

気象因子に対する大気汚染質濃度の感度解析について

野中 善政

Sensitivity analysis of air pollutant concentration for meteorological factors

Yoshimasa Nonaka

要 約

本論文では、汚染質の化学反応による生成・消滅速度と拡散速度がほぼ釣り合った準平衡状態を仮定し、準平衡状態が気象因子（気温・日射量）の変化に追随し、緩やかに変動するという仮定に基づいたボックスモデルを提案した。このモデルは、汚染質濃度の気象因子への感度解析において、(1)積分時間の指定が不要であること、(2)汚染質供給速度の影響・拡散効果に関わるバックグラウンド濃度などの不確定を回避できる、などの特徴を持つ。気象因子に対する汚染質濃度の感度について、モデル計算による感度（ O_3 - NO_x -ROG光化学反応モデルに基づく）の特性について分析し、またモデル計算による感度と観測データの回帰分析により推定された感度を比較した。モデル計算による汚染質濃度・濃度積（インデケータ）の感度は光化学反応モデルの特性を反映しており、本論文で提案した感度解析法が合理的であることが分かった。モデル計算と観測データの回帰分析による感度は、特に NO 濃度の気温感度に関して顕著な差が生じているが、概ね対応している。不一致の原因は光化学反応モデルに関する制約条件、モデルパラメータの不確定、及び気象因子の統計処理における精度にあると考えられる。

Summary

This paper proposes a box model for simulation of air pollutant concentrations which assumes a quasi steady state in which production and destruction of chemical compositions are in equilibrium with its diffusion, which changes slowly according to variation of meteorological factors such as temperature and solar radiation. This model has the merits such that (1) time of numerical integration does not needed to be specified, and (2) influences of emission and background concentration of pollutant on its diffusion can be removed in sensitivity analysis.

The behaviors of sensitivities of chemical compositions and indicators to meteorological factors are analyzed based on the model, and the two kinds of sensitivity obtained from the model and a regression analysis of observed data are compared. It is proved that the behaviors of sensitivity based on the model reasonably reflect characteristics of O₃-NO_x-ROG photochemical system. The sensitivities of chemical compositions and indicators computed with the model generally agree with the ones estimated by the regression analysis, however, there are some differences between them, particularly in sensitivity of NO concentration to temperature. These differences are seemed to originate in the constraints put for the photochemical system, uncertainty in model parameters, and inaccuracy in statistical processing of meteorological factors.

[Key Words :] sensitivity analysis, air pollutant, meteorological factors, box model, quasi-steady state, time of numerical integration, background concentrations, O₃-NO_x-ROG photochemical system, regression analysis

1 はじめに

一般に大気汚染質濃度のシミュレーション方法としてボックスモデル（輸送・拡散過程のモデルパラメータによる単純化の代償として詳細な化学反応過程を採り入れる）が採用され、ボックスモデルにおける汚染質濃度の成分間の依存性（感度）、気象因子などモデルパラメータへの汚染質濃度の依存性（感度）が研究されている^{(1),(2)}。汚染質濃度の時間変化を追跡するボックスモデルでは汚染質濃度の初期値と平衡状態が実現される積分時間を指定する必要があり、感度評価は初期値と積分時間の双方に依存する。本論文では、光化学反応過程・拡散過程の平衡状態を仮定し、積分時間に依存しない感度解析を可能とするボックスモデルを提案する。

また大気汚染自動観測データの回帰解析から求められる汚染質成分（O₃・NO_x・CO・CH₄）の濃度と気象要素（気温・日射量・相対湿度）の依存関係を、Zangら（2005）⁽²⁾の光化学反応モデル（O₃-NO_x-ROG）に基づき、解釈することを試みる。

2 感度解析の定式化

本論文では、汚染質の化学反応による生成・消滅速度とその拡散速度がほぼ釣り合った状態を準平衡状態という。汚染質が気象因子（気温・日射量・湿度）の変化に追従し、その濃度が緩やかに変化する準平衡状態にあるとする。汚染質の濃度と反応速度が一定程度大きく、化学反応の時定数が、気象因子の時間変化と汚染質の輸送・拡散効果の時定数より十分小さいとき、この仮定は満たされるであろう。対象とする汚染質の濃度及び濃度を決定する化学反応式をそれぞれ、 $C_i (i = 1 \sim N)$ 、 $f_i (i = 1 \sim N)$ として、ボックスモデルにおける準平衡状態を次のように表す。

$$f_i(C_1, C_2, \dots, C_N; k_1, k_2, \dots, k_q) - \alpha_i(C_i - C_i^{dif}) + \beta(C_i - C_i^{adv}) + Q_i = 0 \quad (1)$$

