

博士論文

駐車中のガソリン自動車から排出される
揮発性有機化合物が大気環境に与える影響の評価

秦 寛夫

目次

第 1 章 序論

1.1	はじめに	・・・ p2
1.2	国内外の大気汚染の歴史と現在の状況	・・・ p3
1.3	国内における VOC の発生源と自動車の寄与率	・・・ p6
1.4	自動車から排出される VOC の発生メカニズム	・・・ p7
1.5	燃料蒸発ガスに関する国内外の規制状況	・・・ p9
1.6	目的と方針	・・・ p9
1.7	本論文の構成	・・・ p10
	第 1 章の表と図	・・・ p11
	第 1 章の参考文献	・・・ p17

第 2 章 駐車中の車両から排出される燃料蒸発ガスの排出挙動に関する

研究

2.1	研究の概要と目的	・・・ p21
2.2	駐車時燃料蒸発ガスの国内認証試験方法について	・・・ p21
2.3	国産車 2 台の駐車時燃料蒸発ガス濃度の計測	・・・ p24
2.3.1	SHED 法による THC 濃度の経時計測	・・・ p24
2.3.2	GC-MS/FID 及び LC-MS による成分濃度測定	・・・ p25
2.4	結果と考察	・・・ p26
2.4.1	7 日間 DBL 時の蒸発ガス排出挙動	・・・ p26
2.4.2	蒸発ガスの個別成分に関する解析	・・・ p28
2.5	半経験的熱力学モデルによる蒸発ガス発生挙動の推計	・・・ p30
2.5.1	先行研究による燃料配管からの染み出しによる蒸発ガス推計モデル	・・・ p31
2.5.2	先行研究におけるキャニスター破過後の蒸発ガス推計モデル	・・・ p32
2.5.3	先行研究におけるキャニスター破過後の蒸発ガス推計モデルの改良	・・・ p34
2.5.4	化学熱力学理論による新たな蒸発ガス推計モデルの導出	・・・ p35
2.6	第 2 章のまとめ	・・・ p40
	第 2 章の表と図	・・・ p42
	第 2 章の参考文献	・・・ p57

第3章 チャコールキャニスターを用いた蒸発ガスの吸脱着能力の評価に

関する研究

3.1 研究の概要と目的	・・・p60
3.2 キャニスターの吸着・脱着能力評価に関する試験について	・・・p61
3.2.1 ブタンローディングによるキャニスターの吸着能力評価試験	・・・p61
3.2.2 キャニスターの脱着能力評価試験	・・・p62
3.2.3 キャニスターの経年劣化に関する実験	・・・p63
3.3 結果と考察	・・・p64
3.3.1 キャニスターのVOC脱着能力と容量の関係	・・・p64
3.3.2 キャニスターの脱着能力の定式化	・・・p65
3.3.3 キャニスターの劣化に関する実験結果	・・・p67
3.4 キャニスター内の物質収支に基づく時間発展型蒸発ガス推計モデルの構築	・・・p68
3.4.1 先行研究のモデル	・・・p68
3.4.2 時間発展型蒸発ガス推計モデルの導出	・・・p69
3.4.3 推計モデルの妥当性の検証	・・・p71
3.5 第3章のまとめ	・・・p72
第3章の表と図	・・・p74
第3章の参考文献	・・・p89

第4章 燃料蒸発ガスの排出インベントリの構築と領域化学輸送モデル

CMAQによる排出削減対策効果の検討に関する研究

4.1 研究の概要と目的	・・・p91
4.2 計算手法について	・・・p92
4.2.1 駐車中の車両から発生する燃料蒸発ガスの排出インベントリ構築	・・・p92
4.2.2 気象モデルWRFによる気象場の計算	・・・p94
4.2.3 領域化学輸送モデルCMAQによる対流圏オゾン・PM _{2.5} 濃度の計算	・・・p95
4.3 結果と考察	・・・p96
4.3.1 排出インベントリの算出結果	・・・p96
4.3.2 CMAQの計算結果と観測値の比較検討	・・・p98
4.3.3 燃料蒸発ガスの排出削減による効果の検証(感度解析)	・・・p100
4.4 第4章のまとめ	・・・p103
第4章の表と図	・・・p105
第4章の参考文献	・・・p118

第5章 総括と展望

付録

A. 1 汚染物質の大気中での化学反応	・・・p125
A. 1.1 光化学オキシダントの生成メカニズム	・・・p125
A. 1.2 大気中の光化学反応における NO _x /VOC 律速領域	・・・p127
A. 1.3 光化学反応による二次有機粒子の生成メカニズム	・・・p128
A. 2 気象モデルについて	・・・p130
A. 2.1 概要	・・・p130
A. 2.2 支配方程式系	・・・p131
A. 2.3 データ同化手法とナッジング	・・・p133
A. 2.4 気象モデルの計算スケールによる分類	・・・p134
A. 2.5 WRF による日射量の計算値の過大評価について	・・・p134
A. 3 領域化学輸送モデルについて	・・・p136
A. 3.1 概要	・・・p136
A. 3.2 大気の気相化学反応モデル	・・・p137
A. 3.3 排出インベントリ	・・・p138
A. 3.4 CMAQ について	・・・p138
A. 4 シャンダイナモメーター試験における乗用車の走行パターン	・・・p139
A. 5 Maximum Incremental Reactivity (MIR)	・・・p140
A. 6 駐車時以外の自動車由来の燃料蒸発ガスについて	・・・p140
A. 6.1 車両走行時に発生する燃料蒸発ガス (Running Loss)	・・・p140
A. 6.2 ガソリンスタンドから発生する燃料蒸発ガス	・・・p140
A. 7 第2章の補遺	・・・p141
A. 7.1 Clausius-Clapeyron の式の多成分系への適用について	・・・p141
A. 7.2 Clausius-Clapeyron の式を多成分系へ適用した場合のエラーについて	p143
A. 8 第4章の補遺	・・・p145
A. 9 関東における自動車が大気圏オゾン濃度に与える影響の評価	・・・p146
付録の表と図	・・・p148
付録の参考文献	・・・p167

謝辞

第 1 章

序論

1.1 はじめに

本博士論文では、自動車から排出される大気汚染物質の中でも、特に駐車中のガソリン車両から排出される燃料蒸発ガス（揮発性有機化合物）について発生動態の観測と発生量推計のためのモデル化、及びそれらのモデルに基づいたインベントリ作成と領域化学輸送モデルによる大気環境（対流圏オゾン濃度と PM_{2.5} 濃度）への影響評価について、検討してきた結果をまとめている。本論文製作時点（2019年）では、日本を含む世界各国でプラグインハイブリッド自動車や電気自動車、水素燃料自動車等の次世代自動車の導入政策が進められている^{1,2,3,4)}。次世代自動車が普及することにより、内燃機関の燃焼や燃料の蒸発による大気汚染物質の排出の削減が期待されるが、導入政策は2040年までの長期目標とされており、当面は自動車から排出される排出ガスは大気環境に影響を及ぼすと考えられる。また、次世代自動車の市場導入後も内燃機関を利用した自動車は現時点では広く利用されていること、また、次世代自動車への切替えが行われた後も、既存の内燃機関由来自動車が廃棄されるまでしばらくは利用され続けると予想されること、次世代自動車への代替が目標どおりに行われるかの保証が無いことを考慮すると、内燃機関由来の自動車から排出される大気汚染物質の発生動態の正確な把握と発生量推計を行うことは、当面の意義があるといえる。また、トヨタは電気自動車の導入に辺り、完全な電動化ではなく、プラグインハイブリッド自動車に代表されるエンジンとの共存を見据えた対応を行っていくとしている⁵⁾。

後述のように、自動車から排出される大気汚染物質の発生メカニズムは、テールパイプエミッションと燃料蒸発ガスに大別される。詳細は1.3節で述べるが、テールパイプエミッションの割合は、近年の排気ガス浄化触媒の性能の向上により、低くなっていることが報告されている。一方で駐車中のガソリン車両やガソリン給油時に排出される燃料蒸発ガスの割合が相対的に高まっていることが指摘されていることから、

本研究のテーマとして燃料蒸発ガス，特に駐車中のガソリン車両から排出される燃料蒸発ガスの発生動態と発生量推計のモデリングを行うに至った。

第 1 章では本論文の基礎となる歴史的背景や駐車中のガソリン自動車から排出される大気汚染物質のメカニズム，その規制動向等について述べ，第 2 章以降の具体的な研究内容につなげていくこととする。

1.2 国内外の大気汚染の歴史と現在の状況

人間の産業活動に由来する大気汚染は，1700 年代中盤から始まったイギリスの産業革命に端を発する。近年温室効果ガスとして取り上げられる二酸化炭素 (CO_2) や有害物質として挙げられる窒素酸化物 (NO_x)，揮発性有機化合物 (VOC)，光化学オキシダント (O_x)，浮遊粒子状物質 (SPM)，微小粒子状物質 ($\text{PM}_{2.5}$)，一酸化炭素 (CO)，二酸化硫黄 (SO_2) 等は，産業や工業が発達する以前から，動植物の生体活動による排出やそれらと太陽光の紫外線との光化学反応により，大気中で常時生成され，物質収支的な平衡を維持してきた。しかし人間が産業や工業等で急速に上述の大気汚染物質の排出量を増加させたことにより，大気環境における平衡関係を崩したことで，大気汚染物質が増加していく状況となり，現在に至る。Figures A-11, A-12 は 1800 年前後から近年にかけての， CO_2 と SO_2 排出量の経年変化^{6,7)}，Figure A-13 は人口の経年変化⁸⁾を示している。これらの関係から，大気汚染物質は人口の増加に比例して増加していることがわかり，人間活動の影響が地球温暖化現象を含む大気汚染の要因であることは明らかである。

一方でこれらの大気汚染物質が問題視され始めたのは，国内外共に第二次世界大戦終結後の 1950 年代前後であるとされる。これ以前にも大気汚染に起因する死亡者や訴訟例は報告されているが，その例が急増したのが 1950 年前後である。イギリスロンドンでは 1952 年 12 月に産業活動に由来するスモッグにより，4000 人の死亡者

を出した⁹⁾。この要因として家庭暖房のストーブや工場・発電所で利用される石炭燃焼やディーゼルバスから発生する SO₂ や SPM によるとされる。また、アメリカペンシルバニア州では、川沿いを中心に鉄鋼業や硫酸工場が密集しており、1948年10月に大気汚染が深刻化し、その影響によるとみられる死亡者が20人確認された⁸⁾。日本国内の大気汚染問題としては1960年から1972年にかけて問題となった、四日市ぜんそくが有名である¹⁰⁾。これは三重県四日市市の工業団地近隣に住む住民が、四日市コンビナートから発生した SO₂ や NO₂ を大量吸引することにより、ぜんそく障害を起こした事件である。本問題は訴訟問題まで発展し、近代の日本における最も代表的な大気汚染問題の例として現在でも広く取り上げられている。

このように経済と産業の発展と共に大気汚染問題が深刻化したことから、世界各国で大気汚染を防止するための法律の制定が進められた。国内を例に挙げると1962年に制定された“ばい煙の排出の規制等に関する法律”¹¹⁾が、日本で初めての大気汚染に関わる法律である。この法律は主に石炭燃焼などにより発生するばい煙をターゲットにしており、自動車排出ガスによる CO や化学合成の過程で発生する SO₂ を含んでおらず、更なる改善が求められた。そこで1968年に“大気汚染防止法”¹²⁾が制定された。本法律は上述のばい煙規制では補えなかった事項についても網羅的に補足する内容であったが、高度経済成長期の工業・産業発展には追いつけず、東京都杉並区の高等学校の学生が光化学スモッグにより搬送されるなどの事例は依然として解決されなかった。その後、大気汚染防止法に上乘せ条例や総量規制基準を特定地域に導入したこと、NO_x・PM法¹³⁾に代表される自動車排出ガス由来の大気汚染物質削減の法律を制定したことなどにより、国内の大気環境汚染状況は緩やかに回復し、現在に至っている。

Figure A-14 に東京都における大気汚染物質の大気環境基準達成率の経年推移¹⁴⁾を、また参考として2019年現在の大気汚染物質の規制状況¹⁵⁾を Table 1-1 に示す。Figure A-14 より2016年時点の東京都においては、Oxを除く大気汚染物質は概ね環

境基準値を達成していることがわかる。OxについてはTable 1-1より1時間値に対する厳しい基準が設定されていることもあり、近年のいずれの年度においても達成率はほぼゼロとなっている。付録で述べているように、OxはNO_xとVOCへの紫外線照射による光化学反応により生成する汚染物質であり、主成分はオゾン(O₃)である。Figure 1-1に国内におけるNO_x、VOC、及びOx濃度の経年変化¹⁶⁾を示す。Oxの前駆物質であるNO_xやVOCに対する規制が功を奏し、これらの大気濃度が減少しているにも関わらず、Ox濃度が微増傾向であることがわかる。詳細は付録で述べるがOxの生成・消失メカニズムは極めて複雑であり、単純に前駆物質の濃度を減らすだけでなく、それらの減少率のバランスを考慮する必要があることが知られている。また、Figure A-14よりPM_{2.5}濃度は近年、環境基準値を概ね達成するに至っているが、この要因として国内の一次排出源(自動車、ばい煙施設等)からの排出量の削減が成されていると同時に、隣国である中国における人為起源排出量の削減が行われ始め、越境汚染に由来するPM_{2.5}濃度が減少に転じていることも要因として考えられる¹⁷⁾。しかしPM_{2.5}に関しても、発生メカニズムがOx以上に複雑であること、また越境汚染の状況も単一年度のみで確定することは難しいことから、今後数年間さらに状況を注視していく必要がある。OxやPM_{2.5}に関する諸問題は国内だけでなく、南北アメリカやヨーロッパ、アジアにおいても依然として深刻な問題であり、特に発展途上国で問題が顕著である^{18,19,20)}。

以上より、近年の国内外における大気汚染物質の残された課題として、OxとPM_{2.5}が挙げられる。上述のようにOxや二次生成粒子由来のPM_{2.5}の前駆物質としてはNO_xとVOCがある。NO_xの主要発生源はトラック等の重量車やばい煙施設等固定発生源からの燃焼由来生成物であることが知られており²¹⁾、従来からのNO_x・PM法の流れもあり、NO_xの発生挙動はある程度正確に見積もられている²²⁾。一方でVOCについては、2000年代に入って本格的に排出抑制のための発生量推計や具体的な対応策の検討が成されてきており、特に発生量推計においてまだ不確定な要素が

強い。さらに大気中の VOC は一般に 100 種類以上の揮発性有機化合物から構成されており、それらの物質一つ一つを個別具体的に検討していくことは現段階では行っていない。そこで本研究では、Ox や PM_{2.5} の前駆物質のうち、VOC に着目して議論を進めていくこととする。次節では、国内における VOC 発生源の内訳と、本研究のテーマである自動車の寄与率について言及する。

1.3 国内における VOC の発生源と自動車の寄与率

VOC の発生源は、人為的発生源と植物由来の 2 種に大別され、さらに前者は固定発生源と移動発生源に分けられる。VOC の固定発生源からの排出量は環境省により毎年推計されており²³⁾、2019 年 3 月時点での最新の結果を Figure A-15 に示す。固定発生源からの VOC の排出の内訳は主に塗装産業と燃料蒸発（給油所等からの蒸発）などがあり、2016 年時点での総排出量は 671,567 t/y と報告されている（本値には自動車等の移動発生源から排出される VOC の発生量は含まれていないことに注意されたい）。

一方で自動車を含む移動発生源から排出される VOC の排出量推計について、特に近年の排出量を推計した結果は数例のみ存在する。たとえば山田²⁴⁾は、最新規制適合のガソリン乗用車 4 台について、走行時に排出される排出ガスの計測試験と、駐車中の車両から排出される燃料蒸発ガス（燃料蒸発ガスの定義は次節参照のこと）由来の VOC 発生量の評価試験を実施し、国内のガソリン車からの VOC の総排出量を推計している。その結果、走行時に排出される VOC は 11,542 t/y であり、駐車中の車両からは排出される VOC は 13,015 t/y であるとし、固定発生源に対する割合は 3%程度であると報告している。しかし本推計方法は最新規制車のみに基づいた排出量算定であること、またガソリン乗用車のみを対象とした推計であることから、国内を走っている全ての車両から発生している VOC の排出量を求めているわけではない。最も精緻に排出量推計を行っている例として、JATOP（Japan Auto-Oil Program）

