一部の地点においては、DL-リンゴ酸2% (w/v)、DL-リンゴ酸カリウム1.25% (w/v)、グリセリン2% (w/v) を含むエタノール50% (v/v) 溶液を内壁に塗布したガラス三重管デニューダ (URG URG-2000-30x242-3CSS) によりガス態の半揮発性成分 (HNO₃、HCl、NH₃) のサンプリングも行った。

冬季の炭素成分の分析試料は、上述のフィルタ・パックとは別のサンプラ (Thermo Fisher Scientific FRM-2025) を用いて石英フィルタ (Pall 2500 QAT-UP、47 mm) に採気流量16.7 L min⁻¹で捕集した。騎西地点においては、活性炭デニューダ (MAST Novacarb Monolithic Carbons、30 mm x 100 mm) を接続しての採取も併せて実施した。炭素成分の分析にはSunset Laboratory社の熱・光学炭素粒子分析装置を使用し、プロトコルはIMPROVE (反射光補正) とした。

夏季のPM_{2.5}炭素成分 (EC、OC) は自動モニタ (Sunset Lab. Model4) を使用し、熱分離・光学補正法により2時間ごとの自動測定を行った。機器の準備は、東京大学の近藤教授および植松教授、海洋研究開発機構の金谷博士、産業技術総合研究所の兼保博士にご協力いただいた。BCはマルチアングル吸光法 (Thermo Sci. MAAP) により1時間値を自動測定した。PM_{2.5}質量濃度は光散乱法とベータ線吸収法のハイブリッド法 (Thermo Sci. SHARP; 調湿管付)、テーパ素子振動法 (Thermo Sci. TEOM1400a; 除湿管付、加温設定35°C)、ベータ線吸収法 (Thermo Sci. FH62C14; 調湿管付) のいずれかを使用し、1時間値を自動測定した。

解析では、オゾンO₃、一酸化窒素NO、二酸化窒素NO₂、二酸化硫黄SO₂は、大気汚染常時監視測定局 (AP) または各機関独自設置の測定器による1時間値を使用した。

(2) 鉛直分布

鉛直分布観測は、2010年11月27～30日に茨城県つくば市 (国立環境研究所生態系研究フィールド

表(1)-1 地上観測の項目・捕集方法と各地点での実施状況 (冬：冬季実施、夏：夏季実施)

項目	捕集方法 (装置名)	騎西	狛江	前橋	埼玉	筑波
PM _{2.5} 無機イオン成分	フィルタ・パック法	冬—	冬—	冬—	—	—
PM _{2.5} 無機イオン成分	デニューダ付フィルタ・パック法	冬夏	—夏	—夏	—	—
PM _{2.5} 炭素成分 (EC/OC)	フィルタ法	冬—	冬—	冬—	冬—	冬—
PM _{2.5} 炭素成分 (EC/OC)	デニューダ付フィルタ法	冬—	—	—	—	—
PM _{2.5} 炭素成分 (EC/OC)	(Sunset Lab. Model 4)	—夏	—夏	—夏	—夏	—夏
PM _{2.5} 炭素成分 (BC)	(Thermo Sci. MAAP)	—夏	—	—夏	—	—夏
PM _{2.5} 質量	(Thermo Sci. SHARP)	—	—	—夏	—	—
PM _{2.5} 質量	(Thermo Sci. TEOM1400a)	—夏	—	—	—	—夏
PM _{2.5} 質量	(Thermo Sci. FH62C14)	—	—夏	—	—	—
PM ₁ 組成	(Aerodyne AMS)	—夏	—	—夏	—夏	—
BTX	(固体吸着・加熱脱着法)	—夏	—	—夏	—	—夏
VOC成分	(IONICON PTR-MS)	—夏	—	—	—	—
O ₃ 、NO、NO ₂ 、SO ₂	(乾式自動モニタ類)	冬夏	冬夏	冬夏	冬夏	冬夏

ドII) で、2011年7月24～29日と2012年7月23～26日・11月26～30日に埼玉県久喜市（東京理科大学久喜キャンパス）で実施した。手法や使用機器は同一ではないが、ほぼ次のように実施した。

係留気球（メテオリサーチ 型番なし、12 m³、または、気球製作所 KYS、10 m³）に測器を積み込んだバスケットを吊り下げ、ウインチ（東京理科大学所有）により上昇と下降を制御した。係留気球の浮揚時刻は06時、09時、12時、15時、18時、21時（一部、00時）を原則とした。浮揚は各1回で、上昇時は係留ロープ長50～300 m毎に数分間停止させるか、連続的に気象条件等により到達可能な最高高度（<1,200 m）まで揚げた。降下時は、地上まで停止しなかった。

測定項目は、粒子数濃度、BC濃度、オゾン濃度、気温、相対湿度、気圧である。

粒子数濃度は、ハンディ・タイプの光散乱式パーティクルカウンタ（OPC；TSI 9303）により連続的に測定した。計測粒径は0.3、0.5（一部は1.0）、5.0 μmで、測定値は5秒毎に記録した。BC濃度は、小型計量のBC計（Magee Scientific AE-51）を使用した。このBC計はポケットサイズの携帯型で、測定波長は880 nmのみである。流量は150 mL min⁻¹とし、1秒値を記録した。オゾン濃度の測定には、セミコンダクタ式オゾンセンサ（AEROQUAL 300）もしくは紫外吸光法（2B Tech POM）を使用した。気圧はT&D 73Uにより測定した。気温と相対湿度は、白金抵抗法と静電容量式を採用したT&D TR-77Uiを使用した。

一部の観測では、参考のため以下の観測も実施した。

係留気球の上昇前にパイロット・バルーンによる風観測、気象ゾンデによる上空気象観測、オゾンゾンデによるオゾン濃度分布観測も実施した。オゾンゾンデの観測では、愛媛大学若松研究室の協力を得た。地上にO₃濃度計（ダイレック 1100）、NO・NO₂濃度計（日本サーモ Model 43C）、PM_{2.5}濃度計（Thermo Scientific SHARP 5030）、BC計（Thermo Scientific MAAP 5012）を設置して連続測定した。ドップラー・ライダー（三菱電機 小型光ファイバドップラーライダーシステム）により上空風を10分間隔で連続観測した。

（3）粒子状炭素アーティファクト試験

1）フィルタ法による試験

サンプリングには、同一ロットの石英繊維フィルタ（Pall、2500QAT-UP、47mm φ）を900℃で加熱処理して、または、未加熱のまま用いた。PM_{2.5}ローボリュームサンプラ（Thermo Scientific、FRM-2000またはFRM-2025）を複数台用いて、埼玉県環境科学国際センター（騎西）で大気を同時に24～72時間捕集した。デニューダ（Thermo Scientific、3500、VOCデニューダ（活性炭製ハニカム型））は、随時、減圧下110℃で2時間加熱処理したものを用いた。炭素成分の分析は、DRIカーボンアナライザーを用いてIMPROVEプロトコル（反射光補正）により行った。

調査は、いくつか条件を変えて実施した。

a．試験0（デニューダ捕集効率試験）

デニューダありとデニューダなしのサンプリング系を用意し、いずれも最上段にPTFEフィルタ（住友電工、FP-500）またはカプセル型HEPAフィルタ（Pall）を取り付けて粒子状OCを除去し、後段の石英繊維フィルタに捕集されるガス状OCを分析した。この2系列の比較から、デニューダの捕集効率を求めた。

b．試験1

サンプリング条件は、

- ・デニューダなし
- ・デニューダあり
- ・デニューダなしで石英繊維フィルタの上にPTFEフィルタ（住友電工、FP-500）を重ねたものである。

c. 試験2

サンプリング条件は

- ・デニューダなし
- ・デニューダあり
- ・デニューダなしで石英繊維フィルタの前にカプセル型HEPAフィルタ（Pall）を通したものである。また、いずれも900℃加熱処理した石英繊維フィルタを2枚目として重ねてサンプリングした。

2) 自動モニタによる短時間での評価

上記の試験では、24～72時間のサンプリング時間でOCアーティファクトを評価した。PM_{2.5}の濃度測定は24時間値が基本であるから、その時間での評価を行うことは意義がある。しかしながら、アーティファクトの発生メカニズムやその量を明らかにするには、より短時間での評価が必要である。そこで、粒子状炭素成分の自動モニタ（Sunset Laboratory、Model 4）を2台使用して、併行試験を実施した。試験地は東京都狛江市（電力中央研究所構内）であり、周囲に大規模固定源や交通量の多い自動車道路などはない。同地点では、電力中央研究所による観測が行われており、自動モニタには付属のカーボン・デニューダが接続されている。今回の調査では同型機を併置し、デニューダを接続して機差を、デニューダを外してアーティファクトを評価した。なお、夏季は電力中央研究所の自動モニタが不安定だったため比較は行えなかったが、冬季については問題なく実施できた。

(4) ガス・粒子分配モデルの検証

ガス・粒子分配モデルは半揮発性成分のガス・粒子分配や粒子成分の化学形態を予測するモデルであり、大気質モデルはひとつのモジュールとしてこれを搭載している。サブテーマ3に参加する大気質モデルはほぼCommunity Multiscale Air Quality modeling system (CMAQ)⁸⁾であり、CMAQはガス・粒子分配モデルとしてISORROPIA（ギリシャ語で平衡の意味）^{9、10、11)}を搭載する。ISORROPIAはバージョンにより扱う物質がやや異なるが、最新のバージョン2.1は、半揮発性成分として硝酸塩、アンモニウム塩、塩化物を、共存する粒子態成分として硫酸塩、ナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩を扱い、各成分のガス態・粒子態合計濃度と、気温、相対湿度からガス・粒子分配や化学形態を求めることができる。検証に使用したISORROPIAはCMAQ v.5以降に搭載のバージョン2.1と、それ以前のCMAQに搭載されていたバージョン1.7とし、それぞれスタンドアロン型のソフトウェアを開発元（<http://isorrophia.eas.gatech.edu/>）より入手した。入力データおよび結果の比較には、2011年度の夏季に本課題で得た観測データを使用した。

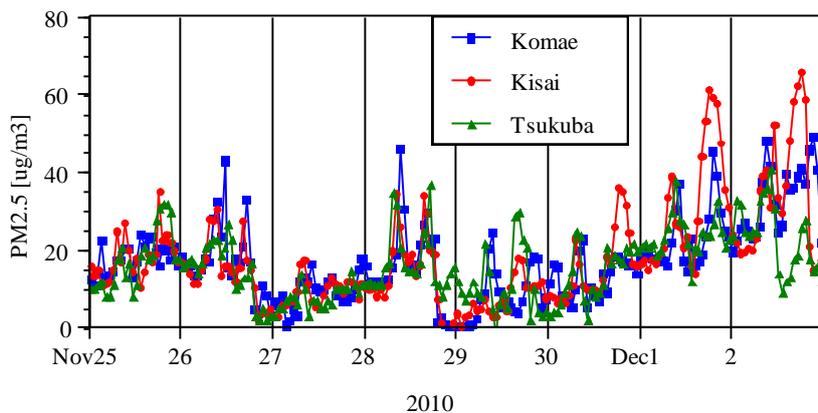
4. 結果及び考察

(1) 水平分布観測

1) 2010年冬

観測期間中は、2010年11月26日に一時的に雷を伴う降雨があり、12月3日は全国的にまとまった雨となった。その間は好天が続き、気温はやや高めで推移した。特に12月1日～2日は移動性高気圧に覆われて全国的に気温が上昇した。

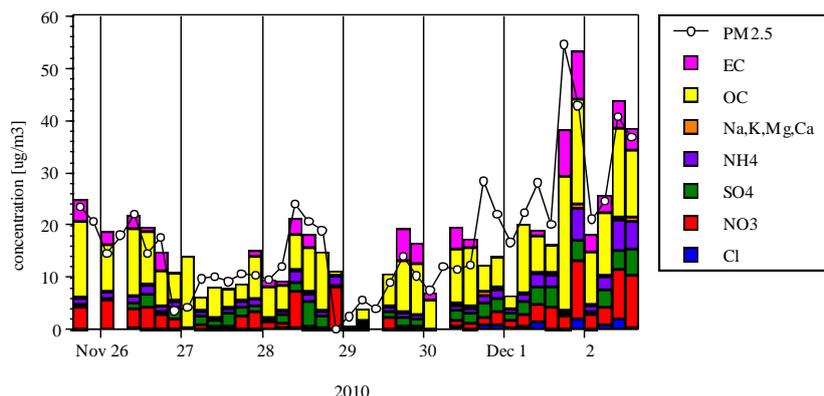
図(1)-2に、騎西、狛江、筑波においてTEOMにより測定されたPM_{2.5}濃度（1時間値）を示す。三地点とも類似した挙動を示し、特に期間の前半はよく一致した。後半は騎西の濃度が比較的高く、12月2日の1時間値の最高値は騎西66 μg m⁻³、狛江49 μg m⁻³、筑波41 μg m⁻³であった。どの地点でも朝方と夕方にピークを示す日が多かった。日平均濃度は最高33.5 μg m⁻³（12月2日、騎西）であり、環境基準値を超えることはなかった。



図(1)-2 PM_{2.5}質量濃度の経時変化

騎西でデニューダ法により測定されたガス状物質濃度は、HClが0.0～0.95 μg m⁻³（平均0.16 μg m⁻³）、HNO₃が0.0～1.21 μg m⁻³（平均0.27 μg m⁻³）と低く、PM_{2.5}質量濃度の上昇した期間にも明瞭な濃度の増加は見られなかった。NH₃濃度は0.0～12.1 μg m⁻³（平均2.3 μg m⁻³）であった。冬季は低温のため半揮発性成分はほぼ粒子態と考えられ、ゆえにここではフィルタ・パックの測定値をそのまま粒子態濃度とみなす。

騎西地点のPM_{2.5}成分濃度を図(1)-3に示す。各成分の積み上げ濃度はPM_{2.5}質量濃度とよく一致している。OCが有機化合物に換算されていないことや、水分など未把握成分の存在を考慮すると、積み上げ濃度はやや過大と考えるべきであろう。最大成分はOCであり、これにEC、NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺を加えた5成分でほぼPM_{2.5}を占めていた。



図(1)-3 PM_{2.5}質量濃度と主要成分の積み上げ濃度の経時変化（騎西）

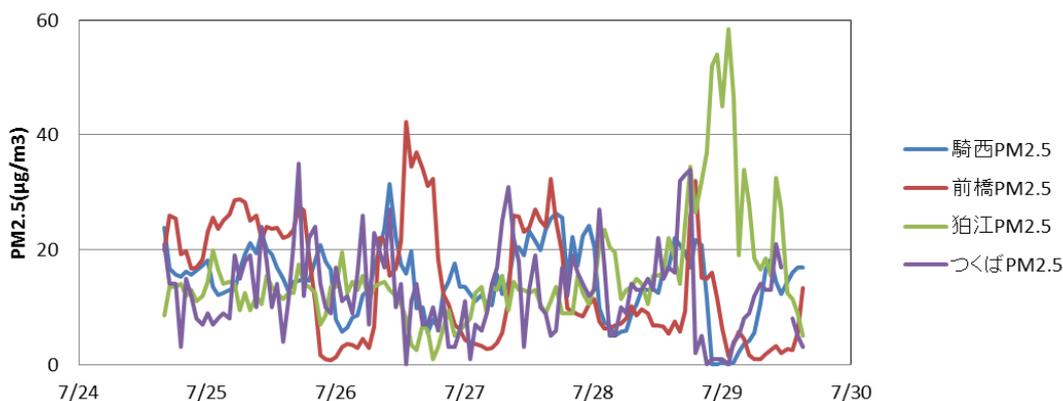
2) 2011年夏

図(1)-4に、各地点においてTEOMで測定されたPM_{2.5}質量濃度を示す。7月24～27日（前半）は各地の変動は概ね類似するが、7月28～29日（後半）は狛江と他の3地点とで傾向が異なっている。狛江では、濃度のベースラインが上がりながら28日夜から29日朝にかけては40～60 µg m⁻³という高濃度が観測された。通常は広域的な挙動を示すSO₄²⁻濃度も、この期間は狛江のみで高い(図(1)-5)。大気汚染常時監視測定局のSPMデータ（速報値）で確認したところ、関東南部全般で濃度が上昇していた。当時関東南部で花火大会は開催されておらず、静穏な気象条件下において近傍で排出された物質が急速に蓄積されて高濃度になった可能性がある。

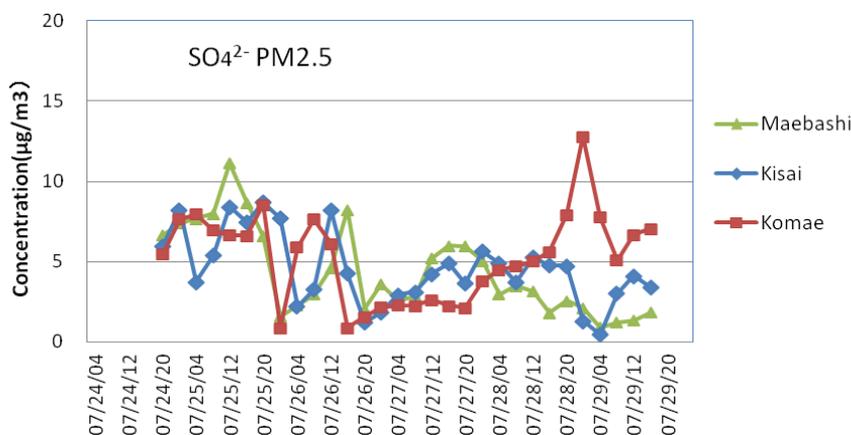
2011年夏季観測の結果と2010年度冬季観測の結果を比較する。

NO₃濃度については、冬季はほぼ粒子態でガス態（HNO₃）は低濃度であるが、日中にわずかながらガス態濃度の増加が見られた。また、夜間に地域差が生じており、狛江＞騎西＞前橋となっていた。冬季のガス比率は、日中でも1～3割程度であり、夏季と比べて大幅に低い値で推移した。SO₄²⁻については、夏季と比べて冬季は低濃度で推移している上に、濃度変動も小さかった。地点間の差が少ない点は冬季も夏季も同様であり、広域的な挙動が示された。ガス態のNH₃は明瞭な地域差が見られ、前橋＞騎西＞狛江となっていた。Cl⁻については、冬季は夏季と比べて濃度が高く、濃度の変動も大きかった。冬季のCl⁻とK⁺の濃度変動は類似しているのが特徴である。EC、OCは各地点とも、冬季は夏季のような周期的な日内変動が観察されず、両者の変動は概ね同様で、OC/EC比も変化が小さかったことから、関東全般にわたる気象的な要因が濃度を支配していたことが考えられる。

これらの観測データは、（4）およびサブテーマ3において検証データとして活用される。



図(1)-4 各地点におけるPM_{2.5}の濃度推移



図(1)-5 各地点におけるSO₄²⁻の濃度推移

(2) 上空観測

図(1)-6に、2010年冬の観測で得られた粒径0.3 µm以上の粒子数濃度の鉛直分布を示す。0.3 µm以上の粒子数濃度は、夜間と早朝に下層で高く上層で低いが、日中は地上から最高到達高度までほぼ一様である。図には示さないが、温位の鉛直分布から、夜間と早朝に濃度が大きく変化したところは逆転層に相当した。すなわち、夜間や早朝は接地層が形成され、地上付近から排出された微小粒子が蓄積して高濃度となり、日中は混合層の発達により鉛直拡散されて均一になると考えられる。筑波地点のPM_{2.5}質量濃度は早朝と夕方に高く正午前後に低い日内変動が示されることが多く、付近での排出のほか上述したような鉛直方向の混合状態が影響した可能性が高い。

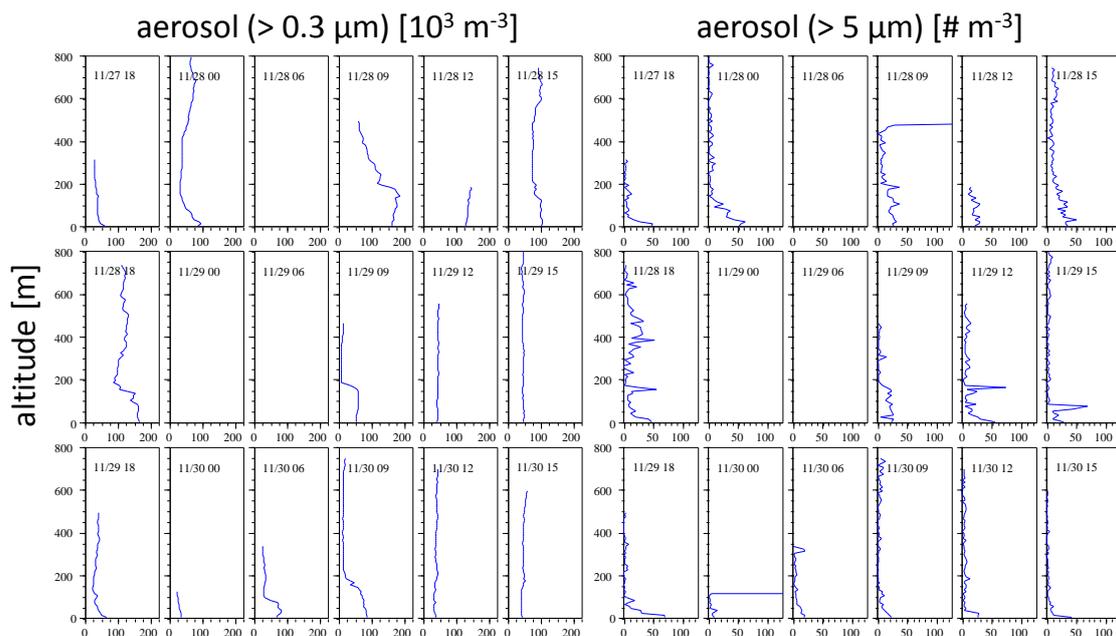
図(1)-7に、2011年夏の観測で得られた粒子数濃度の鉛直分布を示す。7月25日6時は接地層の上端部分で濃度が極大となっており、粒子の蓄積が確認される。それ以外は鉛直方向にほぼ一様な分布が多く観測されている。一部の高度で極端に大きな濃度が測定されているが、雲の影響を受けた可能性がある。こうした鉛直分布を見ると、2010年冬につくばで得られたような接地層の明瞭な形成は確認されなかった。そのため、鉛直方向に一様な分布が多く、日変化は顕著ではなかった。これが季節的な原因によるのか、天候によるものかは判断できなかった。

2012年夏の観測は7月23日～26日に実施された。期間中は曇天が多く、降水も観測された。終日

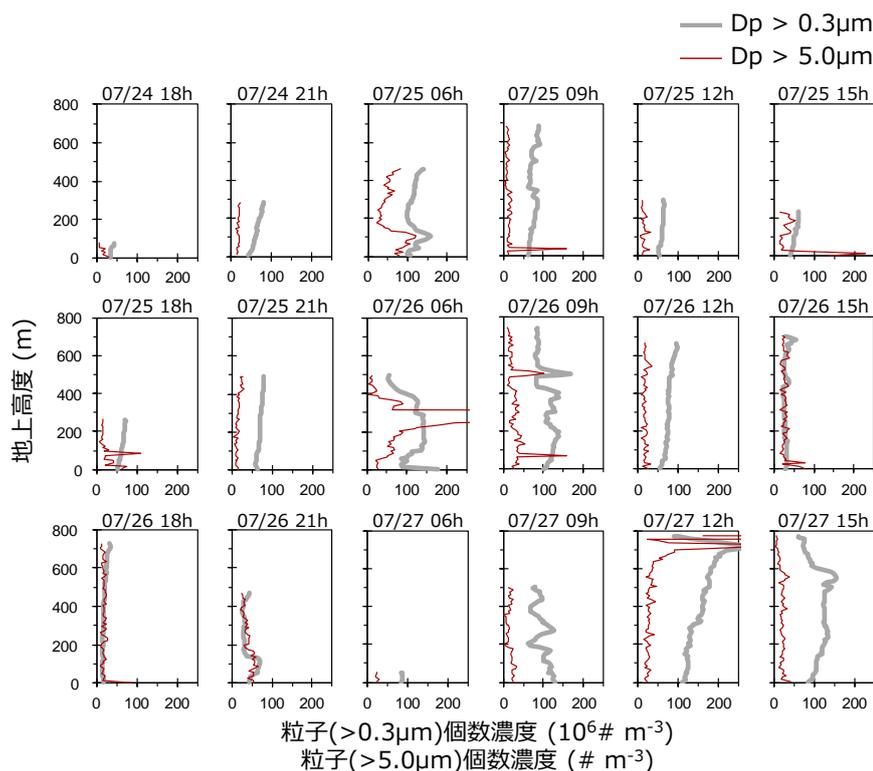
風が弱く、広域海風の発達は不十分であったと考えられる。弱風のため係留気球はほぼ計画通り浮揚できたが、夏型の高濃度を捉えることはできなかった。

2012年冬の観測は11月26日～30日に実施された。この期間も天候が安定せず、初日は降水のため観測を中止した。二日目以降も曇天かつ強風で、係留気球を高く浮揚させる機会は少なかった。観測地点のごく近傍で野焼きが行われており、煙が機器を直撃することがあった。

図に示した以外の結果については、サブテーマ3においてモデルの検証結果とともに示す。



図(1-6) 2010年冬のつくばにおいて係留気球で観測された粒子数濃度の鉛直分布



図(1)-7 2011年夏の久喜において係留気球で観測された粒子数濃度の鉛直分布

(3) 粒子状炭素成分の採取法の検討

1) フィルタ法による試験

a. 試験0 (デニューダ捕集効率試験)

デニューダを前処理した上で大気を24時間捕集した結果、デニューダの捕集効率は89% (PTFEフィルタ使用) と86% (HEPAフィルタ使用) であった。後者については、さらに24時間捕集を行ったところ、捕集効率は74%に低下した。これらのことから、デニューダを前処理した後は8割以上の捕集効率であるが、捕集時間が長くなると7割程度に低下すると考えられる。このため、適当な間隔でデニューダを前処理して8割程度の捕集効率を確保することが重要と考えられる。なお、この結果はサンプリング時のガス状OC量により変化する可能性がある。

b. 試験1

図(1)-8に、ガス状OC (OC(G)) と粒子状OC (OC(P)) およびECの濃度を示す。OC(P)はデニューダありの試料から得られたもの、OC(G)はデニューダなしとデニューダありのOCの差から算出されたものである。なお、ECはデニューダなしとデニューダありでほとんど差がなかったが、両者の濃度比をOCに反映させ、デニューダによる僅かな粒子損失を補正した。900℃ 3の試料のOCは、差は若干だがデニューダなし<デニューダありとなったため、計算上OC(G)がマイナスとなった。試験数が少なく、また試験時の大気状況も異なるため、フィルタの加熱温度による違いや濃度依存性などの明確な傾向は見えないが、デニューダなしのOCのうち1~3割がガス状であり、無視できない大きさであった。また、それは、寒候期と暖候期とで違いは見られなかった。OC(G)とNMHC (騎西から約4 km離れた鴻巣局の測定値、サンプリング期間平均) を比較すると、OC(G)

はNMHCと正比例する傾向が見られた。

図(1)-9に、デニューダなしのOC (Q)、デニューダありのOC (DQ)、デニューダなしのOC (Q) から、PTFEフィルタの下の石英繊維フィルタから分析されたOC (TQ) を差し引いたもの (Q-TQ) を示す。DQは図(1)-8のOC(P)、Qは図(1)-8のOC(G)+OC(P)と等しい。三者を比較すると、900℃ 3の試料を除けばQに比べてDQとQ-TQは低い、DQとQ-TQの差はQとの差ほど大きくはない。DQとQ-TQの差が大きくないことは、TQによるガス状OCの見積もりにおいて揮発した粒子状OCの影響がさほど大きくない可能性があることを示唆している。この試験結果を考察したところ、アーティファクトについて次のような仮説が考えられた。石英繊維フィルタは厚いため、いったん捕集されたのち揮発した粒子状OCの大部分は、そのフィルタ内で吸着され、後段に移るのとはわづかである。次に、PTFEフィルタで揮発した粒子状OCは(すべて)後段に移る。そのため、これを補正に用いると過大補正になる。さらに、1段目の石英繊維フィルタで、ガス状OCと揮発した粒子状OCが吸着飽和すると、破過して後段に移る。この仮説を検証するため、試験2を行った。

c. 試験2

この試験では、デニューダの捕集効率と1段目と2段目のフィルタでのガスの捕集比を考慮した。また、PTFEフィルタは圧力損失が大きいため、粒子状OCが揮発しやすいのではないかと考え、PTFEフィルタよりも圧力損失が小さいカプセル型HEPAフィルタを使うことで、粒子状OCの揮発を低減することをねらった。そして、すべての系統で2段目に900℃加熱処理したフィルタを使用し、揮発した粒子状OCや、1段目で吸着破過したガス状OCを捕集するようにした。

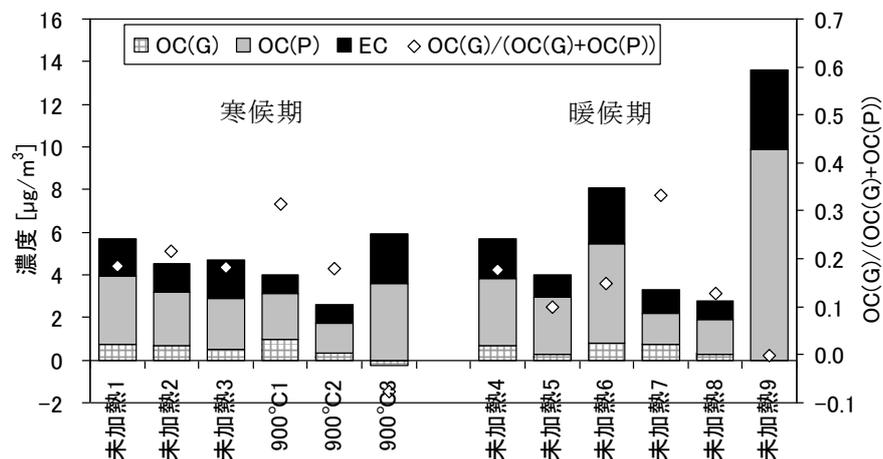
結果を整理するにあたって、デニューダの捕集効率は、試験0の結果より80%と仮定した。また、デニューダの系統での1段目と2段目のフィルタでのガスの捕集比は、試験0より4:1と仮定した。粒子状OCが捕集される1段目の石英繊維フィルタには、その粒子状OCから揮発したものの、2段目のフィルタに行かず1段目のフィルタ内に吸着したものと定義するが、これを元々のガス状OCと区別することはできないので無視する。

以上の条件や前提の下で結果を考察すると、図(1)-10に示すようにデニューダなしのOCのうち、1~3割がガス状であり、試験1と概ね同じ結果であった。また、OC濃度が高ければガス状の割合は小さくなる傾向であった。また、デニューダありの系統の二段目で測定されるガス状OCは、デニューダで元々のガス状OCが除去されているので、この二段目にまで来る元々のガス状OCはかなり少ないはずである。一方、デニューダなしの系統の二段目で測定されるガス状OCは、デニューダがないために、元々のガス状OCが1段目で吸着し切れずに二段目でもある程度存在するであろうと予想される。そこで、デニューダありの系統の二段目で測定されるガス状OCはすべて粒子状OCから揮発したものと仮定すると、デニューダなしの系統の一段目で測定されるOC(粒子状OC+吸着したガス状OC)に対して、二段目で測定される粒子状OCからの揮発分(負のアーティファクト)は数%しかなかった(図(1)-11)。このため、揮発の影響は、吸着に比べるとかなり小さいのではないかと考えられた。ただしこれは10月に行った試験の結果からの考察であり、今後、特に暖候期(夏季)に試験を行って考察する必要がある。

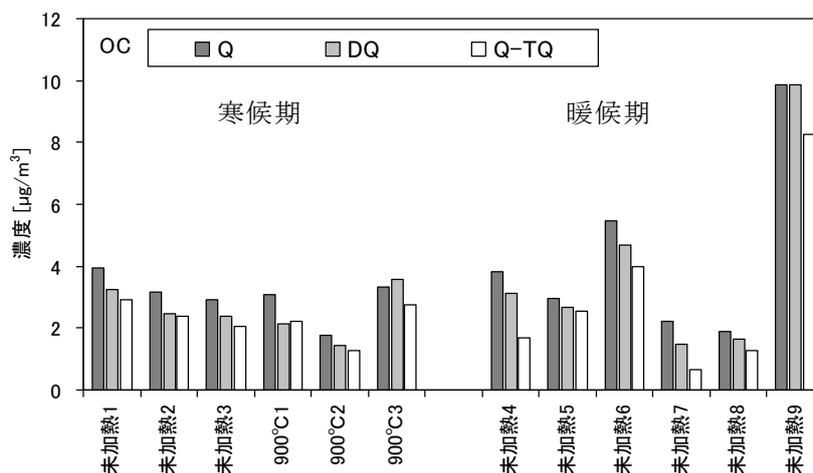
以上の実験により、次のことが明らかになった。

- 正のアーティファクト：デニューダなしのOCのうち、1~3割がガス状
- 負のアーティファクト：デニューダなしのOCに対して、揮発量は数%
- アーティファクトの影響：正>負

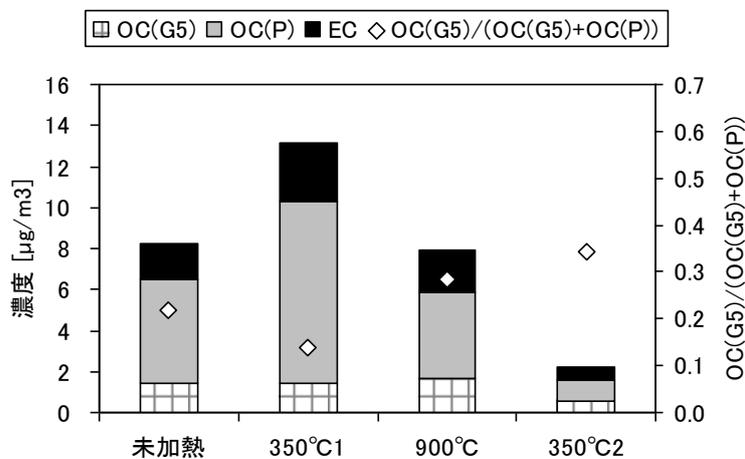
- PTFEフィルタの後段の石英繊維フィルタによる補正は、過大補正になる
- デニューダなしで石英繊維フィルタを2枚重ねでサンプリングしても、元々のガス状OCは二段目にも吸着する
- 「PTFE-石英」や「石英-石英」のサンプリング系によってアーティファクトを補正することは適当でない



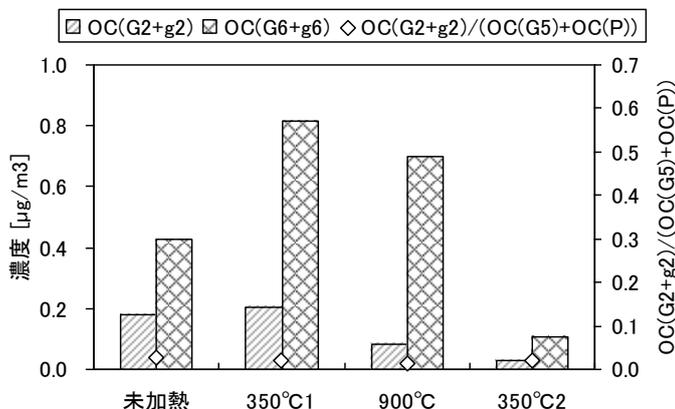
図(1)-8 試験1によって測定されたガス状OC (OC(G))，粒子状OC (OC(P))，ECの各濃度，およびガス状OCと粒子状OCの合計に占めるガス状OCの割合 (OC(G)/(OC(G)+OC(P)))
横軸の表示は各サンプルに使用した石英繊維フィルタの加熱処理温度



図(1)-9 試験1によって測定されたデニューダなし (Q)，デニューダあり (DQ)，デニューダなしのOCからPTFEフィルタ後段の石英繊維フィルタから分析されたOCを引いたもの (Q-TQ)の各OC濃度
横軸の表示は各サンプルに使用した石英繊維フィルタの加熱処理温度



図(1)-10 試験 2 によって測定されたガス状OC (OC(G5)) , 粒子状OC (OC(P)) , ECの各濃度, およびガス状OCと粒子状OCの合計に占めるガス状OCの割合 (OC(G5)/(OC(G5)+OC(P)))
横軸の表示は各サンプルに使用した石英繊維フィルタの加熱処理温度

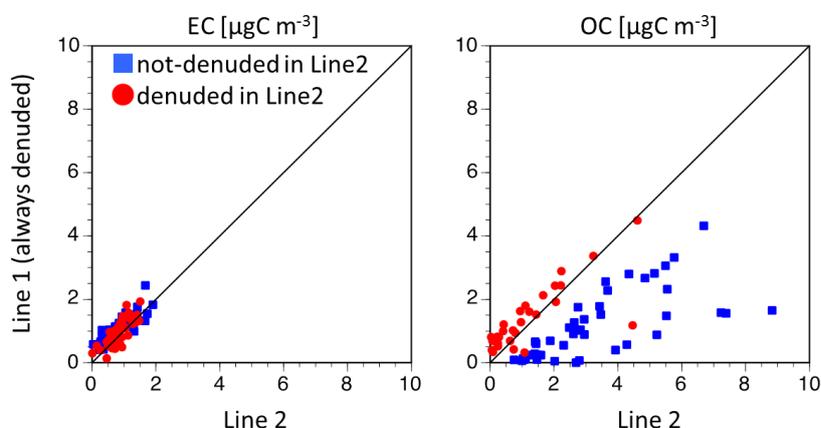


図(1)-11 デニューダありの系統の2段目で測定されるガス状OC (OC(G2+g2)) , デニューダなしの系統の2段目で測定されるガス状OC (OC(G6+g6)) , デニューダなしの系統の1段目で測定されるOC (粒子状OC+吸着したガス状OC) に対して2段目で測定される粒子状OCからの揮発分の比 (OC(G2+g2)/(OC(G5)+OC(P)))
横軸の表示は各サンプルに使用した石英繊維フィルタの加熱処理温度

2) 自動モニタによる短時間での評価

2012年冬季の東京都狛江市 (電力中央研究所構内) において、粒子状炭素モニタ (Sunset Laboratory、Model4) を併置してOCアーティファクトの試験を2時間単位で行った。ライン1は、付属のカーボン・デニューダを常時装着した。ライン2はカーボン・デニューダを外したが、機

差を確認するため、前後の期間にカーボン・デニューダを装着した。図(1)-12に結果を示す。左のECをみると、デニューダの有無にかかわらず両機の測定値はよく一致している。これにより、ECが粒子状物質のためデニューダを通過すること、および、その性能と測定値の機差がきわめて小さいことが確認された。これに対し右のOCは、デニューダの有無により明らかに傾向が異なる。両機ともデニューダを装着した期間は測定値がほぼ一致し、機差の小さいことが示された。その一方で、デニューダを未装着のOC濃度は、デニューダ装着のOC濃度よりも明らかに高い。デニューダを装着しない場合、ガス状のVOCが吸着される正のアーティファクトが無視できないことがわかる。24時間よりも大幅に短い平均化時間でOCアーティファクトを評価した例はほとんどないが、この試験におけるOCアーティファクトは1)の試験結果よりもかなり大きい。そのため、結果の解釈については、フィルタ法によるOC濃度データなどにより検証する必要がある。

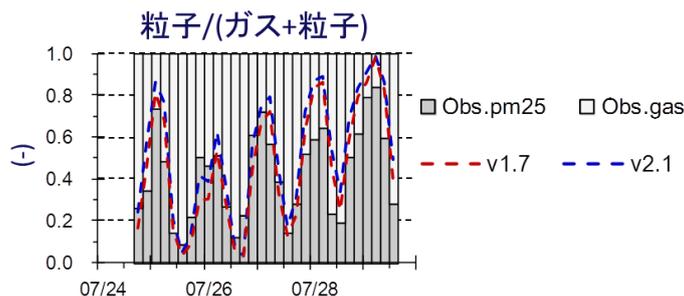


図(1)-12 2台の粒子状炭素モニタによるEC/OC濃度の比較

(4) ガス・粒子分配モデル単体の予測性能の検証

2011年7月の騎西で得られたガス・粒子別 NO_3^- 濃度データについて検証を行った。図(1)-13は、粒子への NO_3^- の分配率を時系列で比較したものである。ISORROPIAは新旧どちらのバージョンでも観測値をほぼ再現している。すなわち、入力データが正しければISORROPIAは妥当な計算結果を出力する。大気質モデルは硝酸塩を過大に予測する傾向にあるが、その原因はガス・粒子分配モデル以外にあると考えられる。

ISORROPIAは、ガス・粒子平衡や内部混合といった仮定の下で、実験的に得られた熱力学データに基づいてガス・粒子分配を計算する。今回、ISORROPIAがほぼ観測値を再現することが確認されたことは、観測条件にもよるものの、上述の仮定が実大気においても妥当であることを意味する。



図(1)-13 2011年に騎西で観測された硝酸塩のガス・粒子分配率と計算値の比較

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

関東地方の5地点で夏と冬に短期同時観測を実施し、PM_{2.5}成分の広域・高時間分解の観測データセットを得た。その結果、ECとOCの日内変動は夏季に周期的であること、夏季のNO₃⁻のガス比率は夜間に地域差が生じており、狛江>騎西>前橋となっていること、SO₄²⁻は季節差や地域差が見られないこと、ガス態のNH₃は明瞭な地域差が見られ、前橋>騎西>狛江となっていること、などが明らかになった。また、係留気球を用いて、粒子数濃度やBC濃度の鉛直分布データを取得した。これらデータセットは、大気質モデリングの検証に大変有用である。

大気質モデルはOC濃度を過小に予測する傾向にあるが、その原因のひとつとしてフィルタ法のアーティファクトによるOC濃度観測値の過大について評価した。その結果、ガス成分の吸着によりOC濃度が10~30%過大であることがわかった。このアーティファクトは地域や季節などにより変化すると考えられるが、OC濃度の測定において無視できないことが示された。今後、様々な地点でデータを蓄積する必要があるが、フィルタ・パック法によるガス・粒子分配評価は誤差の大きいことを明らかにした。

入力データが正しければガス・粒子平衡モデルISORROPIAは妥当な計算結果を出力することがわかった。つまり、大気質モデルはNO₃⁻濃度を過大に予測する傾向にあるが、その原因はガス・粒子分配モデル以外にあると考えられる。また、ISORROPIAは、ガス・粒子平衡や内部混合といった仮定の下で、実験的に得られた熱力学データに基づいてガス・粒子分配を計算する。今回、ISORROPIAがほぼ観測値を再現することが確認されたことは、観測条件にもよるものの、上述の仮定が実大気においても妥当であることを意味する。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

本サブテーマで取得した観測データは、首都圏内5地点の水平濃度分布と1地点の鉛直濃度分布からなる大気質モデル検証用のデータである。今後、施策の検討でモデルの検証が必要な場

合、有益なデータとなる。

OCはPM_{2.5}の主要成分であるが、大気質モデルによる予測濃度は過小の傾向にある。これを改善するため様々な取り組みが進められているが、ここでは観測値が過大の可能性について検討した。フィルタ法がアーティファクトをともなうことは環境省のPM_{2.5}成分測定マニュアルにも記載があるが、今回10～30%もの妨害が見積もられ、その影響は無視できないと考えられた。また、フィルタ法のみでガス・粒子を分別することは難しく、アーティファクト試験には不向きであることもわかった。アーティファクトは季節や地点により異なると考えられるが、その際には、フィルタ法以外の方法を適用する必要がある。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

特に記載すべき事項はない。

<その他誌上発表(査読なし)>

特に記載すべき事項はない。

(2) 口頭発表(学会等)

- 1) 田村勇一、速水洋、香月壮亮、桐山悠祐、三浦和彦、栗林正俊、長谷川就一、森野悠、大原利眞：日本気象学会2011年度春季大会（2011）.
「初冬季のつくば市における粒子状物質の鉛直分布」
- 2) 速水洋、森野悠、大原利眞、栗林正俊、香月壮亮、藤田慎一、三浦和彦、桐山悠祐、田村勇一：第28回エアロゾル科学・技術研究討論会（2011）.
「初冬季のつくばにおける粒子状物質濃度の鉛直分布について～係留気球観測」
- 3) 長谷川就一、米持真一、萩野浩之、関口和彦、熊谷貴美代、山口直哉、飯島明宏、速水洋：第52回大気環境学会年会（2011）.
「初冬季の関東地方におけるPM_{2.5}炭素成分の高時間分解同時観測」
- 4) 米持真一、長谷川就一、萩野浩之、関口和彦、熊谷貴美代、山口直哉、飯島明宏、速水洋：第52回大気環境学会年会（2011）.
「初冬季の関東地方におけるPM_{2.5}無機イオンの高時間分解同時観測」
- 5) 長谷川就一、米持真一、萩野浩之、関口和彦、熊谷貴美代、山口直哉、飯島明宏、速水洋：第29回エアロゾル科学・技術研究討論会（2012）.
「夏季と冬季の関東地方におけるPM_{2.5}成分の高時間分解同時観測」
- 6) 米持真一、長谷川就一、萩野浩之、熊谷貴美代、山口直哉、関口和彦、飯島明宏、速水洋：第53回大気環境学会年会（2012）.