ここで、 $k_i (i = 1 \sim q)$ は反応速度係数であり、これらは気温 T 、相対湿度 H (水蒸気分圧 P_H)、日射量 J などに依存するものとする。 Q_i は汚染質の供給速度、 C_i^{dif} 、 α_i は拡散効果に影響を与えるバックグラウンド濃度、拡散速度 (時定数の逆数)、また C_i^{adv} 、 β は移流効果に影響を与えるバックグラウンド濃度、移流速度であり、 α_i は乱流拡散係数 K_i 、拡散スケール L_i^{dif} により、 $\alpha_i = K_i / (L_i^{dif})^2$ と表わせ、また β は平均流速 U 、移流スケール L^{adv} により、 $\beta = U / L^{adv}$ と表わせるものとする。拡散速度 α_i 、拡散スケール L_i^{dif} を各汚染質に固有のパラメータとし、平均流速 U 、移流スケール L^{adv} を全汚染質に共通のパラメータとする。また平均流速 U は観測地周辺の状況に応じて、正・負の値をとり得るものとする。反応速度係数 k_i 、拡散速度 α_i 、移流速度 β が全て与えられ、準平衡状態における濃度の初期値が推定できれば、Newton-Raphson法の適用により、非線形連立方程式(1)を満たす濃度数値解が得られる。しかし大気汚染光化学モデルにおいて扱われる化学種がごく単純なモデルでも20種以上となること、また汚染監視システムにより実際に観測されている化学種がオゾン(O₃)、窒素酸化物(NO_x)、一酸化炭素(CO)、メタン(CH₄)、非メタン炭化(NMHC)など数種類に限られることから、濃度の初期推定値が完全なセットとして得られないという困難があり、仮定した初期値に対応する数値解が観測値に対応しない可能性が生じる。本論文では、前述の問題に対処するため、実際の状況を(1)に反映させて(1)を修正し、連立方程式の次元を実質的に縮小する方法を採る。まず、光化学反応に関わる化学種を、(a)反応時定数が大きく濃度が拡散速度に支配される成分、(b)反応時定数が小さく濃度が拡散効果に支配されない成分、に区分する。(a)は大気汚染観測システムにより観測されており、初期値が推定可能な化学種 (グループ 1)、(b)は直接観測されておらず濃度の初期値が不明なラジカル (グループ 2) と中間生成物 (グループ 3) から成る。グループ 1 の濃度が特定された状態で濃度が相互依存的なグループ 2 の化学種の数、すなわちグループ 2 に関する連立方程式の次元は、消去可能な変数の数すなわちグループ 3 の化学種の数により決まる。連立方程式(1)に実際的な条件を加味して、化学種をグループ分けすることにより、観測データに対応した数値解を求める上での困難が緩和されるものとする。グループ 1、2、3の化学種数をそれぞれ $l, m, n (l+m+n = N)$ として、(1)を次のように書き改める。

$$\begin{aligned}
 & f_i(C_1, C_2, \dots, C_l; C_{l+1}, C_{l+2}, \dots, C_{l+m}; k_1, k_2, \dots, k_q) \\
 & \quad - \alpha_i(C_i - C_i^{dif}) + \beta(C_i - C_i^{adv}) = 0 \quad (i = 1 \sim l) \\
 & g_{i+l}(C_{l+1}, C_{l+2}, \dots, C_{l+m}; C_1, C_2, \dots, C_l; k_1, k_2, \dots, k_q) = 0 \quad (i = 1 \sim m) \\
 & C_{i+l+m} = h_{i+l+m}(C_{l+1}, C_{l+2}, \dots, C_{l+m}; C_1, C_2, \dots, C_l; k_1, k_2, \dots, k_q) \quad (i = 1 \sim n)
 \end{aligned} \tag{2}$$

ここではグループ 2、3の反応時定数が小さいとし、それらの濃度についての拡散効果を見捨している。気象因子に対する成分濃度の感度を求めるため、気象因子を $X_r (i = 1 \dots p)$ として、(2)を偏微分し、グループ 1 についての連立方程式を次のように書き改める。

$$\sum_{j=1}^l \left(\frac{\partial f_i}{\partial C_j} - (\alpha_i - \beta) \delta_{ij} \right) \frac{\partial C_j}{\partial X_r} = - \sum_{j=1}^m \frac{\partial f_i}{\partial C_{j+l}} \frac{\partial C_{j+l}}{\partial X_r} - \sum_{i=1}^n \frac{\partial k_i}{\partial X_r} \quad (i = 1 \sim l, r = 1 \sim p) \tag{3}$$

$$C_j = C_j^0 + \sum_{r=1}^p \delta X_r \frac{\partial C_j}{\partial X_r} \quad (j = 1 \sim l)$$