による 2010 年における排出量推計がある²⁵⁾。JATOP による推計では、車両の規制年度別に日本国内全域の幹線の平均車速情報や 3 次メッシュ単位での気温分布、車両のソーク時間補正などを全て考慮した精緻な排出量推計を 2010 年度に対して行っている。その結果、車両走行時における VOC の排出量が 209,570 t/y、駐車中の車両の燃料タンク内のガソリンの蒸発による VOC の排出量が 27,430 t/y であるとしている。ただし JATOP の推計は 2010 年に対して行っているものであり、その後新規の車が導入されていることを考えると、2010 年から数年後の排出量推計に適用するには過大評価となる可能性がある。特に近年の排ガス浄化触媒の技術的な進歩は目覚ましく^{26, 27)}、特に走行時に排出される VOC の排出量は大幅に減っている可能性が高い。一方で駐車中のガソリン車両から排出される燃料蒸発ガス由来の VOC の発生量に関しては、特に技術的な進歩や新規の規制が導入されていないことから、走行中に排出される VOC に対して相対的に排出量が増えている可能性もあり。詳細な排出量を推計して大気環境に与える影響の評価を行っていく必要がある。

そこで本研究では、駐車中のガソリン車両から排出される燃料蒸発ガス由来の VOC に関して、先行研究の知見を踏まえながら新たに調査を行い、燃料蒸発ガスの排出量の把握と大気環境に与える影響の評価を行うことを目的とした。

1.4 自動車から排出される VOC の発生メカニズム

自動車から排出される VOC の発生メカニズムは、走行時に内燃機関の燃焼生成物として排出されるテールパイプエミッションと、動力源である燃料の蒸発ガスに由来するものとに大別される。テールパイプエミッションによる VOC の排出過程は、内燃機関内での燃料の不完全燃焼に起因する現象を意味するが、前述のように本研究の対象は燃料の蒸発ガス由来の VOC 排出であることから、詳細は省く。一方で燃料蒸発ガス由来の VOC 発生過程は、Running Loss (RL)、Hot Soak Loss (HSL)、及

び Diurnal Breathing Loss (DBL) の 3 種に大別される。RL は車両の走行中に発生する VOC を指し、走行中に暖められた燃料タンクや燃料配管等から排出されるもの全般を意味する。HSL は車両停止後の 1 時間以内に発生する VOC を指し、暖められた燃料配管等からの排出を意味する。最後に DBL は HSL 後の駐車中の車両から排出される VOC を指し、さらに燃料配管等からの染み出し (Permeation) に起因する VOC と外気温変化に伴う燃料タンク内に溜まっている蒸発ガスの膨張現象による大気への放出の 2 種に分けられる。なお、ガソリンの Reid 蒸気圧 (37.8°C における蒸気圧) は 50 - 93 kPa²⁸⁾とされている一方で、軽油の Reid 蒸気圧は 0.35 kPa 以下²⁹⁾とされている。よって、蒸発ガスの排出現象は揮発性の高いガソリン車両からのみ生じる現象であり、ディーゼル車両からはほとんど発生しない。現在のガソリン車両には、DBL 時の燃料タンク内から発生する蒸発ガス由来 VOC の大気放出を防ぐために、Figure 1-2 に示したチャコールキャニスター (以下キャニスター) と呼ばれる活性炭を詰めた容器が装着されている³⁰⁾。さらに燃料タンク周辺の模式図を Figure 1-3 に示す。Figure 1-3 を用いてキャニスター破過に伴う、燃料蒸発ガスの大気放出について簡単に述べる。まず、燃料タンク①にガソリンが入っており、走行時には②のラインからエンジン側へ燃料が送られる。また、燃料タンクの空間部分に燃料蒸発ガスが溜まる。自動車が駐車している状況下において、日中の外気温変化に追従して燃料タンク内の蒸発ガスが膨張し内圧が上昇する。内圧上昇に伴い、大気ラインに装着されているチェックバルブが開放され、大気圧に戻る。その過程で大気へ向かう蒸発ガスは、③のキャニスターによりトラップされる。しかしキャニスターの VOC 吸着能力には限界があり、吸着限界を超えると④に示したように燃料タンク内からの膨張により発生する蒸発ガスが直接大気へ放出されることとなる。この現象をキャニスター破過 (Breakthrough) と呼ぶ。さらに蒸発ガスを吸着したキャニスターは、車両走行中にエンジンに送られる吸入空気を通すことで⑤に示したようにエンジン側にパージされ、再生する仕組みがとられている。

本研究で対象としているのは、駐車中のガソリン車両から発生する蒸発ガス由来 VOC であるため、上述の HSL と DBL である。

1.5 燃料蒸発ガスに関する国内外の規制状況

Table 1-2 に日本、アメリカ、ヨーロッパ、韓国、中国における、駐車中のガソリン車両から発生する燃料蒸発ガスに対する規制状況を示す³⁾。日本では駐車開始後の 1 日間における蒸発ガスの発生量が 2.0 g 以下とすることを定めている。一方、諸外国では 2 日間以上の駐車に対する規制が主流であり、日本と比較しより厳しい規制が導入されている。また、アメリカでは連邦政府が主導する Tier 3 以外に、カリフォルニア州で独自の規制 LEVⅢが導入されているが、いずれも 2 日間か 3 日間における蒸発ガスの発生量に対する規制が行われている。2 日間と 3 日間いずれの規制も総排出量の値に違いは無いが、ページ走行サイクル（駐車前の走行）の時間が 2 日間の規制の方が短いことから、一般に 2 日間の規制の方がより厳しいとされている。

Table 1-2 からわかるように国内の蒸発ガスの規制動向は諸外国と比較し緩やかであることから、2020 年に規制が強化され、駐車後 2 日間における蒸発ガスの発生量が 2.0 g 以下に設定される予定である。

1.6 目的と方針

1.5 節で示したように国内外では燃料蒸発ガスに対する様々な規制が実施されており、国内において今後は規制強化も検討されている。しかしこれらの規制強化が大気環境に与える影響の評価を行った例は少ない。また、第 2 章以降に詳細を記しているが、燃料蒸発ガスの発生挙動に関して物理的・化学的に検討した例は少なく、蒸発ガスの発生メカニズムもより明らかにしていく必要がある。そこで本論文で

は、駐車中のガソリン車両から排出される燃料蒸発ガス由来 VOC の、国内における発生挙動の実験的な現象把握と大気環境への影響評価、特に対流圏オゾン濃度と二次生成有機粒子濃度に対する影響の評価を行うことを目的として、実験と数値シミュレーションを行った。

1.7 本論文の構成

本論文の全体構成を Figure 1-4 に示す。第 1 章では、国内外における過去から現代における大気汚染問題の変遷を紹介し、現在では主に大気中における Ox と PM_{2.5} が大気汚染物質の中心として、捉えられていることを示した。同時にそれらの Ox と PM_{2.5} の前駆物質として VOC が重要であること、さらに駐車中のガソリン車から排出される燃料蒸発ガス由来の VOC の発生挙動と発生量推計を行う重要性について述べた。これらの背景を踏まえ、本論文では以下 3 つの研究結果について、第 2 章から第 4 章で詳細を記述した。

- ・実車両を用いた駐車中のガソリン車両から排出される燃料蒸発ガスの発生挙動の調査とキャニスター破過後の蒸発ガス排出量推計モデルの構築（第 2 章）。
- ・燃料タンクから発生する蒸発ガスのトラップ用キャニスターの、蒸発ガスの吸着能力と脱着能力の評価、及びそれらの調査結果に基づいた、任意の駐車時間における蒸発ガスの大気への放出量を推計するモデルの構築（第 3 章）。
- ・第 2 章と第 3 章の結果を用いた、国内における任意の時間と場所における燃料蒸発ガス発生量の算出と、その算出結果に基づいた、領域化学輸送モデル CMAQ による Ox（対流圏オゾン）と PM_{2.5} 濃度への影響評価（第 4 章）。

また、第 5 章でこれらの研究結果の総括と展望を記した。また、対流圏オゾン等の汚染物質の大気化学反応や、第 4 章で利用した気象モデル、領域化学輸送モデル等の理論を付録に示した。

第1章の表と図

Table 1-1: 国内における各大気汚染物質の規制状況¹⁵⁾.

Component	Regulation
SO ₂	1時間値の1日平均値が0.04 ppm以下であり、かつ、1時間値が0.1 ppm以下.
CO	1時間値の1日平均値が10 ppm以下であり、かつ、1時間値の8時間平均値が20 ppm以下.
SPM	1時間値の1日平均値が0.10 mg/m ³ 以下であり、かつ、1時間値が0.20 mg/m ³ 以下.
NO ₂	1時間値の1日平均値が0.04 ppmから0.06 ppmまでのゾーン内またはそれ以下.
Ox	1時間値が0.06 ppm以下.
PM _{2.5}	1年平均値が15 µg/m ³ 以下であり、かつ、1日平均値が35 µg/m ³ 以下.

Table 1-2: 国内外の駐車時ガソリン蒸発ガス発生量の規制状況³¹⁾.

Test type	Japan (JP09)	California (Tier 3)	U.S. (Tier 3)	EU (Euro 6)	Korea (Tier 2)	China (China 5)
1-day diurnal + hot soak	2.0 g/test	-	-	-	-	2.0 g/test
2-day diurnal + hot soak	-	Whole vehicle: 0.35 g/test,	Whole vehicle: 0.30 g/test,	2.0 g/test	0.3 g/test	0.65 g/test (BEIJING 6)
3-day diurnal + hot soak	-	Fuel only: 0.0 g/tet	Canister bleed: 0.02 g/tet	-	-	-

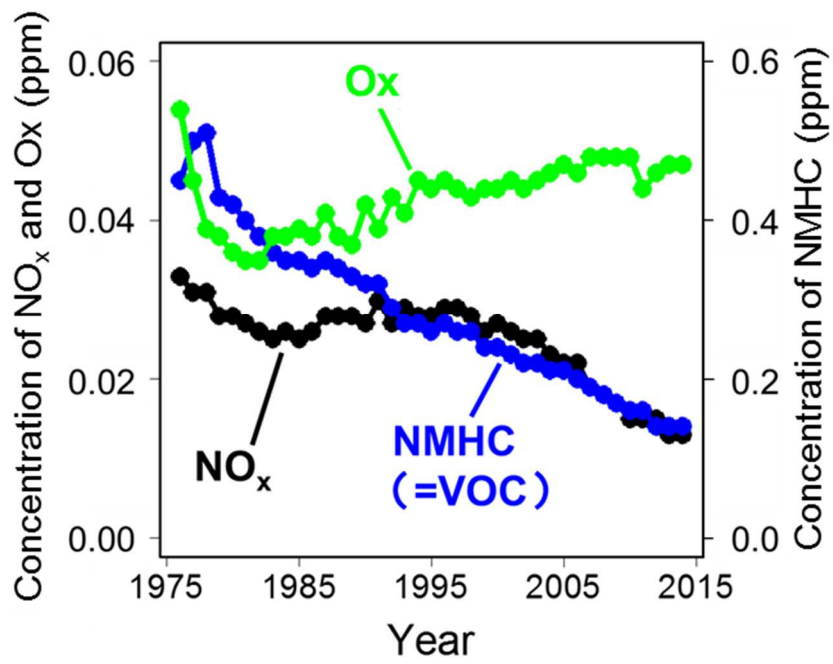


Figure 1-1: 国内のNO_x, VOC, Oxの濃度推移¹⁶⁾.

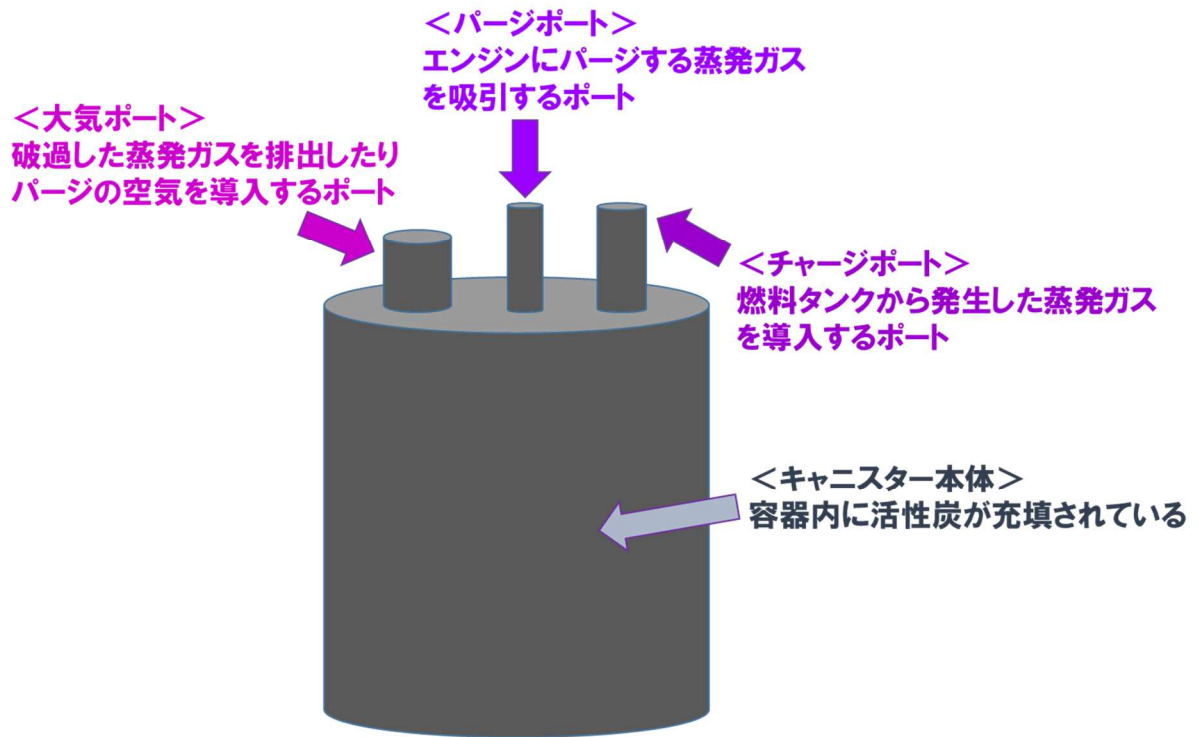


Figure 1-2: 代表的な形状のキャニスターの模式図³⁰⁾

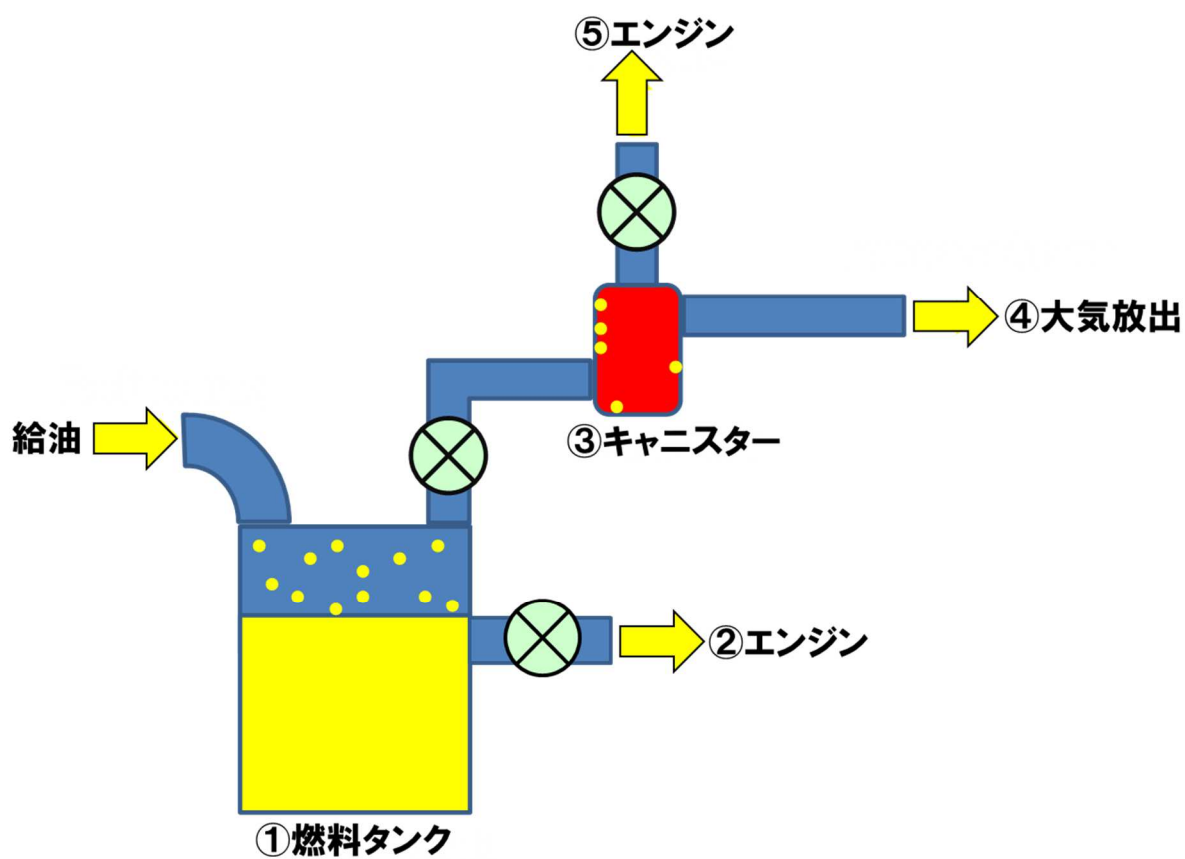


Figure 1-3: 燃料タンク周りの模式図.