「関東地方におけるPM2.5無機イオンの高時間分解同時観測（2）－夏季と初冬季の比較－」

7) 長谷川就一：第53回大気環境学会年会（2012）.

「粒子状炭素成分測定におけるアーティファクトの影響検討（2）」

(3) 出願特許

特に記載すべき事項はない。

(4) シンポジウム、セミナー等の開催（主催のもの）

特に記載すべき事項はない。

(5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

(6) その他

特に記載すべき事項はない。

8. 引用文献

1) 国立環境研究所：国立環境研究所特別研究報告、SR-74-2006、pp.16-17（2006）.

「大気中微小粒子状物質（PM2.5）・ディーゼル排気粒子（DEP）等の大気中粒子状物質の動態解明と影響評価プロジェクト（終了報告）」

2) 箕浦宏明：JATOP成果発表会2010、学術総合センター 一橋記念講堂、2010年6月25日（2010）.

「大気改善研究の概要-PM2.5夏季・冬季広域観測-」

3) Y. KONDO, N. TAKEGAWA, M. KOIKE, Y. MIYAZAKI, and Y. KOMAZAKI: Journal of Aerosol Research, 21, 287-296 (2006).

“Formation Processes of Carbonaceous Aerosols in Urban Air”

4) Y. MORINO, S. CHATANI, H. HAYAMI, K. SASAKI, Y. MORI, T. MORIKAWA, T. OHARA, S. HASEGAWA, and KOBAYASHI, S.: J. Japan Soc. Atmos. Environ., 45, 212-226 (2010).

“Inter-comparison of chemical transport models and evaluation of model performance for O₃ and PM_{2.5} prediction: Case study in the Kanto area in summer 2007”

5) Y. MORINO, S. CHATANI, H. HAYAMI, K. SASAKI, Y. MORI, T. MORIKAWA, T. OHARA, S. HASEGAWA, and KOBAYASHI, S.: Asian J. Atmos. Environ., 4, 150-156 (2010).

“Evaluation of ensemble approach for O₃ and PM_{2.5} simulation”

6) L. FERRENO, E. BOLZACCHINI, M.G. PERRONE, B.S. FERRINI, Z. LAZZATI, F. BRUNO, D. COCCHI, F. GRECO, G. MOCNICK, D. CAPPELLETTI, L. BARCERINI, S. ORTU, and B. MORONI: European Aerosol Conference 2009, Karlsruhe, Abstract T042A10 (2009).

“Number size distribution and chemical composition changes along vertical profiles in the Po Valley, implications for aerosol optical properties”

7) S. SURESH BABU, V. SREEKANTH, K. KRISHNA MOORTHY, MANNIL MOHAN, N.V.P.

- KIRANKUMAR, D. BALA SUBRAHAMANYAM, MUKUNDA M. GOGOI, SOBHAN KUMAR KOMPALLI, NASEEMA BEEGUM, JAI PRAKASH CHAUBEY, V.H. ARUN KUMAR and R.K. MANCHANDA : *Atmospheric Research*, 99, 471-478 (2011).
“Vertical profiles of aerosol black carbon in the atmospheric boundary layer over a tropical coastal station: Perturbations during an annular solar eclipse”
- 8) D.W. BYUN and K.L. SCHERE: *Appl. Mech. Rev.*, 59, 51-77 (2006).
“Review of the governing equations, computational algorithms, and other components of the Models-3 Community Multiscale Air Quality (CMAQ) modeling system overview”
- 9) A. NENES, S.N. PANDIS, C. PILINIS: *Aquat. Geoch.*, 4, 123-152 (1998).
“ISORROPIA: A new thermodynamic equilibrium model for multiphase multicomponent inorganic aerosols”
- 10) A. NENES, C. PILINIS and S.N. PANDIS: *Atmos. Env.*, 33, 1553-1560. (1998).
“Continued Development and Testing of a New Thermodynamic Aerosol Module for Urban and Regional Air Quality Models”
- 11) C. FOUNTOUKIS and A. NENES: *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 4639–4659. (2007).
“ISORROPIA II: A Computationally Efficient Aerosol Thermodynamic Equilibrium Model for K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, NH₄⁺, Na⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, H₂O Aerosols”

(2) 二次粒子生成に係わる未把握原因物質の排出インベントリ構築

(一財) 日本自動車研究所

森川多津子・萩野 浩之

<研究協力者>

埼玉県環境科学国際センター

長谷川就一・米持 真一

大阪府立大学

竹中 規訓 (平成24年度のみ)

平成22～24年度累計予算額：13,297千円（うち、平成24年度予算額：7,243千円）

予算額は、間接経費を含む。

[要旨]

サブテーマ2では、排出インベントリ面から大気質モデルのPM_{2.5}予測改善に取り組んだ。

サブテーマ1と連携した観測では、PM₁の成分別濃度を把握し、有機粒子(OA)成分中の質量スペクトルデータを取得した。このデータを統計解析により起源を解析したところ、特に郊外で二次生成と関連する含酸素有機物の寄与が高かった。今後、OAに対する一次発生と二次生成の寄与を明らかにするには、こうしたデータの取得が必須である。

無機二次粒子の前駆ガスであるアンモニアNH₃については、わが国の排出量の大半を占める家畜からの排出を直接排出と堆肥の施肥による排出にわけ、堆肥の施肥時期を考慮した季節プロフィールを作成し、NH₃排出量データを構築した。

わが国の排出インベントリに未計上の亜硝酸HONOについては、自動車排出ガス中のHONO濃度を実測した。その結果、ディーゼル車排出ガスにはNO₂に対しHONOが1～4.3%含まれるが、ガソリン車排出ガス中にはほとんど検知されなかった。この結果を基に排出量データを作成し、大気中濃度への影響を検討したが、ガス状および粒子状物質への影響はほとんどなかった。

大気質モデルの過小予測が問題となっているOA濃度に関しては、PRTR法による調査データを活用して半揮発性有機化合物SVOCの排出量データを、また、東京都による調査結果から凝縮性ダスト中有機成分の排出量データを作成した。それらを用いて濃度計算を実施したところ、OA濃度過小評価を大幅に改善できる可能性が示された。

また、火山からのSO₂排出量データを更新したところ、2010年度は約1800 Gg/年であった。

[キーワード] 排出インベントリ、SVOC、アンモニア、亜硝酸、凝縮性ダスト

1. はじめに

本研究課題では、二次粒子成分を中心に大気質モデルのPM_{2.5}濃度再現性を向上し、大気質モデルをわが国のPM_{2.5}対策検討に「使える」ツールとして確立することを目的としている。

大気質モデルの入力データとして準備しなくてはならない基本的な入力データはいくつかあるが、汚染物質排出量のデータ(排出インベントリ)は必須である。しかし、排出インベントリには依然として未把握の発生源や成分があり、その中には二次粒子成分の生成に大きく影響するものもある。また、大気質モデル用の排出量データとしては、排出量の空間分布が与えられなくて

はならない。さらに、季節に応じた変動を考慮すべきものもあるし、人間活動と気象条件の双方の影響を大きく受ける物質については時々刻々のプロファイルも求められる。そのため、これらの二次粒子の原因物質について、排出インベントリの精度を向上することが、大気質モデルの予測精度改善につながると考えられる。

本研究では、サブテーマ1と連携して観測で得られたPM中の成分濃度から発生源の寄与解析を実施すること、および、サブテーマ3に大気質モデルの入力データである排出インベントリデータの提供、について実施したが、サブテーマ2の独自の研究内容として、排出インベントリのうち、特に二次粒子生成に影響の大きい前駆物質はじめ、PM_{2.5}濃度推計に影響の大きい一次粒子に関する検討を実施した。その際、既存のデータのみならず、未把握の発生源や成分に関する検討も実施した。

2. 研究開発目的

PM_{2.5}の主要成分である二次粒子は二次無機粒子と二次有機粒子に分けられる。前者の主要成分は酸性物質とそれを中和するアンモニウム塩であり、それぞれ原因物質は酸性ガスとアンモニア(NH₃)である。酸性ガスはNH₃との中和反応により粒子化するため、NH₃は二次無機粒子の生成に強く影響する。後者の二次有機粒子は多様な成分で構成されており、生成や由来について未解明な部分が多い。二次有機粒子は揮発性有機化合物(VOC)が大気中の酸化反応を経て粒子化したものだけでなく、もともと揮発しにくい成分が大気中で粒子化したものなどがある。

本研究では、二次粒子の推計精度を向上させる目的で、①NH₃の排出量推計手法の検討、季節および時刻プロファイルの検討、②亜硝酸ガスの発生源としての自動車排出ガス中の測定、排出インベントリの構築、およびそれによる大気質への影響の検討、③SVOCの排出の可能性および排出量インベントリの検討、④サブテーマ3用の火山からのSO₂排出量の更新を実施した。

また、⑤サブテーマ1と連携した観測にて得られたPM中の成分濃度から発生源の寄与解析を実施し、二次有機粒子の起源別の特徴を明確にすることを目的とした。

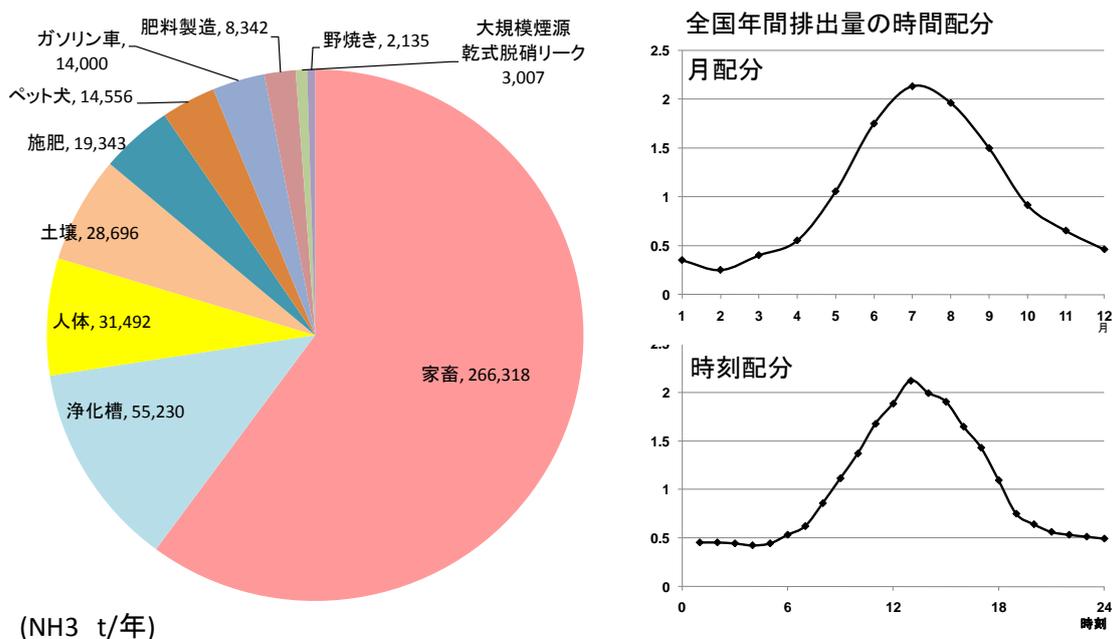
3. 研究開発方法

(1) アンモニアインベントリの精度向上

1) 排出量に関する検討

現在、NH₃エミッションインベントリとして整備されているものにはKannari et al. (2007)¹⁾によるEAGrid2000JAPAN(対象は2000年度)、JATOP(Japan AuTo Oil Program, 2007年度～、経産省補助/委託事業)によるものがある^{2,3)}。これら既存の2つのNH₃排出量インベントリにおいて、推計対象の発生源カテゴリおよび推計手法に大きな違いはない。これはJATOPは基本的にKannari et al. (2007)¹⁾の手法を踏襲しているためである。すなわち、排出量として大きな割合を占めるのは家畜によるものであり、続いて浄化槽、人体からの排出、土壌、施肥、ペット、ガソリン自動車、肥料製造、脱硝過程からのリーク、野焼きと続く。排出量の内訳を図(2)-1に示す。図(2)-1にはNH₃排出の季節(月)・時刻プロファイルについても掲載した。これらの推計の基となる排出係数は多くが欧米のものであり、かつ、1990年代前半に推計されたものであった。プロファイルデータにいても同様である。そのため、CORINAIRの後継であるEMEPのEmission Inventory Guidebook最新版(2009年版)⁴⁾から、排出係数を検討し、排出量データの更新をおこなうこととした。

また、NH₃と同じ窒素化合物である二酸化窒素（N₂O）に着目すると、N₂Oも農業分野による排出が大きい。表(2)-1に日本国温室効果ガスインベントリ（2010）⁵⁾より作成したN₂O排出量を記載する。いずれも畜産や施肥において、N₂Oの発生過程でNH₃が同時期に揮発する、あるいは揮発したNH₃から発生するN₂Oを求める、という点でNH₃についての排出量を検討できることから、N₂O排出インベントリの算出過程におけるNH₃排出量を確認することとした。



図(2)-1 既存の NH₃ 排出量（全国）および季節（月）・時刻プロフィール

表(2)-1 NH₃ および N₂O 排出インベントリ（千 t/年）

発生源カテゴリ	NH ₃ (2000年)	N ₂ O (2005年)
家畜 ¹⁾	266	15.3
人の発汗、ペット、下水処理	101	3.8
施肥 ²⁾	19	20.8
移動発生源	14	10.7
工業プロセス	8	5.1
発電	3	6.9
廃棄物焼却および野焼き	2	7.0
産業排気	1	7.5

1) NH₃は堆肥の施肥まで含む、N₂Oは堆肥化まで
 2) NH₃は合成肥料のみ、N₂Oはすべての肥料を含む

2) 季節プロフィールの検討

わが国におけるアンモニア（NH₃）排出量の大きい分野の内容は、図(2)-1に示すように農業の家畜にかかわるものである。これまでの排出インベントリの構築に使われているEMEP/CORINAIRの家畜に関わるNH₃排出係数は、家畜1頭あたりの排せつから堆肥化および農地に利用されるまでのNH₃排出をカバーする。そのため有機肥料の施肥によるNH₃排出も含まれる。

施肥で発生するNH₃は、肥料種類が尿素など利用直後にNH₃が揮散するものから、化学肥料など分解過程を経て排出されるものなど、形態は様々ではあるが、降水によりNH₃排出は激減し、また、ほとんどが10日以内に大きく減少するとされている⁴⁾。すなわち施肥によるNH₃揮散は、図(2)-1に示されるような季節プロファイルではなく施肥時期に依存すると考えられる。しかしながら、これまでの家畜からのNH₃排出には、堆肥の農地への最終利用まで含めていたため、堆肥利用の際のNH₃排出を分離できていなかった。そのため、家畜からのNH₃排出を、畜産にかかわるものと、堆肥の施肥にかかわるものに分離し、NH₃の排出の季節変化を検討することとした。

3) NH₃排出の時刻プロファイルの妥当性検討

NH₃排出の日々の時刻変化についても月変化と同様に欧州における観測値がベースになっている。ここでは農業分野からの排出について、時刻プロファイルが妥当なものであるかを検討するために、表(2)-2に示す堆肥試料をもとに検討をおこなった。プロファイル測定はHORIBA株式会社製アンモニア計（APNA-360）をもちいた。測定概念を図(2)-2に示す。

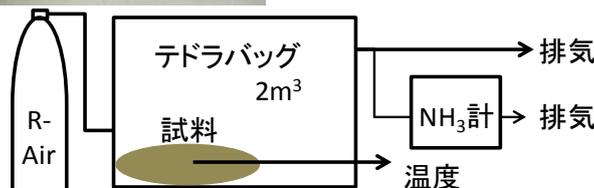
表(2)-2 使用した堆肥試料

蓄種	熟成度	副資材	堆肥成分(%)				
			水分	窒素分	リン酸	カリ	C/N比
豚	完熟	なし	18.6	2.98	6.72	2.18	9.4
採鶏卵	完熟	なし	15.7	2.5	7.2	5	9.8
乳肉牛混合	完熟	なし	40	1.6	3.2	2.8	21.3
乳肉牛混合	半熟	なし	50	-	-	-	-

※堆肥成分の乳肉牛混合堆肥の成分は平均値



牛堆肥（半熟）



図(2)-2 堆肥等から発生する NH₃ のプロファイル測定

(2) 自動車からの亜硝酸ガスの測定

本研究では、これまで自動車排出ガス中に存在するであろうと言われており、かつ、反応性が高い亜硝酸ガスに注目し、シャシダイナモ試験により実測をおこなった。

1) シャシダイナモメータの概要および試験車両

試験車両をシャシダイナモメータ上で規定の走行モードにて運転し、全流希釈トンネルで希釈し、排出ガス成分の測定をおこなった。試験車両はガソリン車とディーゼル車の2車種とした。シャシダイナモメータの主要緒元を表(2)-3に、試験車両の主要緒元を表(2)-4、測定した排出ガス成分および測定原理を表(2)-5に示す。

表(2)-3 シャシダイナモメータ主要緒元

動力吸収方式		直流電気動力計
吸収容量	(kW)	110
最高速度	(km/h)	160
最大軸荷重	(kg)	2800
等価慣性質量	(kg)	500~2475
等価慣性質量調整ピッチ	(kg)	25
ローラ材質・表面		アルミ・平滑
ローラ直径	(mm)	1061
ローラ幅	(mm)	600
ローラ内間隔	(mm)	750
エンジン冷却プロア		車速追従式 (最高風速 110km/h)
製造元		明電舎

表(2)-4 試験車両主要緒元

	ディーゼル車	ガソリン車
車種	小型貨物車	小型貨物車
車両重量	3,225 kg	3,065 kg
排気量	2.98 L	1.99 L
試験時積載量	半積 (2名乗車+625kg)	半積 (2名乗車+625kg)
排気ガス規制	新長期規制	新長期規制
初度登録年	2008年	2006年
後処理装置	DPF	三元触媒

表(2)-5 測定排出ガスおよび測定装置

成分	測定原理	測定レンジ	装置型式
CO	NDIR	0~3000 (ppm)	MEXA-7200D (堀場製作所製)
CO ₂	NDIR	0~6 (%)	
THC	H-FID	0~5000 (ppmC)	
NO _x	CLD	0~5000 (ppm)	MEXA-1160 (堀場製作所製)
NO	CLD	0~100 (ppm)	
NO _x			
HONO	蛍光吸収法	-	-
PM重量	フィルタ法	-	-

2) 供試燃料および潤滑油

供試燃料は全て認証用燃料を使用した。本研究で使用した軽油の主要性状を表(2)-6 に、ガソリンの主要性状を表(2)-7 に示す。エンジンオイルは、メーカー指定の純正品を使用し、試験開始前にオイルフィルタとともに新品と交換した。

表(2)-6 軽油燃料主要性状

Property		Value	Test Method
Density	g/cm ³	0.8284	K2249-1,2
Cetane Index		57.9	K2280
Kinematic Viscosity	mm ² /s	3.544	K2283
Flash point	°C	68	K2265-3
Cold Filter Plugging Point (CFPP)	°C	-15	K2288
Pour Point	°C	-30	K2269
Sulfur	mass%	0.0006	K2251-1,2,6,7
Distillation Properties	90% °C	336.5	K2254

表(2)-7 ガソリン燃料主要性状

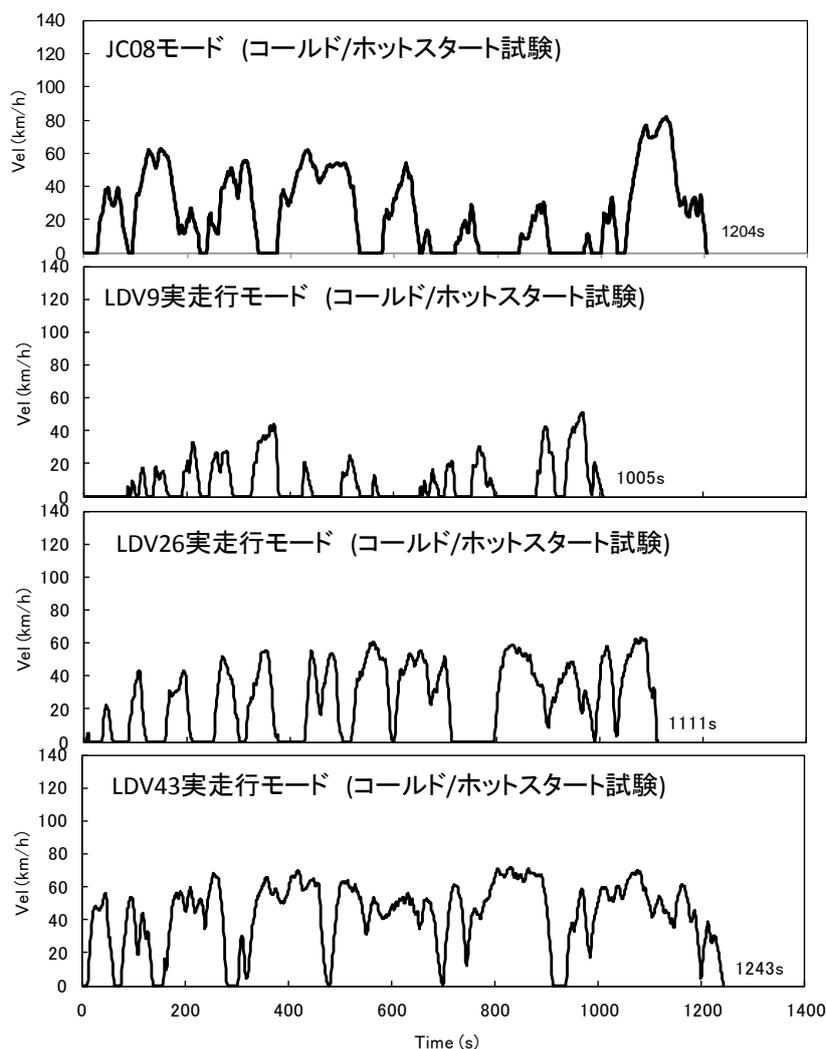
Property		Value	Test Method
Density	15 °Cg/cm ³	0.7451	K2249-1,2
Distillation Test	10%Flow out Temp. °C	55.5	K2254
	50%Flow out Temp. °C	90.5	K2254
	90%Flow out Temp. °C	151.5	K2254
	Terminal Temp. °C	182	K2254
	residue VOL%	1	K2254
Vapor Pressure Reid Method 37.8°C	K Pa	65.5	K2258-1,2
Octane Content (ROM)		90.6	K2280
Chemical Analysis Method (GC)	MTBE vol% 0.5(-)	0.1(-)	K2536-2,4,5,6
	Benzene vol% 0.5(-)	0.5	K2536-2,3,4
	Methanol vol% 0.5(-)	0.1(-)	K2536-2,4,5,6
	Kerosene vol% 1(-)	1.0(-)	K2536-2,4
Sulfur	mass%	0.0001	K2541-1,2,6,7
Lead	g/L	0.001(-)	K2255
Gum (Washing)	mg/100mL	0	K2261
Ethanol	Volume %	0.1(-)	K2536-2,4,6

3) 試験モード

試験モードは、基準モードとして規制モードであるJC08 モードのHotスタートおよびColdスタートモードを用いた。また、実際の市街地等の走行時の排出を把握するため、3種類の車速による実走行モードのHotスタートおよびColdスタートモード、および、計測器等の安定性を確認するため、30および60km/hでの定常試験も実施した。試験モードを表(2)-8に、走行パターンを図(2)-3に示す。

表(2)-8 試験モード

試験モード名	暖機状態	時間 (s)	最高速度 (km/h)	平均速度 (km/h)	走行距離 (km)
JC08	Cold	1204	81.6	24.4	8.17
	Hot				
LDV9	Cold	1005	51.4	8.8	2.4
	Hot				
LDV26	Cold	1111	62.8	26.1	8
	Hot				
LDV43	Cold	1243	71.3	43.1	14.8
	Hot				
定常30km/h	Hot	1200	30	30	10
定常60km/h	Hot	1200	60	60	20



図(2)-3 各試験モードの走行パターン

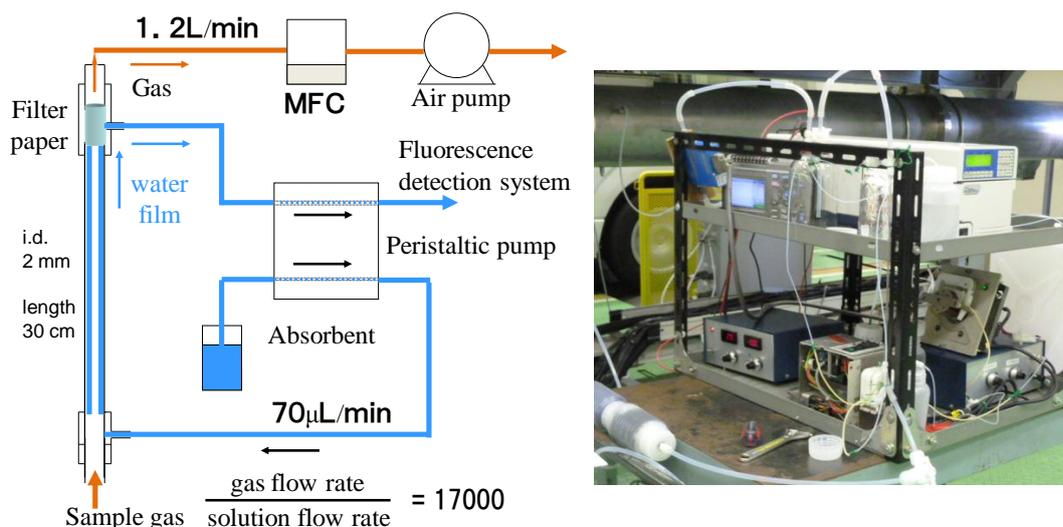
4) 亜硝酸ガスの測定

亜硝酸ガスは、事前にFT-IR（フーリエ変換赤外分光光度計）によるディーゼル車からの排出濃度把握を試みたが、濃度が低く、検出も難しいものであった。そのため、本研究では、亜硝酸ガスを2,3-ジアミノナフタレン吸収液に溶かし、その際に生じる蛍光を蛍光検出器で測定した。吸収液に亜硝酸ガスを吸収させるにはADAMD法（Air Dragged Aqua-Membrane Denuder）を用いた。

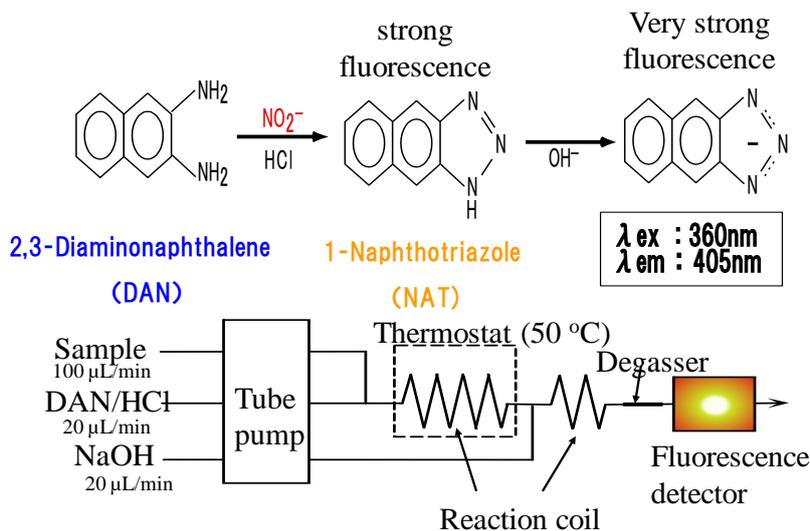
図(2)-4にADAMD法による測定システムの概念図を示す⁶⁾。また図(2)-5に蛍光を発する過程を示す。

5) 排出ガスのサンプリング

排出ガスのサンプリングは全量希釈トンネルにより希釈した排出ガスにておこない、表(2)-6に示す測定装置で各物質の濃度を測定した。



図(2)-4 亜硝酸ガス吸収システム⁶⁾



図(2)-5 亜硝酸ガスの検知原理

(3) 二次粒子生成に係わる未把握原因物質の排出インベントリ構築

1) SVOCの考慮

環境省は揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds、VOC) は揮発性を有し、大気中で気体状となる有機化合物の総称とし、VOC排出インベントリ調査がすすめられている。それによると86のVOC成分名があげられているが、半揮発性有機化合物 (Semi-volatile Organic Compounds、SVOC) は考慮されていない。一方、わが国の化学物質排出把握管理促進法に基づき、第一種指定化学物質462物質および第二種指定化学物質100物質が指定されている (平成22年度より。それまでは365物質および86物質)。また第一種指定化学物質はPRTR (Pollutant Release and Transfer Register) 法にて排出量・移動量が把握されている⁷⁾。これらの化学物質で環境省排出インベントリ調査のVOC成分と重なるものはわずか16成分である。そのため、PRTR法対象物質である第一種指定化学物質の中から、SVOCとして大気中に放出される可能性のある成分を検討した。

PRTR届出排出量は大気への放出率が明らかであるが、PRTR届出外排出量の大気への放出率は不明であったため、全国ベースで物質別のPRTR届出排出量の大気放出率を求め、PRTR届出外排出量の大気放出量を算出した。

2) 凝縮性ダストの考慮

凝縮性ダストは、大規模煙源などで、従来の煙道における測定法では粒子として捕捉されないが大気中で速やかに粒子化する成分で、これまでの排出量インベントリでは、凝縮性ダストの成分のうち、硫酸塩が排ガス中のSO₂の5%に相当するとして考慮されている。

2008～2010年度に東京都が実施した微小粒子状物質検討会では、都内のPM_{2.5}の実態、原因物質や生成メカニズムを明らかにし、削減対策に資するために、発生源調査・大気環境調査・シミュレーションによる将来予測、などを精力的におこない、対策にむけての検討をおこなった。そのうち発生源調査では、さまざまな発生源の排出量調査だけではなく、凝縮性ダストの測定も実施している⁸⁾。測定対象となった発生源は、ガス燃料、重油、木くず、廃棄物、野焼き、船舶、たばこ（喫煙）であった（表(2)-9）。いずれも凝縮性ダストを含むPM_{2.5}としての重量および成分組成の測定結果が公表されており、主成分の有機成分以外の成分はばらつきが大きかった。

本研究では、広域モデルの濃度推計で特に課題となっているOA成分の過小評価について、排出量インベントリ側から検討するために、大規模煙源からの凝縮性ダスト中のOA成分のみの排出を考慮し、従来のPM_{2.5}として測定されたOA成分に対して、何倍に相当するOA成分が排出されるか検討することとした。

表(2)-9 凝縮性ダストの測定がなされた発生源カテゴリ

カテゴリ	燃焼方式	燃料
ガス燃焼①	ボイラ	都市ガス
ガス燃焼②	ガスタービン	都市ガス
ガス燃焼③	ボイラ	都市ガス
ガス燃焼④	ガス機関	都市ガス
重油燃焼①	ボイラ	重油
重油燃焼②	ボイラ	重油
重油燃焼③	船舶(発電機)	A重油
植物質燃焼①	ボイラ	木くず
植物質燃焼②	野焼き	稲わら
植物質燃焼③	野焼き	雑草・剪定枝
植物質燃焼④	喫煙	たばこ
電気炉	電気炉	くず鉄
廃棄物燃焼①	廃棄物焼却炉	都市ごみ
廃棄物燃焼②	廃棄物焼却炉	都市ごみ
汚泥①	廃棄物焼却炉	下水汚泥
汚泥②	廃棄物焼却炉	下水汚泥
窯業炉	窯業炉	ガラスくず
自動車	ディーゼルエンジン	軽油

(4) サブテーマ3 大気質モデル用排出量データの提供（火山からのSO₂）

サブテーマ3では、サブテーマ1で得られた観測値を検証用データとして大気質モデルを実行する。この際、排出量データはJATOPで作成されたものをベースとしており、自動車については2010年度、それ以外の固定発生源は2005年度、植物からのVOCは計算対象の気象条件に応じてそれぞれ使用しているが、変化量の大きいと考えられる火山からのSO₂排出は2010年度を対象としたものを準備した。

具体的には、わが国に110ある活火山から、気象庁火山月報などでSO₂排出量が報告されているものをインベントリデータとしてまとめた。

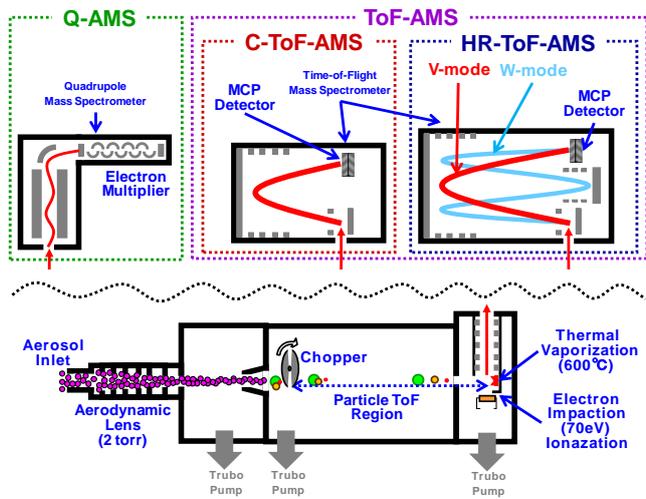
(5) 微小粒子状物質中の成分分析

近年、大気観測や実験的な観測において、粒子状物質の化学的性状を分析するため、エアロゾル質量分析計（Aerosol Mass Spectrometer、AMS、図(2)-6）が広く用いられている⁹⁾。また、得られた観測結果からOA成分の特性化を行うために、質量スペクトルの特性化や統計学手法により定量的に区分化するといった研究も行われている^{9,10)}。本研究では、サブテーマ1が主体で実施した観測と協力し、2010年冬季および2011年夏季にAMSを用いた観測をおこない、OAの発生源の解明につながる観測データを収集する。

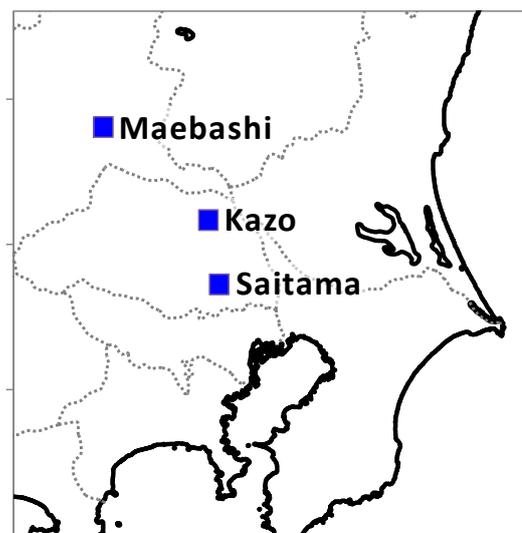
2010年の冬季観測は、11月24日～12月6日までの8日間に、加須（埼玉県環境科学国際センター敷地内にて、飛行時間型エアロゾル質量分析計（HR-ToF-AMS）をもちいた観測を実施した。

2011年の夏季観測は、7月23日～7月29日に集中的な観測を実施した。AMSを設置した観測地点は、前橋（衛生環境研究所）、加須（埼玉県環境科学国際センター）、さいたま（埼玉大学）の3地点である。また、VOC濃度把握のために、VOCチューブ法による捕集を各地点でおこなった。チューブ（シグマアルドリッチ、Carbotrap217、および、GLサイエンス、AERO TD Tube 2）に10 mL min⁻¹で4時間のサンプリングを行い、加熱脱着（パーキンエルマー ATD-400）・ガスクロマトグラフ質量分析計（島津製作所 QP-5050A）により分析した。分析条件等は、水戸部ら（2000）¹¹⁾に準じた。加須ではプロトン移動反応質量分析計（PTR-MS）も設置した。PTR-MSはプロトンとの反応速度により濃度を決定するが、本研究では500 ppb相当の標準ガスにより校正した。さいたま（C-ToF-AMS、埼玉大学、総合研究棟、10F、地上約35 m）、加須（Q-AMS、埼玉県環境科学国際センター、2F、地上約7m）、前橋（HR-ToF-AMS、群馬県衛生環境研究所、3F、地上約10 m）にそれぞれ設置した。

各観測地点の位置を図(2)-7に示すが、AMSの外気の採取口はPM_{2.5}用サイクロン（3 L/min）を装着し、外付けのポンプにより総流量を調整した。各AMSのイオン化効率の校正は、走査モビリティ分析器（DMA）で約300 nmで分級した硝酸アンモニウム粒子により観測前に行った。有機粒子成分（OA）と元素状炭素（EC）の観測は自動計測型の熱光学式炭素分析計（Model4, Sunset製）、黒色炭素（BC）の観測は、マルチアングル吸光光度計（Multi Angle Absorption Photometer, MAAP, Thermo Electron製）を用いて行った。これにより、PM中の重要な成分である黒色炭素（Black Carbon, BC）を測定し、AMS測定結果とあわせることによりPM中の有機物、硝酸塩、硫酸塩、アンモニウム塩、塩化物、BC濃度を把握することができる。このようにOA以外の成分を同時に測定することで、OAに影響をおよぼす気象条件や発生源状況を多角的にとらえることができる。