ここで、 C_j^0 、 δX_r をそれぞれ濃度初期値、気象因子の微小変動量である。(3)の右辺を既知と

すると、変化量 δX_r が適当に設定されれば、(3)は濃度変化率 $\partial C_j / \partial X_r (j = 1 \sim l)$ についての l 元非線形連立となる。感度解析において(3)を採用する利点は、汚染質の供給速度 Q_i 、バックグラウンド濃度 C_i^{dif} 、 C_i^{adv} についての情報を直接必要としないこと、また気象因子の初期値 X_j^0 、濃度初期値 C_j^0 を起点として、気象因子の有限な変動幅に渡り、濃度と濃度の変化率を逐次、計算できることにある。(3)の右辺に現れるグループ2 (ラジカル) の濃度変化率は、気象因子 $X_r + \delta X_r / 2$ 、 $X_r - \delta X_r / 2$ に対する連立方程式 $g_{j+i} = 0 (j = 1 \sim m)$ の数値解の中心差分 $\partial C_{j+i} / \partial X_r (j = 1 \sim m)$ により与える。連立方程式 $g_{j+i} = 0 (j = 1 \sim m)$ の数値解は Newton-Raphson法により求めるものとする。気象因子 $X_r (r = 1 \sim p)$ が特定の気象因子 Z に従属する場合、(3)は次のように書き改められる。

$$\sum_{j=1}^l \left(\frac{\partial f_i}{\partial C_j} - (\alpha_i - \beta) \delta_{ij} \right) \frac{\partial C_j}{\partial Z} = - \sum_{j=l+1}^{l+m} \frac{\partial f_i}{\partial C_j} \frac{dC_j}{dZ} - \sum_{i=1}^q \frac{dk_i}{dZ} \quad (i = 1 \sim l) \quad (4)$$

$$\frac{dk_i}{dZ} = \sum_{r=1}^p \frac{dX_r}{dZ} \frac{\partial k_i}{\partial X_r} = \sum_{r=1}^p \varepsilon_r \frac{\partial k_i}{\partial X_r}, \quad \varepsilon_r \equiv \frac{dX_r}{dZ} \quad (i = 1 \sim q)$$

ここで、 $\varepsilon_r (r = 1 \sim p)$ は気象因子 Z に対する X_r の変化率である。気象因子 X_r に対する成分濃度の感度 $\gamma_{i;j}$ を次のように定義する。

$$\gamma_{i;j} \equiv \frac{X_j}{C_i} \frac{\partial C_i}{\partial X_j} = \frac{\partial \log C_i}{\partial \log X_j} \quad (5)$$

(5)に従い、気象因子 X_r に対する濃度積 (インデケータ) の感度は次のように定められる。

$$\gamma_{ij;k} \equiv \frac{X_k}{(C_i C_j)} \frac{\partial (C_i C_j)}{\partial X_k} = \frac{\partial \log (C_i C_j)}{\partial \log X_k} = \gamma_{i;k} + \gamma_{j;k} \quad (6)$$

$$\gamma_{i/j;k} \equiv \frac{X_k}{(C_i / C_j)} \frac{\partial (C_i / C_j)}{\partial X_k} = \frac{\partial \log (C_i / C_j)}{\partial \log X_k} = \gamma_{i;k} - \gamma_{j;k}$$

3 大気汚染光化学モデル

本論文では、Zang et al.(2005)に列挙されている光化学反応系：R1～R292における気相反応に限定し、無機系：(R1)～(R36)、ホルムアルデヒド系：(R37)～(R50)、アルカン炭化水素系：(R51)、アルケン炭化水素系：(R56)～(R59)、メタン・メチル過酸化ラジカル系：(R116)～(R125)のみを光化学反応系に含め、また反応生成物： XO_2 (NO-to- NO_2 operation)、 XO_2N (NO-to-nitrate operation)、PAR (paraffine carbon bond) を省略した。光化学反応系に含めた化学種は計24成分であり、第2節に述べた化学種のグループ分けを表1のように設定した。

大気汚染自動観測システムでは炭化水素をメタン (CH_4)、非メタン (NMHC) に区分して測定しており、非メタン炭化水素におけるアルカン炭化水素、アルケン炭化水素、芳香族炭化水素の正確な比率が不明であることから、本論文では、試みとして、非メタン濃度 (単位：ppmC) をアルカン、アルケン炭化水素の濃度の合計とし、 $[C_2H_6] : [C_3H_6] = 1 : 9$ の比率で配分した。