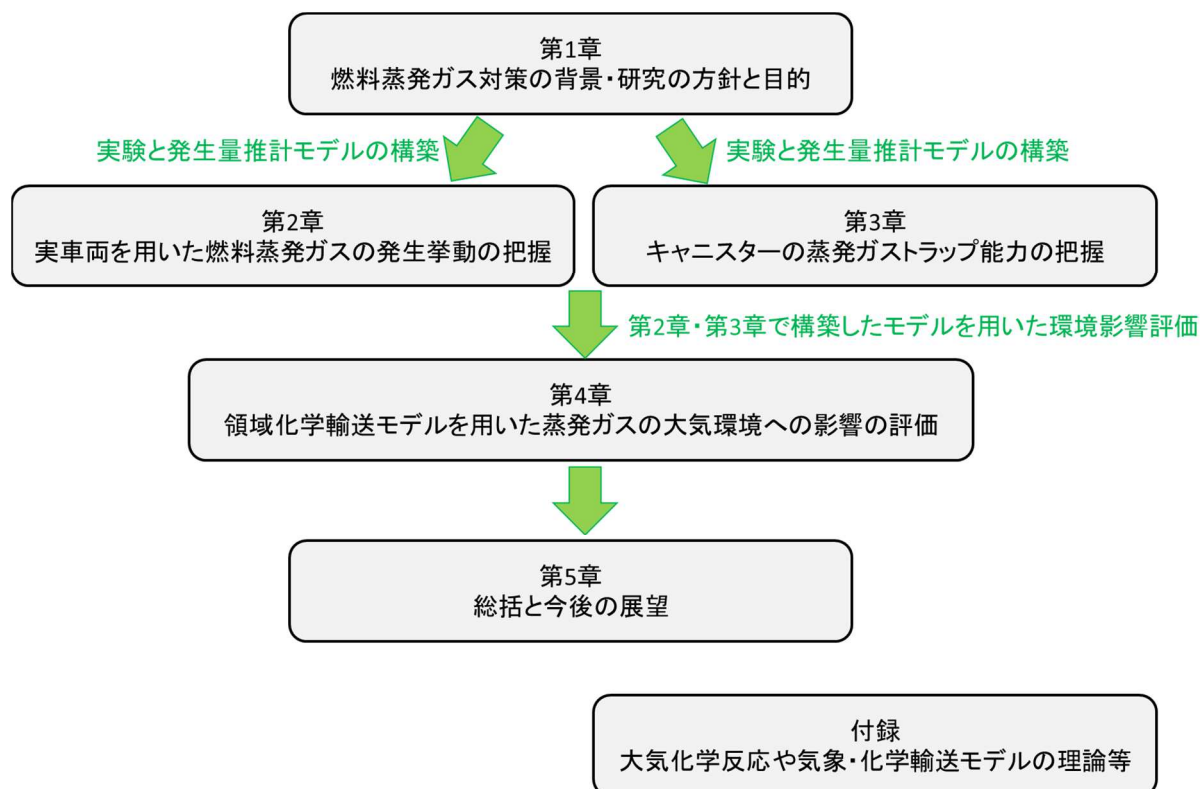


Figure 1-4: 本論文の構成

第 1 章の参考文献

1. The Guardian. France to ban sales of petrol and diesel cars by 2040.
<https://www.theguardian.com/business/2017/jul/06/france-ban-petrol-diesel-cars-2040-emmanuelmacron-volvo> (Accessed in March 2019).
2. The Guardian. Britain to ban sale of all diesel and petrol cars and vans from 2040.
<https://www.theguardian.com/politics/2017/jul/25/britain-to-ban-sale-of-all-diesel-and-petrol-cars-andvans-from-2040> (Accessed in March 2019).
3. The Guardian. China to ban production of petrol and diesel cars ‘in the near future’.
<https://www.theguardian.com/world/2017/sep/11/china-to-ban-production-of-petrol-and-diesel-cars-inthe-near-future> (Accessed in March 2019).
4. 東京都環境局ホームページ. 東京都 EV・PHV 普及促進プロジェクト.
http://www.kankyo.metro.tokyo.jp/climate/tochi_energy_suishin/smart_energy_city/promotion/index.html (Accessed in March 2019).
5. トヨタの電動車普及に向けたチャレンジ. トヨタ自動車報道資料より.
6. Union of Concerned Scientists. <https://blog.ucsusa.org/peter-frumhoff/global-warming-fact-co2-emissions-since-1988-764> (Accessed in March 2019).
7. Our World in Data. <https://ourworldindata.org/air-pollution> (Accessed in March 2019).
8. Our World in Data. <https://ourworldindata.org/world-population-growth> (Accessed in March 2019).
9. 環境省資料 (第 2 章大気汚染の歴史) より.
https://www.env.go.jp/earth/coop/coop/document/apctm_j/02-apctmj1-02.pdf.
10. 吉田克己 著. 柏書房株式会社. 四日市公害—その教訓と 21 世紀への課題.
11. 社団法人産業環境管理協会. 丸善株式会社. 20 世紀の日本環境史.
12. 小田康徳 著. 世界思想社. 公害・環境問題史を学ぶ人のために.

13. 社団法人産業環境管理協会. 丸善株式会社. 新・公害防止の技術と法規 2008.
14. 東京都環境局資料より.
15. 環境省ホームページより. <https://www.env.go.jp/kijun/taiki.html> (Accessed in March 2019).
16. 国立環境研究所一般環境大気測定局データより.
https://www.nies.go.jp/igreen/tm_down.html (Accessed in March 2019).
17. Bryan, Tilt. China's pollution crisis: Science and policy perspectives. *Environmental Science and Policy*. **2019**, 92, 275-280. <https://doi.org/10.1016/j.envsci.2018.11.020>.
18. Cao, J *et al.* Winter and summer PM2.5 chemical compositions in fourteen Chinese cities. *Journal of the Air & Waste Management Association*. **2012**, 62, 1214-1226.
<http://dx.doi.org/10.1080/10962247.2012.701193>.
19. Roman, R *et al.* A multi-regional input-output analysis of ozone precursor emissions embodied in Spanish international trade. *Journal of Cleaner Production*. **2016**, 137, 1382-1392. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.07.204>.
20. Velasco, E.; Retama, A. Ozone's threat hits back Mexico City. *Sustainable Cities and Society*. **2017**, 31, 260-263. <https://doi.org/10.1016/j.scs.2016.12.015>.
21. 環境省資料. 大気環境保全に関するこれまでの取組.
<http://www.env.go.jp/council/07air-noise/y078-01/mat03.pdf> (Accessed in March 2019).
22. 平成 28 年度環境省請負業務結果報告書. 大気汚染物質排出量総合調査 (2014 年度実績速報値).
23. 揮発性有機化合物 (VOC) 排出インベントリについて.
<https://www.env.go.jp/air/osen/voc/inventory.html> (Accessed in March 2019).
24. 山田裕之. ガソリン乗用車からの VOC 総排出量に占める蒸発ガスの割合. 自動車技術会論文集. 2013, 44(1), 165-170. <https://doi.org/10.11351/jsaeronbun.44.165>.
25. JATOP 技術報告書. 大気改善研究自動車排出量推計 (JPEC-2011AQ-06).

26. Brandt, P *et al.* W. Dynamic Modeling of a Three-Way Catalyst for SI Engine Exhaust Emission Control. *IEEE Transactions Control Systems Technology*. **2000**, 8, 767-776.
<https://doi.org/10.1109/87.865850>.
27. Chen, J *et al.* Enhanced Performance of Ceria-Based NO_x Reduction Catalysts by Optimal Support Effect. *Environmental Science & Technology*. **2017**, 51, 473-478.
<https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04050>.
28. JXTG エネルギー株式会社安全データシート (ENEOS レギュラーガソリン).
29. JXTG エネルギー株式会社安全データシート (ENEOS 軽油).
30. 株式会社マーレフィルターシステムズの資料を参考に作成.
31. 内田理沙. ガソリン自動車からの燃料蒸発ガスの排出—米国における自動車燃料蒸発ガスの排出量推計手法の紹介—. *JARI Research Journal* 20160902.

第 2 章

駐車中の車両から排出される燃料蒸発 ガスの排出挙動に関する研究

2.1 研究の概要と目的

第1章で述べたように、駐車時のガソリン自動車から排出される燃料蒸発ガスが人為的 VOC 発生源に占める割合が相対的に高くなってきており、大気化学分野において注目を集めている。しかし実際に燃料蒸発ガスの発生挙動、特に実車両における気温条件や燃料性状の違いなどについて、実験的・理論的に考察された調査研究はわずかであり、しかもほとんどは海外における事例に限られている^{1) 2)}。そこで本研究では、2台の車両について Sealed Housing for Evaporative Determination (以下 SHED, 燃料蒸発ガスを計測する密閉施設) を用い、自動車を7日間駐車した場合における燃料蒸発ガスの発生挙動を、様々な温度、燃料性状、燃料タンク内充填率の条件で観測し、その結果を用いて解明することを目的とした。また、SHED 内の燃料蒸発ガスを経時的にサンプリングし、GC-MS/FID 及び LC-MS による成分分析を行った。成分分析の結果から、駐車後の各時間における排出成分の光化学オキシダント生成能を算出し、実大気への影響評価を行った。さらに燃料蒸発ガスの発生挙動の観測結果を熱力学的に考察し、発生挙動を記述する物理モデルを導出した。本モデルは、国内外の燃料蒸発ガス由来 VOC の年間発生量の予測や、大気化学輸送モデルの排出インベントリ等に活用されることが期待される。

なお、本章は専門誌 *Science of the Total Environment* に内容の一部が掲載されている³⁾。

2.2 駐車時燃料蒸発ガスの国内認証試験方法について

駐車時の車両から排出される燃料蒸発ガスの認証試験方法は、国土交通省の保安基準に規定されている⁴⁾。本研究で重要と思われる項目を中心に、以下に認証試験フローの概略を記す。なお、以下のフローに示す流速等の値は、認証試験方法により与えられており、その根拠は国土交通省の実験結果に依ると考えられる。

(フロー1) キャニスター安定化

- ・キャニスターを試験自動車から取り外し、重量を測定する。
- ・パージ用空気を用い、キャニスター容量の 300 倍に達する流量までキャニスターのパージを行う。このときの流速は、 25 ± 5 L/min とする。
- ・負荷用ガス（容量比でノルマルブタン 50 %と窒素 50 %）を容量限界に達するまで注入する。流速はブタン 40 g/h とし、キャニスターが容量限界に達したら負荷用ガスの供給を止める。容量限界はキャニスターより排出された炭化水素（HC）質量で判定し、累積質量で 2 g に達した点とする。その後、キャニスターの重量を測定する。
- ・上記の作業を 9 回繰り返し行う。ただし容量限界に達したキャニスターの質量が前回測定に対し安定している場合は、その時点で終了してよい。
- ・キャニスターを試験自動車に取り付ける。

(フロー2) 事前コンディショニング走行

- ・試験自動車をシャシダイナモメーターに設置し JC08 モードで計 2 回走行する。
- ・フロー2 の走行終了後、 20°C から 30°C の室内にエンジンを停止した状態で 12 時間以上 36 時間以内ソークする。

(フロー3) Hot Soak Loss 試験 (HSL)

- ・ソーク終了後、試験自動車をシャシダイナモメーターに設置し、JC08 モードを計 2 回走行する。
- ・走行終了後すぐに試験自動車を SHED 室内に設置する。
- ・試験自動車の窓及び荷物用トランクを開放した状態で SHED を密閉した後、 23°C から 31°C 以内で 60 分間放置し、開始時及び終了時における SHED 内の THC 濃度、温度、気圧を測定する。
- ・HSL 試験終了後、室内にてエンジンを停止した状態で 6 時間以上 36 時間以下の間ソークする。

(フロー4) Diurnal Breathing Loss 試験 (DBL)

- ・ ソーク終了後，試験自動車を SHED に設置する．
- ・ 試験自動車の窓及び荷物用トランクを開放した状態で，24 時間放置するし，開始時及び終了時における SHED 内の総炭化水素 (THC) 濃度，温度，気圧を測定する．

SHED 法の試験では燃料蒸発ガス濃度を FID (Flame Ionization Detector, 水素炎イオン化検出器) により計測するため，単位は ppmC として結果が得られる．認証試験では結果を g 単位で得ることが要求されている．そこで HSL, DBL 試験の結果は，放置開始時及び終了時の SHED 内 THC 濃度，温度，気圧，及び SHED の容積から次式により算出する．

$$\Delta w_T = k \cdot V_n \cdot 10^{-4} \cdot \left(\frac{C_2 P_2}{T_2} - \frac{C_1 P_1}{T_1} \right) \quad (2.1)$$

ここで Δw_T , k , V_n , C_1 , C_2 , P_1 , P_2 , T_1 , T_2 はそれぞれ燃料蒸発ガスの正味排出量 (g), 定数 (g/mol), 正味密閉装置容積 (m^3 , SHED の容積から車両の窓やトランクを開いた状態での車両の容積 $1.42 m^3$ を減じた値), 開始時 THC 濃度 (ppmC), 終了時 THC 濃度 (ppmC), 開始時気圧 (kPa), 終了時気圧 (kPa), 開始時温度 ($^{\circ}C$), 終了時温度 ($^{\circ}C$) である．なお，定数 k は次式で定義される．

$$k = 1.20(12.0 + H/C) \quad (2.2)$$

ここで式 (2.2) 中の 12.0 は炭素原子の原子量を示しており，H/C は THC 中の H と C の比を示し，HSL 試験では 2.20，DBL 試験では 2.33 とする．1.20 の値の意味に対する明確な記述は見つけられなかったが，補正係数であると推察される．後述のよう

に本研究では研究の趣旨に鑑み、一部規定とは異なる方法で実験を行った。

2.3 国産車 2 台の駐車時燃料蒸発ガス濃度の計測

2.3.1 SHED 法による THC 濃度の経時計測

(独)自動車技術総合機構交通安全環境研究所所管の SHED の諸元と外観を Table 2-1 及び Figure 2-1 に示す。本 SHED を用い、Table 2-2 に示す国産乗用車 2 台について、7 日間 DBL 時（車両を 7 日間駐車した時）の燃料蒸発ガス排出量の計測を行った。車両 W は総排気量 0.66 L 以下の軽自動車であり、車両 E は総排気量 2.99 L 以下の普通乗用車である。本研究で行った試験条件を Table 2-3 に示す。SHED 試験は一般に認証試験方法に則って実施される。しかしリアルワールドの温度条件は季節ごとに大きく変動するため、必ずしも認証試験温度に従わない。特に平均気温の高い夏季において車両の DBL 由来蒸発ガスが多量に排出されることが予測される。そこで試験 WT1, ET1 では、2012 年から 2014 年の 8 月における気温の 1 時間値の平均値を、SHED 室内の日内温度プロファイルとして試験を実施した。さらに国内の猛暑日における蒸発ガスの排出挙動を確認するために、試験 WT2, ET2 では、2005 年から 2014 年の国内猛暑観測日における気温の 1 時間値の平均値を、SHED 室内の日内温度プロファイルとして試験を実施した。上記試験は全て認証試験で使用される試験用ガソリン（Reid 蒸気圧：57 kPa）を用い、燃料タンクの充填率は 40%に調整した。WR, ER は認証試験の条件下における試験であり、燃料は試験用ガソリン（Reid 蒸気圧：58 kPa）を用いた。WV, EV は燃料タンク内の空隙容量が蒸発ガス発生量に与える影響を確認するための試験であり、試験では燃料タンクの充填率を 20%とし、その他の条件は WR, ER と同様である。WP1, WP2, WP3, EP1, EP2, EP3 は蒸発ガス発生量の Reid 蒸気圧（Reid Vapor Pressure, 以下 RVP）依存性を確認するための試験であり、蒸気圧を調整した市販燃料を用いている他は WR の試験条件と同様である（WP1, EP1 の

RVP : 68 kPa, WP2, EP2 の RVP : 80 kPa, WP3, EP3 の RVP : 86 kPa).