図(2)-6 エアロゾル質量分析計 (AMS) の概念



図(2)-7 観測地点

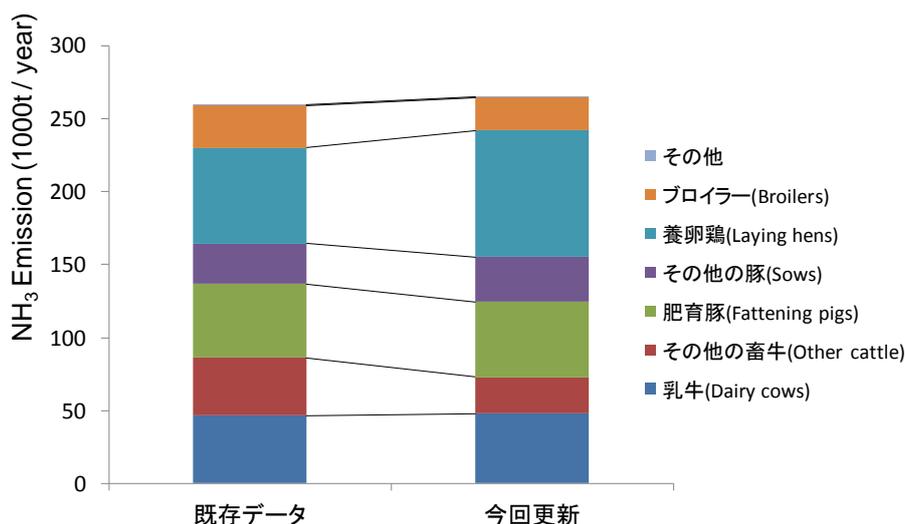
4. 結果及び考察

(1) アンモニアインベントリの精度向上

1) 農業に関わるNH₃排出量の推計

a. 家畜に関わるNH₃排出係数の見直し

わが国で最も排出量の多い家畜からのNH₃排出量を見直すため、EMEPのEmission Inventory Guidebook最新版(2009年版)⁴⁾から、排出係数を検討したところ、最新の排出係数推計手法では、排泄物の利用形態別(固体堆肥やスラリー状)により排出係数が見直されている。わが国では固体堆肥の利用が多いため、固体堆肥としての推計とした。結果を図(2)-8に示す。



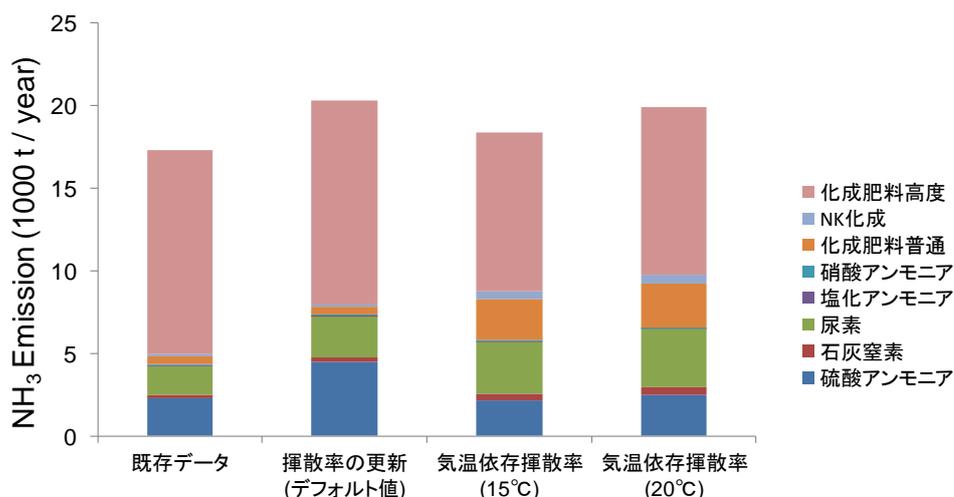
図(2)-8 家畜からの NH₃ 排出量見直し結果 (2005 年度、全国)

それによると、排出係数が見直されたことにより微増する結果となった。また、この排出係数には排泄物の堆肥利用までが推計されており、堆肥センターやコンポスト工場での排出も含まれ

るものとして考えられている。

b. 合成肥料の施肥によるNH₃排出係数の見直し

堆肥からのNH₃は家畜からのNH₃に含まれるため、ここでは合成肥料の施肥によるNH₃放出について述べる。施肥に伴うNH₃の排出は、土壌のpH、地温、気象（降雨）、施肥回数により大きく異なる。特に尿素からのNH₃排出（揮散率）は6～47%の幅があるとされている。これに対し、硝酸アンモニアからの揮散率は4%以下にとどまるとされる。NH₃揮散率は条件により大きく異なるため、揮散率のみを更新した結果、および、土温依存の揮散率について、最新の推計手法から検討をおこなった。結果を図(2)-9に示す。



図(2)-9 施肥による NH₃ 排出量見直し結果 (2005 年度、全国)

それによると、更新結果は既存データと大きくは変わらないが、化成肥料および高度化成肥料の気温依存の揮散率が、他の肥料と同じ式で算出されるために、化成肥料の排出が大きく、化成肥料高度が小さく推計された結果となった。ただし、施肥によるNH₃の発生は、これまで検討されているような土壌・地温条件以外にも、施肥時に一時的に大きく発生すること、施肥方法によっても大きく変わる（元肥、追肥）、など未考慮の部分が大きい。また一方で堆肥利用の促進などから合成肥料使用量は削減が推奨され、年々減少している。2005年度から2008年度にかけて合成肥料の使用量は3割減であり、その傾向が続いている。

c. N₂O排出量推計手法をもとにしたNH₃排出量推計

N₂O排出量の推計においては、家畜に関わるものでは、家畜種類ごとの排せつ物排せつ量、含有N量、処理・管理方法、などの詳細な活動量が使用されている。施肥によるものは、合成肥料と堆肥など有機肥料での排出係数は共通であるが、作物の種類によりN₂O排出係数が定められており、単位面積あたりの投入N分を活動量とする。それぞれの過程から、畜産と施肥に関わるNH₃排出量は330Gg/年と算出され、既存NH₃排出インベントリの285 Gg/年より16%ほど大きい結果であった。

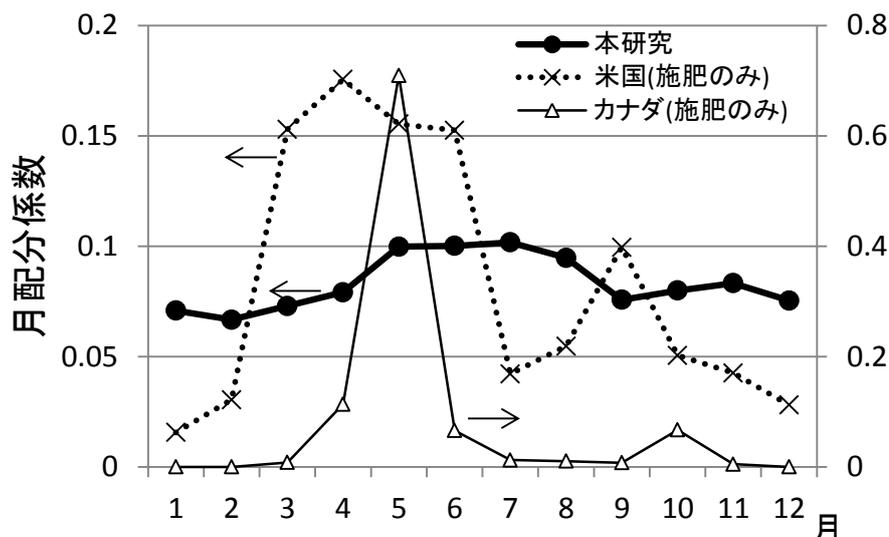
ここで、例えば排せつ物N分あたりNH₃推定揮散率は乳用牛・肉用牛10%、豚20%、鶏・ブロイラー30%とされており、詳細な活動量データに対してそれらの揮散率が十分な精度をもつものかどうかなど、検討すべき点もいくつかあると考えられる。しかしながら、N₂O排出インベントリの算出手法のすぐれた点としては、EMEP/CORINAIRの排出係数では区別をつけることができなかった、

家畜からのNH₃排出を、畜産によるものと堆肥の施肥との排出を独立することができるということである。

2) 農業に関わる月別発生プロファイルの検討

1) (c) にて検討したN₂O排出推計手法により、家畜からのNH₃排出について、畜産によるものと堆肥の施肥を分離することができた。従来の畜産からのNH₃排出は気温変化に応ずるとして、これまでの季節プロファイルと変わらないものを使用するとして、堆肥の使用時期を考慮した場合の、農業分野からのNH₃排出の月別プロファイルを図(2)-10に示す。施肥時期は、堆肥試料は冬季の使用が勧められていること、路地物の夏野菜以外は盛夏期の施肥は頻度が高くなく、一般的には春季および秋季に集中すること、を勘案して作成している。それにより、従来、排出が夏季に集中していたものが年間を通じた排出となるものと考えられる。参考に米国およびカナダにおける施肥からのNH₃排出の月別プロファイルも図(2)-10に示す^{12, 13)}。それによると施肥時期に集中したNH₃排出が起きていることがわかる。

このようにNH₃排出にマイルドな月別変化を与えることができたが、より実態に即したものにしていくためには、地域や農作物種類に応じた施肥時期および使用量を明確にし、それらをデータに反映していく必要があるものと考えられる。

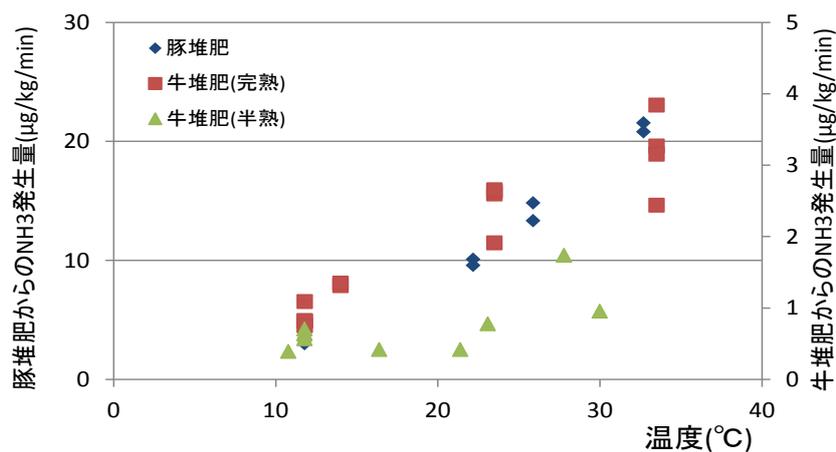


図(2)-10 家畜からの NH₃ 月別発生プロファイル

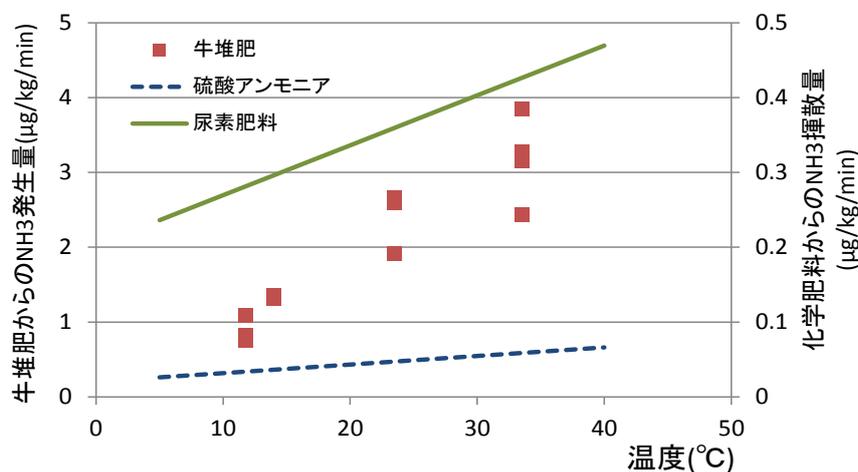
3) 農業に関わる時刻プロファイルの検討

堆肥からのNH₃揮散率について調査するため、表(2)-2に示す堆肥試料をもとに図(2)-2に示す方法でNH₃排出量の温度依存性を調査した。図(2)-11にそれぞれの堆肥試料からのNH₃発生量と温度の関係を示す。

それによると温度上昇に伴う発生量の増加は明らかであった。昨年度の検討では、化学肥料の施肥によるNH₃発生量も温度依存があるものとされていた。堆肥試料からのNH₃発生量と、化学肥料からのNH₃発生量⁴⁾を比較して図(2)-12に示す。



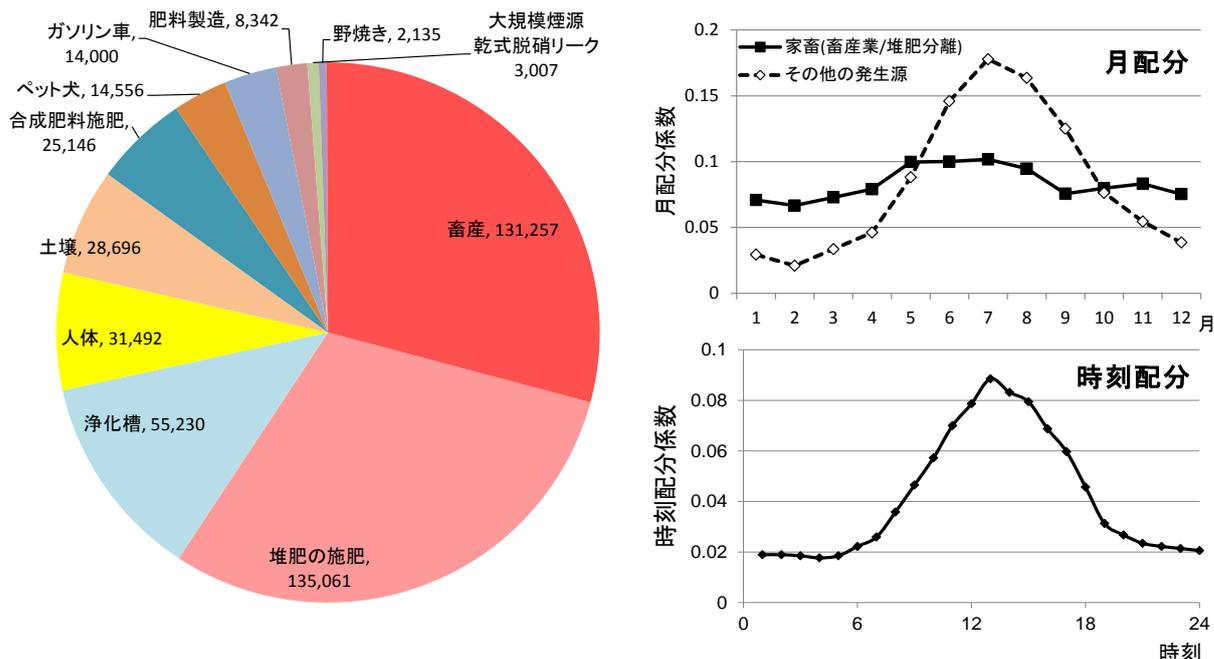
図(2)-11 堆肥種類別の NH₃ 発生量と温度との関係



図(2)-12 化学肥料の NH₃ 揮散量との比較

化学肥料の揮散量は堆肥から直接排出されるNH₃量よりも小さいが、これは畑地から揮散量を算出する値であり、土壌にすきこまれている状態であるためと考えられる。しかし、温度と発生量の関係は類似した傾向を示している。そのため、現在もちいられている、日中を最大値としたNH₃排出の時刻プロファイルは、ある程度、このような状況を反映できているものと考えられ、既存の時刻プロファイルをそのまま使用することとした。

以上の1)~3)の検討により更新されたNH₃排出インベントリをまとめて図(2)-13に示す。得られたNH₃インベントリについて、サブテーマ3にて無機二次粒子の推計精度向上に関する検討がなされた。

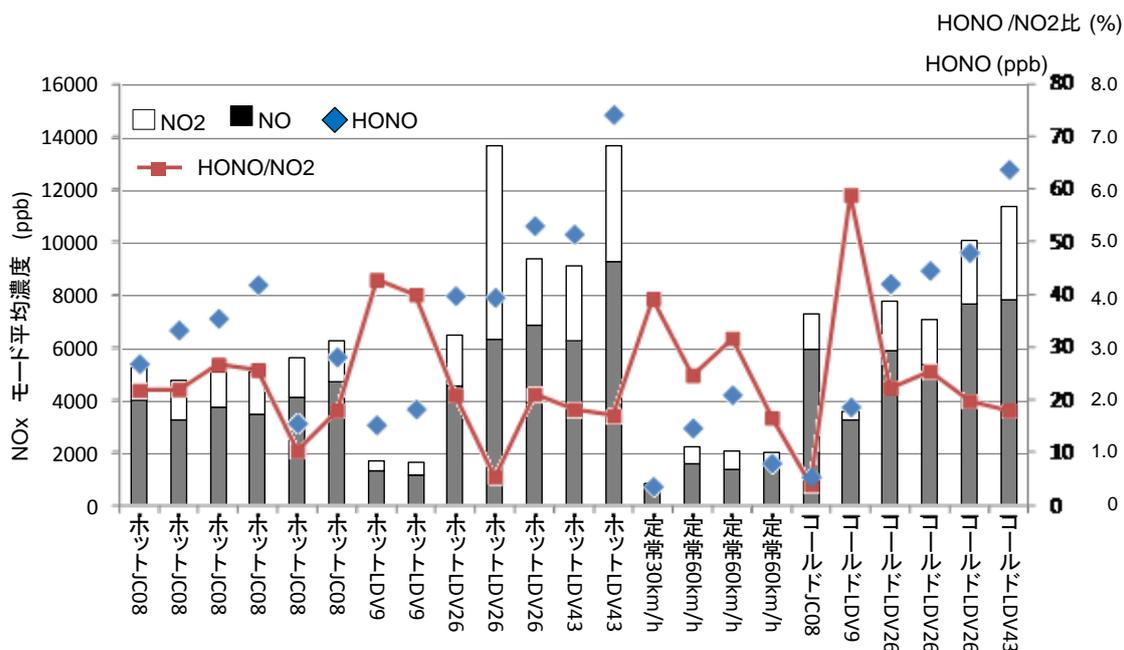


図(2)-13 更新されたNH₃排出量 (全国; t/年) および季節 (月) ・時刻プロフィール

(2) 亜硝酸ガスの測定結果

1) 自動車からの未把握発生成分の把握

ディーゼル車からのNO、NO₂および亜硝酸ガスについて、各試験モードにおける希釈排出ガス中の濃度を図(2)-14に示す。それによるとNO_xに比較して濃度は非常に低いが、亜硝酸ガスが検出されており、亜硝酸ガスはコールドスタートを除きNO_xに対して0.28~1.1%、NO₂に対して1.0~4.3%であった。また平均車速が速くなるに従い、比率が低くなる傾向であった。

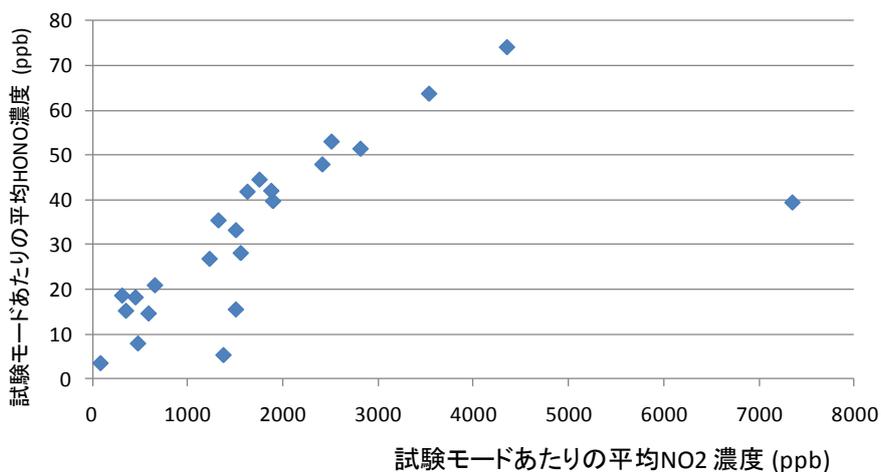


図(2)-14 ディーゼル車からの各試験モードにおける希釈排ガス中のNO_xおよび亜硝酸ガス濃度

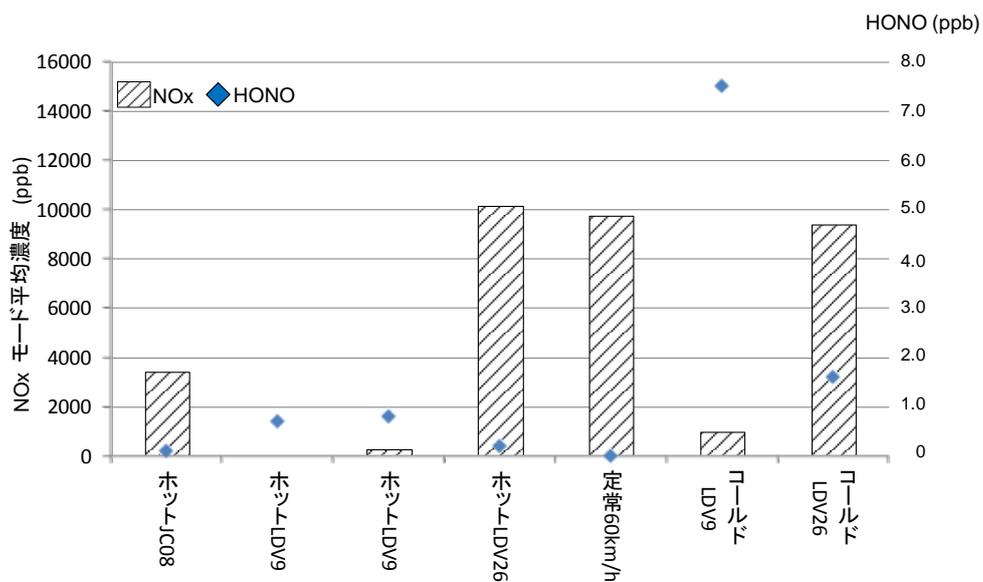
なお、粒子カット目的のフィルタ上での亜硝酸の生成の有無および、サンプリング経路途中のNO₂からの生成量については確認済みであり、計測された亜硝酸ガス濃度の補正をおこなっている。

ここで、亜硝酸ガスの排出とNO₂濃度の相関を図(2)-15に示す。それによると非常に良い相関を示すことがわかる。1点、相関から外れたデータについては、シャシダイナモメータへの車両のせかえ直後のデータであり、試験事前のプレコンディショニングが不十分だった可能性がある。

ガソリン車についての結果を図(2)-16に示す。それによるとNO_xに対してほぼゼロから1.5%であり、ほとんどが検出限界以下であった。



図(2)-15 ディーゼル車排出ガス中のNO₂濃度と亜硝酸濃度の関係



図(2)-16 ガソリン車からの各試験モードにおける希釈排ガス中のNO_xおよび亜硝酸ガス濃度

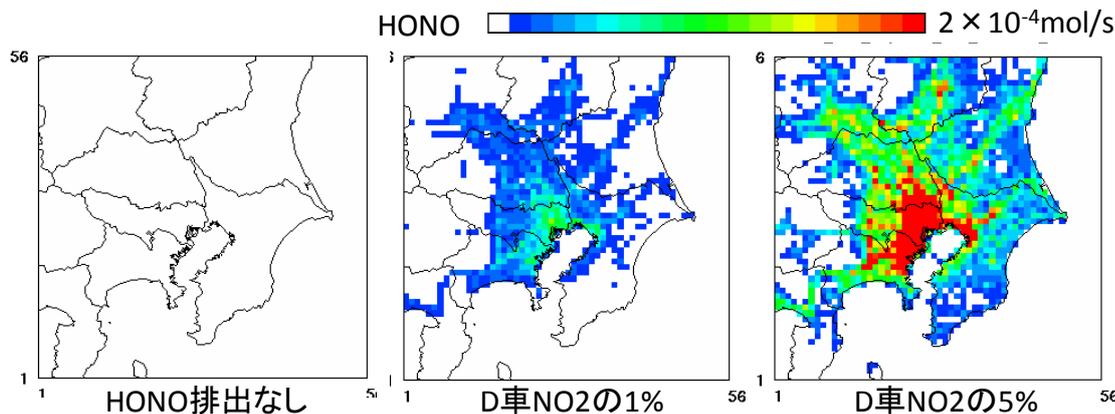
また、過去の文献による亜硝酸ガスの排出割合と比較すると、ディーゼル車では本研究と同程度であったが、ガソリン車は本研究の結果が全般的に低い値であった。

2) 亜硝酸ガスの排出量インベントリの構築および広域大気質予測モデルへの影響度調査

1) における試験結果をもとに、ディーゼル車のNO₂走行時排出量に対し、1%または5%の亜硝酸ガスの排出量があるものと設定し、広域大気質予測モデル用の排出量インベントリを作成した。このとき、ディーゼル車からのNO₂排出量はJATOPの検討結果より表(2)-10のようにNO_x排出量の比で求めた¹⁴⁾。作成した亜硝酸ガス排出量の地域プロファイルについて、関東領域の例を図(2)-17に示す。

表(2)-10 NO_x 排出量中の NO₂ 比

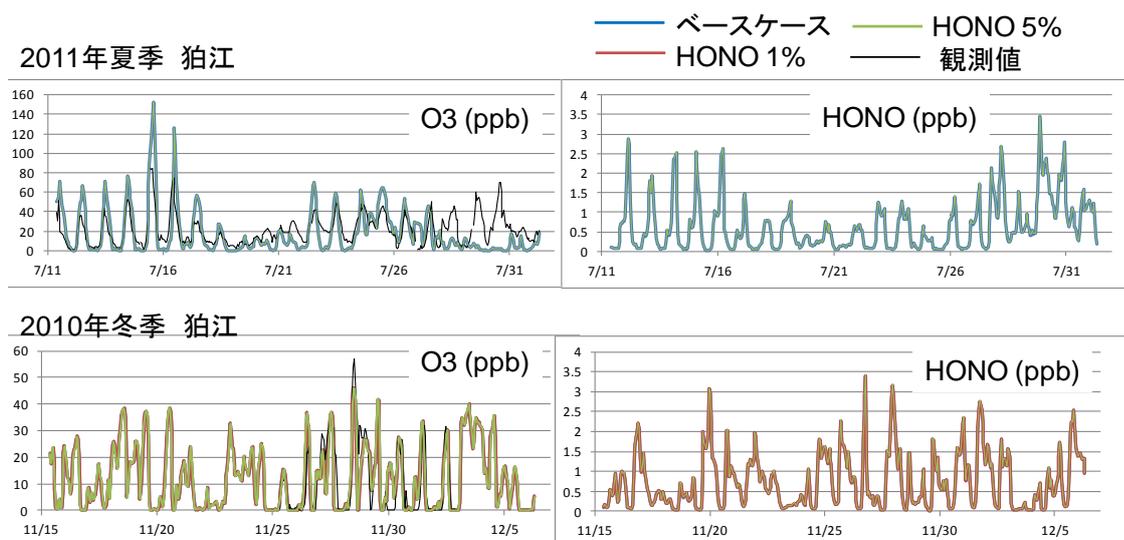
	NO ₂	NO
ガソリン自動車(走行時および始動時)	2	98
ディーゼル自動車(走行時、長期規制まで)	10	90
ディーゼル自動車(走行時、新短期以降)	40	60
ディーゼル自動車(始動時)	10	90
産業・農業機械(ガソリン)	2	98
産業・農業・建設機械(ディーゼル)	10	90
航空機	2	98
船舶	10	90
大規模煙源	5	95
群小(業務・家庭)	5	95
小型焼却炉	44	56
野焼き	10	90



図(2)-17 亜硝酸ガス排出分布 (関東領域、2010年7月平日朝9時の例)

この排出量インベントリをもちい、昨年度、サブテーマ3で実施した「相互比較による大気質モデリングの妥当性検証と予測精度評価」のモデルフレームをもちいた¹⁵⁾ 広域モデルCMAQによる計算をおこなった。

2010年冬季および2011年夏季の主要物質の大気中汚染物質濃度を図(2)-18に示す。



図(2)-18 広域モデル CMAQ による計算結果 (ディーゼル車からの亜硝酸ガス排出考慮)

それによるとガス状、粒子状物質ともに大気中濃度への影響はほとんど見られなかった。また、大気中の亜硝酸ガス濃度も変わらないという結果であった。亜硝酸ガスは大気中では反応が早く、ラジカル源になると考えられるが、大気中における生成もあり、本研究のように広域的な現象を扱う場合には濃度影響がみられなかった可能性がある。

(3) 二次粒子生成に係わる未把握原因物質の排出インベントリ構築

1) SVOC

環境省のVOC排出量推計によると約91万t(2008年度対象)の人為起源VOCが大気に放出されている¹⁶⁾。一方、PRTR法における第一種指定化学物質の集計結果によると、固定発生源から大気へ排出される化学物質は209成分、約27万t/年にのぼると推計される(2009年度)⁷⁾。これはPRTR集計結果から、届出排出量として事業者により大気への放出があるとされた成分、および、届出外排出量のうち、自動車など移動体からのによるものを除き、届け出排出量の大气への放出割合を仮定して算定した結果である。約27万t/年のうち、トルエン、キシレンなどVOC排出量としても計上されている成分を除くと、固定発生源から約7.5万t/年の化学物質が大気中に排出されるものと考えられた。

世界保健機関(WHO)の定義に基づき、SVOCを沸点が240-260℃から380-400℃の範囲の有機物とし、大気中に排出されているこれらの約7.5万t/年の化学物質から、亜鉛・石綿など無機の成分や、大気汚染防止法に定められているVOCの除外物質、沸点が不明な成分を除き、沸点240℃以下のものと、240~400℃のものとして整理したものを表(2)-11に示す。これはWHOの沸点など物理化学性状のデータは(独)製品評価技術基盤機構の化学物質総合情報提供システム(Chemical Risk Information Platform (CHRIP)、<http://www.safe.nite.go.jp/japan/db.html>)によった。

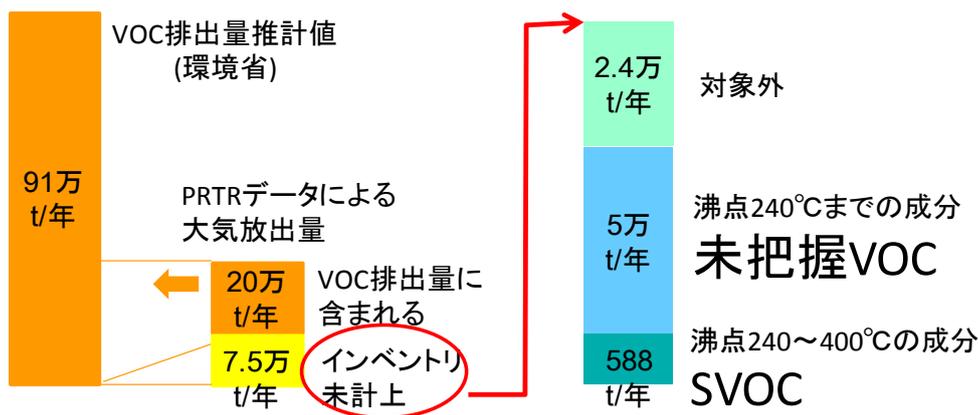
表(2)-11 PRTR 法による化学物質集計結果より整理した大気排出成分

環境省	VOCとして排出量が推計されている成分	86成分	911,546 t
P R T R	対象外(無機物・VOC除外物質)および 沸点が不明な成分	128成分	23,795 t
	沸点240℃までの成分	163成分	50,395 t
	沸点240～400℃の成分	48成分	588 t

それによると半揮発性有機化合物（Semi-volatile Organic Compounds, SVOC）と考えられる沸点240℃までの成分が163成分50,394tであった。さらに沸点が240～400℃の成分は48成分で588tであった（図(2)-19）。

排出される地域は、東北・関東地方だけで全排出量の5割以上を占め、東北地方ではいくつかの大口業者と農薬等の利用が目立ち、関東地方では従業員数がPRTR届け出に満たないすそ切り以下事業者からの排出が多い。現在のモデルで考慮されている船舶をのぞく人為起源PM_{2.5}排出量は、全国で140,000 t/y（茶谷ら（2010）、2005年ベース）や、130,000 t/y（Kannari, et al., (2007) ¹⁾、2000年ベース）という推計値がある。これらに対しここで検討したSVOCは、すべて大気中で粒子化するものとしても影響は1%以下と考えられた。

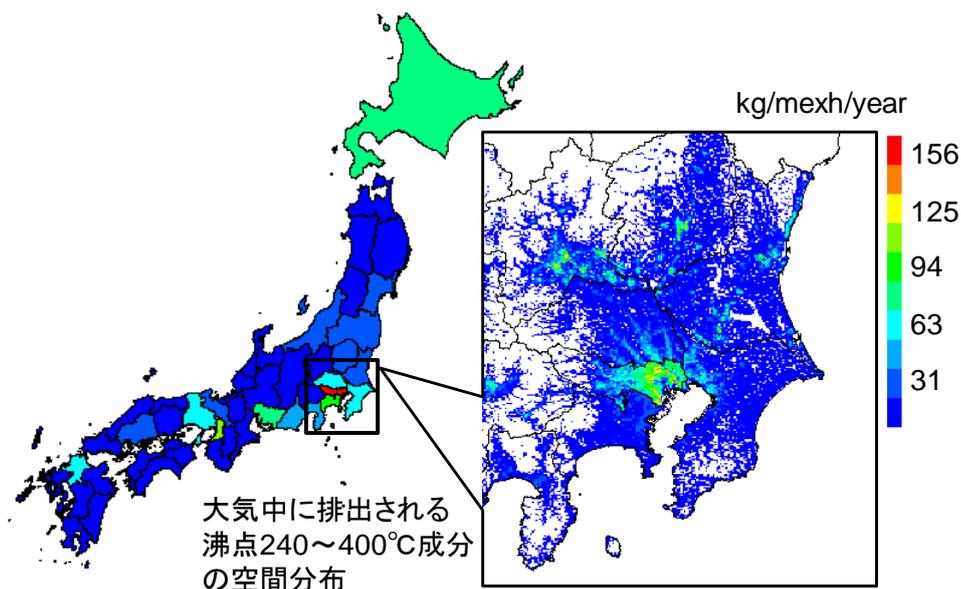
一方で、沸点240℃までの成分でモデルの排出量として考慮されていないものが50,395 t/yであり、大気に排出された際にVOCであるか粒子化しているかは不明であるが、排出量として検討すべきと考えられる。そのため、これらの成分がそのまま粒子状成分になるとし、都道府県別データから沸点240℃までの成分、および240～400℃の成分のそれぞれをOA排出量として考慮した。現在、大気中のSVOCがOA成分となる過程がモデル化されていないため、都道府県別データから沸点240℃までの成分、および240～400℃の成分のそれぞれ全量をOA成分として大気中のOA成分濃度への影響を検討した。



図(2)-19 従来推計されている VOC 排出量と未把握 SVOC 排出量について

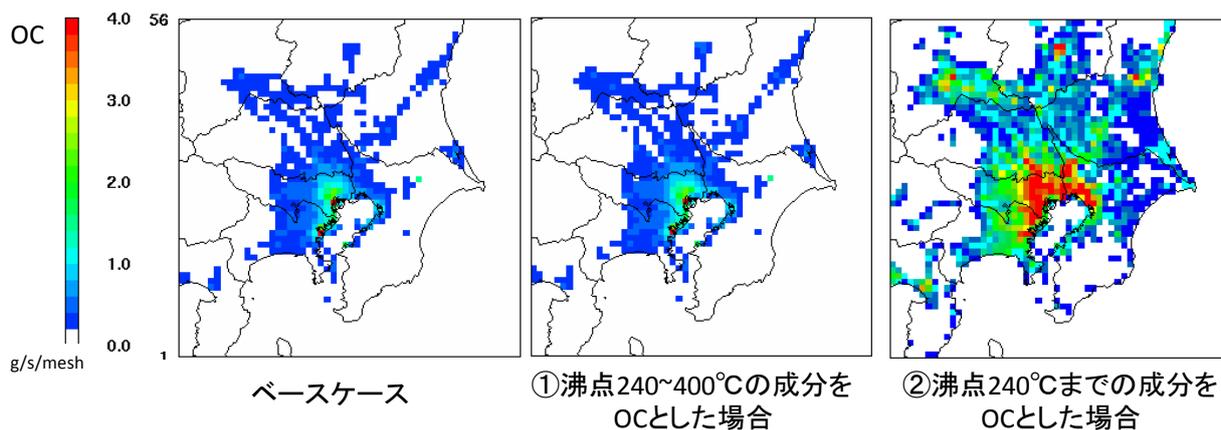
都道府県ベースのSVOC排出量をOAとして、国勢調査による地域統計メッシュベースの人口分布により配分し、地域3次メッシュ（約1 km四方単位）での排出量データとした。図(2)-20は沸点240～400℃までの成分の元の都道府県別データおよび地域3次メッシュ単位の排出量分布である。

地域配分にはJATOPによるGBEAMS（Georeference-Based Emission Activity Modeling system）をもちいた。



図(2)-20 沸点 240～400°Cの成分の空間分布

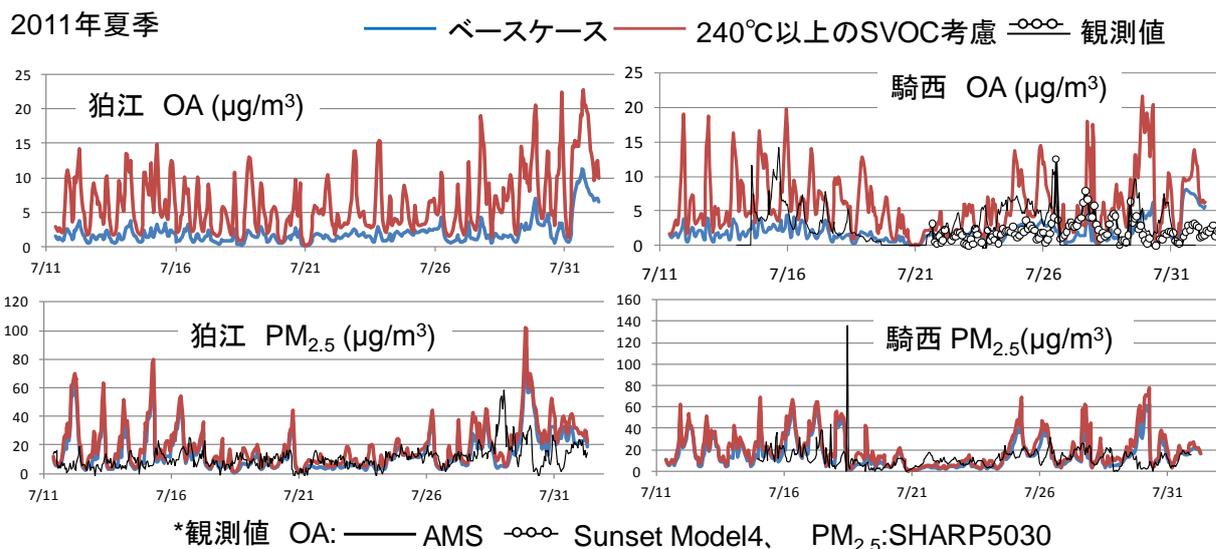
これにより構築されたOA排出量の地域プロファイルについて、関東領域の例を図(2)-21に示す。図に示すようにケースとして①沸点240～400°Cの成分をOAと考えた場合、および②沸点240°Cまでの成分をOAとした場合の2ケースを検討した。②の場合においてOC排出量は約3倍となり、PM_{2.5}排出量は約1.2倍となった。



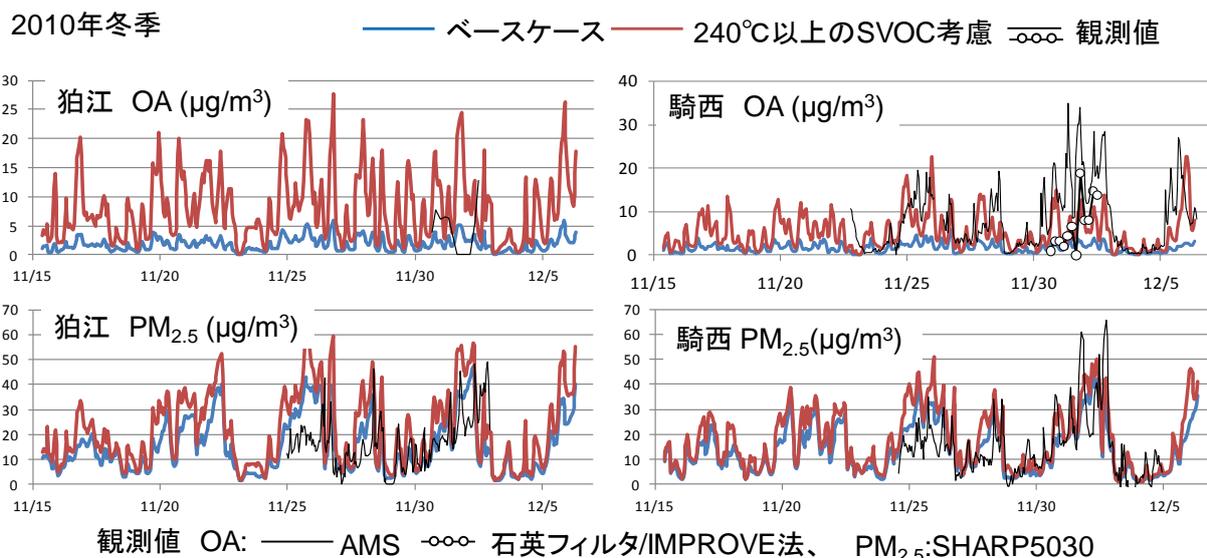
図(2)-21 SVOC排出をOAとして考慮した場合の排出量分布

それら①②の排出量データをもちい、4（3）と同様に広域モデルCMAQによる計算をおこなった。その結果のうち、OAおよびPM_{2.5}濃度計算の結果を2011年夏季および2010年冬季について、図(2)-22および図(2)-23に示す。ただし、ベースケースと①沸点240～400°Cの成分をOAとして計算した結果は、ほとんど違いがなかったためベースケースと②沸点240°CまでのOAとした場合の比