表 1 光化学モデルの化学種とグループ分け

| グループ | 化学種 |
|---------------|--|
| グループ 1 (7成分) | O ₃ , NO, NO ₂ , CO, CH ₄ , C ₂ H ₆ (アルカン炭化水素), C ₃ H ₈ (アルケン炭化水素) |
| グループ 2 (5成分) | O ^{(3)P} , OH, HO ₂ , C ₂ O ₃ , CH ₃ O ₂ |
| グループ 3 (12成分) | O ^{(4)D} , NO ₃ , N ₂ O ₅ , H ₂ O ₂ , HNO ₂ , HNO ₃ , CH ₃ OOH, PNA (Pernitric Acid), PAN (Peroxy - Acetyl Nitrate), ETHP (Ethyl Peroxy Radical formed from Alkane), FORM (Formaldehyde), ALD2 (Higher Molecular Weight Aldehyde) |

4. 光化学モデルおよび観測データに基づく感度解析の比較

気象因子への汚染物質濃度の感度について、光化学モデルによる感度と観測データの統計処理から得られる感度を比較する。

4-1 大気汚染自動観測データの統計処理

汚染物質データの統計処理法として、汚染物質濃度、気象因子（気温・日射量・相対湿度・水蒸気分圧）の1時間値をサンプルとする単回帰分析を採用する。統計処理から導かれる気象因子 X_j に対する汚染物質濃度 C_i の感度 $\gamma_{i,j}$ を次のように定義する。

$$\gamma_{i,j} \equiv \frac{\bar{X}_j / \sigma_j}{\bar{C}_i / \sigma_i} r_{ij} \quad (7)$$

ここで、 $\sigma_i, \sigma_j, \bar{C}_i, \bar{X}_j$ はそれぞれ、汚染物質濃度、気象因子の標準偏差、平均値であり、 r_{ij} は汚染物質濃度、気象因子をそれぞれ従属変数、独立変数とした相関係数である。(7)が示すように、回帰係数にもとづく「感度」は概ね「相関係数」を反映するものとなっている。

本論文では気相反応に限定した光化学モデルを採用していることから、雲量3以下の昼間(8時~16時)のデータに限定し、宮崎市内1地点の1年間(2005年)のデータについて回帰分析を行った。表2に汚染物質濃度・濃度積(インデケータ)と気象因子の相関係数、表3に気象因子間の相関係数を示す。表3に示すように、汚染物質濃度・濃度積は、O₃(NO/NO₂)を除き、気温より日射量と高い相関をもつ。しかし、これらの傾向は表3に示すように日射量と気温の間に正相関(0.671)があり、濃度-日射量、濃度-気温の相関が互いに混じりあった結果であることに注意すべきである。日射量に対する気温、および気温に対する日射量の感度(回帰分析)はそれぞれ、0.0072, 6.2であり、統計上は、相対的に気温の変化に対する日射量の変化が大きく、日射量の変化に対する気温の変化が小さいという結果になる。一方、オゾン濃度は日射量・気温に対して、それぞれ正・負の感度をもつため両者の効果は相殺される傾向にある。従って日射量への気温の感度が相対的に小さいため、オゾン濃度-日射量の相関係数は、オゾン濃度-気温のそれと比べて相対的に高く見積られる結果となる。

表2 濃度，濃度積（インデケータ）と気象因子の相関係数.
 (昼間，雲量3以下，2005年1月～12月，宮崎市)

| | 相対湿度 | 水蒸気分圧 | 気温 | 日射量 |
|--------------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| O ₃ | -0.257 | -0.036 | 0.152 | 0.674 |
| O ₃ /NO ₂ | -0.279 | -0.077 | -0.023 | 0.385 |
| NO | 0.287 | -0.039 | -0.105 | -0.456 |
| NO ₂ | 0.178 | -0.001 | 0.071 | -0.088 |
| NO ₂ /NO | -0.263 | -0.026 | 0.148 | 0.540 |
| CH ₄ | 0.078 | 0.001 | -0.056 | -0.217 |
| O ₃ /CH ₄ | -0.191 | 0.008 | 0.180 | 0.682 |
| O ₃ /NO | -0.295 | -0.078 | 0.056 | 0.492 |
| O ₃ (NO/NO ₂) | 0.135 | -0.119 | -0.197 | -0.130 |

表3 気象因子間の相関係数.
 (昼間，雲量3以下，2005年1月～12月，宮崎市)

| | 気温 | 相対湿度 | 水蒸気分圧 | 日射量 |
|-------|-------|-------|-------|-------|
| 気温 | | 0.661 | 0.926 | 0.671 |
| 相対湿度 | 0.661 | | 0.832 | 0.214 |
| 水蒸気分圧 | 0.926 | 0.832 | | 0.536 |
| 日射量 | 0.671 | 0.214 | 0.536 | |