SHED 試験の事前コンディショニングは、試験時間短縮のため、認証試験とは異なる方法で実施した。まず車両に搭載されているキャニスターにノルマルブタンをローディングし、キャニスターを破過させた。その後、30 分間の路上走行を計 2 回行い、車両の暖機とキャニスターのパーズを行った。暖機後すぐに車両を SHED に入れ、168 時間 (7 日間) の THC 経時計測を行った。よって本試験は HSL と DBL を同時に行っているとみなすことができる。蒸発ガス由来 THC 濃度は FID 検出器 (堀場製作所製; MEXA-1160TFL-L) にて、時間間隔 1 秒値の経時計測を行った。試験終了後、車両を移動させ、SHED 内の THC 濃度が 3 ppmC を下回るまで換気を行い、洗浄した。なお、染み出しやキャニスターの破過に起因する蒸発ガスの発生メカニズムの詳細は第 1 章 1.4 節を参照されたい。

2.3.2 GC-MS/FID 及び LC-MS による成分濃度測定

炭化水素類はキャニスター対応型ガスクロマトグラフ質量分析計/水素炎イオン化検出器 (Agilent Technologies 製; GC : 7890 GC system, 質量分析計 : 5975C inert MSD, 以下 GC-MS/FID) を用いて成分分析を行った。まず、SHED 内の大気を一定時間ごとにステンレスキャニスター (Entech Instruments 製; Silonite 1L MiniCan) にて捕集した。その後、ステンレスキャニスター内を純窒素ガスにて 100 kPa まで加圧・希釈し、GC-MS/FID にて炭化水素類 76 種の定量を行った。

一方、アルデヒド・ケトン類は液体クロマトグラフ質量分析計 (Agilent Technologies 製; G6120B Quadrupole LC/MS, 以下 LC-MS) を用いて成分分析を行った。まず、SHED 内の大気を、大気サンプリングポンプ (ガステック製; GSP-2LFT) に取り付けられた DNPH 固相吸着カートリッジ (ジーエルサイエンス製; GL InertSep mini AERO DNPH) にて捕集した。その後、アセトニトリルでカートリッジに吸着した VOC の抽出を行い、LC-MS にてアルデヒド・ケトン類 14 種の定量を行った。

2.4 結果と考察

2.4.1 7日間 DBL 時の蒸発ガス排出挙動

車両 W の 7 日間 DBL の実験結果を Figure 2-2 (a) に示す。WR は国の認証試験条件下の試験であり、DBL1 日経過後の蒸発ガス発生量は約 0.6 g であった。認証試験では DBL1 日経過後の上限値が 2.0 g と規定されているため、車両 W は国の認証基準を満たしている。DBL 開始後 3 日目からキャニスターの破過に起因する THC 濃度の増加が見られ、6.9 g まで上昇した。WT1 と WT2 はそれぞれ夏季における東京都の日最低気温と日最高気温を環境温度に設定した場合、及び猛暑日における東京都の日最低気温と日最高気温を環境温度に設定した場合の試験に相当するが、両試験共に DBL 開始後 3 日目からキャニスターの破過に起因する THC 濃度の増加が確認された。WT1 と WT2 の平均環境温度は WR と比較し高いにも関わらず、蒸発ガスの排出量は WR よりも少量であった。これは、キャニスター破過後の蒸発ガス発生量が環境温度よりも、温度の日較差に依存していることによる。WT1 と WT2 の環境温度の日較差はそれぞれ 5.0°C と 6.9°C である一方、WR の環境温度の日較差は 15°C であり、環境温度の日較差が大きい WR で蒸発ガスの発生量が大きい結果となった。WV は燃料タンク内の空隙率を WR よりも 20 % 増加した条件下での試験であるが、キャニスターの破過は初日から生じ、その後の蒸発ガスの発生速度も WR よりも高い。空隙率を増やすことで燃料タンク内の蒸発ガスの割合が 20 % 増加し、WR よりも蒸発ガスの発生量が増加したと考えられる。WR (RVP : 58 kPa) と比較し、RVP を増やした試験 WP1 (RVP : 68 kPa)、WP2 (RVP : 80 kPa)、WP3 (RVP : 86 kPa) では、RVP の増加に伴って蒸発ガスの発生量が大きく増加しているが、蒸発ガスの増加率は RVP に対して線型では無く、指数関数的に増加することがわかった。

車両 E の 7 日間 DBL の実験結果を Figure 2-2 (b) に示す。ER は国の認証試験条件下の試験を指し、DBL1 日経過後の蒸発ガス発生量は約 0.6 g であり、車両 W の結果と

同様に国の認証基準を満たしていた。キャニスターの破過に起因する蒸発ガスの増加は、DBL 開始後 5 日目から生じ、7 日目には 13.4 g まで増加した。ET1 と ET2 はそれぞれ夏季における東京都の日最低気温と日最高気温を環境温度に設定した場合、及び猛暑日における東京都の日最低気温と日最高気温を環境温度に設定した場合の試験に相当するが、両試験共にキャニスターの破過に起因する蒸発ガスの増加は見られなかった。車両 W の同様の試験 WT1, WT2 ではキャニスターの破過が生じており、結果が異なる。この原因として次章で述べるキャニスターのパージ流量が要因として考えられる。パージ流量とは、内燃機関の燃焼に必要な吸入空気量を意味し、車両走行時に吸引される空気をキャニスター洗浄のため一度キャニスターを介した後、内燃機関に送られる構造となっており、このパージ流量が大きい程キャニスターの洗浄率が高まる（詳細は次章を参照のこと）。パージ流量を流量計で計測したところ、車両 E の流量は車両 W と比較し、10 倍程度大きいことがわかった。よって、事前コンディショニング走行を行った際にキャニスター内部に吸着されているブタンが、車両 E ではより洗浄されたことから、燃料タンクからの蒸発ガスの捕集能力が高まっており、7 日間の DBL では破過が生じなかったと考えられる。EV は燃料タンク内の空隙率を ER よりも 20% 増加した条件下での試験であるが、車両 W の結果と異なり、ER の蒸発ガス発生量とほぼ同等であった。試験条件 ER と EV においては、7 日間の DBL ではキャニスターの完全な破過が生じなかったため、見かけ上両試験の結果が同等になったと考えられる。よって、もし DBL 日数を 7 日よりも多くしていた場合は、EV の蒸発ガス発生量が ER よりも増加していたと予想される。ER (RVP : 58 kPa) と比較し、RVP を増やした試験 EP1 (RVP : 68 kPa), EP2 (RVP : 80 kPa), EP3 (RVP : 86 kPa) では、車両 W の結果と同様に、RVP の増加に伴って蒸発ガスの発生量が指数関数的に増加している。また、キャニスターの破過が生じていない ET1 と ET2 を除く全ての試験で、蒸発ガス発生量は対応する車両 W の試験結果を上回っている。これは車両 E の燃料タンク容量が車両 W よりも 2.6 倍大きいため、燃料タンクから排出

される蒸発ガスもその値に比例して大きくなったことによる。

WT1 における蒸発ガス排出速度の経時変化と温度プロファイルの関係を Figure 2-3 に示す。本結果より、キャニスターの破過が明確に現れる DBL 開始後 3 日目以降は、蒸発ガスの排出挙動は環境温度の上昇過程に依存していることがわかる。さらに、試験開始直後に、排出速度がやや上昇していることが見て取れる。本試験では DBL 試験直前にプレコンディショニング走行を行っており、よって初期の排出速度上昇は車体が暖機されていることにより生じる蒸発ガス、つまり HSL による結果と考えられる。

2.4.2 蒸発ガスの個別成分に関する解析

車両 W の試験 WR, WP2 に関する蒸発ガスの GC-MS/FID による成分分析の結果を Figure 2-4 (a) に示す。成分構成はアルカン類、芳香族類、アルケン・ジエン類、その他（アルキン類等）の 4 種類に分けて表示している。キャニスターの破過が全く生じていない DBL 開始後 1-3 時間では、芳香族類が成分の大半を占めていることがわかる。一般に芳香族類はプラスチック製品への浸透性が高いことから、この時間帯における芳香族類の増加は車両の燃料パイプ等からの染み出し（Permeation）に起因すると考えられる⁵⁾。一方で、破過現象が生じ始める DBL 開始後 24 時間以降は、時間と共に芳香族類の割合が減少し、アルカン類が支配的になる。WP2 は WR と比較し、破過後のアルカン類の割合がやや高めに出ているが、RVP の高い冬用ガソリンは一般にアルカン類が多く含まれているため、蒸発ガス中のアルカン類もそれに比例して多くなったと思われる。さらに試験 WR, WP2 の成分分析の結果と米国 EPA が公表している各 VOC が示す最大オゾン量（Maximum Incremental Reactivity, 以下 MIR）を元に次式を用いてオゾン生成能（Ozone Formation Potential, 以下 OFP）を算出した。

$$\text{OFP}_i^j = \sum_i \text{MIR}_i \times [\text{VOC}]_i^j \quad (2.3)$$

ここでサフィックス j は成分種（アルカン，アルケン・ジエン，芳香族，その他）を示し，サフィックス i は各成分種の成分数を意味している．OFP に換算した結果を Figure 2-4 (b) に示す．破過が生じる以前の DBL 開始後 1-3 時間では，芳香族類だけでなく，アルケンも OFP に寄与している．一般にアルケン類は芳香族類やアルカン類よりも MIR が高く，その結果が反映されている．破過が確認される DBL 開始後 24 時間以降は，時間の経過と共にアルケン類が OFP に対して支配的であり，アルカン類が支配的であった，VOCs の割合を示している Figure 2-4(a) とは異なる挙動が見られる．よって自動車由来の燃料蒸発ガスについて，単純な VOC 量だけでなく，オゾン生成への寄与まで考慮する場合は，燃料に含有するアルケン類についてまで考慮する必要があることがわかる．なお，WT1，WT2 及び車両 E の各試験でも同様の成分分析を行っているが，排出挙動は Figure 2-4(a)，(b) とほぼ同様であった．

次に車両 W について，LC-MS によるアルデヒド類の成分分析の結果を Figure 2-5 に示す．アルデヒド類の排出量は試験条件によって若干のばらつきがあるものの，環境温度条件や RVP による依存性は見られない．また，一般にアルデヒド類は燃料の燃焼生成物に含有される成分であり，燃料自体にはほとんど含まれていない．以上のことから，アルデヒド類は燃料成分以外の排出源から排出されたと考えられる．先行研究によると，内装材に使用されているポリウレタンやポリアセタール等がモノマーに分解する過程で発生することが知られており^{6), 7)}，本試験でもそれらの分解生成物が検出されたと考えられる．

2.5 半経験的熱力学モデルによる蒸発ガス発生挙動の推計

前述のように駐車中の車両から排出される燃料蒸発ガスは、大気汚染に関わる主要物質の一種であり、これらの発生挙動を把握するために様々な排出量推計式が考案されてきた。これらの推計式は、行政による蒸発ガスの年間発生量を把握する目的で利用されている他、大気化学輸送モデルのインベントリとしても利用されており、蒸発ガス発生量を精確に予測する方程式を開発することは、大気環境の問題を把握し、解決するために不可欠である。本研究においても、2.4節で示した実験結果を基に蒸発ガス推計モデルに関する考察を行った。

一般に駐車中の自動車から排出される蒸発ガスの総量は次式で表される。

$$\Delta w_T = \Delta w_p + \Delta w_b \quad (2.4)$$

ここで Δw_T は駐車時に排出される燃料蒸発ガスの一日当りの総量 (g/day) を意味する。 Δw_p は一日当りに燃料配管等からの染み出し (Permeation) により排出される蒸発ガスの総量 (g/day) を示している。また、 Δw_b はキャニスターが破過した後に燃料タンク中の燃料が蒸発して大気に排出される一日当りの総量 (g/day) を示している。蒸発ガス排出量を推計するモデルは式 (2.4) の Δw_p 、 Δw_b それぞれについて提案されているが、特に後述のように Δw_b について推計式の精度に問題が指摘されている。また、 Δw_b は Δw_p と比較し、値が大きいことが知られており、 Δw_b の精度を向上することは、燃料蒸発ガスの大気環境への影響評価を行う上で必須と言える。本節ではまず、 Δw_p 、 Δw_b それぞれの先行研究より得られた予測式に関する解説と、本研究の実験結果への適用・整合性について述べる。その後、問題が指摘されているキャニスター破過後の推計モデル Δw_b について、半経験的な熱力学理論による新たな蒸発ガス排出量推計モデルの導出を行い、最後にその適用性について述べる。

2.5.1 先行研究による燃料配管からの染み出しによる蒸発ガス推計モデル

燃料配管からの染み出しに起因する蒸発ガス排出量の推計式は、米国 EPA⁸⁾, Yamada⁹⁾, 及び JCAP¹⁰⁾より提案されている。米国 EPA (MOVES2014) は米国産の車両を対象に規制年度ごとに実験値による回帰式を算出しており、次式の推計モデルを提案している。

$$\Delta w_p = \Delta w_p^0 \exp\{0.0385(T_{\text{tank}} - T_{\text{base}})\} \quad (2.5)$$

ここで Δw_p^0 は基準温度における染み出しによる蒸発ガス排出量であり、最新規制車に対しては 0.01 である。 T_{tank} は燃料タンク内温度 (deg F) であり、EPA の実験結果から大気的环境温度とほぼ同じである。 T_{base} は基準温度であり、72 deg F である。一方、Yamada は国内の車両 1 台について染み出しによる蒸発ガス排出量の温度依存性を計測し、以下の回帰式を提案している¹¹⁾。

$$\Delta w_p = 1.0753 \times 10^{-3} \exp(0.1157T) \quad (2.6)$$

ここで T (K) は環境温度である。また、JCAP は染み出しによる蒸発ガス排出量を定数として、次式を提案している。

$$\Delta w_p = 0.04 \quad (2.7)$$

ここで EPA (MOVES2014), Yamada, JCAP の染み出しによる蒸発ガス排出量推計式(2.5), (2.6), (2.7)の単位はいずれも(g/h)である。染み出しによる蒸発ガス排出量の上記3つの推計式による計算値と、本実験の WT1, ET1, ET2 から得られた実験値の