較としている。それによると夏季・冬季ともにOA成分の濃度が大きく向上した。夏季についてはPM_{2.5}濃度はほとんど変わらなかったが、冬季はPM_{2.5}濃度も全体的に底上げされている。観測値については、石英フィルタに捕集した後、IMPROVE法で分析したOC濃度、あるいは、粒子状炭素モニタ（SunsetLaboratory、Model4）による有機炭素成分（Organic Carbon）よりも、PM1ではあるが、エアロゾル質量計（AMS）による有機エアロゾル成分（Organic Aerosol）のほうが濃度が高い傾向にあり、OA排出量を増加させた場合の濃度変化と良く一致していることがわかる。それにより、一次排出されるOA量の増加がOA濃度推計の精度向上に役立つのではないかとこの可能性が考えられた。



図(2)-22 広域モデル CMAQ による計算結果 (240°Cまでの SVOC を OA とした場合、2011 年夏季)



図(2)-23 広域モデル CMAQ による計算結果 (240°Cまでの SVOC を OA とした場合、2010 年冬季)

2) 凝縮性ダスト

凝縮性ダスト中のOA排出量を考慮したケーススタディを実施するため、従来のPM_{2.5}中のOAに対する倍率として発生源カテゴリ別に求めた。2種類以上の測定例があるものについては単純に平均をとっている。得られたOA比を表(2)-12に示す。このPM_{2.5}中のOA倍率を、大規模煙源の排出量インベントリに反映するが、測定例のない石炭等の固定燃料については、唯一の固定燃料である木くずからの凝縮性ダストがほとんどないことから、1.0と仮定した。また、自動車からの凝縮性ダストについては、測定方法が詳細に把握できなかったため、今回は考慮していない。窯業についても、固定発生源のデータベースから窯業のみ抽出することが難しかったため、外している。

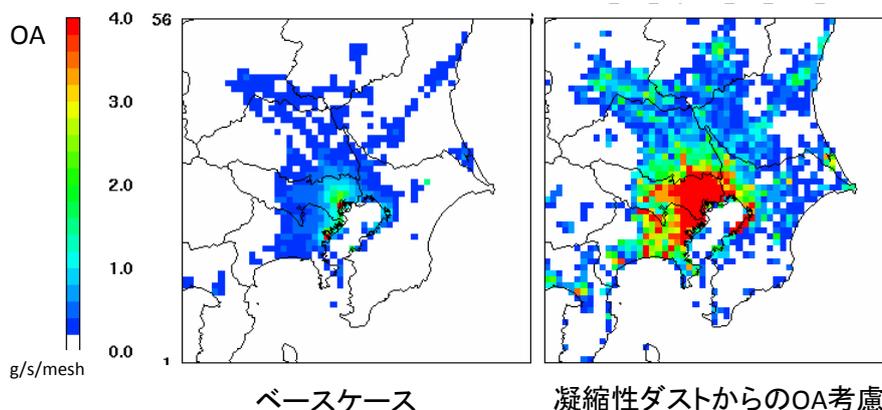
それにより構築されたOA排出量の地域プロファイルについて、関東領域の例を図(2)-24に示す。OA排出量は約5~6倍となり、PM_{2.5}排出量は約2倍となった。

同様に、「相互比較による大気質モデリングの妥当性検証と予測精度評価」のモデルフレームをもちいた広域モデルCMAQによる計算をおこなった。OAおよびPM_{2.5}濃度計算の結果を2011年夏季および2010年冬季について、図(2)-25および図(2)-26に示す。

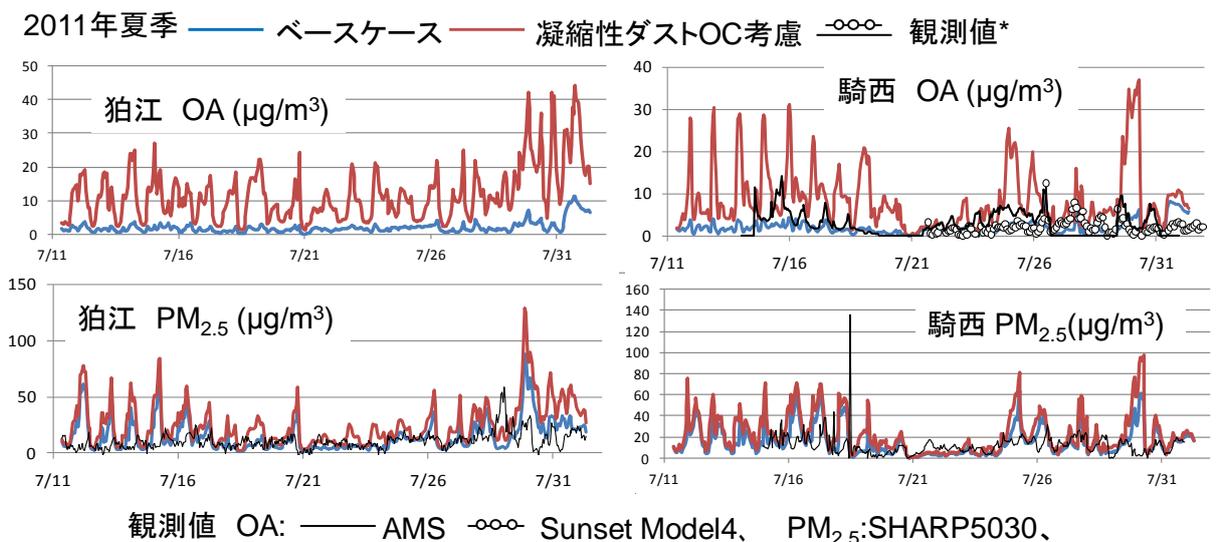
それによると大気中のOA成分の濃度増加に非常に大きな影響があり、凝縮性ダストからの一次OA成分を考慮することは、大気中のOA濃度の予測結果の改善につながる可能性があると考えられたが、夏季はむしろ濃度が高めの傾向となった。また、濃度レベルや、一部にピーク位相のずれなどもみられていることから、データの妥当性や、一次OA成分としての与え方などについては今後も検討が必要と考えられる。

表(2)-12 PM_{2.5}中のOAに対する凝縮性ダストのOAの倍率

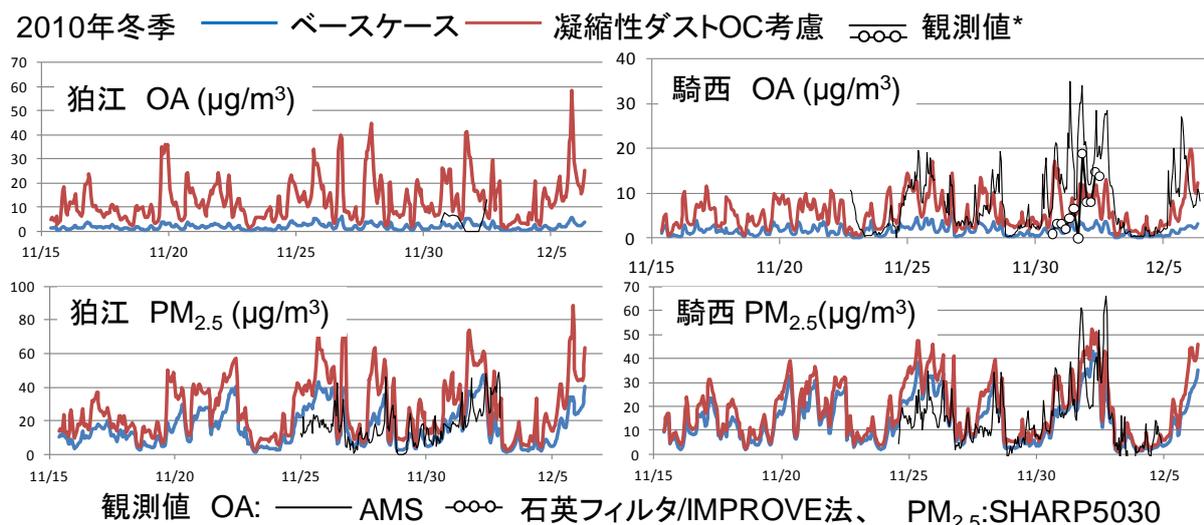
燃料	OCの倍率
ガス燃料	48
液体燃料	30
木材	1
固体燃料	1
電気炉	30
廃棄物	48
船舶	1.4
建機	1.6
野焼き	1.7
たばこ	3.9



図(2)-24 凝縮性ダストによるOAを考慮したOA排出量分布（関東領域、2010年7月平日朝9時の例）



図(2)-25 広域モデル CMAQ による計算結果 (凝縮性ダストからの OA 考慮、2011 年夏季)



図(2)-26 広域モデル CMAQ による計算結果 (凝縮性ダストからの OA 考慮、2010 年冬季)

(4) サブテーマ3 大気質モデル用排出量データの提供

気象庁火山予知連絡会資料¹⁷⁾、火山活動解説資料¹⁸⁾により、近年SO₂排出量が観測されている12火山についてまとめ、排出量データとしてサブテーマ3に提供した(表(2)-13)。それによると2010年は三宅島および浅間山の沈静化に伴い、SO₂排出量は2005年の約2900 Gg/年から約1800 Gg/年に減少した。これは国内人為起源SO₂排出量の約2.4倍にあたる。

表(2)-13 火山からのSO₂排出量

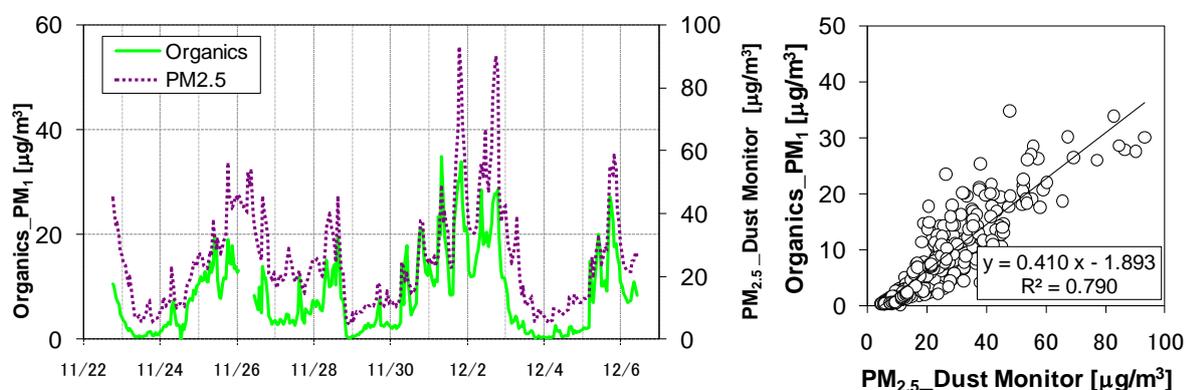
火山名称	2010年	2005年
雌阿寒岳	2	0
十勝岳	48	48
樽前山	6	6
吾妻山	146	0
浅間山	89	454
三宅島	350	1382
阿蘇山	161	239
桜島	516	274
薩摩硫黄島	365	456
口永良部島	9	7
諏訪之瀬島	73	73
霧島(新燃岳)	18	0

(5) 微小粒子状物質中の成分分析

1) AMSによる測定結果からの事前検討

2010年11月24日～12月6日の冬季観測中に、加須にてAMSをもちいた観測を実施した。OA、硝酸塩、硫酸塩、アンモニウム塩、塩化物、BC濃度および、気象条件、各種の大気汚染物質濃度の把握、および、OAの起源別の特徴があらわれるAMSの質量スペクトルの時系列データを得ることができた。図(2)-27は観測期間中のPM_{2.5}濃度とAMSにより得られたOA濃度の時系列変化および相関図である。

それにより、PM_{2.5}濃度とAMSで得られたPM₁中のOAの間に良い相関がみられており、詳細な成分測定結果から、OAの発生源に関する解析に役立てるデータを得ることができていることが確認できた。



図(2)-27 PM_{2.5}濃度およびOA濃度(Organic)の時系列変化および相関図

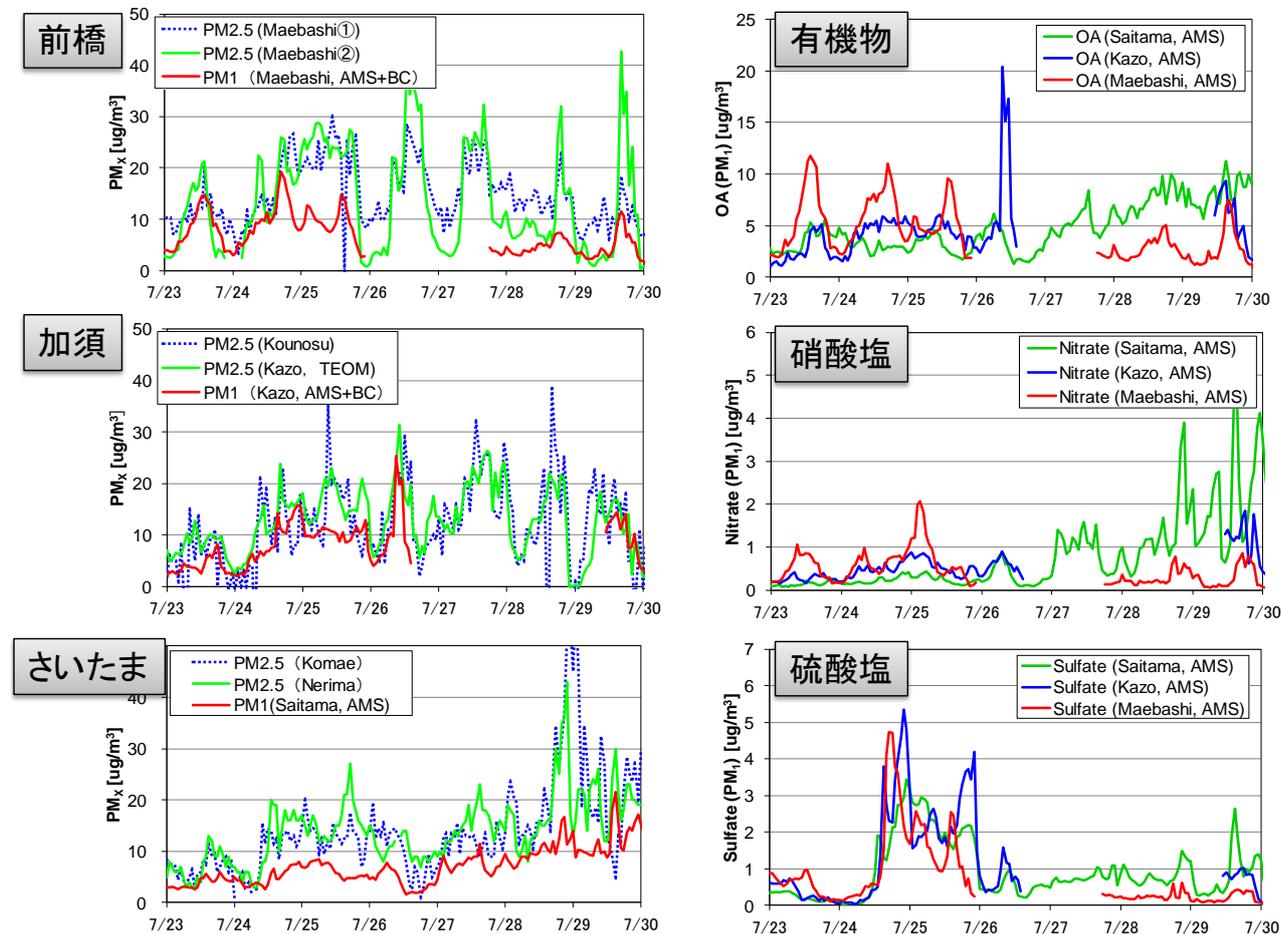
2) 微小粒子状物質中の成分分析

2011年夏季観測期間中のPM_{2.5}濃度およびAMSによる成分分析結果を図(2)-28に示す。それによると、PM_{2.5}濃度は地域ごとに挙動が異なっていた。また、AMS測定の結果では、PM₁の組成が都市(さいたま)、副都市(加須)、郊外(前橋)で異なっており、その傾向は特にOAと硝酸塩で顕著であった。硫酸塩については広域的に濃度増加するイベントが観測された(7/24～26)。夏季にこのように硫酸塩が広域に濃度上昇することは過去にもしばしば観測されている。一方、BCは郊外(前橋)で日中に増加傾向があり、日変動プロファイルが観測された。

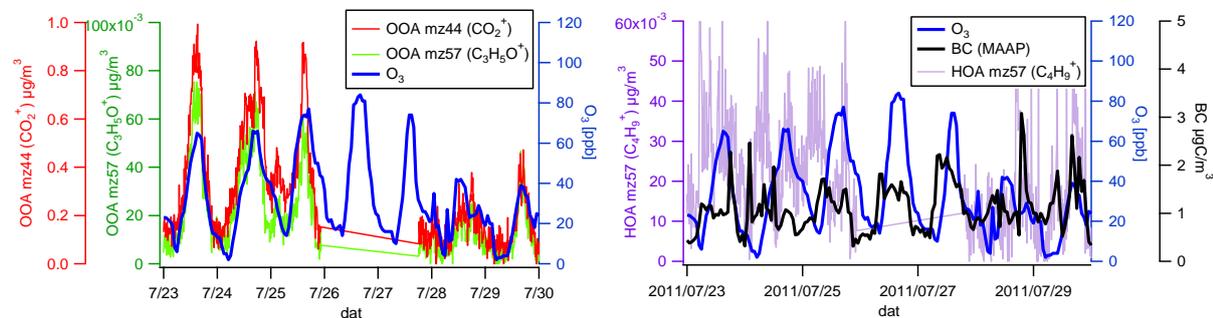
VOCについては地域ごとに濃度や挙動が異なり、特に加須では他の2地点に比べてトルエンが高かった。VOCチューブ法とPTR-MSによる測定結果の相関はベンゼンが0.78、トルエンが0.86、キシレンが0.74であった。

前橋の1地点だけであるがToF-AMSで得られた精密質量についての解析も実施した。AMSの計測で得られる各フラグメントイオン(m/z)は、一次有機エアロゾル(Primary OA, POA)、二次生成有機エアロゾル(SOA)やBBOAに対する特異的な指標として用いられることがある。SOAの指標となるm/z 44のCO₂⁺およびm/z 57のC₃H₅O⁺イオンの時系列変化をO₃濃度とともに図(2)-29左に示した。それによると二次物質であるO₃と挙動が良く一致していることがわかる。一方で、飽和炭化水素成分の指標となるm/z 57のC₄H₉⁺イオンの挙動を図(2)-29右に示すが、O₃濃度の関連は明確ではなく、一次排出物質であるBCとの挙動とも必ずしも一致していない。沿道などの発生源

近傍であれば $C_4H_9^+$ イオンとBCの良い相関が示されているが、本観測地点においては都心から離れた地点であるために、一次粒子として発生した成分はエージングされて減少していくため、反応しないBCとの挙動が一致しなくなっているものと考えられる。



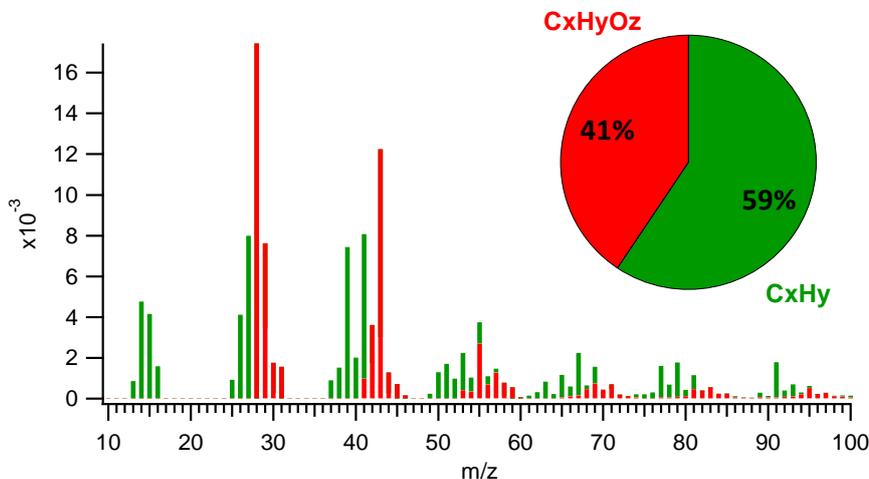
図(2)-28 PM_{2.5}濃度変化およびAMSによる成分別粒子状物質



図(2)-29 ToF-AMS で得られた精密質量解析結果

ここで、観測期間中に得られたPM₁成分をイオン種族 (C_xH_y , $C_xH_yO_z$) で分け、SOAの寄与度の

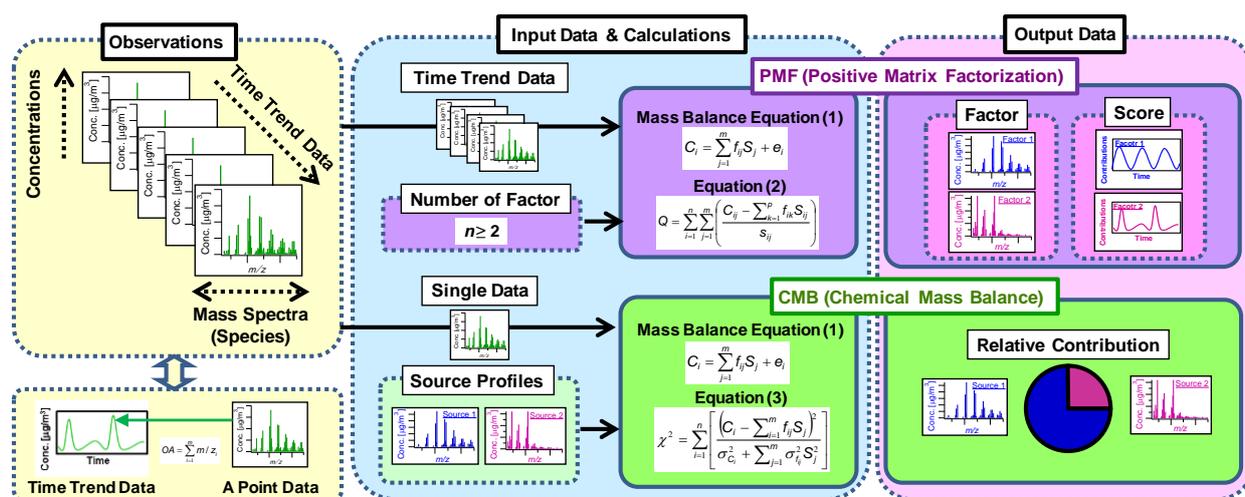
評価を試みた。結果を図(2)-30に示す。それによるとCxHyOzが41%を占め、冬季の沿道で同様の解析をおこなった場合（18%）と比較してはるかに大きいものであった¹⁹⁾。この結果でも前橋においては粒子状物質に占める二次成分の寄与が大きいことが明らかとなった。



図(2)-30 観測期間中におけるイオン種族の分類

3) PMFによる統計解析

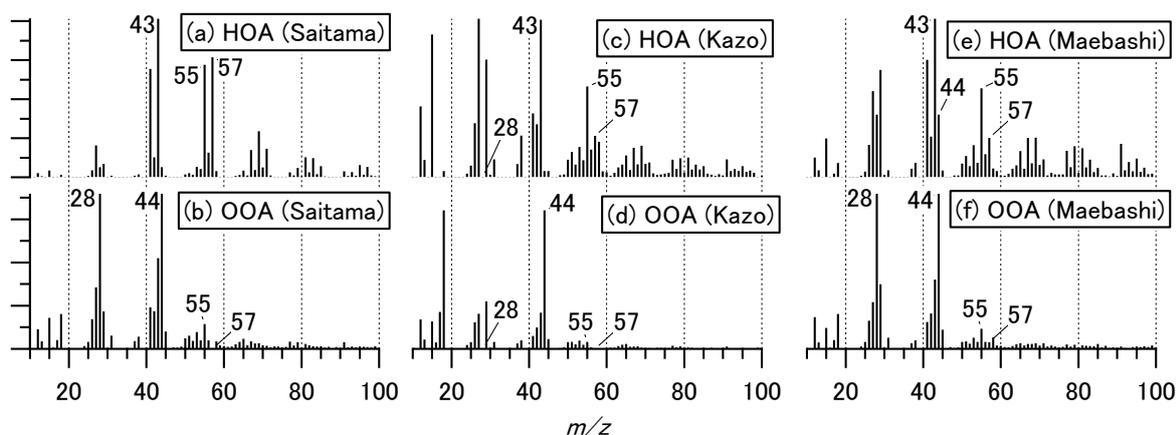
AMSで得られたOAが、観測データの時間変動に起因する共通因子として導くことが可能であることから、OAの起源解析法としてPositive Matrix Factorization (PMF) 法といった統計的手法による多変量解析が実施されている。PMF法による解析の概念図を、多変量解析としてよくもちいられているCMB (Chemical Mass Balance) 法とも比較した図を図(2)-31に示す。本研究においてもAMSによる実験的な観測から得られたOAの質量スペクトルを用い、シナリオ（時系列データ）を作成し、想定した寄与度との整合性を確認するためにリセプターモデルによる解析を試行した。PMFによる解析は、PMF Evaluation Tool (PET)¹⁰⁾ により行った。



図(2)-31 リセプターモデルによる解析の概念

図(2)-32にOAをPMFで含酸素有機エアロゾル (OOA) と炭化水素系有機エアロゾル (HOA) の2

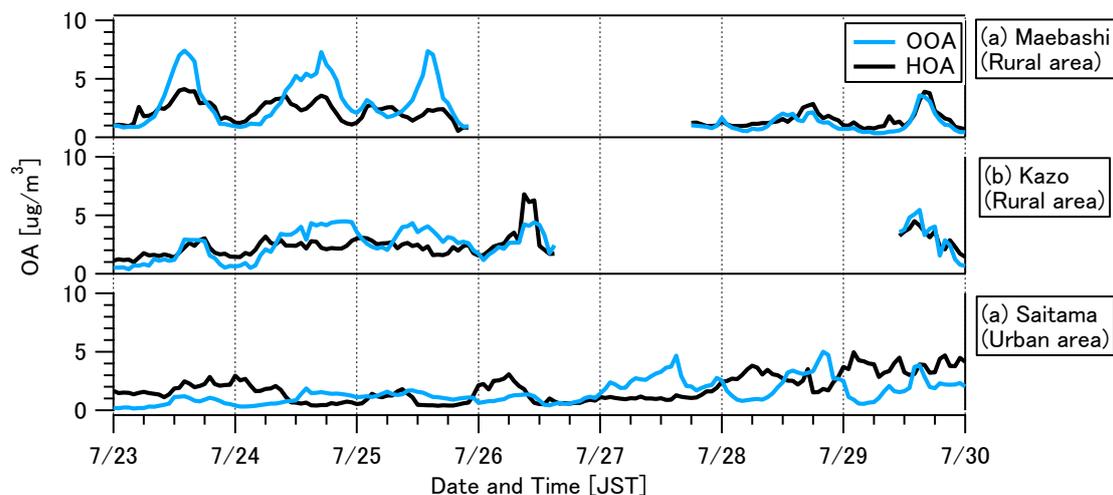
因子に区分して解析した因子プロファイルを示す。OOAは二次生成の指標であり、一部の一次排出源を含んでおり、HOAは自動車などの一次排出源を含んでいる²⁰⁾。各地点におけるOOAは、 m/z 44 (CO_2^+) が主要となる解が得られていることから、二次生成有機エアロゾルの特徴を捉えた解が得られていた。 m/z 18 (H_2O^+) と m/z 28 (C_2H_4^+) については、加須 (Q-AMS) のみ異なる傾向であり、これは質量スペクトルを抽出する解析マクロのバージョンの違いによるものと考えられる。HOAについて、さいたまでは炭化水素由来の m/z 55 (C_4H_7^+) と m/z 57 (C_4H_9^+) などの特徴を捉えていた。加須と前橋ではこれとは異なった配列を示しており、特に前橋では m/z 44 を含む解が得られていることから、解の残差や未把握成分が混入していることが推測された。



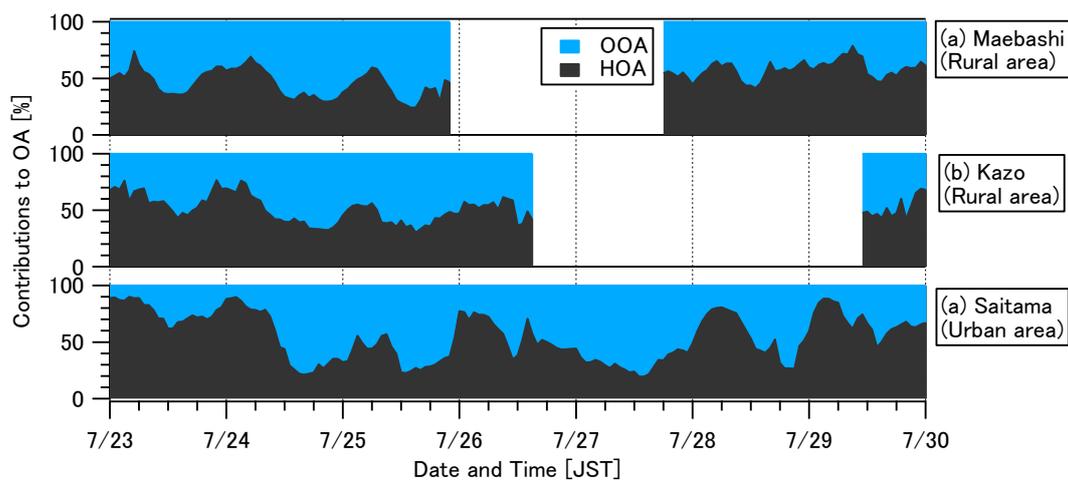
図(2)-32 PMF法で得られた地点別の因子プロファイル

2011年夏季観測結果について、図(2)-33に各地点におけるOAに対するOOAとHOAの濃度、図(2)-34にそれぞれの寄与度を時系列で示す。各3地点では、OOAとHOAは独立した挙動を指名しており、前橋ではOOAが日中から夕方にかけて周期的に濃度が増加する傾向を示した。

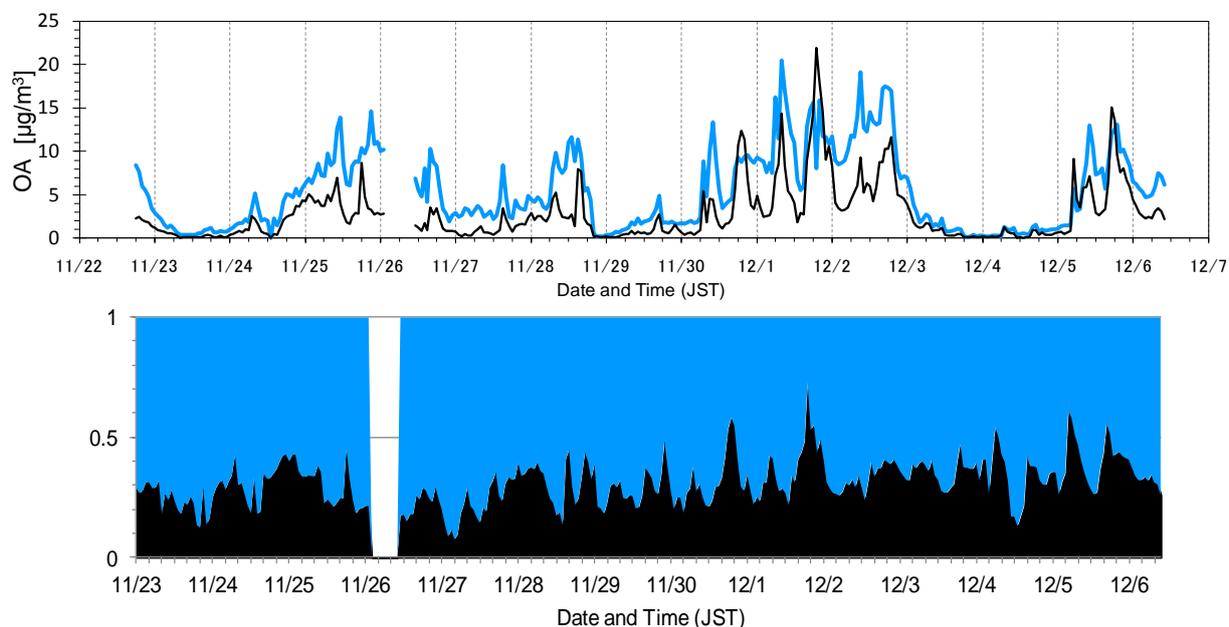
2010年冬季観測結果の加須地点についても、同様の解析から、OAに対するOOAとHOAの濃度を図(2)-35に示す。



図(2)-33 2011年夏季の地点別のOAに対するOOAおよびHOA濃度



図(2)-34 2011年夏季の地点別のOAに対するOOAおよびHOAの寄与



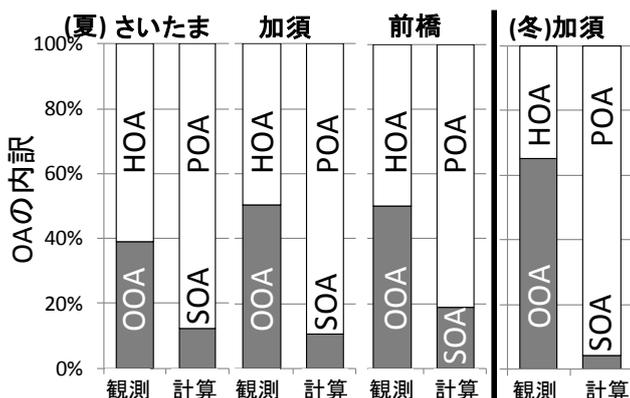
図(2)-35 2010年冬季の加須におけるOAに対するOOAおよびHOAの濃度および寄与

OOAの寄与度は、3地点で同期観測を行えた期間である7月23日～25日の平均で、さいたま（44%）、加須（49%）、前橋（55%）の順に高く、都市部に比べて郊外のOAは酸化されていた。一方、冬季の結果においては、加須の一地点だけであるが、OOAの寄与が夏季よりも高い結果となっていた。OOAには二次生成により生成するもの以外にも、燃焼起源のものも含まれると考えられるが、その割合は明確にはなっていない。そのため、観測値の蓄積により二次生成過程における前駆物質の寄与度を明確にしていくことは言うまでもなく、発生源における調査も進めていくことが、今後の対策に反映させるためにも必要であると考えられた。

4) CMAQによるケーススタディ結果との比較

4. (3) 1) および 2) にて、PRTR法によるSVOCからのOA排出量および、大規模煙源等か

らの凝縮性ダストのOA排出量を、それぞれ考慮したケーススタディを実施したが、このような、OA濃度の過小評価を改善する試みの妥当性判断のため、AMSの観測値解析により得られたOOAとHOA濃度と、CMAQの計算結果の、一次OA(POA)と二次OA(SOA)を分けて、比較をおこなった。それぞれ2011年夏季は、さいたま市、加須、前橋市の3地点、2010年冬季は加須の一地点である。CMAQ計算結果は凝縮性ダストからのOA排出量を考慮したものとした(図(2)-25および26)。観測値が得られた期間の平均値についての結果を図(2)-36に示す。



図(2)-36 AMSによる観測値解析とCMAQ計算結果の比較

それによると、どのケースにおいても観測によるOOA濃度はかなり高く、CMAQ計算結果ではPOA濃度がかかなり高い状況である。先に述べたように、OOAには燃烧起源のものも含まれるため、検証に使うには発生源の調査等も必要であるが、CMAQ計算結果のOA濃度が過大な箇所では、POAが過剰な状況であると考えられた。

今後、OA濃度推計の精度を向上のためには、OA排出量および一次PM組成の検討を進めるとともに、POAやSVOCから生成するSOAの検討、SOAに関する最新知見の取込み、検証のための観測値の収集をはかっていく必要があると考えられる。

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

本サブテーマでは、大気質モデルのPM_{2.5}予測精度を改善するため、予測誤差の大きいNO₃⁻やOAに関係するアンモニアNH₃、亜硝酸HONO、半揮発性有機化合物SVOC、凝縮性ダストの排出量を精緻化した。

NH₃については、わが国の排出量の大半を占める家畜からの排出を直接排出と堆肥の施肥による排出にわけ、堆肥の施肥時期を考慮した季節プロファイルを作成し、NH₃排出量データを構築した。

HONOについては、自動車排出ガス中のHONO濃度を実測し、ディーゼル車排出ガスにはNO₂に対しHONOが1~4.3%含まれるが、ガソリン車排出ガス中にはほとんど検知されないことを明らかにした。

SVOCについては、PRTR法による調査データを活用して排出量データベースを作成した。また、凝縮性ダストに含まれるOA成分については、東京都による調査結果から排出量データを作成した。

それらを用いて濃度計算を実施したところ、OA濃度過小評価を大幅に改善できる可能性が示された。関東地方の特に郊外では、OAに占める含酸素有機物の寄与が高く、二次生成の影響が示唆された。OAに関しては、一次発生と二次生成の双方について調査・研究を進める必要がある。

また、火山からのSO₂排出量データを更新したところ、2010年度は約1800 Gg/年であり減少しているが、それでも国内人為起源SO₂排出量の約2.4倍に相当した。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

本サブテーマで新規に作成、修正、更新した排出インベントリは、最新のデータセットである。今後、施策の検討などで濃度計算が行われる場合は、このデータセットが基準になるものと考えられる。また、これをさらに精緻化するには、堆肥の施肥の時期と量や、SVOCと凝縮性ダストの排出量実態について検討が必要である。

国内で排出インベントリを構築できる研究者は限られていることから、これらについては、本課題終了後も積極的に発信していく。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

- 1) 萩野浩之、関口和彦、坂本和彦：エアロゾル研究27 (1)、62-70 (2012)
「飛行時間型エアロゾル質量分析計を用いた道路沿道における有機エアロゾル構成成分の推定」

<その他誌上発表(査読なし)>

- 1) 萩野浩之、森川多津子、長谷川就一、米持真一、関口和彦、熊谷貴美代、山口直哉、飯島明宏、嶋寺光、速水洋：JARI Research Journal 2012年8月号 (2012)
「エアロゾル質量分析計を用いた大気中微小粒子の観測－ 2011年夏季関東都市・郊外における有機エアロゾルの特性化 ー」

(2) 口頭発表(学会等)

- 1) 萩野浩之、森川多津子：第28回エアロゾル科学・技術討論会 (2011)
「リセプタモデルを用いた有機エアロゾル質量スペクトルの解析の事前検証」
- 2) 森川多津子：第52回大気環境学会年会 (2011)
「アンモニア排出インベントリの構築について」
- 3) 萩野浩之、森川多津子、長谷川就一、米持真一、熊谷貴美代、山口直哉、関口和彦、飯島明

弘、速水洋：第52回大気環境学会年会（2011）

「飛行時間型エアロゾル質量分析計を用いた冬季埼玉県北部における微小粒子状物質中の有機成分の化学的特性」

4) 萩野浩之、森川多津子、長谷川就一、米持真一、関口和彦、森田諒、熊谷貴美代、山口直哉、飯島明宏、嶋寺光、速水洋：第29回エアロゾル科学・技術討論会（2012）

「2011年夏季関東都市・郊外におけるエアロゾル質量スペクトルのPMF解析」

5) H. HAGINO and T. MORIKAWA: European Aerosol Conference 2012 (2012)

“Comparison of receptor models using synthetic organic aerosol mass spectra.”

6) 森川多津子：第53回大気環境学会年会（2012）

「アンモニア排出インベントリの構築について-2」

（3）出願特許

特に記載すべき事項はない

（4）シンポジウム、セミナーの開催（主催のもの）

特に記載すべき事項はない

（5）マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない

（6）その他

特に記載すべき事項はない

8. 引用文献

1) A. KANNARI, Y. TONOOKA, T. BABA, and K. MURANO: *Atmos. Environ.*, 41, 3428-3439 (2007).

“Development of multiple-species 1 km x 1 km resolution hourly basis emissions inventory for Japan”

2) 石油エネルギー技術センター：JATOP技術報告書、AQ-02-06（2012）。

「自動車排出量推計」

3) 石油エネルギー技術センター：JATOP技術報告書、AQ-02-07（2012）。

「自動車以外排出量推計」

4) EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY: (2010).

“EMEP/EEA emission inventory guidebook 2009”

5) 温室効果ガスインベントリオフィス（GIO）編：（2010）。

「日本国温室効果ガス温室効果ガスインベントリ」

6) N. TAKENAKA, H. TERADA, Y. ORO, M. HIROI, H. YOSHIKAWA, K. OKITSU and H. BANDOW: *Analyst*, 129(11), 1130-1136 (2004).