4-2 光化学モデル感度解析における条件設定

本論文では，気温，日射量への汚染質濃度の感度に注目する．光化学モデルによる感度解析においては，気象因子間の依存関係（表3）を予め考慮する．特に水蒸気分圧 e と気温 T の関係については，Clasius-Clapeyronの式

$$e(T) = H \exp\left[\frac{L_V}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right] \quad (8)$$

を採用する．ここで， H ， R ， L_V はそれぞれ相対湿度，水蒸気の気体定数，気化熱である．また気温 T ，日射量 J の依存関係を次のようにおく．

$$J(T) = J_0 \left[1 + \gamma_T^J \left(\frac{T}{T_0} - 1\right)\right], \quad T(J) = T_0 \left[1 + \gamma_J^T \left(\frac{J}{J_0} - 1\right)\right] \quad (9)$$

ここで， γ_T^J ， γ_J^T はそれぞれ日射量の気温感度，気温の日射量感度であり，回帰分析にもとづき，それぞれ6.2，0.0072であるが，モデル計算では $\gamma_T^J=0\sim 4$ ， $\gamma_J^T=0\sim 0.5$ の幅を想定する． J_0 ， T_0 は気温，日射量の統計平均値であり，光化学モデルにおける全ての光解離速度は比日射量 J/J_0 に比例するとする．次に，グループ1化学種：O₃，NO，NO₂，CO，CH₄，C₂H₆，C₂H₆の拡散速度 α_i ($i=1\sim 7$)を化学反応速度の10分の1～100分の1と仮定し，

$$(\alpha_i) = (0.01, 0.01, 0.01, 0.1, 0.0001, 0.0001, 0.0001) \text{ min}^{-1}$$

といた。光化学モデルにおいてCOは主にアルケン炭化水素と酸素原子O(³P)により生成されるが、その生成速度は他成分に比べて際立って小さいため、CO濃度が拡散効果に強く支配されることを想定し、COの拡散速度をO₃, NO, NO₂の10倍としている。CH₄, C₂H₆, C₂H₄の拡散速度をO₃, NO, NO₂の100分の1とした。適切な拡散速度は不明であるが、気象因子への汚染物質濃度の感度が、拡散速度により、大きく左右されないことを確かめた。汚染物質平衡濃度の初期推定値として統計平均値を採用し、

(O₃, NO, NO₂, CO, CH₄, C₂H₆, C₂H₄) = (30.6, 11.5, 12.6, 6.2, 1840, 171, 19.0) ppb とした。相対湿度、気温、比日射量の初期値をそれぞれ65%, 293K, 1.0 とし、第2節(4)に従い、上記の初期値を起点として、気温：293K~313K, 比日射量：0.8~1.2に亘って、逐次、平衡濃度および濃度変化率を求める。

4-3 光化学モデルによる汚染物質濃度-気象因子感度の解釈

図1は汚染物質濃度の気温感度を示し、日射量の気温感度 $\gamma_T^J \equiv \gamma$ を0, 1, 2, 3, 4の5通りに設定し、光化学モデルにより計算した結果である。O₃濃度の気温感度は、 $\gamma_T^J=0$ (日射量と気温が独立) のとき、気温280K以上でマイナスとなるが、 $\gamma_T^J > 3$ のときは日射効果により気温の全域に亘ってプラスに転じる (図1a)。この理由は次のように解釈できる。O₃の生成・消