比較を Figure 2-6 に示す。実験値はキャニスターの破過がほとんど生じていないと考えられる、DBL 開始後 0 日と 1 日の THC 重量を染み出しによる蒸発ガス量と定義している。比較の結果、本研究における実験値に対しては EPA (MOVES2014) の推計式が最も適合することがわかった。染み出しに関するこれらの回帰式は、回帰式を導く際の実験条件に大きく依存している。本研究の実験結果に対しては EPA の推計式が適合したが、その他の車両に対しても適合するか否か、今後検討を行っていく必要がある。

2.5.2 先行研究におけるキャニスター破過後の蒸発ガス推計モデル

キャニスター破過後の蒸発ガス排出量の推計モデルは過去に、Reddy²⁾と Yamada¹²⁾より提案されている。Reddy の式は日本を含む全世界で一般的に利用されている推計式であるが、Yamada により、国産の車両に対しては過大評価することが指摘された。Reddy の式は 1989 年時点における米国産車に対し米国のガソリン成分に対して、蒸発ガス排出量を統計的に推計したモデルであることから、2017 年現在の国産車両に直接適用できないことが原因と考えられる。そこで Yamada は理想気体の状態方程式に基づき、国産車両のキャニスター破過後の蒸発ガス排出量について、次式が成り立つことを示した。

$$\Delta w_b = \frac{MV_m}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (2.8)$$

ここで M , R , T_1 , T_2 はそれぞれ蒸発ガスの分子量 (g/mol), 気体定数 (8.31 J/K/mol), 日最低気温 (K), 日最高気温 (K) である。また, V_m は $V_m = V_{\text{tank}} + V_{\text{ex}}$ で定義され, V_{tank} は燃料タンク内空隙容量 (m³), V_{ex} は余剰体積 (m³, 給油用の燃料ホースや走行時の燃料切れを避けるためにメーカーが意図的に設計した余剰の空隙) である。 V_{ex} は

車両ごとに設計が異なるが、一般にその値は公表されていないため、Yamada は (2.8) 式の実験値へのフィッティングパラメータとして扱っており、 $V_{ex} = 20\text{ L}$ としている。本研究の実験結果と (2.8) 式による推計結果の比較を Figure 2-7 に示す。(2.8) 式の実験値に対する相関性は低く ($R^2 = 0.36$) これは式中に RVP のパラメータが含まれていないことに起因する。Yamada は RVP が 60 kPa の燃料について、状態方程式中の圧力項を 100 kPa とした時に、実験値と理論値が良い一致を示すと述べている。このことから (2.8) 式は RVP が 60 kPa 前後の夏用ガソリンを試験燃料として用いた場合の蒸発ガス発生量を予測することに適しており、それ以外の RVP には適用することが難しいことが考えられる。近年の環境省による、日本国内における駐車中の車両から発生するキャニスター破過後の蒸発ガス年間発生量は、(2.8) 式を用いて見積もられている。しかし Figure 2-7 の結果から、(2.8) 式の結果は、特に RVP が高くなる冬季において信頼性が低いことを示唆しており、推計モデルの改良が必要である。本研究では、①Reddy により提案された式を現代の日本のガソリンに適用できるように、非線形重回帰分析によりパラメータ決定を行う手法、②熱力学的手法を用いて、キャニスター破過後の蒸発ガス発生量を理論的に推計する手法、の 2 つの方法を用いて、(2.8) 式に代わる新たな推計モデルを考案する。

Figure 2-7 の実験値と (2.8) 式の比較に用いた THC の実験値 (g/day) は、7 日間の計測中に破過が完全に生じたと考えられる車両 W の試験の全て、EP1, EP2, EP3, さらに Yamada による先行研究⁹⁾で使用された車両 3 台の結果 (MC, CD, CB) の結果を利用した。車両 MC, CD, CB の車両諸元を Table 2-4 に示す。また、これらの実験値は破過が完全に進行したと考えられる日数の平均値を採用している。例として WP3 について述べると、WP3 は試験開始 1 日経過後に破過が生じており、よって実験値としては試験開始後 1 日から 2 日目の THC 発生量と 2 日目から 3 日目の THC 発生量の平均値を、WP3 の実験値として Figure 2-7 で使用している。また、本試験の実験値はキャニスター破過後の蒸発ガス排出量以外に、車両の塗料等からの排出や、燃料配管

等からの染み出しによる排出が上乘せされている。これらの上乘せ分は、破過がほとんど発生していないと考えられる、試験 WT1, WT2, ET1, ET2 の 0 から 1 日目の THC 発生量であると仮定して、0.5 g/day として実験値から差し引き、キャニスター破過後の蒸発ガス発生量としている。以下で述べる Reddy の式や新たな蒸発ガス推計モデルとの比較に関しても、同様のデータ処理を行っている。

2.5.3 先行研究におけるキャニスター破過後の蒸発ガス推計モデルの改良

駐車中の車両から発生するキャニスター破過後の蒸発ガス推計モデルとして、国際的には Reddy の式が広く利用されており、以下の式で定義される。

$$\Delta w_b = AV_m e^{B \cdot P_r} (e^{CT_2} - e^{CT_1}) \quad (2.9)$$

ここで P_r は RVP (psi) である。また、 V_m , T_1 , T_2 は (2.8) 式の定義と同等であるが、単位はそれぞれ gal, deg F である。また、 A , B , C は偏回帰係数であり、キャニスター破過後の蒸発ガス発生量の実験値に対して重回帰分析を行うことで得られるフィッティングパラメータである。Reddy の式の原著論文²⁾によると、海拔高度 0 m 近傍においてエタノール添加を行っていない純粋なガソリンに対して、 $A = 0.00817$, $B = 0.2357$, $C = 0.0409$ が提唱されている。しかし前述のように、これらのパラメータは現代の日本国内で使用されているガソリンには適用が難しいことが指摘されている。本研究では、本実験で用いた車両 2 台及び先行研究の車両 3 台のキャニスター破過後の蒸発ガス発生量について、(2.9) 式を用いて重回帰分析を行った。重回帰分析には統計解析用プログラミング言語 R (ver. 3.2.4) を用いた。また、重回帰分析において用いた V_m , T_1 , T_2 , P_r の単位はそれぞれ L, °C, kPa である。計算の結果、 $A = 0.0069$, $B = 0.0278$, $C = 0.0606$ となり、また実験結果との相関関係を Figure 2-8 に示す。式 (2.9) の実験値との相関性は高く ($R^2 = 0.65$)、重回帰分析を行った環境温度、

RVP, 燃料タンク体積の範囲内であれば, キャニスター破過後の蒸発ガス発生量を良く再現できることが示唆される. 一方で重回帰分析を行った範囲外の環境温度条件や RVP に対しては本モデルの適用が可能か否か判別することが難しく, さらに偏回帰係数が3つもあることから, これらのパラメータを決定するために多数の実験結果が必要となることなど, モデルとしての限界も考えられる. そこで次節では, 熱力学の理論に基づいた新たなキャニスター破過後の蒸発ガス推計モデルを導出し, パラメータ数を減らして実験結果を再現できるモデルについて考察していく.

2.5.4 化学熱力学理論による新たな蒸発ガス推計モデルの導出

本モデルの基本的な考え方は Yamada により導出された (2.8) 式と同様である. まず, 理想気体の状態方程式から, 燃料タンク中の空隙部分に蒸発している蒸発ガスの質量 w (g) は次式で表される.

$$w = \frac{MV_m P}{R T} \quad (2.10)$$

ここで P , T はそれぞれ燃料タンク内燃料圧力 (Pa), 燃料タンク内温度 (K) である. 質量 w の内圧 P , 温度 T に対する全微分を取ると, 次式が得られる.

$$dw = \left(\frac{\partial w}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial w}{\partial P}\right)_T dP = -\frac{MV_m P}{R T^2} dT + \frac{MV_m}{R T} dP \quad (2.11)$$

右辺第一項は燃料タンク内の温度が微小変化した時に, タンク内から排出する蒸発ガス量を意味し, 右辺第二項は燃料蒸気圧が上昇した時に, タンク内の総蒸発量が増加することを意味している. キャニスター破過後の蒸発ガスが発生するメカニズムは, 環境温度 (≒燃料タンク内温度) の増加に伴うタンク内からの蒸発ガスの排出に依る

ため、本研究では (2.11) 式の右辺第一項が重要となる。よって、キャニスター破過に伴う蒸発ガスの微小発生量 dw_b は次式で定義される。

$$dw_b = \frac{MV_m P}{R T^2} dT \quad (2.12)$$

(2.11) 式から (2.12) 式への変換時にマイナスの符号をはずしているが、これは排出“する”量から排出“される”量へ変換したことによる。(2.12) 式において、燃料タンク内燃料圧力 P を 100 kPa で固定し、温度 T で積分することにより、(2.8) 式で示される Yamada の式が導出される。一方で燃料タンク内燃料圧 P を固定せず、蒸気圧項を考慮した式を導出するために、次式で示される気液平衡下における Clausius-Clapeyron の式を導入する。

$$P = P_r \exp \left\{ \frac{\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T_r} - \frac{1}{T} \right) \right\} \quad (2.13)$$

ここで ΔH_m , T_r はそれぞれ燃料の蒸発エンタルピーと 311 (K, RVP の定義温度) である。なお、Clausius-Clapeyron の式は通常、単成分系の相変態にのみ適用され、多成分系には分子間相互作用の問題から適用が難しいとされる。しかし、ガソリンや軽油等の燃料は炭化水素類を中心に構成されており、含酸素化合物等の極性が強い分子はほとんど含んでいない。よって異なる分子間の相互作用は小さいと考えられ、近似的に Clausius-Clapeyron の式を適用することができる。詳細は 2.7.1 節に記す。(2.13) 式を (2.12) 式に代入し、微分方程式を温度範囲 $T_1 - T_2$ で積分すると次式が得られる。

$$\Delta w_b = \frac{MV_m P_r}{R} \int_{T_1}^{T_2} \left[\frac{1}{T^2} \exp \left\{ \frac{\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T_r} - \frac{1}{T} \right) \right\} \right] dT \quad (2.14)$$

さらに (2.14) 式積分内の指数部分を置換変数 x で置換すると, (2.14) 式は次式で置き換えられ,

$$\Delta w_b = \frac{MV_m P_r}{\Delta H_m} \int_{x_1}^{x_2} e^x dx \quad (2.15)$$

$$x = \frac{\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right) \quad (2.16)$$

(2.15) 式を置換積分後に置換変数を元の指数に戻すことで次式が得られる.

$$\Delta w_b = \frac{MV_m P_r}{\Delta H_m} \left[\exp \left\{ \frac{\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T_r} - \frac{1}{T_2} \right) \right\} - \exp \left\{ \frac{\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T_r} - \frac{1}{T_1} \right) \right\} \right] \quad (2.17)$$

(2.17) 式は Yamada の提案した (2.8) 式について RVP を考慮する形に変形した純粋な理論式である. 実験値と (2.17) 式の関係を図 2-9 に示す. Figure 2-9 の結果から, キャニスター破過後の蒸発ガス発生量を理論的に求めた (2.17) 式は実験値に対して直線性は高い一方で, 実験値を大幅に過小評価することがわかった. 過小評価の要因の詳細は付録に記しているが, 概要は次の通りである. (2.17) 式では蒸発ガス発生量は RVP に比例する形式で示されているが, 実現象では RVP に対して非線形的に上昇することが実験結果から得られる. (2.17) 式の RVP 項が非線形的な上昇を考慮できていない要因としては, (2.17) 式の導出過程において, ガソリンを単一成分として扱ったことによると考えられる. 前述のように Clausius-Clapeyron の式は分子間相互作用の小さい系に対しては近似的に適用可能であることを示したが, その適用に対するエラーであると捉えることができる.

よってこのエラーを補正するために, (2.17) 式の P_r を次式の指数形式,

$$P_{\text{exp}} = P_r^{\frac{1}{2}} \exp(\alpha P_r) \quad (2.18)$$

で置き換え、次式をキャニスター破過後の蒸発ガス発生量の推計モデルとして提案した。

$$\Delta w_b = \frac{MV_m P_{\text{exp}}}{\Delta H_m} \left[\exp\left\{\frac{\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T_r} - \frac{1}{T_2}\right)\right\} - \exp\left\{\frac{\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T_r} - \frac{1}{T_1}\right)\right\} \right] \quad (2.19)$$

ここで (2.18) 式中の α は実験値に対するフィッティングパラメータである。また、(2.18) 式中の P_r の単位は kPa として再定義している。(2.18) 式は (2.19) 式が実験値に適合するよう任意に求めた式であり、物理的意味合いは無い。特に (2.18) 式からは、 P_{exp} の単位系は kPa の平方根になり、 Δw_b の物理単位系も g にならなくなってしまふ。そこで物理単位系を合わせるために、(2.18) 式の右辺には暗示的に $1 \text{ (kPa}^{1/2})$ が乗算されていると考え、物理単位系は統一できているとした。本研究では α に対するこれ以上の考察は行えていないが、能村が¹⁴⁾、フィッティングパラメータを用いない純粋な推計式の詳細について検討している。ただし、能村によるパラメータを用いない詳細な推計式は精度が高い一方で、気体の蒸発の時間変化を記述する微分方程式を解く必要があり、利便性に乏しい。その点を踏まえ、第3章以降の研究においても (2.19) 式を用いて議論を行っている。(2.19) 式で燃料の蒸発エンタルピー ΔH_m がパラメータとして含まれているが、一般に多成分系の蒸発エンタルピーを物理化学的に決定することは容易ではない。また、本研究では RVP の異なる燃料を扱っており、燃料組成が RVP によって変化することが予想される。 ΔH_m は燃料組成に強く依存することが考えられるため、よって ΔH_m の RVP 依存性を推計する予測式が必要となる。本研究では、種々の炭化水素類やガソリンの蒸発エンタルピー特性を評価した先行研究¹³⁾のデータを参照し、n-ヘプタン (P_r : 11.4 kPa, ΔH_m : 37,200 J/mol), n-オクタン

(P_r : 3.90 kPa, ΔH_m : 39,100 J/mol), ガソリン (P_r : 28.3 kPa, ΔH_m : 35,100 J/mol) の三種に対する ΔH_m と P_r 間の線形回帰分析を行うことで、次式を得た.

$$\Delta H_m = -157P_r + 39415 \quad (2.20)$$

(2.20) 式の導出の元となった 3 種の物質に対する ΔH_m と P_r の関係を Figure 2-10 に示す.

実験結果と $\alpha = 0.0405$ として (2.19) 式により推計した値の関係を Figure 2-11 に示す. α は実験値に対して単回帰分析を行うことによりフィッティングして算出した.

(2.18) 式中の α に物理的な意味は無く、純粋なパラメータであることから、この値の科学的な検証はできていない. また、余剰体積 V_{ex} は (2.8) 式と同様、20 L とした. その結果、 $R^2 = 0.80$ となり、前述の Yamada の式 (2.8)、Reddy の式 (2.9) よりも高い相関関係を得ることができ、モデルの有用性が示唆された. 前述のように Reddy の式 (2.9) も本実験結果に対する重回帰分析を行うことで、 $R^2 = 0.65$ という高い相関関係が得られることを示したが、(2.19) 式はさらに高い精度でキャニスター破過後の蒸発ガス発生量を推計できることが示唆される. この理由として回帰分析に用いる説明変数が少ないことが考えられる. 一般に回帰分析は、説明変数が増えるに従い、より多くの実験結果が必要となる. Reddy の式 (2.9) はフィッティングに用いる説明変数が 3 つ存在するため、多数の実験結果を得る必要がある. 一方で新規の提案式 (2.19) は未知パラメータが α と V_{ex} であり、さらに V_{ex} を固定することにより説明変数は α のみになることから、回帰分析に必要な自由度が増え、(2.9) 式と比較し少ない実験結果で精度の高い推計を行うことが可能となる. また、Reddy の式 (2.9) は、燃料タンク空隙容量 V_m 、Reid 蒸気圧 P_r 、日最低・最高気温 T_1 、 T_2 に対して説明変数が係数として存在するため、冬季から夏季までの全季節に対して蒸発ガス発生量の推計を行う場合は、全ての変数を大きく変動させ、全ての範囲で回帰分析を行う必要がある (実

験を行っていない条件下では回帰式の精度が保障されないため). 一方で (2.19) 式は Reid 蒸気圧 P_r にのみ説明変数が係数として存在するため, 実験において P_r の依存性を確認することで, その他の条件を振る必要が無いこともメリットの一つと言える.