“A new method for the measurement of trace amounts of HONO in the atmosphere using an air-dragged aqua-membrane-type denuder and fluorescence detection”

7) 経済産業省製造産業局化学物質管理課、環境省環境保健部環境安全課：

- <http://www.env.go.jp/chemi/prtr/result/gaiyo.html> (2011) .
「平成21年度PRTRデータの概要 —化学物質の排出量・移動量の集計結果—」
- 8) 東京都環境局、東京都環境科学研究所: (2011) .
「微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 等発生源調査結果報告書」
 - 9) 萩野浩之: エアロゾル研究、26、175-182 (2011) .
「エアロゾル質量分析計による微小粒子化学組成の定量とその応用」
 - 10) I.M. ULBRICH, M.R. CANAGARATNA, Q. ZHANG, D.R. WORSNOP, and J.L. JIMENEZ: *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 2891-2918 (2009).
“Interpretation of organic components from Positive Matrix Factorization of aerosol mass spectrometric data”
 - 11) 水戸部英子、村山等、向井博之、森山登: 新潟県保健環境科学研究所年報、15、91-100 (2000).
「固体吸着-加熱脱着-GC/MS 法による VOC 測定に関する基礎的検討」
 - 12) P. A. MAKAR, M. D. MORAN, Q. ZHENG, S. COUSINEAU, M. SASSI, A. DUHAMEL, M. BESNER, D. DAVIGNON, L.-P. CREVIER, and V. S. BOUCHET: *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 7183-7212 (2009).
“Modelling the impacts of ammonia emissions reductions on North American air quality”
 - 13) R.W. PINDER, R. STRADER, C.I. DAVIDSON and P.J. ADAMS: *Atmospheric Environment*, 38, 3747-3756 (2004).
“A temporally and spatially resolved ammonia emission inventory for dairy cows in the United States”
 - 14) 石油エネルギー技術センター: JATOP技術報告書、AQ-02-08 (2012) .
「PM_{2.5}広域大気シミュレーション用発生源組成プロファイル (VOC、PMおよびNO_x) 」
 - 15) SHIMADERA, H., HAYAMI, H., CHATANI, S., MORINO, Y., MORI, Y., MORIKAWA, T., YAMAJI, K., and OHARA, T.: *Journal of the Air & Waste Management Association*, DOI:10.1080/10962247.2013.778919 (2013).
“Sensitivity Analyses of Factors Influencing CMAQ Performance for Fine Particulate Nitrate”
 - 16) 環境省 水・大気環境局大気環境課: (2010) .
「揮発性有機化合物 (VOC) 排出インベントリ (平成20年度排出量) 」
 - 17) 気象庁: (2011)
「火山噴火予知連絡会資料」
 - 18) 気象庁: (2010) .
「平成2010年 (平成22年) 火山活動解説資料」
 - 19) 萩野浩之、関口和彦、坂本和彦: エアロゾル研究、27、62-70 (2012) .
「飛行時間型エアロゾル質量分析計を用いた道路沿道における有機エアロゾル構成成分の推定」
 - 20) 萩野浩之、高田智至、國見均、坂本和彦: *大気環境学会誌*、43、161-172 (2008) .
「PMF法を用いた有機エアロゾル質量スペクトルの事例解析」

(3) 相互比較による大気質モデリングの妥当性検証と予測精度評価

(独) 国立環境研究所 アジア自然共生研究グループ
 広域大気モデリング研究室 大原利眞・森野悠
 (株) 豊田中央研究所 茶谷聡

〈研究協力者〉

国土交通省気象庁気象研究所	梶野瑞王
(独) 国立環境研究所	小林伸治
(独) 海洋研究開発機構 (現、神戸大)	山地一代
(独) 海上技術安全研究所	横井威
(一財) 電力中央研究所	速水洋
(一財) 電力中央研究所 (現、大阪大学)	嶋寺光
(一財) 日本自動車研究所	森川多津子
(一財) 日本気象協会	佐々木寛介・森康彰
(株) NTTデータCCS	中塚誠次
日本エヌ・ユー・エス (株) (現、明星大学)	櫻井達也
日本エヌ・ユー・エス (株)	佐竹晋輔

平成22～24年度累計予算額：1,667千円 (うち、平成24年度予算額：667千円)

予算額は、間接経費を含む。

[要旨]

本サブテーマでは、大気質モデルの検証、相互比較、感度解析を通して、大気質モデルのPM_{2.5}濃度再現性を向上させることを目的としている。

おもにサブテーマ1で得られた観測データを対象に、大気質モデルの検証計算を行った。その結果、大気質モデルはNO₃濃度を過大に、OA濃度を過小に予測することが確認された。また、両者が相殺されるため、PM_{2.5}質量濃度の再現性は高かった。この特徴は、全国を対象とした通年計算においても同様にみられた。モデルの広域輸送に対する予測精度は高かった。

SOAの原因物質であり、かつ、大気質モデルでほぼ明示的に扱われるベンゼン、トルエン、キシレンについて計算値と比較した。ベンゼンの濃度再現性は良好で、トルエンも概ね整合したが、キシレンは特に日中の計算濃度が観測濃度より著しく高かった。インベントリの空間、季節、時刻配分に関しては改善の余地があるとみられる。

国内研究者の協力を得て、バージョンや構成の異なる大気質モデルCMAQで相互比較試験を実施したところ、モデル間の相違はNO₃-濃度、OA濃度とも概ね10%以内であった。

予測精度の低いNO₃とOAを対象に、精度改善のための感度解析を実施した。その結果、NH₄NO₃粒子と平衡にあるガス成分(HNO₃、NH₃)の乾性沈着速度と、サブテーマ2で作成した季節変化によるNH₃発生量が、NO₃濃度を大きく変化させた。また、OAに関しては、SOAの原因となる人為・自然起源VOC排出量に対するOA濃度の変化は、サブテーマ2に示したSVOCと凝縮性

ダストの排出量データによる変化に比べて、かなり小さかった。

感度解析は上記を含めて、気象データ作成方法に関して全11ケース、排出量データに関して全20ケース、モデル構成に関して全33ケースを実施した。それぞれについて感度を整理したところ、関東平野部平均のPM_{2.5}濃度に対する標準偏差は10%程度であった。

[キーワード] PM2.5、大気質モデル、CMAQ、モデル相互比較、感度解析

1. はじめに

本研究課題では、二次粒子成分を中心に大気質モデルのPM_{2.5}濃度再現性を向上し、わが国のPM_{2.5}対策検討に「使える」ツールとして確立することを目的としている。本サブテーマでは、大気質モデリングの面から検討を進める。

大気質モデルの不確定性の評価や計算結果の信頼性向上において、大気質モデルの相互比較研究は多くの示唆を与える。本課題の研究分担者らはこれまでに関東域を対象とした大気質モデルの相互比較に取り組んできた^{1, 2, 3)}。その結果、大気質モデルは硫酸塩濃度をよく再現するが、硝酸塩や炭素成分の再現性能が低いことなどが明らかとなった。これらの問題点を解消して、今後大気質モデルをPM_{2.5}対策検討に利用するために本サブテーマでは大気質モデルの相互比較と感度解析を行い、再現性改善の方向性を示す。

2. 研究開発目的

わが国のPM_{2.5}の主要成分は、元素状炭素EC、有機炭素OC、硫酸塩SO₄²⁻、アンモニウム塩NH₄⁺、硝酸塩NO₃⁻の5成分である。大気質モデルによるPM_{2.5}予測精度を向上するには、これら5成分の濃度の予測精度を改善する必要がある。これら主要成分は発生源、大気中での動態、濃度制御要因が大きく異なる。そこで本サブテーマでは効率的に相互比較・感度実験を実施するために、EC、二次生成無機イオン粒子SIA (Secondary Inorganic Aerosol)、二次生成有機粒子SOA (Secondary Organic Aerosol) を対象物質とする計画を立てた (表(3)-1)。UMICS1 (Urban Air Quality Model Inter-comparison Study Phase 1) では既往の観測データを対象に比較計算を実施し、モデル改善に必要な課題を抽出し、本研究の観測および調査計画に反映する。対象物質は一次発生物質のECとし、その主要な濃度制御要因である排出、輸送・拡散、沈着の計算モジュールの違いに起因するモデルの不確実性を評価する。UMICS2/3では本研究で実施する観測データが得られていることから、それらを対象に検証および感度解析を実施する。UMICS2ではSIAの主成分であるSO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺を、UMICS3ではSOAが対象である。感度計算は、入力条件、計算条件、モデル構成など多種多様な項目を変化させて濃度計算を行い、濃度の変化量について解析する。その結果を集計することで、モデリングに由来する予測精度の範囲を得る。

一方で、PM_{2.5}の環境基準は年平均値と日平均値について設定されており、それらは1年度について評価される。そのため、関東地方の夏と冬のみが対象のUMICS2/3に加えて、全国を対象に通年計算を行い、モデルを検証する。

表(3)-1 本サブテーマでの対象課題（プロセスの重要度は、◎>○>△>×）

フェーズ	対象期間	主要対象 プロセス	主要対象物質	重要度			
				気象	排出量	反応	他過程
UMICS1	2007年夏	輸送	EC	○	○	×	○
UMICS2	2010年冬 2011年夏	無機粒子反応	SO ₄ ²⁻ /NO ₃ ⁻ /NH ₄ ⁺	△	○	◎	△
UMICS3	2010年冬 2011年夏	有機粒子 (SVOC、VOC)	OC	△	◎	◎	△

3. 研究開発方法

(1) UMICS1

1) 相互比較参加モデルの概要

汚染物質濃度の制御要因は数多く存在することから、それらについて包括的な解析を行うためには、より多くのモデル（ユーザ）の相互比較に参加してもらうことが望ましい。UMICS1では、国内7機関8モデルの参加が得られた。参加モデルの概要を表(3)-2に示す。Morino et al.^{2,3)}にない、各モデルにM1～M8の番号を与えた。M2を除きCommunity Multi-scale Air Qualityモデル（CMAQ）⁴⁾であるが、バージョンと計算モジュールが異なる。M2はRegional Air Quality Model version 2（RAQM2）⁵⁾で、エアロゾル・モデルにオリジナリティがある。

表(3)-2 相互比較参加モデルの概要

モデル	移流	鉛直拡散	水平拡散
M1 CMAQ ver.4.6	Yamartino	acm2	Byun and Schere
M2 RAQM2	Walcek and Aleksic	1.5-order TKE	Smagorinsky
M3 CMAQ ver.4.7	Yamartino	eddy	Byun and Schere
M4 CMAQ ver.4.7	Yamartino	eddy	Byun and Schere
M5 CMAQ ver.4.6	Yamartino	eddy	Byun and Schere
M6 CMAQ ver.4.6	Yamartino	eddy	Byun and Schere
M7 CMAQ ver.4.7.1	Yamartino	acm2_inline	Byun and Schere
M8 CMAQ ver.4.7.1	Yamartino	acm2_inline	Byun and Schere

反応ソルバー	エアロゾル	沈着	液相
M1 ros3	aero4	aero_depv2	cloud_radm
M2 saprc99	bulk-equilibrium	Zhang et al.	cloud_acm
M3 ebi_saprc99_ae5	aero5	aero_depv2	cloud_acm_ae5
M4 ebi_saprc99_ae5	aero5	aero_depv2	cloud_acm_ae5
M5 ebi_saprc99	aero3	aero_depv2	cloud_acm
M6 ebi_saprc99	aero3	aero_depv2	cloud_radm
M7 ebi_saprc99	aero4	aero_depv2	cloud_acm
M8 ebi_saprc99_ae5	aero5	aero_depv2	cloud_acm_ae5

* オプション名については、CMAQドキュメント⁴⁾を参照

2) 比較対象の観測データ

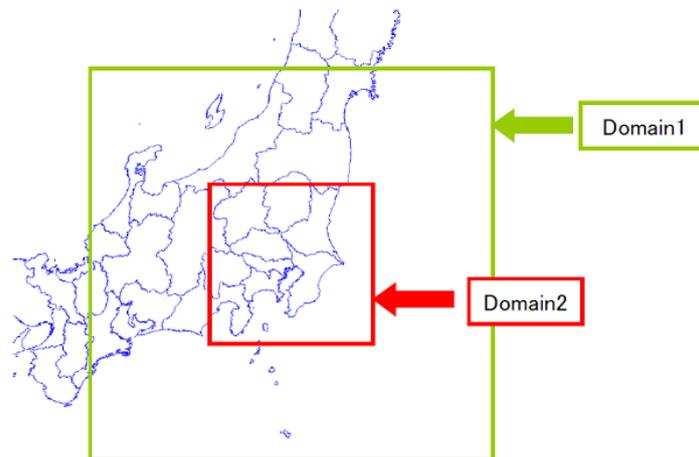
今回、モデル計算結果との比較には、2007年夏季に関東地方で行われた集中観測（Fine Aerosol Measurement and Modeling in Kanto Area ; FAMIKA）⁶⁾で得られたデータを用いた。この観測は4地点（狛江・騎西・前橋・つくば）で行われ、連続測定成分（O₃、NO、NO₂、SO₂、PM_{2.5}）は、7月23日から8月16日にかけて、一部の欠測データを除いて1時間平均濃度が取得された。また、フィ

ルタ測定成分（EC、OC、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 HNO_3 、 NH_3 ）は、3期間（7月31日～8月3日、8月6日～10日、8月13日～16日）の間、ほぼ連続して6時間平均濃度が得られた。この集中観測は大気質モデルの再現性検証を目的の一つとして計画・設計されており、特に $\text{PM}_{2.5}$ 各成分の都市内の空間分布や日内変動に対するモデルの検証に最適である。

なお、今回の集中観測において、ECとOCは、熱分離・光学補正法で測定されている。それに対して、モデルで利用する排出量データでは、ECとOCの排出係数は主に熱分離法の測定結果を基に推計している。熱分離法ではOCが熱分解して炭化した分がECとして測定されるために、ECを過大（OCを過小）に見積もることが知られている⁷⁾。本研究でも、排出源の測定におけるこのようなバイアスにより、ECを過大（OCを過小）に推計している可能性がある。

3) 標準入力気象データの作成

今回の相互比較計算では、標準入力データの使用を義務づけている。標準入力気象データの作成には、気象モデルのWeather Research and Forecast model (WRF) ver.3.1.1⁸⁾を用いた。気象モデルの設定やサブ・モデルの選定については、Morino et al.^{2, 3)}を参考にした。対象領域は図(3)-1に示すドメイン1、ドメイン2の2領域とした。ネスティングについては、当初双方向ネスティングを使用していたが、ドメイン1と2の境界部で不自然な鉛直流が発生したため、単方向ネスティングに変更した。また、このシミュレーションではナッジングは適用しなかった。



図(3)-1 計算対象領域

4) 標準入力排出量データの作成

標準入力排出量データの作成には、Chatani et al.⁹⁾で用いられたデータを使用した。すなわち、自動車の排出量はJapan Auto Oil Program (JATOP)¹⁰⁾の広域自動車排出量推計モデル、大規模煙源と船舶を除く非自動車の排出量はGeoreference-Based Emission Activity Modeling System (G-BEAMS)¹⁰⁾、生物起源の排出量はModel of Emissions of Gases and Aerosols from Nature (MEGAN)¹¹⁾で推計されたものである。大規模煙源と船舶（湾内のみ）の排出量にはEast Asian Air Pollutant Emissions Grid Database 2000-JAPAN (EAGrid2000-JAPAN)¹²⁾に準じたデータを使用した。大規模煙源については、個々の煙突高さや吐出速度、吐出温度の情報と気象データから排煙高さ

を計算し、該当する鉛直層へ排出量を割り当てた。

(2) 大気質モデルの予測精度の検証

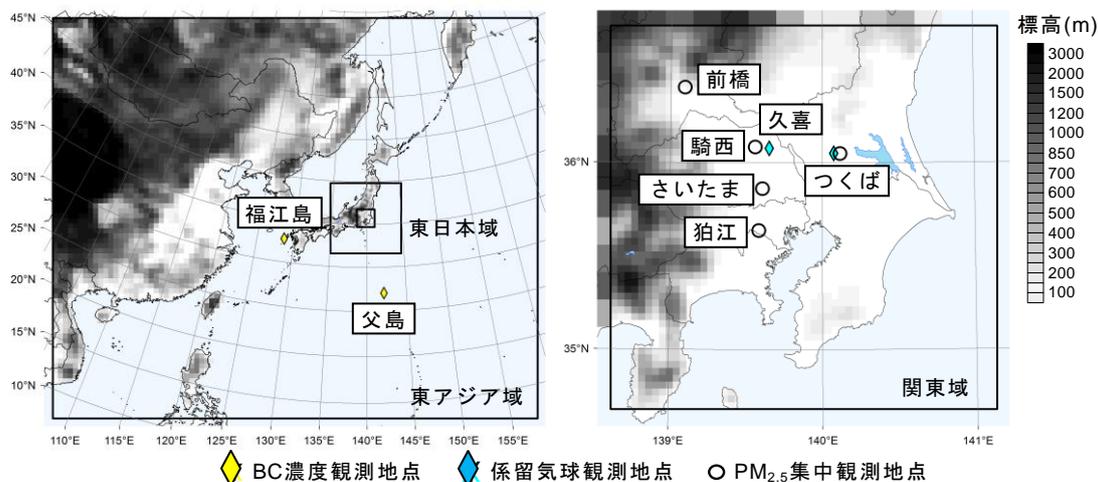
1) 検証データ

検証対象は、サブテーマ1で得られた2010年冬季と2011年夏季の地上データ、および、2010年冬季のつくば市、2011年夏季、2012年夏季と冬季に埼玉県久喜市における鉛直分布データである。さらに、二次有機粒子の原因物質であるVOCのうち、ベンゼン、トルエン、キシレン（以下、これら三成分をまとめて示すときはBTXとする）については、サブテーマ2の観測データに加えて、東京都環境局による江東区大島、大田区東糞谷、板橋区氷川町、町田市熊谷町、東大和市奈良橋、世田谷区八幡山の六地点における連続データも使用した。大気質モデルは一般に、VOCの各成分をひとつひとつ扱うのではなく、反応性もしくは構造によりグループ分けして扱う。BTXの三成分はCMAQ (SAPRC99) においてそれぞれほぼ単独成分として扱われており、観測データとの比較が直接可能である。なお、サブテーマ2でのVOC測定法は固体吸着・加熱脱着法またはProton Transfer Reaction Mass Spectrometry (PTR-MS) であり、東京都環境局の測定法はガス・クロマトグラフ質量分析計による自動連続測定である。サブテーマ1・2の観測データの詳細については、それぞれを参照されたい。

2) 計算期間・領域の設定

計算期間は、2010年冬季：2010年11月15日～12月5日、2011年夏季：2011年7月11日～31日、2012年夏季：2012年7月15日～28日、2012年冬季：2012年11月18日～12月1日の4期間であり、それぞれ前1週間を助走計算期間とし、観測期間を含む残りの期間を、2012年は助走を含めて2週間を評価対象期間とした。

SO_4^{2-} などは広域を輸送されることから、計算領域は東アジア域（64 km格子96×80）、東日本域（16 km格子56×56）、関東域（4 km格子56×56）の3領域とした（図(3)-2）。鉛直層は、地表面から上空100 hPaまでを30層に分割した。地表に接する第1層の中心高さは、標高等によって異なるが地上26～28 m程度である。



図(3)-2 大気質モデルの計算対象領域と検証データの観測地点

3) 気象データの作成

気象データの作成には、WRF⁸⁾のver.3.2.1 (2010、2011年度対象) またはver.3.4.1 (2012年度対象) を用いた。表(3)-3と4に、WRFとCMAQの計算条件を示す。全3領域の計算は単方向ネスティングにより同時に行った。CMAQでは水平格子サイズが8 km未満の場合はサブグリッドスケールの対流性降水の影響が考慮されない (ver.5.0を除く) ため、関東域には積雲スキームを用いていない。また、計算領域が広域であることから、側面境界値のみの入力による気象場の再現が困難であるため、NCEP最終解析値によるナッジングを使用した。

表(3)-3 WRFの計算条件

	設定
計算期間	2010/11/15～12/05, 2011/07/11～07/31 2012/07/15～07/28, 2012/11/18～12/01
計算領域	D1: 東アジア, D2: 東日本, D3: 関東
WRF	2010, 2011 年: ARW v3.2.1 2012 年: ARW v3.4.1
初期/境界値	NCEP FNL, NCEP/NOAA RTG_SST_HR
ネスティング	単方向
積雲対流	Kain-Fritsch (D1, D2)
雲微物理	WSM5
短波/長波放射	Dudhia/RRTM
大気境界層&地表面	ACM2 & PX LSM MYJ/YSU & Noah LSM
解析値ナッジング	$G_{t,q,uv} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (D1, D2)

*オプション名については、WRFドキュメント⁸⁾を参照

表(3)-4 CMAQの計算条件

	設定
CMAQ	v4.7.1
MCIP	v3.6
初期/境界値	ACM2 (D1): MOZART-4 MYJ/YSU (D2): ACM2 (D1)
排出	2010, 2011 年: UMICS2/3 標準排出データ 2012 年: 2005 年度通年計算と同様 (一部は更新)
移流	yamartino
水平拡散	multiscale
鉛直拡散	acm2_inline
光解離定数	phot_table
気相反応ソルバー	ebi_saprc99_ae5
粒子相	aero5
粒子乾性沈着	aero_dep2

*オプション名については、CMAQドキュメント⁴⁾を参照

4) 排出量データの作成

排出量データは、Chatani et al.⁹⁾および茶谷ら¹³⁾の手法をもとに作成した。東日本と関東域についてはJATOP¹⁰⁾において開発された推計モデルによって、JATOPの最新データベースをもとに推計した。国外については、The Intercontinental Chemical Transport Experiment Phase B (INTEX-B)¹⁴⁾を主に使用し、NH₃のみRegional Emission inventory in Asia (REAS)¹⁵⁾を使用した。船舶からの排出量データは、海洋政策研究財団 (Ocean Policy Research Foundation ; OPRF) データと海上技術安全研究所データ (SAPA201112) を使用した。生物起源VOC排出量はMEGAN¹¹⁾によって推計した。火山からのSO₂放出量は、サブテーマ2で作成されたものを使用した。

以上により推計し計算格子に割り当てたEC、SO₂、NO_xおよびNH₃の平均排出強度の水平分布を図(3)-3に示す。東アジア域の人為起源排出量には季節変化を与えていないため、夏季の東アジア域については省略する。日本国内においては、EC・NO_xは自動車が主要な発生源であり、冬季の方がやや排出量が多くなっている。SO₂は火山・大規模煙源・船舶が主要な発生源となっている。NH₃は農業が主要な発生源であるため、都心部よりも郊外で排出量が多く、季節差が大きくなっている。

5) 境界濃度データの作成

境界濃度データは、東アジア域については全球化学輸送モデルのModel for Ozone and Related Chemical Tracers ver.4 (MOZART-4)¹⁶⁾による計算結果から作成した。東日本域・関東域については、東アジア域の計算結果から作成した。

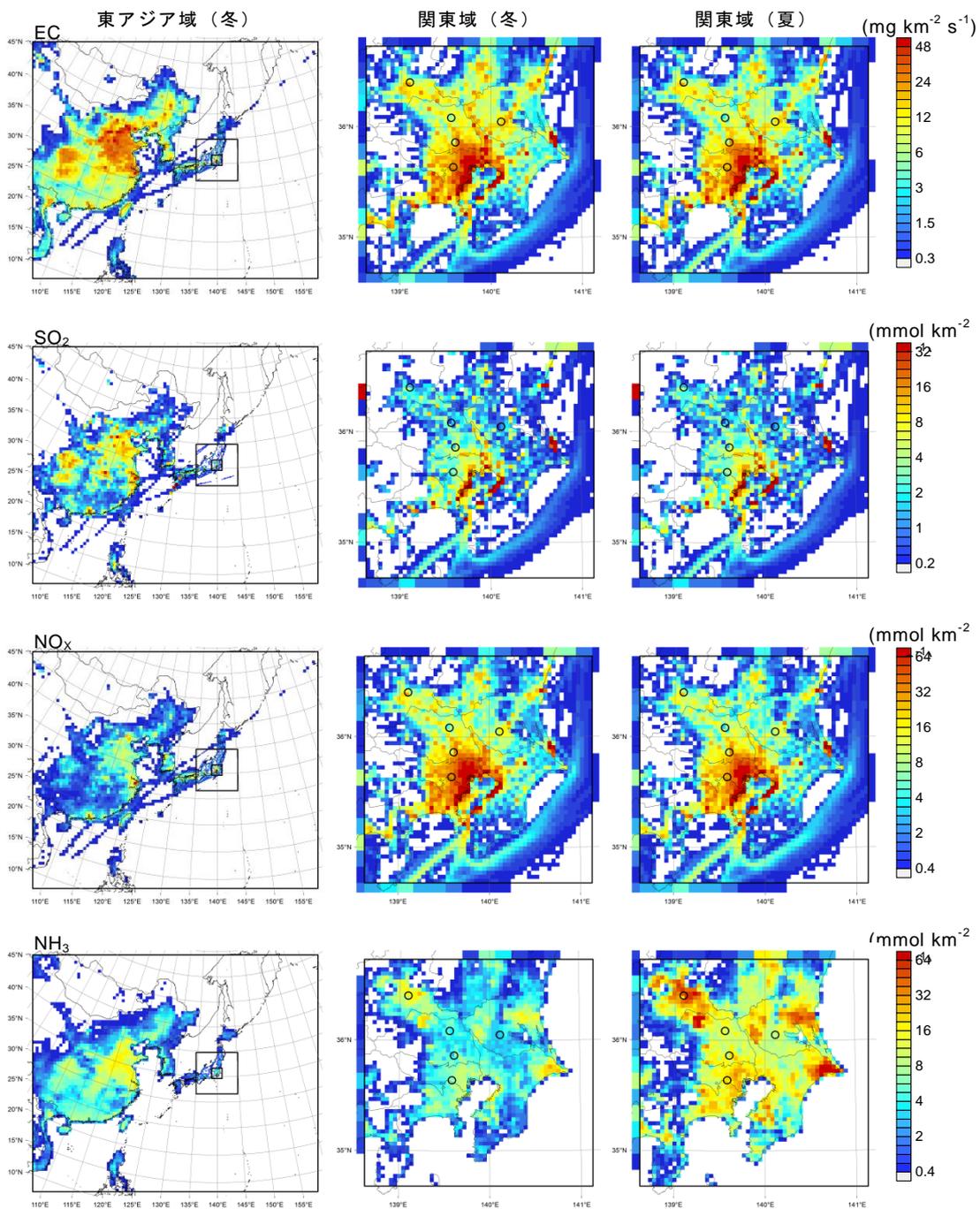
(3) 大気質モデルの広域・通年計算の精度検証

通年計算の検証期間は、観測および入力データが揃う至近年度の2005年度とした。検証に使用した観測データは全国の国設およびPM_{2.5}の常時監視局におけるガス・粒子濃度と、埼玉県加須市 (旧騎西町 ; 埼玉県環境科学国際センター) および大阪府堺市 (大阪府立大学) における粒子成分濃度、リモート地点 (長崎県五島市 (福江島)、東京都小笠原村 (父島)、石川県珠洲市 (能登)) におけるBC濃度である。また、広域的な濃度分布を比較するため、米国航空宇宙局NASAの地球観測衛星EOS Terraに搭載のMOPITT (MEASUREMENTS OF POLLUTION IN THE TROPOSPHERE) による一酸化炭素CO濃度データも使用した。

気象および大気質の計算条件を表(3)-5と(3)-6に示す。基本的には短期の検証計算と同じであるが、いくつか条件を代えて実行している。

(4) UMICS2/3

大気質モデルCMAQは物理・化学過程ごとに複数のサブ・モデルが用意されており、ユーザが選択して組み上げる。そのため、同じCMAQであっても構成により大きく異なる結果がもたらされる可能性がある。CMAQはわが国でもユーザが多く、施策検討においても使用されている。モデル構成がCMAQの結果にどの程度の影響をもたらされるかを明らかにするため、感度解析を実施した。



図(3)-3 標準排出量データにおけるEC、SO₂、NO_xおよびNH₃の平均排出強度水平分布

表(3)-5 気象の通年計算条件

項目	設定
計算期間	2004/12/25～2006/03/31
計算領域	D1: 東アジア, D2: 日本, D3: 関東
気象モデル	WRF ARW v3.4.1
初期/境界値	F: NCEP FNL, NOAA 1/4d OISST M: MANAL, NCEP FNL, NOAA 1/4d OISST
ネスティング	No feedback
積雲対流	Kain-Fritsch (D1, D2)
雲微物理	WSM6
短波/長波放射	RRTMG
大気境界層&地表面	C00 : MYJ & Noah LSM C01 : ACM & PX LSM C02 : YSU & Noah LSM
解析値ナッジング	F: $G_{t, q, uv} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (D1, D2) M: $G_{t, q, uv} = 3.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (D2), $G_{uv} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (D3)

* オプション名については、WRFドキュメント⁸⁾を参照

表(3)-6 大気質の通年計算条件

項目	設定
大気質モデル	CMAQ v4.7.1
気象データ変換	MCIP v3.6
初期/境界値	F: MOZART-4/NCEP M: C00F, C01F, C02F
排出	国外人為起源: INTEX-B & REAS & ARCTAS 国内人為起源: JEI-DB 船舶: OPRF & NMRI 自然起源: FINNv1.1, MEGANv2.04, Aerocom & JMA
移流	yamartino
水平拡散	multiscale
鉛直拡散	acm2_inline
光解離定数	phot_inline
気相反応ソルバー	ebi_saprc99_ae5
粒子相	aero5
粒子乾性沈着	aero_dep2

* オプション名については、CMAQドキュメント⁴⁾を参照

感度解析は、参画・協力機関が分担して実施した。入力データ（気象、排出量）は統一したが、基本ケースは機関独自とした。そのため基本ケースは同一ではないが、基本ケースからの変動に着目するため、結論に大きく影響しないと判断した。感度解析を実施した機関のCMAQ構成を、表(3)-7に示す。気象データ、排出量データと境界濃度データは、（2）と同じである。

比較の対象期間は、2010年冬季（11月22日～12月5日）と2011年夏季（7月18日～31日）とした。比較対象は、関東領域（D3）のうち標高200m未満の陸域のメッシュ（図(3)-4）における最下層の平均濃度とした。

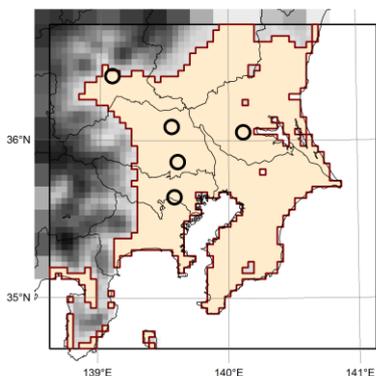
解析は、後述する検証計算結果から、NO₃濃度の過大予測とOC濃度の過小予測を改善すると予想される項目について実施した。また、計算条件に関する感度解析も実施した。

NO₃に関する解析項目を、表(3)-8に示す。

表(3)-7 感度解析を実施したCMAQの基本構成

モデル番号	M0	M1	M2	M3	M4	M5
CMAQ	v4.7.1	v4.7.1	v4.6	v4.7.1	v5.0	v5.0.1
計算領域	D1, D2, D3	D3*	D3*	D1, D2, D3	D3*	D2*, D3
水平移流	yamo	yamo	yamo	ppm	yamo	yamo
鉛直移流	yamo	yamo	yamo	ppm	wrf	wrf
水平拡散	multiscale	multiscale	multiscale	multiscale	multiscale	multiscale
鉛直拡散	acm2	acm2	acm2	acm2	acm2	acm2
光解離速度	table	inline	table	inline	inline	inline
気相反応系 (解法)	saprc99 (ebi)	saprc99 (ebi)	saprc99 (ros3)	saprc99 (ebi)	saprc99 (ebi)	saprc99 (ebi)
粒子化過程	aero5	aero5	aero4	aero5	aero5	aero5
雲過程	acm	acm	radm	acm	acm	acm

*境界濃度としてM0の結果を利用。オプション名については、CMAQドキュメント⁴⁾を参照。



図(3)-4 評価領域（標高200m未満の陸域：□）

表(3)-8 NO₃⁻に関する感度解析

項目	基本ケース	変動内容 (ケース名: 内容)
気温・湿度	M0	粒子化サブ・モデルの気温±2Kもしくは相対湿度±10%
乾性沈着速度	M1	HNO ₃ /NH ₃ 乾性沈着速度を一律5, 2, 0.5, 0.2倍
NO _x 排出強度	M1	D3で一律40%減～40%増
NH ₃ 排出強度	M0	家畜・有機肥料由来の季節プロファイルを置換
不均一反応速度	M0	N ₂ O ₅ のΓを0.1 (ほぼとり得る最大), 0 (反応なし), aero3/4のパラメタリゼーションへ置換
光解離定数	M0	NO ₂ 、O ₃ 、HNO ₃ の光解離定数を20%減
海塩発生強度	M5	海域データの変更; 発生量を30%増

OCに関する感度解析は、原因物質排出量データに関して実施した。すなわち、VOC排出量の一律増減、人為起源VOC (AVOC) 排出量の排出係数信頼性区間に基づく増減、植物起源VOC (BVOC) 排出量の推計方法、凝縮性ダスト排出量データの導入、SVOC排出量データの導入である。なお、凝縮性ダストとSVOCについてはサブテーマ2で実行した。

VOC排出量は、一律±40%、±20%に変化させた。AVOC排出量に関しては、蒸発発生源の排出量をThe European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP) による排出インベントリの信頼性区間¹⁷⁾で増減した。BVOC排出量に関しては、ベースケースではMEGAN v2.04により作成したのに対し、生物多様性情報システム (J-IBIS: Japan Integrated Biodiversity Information System; <http://www.biodic.go.jp/J-IBIS.html>) の樹種データを使用したケースと、排出モデルを最新のMEGAN v2.10βとしたケースを実施した。

気象データは、排出量データとともに大気濃度の計算結果に強く影響する。そこで、特に鉛直拡散に影響する、鉛直拡散係数、大気境界層モデルと地表面モデル、粗度について実施した。

鉛直拡散係数については、M1 (CMAQv4.7.1) をベースケースとして、鉛直拡散係数の最小値を変更したケース (都市: 2.0→1.0 m²s⁻¹; 非都市0.5→0.01 m²s⁻¹)、M4 (CMAQv5.0) のケース、M4の鉛直移流モジュールを変更したケース (WRF→YAMO) を実施した。

WRFでは、複数の大気境界層モデルと地表面モデルが用意されている。ベースケースはACM2とPXの組み合わせであるが、MYJとNoah、YSUとNoah、MYNN25とNoahのそれぞれで気象データを作成し、CMAQで濃度計算を行った。各モデルの詳細はWRFドキュメント⁸⁾を参照いただきたい。

ベースケースでは、WRFに付属の (米国地質調査所 USGS) 地表面データを使用したのが、前出のJ-IBISを使用したケースと、都市部の粗度を2倍にしたケースを実施した。

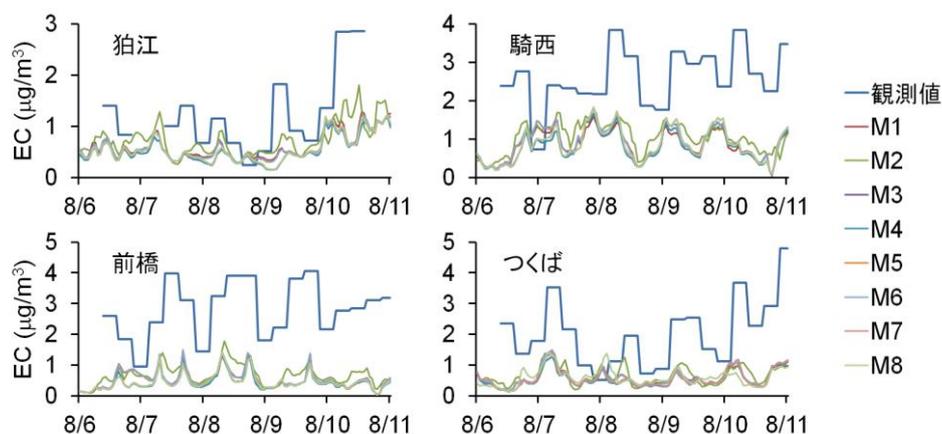
4. 結果及び考察

(1) UMICS1: EC濃度と沈着量の相互比較

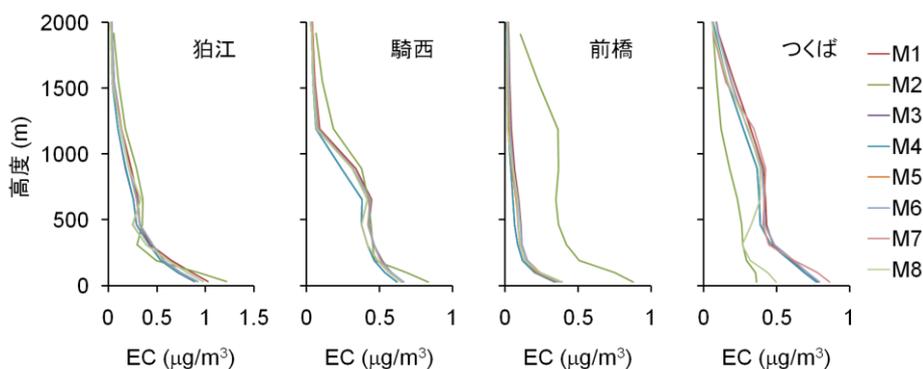
2007年8月6日～10日の狛江、騎西、前橋、つくばにおけるEC濃度の観測値と8モデルによる計算値の時系列比較を図(3)-5に示す。全てのモデルの計算値は全期間及び全地点で過小評価となっている。8月8日～10日の観測値に見られる濃度上昇時に計算値との乖離が徐々に大きくなっており、EC濃度の蓄積現象をモデルがうまく再現できていないことが推察される。狛江では観測値と計算値との乖離が他の3地点に比べて小さいが、観測値にも何らかの問題がある可能性もある。モデル間の違いに着目すると、唯一CMAQではないM2の計算値が他のモデルに比べて高い傾向がある。一方、CMAQの7モデル間の差異は小さい。

EC濃度の蓄積現象が観測された8月10日の午前6時における4地点の計算値の鉛直プロファイルを図(3)-6に示す。狛江ではM2の計算値が他のモデルに比べて地表面近傍では高く、上空数100mでは逆転している。したがって、鉛直混合の扱いの違いがM2と他のモデルの差異の要因の一つと考えられる。前橋やつくばでは他のモデルから大きく外れているモデルが見られるが、その原因は未解明である。また、EC濃度の蓄積現象が見られた8月6日～11日の4地点におけるEC乾性沈着量の計算値の時系列比較を図(3)-7に示す。M2の乾性沈着量は他のモデルに比べて小さく、この乾性沈着量の差異が濃度の差異として現れていることも考えられる。

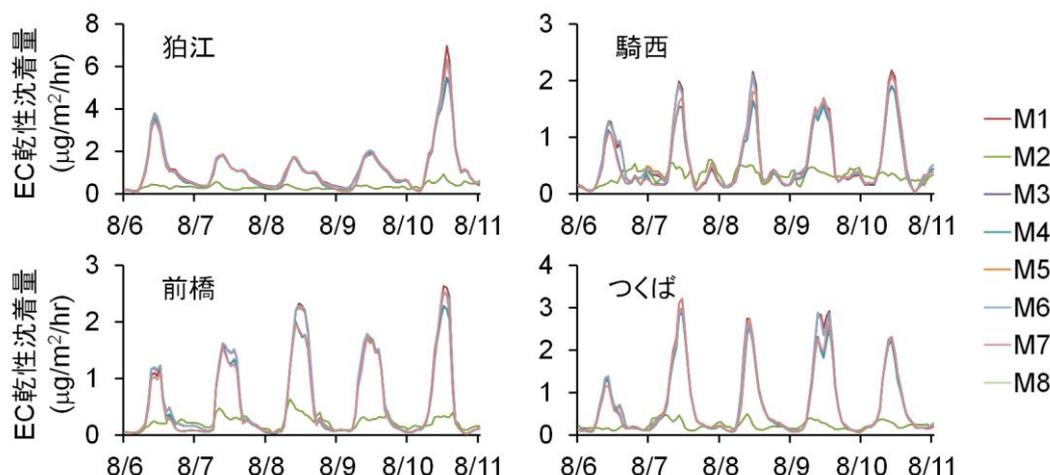
以上の知見から、EC濃度の再現性に関わる重要な因子として、1) 観測値の妥当性、2) 乾性沈着、3) 排出量・境界濃度に着目し、それぞれの影響を明らかにするための感度解析を行った。また、CMAQに付随するプロセス解析の機能を活用し、EC濃度計算値の変動に対して何が大きく影響しているかを検討することにした。



図(3)-5 2007/8/6～10のEC濃度の観測値と8モデルによる計算値の時系列比較



図(3)-6 8/10の午前6時における4地点のEC濃度計算値の鉛直プロファイル



図(3)-7 8/6～10のEC乾性沈着量の観測値と8モデルによる計算値の時系列比較

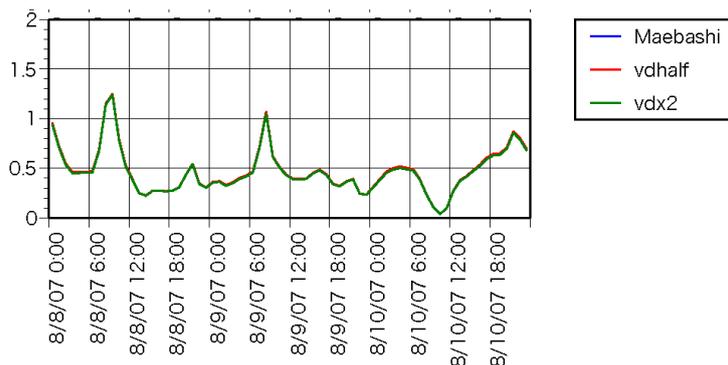
1) 観測値の妥当性

まず、モデル計算結果の検証にもちいたFAMIKAのEC濃度の妥当性を確認した。比較対象は、FAMIKAと同時期に実施された観測結果^{18、19)}で、いずれも分析は熱分離・光学補正法を採用している。FAMIKAデータの4ないし6時間間隔の平均値と、4日間連続捕集とを比べると、騎西は $2.06 \mu\text{g m}^{-3}$ に対し $2 \mu\text{g m}^{-3}$ 、つくばは $1.47 \mu\text{g m}^{-3}$ に対し直近の土浦が $0.9 \mu\text{g m}^{-3}$ 、前橋は $2.24 \mu\text{g m}^{-3}$ に対し $2.5 \mu\text{g m}^{-3}$ という値であった。狛江は $0.97 \mu\text{g m}^{-3}$ であったが、対応する地点がなく、板橋の2週間平均値が $1.2 \mu\text{g m}^{-3}$ という値が得られている。いずれも同程度の値であり、妥当と考えられた。