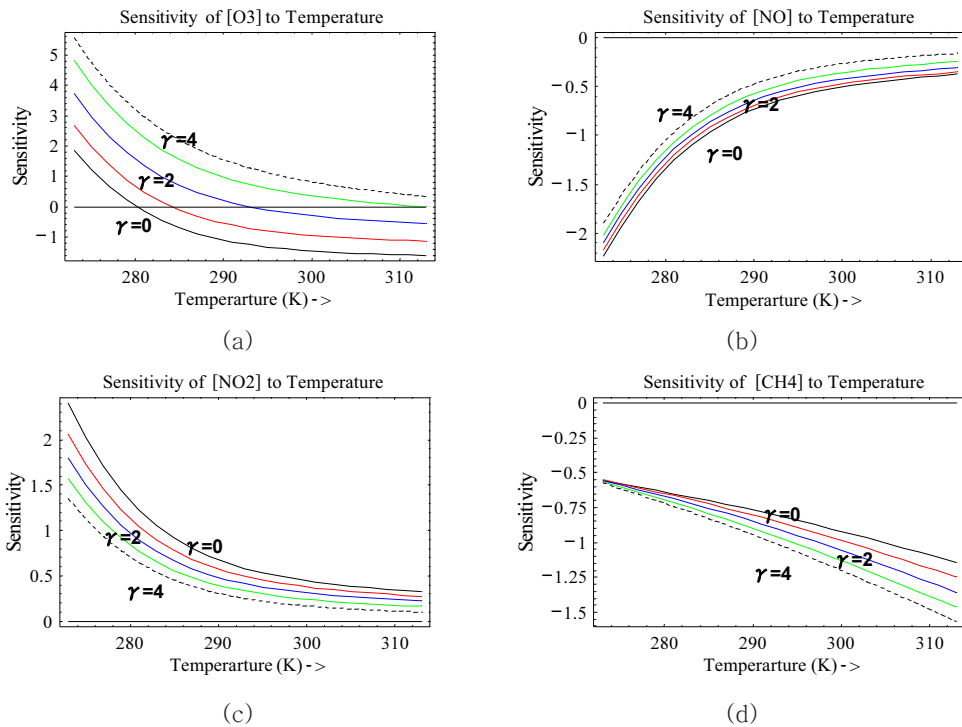


図1 汚染物質濃度の気温感度 (光化学モデル).

日射量の気温感度： $\gamma_T^J(\gamma) = 0, 1, 2, 3, 4$.
 汚染物質：(a) O₃, (b) NO, (c) NO₂, (d) CH₄.

滅に関わる次の3つの主要な反応：



において1行目 (O_3 生成反応), 2~3行目 (O_3 消滅反応) はそれぞれ発熱反応, 吸熱反応であり. 気温の上昇と共に消滅速度の増加により (吸熱反応), O_3 濃度は減少することになる. しかし, $\gamma_T^f > 3$ としたときは, 気温の上昇による日射量の増加が顕著になり, NO_2 の光解が促進されて, $\text{O}(^{\text{P}})$ が増加することになるので, O_3 濃度の気温感度は見かけ上プラスに転じる.

次に NO 濃度の気温感度は全体的にマイナスであるが, 気温の上昇と共に, または日射量の気温感度 γ_T^f の増加と共に, 感度の絶対値が小さくなる (図 1b). この理由は次のように考えられる. NO の生成・消滅に関わる主要な反応：



において2行目, 3行目はそれぞれ吸熱, 発熱の NO 消滅反応であり, 消滅速度への気温効果が相殺される傾向にあるが, 3行目の NO 消滅反応の生成エンタルピーが2行目の消失エンタルピーより大きく, そのため気温の上昇と共に NO 濃度の気温感度の絶対値が小さくなる. 気温の上昇による日射量の増加が顕著なとき (γ_T^f の増大をとまなう), (9)について述べた理由と同様の理由により, $\text{O}(^{\text{P}})$ が増加し, 1行目の反応を介し, NO 濃度は増加する傾向となる. NO_2 濃度の気温感度は NO のそれと対称的になっていることが分かる (図 1c). 次に CH_4 の気温感度は全体的にマイナスであり, 気温の上昇と共に, あるいは日射量の気温感度 γ_T^f の増加と共に, 感度の絶対値が大きくなる (図 1d). この理由は CH_4 の消滅に関わる反応：



の1行目が吸熱反応であることから, 日射量増加による OH 濃度増加の影響が加わり, 気温の上昇, により, CH_4 の消滅反応が促進されることによる.

図2は汚染質濃度の日射量感度を示し, 気温の日射量感度 $\gamma_f^T \equiv \gamma$ を0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5の6通りに設定し, 光化学モデルにより計算した結果である. O_3 濃度の日射量感度は, $\gamma_f^T > 0.3$ のとき日射量の増加による気温の上昇が顕著になり, O_3 濃度への日射量・気温効果が相殺されるため, 比日射量0.96以上でマイナスとなるが, $\gamma_f^T < 0.3$ のときは日射効果が優るため, O_3 濃度の日射量感度はプラスに転じる (図 2a). この理由は(9)の吸熱・発熱反応の効果 = O_3 濃度の気温感度がその日射量感度を下回ることによる. 次に NO 濃度の日射量感度は $\gamma_f^T < 0.1$ のときプラスになる (図 1b). この理由は, 吸熱・発熱反応の効果 = NO 濃度の気温感度がその日射量感度を下回ること, また(10)の1行目の NO 生成反応におけるエンタルピー変化が0であるために気温感度が低く, 日射量の増加 $\text{O}(^{\text{P}})$ の増加 NO 生成率の増加という因果関係が働くことによる. NO_2 濃度の日射量感度は $\gamma_f^T < 0.1$ のとき, その絶対値は小さいが, マイナスとなる (図 2c). その理由は光解離による生成・消滅反応：