一般に駐車中の車両から排出される蒸発ガスに関する実験は SHED を用いるが, 利用する際の時間的, 金銭的成本が大きいことが欠点とされる. よって一つの車両に対して行える実験回数にも制限があることから, 少ない実験回数で蒸発ガスの発生量を精度良く予測できるモデルが求められる. 本研究で提案した (2.19) 式は, 以上の要求に適した推計モデルであると考えられる. なお, (2.19) 式中のパラメータ α は日本国産車に対して得られたパラメータである. 国外車や国外の蒸発ガス発生量を推計する際には, SHED 等で同様の実験を行い, あらためてパラメータ α を決定する必要がある.

第 3 章では (2.19) 式及びキャニスターの吸着・脱着能力評価試験の結果を用いて, 任意の地点・日時における燃料蒸発ガスの発生量を推計するモデルを構築する.

2.6 第 2 章のまとめ

(独) 交通安全環境研究所所管の SHED を用いて軽乗用車 1 台, 普通乗用車 1 台の駐車時における燃料蒸発ガスの排出挙動を観測した. 観測結果から, 環境温度の日較差, 燃料タンク空隙体積, 燃料の RVP が大きくなると, 蒸発ガス発生量も増加することがわかった. また, 普通乗用車は軽乗用車よりもキャニスター容量が大きいことから, キャニスターの破過が生じるまでの駐車日数が長くなるが, 同時に燃料タンク容量も大きいことから, 一度破過が生じると軽乗用車と比較し大量の蒸発ガスが大気に放出されることがわかった.

SHED 内の蒸発ガスをサンプリングし, GC-MS/FID による炭化水素類及び LC-MS によるアルデヒド類の成分分析を行った. 炭化水素類に関してはキャニスターの破過

以前は芳香族類が優先的に排出される一方で、破過後はアルカン類が支配的であった。キャニスター破過以前は燃料配管からの燃料の染み出しが主であり、配管への浸透率が高い芳香族類が優先的に排出されたと考えられる。一方でキャニスター破過後は RVP の低いアルカン類が排出されたと考えられる。LC-MS による分析結果から、少量のアルデヒド類も経時的に排出されることがわかったが、これは車両のポリマー製内装材がモノマー化し揮発した結果であると考えられる。

キャニスター破過後の蒸発ガス発生量を予測する推計モデルを、半経験的熱力学の手法を用いて導出した。本モデル及び先行研究により提案されている2つのモデルを用いて、上述の SHED の観測結果と比較した結果、提案したモデルが実験結果を最も精度良く再現することがわかった。本モデルは VOC 排出インベントリにおける自動車の寄与分の予測、及びそれらを用いた大気化学輸送モデルの精度向上に寄与することが期待される。

第 2 章の表と図

Table 2-1: 交通安全環境研究所所管の SHED の諸元.

Column	Value
Maximum Volume (m ³)	96.86
Minimum Volume (m ³)	83.46
Length (m)	7.0
Width (m)	2.5
Height (m)	2.7
Maximum vehicle weight (kg)	4,000
Temperature range (°C)	20-35

Table 2-2: 本研究で用いたガソリン自動車の諸元.

Name	W	E
Manufacturer	Suzuki	Honda
Category	Minicar	Mini van
Tank capacity (L)	27	70
Canister volume (L)	0.3	0.9
Displacement (L)	0.65	2.99
Vehicle weight (kg)	780	1,890

Table 2-3: SHED を用いた各試験の概要 (Sum: 認証試験用ガソリン, Win: 冬季の市販ガソリン).

Label	WT1	WT2	WR	WV	WP1	WP2	WP3	ET1	ET2	ER	EV	EP1	EP2	EP3
Car	W	W	W	W	W	W	W	E	E	E	E	E	E	E
Min temperature (°C)	26.4	28.6	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	26.4	28.6	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
Max temperature (°C)	31.4	35.5	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	31.4	35.5	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0
Tank fill (%)	40	40	40	20	40	40	40	40	40	40	20	40	40	40
Vapor pressure (kPa)	57	57	58	58	68	80	86	57	57	58	58	68	80	86
Gasoline type	Sum	Sum	Sum	Sum	Win	Win	Win	Sum	Sum	Sum	Sum	Win	Win	Win

Table 2-4: 蒸発ガスに関する先行研究で利用された車両の諸元⁵⁾.

Name	MC	CB	CD
Manufacturer	Nissan	Mitsubishi	Toyota
Category	Mid-size van	Compact car	Compact van
Tank capacity (L)	76	45	55
Canister volume (L)	-	-	-
Displacement (L)	3.50	1.50	2.00
Vehicle weight (kg)	2,000	1,090	1,580



Figure 2-1: SHED の施設の概観 (a)横方向 (b)正面方向 (車両入り口).

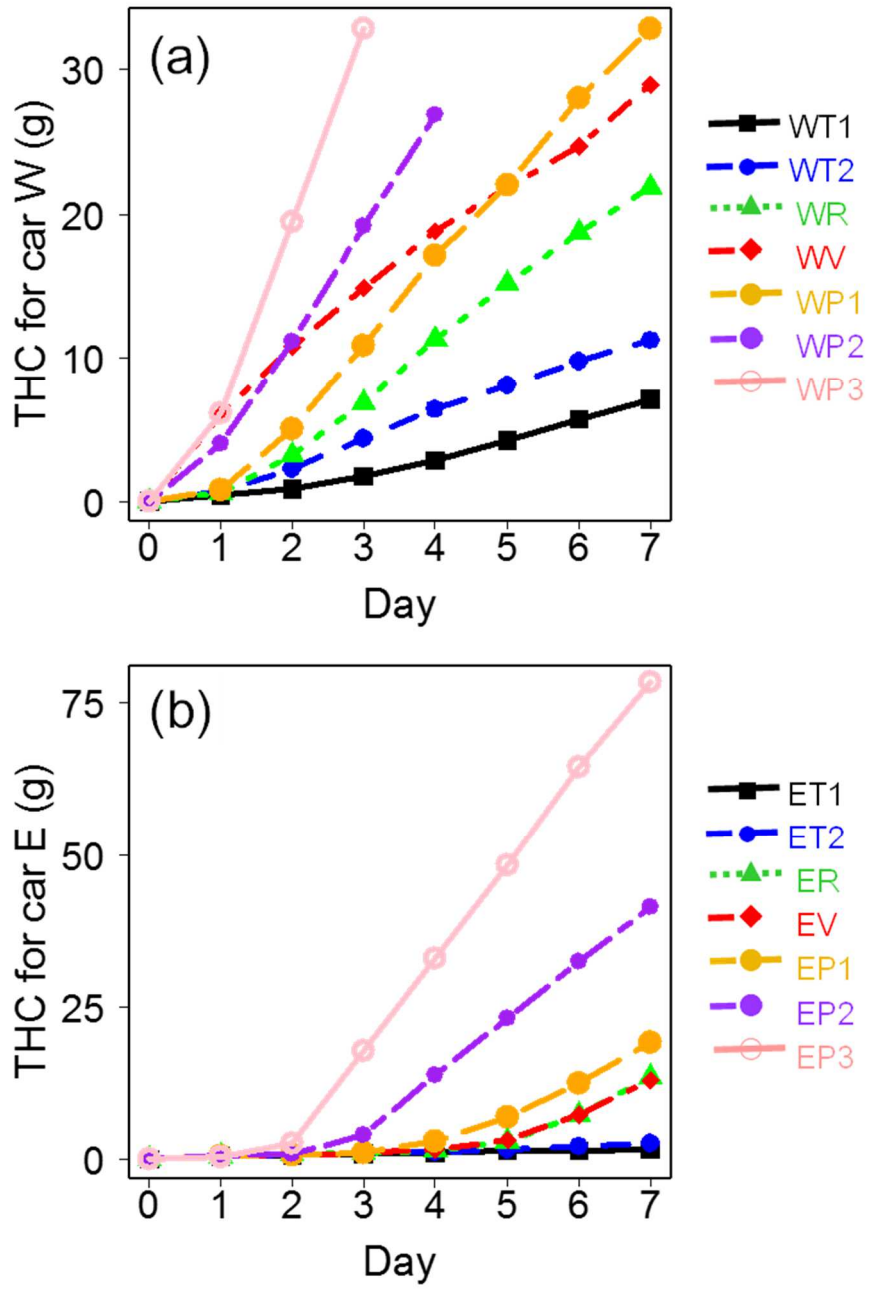


Figure 2-2: 7日間DBL試験時のTHCの発生挙動 (a) car W (b) car E.

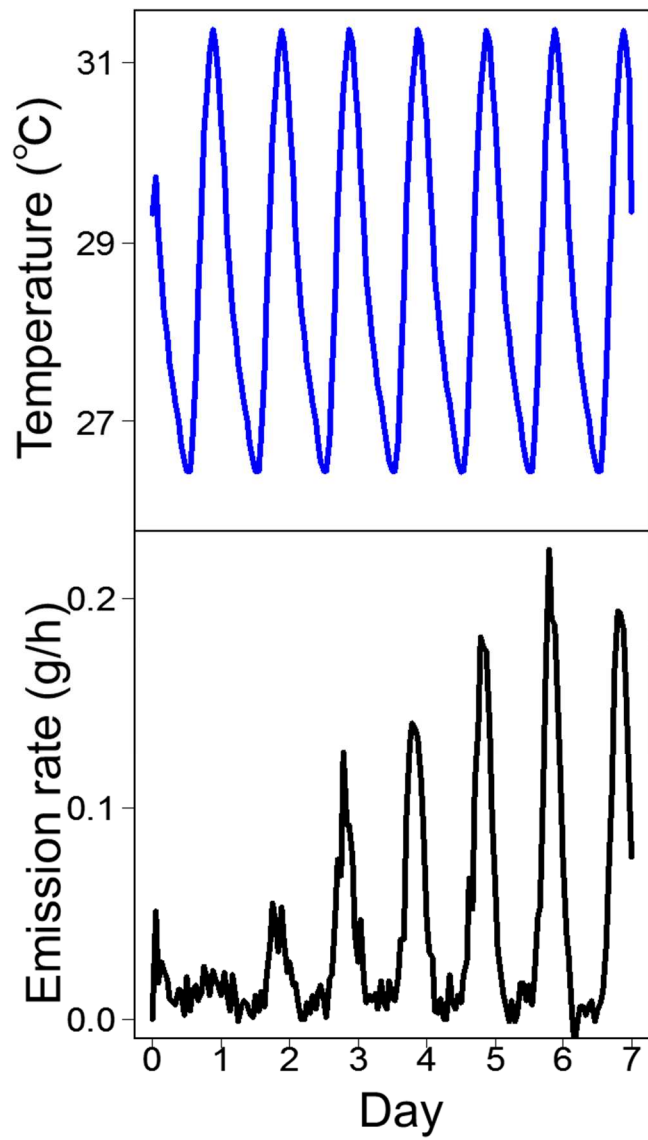


Figure 2-3: WT1 試験時における SHED 内環境温度と THC 発生量の関係.

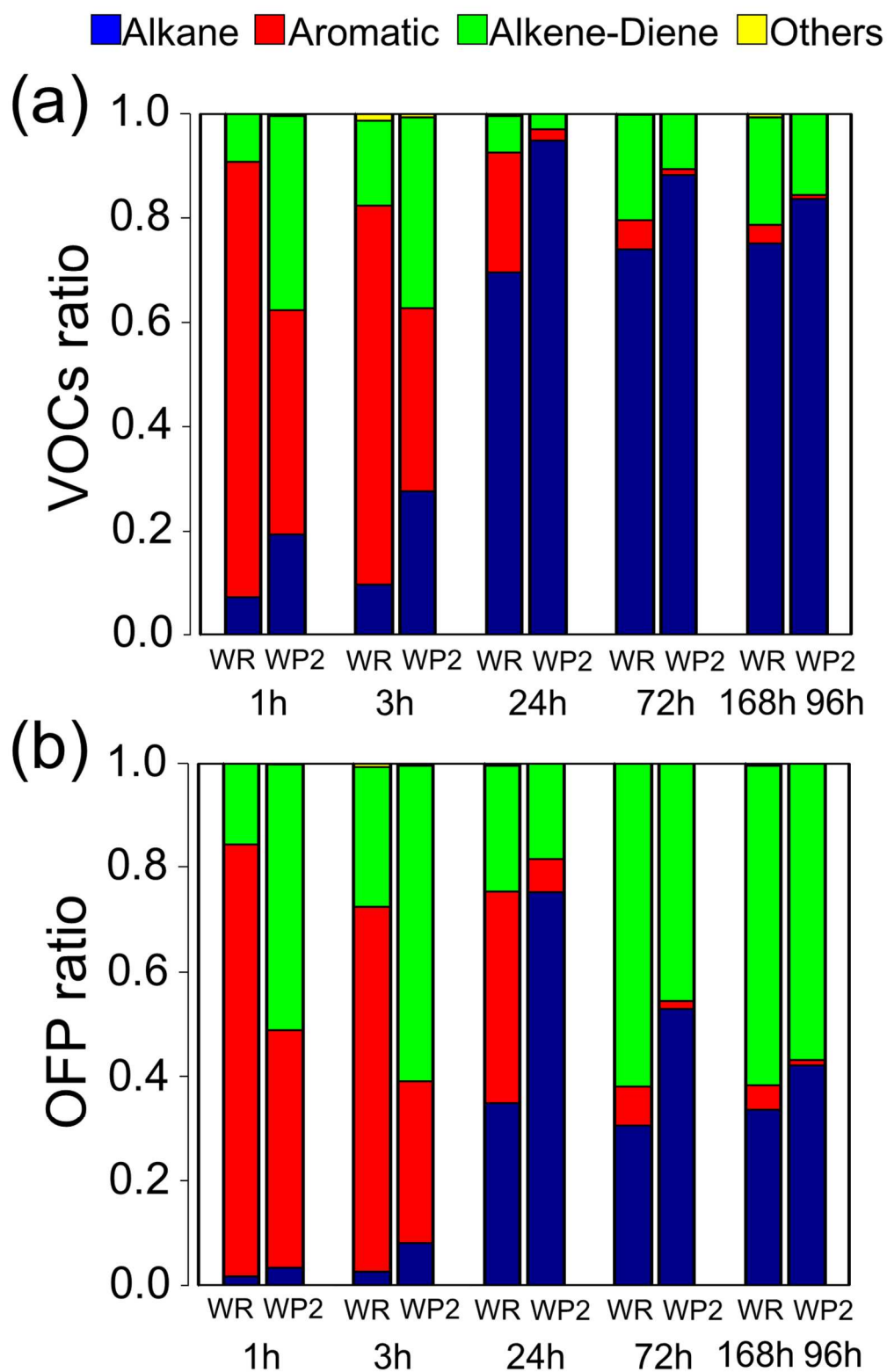


Figure 2-4: WR と WP2 の試験から得られた (a) VOC (b) OFP の成分構成比.