2) 乾性沈着

上述したように、M2で計算されたECの乾性沈着量は他のモデルよりも小さい傾向が見られた。乾性沈着速度 V_d は、重力沈降速度 V_s 、空気力学抵抗 R_a 、地表面抵抗 R_s により $V_d = V_s + 1/(R_a + R_s)$ で求められる。サブミクロンスケールでは $R_a \ll R_s$ であり、 $V_s < 1/(R_a + R_s)$ であるため、乾性沈着速度はほぼ R_s で決まる。 R_s は粒径によって大きく異なることから、M2と他のモデルの間で粒径の扱いに違いがあり、乾性沈着量に大きな差異が現れたと考えられる。M2のRAQM2では、混合状態を考慮してダイナミクスを解く(EMTACS²⁰⁾)のカテゴリ法により、1 nmから μm オーダーまでの粒子素過程を完全非平衡で記述できる。また、BCの混合状態を考慮し、BCの凝縮・吸湿成長を単独で扱うため、内部混合を仮定するCMAQとは粒径成長に違いが生じる。そのような粒径の違いが乾性沈着量の違いとして現れていると考えられる。

一方、CMAQの乾性沈着速度を半分および倍に変化させて、EC濃度にどの程度影響を及ぼすかを検討した。例として、前橋における結果を図(3)-8に示す。乾性沈着速度を半分および倍に変化させても、EC濃度はほとんど変化していないことがわかる。すなわち、M2と他のモデルの間にECの乾性沈着量の差異はあるものの、EC濃度にはほとんど影響していないと考えられる。

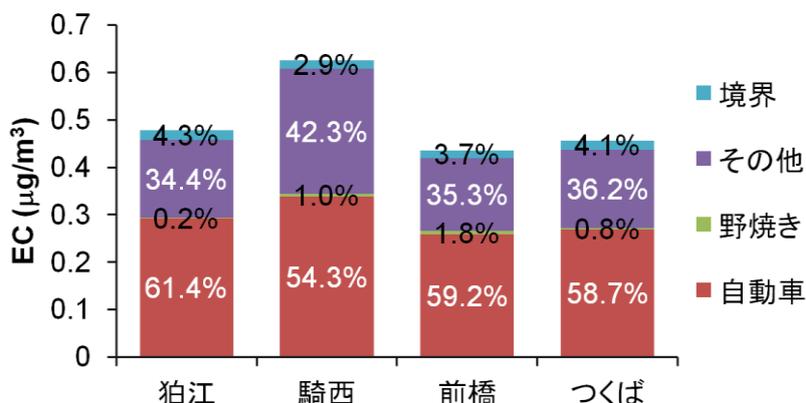


図(3)-8 CMAQの乾性沈着速度を半分及び倍に変化させた場合のEC濃度計算値（前橋）

3) 排出量・境界濃度

EC濃度の計算値に対して自動車、非自動車、野焼きの排出量と境界濃度がどの程度影響しているかを明らかにするために、ゼロアウト法により計算値に対するそれぞれの感度を求めた。4地点における7月31日～8月16日の平均の感度を図(3)-9に示す。計算値に対して自動車が6割前後、非自動車が4割前後、境界濃度が数%の感度を有しており、野焼きの感度は小さい。

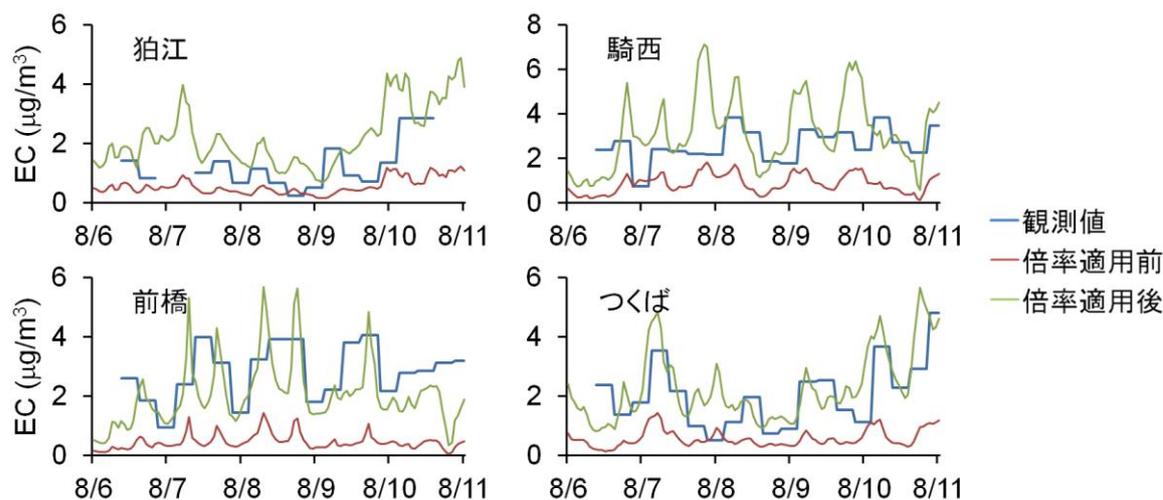
6時間毎の観測値と感度から、以下の計算式により排出量と境界濃度をどの程度変化させると観測値を説明付けられるかを検討した。



図(3)-9 7/31～8/16平均のEC濃度に対する発生源と境界濃度の感度

$$EC \text{ 濃度} = \text{倍率}_{\text{自動車}} \times \text{感度}_{\text{自動車}} + \text{倍率}_{\text{野焼き}} \times \text{感度}_{\text{野焼き}} + \text{倍率}_{\text{その他}} \times \text{感度}_{\text{その他}} + \text{倍率}_{\text{境界}} \times \text{感度}_{\text{境界}}$$

上式の排出量と境界濃度に乗じる倍率を重回帰分析により算出した。その結果、非自動車排出量に対する倍率は負となったが、自動車排出量は約4倍、野焼き排出量は約40倍、境界濃度は約20倍という倍率が算出された。そこで、排出量と境界濃度にこれらの倍率を適用し、計算を行った。その結果、図(3)-10に示すように観測値の絶対値と変動を良好に再現することが出来た。この結果から、ECの排出量や境界濃度が過小評価であり、その改善により再現性が向上する可能性が示された。ただし、上記の倍率は排出量以外の要因が全て正しいと仮定して導き出されたものであり、実際の排出量の過小評価幅はそれほど大きくはないと考えられる。



図(3)-10 排出量・境界濃度に対する倍率適用前後のEC濃度計算値

4) プロセス解析

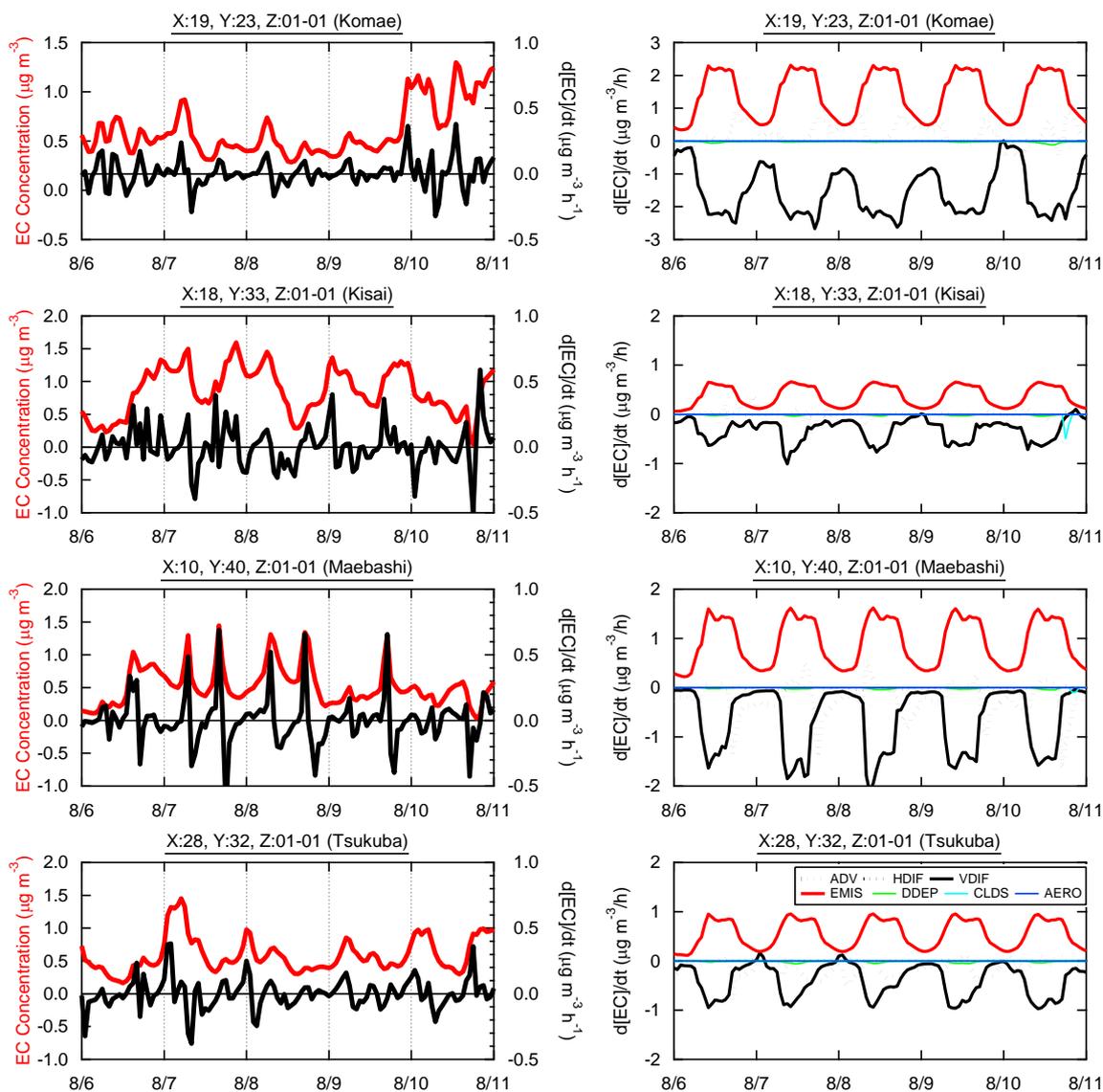
大気質モデルでEC濃度を支配するプロセスを定量するために、プロセス解析を実施した。プロセス解析では、各成分の濃度変化に与える各過程(移流、拡散、化学、粒子化、排出、沈着など)の寄与を定量できる。プロセス解析の結果、ほぼ全ての地点でEC濃度の主要な増大要因は排出過程、減少要因は鉛直拡散であることが明らかとなった(図(3)-11)。特に、騎西と前橋において早朝・夜間にEC濃度が増大すると計算されたが、これは排出量が高い時間帯に鉛直拡散が抑制されるためであることが、本解析より明らかとなった。それに対して、狛江では、夜間にも鉛直拡散による濃度減少が起こっており、その結果として早朝・夜間の顕著な濃度増大は起こらなかった。このように、鉛直拡散がEC濃度に大きな影響を与えることから、今後、地域ごとの鉛直拡散プロセスの妥当性評価・相互比較や、地域間比較が重要と考えられた。

(2) 大気質モデルの予測精度

1) PM_{2.5}および主要成分の地表付近濃度

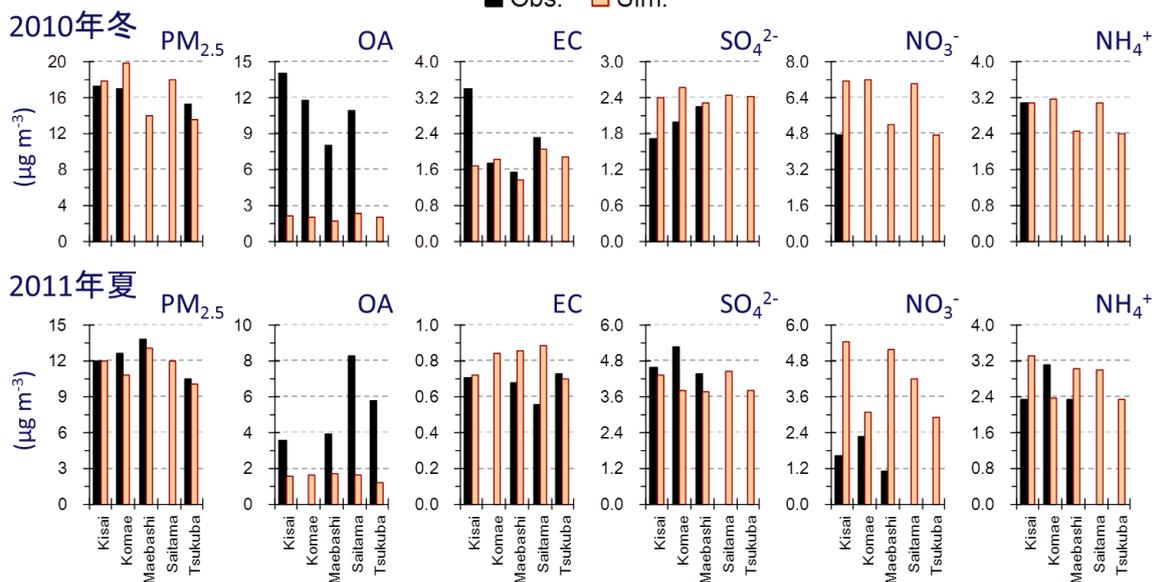
サブテーマ1で得られたPM_{2.5}および成分濃度の観測データを比較した。観測は、2010年冬、2011年夏ともに、騎西、狛江、前橋、さいたま、つくばの5地点で実施された。有機粒子(Organic Aerosol: OA)濃度の観測値は、OC濃度を1.4倍したものである。また、計算値は第1層の中心高さのものを使用した。

図(3)-12に、PM_{2.5}とその主要5成分について2010年冬季と2011年夏季に得られた観測期間平均濃度と、それに対応する計算値を示す。PM_{2.5}質量濃度についてみると、両期間とも計算値は観測値とよく整合するよう見える。しかしながら、OA濃度は計算値が過小であり、その傾向は冬季に著しい。EC濃度は冬季の騎西地点を除いてよく整合している。SO₄²⁻濃度も、冬季に過大、夏季に過小気味ながらも、整合性は良好である。NO₃⁻濃度は観測データが少ないが、いずれも計算値が高い。NH₄⁺濃度に対する整合性は、比較的良好である。



図(3)-11 プロセス解析で推計された各地点におけるEC濃度のプロセス別寄与
 ADV：移流、HDIF：水平拡散、VDIF：鉛直拡散、EMIS：排出、
 DDEP：乾性沈着、CLDS：雲、AERO：粒子化

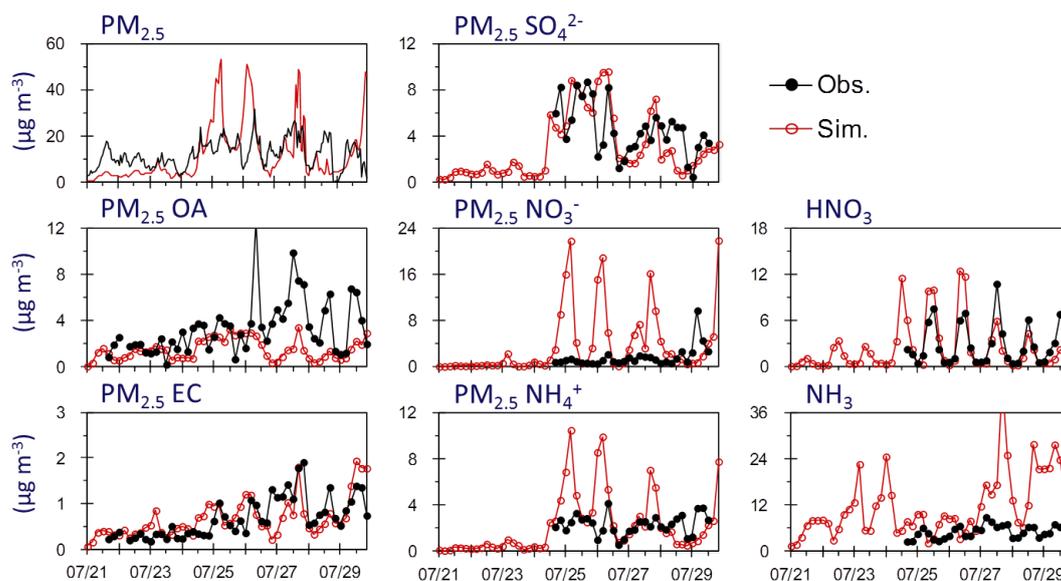
地点別平均濃度



図(3)-12 サブテーマ 1 の観測において各地で得られた期間平均の $PM_{2.5}$ および主要成分濃度と、それらに対する予測計算結果

図(3)-13は、データが比較的充実している2011年夏季の騎西地点の観測値を計算値とともに時系列で表したものである。 $PM_{2.5}$ 濃度は期間の前半で計算値が過小、以降はおもに過大であった。特に、モデルは夜間の濃度を過大に予測している。OA濃度は全体的に濃度変動が再現されておらず、また、特に期間の後半で過小予測が顕著である。 SO_4^{2-} 濃度は、レベル、変動ともほぼ再現している。観測では、 NO_3^- 濃度は7月29日を除いて大きな上昇はないが、計算では7月24日以降ほぼ連続して夜間に高濃度となっている。 NH_4^+ 濃度もこれと同様であり、モデルでは NH_4NO_3 粒子が生成されたことを示している。一方、これらと関連するガス成分をみると、 HNO_3 濃度は日中に高い濃度変動の再現性が高いが、 NH_3 濃度はほぼ一貫して過大予測である。

以上をまとめると、モデルは $PM_{2.5}$ 質量濃度の再現性が高いように見えるが、これはOA濃度に対する過小予測と NO_3^- 濃度に対する過大予測が相殺された結果である。少なくとも主要成分に対する予測精度を改善しない限り、モデルを排出施策の効果検討などに適用することはきわめて危険と考えられる。

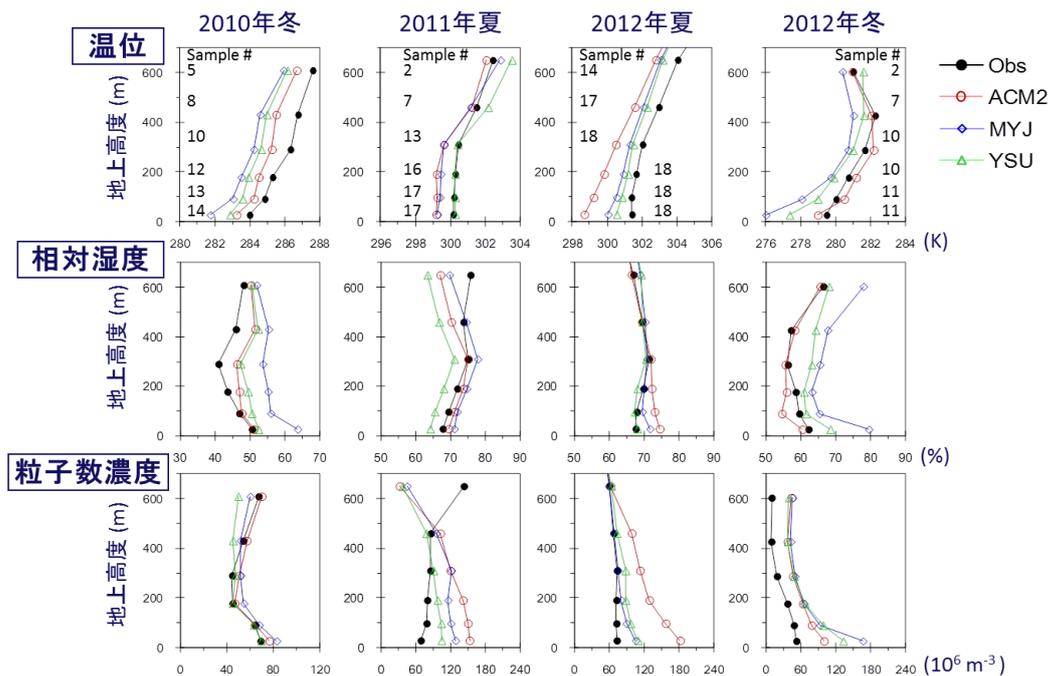


図(3)-13 2011年夏季の騎西におけるPM_{2.5}および主要成分濃度の観測値と計算値

2) 鉛直分布

(1) において、鉛直拡散に対するモデルの妥当性が指摘された。そこで本研究ではサブテマ1において係留気球による鉛直濃度分布の観測を実行した。ここでは、それらのデータに対するモデルの再現性を示す。比較に際し、計算値は各鉛直層の中心高さのものを使用した。粒子数濃度の計算値は、蓄積モードの粒子個数濃度に、CMAQで仮定される対数正規分布型の粒径分布から算出した0.3µm以上の粒子の割合を掛け合わせて求めた。なお、WRFの気象計算において三つの境界層モデルを使用し、それぞれについて濃度計算を行っている。

図(3)-14に、各観測期間平均の温位、相対湿度、粒径0.3µm以上の粒子数濃度（以下、粒子数濃度）の鉛直分布を示す。また、表(3)-9は、観測および計算の平均値と両者の相関係数を観測期間別にまとめたものである。冬季の温位は地表で低く高さとともに上昇したが、モデルはやや過小ながらもこれとほぼ同様の傾向を示しており、相関係数はきわめて高い。境界層モデルのなかでは、ACM2が最も観測値に近い。夏季の場合も相関は高く、特に2011年の場合は300m付近までほぼ一定の温位分布がよく再現されている。絶対値としてはやはり過小予測の傾向にあり、境界層モデルではYSUが観測値に最も近い。相対湿度についても、やや過大ながらも傾向はよく一致し、相関係数は0.6以上である。個数濃度については、期間や境界層モデルにより整合性は異なった。冬季は計算値と観測値の整合性は比較的高く、特に2010年のACM2は相関係数が0.81と高い。しかしながら夏季は冬季よりも整合性が低い。2011年夏季には、温位と相対湿度は観測値と計算値で傾向が類似するにもかかわらず、粒子数濃度は観測値とはむしろ真逆の傾向が計算されている。この季節的な相違をもたらす原因として、高湿度にともなう粒子の膨潤を挙げることができる。すなわち、相対湿度に対する粒子の水分量の関係は特に高湿度側で湿度にきわめて敏感になるが、それほど高精度で観測地点周辺の相対湿度を予測することは困難なためである。



図(3)-14 平均鉛直分布の観測値と計算値

表(3)-9 観測された鉛直データと計算値の比較

		2010年冬 つくば			2011年夏 久喜		
		ACM2	MYJ	YSU	ACM2	MYJ	YSU
温位 (K)	データ数	62			72		
	観測平均値	285.4			300.4		
	計算平均値	284.6	283.5	284.0	299.6	299.7	300.6
	相関係数	0.94	0.93	0.95	0.92	0.88	0.90
相对湿度 (%)	データ数	62			72		
	観測平均値	46.2			71.3		
	計算平均値	48.8	56.8	50.5	71.9	73.6	66.9
	相関係数	0.72	0.60	0.76	0.84	0.77	0.82
個数濃度 (10^6 m^{-3}) ($D=0.3-1.0\mu\text{m}$)	データ数	62			69		
	観測平均値	57.7			80.6		
	計算平均値	61.1	63.7	55.3	135.7	117.4	96.2
	相関係数	0.81	0.35	0.38	0.34	0.28	0.36
BC濃度 ($\mu\text{g m}^{-3}$)	データ数	46			36		
	観測平均値	1.2			1.6		
	計算平均値	0.8	0.7	0.8	0.7	0.5	0.5
	相関係数	0.82	0.43	0.47	0.17	-0.03	-0.08

表(3)-9 観測された鉛直データと計算値の比較 (つづき)

		2012年夏 久喜			2012年冬 久喜		
		ACM2	MYJ	YSU	ACM2	MYJ	YSU
温位 (K)	データ数	109			51		
	観測平均値	302.4			280.7		
	計算平均値	300.6	301.5	301.7	280.9	279.0	279.7
	相関係数	0.90	0.94	0.94	0.90	0.89	0.89
相対湿度 (%)	データ数	109			51		
	観測平均値	68.6			59.3		
	計算平均値	71.1	70.1	68.7	57.3	68.9	63.9
	相関係数	0.65	0.67	0.71	0.61	0.69	0.71
個数濃度 (10^6 m^{-3}) (D=0.3-0.5 μm)	データ数	109			51		
	観測平均値	69.3			34.7		
	計算平均値	122.0	79.5	85.5	67.2	86.7	79.4
	相関係数	0.33	0.24	0.24	0.59	0.58	0.78
BC 濃度 ($\mu\text{g m}^{-3}$)	データ数	43			47		
	観測平均値	2.8			1.8		
	計算平均値	1.5	1.0	1.2	1.3	1.3	1.6
	相関係数	-0.04	0.04	0.02	0.69	0.82	0.83

表(3)-9には、BC濃度についての統計量も示した。特に夏季は相関係数がマイナスもしくはゼロに近いが、これはBC濃度の測定上の問題である可能性が高い。冬季は比較的良好に再現されており、モデルはBC濃度に対しやや過小ながらも鉛直分布の傾向を妥当に再現している。

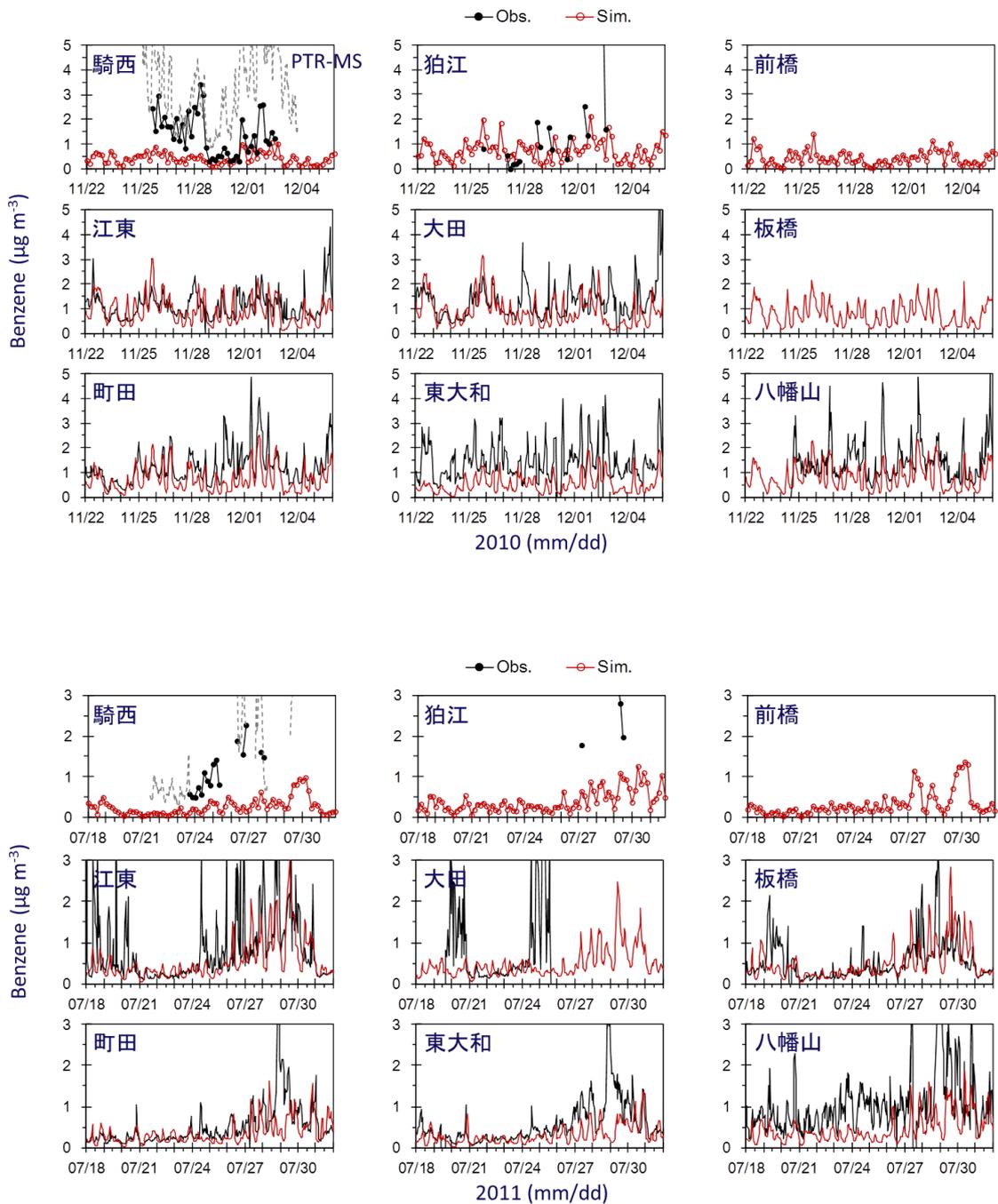
3) BTX

大気質モデルのOA濃度過小予測の原因として、フィルタ法のアーティファクトによる観測値の過大、原因物質排出量の不足、二次生成の未理解などが挙げられる。これらの解明と評価にはまだ時間を要するが、少なくとも二次生成の原因となる物質に対するモデルの予測精度の確認は現状でも可能と考えられる。

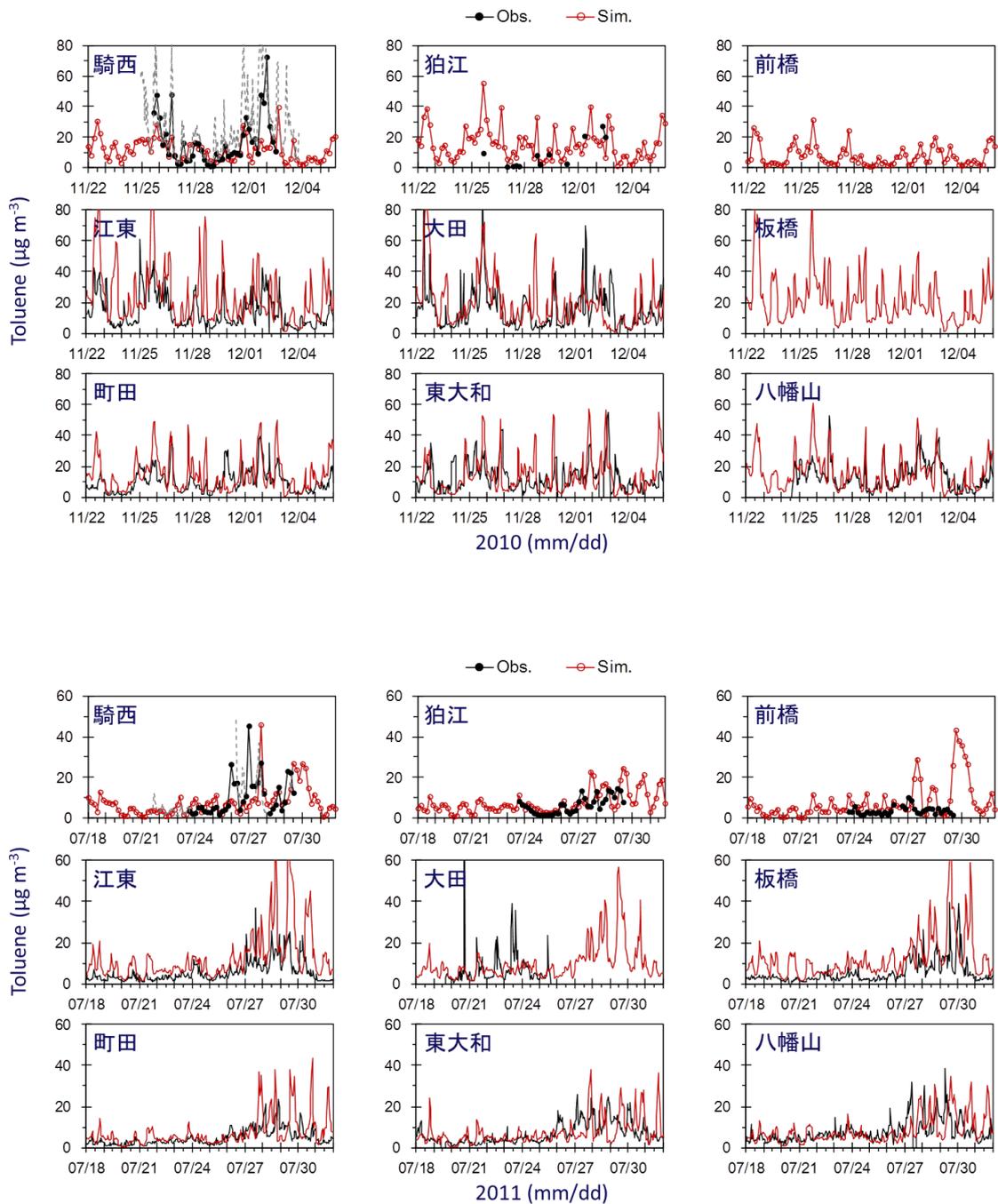
CMAQ v4.7.1で扱われるSOAの原因物質は、アルカン類、BTX(キシレン、トルエン、ベンゼン)、モノテルペン、イソプレン、セスキテルペンである。そこで、これらのうちサブテーマ1および東京都環境局による連続測定データのあるBTXについてモデルの計算結果と比較した。

図(3)-15~17に、BTX各成分濃度の観測値と計算値を時系列で示す。計算されたベンゼン濃度は東京都環境局の測定値を概ね良好に再現している。地点や季節により急峻な濃度上昇を再現できていないが、これは観測値が局所的な発生源の影響を受けた可能性がある。トルエンもベンゼンの場合と同様に整合性は高いが、ベンゼンと異なり、計算値のほうが観測値よりも高濃度を示す傾向にある。キシレン濃度については、ほぼ一貫して計算値が観測値よりも明らかに高い。

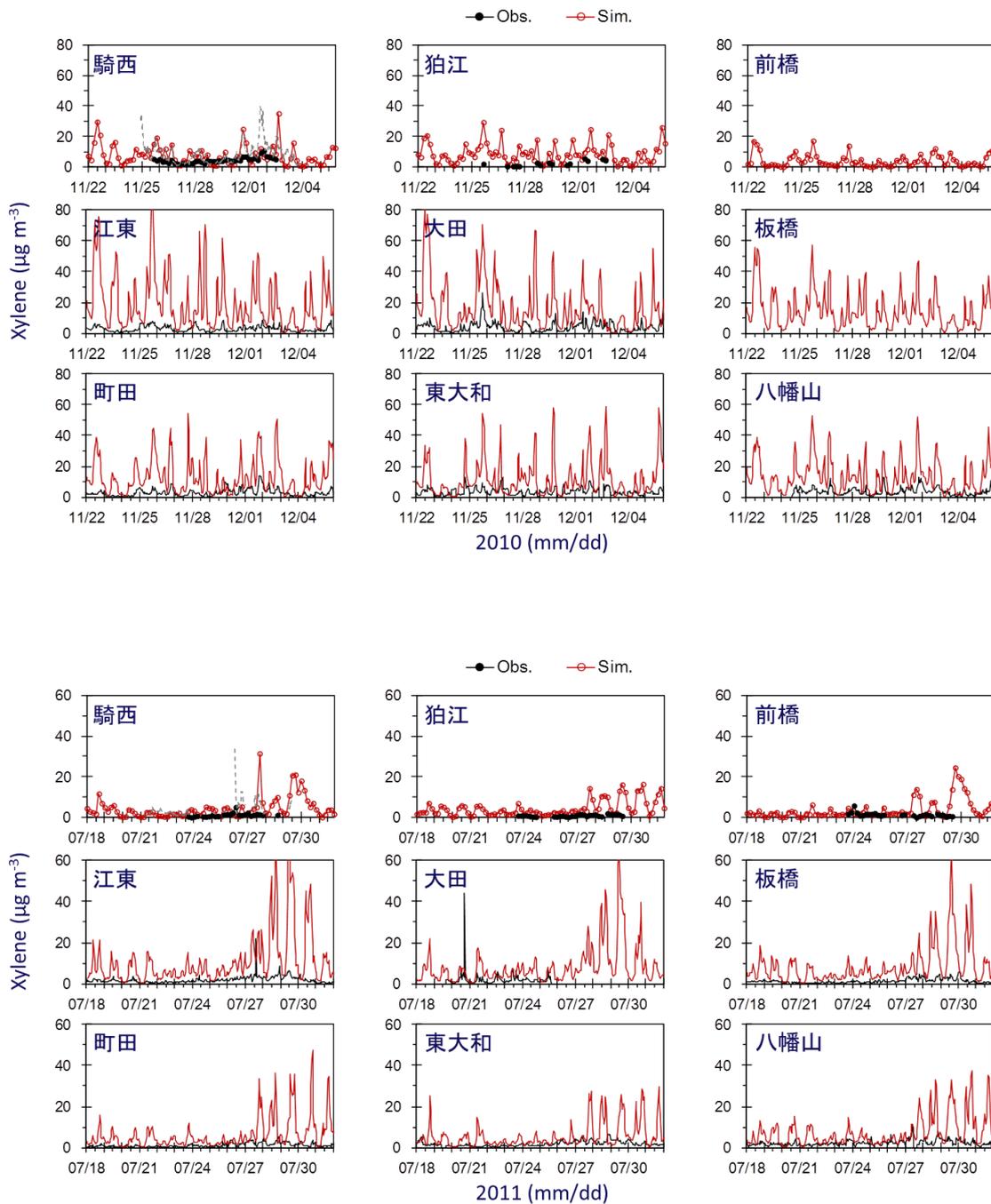
以上のように、ベンゼンとトルエンの濃度に対するモデルの再現性は概ね良好であるが、ベンゼンは計算値が過小予測、トルエンは過大予測の傾向にあった。キシレンについてはほぼ全地点で著しく過小に予測した。VOCのインベントリは環境省などにより整理されており、信頼性は高いと考えられるが、空間、季節、時刻分配に関しては改善の余地があるとみられる。



図(3)-15 ベンゼン濃度の観測値と計算値の比較 (上 : 2010 年冬、下 : 2011 年夏)



図(3)-16 トルエン濃度の観測値と計算値の比較（上：2010年冬、下：2011年夏）



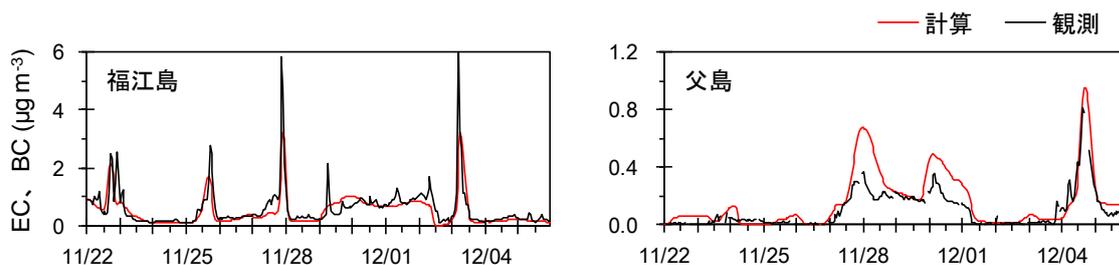
図(3)-17 キシレン濃度の観測値と計算値の比較 (上 : 2010 年冬、下 : 2011 年夏)

4) 広域輸送

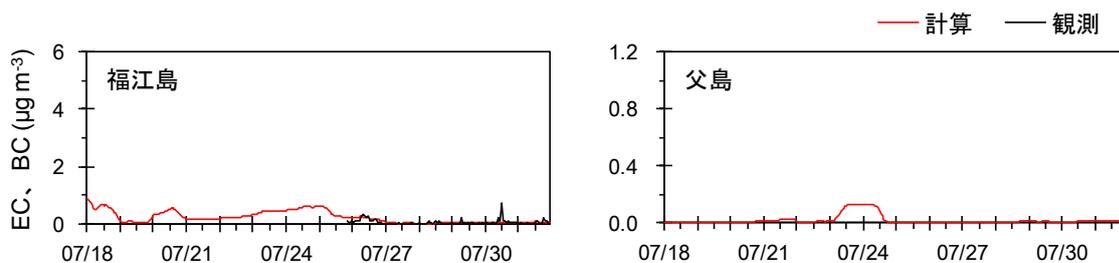
CMAQによるEC濃度計算結果とバックグラウンド地点におけるBC濃度観測データと比較することで、(1)で挙げられた課題のひとつである広域輸送の妥当性検証を行った。福江島および父島における観測データは、それぞれ海洋研究開発機構および産業技術総合研究所より提供された。2011年夏については、対象期間後半の福江島のみ観測データが得られている。

図(3)-18に2010年冬のEC計算値とBC観測値の時系列変化を示す。福江島、父島でともにEC計算値とBC観測値の変動パターンは良く一致している。計算結果では、アジア大陸で排出されたECを含んだ気塊が、北西寄りの季節風によって福江島へと輸送され、場合によっては父島まで到達していた。図(3)-18における計算値と観測値の一致は、この計算結果が妥当であることを示している。