は NO_2 濃度の増減に関して相殺されるが, NO_2 消滅速度がその生成速度を若干上回るとして説

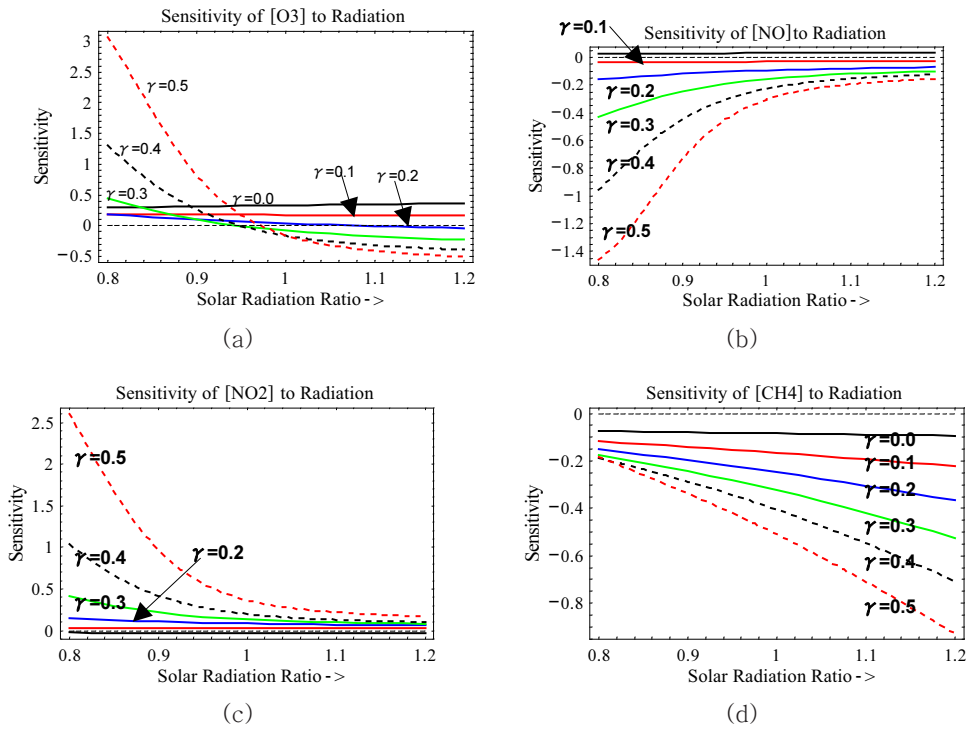


図2 汚染質濃度の日射量感度 (光化学モデル).
 気温の日射量感度: $\gamma_j^T(\gamma) = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$.
 汚染質: (a) O_3 , (b) NO , (c) NO_2 , (d) CH_4 .

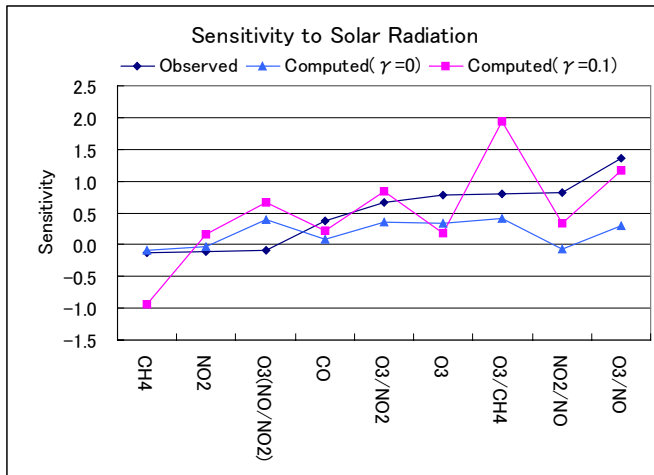


図3 汚染質濃度と濃度積 (インデケータ) の日射量感度.
 : 観測データの回帰分析による感度. , : 光化学モデルによる日射量感度を示し, 気温の日射量感度 $\gamma_j^T(\gamma)$ をそれぞれ 0, 0.1 に設定したときの値.