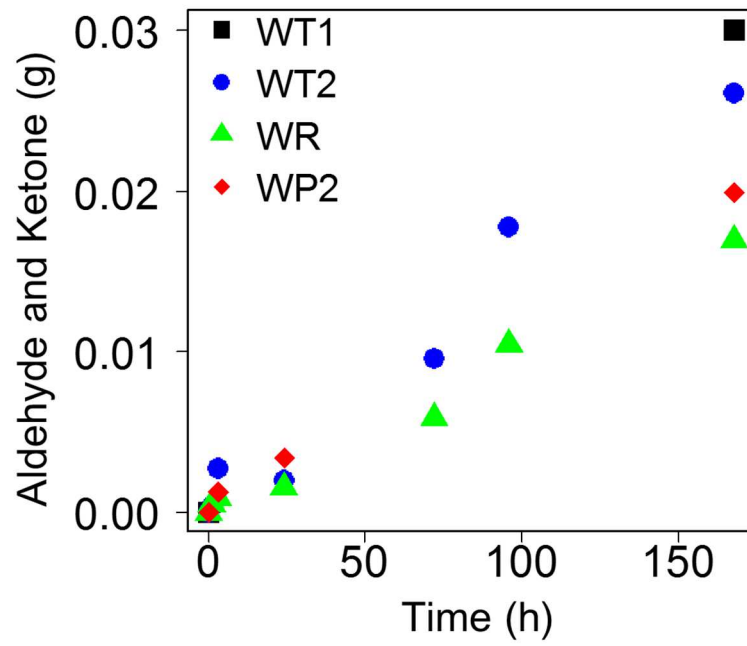


Figure 2-5: 車両 W の SHED 試験から得られたアルデヒド類の排出の経時変化.

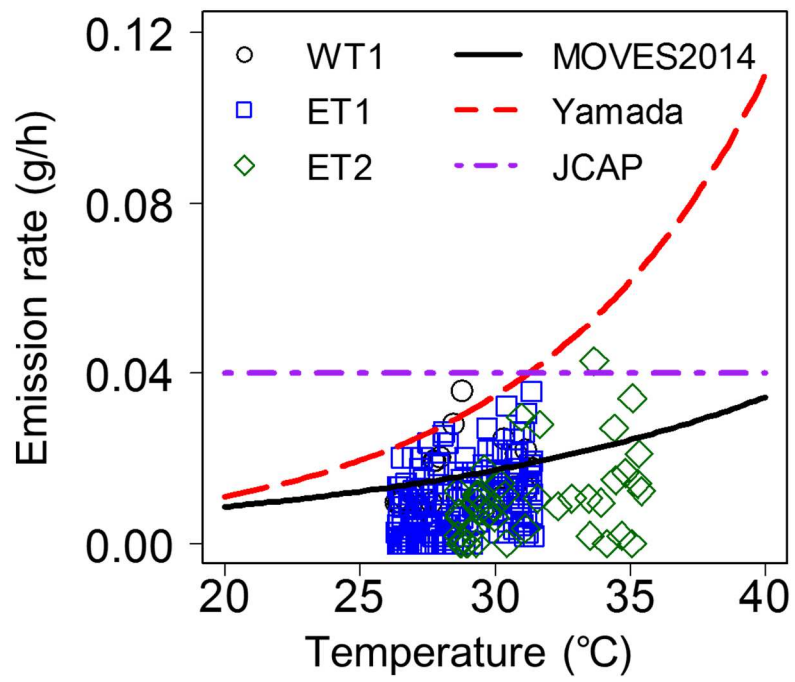


Figure 2-6: SHED の実験結果より得られた染み出しによる蒸発ガスの発生量の温度依存性と各種推計式による推計結果の比較.

●: car W ■: car E ◆: car MC ▲: car CD ○: car CB

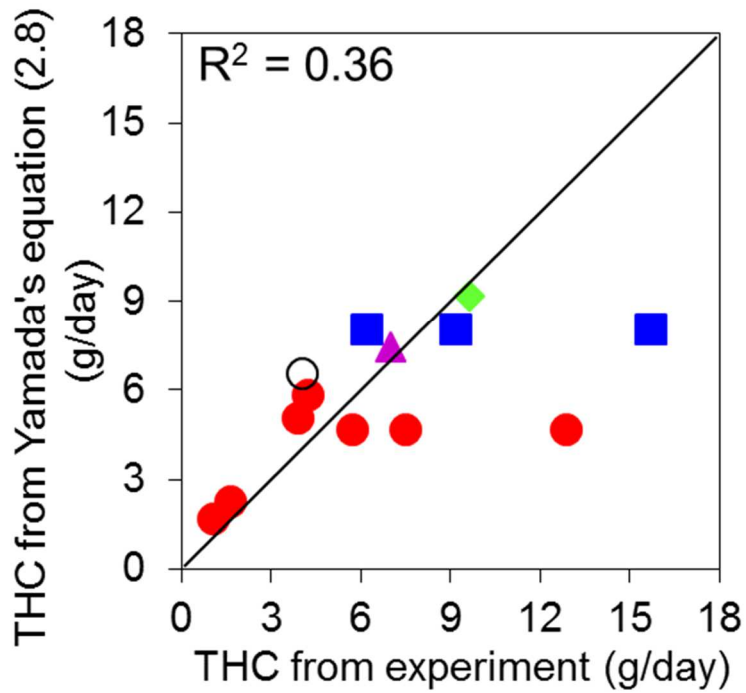


Figure 2-7: キャニスター破過後の蒸発ガス発生量に対する実験結果と山田の推計式の比較. 本実験で使用した車両 W と E 以外に山田の先行研究で使用された車両 MC, CD, CB の結果⁵⁾に対しても比較を行った.

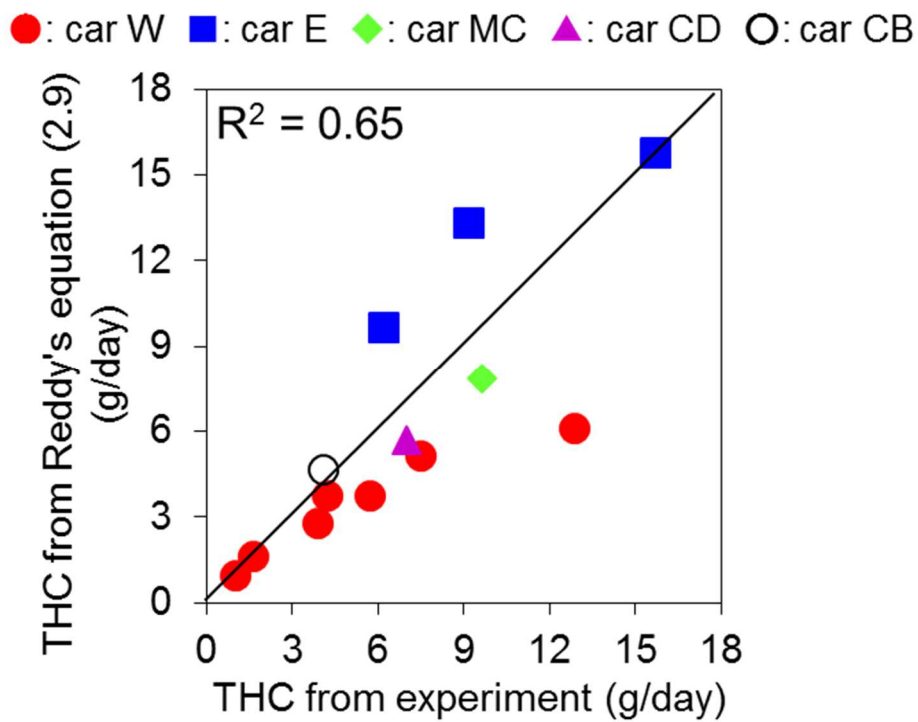


Figure 2-8: キャニスター破過後の蒸発ガス発生量に対する実験結果と Reddy の推計式の比較. 本実験で使用した車両 W と E 以外に山田の先行研究で使用された車両 MC, CD, CB の結果⁵⁾に対しても比較を行った.

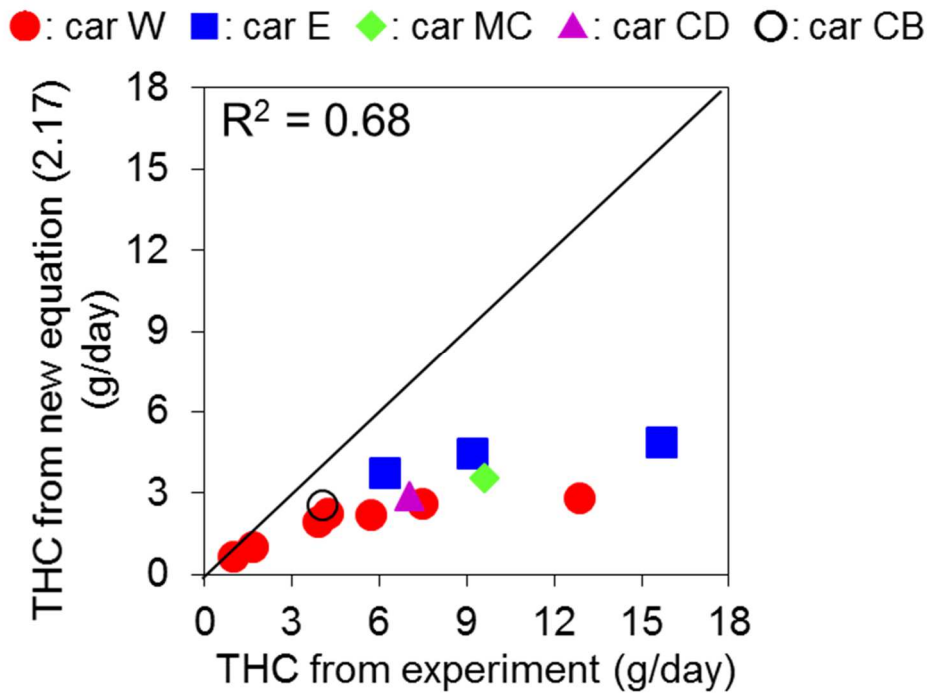


Figure 2-9: キャニスター破過後の蒸発ガス発生量に対する実験結果と本研究で導出した推計式 (2.17) の比較. 本実験で使用した車両 W と E 以外に山田の先行研究で使用された車両 MC, CD, CB の結果⁵⁾に対しても比較を行った.

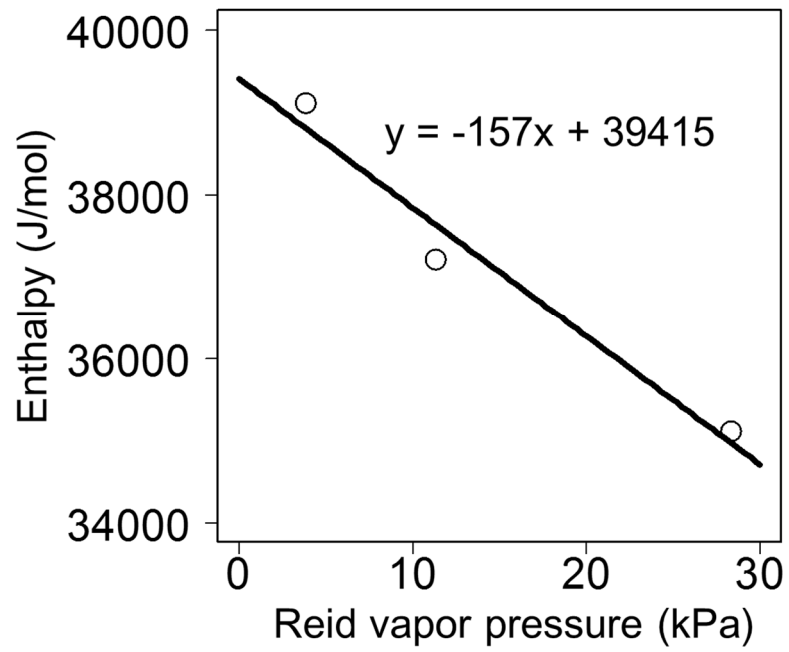


Figure 2-10: 蒸発エンタルピーと Reid 蒸気圧の関係.

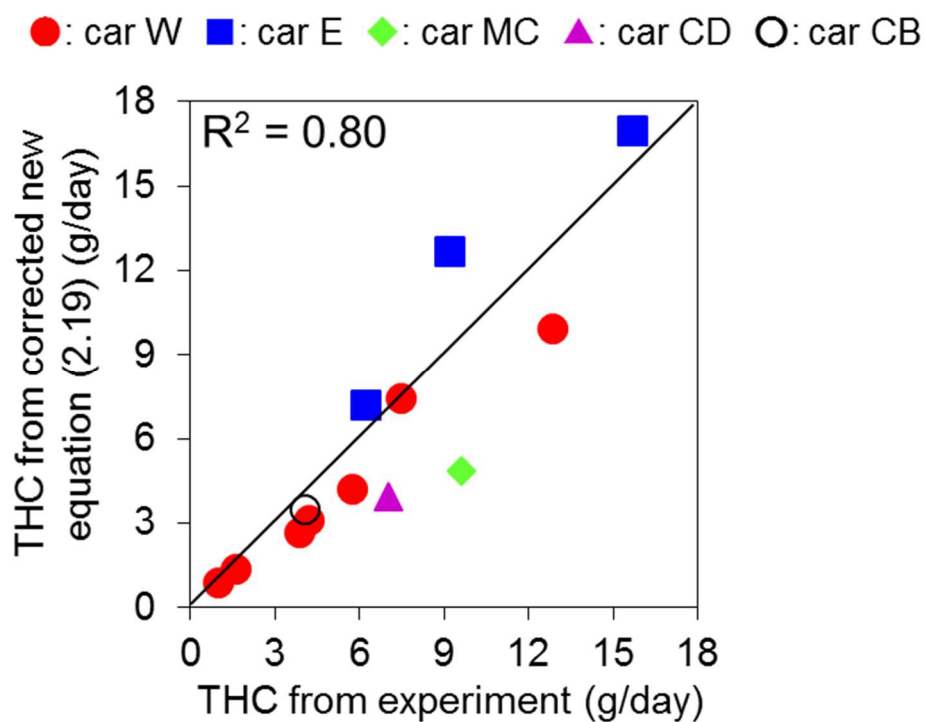


Figure 2-11: キャニスター破過後の蒸発ガス発生量に対する実験結果と本研究で導出した推計式 (2.19) の比較. 本実験で使用した車両 W と E 以外に山田の先行研究で使用された車両 MC, CD, CB の結果⁵⁾に対しても比較を行った.

2 章の参考文献

1. Giorgos, Mellios.; Zissis, Samaras.; Giorgio, Martini.; Urbano, Manfredi.; Steve, MeArragher.; Ken, Rose. A vehicle testing programme for calibration and validation of an evaporative emissions model. *Fuel*. **2009**, 88, 1504-1512.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.03.018>.
2. Reddy, S, R. Prediction of Fuel Vapor Generation from a Vehicle Fuel Tank as a Function of Fuel RVP and Temperature. *SAE Technical Paper Series*. **1989**, 892-89.
<http://dx.doi.org/10.4271/892089>.
3. Hiroo, Hata.; Hiroyuki, Yamada.; Kazuo, Kokuryo.; Megumi, Okada.; Chikage, Funakubo.; Kenichi, Tonokura. Estimation model for evaporative emissions from gasoline vehicles based on thermodynamics. *Sci. Total. Environ.* **2017**, in press.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.030>.
4. 新・道路運送車両の保安基準Ⅱ【平成22年3月】一省令・告示全条文一，交文社。
5. Hiroyuki, Yamada.; Satoshi, Inomata.; Hiroshi, Tanimoto. Evaporative emissions in three-day diurnal breathing loss tests on passenger cars for the Japanese market. *Atmos. Environ.* **2015**, 107, 166-173. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.02.032>.
6. Al-Rashid, J, E.; Panitzsch, T.; Su, J.; Lal, G, S.; Adamczvk, A, J.; Arnold, A, R. Aldehyde Emissions from Flexible Molded Foam. *American Chemistry Council*. **2015**.
https://www.researchgate.net/profile/Andrew_Adamczyk/publication/291152715_Aldehyde_Emissions_from_Flexible_Molded_Foam/links/569e5bd708ae5029166339ad.pdf.
7. 松井 恵子, 市川 智士 著. 車室内における VOC の低減. マツダ技術報告書. **2008**, 26.

http://www.mazda.com/contentassets/a2b1a7e4f37b40d6880f6951f2fb9ae3/files/2008_no019.pdf.