図(3)-19に2011年夏のEC計算値とBC観測値の時系列変化を示す。対象期間前半は、観測データはないものの、本州の南～東に位置する台風6号が日本周辺の気象を決定していたため、中国方向からの移流の影響は小さいと考えられる。対象期間後半は福江島におけるEC計算値、BC観測値はともに2010年冬に比べて非常に低く、広域輸送の影響がほとんどないことを示している。



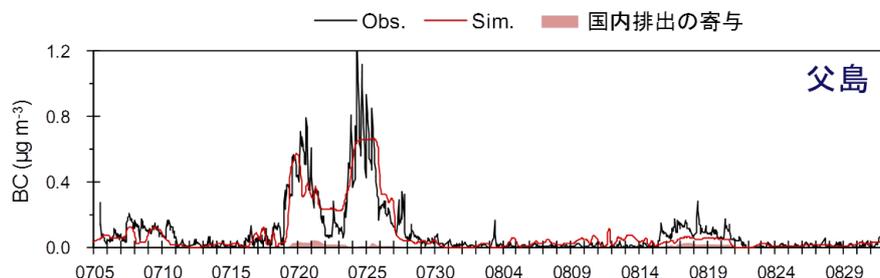
図(3)-18 福江島（左）と父島（右）におけるEC計算値とBC観測値の時系列変化（2010年冬）



図(3)-19 福江島（左）と父島（右）におけるEC計算値とBC観測値の時系列変化（2011年夏）

同様の計算を(1)と同じ時期(2007年夏)についても実施した。この夏、父島では7月20日前後と同24日前後の二度にわたり、BC濃度が上昇した。モデルはこの変動をよく捉えている(図(3)-20)。この濃度上昇に対し、国内発生源のみを考慮した計算を実施し、また、気塊の輸送経路を追跡したところ、国内発生源の寄与はほとんどなく、台風4号と低気圧により黄海沿岸から輸送されたことがわかった。すなわち、南～南西風が卓越するため越境大気汚染の影響が小さいとされていた夏季においても、条件によっては越境大気汚染が発生することが示された。

以上の結果から、モデルはECの広域輸送に関して妥当であるが、国内のEC排出・輸送に改善の余地があるといえる。



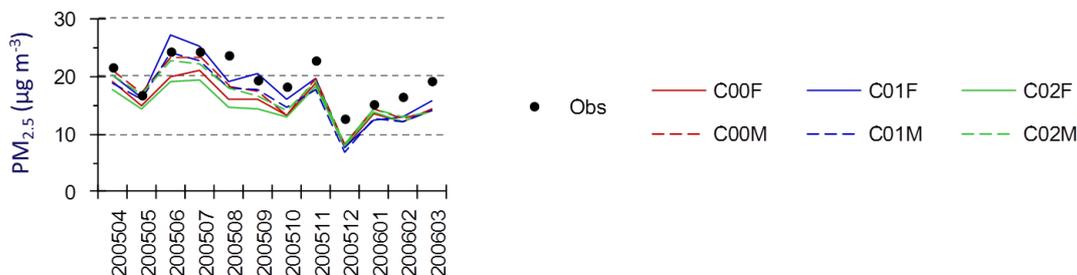
図(3)-20 2007年夏の父島におけるEC計算値とBC観測値の時系列変化

(3) 大気質モデルの広域・通年計算の精度検証

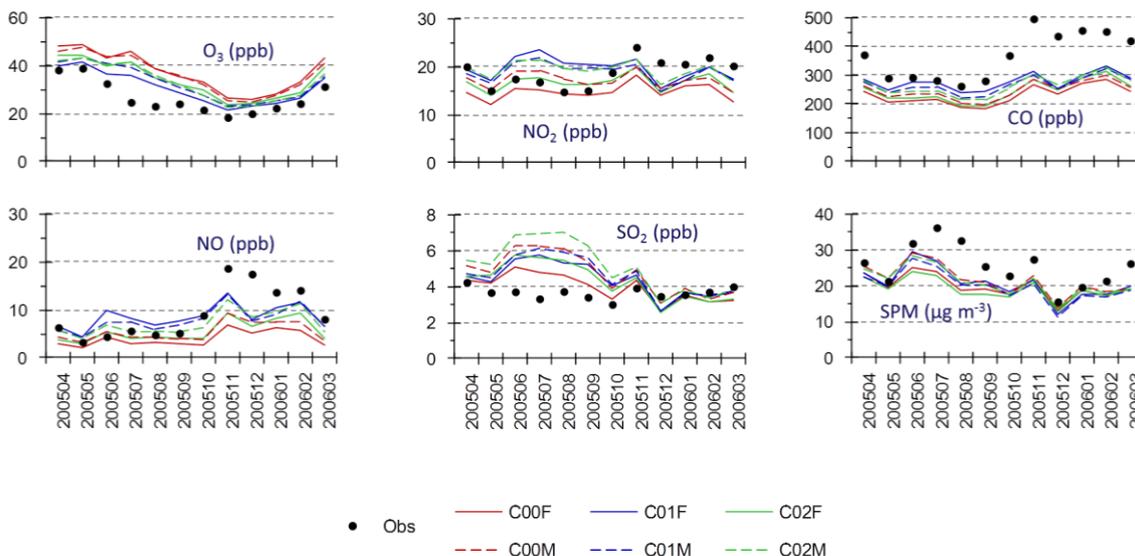
1) 地上濃度

PM_{2.5}の環境基準には長期と短期があり、前者は年平均濃度により、後者は日平均濃度の年間98%値で評価される。ゆえに、大気質モデルもPM_{2.5}予測精度を通年で検証する必要がある。そこで、観測および排出量データが最も揃う2005年度を対象に大気質モデルの予測性能を全国的に検証した。なお、濃度計算は気象データの作成条件に影響を受けることから、表(3)-5に示したように、境界層モデルと地表面モデルの3組(C00:MYJとNoah LSM、C01:ACMとPX LSM、C02:YSUとNoah LSM)と客観解析データの2種類(F:NCEP FNL、M:MANAL)を掛け合わせた計6ケースの計算を実行した。検証対象は、国設4局(笠岳、川崎、大阪、尼崎)と東京都PM_{2.5}監視局(綾瀬、町田)におけるPM_{2.5}濃度と、埼玉県加須市(旧騎西町)と大阪府堺市におけるPM_{2.5}成分濃度である。成分濃度データについては、埼玉県環境科学国際センターと大阪府立大学より提供を受けた。

図(3)-21、図(3)-22に、全6局平均濃度の月変化について観測値と計算値を示す。PM_{2.5}の計算濃度は、どの気象データを用いた場合でも観測された季節変動を概ね再現している。特に4~5月はほぼ観測値に一致する。6~10月は気象データによりばらつきが見られ、同じ境界層・地表面モデルであれば、MANALを使用したほうが再現性が高い。11~3月は気象データ間の差異は小さいが、一貫して観測値より低い。このPM_{2.5}濃度の再現性は他の汚染物質に比べて良好である。なお、計算値が観測値より大幅に過小となるCO濃度については、後に考察する。

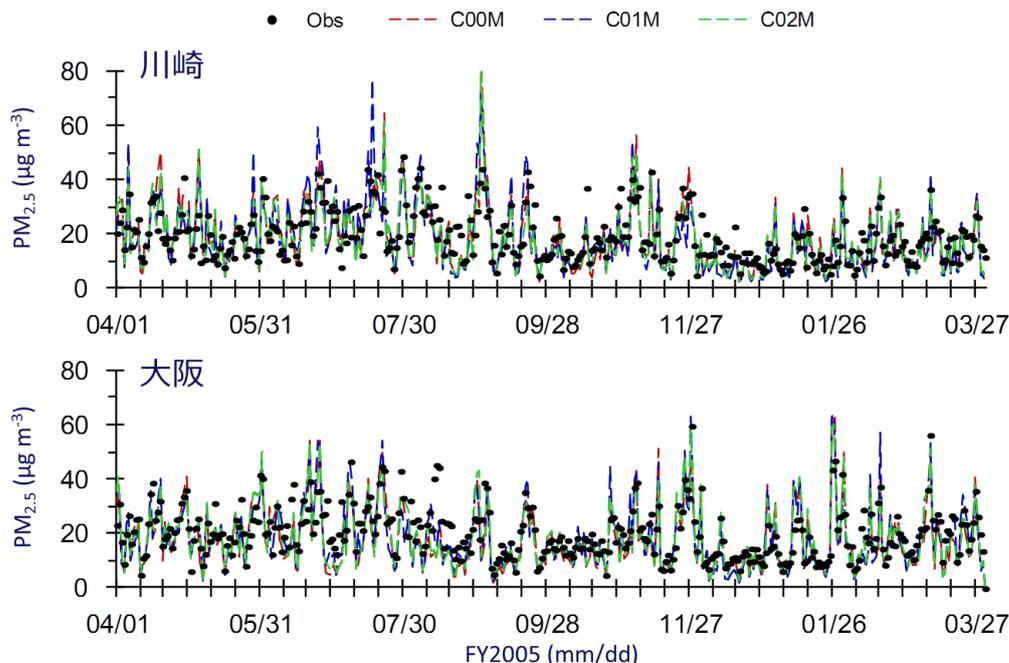


図(3)-21 全局平均のPM_{2.5}濃度の月変化



図(3)-22 全局平均の各種汚染物質濃度の月変化

次に、日単位のPM_{2.5}濃度について整合性を確認する。図(3)-23に、川崎局と大阪局で観測された日平均PM_{2.5}濃度と計算値を示す。なお、計算値は前述のように整合性の高かったMANALを用いた結果のみを示した。モデルは日々の濃度変動をよく捉えており、日平均濃度を高い精度で予測できているようにみえる。なかでも境界層モデルとしてYSUを、地表面モデルとしてNoah LSMを用いたケース (C02M) のPM_{2.5}濃度再現性は高く、川崎局で相関係数は0.8となった。

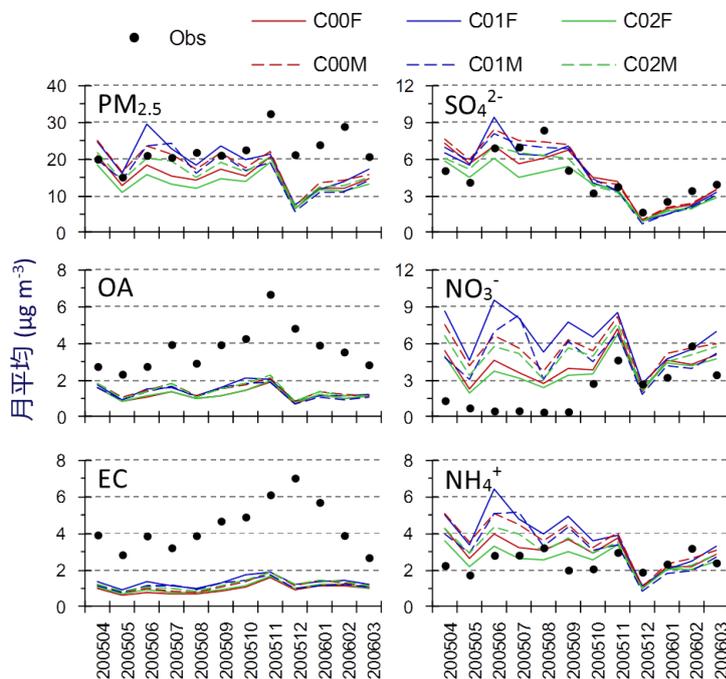


図(3)-23 日平均 PM_{2.5} 濃度の経時変化

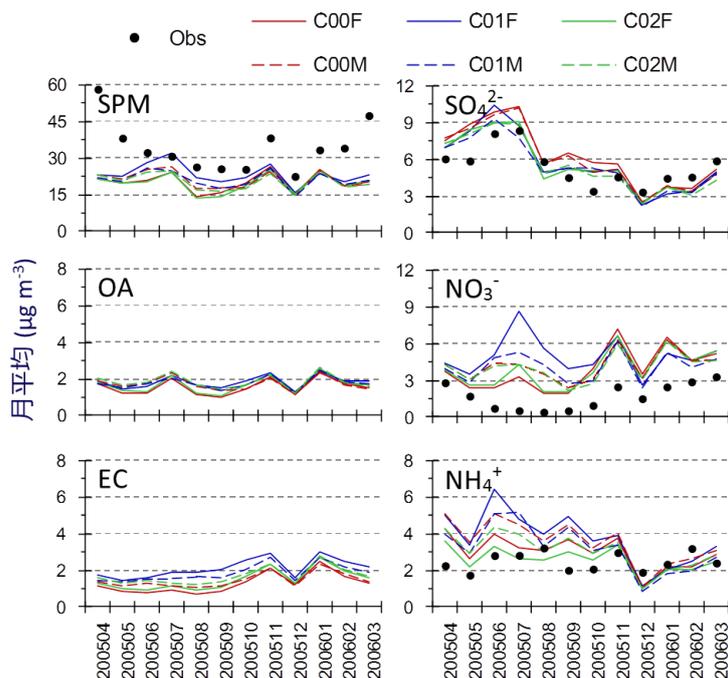
次に、PM_{2.5} 主要成分について比較する。図(3)-24 と図(3)-25 は、埼玉県加須市（騎西）と大阪府堺市で観測された PM_{2.5}（堺は SPM）とその主要成分の月平均濃度について計算値と比較したものである。騎西において、PM_{2.5} 濃度は過小予測の 11～2 月を除くとよく再現されている。SO₄²⁻ 濃度に対しては、一年を通じて観測値が再現されている。しかしながら、NO₃⁻ 濃度は暖候期に低下するのに対し、モデルは寒候期と同程度かそれ以上の濃度を計算している。12～2 月の厳冬期の再現性は高い。NH₄⁺ 濃度は、NO₃⁻ 濃度とほぼ同じ予測傾向にあり、暖候期に NH₄NO₃ 粒子が過大に生成されたことが示唆される。炭素成分（OA と EC）の濃度は一貫して過小予測であり、特に冬季はその傾向が著しく、PM_{2.5} 濃度の過小予測の主要な原因となっている。堺においては炭素成分のデータがないが、SIA 成分については騎西と同様の予測傾向がみられる。

気象データ別にみると、特にNO₃⁻（とNH₄⁺）濃度はその影響を強く受けるが、OAは気象データによる濃度差が小さくみえる。これは、濃度に影響する気象要素の多寡によると考えられる。

(2) の 1) において、サブテーマ 1 の短期的な観測結果に対し、モデルはPM_{2.5} 質量濃度の再現性が高く見えたが、これはOA濃度に対する過小予測とNO₃⁻ 濃度に対する過大予測が相殺された結果であることを示した。これと同様のことが騎西と堺の通年観測データに対しても確認された。そこで、UMICS2/3においては、特に再現性の低いNO₃⁻ とOAに対する予測精度改善を主な目的として、比較計算と感度計算を計画した。



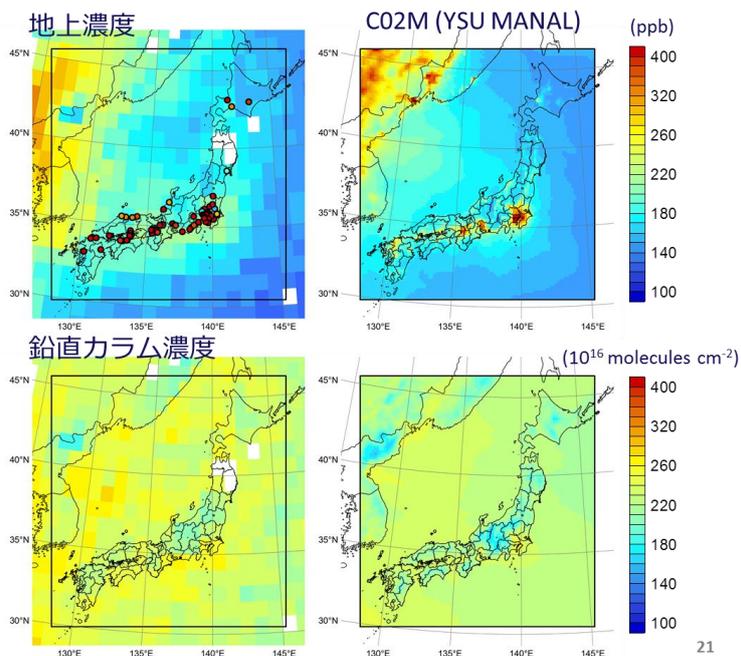
図(3)-24 騎西における PM_{2.5} 主要成分濃度の観測値と計算値



図(3)-25 堺市における SPM 主要成分濃度の観測値と計算値

2) 衛星データによるCO濃度の検証

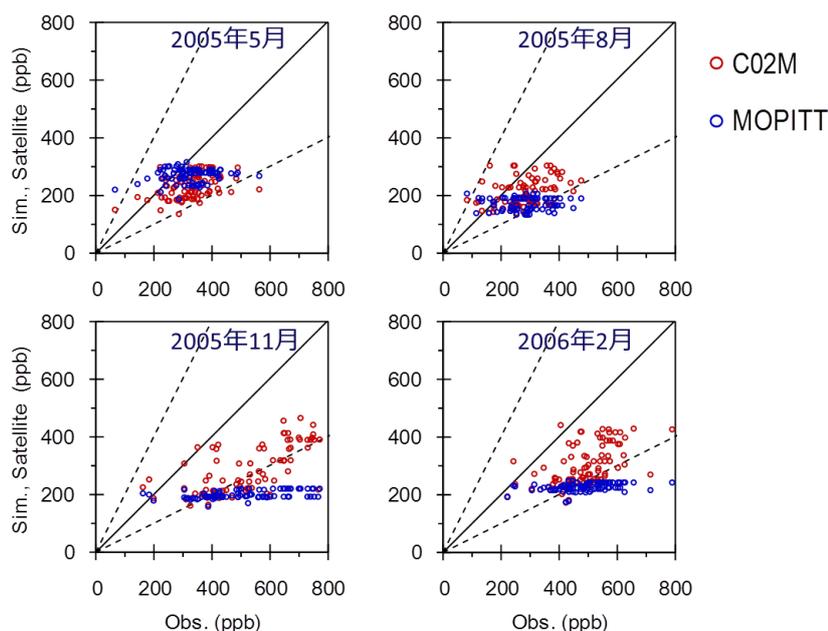
前述したように、CMAQはどの気象データを用いても寒候期のCO濃度を過小に予測した（図(3)-22）。この原因を調べるため、人工衛星EOSに搭載のMOPITTによるCO濃度データと比較した。図(3)-26は、2005年11月のMOPITTと計算（C02Mケース）による地上付近CO濃度およびカラム量の分布である。地上付近の濃度分布図には、常時監視測定局（常監局）のデータも併記した。



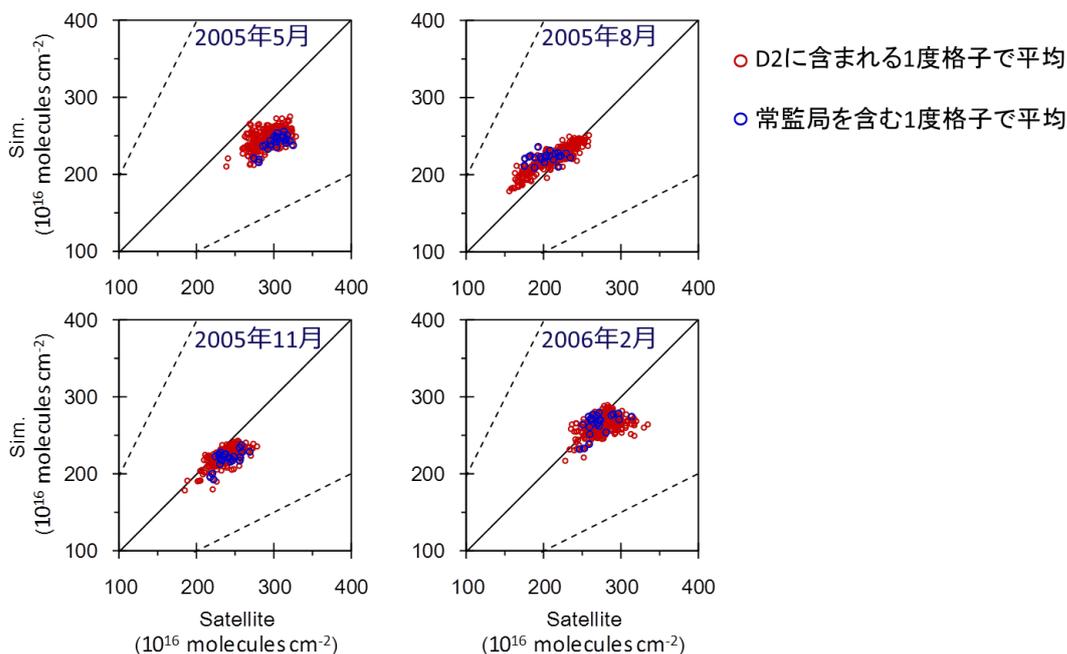
図(3)-26 観測と計算によるCO濃度分布（上：地上付近濃度、下：カラム量）

地上付近濃度をみると、MOPITTのデータは常監局の測定値よりかなり低いようである。計算値は大都市圏に高濃度が集中しているが、それ以外の地点ではかなり低い。一方、カラム量をみると、山地で低い分布が観測値と計算値で共通している。次に、2005年5月、8月、11月、2006年2月について、観測値と計算値を散布図で比較した（図(3)-27、図(3)-28）。MOPITTによる地上付近濃度データは精度に問題があるようにみえるので除外する。常監局の測定値と比較すると、特に寒候期に計算値が低く、CO濃度の過小予測がより広範囲で確認された。次に、カラム量について比較する。5月に計算値がやや過小であるが、いずれの月もMOPITT観測値と計算値はよく一致している。もし、MOPITTのカラム量を信頼するとすれば、寒候期の過小予測は、モデルの鉛直拡散が過大で地上付近の濃度を低下させすぎた、と理解される。これは、排出量データではなく、物質輸送過程に課題のあることを示唆している。

COはPM_{2.5}の生成にほとんど関与しないが、ECなどと同様に燃焼起源の汚染物質である。他の一次発生物質も類似した挙動を示すと考えられ、こうした解析が有効と考えられる。



図(3)-27 常監局で測定されたCO濃度に対するMOPITT観測値とモデル計算値の比較



図(3)-28 MOPTTで測定されたCOカラム量に対するモデル計算値の比較

(4) UMICS2/3

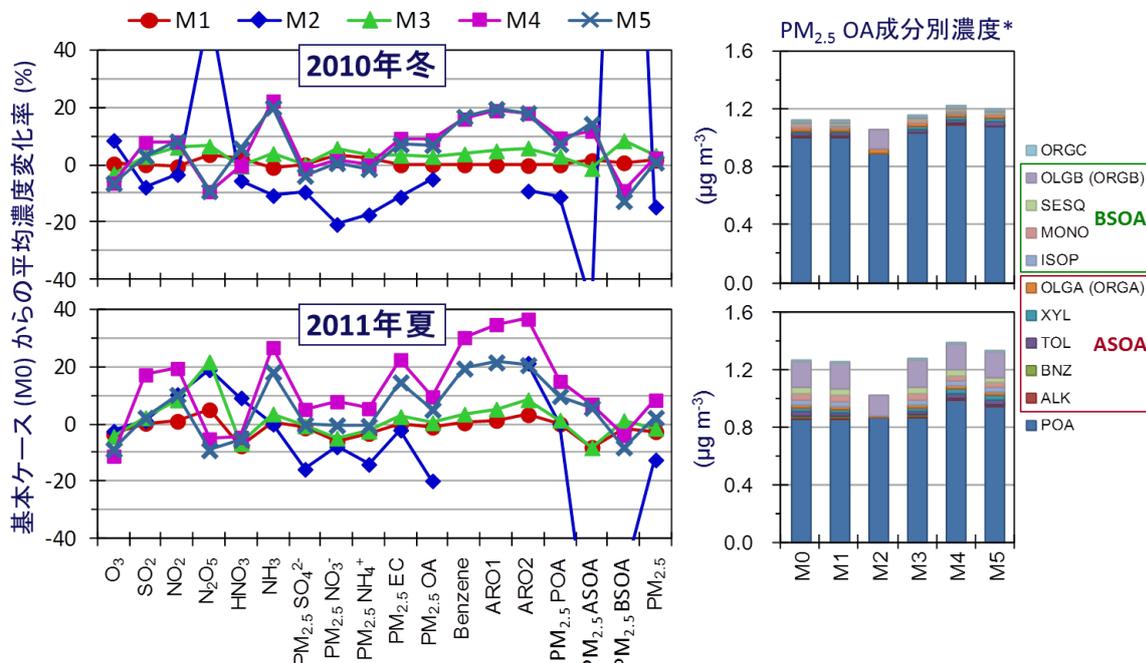
これまでみてきたように、大気質モデルのPM_{2.5}濃度再現性は高いが、これはおもにNO₃濃度の過大予測とOA濃度の過小予測が相殺した結果であった。そこで、NO₃濃度とOA濃度の予測精度を改善することをおもな目的として、比較試験と感度解析を実施した。以下、各項目について結果を示す。

1) モデルの比較試験

まず、表(3)-7に示した各モデル (M1~5) と基本モデル (M0) との違いを成分別に述べる。図(3)-29に、各モデルで計算された評価対象期間・領域の平均濃度のM0の計算結果からの変化率を示す。M1は光解離反応速度をテーブル参照 (M0) からイン・ライン計算に変更したものであるが、濃度変化は小さい。M2は気相化学反応の解法をebiからros3に、エアロゾル過程をaero5からaero4に、雲過程をacmからradmに変更したものである。おもにエアロゾル過程の変更の影響が大きく、SIA成分は10~20%減少し、前駆ガス成分は増加した。aero5ではセスキテルペンの導入などによりSOA濃度は上昇したが、OA濃度の過小予測を解消するほどではない。M3は、東アジア領域から関東領域まで移流計算方法を yamo から ppm に変更したものである。2011年夏のN₂O₅濃度が約20%上昇したが、それ以外の成分はほとんど変化していない。大規模点源の付近などでは移流スキームの特徴が現れやすいが、ある程度の範囲で平均化すると、その違いは微小になるものと考えられる。M4はCMAQのバージョンが4.7.1から5.0に、M5は5.0.1に上げられている。M4とM5は計算領域が異なるが、両者に大きな違いはみられない。M0からの変化を見ると、両期間とも多くの成分で濃度が上昇しており、その程度は夏のほうが大きい。SO₂やECなど一次物質の変化率が大きいこと

から、バージョン5で拡散係数下限値が引き下げられた影響が大きいと考えられる。

以上からすると、CMAQのバージョンや構成のみでNO₃濃度とOA濃度の予測を大幅に改善するのは難しいといえる。



図(3)-29 各モデルの基本ケース (M0) からの平均濃度の変化率 (左) と、OA成分濃度 (右)

2) 気温・湿度の感度

気温は半揮発性成分のガス・粒子平衡に影響し、高温なほどガス側に平衡が傾く。また、粒子を覆う水分量は相対湿度に対応するため、水溶性成分は高湿度側で粒子化が促進される。

図(3)-30に、2010年冬および2011年夏の各ケースの関東平野部平均の濃度変化を示す。これによると、HNO₃およびNH₃は増加し、NO₃⁻およびNH₄⁺は減少した。SOAも、半揮発性成分のガス・粒子分配が気温により影響されるため、わずかに増減した。NH₄NO₃のガス・粒子平衡の変化によるNO₃⁻濃度への影響は大きく、気温の再現性は非常に重要である。ただし、標準気象データにおける気温の誤差は、感度実験における気温の振り幅に比べてかなり小さい。

3) HNO₃とNH₃の乾性沈着速度の感度

乾性沈着はガス成分の大気中からの主要な除去プロセスである。乾性沈着によるHNO₃とNH₃の濃度変化が、平衡関係にある粒子状のNO₃⁻およびNH₄⁺の濃度に影響すると考えられる。そこで、関東域においてHNO₃とNH₃の乾性沈着速度を一律5倍 (Vd5)、2倍 (Vd2)、0.5倍 (Vd0.5)、0.2倍 (Vd0.2) し、濃度への影響を評価した。標準ケースにおける関東域平野部のHNO₃とNH₃の平均乾性沈着速度は、2010年冬で1.4 cm s⁻¹と1.2 cm s⁻¹、2011年夏で1.7 cm s⁻¹と1.5 cm s⁻¹である。

図(3)-31に、2010年冬および2011年夏の各ケースの関東平野部平均の濃度変化を示す。沈着速度

とともに HNO_3 および NH_3 の濃度が増加し、それに伴って NO_3^- と NH_4^+ の濃度も増加した。すなわち、乾性沈着速度の増大によって NO_3^- 過大評価が改善される可能性があり、ガス成分の乾性沈着過程の妥当性評価について検討する必要がある。

4) NO_x 排出量の感度

NO_x は大気中での反応によって酸化が進むと HNO_3 、 N_2O_5 に変化し、 NO_3^- の生成につながる。そこで、関東域において NO_x の排出量を $\pm 40\%$ 、 $\pm 20\%$ 変化させ、濃度への影響を評価した。

図(3)-32に、2010年冬および2011年夏の各ケースの関東平野部平均の濃度変化を示す。 NO_x の排出増加により NO_2 濃度は上昇したが、タイトレーションにより O_3 濃度は低下した。そのため、 N_2O_5 、 HNO_3 、 NO_3^- の濃度は NO_2 濃度ほど大きく変化しない。 NO_3^- 濃度は、 NO_x 排出量を40%減少させることで2010年冬は6%、2011年夏は12%の低下であった。関東域の NO_x 排出量推計において、総量については不確実性が小さいと考えられるが、空間分布については不確実性が大きい可能性があるため、地域別での違いについても今後検討を行っていく必要がある。

5) NH_3 発生量の感度

NH_3 は SO_4^{2-} や NO_3^- を中和する NH_4^+ の前駆ガスであり、 NO_3^- の生成に影響すると考えられる。本課題のサブテーマ2では、 NH_3 発生量推計の精緻化を進めてきた。そこで、サブテーマ2で作成した季節変化が抑制された家畜および有機肥料由来の NH_3 発生量を使用し、濃度の変化を調べた。

その結果(図(3)-33)、 NH_3 発生量が冬に増加、夏に減少したため、 NO_3^- 濃度も冬に上昇、夏に低下した。 HNO_3 濃度はこれとは逆の変化を示し、総 NH_3 が多い(少ない)ために NH_4NO_3 の生成が促進(抑制)されたといえる。

6) N_2O_5 不均一反応の感度

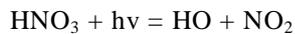
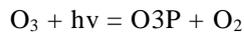
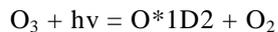
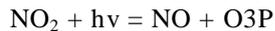
N_2O_5 の粒子表面における不均一反応は夜間の主要な HNO_3 生成プロセスである。この不均一反応の反応速度定数は、反応確率($\Gamma_{\text{N}_2\text{O}_5}$)を用いて表現される。 $\Gamma_{\text{N}_2\text{O}_5}$ の値が0では不均一反応は起こらず、値が大きいほど反応が起こりやすい。CMAQでは粒子相モジュールのバージョンアップに伴って $\Gamma_{\text{N}_2\text{O}_5}$ のパラメタリゼーション手法も変更されている。ここでは、関東域において $\Gamma_{\text{N}_2\text{O}_5}$ の値あるいはパラメタリゼーション手法を0(Γ_0)・0.1²¹⁾($\Gamma_{0.1}$)・aero3の手法²²⁾($\Gamma_{\text{ae}3}$)・aero4の手法²³⁾($\Gamma_{\text{ae}4}$)・aero5の手法²⁴⁾(標準)として、濃度への影響を評価した。0.1はaero3以前に使用されていた値で、近年の研究からこの値は $\Gamma_{\text{N}_2\text{O}_5}$ の上限値と考えられている。

図(3)-34に、2010年冬および2011年夏の各ケースの関東平野部平均の濃度変化を示す。標準ケースに比べて、 Γ_0 ケースは粒子表面における N_2O_5 から HNO_3 への変化が起こらないため、 N_2O_5 濃度が高く HNO_3 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 濃度が低い。 $\Gamma_{0.1}$ ケースは非常に効率よく不均一反応が進むため、その逆の傾向である。また、 $\Gamma_{\text{ae}3}$ ケースは標準ケースよりもやや不均一反応が起こりにくく、 $\Gamma_{\text{ae}4}$ ケースは標準ケースとあまり差がない。これらの傾向は、2010年冬と2011年夏で概ね同様であるが、2010年冬の方がより感度が大きくなっている。標準ケースに対する2010年冬および2011年夏の平均 NO_3^- 濃度変化率は、 Γ_0 ケースで19%および10%低下、 $\Gamma_{0.1}$ ケースで28%および13%上昇、 $\Gamma_{\text{ae}3}$ ケースで6%および4%低下、 $\Gamma_{\text{ae}4}$ ケースで3%上昇および2%低下となった。標準ケースと Γ_0 ケースの差は、標準ケースにおける N_2O_5 不均一反応の NO_3^- 濃度への寄与を示しており、この不均一反応

はNO₃⁻生成において重要であるといえる。CMAQの各粒子相モジュールにおけるΓ_{N2O5}のパラメタリゼーション手法による違いがNO₃⁻濃度に与える影響は限定的であり、NO₃⁻過大評価の根本的な原因は別にあると考えられるが、予測精度改善のためにN₂O₅不均一反応に関する議論は継続的に行っていく必要がある。

7) 光解離速度の感度

光化学反応は日中の主要なHNO₃生成プロセスである。そこで、関東域において以下の反応の光解離速度を20%低下させ、濃度への影響を評価した。



その結果、NO₂とO₃の光解離速度を20%低下させても、HNO₃、NO₃⁻濃度は1~3%程度しか変化せず、影響は限定的であった。HNO₃の光解離速度の低下は、HNO₃、NO₃⁻濃度にほとんど影響を与えなかった。

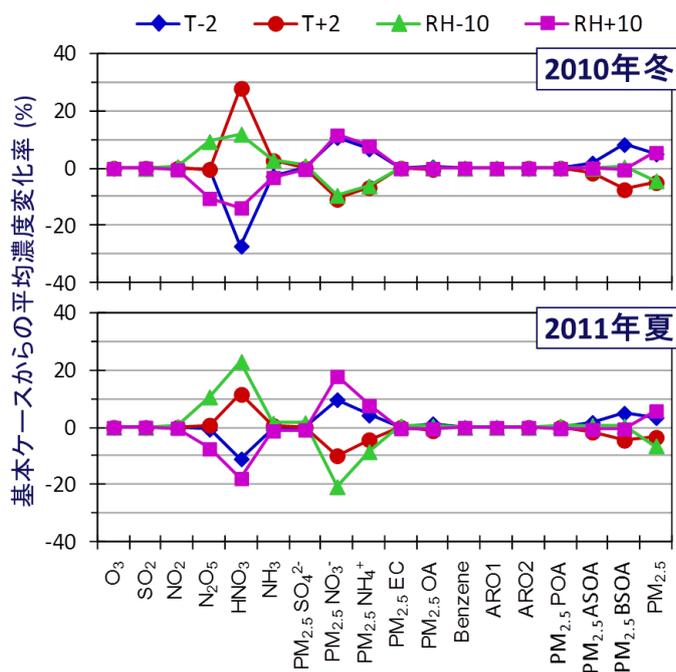
8) 海塩発生量に対する感度

HNO₃は海塩粒子に沈着すると、脱塩素反応を起こす。そのため、海塩が豊富なところでは、HNO₃は海塩に取り込まれるため、PM_{2.5}のNO₃⁻の生成が抑制されると考えられる。CMAQにおける海塩発生モデルは、外洋と沿岸（波ゾーン）で異なる。基本ケースではWRFの土地利用データを利用したため、外洋のみであった。そこで、国土数値情報を利用して外洋と沿岸（海岸線から10 mまで）の面積データを作成して海塩を発生させ、濃度変化を調べた（surf10）。また、基本ケースの海塩発生量を単純に1.3倍したケース（ss130）も実施した。

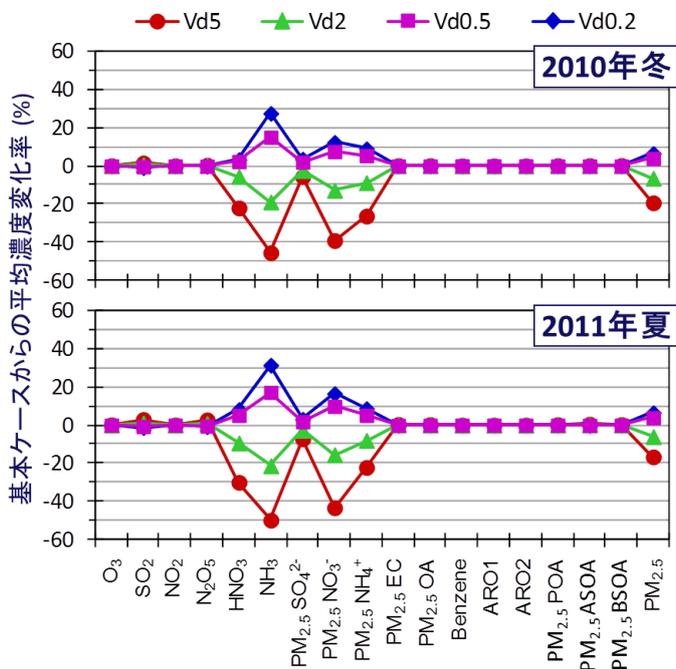
その結果、両ケースとも海塩濃度が上昇したためHNO₃とPM_{2.5}のNO₃⁻の濃度が低下したが、最大（夏のss130）でも変化率は-8%程度であった。

9) 複合的な作用に対する感度

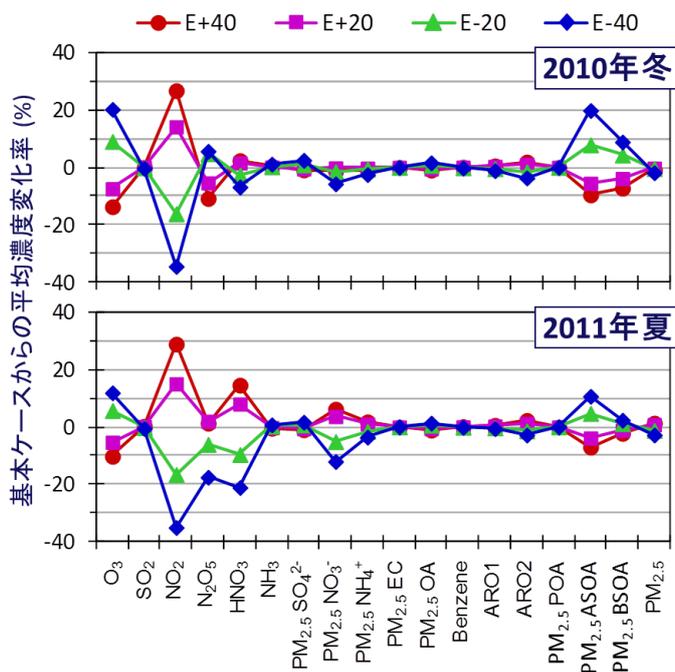
上記2)~8)の結果、NO₃⁻濃度の過大予測を大きく改善する方向に働くのは、HNO₃とNH₃の乾性沈着速度の増大とサブテーマ2で作成したNH₃発生量の採用であることがわかった。そこで、この二つを同時に作用させたときの濃度変化を調べた。図(3)-35は、HNO₃とNH₃の乾性沈着速度を5倍し、かつ、サブテーマ2のNH₃発生量を採用したときの各期間の関東平野部平均濃度の変化を示している。これによると、特に夏の過大予測が大幅に改善されることがわかる。NH₃発生量やHNO₃とNH₃の乾性沈着速度については、ともに検証が困難であるため不確実性が大きく、改善の余地も大きいと考えられる。これらの改善により、NO₃⁻濃度の過大予測も改善される可能性がある。なお、気温と相対湿度も大きく影響したが、エアロゾル・モジュールでのみ変化させたものであり、物理的に正しい状態ではないので除外した。



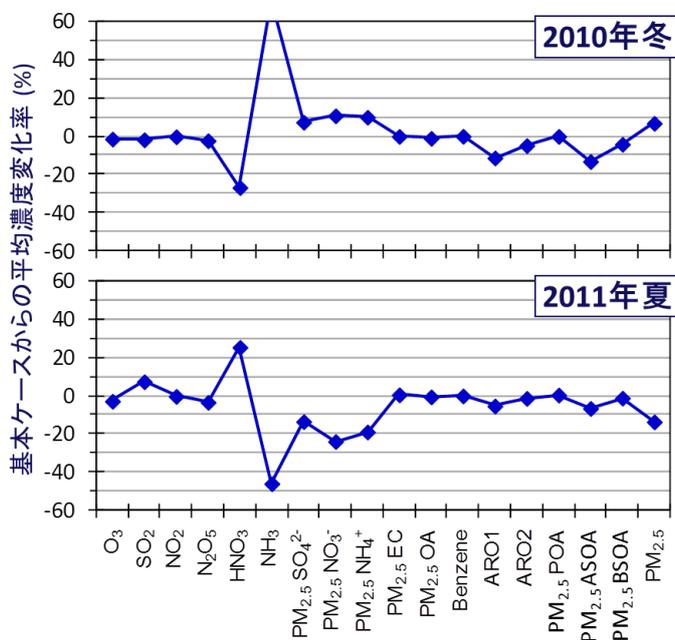
図(3)-30 気温・湿度に対する基本ケースからの観測期間・関東平野部平均濃度の変化率