明できる。CH₄濃度の日射量感度は全体的にマイナスであり、日射量および気温の日射量感度 γ_j^T の増加と共に感度の絶対値が大きくなる(図2d)。図2dはCH₄濃度の日射量感度がその気温感度より小さいことを示し、図1dに示した結果と矛盾しない。以上の考察から、大気汚染モデルによる感度解析の結果は、拡散速度の不確定性にも関わらず、定性的に矛盾のない結果となっていることが分かる。

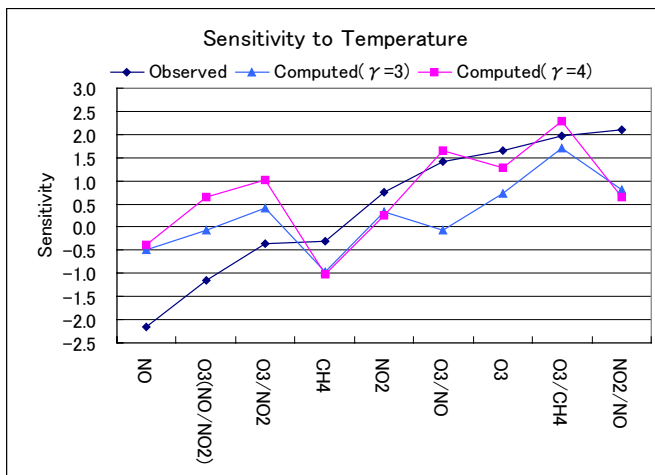


図4 汚染質濃度と濃度積(インデケータ)の気温感度.

●: 観測データの回帰分析による感度. ▲: 光化学モデルによる気温感度を示し、日射量の気温感度 $\gamma_j^T(\gamma)$ をそれぞれ3, 4に設定したときの値.

図3と図4は汚染質濃度、濃度積の気象因子への感度を光化学モデルによる計算結果と、観測データの回帰分析による結果について比較している。日射量感度(図3)では、濃度積O₃(NO/NO₂)の感度の正負がモデル計算と観測データで異なることが注目される。また観測データに基づいた濃度積O₃(NO/NO₂)の日射量感度はモデル計算値と比べて感度の絶対値がかなり小さくなっている。統計上はO₃濃度と濃度積(NO₂/NO)の相関が高いため³⁾、濃度積O₃(NO/NO₂)の日射量感度の統計値が小さくなるのが自然であり、従ってモデル計算による濃度積O₃(NO/NO₂)の日射量感度が過大評価されていることになる。気温感度(図4)については、NO濃度、CH₄濃度、濃度積O₃(NO/NO₂)について、統計値・計算値の差違が大きいことが注目される。統計上は、O₃濃度、濃度積(NO₂/NO)の気温感度は共に正であり(図4)、O₃濃度の気温感度の方が小さいので、濃度積O₃(NO/NO₂)の気温感度の統計値が負となるのが自然である。濃度積O₃(NO/NO₂)の気温感度における計算値・統計値の不一致は、モデル計算によるNO濃度の気温感度の絶対値が統計値のそれをかなり上回ることを反映した結果と考えられる。

5 まとめ

本論文では、汚染物質の化学反応による生成・消滅速度と拡散速度がほぼ釣り合った準平衡状態を仮定し、準平衡状態が気象因子（気温・日射量）の変化に追従し、緩やかに変動するという仮定に基づいたボックスモデルを提案した。このモデルは、汚染物質濃度の気象因子への感度解析において(1)積分時間の指定が不要であること、(2)汚染物質供給速度の影響、拡散効果に関わるバックグラウンド濃度などの不確定を回避できる、などの特徴を持つ。

汚染物質濃度の気象因子への感度を推定した。ボックスモデルに基づく感度の計算は、統計的に求められた濃度・気象因子の平均値を準平衡状態とみなし、そこを起点として気象因子の変動に対する濃度の変化を逐次計算する方法による。

気象因子に対する汚染物質濃度の感度について、モデル計算による感度（ O_3 - NO_x -ROG光化学反応モデルに基づく）の特性について分析し、またモデル計算による感度と観測データの回帰分析により推定された感度と比較した。その結果、モデル計算による汚染物質濃度・濃度積（インデケータ）の感度は光化学反応モデルの特性を反映しており、本論文で提案した感度解析法が合理的であることが分かった。モデル計算と観測データの回帰分析による感度は、特にNO濃度に関して顕著な差違が生じているが、概ね対応し、光化学反応モデルの改良、モデルパラメータの不確定性の解消、気象因子の統計処理の改良等により、細部の差違が解消できると考えられる。

参考文献

- 1 Spyros N. Pandis and John H. Seinfeld, "Sensitivity analysis of a chemical mechanism for aqueous - phase atmospheric chemistry", J.Geophys. Res.94, D1, 1105-1126, 1989.
- 2 Yang Zhang, Christan H.Bischof, Richard C.Easter and Po-Ting Wu, "Sensitivity analysis of photochemical indicators for O_3 chemistry using automatic differentiation", J.Atmos. Chem., 51,1-41, 2005.
- 3 Bai Jianhu, Wang Gengchen and Wang Mingxing, "An empirical correlation between surface O_3 and its factors", Atmos. Environ., 39, 4419-4423, 2005

(2009年4月30日 受理)