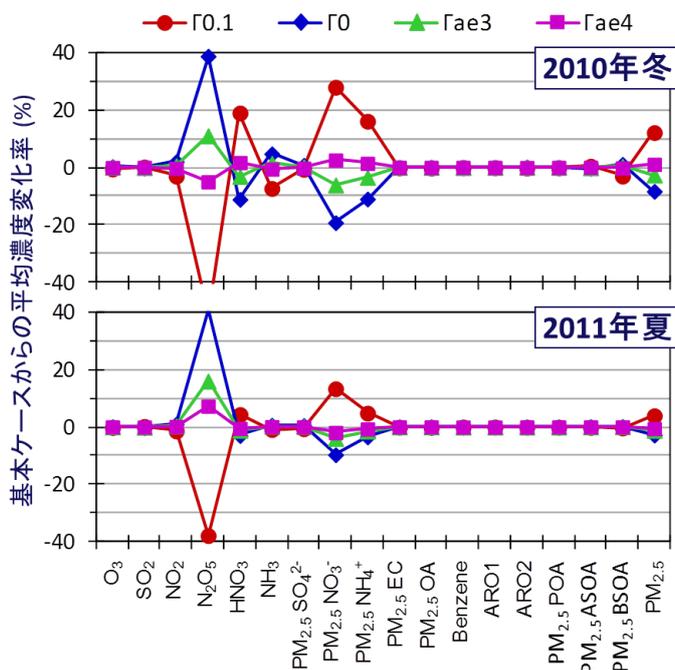
図(3)-31 乾性沈着速度に対する基本ケースからの観測期間・関東平野部平均濃度の変化率



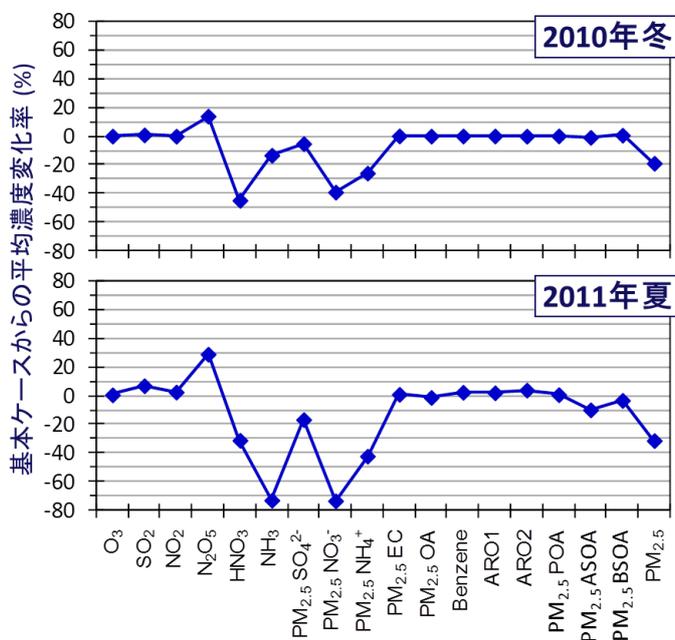
図(3)-32 NO_x排出量に対する基本ケースからの観測期間・関東平野部平均濃度の変化率



図(3)-33 NH₃排出量に対する基本ケースからの観測期間・関東平野部平均濃度の変化率



図(3)-34 N₂O₅不均一反応に対する基本ケースからの観測期間・関東平野部平均濃度の変化率

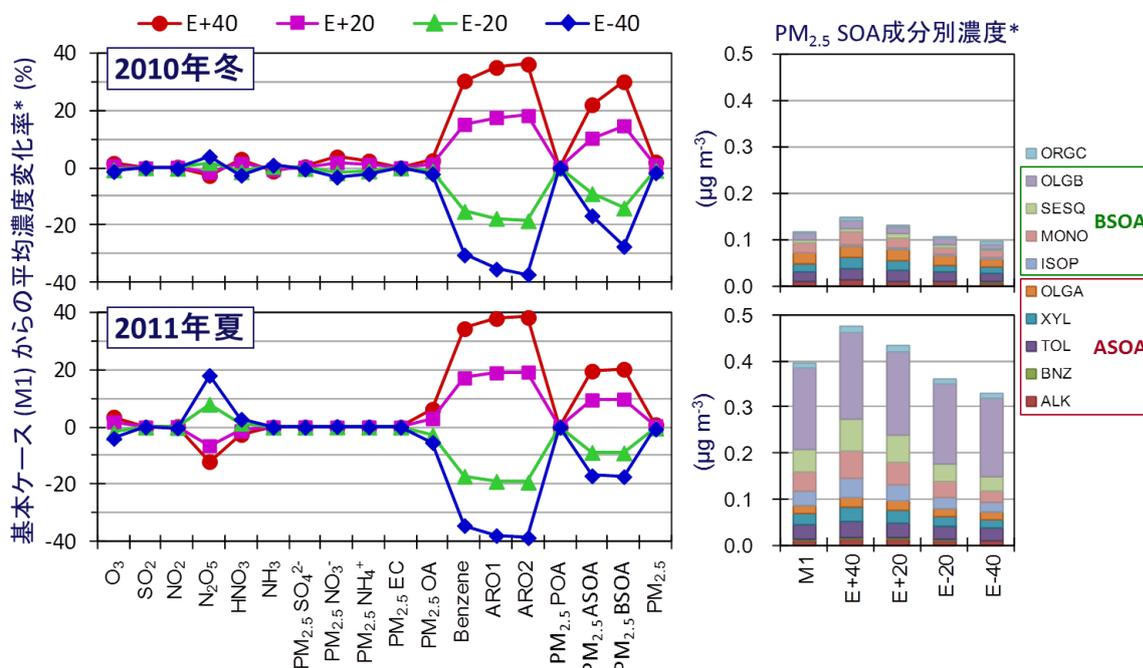


図(3)-35 複合作用による基本ケースからの観測期間・関東平野部平均濃度の変化率

以降は、大気質モデルが過小に予測する傾向のあるOA濃度の予測を改善することを目的に、SOA生成に関係する項目について感度を解析した。なお、サブテーマ2において推計したSVOCと凝縮性ダストに対する感度については、サブテーマ2において実施している。

1 0) VOC排出量に対する感度

図(3)-36に、関東領域におけるVOC排出量を一律に±40%、±20%変化させたときの濃度変化率を示す。ベンゼンなどVOCの一次発生成分はほぼ排出量に応じて濃度が変化した。SOA成分の感度は半分程度に縮小されている。SOA濃度はVOC排出量を40%増やしても劇的に上昇することはない。また、VOC排出量の増加（減少）とともにO₃濃度は上昇（低下）したが、HNO₃/NO₃⁻濃度はO₃とはわずかながら逆方向に変化した。N₂O₅濃度の感度が大きいことから、不均一反応によるHNO₃生成が促進されたためと考えられる。

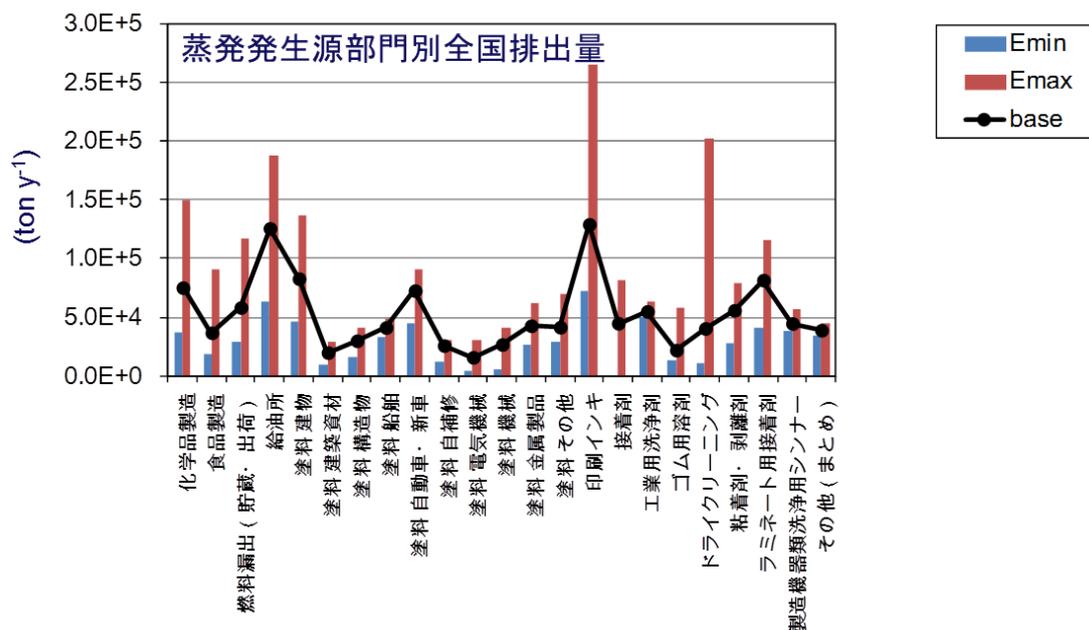


図(3)-36 VOC排出量に対する基本ケースからの変化率（左）と、SOA成分濃度
いずれも、評価対象期間・領域の平均値である。

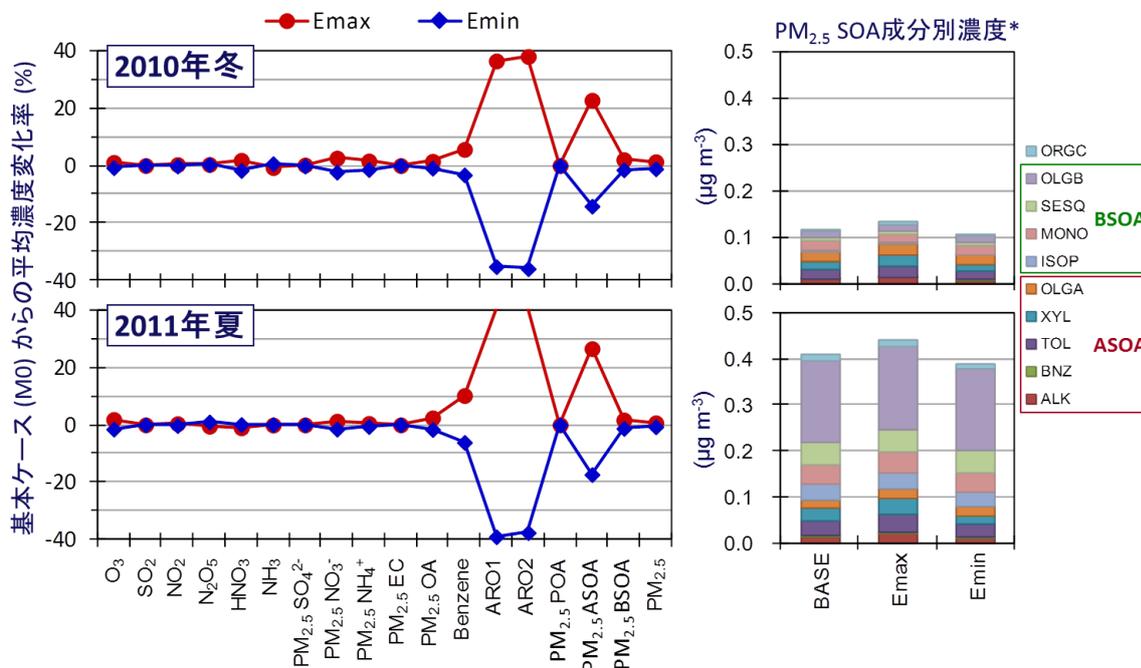
1 1) AVOC排出量に対する感度

1 0) ではVOC排出量を一律に増減させたが、増減幅には根拠はなかった。排出インベントリの精度は発生源種別や物質により異なるはずである。そこで、EMEPがまとめた発生源別の95%信頼区間（下限値：E_{min}、上限値：E_{max}）を蒸発系の人為発生量に適用してみた（図(3)-37）。その結果、発生源によっては40%以上の変化のあることがわかった。そこで、このE_{min}とE_{max}を用いて濃度計算を実施し、基本ケースの感度を調べた（図(3)-38）。その結果、ARO1（ほぼトルエン）とARO2（ほぼキシレン）の濃度が大きく増減し、それらから生成するSOA濃度はVOC排出量

を一律増減した場合よりも大きく変化した。しかしながら、それでもSOA濃度としての変化は小さく、過小予測をVOC排出量で改善するのは困難といえる。



図(3)-37 全国のNMVOC排出量 (base) と、それにEMEPの信頼性区間を適用した結果



図(3)-38 AVOC排出量に対する基本ケースからの変化率 (左) と、SOA成分濃度
いずれも、評価対象期間・領域の平均値である。

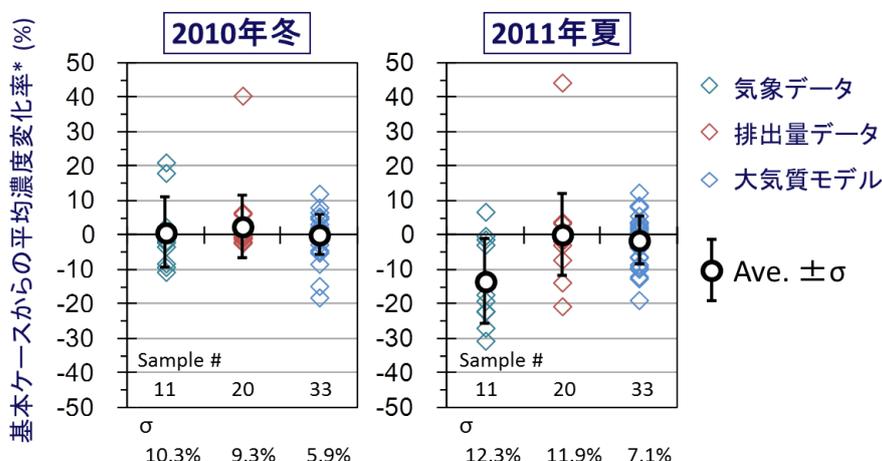
1 2) 植物起源の原因物質発生量推計方法の感度

植物からはVOCなどが放出され、それらがSOA生成に関係していると考えられる。基本ケースでは、デフォルト (MODIS) の植生データをMEGAN v2.04に入力して排出量データを作成した。しかし、USGSの植生データは、近年の土地利用やわが国固有の樹種などを十分に反映していない。また、MEGANはv2.10βに更新されている。そこで、環境省の生物多様性情報システム (J-IBIS) の植生データをMEGAN v2.04に入力したケース (bio01) と、J-IBISデータをMEGAN v2.10βに入力したケース (bio2) についてテルペン類の発生量を調べた。その結果、特に関東地方ではテルペン類の発生量は基本ケースより減少してしまい、SOA成分濃度も低下してしまった。すなわち、植生データの精緻化によりSOA濃度の過小予測は拡大した。なお、植物起源VOC発生量の精度は高めることは、この問題とは関係なく進める必要がある。

以上をまとめると、現状のVOC排出量を増加させてもSOA濃度が上昇してOA濃度の過小予測が解消されることはなかった。すなわち、OA濃度の予測精度を改善するには、サブテーマ2で実施したような未把握の物質 (SVOC、凝縮性ダスト) の排出や未知の生成反応を探索する必要がある。

1 3) 大気質モデルによるPM_{2.5}濃度の予測幅

本研究では多数の感度解析を実施した。ここでは、それらの結果をまとめ、PM_{2.5}濃度の予測幅を示す。図(3)-39は、気象データ、排出量データ、大気質モデル本体 (構成) のそれぞれについて、平均濃度の変化率を集計したものである。気象データに関する感度解析はWRFの境界層モデルや地表面モデル、客観解析データなどを替えて全11ケース実施し、基本ケースからの標準偏差は2010年冬季：10.3%、2011年夏季：12.3%であった。排出量データに関する感度解析はNO_xやVOCの排出量を一律または発生源種毎に変化させて全20ケース実施し、基本ケースからの標準偏差は2010年冬季：9.3%、2011年夏季：11.9%であった。また、モデル本体に関する感度解析はエアロゾル過程や反応スキームなどを替えて全33ケース実施し、基本ケースからの標準偏差は2010年冬季：5.9%、2011年夏季：7.1%であった。つまり、CMAQの入力データや構成に起因するPM_{2.5}濃度の予測幅は10%程度であった。



図(3)-39 気象データ、排出量データ、大気質モデルに起因するPM_{2.5}平均濃度の予測幅

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

これまで国内では大気質モデルの相互比較は行なわれておらず、森野ら¹⁾が唯一の例であった。ただし、参加モデルが別々の気象データと排出量データを使用していたため、モデルによる計算値の差異がモデルに起因するのか、あるいは気象や排出量の違いによるものかを見出すことが困難であった。そこで本研究では、国内で初めて排出量データと気象データを統一させたモデルの相互比較を行ない、モデルに起因する差異を明確に評価できるようになった。また、多くのモデルの参加による感度解析により、種々の要因の影響を包括的に、かつ効率的に評価することが可能となった。その結果として、EC濃度に対する排出量と鉛直拡散の重要性を見出すことができた。モデルが抱える課題を国内有数のモデルユーザーの総意として明確にできたことは、国内における大気質モデル研究の加速度的な発展につながる。

現状の大気質モデルは、NO₃濃度を過大に、OC濃度を過小に予測する傾向がある。これに対して、観測、発生源、モデリングの各分野から大気質モデルの改善に取り組んだ。また、多数の項目に対する大気質モデルの感度解析および比較試験を通じて、モデルおよび入力データに起因する計算結果の変動幅を明らかにした。

1) OC濃度の過小予測に対する改善

- 原因物質であるVOCのうちモデルが直接扱うベンゼン、トルエン、キシレンについてモデルの再現性を確認したところ、地点や成分によっては計算結果が過大であった。OC濃度の改善には結びつかないが、排出インベントリから時間・空間への分配について精査する必要がある。

2) NO₃濃度の過大予測に対する改善

- 大気質モデルに搭載されるガス・粒子分配モジュールは半揮発性成分のガス・粒子分配率を正確に計算しており、そこへの入力条件（ガス+粒子濃度、気温、湿度）の精度向上が必要である。
- NH₃の主要発生源である畜産から堆肥による発生分を切り分け、施肥の時期に応じた発生量の季節パターンを作成した。その結果、夏季に硝酸ガスの粒子化が抑制され、大気質モデルの予測精度が改善された。

3) CMAQおよび入力データに起因する計算結果の誤差

- 国内でもユーザが多く施策においても使用実績のあるCMAQについて、計算設定条件や入力データに対する感度計算を実施した結果、それらに起因する計算結果は10%程度の範囲に収まることがわかった。

以上に基づいて、大気質モデルのPM_{2.5}予測精度を改善するための方策を以下にまとめる。

OCに関しては、現状の知見で可能な予測の改善幅では、実測値の再現性を劇的に向上することは難しい。サブテーマ2で凝縮性ダストを考慮することで大幅な改善を得たが、凝縮性ダストの排出データは他の物質に比べると精度が低く、ひとつの大きな可能性が示されたと考えるべきで

ある。凝縮性ダストの排出量については東京都による調査があるが、これをベースに精度を高めていく必要がある。

NO₃に関しては、NH₃発生量の季節変化を改良することで、予測精度が改善された。しかし、NH₃の発生量調査や大気濃度調査は不確実性が高く、これについても精査していく必要がある。また、前駆ガス（HNO₃、NH₃）の乾性沈着速度も影響が大きい。これを検証するには時間分解能を高めた観測が必要である。

（２）環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

本サブテーマの成果が審議会等で直接参照されたことはない。しかしながら、本サブテーマの研究分担者・協力者は、環境省（PM_{2.5}対策、Ox対策、VOCインベントリ）や国土交通省（船舶排ガス規制）の審議会、委員会、委託事業などにおいて有識者や受託者として深く関与している。こうした活動において、本課題で得られた知見、経験に基づいた意見、技術等を通じて施策の検討に貢献している。

<行政が活用することが見込まれる成果>

本課題は施策に役立つ研究成果の創出を目指し、環境省のPM_{2.5}対策事業に先行する形で実施された。そして、その成果は同事業の推進に大きく貢献するものと思われる。特に、

- 現状の大気質モデルはPM_{2.5}濃度の再現性が良好に見えるが、これはOC濃度の過小予測とNO₃濃度の過大予測が相殺された見かけ上の結果であり、慎重な扱いが必要であることを示したこと
- NH₃の発生量の季節変化を修正し、NO₃濃度の過大予測を大幅に改善したこと
- 施策検討で使用されているCMAQに特化して、モデルの構成や入力データに起因する濃度の予測誤差を定量化したこと

は、同事業に直接的に役立つと考えられる。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない

7. 研究成果の発表状況

（１）誌上発表

<論文（査読あり）>

- 1) H. SHIMADERA, H. HAYAMI, Y. MORINO, T. OHARA, S. CHATANI, S. HASEGAWA and N. KANEYASU: Asia-Pacific Journal of Atmospheric Sciences, 49, 3, 347-360 (2013).
“Analysis of summer-time atmospheric transport of fine particulate matter in Northeast Asia”
- 2) H. SHIMADERA, H. HAYAMI, S. CHATANI, Y. MORINO, Y. MORI, T. MORIKAWA, K. YAMAJI, and T. OHARA: Journal of the Air & Waste Management Association, DOI: 10.1080/10962247.2013.778919 (2013).
“Sensitivity Analyses of Factors Influencing CMAQ Performance for Fine Particulate Nitrate”

<その他誌上発表（査読なし）>

- 1) A. FUSHIMI, Y. MORINO, A. TAKAMI, T. OHARA AND K. TANABE: J. Japan Soc. Atmos. Environ., 46, 84-100 (2011).
 “Toward a Solution of PM_{2.5} Situation: Recent Study and Future Task”

(2) 口頭発表（学会等）

- 1) 嶋寺光、速水洋、森野悠、大原利眞、茶谷聡：第 28 回エアロゾル科学・技術研究討論会（2011）.
 「初冬期のつくばにおける粒子状物質濃度の鉛直分布について～再現計算結果」
- 2) 茶谷聡、森野悠、大原利眞、速水洋：第 52 回大気環境学会年会（2011）.
 「モデル相互比較 UMICS における取り組み」
- 3) 森野悠、大原利眞：第 52 回大気環境学会年会（2011）.
 「MCM を用いた関東地方における二次有機エアロゾルの成分別シミュレーション」
- 4) 嶋寺光、速水洋、森野悠、大原利眞、茶谷聡：第 52 回大気環境学会年会（2011）.
 「大気質モデルを用いた 2007 年夏季関東における微小粒子濃度変動の解析」
- 5) 速水洋、嶋寺光、森野悠、大原利眞、茶谷聡：第 52 回大気環境学会年会（2011）.
 「首都圏の微小粒子状物質に対する発生源寄与解析」
- 6) 森康彰、佐々木寛介、森野悠、茶谷聡、速水洋、森川多津子、梶野瑞王、大原利眞、小林伸治：第 52 回大気環境学会年会（2011）.
 「大気質モデル相互比較のための統一気象モデルシミュレーション」
- 7) 森野悠、大原利眞：第 17 回大気化学討論会（2011）.
 「MCM を用いた関東地方における二次有機エアロゾルの成分別シミュレーション」
- 8) Y. MORINO and T. OHARA : International Aerosol Modeling Algorithms Conference, Davis, USA (2011).
 "Simulation of Chemical Composition of Secondary Organic Aerosol over the Tokyo Metropolitan Area”
- 9) H. SHIMADERA, H. HAYAMI, Y. MORINO, T. OHARA, S. CHATANI and N. KANEYASU : International symposium on aerosol studies explored by electron microscopy, Tsukuba, Japan (2012).
 “Modeling atmospheric transport of fine particulate matter with WRF/CMAQ in the Kanto Region in summer 2007”
- 10) H. SHIMADERA, H. HAYAMI, Y. MORINO, T. OHARA, S. CHATANI, N. KANEYASU and Y. KANAYA : Third International Workshop on Emission Inventory in Asia, Yokohama, Japan (2012)
 “Numerical simulation of long-range transport of black carbon aerosol during early winter in East Asia”
- 11) H. SHIMADERA: International Seminar on Improvement of Air Quality Model for Designing Effective PM_{2.5} Control, Tokyo, Japan (2012)
 “Inter-comparison Study for Improvement of Model Performance for Simulating Urban PM_{2.5} in Japan”
- 12) 萩野浩之、森川多津子、長谷川就一、米持真一、関口和彦、森田諒、熊谷貴美代、山口直哉、

- 飯島明宏、嶋寺光、速水洋：第 29 回エアロゾル科学・技術討論会（2012）
「2011 年夏季関東都市・郊外におけるエアロゾル質量スペクトルの PMF 解析」
- 13) 嶋寺光、速水洋、森野悠、大原利眞、茶谷聡、兼保直樹、金谷有剛：第 29 回エアロゾル科学・技術研究討論会（2012）
「東アジアの冬季季節風による黒色炭素粒子輸送の数値シミュレーション」
- 14) 長谷川就一、米持真一、萩野浩之、関口和彦、熊谷貴美代、山口直哉、飯島明宏、速水洋：第 29 回エアロゾル科学・技術研究討論会（2012）
「夏季と冬季の関東地方における PM_{2.5} 成分の高時間分解同時観測」
- 15) H. HAGINO and T. MORIKAWA: European Aerosol Conference 2012 (2012)
“Comparison of receptor models using synthetic organic aerosol mass spectra.”
- 16) 米持真一、長谷川就一、萩野浩之、熊谷貴美代、山口直哉、関口和彦、飯島明宏、速水洋：第 53 回大気環境学会年会（2012）
「関東地方における PM_{2.5} 無機イオンの高時間分解同時観測（2）－夏季と初冬季の比較－」
- 17) 長谷川就一：第 53 回大気環境学会年会（2012）
「粒子状炭素成分測定におけるアーティファクトの影響検討（2）」
- 18) 森川多津子：第 53 回大気環境学会年会（2012）
「アンモニア排出インベントリの構築について-2」
- 19) 嶋寺光、速水洋、茶谷聡、森野悠、大原利眞、森川多津子：第 53 回大気環境学会年会（2012）
「2010 年冬季と 2011 年夏季の関東における PM_{2.5} 成分の大気質モデルによる再現性」
- 20) 嶋寺光、速水洋、茶谷聡、森野悠、森康彰、森川多津子、山地一代、大原利眞：第 53 回大気環境学会年会（2012）
「大気質モデルによる硝酸塩の再現性向上のための感度解析」
- 21) 嶋寺光、速水洋、茶谷聡、森野悠、大原利眞、森川多津子、森康彰：日本気象学会 2012 年度秋季大会（2012）
「土地利用データの変更による気象・大気質予測への影響」
- 22) H. SHIMADERA, H. HAYAMI, S. CHATANI, Y. MORINO, Y. MORI, T. MORIKAWA, K. YAMAJI, T. OHARA: 11th Annual CMAS Conference, Chapel Hill, NC, U.S. (2012)
“SENSITIVITY ANALYSIS OF INFLUENCING FACTORS ON PM_{2.5} NITRATE SIMULATION”
- 23) 嶋寺光：「原子力発電所事故時の放出量および再飛散量推定手法高度化に関する研究」公開セミナー（WRF 応用研究）（2013）
「気象/大気質モデル（WRF/CMAQ）による微小粒子状物質の長距離輸送シミュレーション」

（3）出願特許

特に記載すべき事項はない

（4）シンポジウム、セミナーの開催（主催のもの）

- 1) International Seminar on Improvement of Air Quality Model for Designing Effective PM_{2.5} Control, 電力中央研究所大手町地区第一会議室, 2012年8月16日.

(5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない

(6) その他

特に記載すべき事項はない

8. 引用文献

- 1) 森野悠、茶谷聡、速水洋、佐々木寛介、森康彰、森川多津子、大原利眞、長谷川就一、小林伸治：大気環境学会誌、45、212-226（2010）.
「大気質モデルの相互比較実験による O₃、PM_{2.5} 予測性能の評価--2007 年夏季、関東の事例」
- 2) Y. MORINO, S. CHATANI, H. HAYAMI, K. SASAKI, Y. MORI, T. MORIKAWA, T. OHARA, S. HASEGAWA and S. KOBAYASHI: Asian J. Atmos. Environ., **4**, 150-156 (2010).
“Evaluation of ensemble approach for O₃ and PM_{2.5} simulation”
- 3) Y. MORINO, S. CHATANI, H. HAYAMI, K. SASAKI, Y. MORI, T. MORIKAWA, T. OHARA, S. HASEGAWA and S. KOBAYASHI: J. Japan Soc. Atmos. Environ., **45**, 212-226 (2010).
“Inter-comparison of chemical transport models and evaluation of model performance for O₃ and PM_{2.5} prediction: Case study in the Kanto area in summer 2007”
- 4) D.W. BYUN and K.L. SCHERE: Appl. Mech. Rev., **59**, 51-77 (2006).
“Review of the governing equations, computational algorithms, and other components of the Models-3 Community Multiscale Air Quality (CMAQ) modeling system overview”
- 5) M. KAJINO, Y. INOMATA, K. SATO, H. UEDA, Z. HAN, J. AN, G. KATATA, M. DEUSHI, T. MAKI, N. OSHIMA, J. KUROKAWA, T. OHARA, A. TAKAMI and S. HATAKEYAMA: Atmos. Chem. Phys., **12**, 11833-11856, doi:10.5194/acp-12-11833-2012 (2012).
“Development of the RAQM2 aerosol chemical transport model and predictions of the Northeast Asian aerosol mass, size, chemistry, and mixing type”
- 6) S. HASEGAWA, S. KOBAYASHI, T. OHARA, K. TANABE, H. HAYAMI, S. YONEMOCHI, N. UMEZAWA, A. IJIMA and K. KUMAGAI: Proc. 49th Annu. Meet. Japan Soc. Atmos. Environ., **377** (2008).
“Fine aerosol measurement and modeling in Kanto Area (1): Outline of the measurement”
- 7) S. HASEGAWA, S. WAKAMATSU and K. TANABE: J. Japan Soc. Atmos. Environ., **40**, 181-192 (2005).
“Comparison of Particulate Carbon Analysis between the Thermal Method and the Thermal/Optical Method Using the Same Ambient Samples”
- 8) W.C. SKAMAROCK, J.B. KLEMP, J. DUDHIA, D.O. GILL, D.M. BARKER, M.G. DUDA, X.-Y. HUANG, W. WANG, and J.G. POWERS: NCAR/TN-475+STR (2008).
“A description of the Advanced Research WRF Version 3”
- 9) S. CHATANI, T. MORIKAWA, S. NAKATSUKA, S. MATSUNAGA, and H. MINOURA: Atmos. Environ., **45**, 1383-1393 (2011).

- “Development of a framework for high-resolution, three-dimensional regional air quality simulation framework and its application to predicting future air quality over Japan”
- 10) 石油エネルギー技術センター : http://www.pecj.or.jp/japanese/jcap/jatop/index_jatop.html
- 11) A. GUENTHER, T. KARL, P. HARLEY, C. WIEDINMYER, P.I. PALMER and C. GERON: *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 3181-3210 (2006).
 “Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature)”
- 12) A. KANNARI, Y. TONOOKA, T. BABA and K. MURANO: *Atmos. Environ.*, 41, 3428-3439 (2007).
 “Development of multiple-species 1 km x 1 km resolution hourly basis emissions inventory for Japan”
- 13) 茶谷聡、森川多津子、中塚誠次、松永壮 : 大気環境学会誌、46、101-110 (2011) .
 「3次元大気シミュレーションによる 2005 年度日本三大都市圏 PM_{2.5} 濃度に対する国内発生源・越境輸送の感度解析」
- 14) Q. ZHANG, D.G. STREETS, G.R. CARMICHAEL, K.B. HE, H. HUO, A. KANNARI, Z. KLIMONT, I.S. PARK, S. REDDY, J.S. FU, D. CHEN, L. DUAN, Y. LEI, L.T. WANG and Z.L. YAO: *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 5131–5153 (2009).
 “Asian emissions in 2006 for the NASA INTEX-B mission”
- 15) T. OHARA, H. AKIMOTO, J. KUROKAWA, N. HORII, K. YAMAJI, X. YAN and T. HAYASAKA: *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 4419-4444 (2007).
 “An Asian emission inventory of anthropogenic emission sources for the period 1980-2020”
- 16) L.K. EMMONS, S. WALTERS, P.G. HESS, J.-F. LAMARQUE, G.G. PFISTER, D. FILLMORE, C. GRANIER, A. GUENTHER, D. KINNISON, T. LAEPPLER, J. ORLANDO, X. TIE, G. TYNDALL, C. WIEDINMYER, S.L. BAUGHUM and S. KLOSTER: *Geosci. Model Dev.*, 3, 43-67 (2010).
 “Description and evaluation of the Model for Ozone and Related chemical Tracers, version 4 (MOZART-4)”
- 17) EMEP/EEA: Technical report No 9/2009 (2009)
 “Air pollutant emission inventory guidebook – 2009”
- 18) 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 20 年度浮遊粒子状物質合同調査報告書」 (2009) .
- 19) ムラタ計測器サービス株式会社「平成 20 年度環境省請負業務結果報告書、平成 20 年度微小粒子状物質等実測調査データ解析報告書」 (2009).
- 20) M. KAJINO and Y. KONDO, Y.: *J. Geophys. Res.*, 116, D02303, doi:10.1029/2010JD015030 (2011).
 “EMTACS: Development and regional-scale simulation of a size, chemical, mixing type and soot-shape resolved atmospheric particle model”
- 21) F.J. DENTENER and P.J. CRUTZEN: *J. Geophys. Res.*, 98, 7149-7163 (1993).
 “Reaction of N₂O₅ on tropospheric aerosols: Impact of global distributions of NO_x, O₃, and OH”
- 22) N. RIEMER, H. VOGEL, B. VOGEL, B. SCHELL, I. ACKERMANN, C. KESSLER and H. HASS:

J. Geophys. Res., 108D4, 4144, doi:10.1029/2002JD002436 (2003).

“Impact of the heterogeneous hydrolysis of N₂O₅ on chemistry of nitrate aerosol formation in the lower troposphere under photosmog conditions”

- 23) M.J. EVANS and D.J. JACOB: Geophys. Res. Lett., 32, L09813, doi:10.1029/2005GL022469 (2005).

“Impact of new laboratory studies of N₂O₅ hydrolysis on global model budgets of tropospheric nitrogen oxides, ozone, and OH”

- 24) J.M. DAVIS, P.V. BHAVE and K.M. FOLEY: Atmos. Chem. Phys., 8, 5295-5311 (2008).

“Parameterization of N₂O₅ reaction probabilities on the surface of particles containing ammonium, sulfate, and nitrate”

Evaluation of Validity and Predictability of Air Quality Modeling for Urban PM_{2.5} in Japan

Principal Investigator: Hiroshi HAYAMI

Institution: Central Research Institute of Electric Power Industry (CRIEPI)
1646 Abiko, Abiko City, Chiba 270-1194, JAPAN
Tel: +81-4-7182-1181 / Fax: +81-4-7183-2966
E-mail: haya@criepi.denken.or.jp

Cooperated by: National Institute for Environmental Studies, Center for Environmental Study in Saitama, Gunma Prefectural Institute of Public Health and Environmental Sciences, Takasaki City University of Economics, Saitama University, Japan Automobile Research Institute, Toyota Central R&D Labs., Inc.

[Abstract]

Key Words: PM_{2.5}, air quality modeling, inter-comparison, field campaign, emission inventory

The national air quality standard for PM_{2.5} was established in 2009. This standard was attained only at 27.6% of the general monitoring stations and 29.4% of the road-side monitoring stations in FY2011. The PM_{2.5} is dominated by five major components; sulfate, nitrate, ammonium, elemental carbon and organic aerosol. These components but elemental carbon mainly consist of secondary aerosol. To analyze, evaluate and predict complicated behaviors of secondary aerosol, simulations by air quality models are required. At the present, however, it is difficult to predict PM_{2.5} concentrations with high accuracy by air quality models. Thus, this study aims at establishment of air quality models as a utility tool in policy making for PM_{2.5} control by improving the predictability mainly of secondary aerosol. We plan to carry out field observations of secondary aerosol in the Kanto area, emission studies for missing substances, and air quality model intercomparison.

We conducted field campaigns at five sites in Greater Tokyo to obtain PM_{2.5} datasets for model validation in November 2010 and July 2011. These datasets were provided to modelers for validation and intercomparison. Also, these datasets were used to evaluate gas-aerosol equilibrium model, ISORROPIA, embedded in the most general air quality model, CMAQ. It was shown that ISORROPIA well predicted gas-aerosol partitioning ratios of nitrate, if the inputs to ISORROPIA were accurate. We also conducted field evaluation of artifact on filtered organic aerosol samples. It was estimated that this artifact increased OC concentrations by 10 to 30 %.

For ammonia emissions, the seasonal profile of livestock emissions was renewed by considering season of fertilization. For semi-volatile organic compounds (SVOCs)

emissions, the chemicals and their emitted amounts were derived from the PRTR database. For condensable particles, emissions from large point sources were estimated by using emission factors investigated by the Tokyo Metropolitan Bureau of Environment.

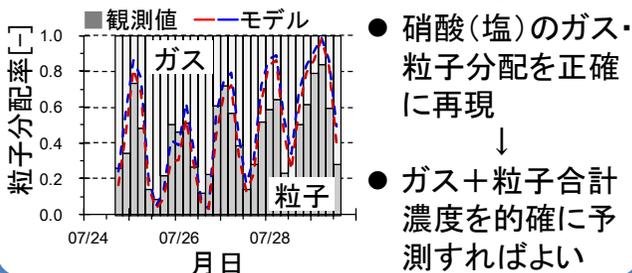
Six CMAQ users attended our model intercomparison project. They all used CMAQ but differed in version and configuration. Variations in concentration calculated by the users ranged within ~10 %. Sensitivity studies were carried out to find out way to improve model predictions for nitrate and organic aerosol. It was found that controlling of gaseous precursors (HNO_3 and NH_3) was most effective for nitrate. For organic aerosol, primary emissions were much more effective than emissions of gaseous precursor, VOC. A lot of sensitivity calculations were summarized to show errors originating from model inputs and configurations. The accuracy for $\text{PM}_{2.5}$ predictions was about 10 %.

わが国都市部のPM_{2.5}に対する大気質モデルの妥当性と予測誤差の評価

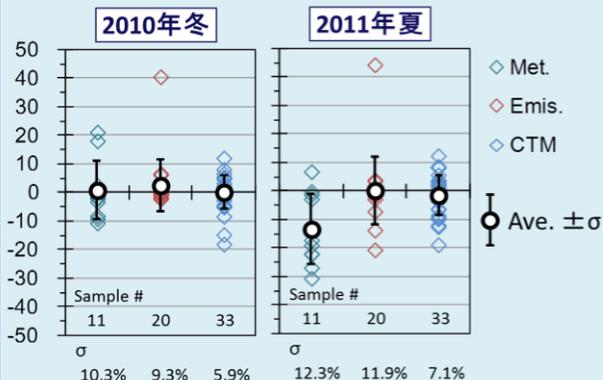
- 現状の大気質モデルは、PM_{2.5}対策検討に使用するには再現性が不十分
- 観測、発生源、モデルの三分野が協働して、特に誤差の大きい硝酸塩と有機物の改善策を検討
- 成分濃度の予測精度を改善、対策事業における検討項目を提示

硝酸塩の改善策

ガス・粒子分配モデルの評価



大気質モデルの予測誤差 (ばらつき)



気象データ作成 (MET)、排出量データ (Emis)、モデル構成 (CTM) に対する PM_{2.5}濃度の変化率 (%)

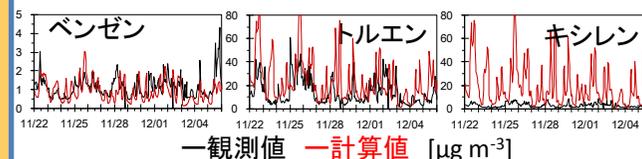
- 入力条件やモデル構成を変えても、多くの場合PM_{2.5}濃度の計算結果は10%程度しか変わらない
- ↓
- 再現性改善には他の方策が必要

有機物(有機炭素)の改善策

捕集フィルタへのVOC吸着影響

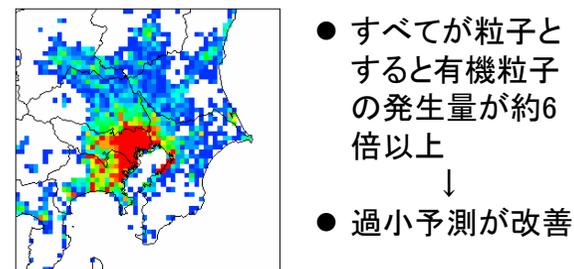


二次有機粒子原因物質の検証

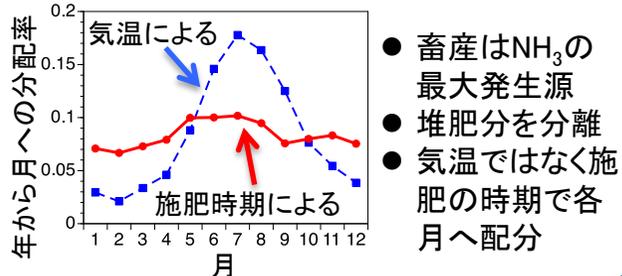


- モデルが直接扱うBTXで検証
- 空間・時刻・季節配分に改善の余地有

SVOC・凝縮性ダストの排出量推計



畜産からのアンモニア発生量



感度解析で濃度制御要因を抽出

- 要因別に解析し高感度の要因を抽出
↓
- NH₃発生量季節変化(上の結果)とガス沈着速度の増大が、硝酸塩濃度の過大予測改善に効果的