8. US Environmental Protection Agency. Evaporative Emissions from On-road Vehicles in MOVES2014. *EPA-420-R-14-014*. **2014**.
https://cfpub.epa.gov/si/si_public_record_report.cfm?dirEntryId=263651.
9. Hiroyuki, Yamada.; Satoshi, Inomata.; Kenichi, Tonokura. Estimation of Total Evaporative Emissions from Gasoline Vehicles in Japan. *J. Automot. Eng.* **2014**, 45, 443-449.
<http://ci.nii.ac.jp/naid/40020038821>.
10. 一般財団法人石油エネルギー技術センター. JCAP 技術報告書(1). *PEC-2001JC-04*. **2002**.
11. 山田裕之 他共著. 日本国内におけるガソリン自動車からの蒸発ガス排出総量推計手法の開発. 自動車技術会論文集. **2014**, 45(2).
12. Hiroyuki, Yamada. Contribution of evaporative emissions from gasoline vehicles toward total VOC emissions in Japan. *Sci. Total. Environ.* **2013**, 449, 143-149.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.01.045>.
13. Shawn, M, Abernathy.; Kelly, R, Brown. Predicting the Enthalpy of Vaporization and Calculating the Entropy of Vaporization of 87 Octane Gasoline Using Vapor Pressure. *OALib. Journal.* **2016**, 3 (9), e2954. <http://dx.doi.org/10.4236/oalib.1102954>.
14. 能村弦太 著, 自動車駐車時の燃料蒸発ガス排出が対流圏オゾン生成に与える影響の評価. 2017 年度東京大学化学システム工学科卒業論文.

第 3 章

チャコールキャニスターを用いた
蒸発ガスの吸脱着能力の評価に関する研究

3.1 研究の概要と目的

第2章では駐車時の車両から排出される燃料蒸発ガスについて、特に自動車に搭載されているキャニスターが破過した後の排出挙動について実験的、及び理論的に考察を進め、燃料タンクから発生する蒸発ガス発生量を推計するモデル式(2.19)を導出した。しかし本モデル式はキャニスターが破過した後の総排出量を推計することは可能であるが、破過が生じるまでにどの程度の日数が必要かという情報が含まれていない。駐車中の車両から排出される蒸発ガスの排出量を求めるに当たり、破過の日数がどの程度かかるか車種別、地域別に判定することは不可欠である。

一般にキャニスター内に吸着しているVOCは、車両が走行する際にエンジン室内に吸入される空気を通すことで洗浄される。よってキャニスターの洗浄効率は吸入空気量に依存することが予想され、さらにその吸入空気量は車両の走行距離に依存することが予想される。例えば、車両が1日で東京から大阪まで走行する場合や、ほぼ毎日通勤・通学等で走行する場合は、走行距離が長いことから吸入空気量は多くなり、キャニスターは十分に洗浄されることが予想される。一方で車両を週1日程度、近くのスーパーマーケットへの買出し等でのみ利用する場合は、走行距離が短く吸入空気量が少ないため、キャニスターの洗浄は十分に成されない可能性がある。キャニスターの洗浄度合いにより、破過に要する日数も変わってくることから、走行頻度による吸入空気量とキャニスターの洗浄効率の関係を知ることは、破過までの日数を評価する上で必須の情報となる。また、キャニスターは活性炭を用いてVOCをトラップしており、連続使用による経年的な劣化が生じることが予想される。しかしキャニスターの経年劣化に関する技術的・学術的報告例はほとんど公表されていない。経年劣化によるキャニスターの吸着能力の減少は、蒸発ガスのモデルを構築するに当たり不可欠な情報である。

本研究では、メーカーや容量の異なる11種類のキャニスターについて、まずどの

程度の吸着能力があるか、ブタンガスを吸着させることで確認した。次いでいくつかのキャニスターについて、ブタンガスで完全に破過させた後、計7台の小型ガソリン車両に取り付け、シャシダイナモーター上で走行させることで、キャニスターがどの程度洗浄されるか実験的に見積もった。また、計5台の使用過程の小型ガソリン車両からキャニスターを取り外し、ブタンガスを吸着させて吸着能力を確かめた。各使用過程車に取り付けられているキャニスターと同様の新品のキャニスターを購入し、吸着能力を確かめて、キャニスターの劣化状況を実験的に見積もった。

これらの実験結果と第2章で導出した蒸発ガス発生量推計モデル(2.19)式を用いて、任意の走行・駐車パターンを仮定した際に、キャニスター破過以前・以後の蒸発ガス発生量を予測する時間発展型モデルを構築した。なお、本章の一部は2017年度六大都市自動車技術評価委員会の資金を元に行った。また、本章の内容の一部は専門誌 *Science of the Total Environment* (2019)に掲載されている。

3.2 キャニスターの吸着・脱着能力評価に関する試験について

3.2.1 ブタンローディングによるキャニスターの吸着能力評価試験

本実験のフロー図を Figure 3-1 に、吸着能力評価試験に用いた11種のキャニスターそれぞれの写真を Figure 3-2 に示す。まず、吸着能力を測るキャニスター（以下テスト用キャニスター）の重量を精密天秤（Mettler Toledo Inc.製，MS-L）で計測した。次に Figure 3-1 に示したセッティング下で n -ブタンと窒素の混合ガス（混合比 1:1）をテスト用キャニスターに流し、 n -ブタンを吸着させた。各々のガスの流速は浮き玉式流量計を用いて制御し、 n -ブタンと窒素ガスそれぞれの流速を 250 mL/min とした。その後、キャニスターの破過が生じ、トラップ用キャニスターの重量が 2 g 増加した時点で混合ガスの流入を止め、テスト用キャニスターの重量を測定した。この時点でのテスト用キャニスターの重量を 2-g キャニスター破過 (2-g breakthrough) 重量と定義

する。破過の定義としての 2 g は、国際的に用いられている値である。その後、再度 Figure 3-1 のセッティングを行い、テスト用キャニスターに混合ガスを 30 分間吸着させた。その後、再度テスト用キャニスターの重量を測定した。この時点でのテスト用キャニスターの重量を完全キャニスター破過 (fully saturated breakthrough) 重量と定義する。

2-g キャニスター破過重量計測までの試験の流れは、前章 2.2.1 節で示した公定法¹⁾に準拠している。n-ブタンを窒素と混合する明確な理由は示されていないが、燃料タンク内の燃料蒸発ガスには大気中の空気が混入しているため、同等の組成となるよう模擬していること、また n-ブタンがキャニスターに吸着する際に吸着熱が発生することから、放熱する意味合いがあると推察される。また、2-g キャニスター破過重量と完全キャニスター破過重量の 2 点を定義しているが、公定法では 2-g キャニスター破過重量をキャニスターの吸着能力として取り扱うこととしている一方、キャニスターはその後も蒸発ガスを吸着する能力を有している場合が多い。よってキャニスターの限界吸着能力を計測するため、2-g キャニスター破過が生じた後に混合ガスを再度流入し、重量の増加がほとんど無くなる 30 分後の重量を完全キャニスター破過重量として定義した。

3.2.2 キャニスターの脱着能力評価試験

3.1 節に記したように、VOC が吸着したキャニスターは車両走行時にエンジン室内に送られる吸入空気を通すことで洗浄される。走行時に吸入される空気量は車両のメーカーやサイズなどにより異なることが予想されることから、本研究では Table 3-1、及び Figure 3-3 に示す乗用車 7 台について、n-ブタンで完全キャニスター破過させたキャニスターを重量計測後に車両に取り付け、走行させた場合の VOC の脱着能力の評価を行った。車両の走行は (公財) 東京都環境公社東京都環境科学研究所所管の小型車用シャシダイナモメーターを用い、走行モードは東京都実走行パターン No.5 (以

下 No.5 モード、平均車速：17.9 km/h、総走行距離：5.8 km) で各々の車両を走行させた。小型シャシダイナモメーターの概略図を Figure 3-4 に示す²⁾。1 台の車両につき、限界破過させたキャニスター装着後に連続して 4 回走らせ、走行毎にキャニスターの重量を計測し、キャニスターの重量変動の経時変化を記録した。また、車両の空気流入配管とキャニスターの間に電子式流速計（キーエンス社製、FD-A50）を取り付け、走行毎の空気流入速度（L/min）を計測した。いずれの試験においても、燃料タンク内の燃料の充填率は 50 % とした。

また、キャニスター脱着能力の走行モード依存性を把握するため、車両 OA については No.5 モード以外に No.2（平均車速：8.4 km/h、総走行距離：2.0 km）、No.8（平均車速：28.5 km/h、総走行距離：9.4 km）、No.10（平均車速：44.4 km/h、総走行距離：14.5 km）、No.12（平均車速：53.4 km/h、総走行距離：13.8 km）の各モードにおける、同様の実験を行った。本実験で行った各走行パターンを含む各種走行モードは付録に示している。一般に No.5 モードが都内の平均的な走行実態に近いとされている。

3.2.3 キャニスターの経年劣化に関する実験

3.2.1 節に示した実験と同様の手法で、Table 3-2 に示す使用過程小型ガソリン車 5 台に取り付けられているキャニスターの吸着能力を測定した。同時に各ガソリン車に取り付けられていたものと同様の新品のキャニスターを購入して吸着能力の測定を行い、使用過程と新品のキャニスターの吸着能力の割合（使用過程のキャニスターの吸着量÷新品のキャニスターの吸着量）を劣化係数と定義して算出した。キャニスター破過の判定は 2-g キャニスター破過とした。

3.3 結果と考察

3.3.1 キャニスターの VOC 吸着能力と容量の関係

吸着能力評価実験より得られた、キャニスターの VOC 吸着能力とキャニスター容量の関係を Figure 3-5 に示す。Figure 3-5(a)は 2-g キャニスター破過時点、Figure 3-5(b)は完全キャニスター破過時点での吸着容量を示している。これらの結果からキャニスターの VOC 吸着能力はキャニスター容量に比例することがわかり、またその線形回帰式は以下で示されることがわかった。

$$C_{2g} = 70.2V_{can} \quad (3.1)$$

$$C_{max} = 86.9V_{can} \quad (3.2)$$

ここで C_{2g} 、 C_{max} 、 V_{can} はそれぞれ 2-g キャニスター破過時の VOC 吸着量 (g)、完全キャニスター破過時の VOC 吸着量 (g)、及びキャニスター容量 (L) である。Figure 3-5 において、縦軸切片はゼロに合わせている。これはキャニスターの体積がゼロ、すなわちキャニスターが存在しない場合は VOC を吸着しないという前提に基づいている。本研究では *n*-ブタンを VOC 成分の代表 (サロゲート燃料) としてキャニスターの VOC 吸着能力を求めている。しかし実際のガソリンは *n*-ブタン以外にも多くの VOC 成分を含有していることから、キャニスターの吸着特性も異なってくることが予想される。キャニスターの吸着特性は主に VOC の分子量、構造異性、及び不飽和結合の数などに依存することが予想される。*n*-ブタンの分子量は 58 g/mol であり、また先行研究より国内のガソリン蒸発ガスの平均分子量は 64-69 g/mol 程度であることが示されており、分子量の大きさは *n*-ブタンとガソリン間で比較的近い。また、ガソリンの主要成分は *n*-ブタンと *iso*-ブタンであることから構造異性や不飽和結合特性も

概ね *n*-ブタンに近いと考えることができる。よって本研究においては、*n*-ブタンの VOC 吸着量は、ガソリンの吸着量と概ね等価であるとした。

また、キャニスターに用いられている活性炭の細孔径等物理特性の車両メーカーごとのばらつきは低いとされているが、たしかな引用文献は存在しない。Figure 3-5 から VOC 吸着量はキャニスターの体積にのみ比例しており、このことから活性炭の物理特性はほぼ均一であると考えられる。よって国内のキャニスター内の活性炭に限っては概ね均一であると考えられるが、式 (3.1), (3.2) を国外のキャニスターの評価に用いる場合には注意が必要である。

3.3.2 キャニスターの脱着能力の定式化

計 7 台のガソリン車両の VOC 脱着実験から得られた、キャニスターの VOC 脱着能力の積算値と積算吸入空気量の関係を Figure 3-6 に示す。縦軸は完全キャニスター破過時吸着量に対する、吸入空気による洗浄後の吸着量の割合を示している。Figure 3-6 からキャニスターの VOC 脱着能力は主に吸入空気量に依存し、車両ごとの違いはほとんど見られないことがわかった。また、Figure 3-6 のプロットの勾配は時間の経過と共に減少していることから、VOC 脱着能力はキャニスター内に吸着している VOC 量にも依存することが示唆された。各車両の東京都実走行パターン No.5 走行時における吸入空気量 (L/min) の経時変化を Figure 3-7 に示す。Figure 3-8 から得られる単位 km 当たりの積算吸入空気量 (L/km) はそれぞれ、7.6 (OA), 0.9 (OB), 29.3 (OC), 3.2 (MA), 7.0 (MB), 1.4 (MC), 6.0 (MD) であった。積算吸入空気量の値をみると、普通ガソリン車 (OA, OB, OC) や軽ガソリン車 (MA, MB, MC, MD) の間の関係性や排気量による規則性は見られず、個体差が大きいことがわかる。このことから吸入空気量はメーカーごとに独自の仕様が規定されていることが考えられる。また、吸入空気量の車両による個体差があることから、車両により、キャニスターの洗浄効率が異なってくることで、車両によってはキャニスターが完全に洗浄されな

い状況が生じる可能性が示唆される。

車両 OA に対して走行モードの違いによる吸入空気量と VOC 脱着能力の関係を計測した実験結果を Figure 3-8 に示す。東京都実走行パターン No.2, No.5, No.8, No.10, No.12 走行時における積算吸入空気量 (L/km) はそれぞれ, 18.7, 8.9, 7.5, 5.5, 5.4 であり, 平均車速に対して負の相関があることがわかった。平均車速の低いモードほど単位走行距離当たりの加減速の頻度が多くなる傾向があり, 吸入空気は主に加速時に多く流れることから, 負の相関が得られたと考えられる。このことからキャニスターの脱着能力は走行モードにも依存することが考えられ, Figure 3-8 のプロットから走行モードにより VOC 脱着曲線の勾配が異なっていることがわかる。しかし VOC 脱着能力の走行モードによる違いは大きくない。よって, VOC 脱着能力を東京都実走行パターン No.5 で代表して評価することに問題は無いと考えられる。

Figure 3-6, 3-8 の実験結果から, VOC 脱着能力を従属変数, キャニスター内 VOC 吸着量と積算吸入空気量を説明変数とする非線形重回帰分析を行い, VOC 脱着量を以下の式 (3.3) で表現した。

$$\frac{\Delta w_{\text{desorp}}}{C_{\text{max}}} = \left(\frac{C}{C_{\text{max}}} \right)^{1.55} (1 - e^{-0.00586L}) \quad (3.3)$$

ここで Δw_{desorp} , C_{max} , C , L はそれぞれ, 単位走行当たりの VOC 脱着量 (g), 完全キャニスター破過時の VOC 吸着量 (g), 走行時のキャニスター内 VOC 吸着量 (g), 及び単位走行当たりの吸入空気量 (L) である。また, 吸入空気量 L は, 単位走行距離当たりの積算空気量 L_0 (L/km) と走行距離 Δx (km) を用いて次式 (3.4) で定義される。

$$L = L_0 \Delta x \quad (3.4)$$

単位走行当たりの脱着量の実験値と式 (3.3) による計算値の関係を Figure 3-9 に示す。式 (3.3) によるキャニスター内の VOC 脱着量の計算値は実験値をよく再現できることが示された ($R^2=0.8$)。なお、式 (3.3) を導出するにあたっては、キャニスターの洗浄効率は吸入空気量の増加に伴い上昇すると予想されること、しかし無限の吸入空気を流すことで完全に洗浄されて洗浄の飽和に達すると考えられること、さらにキャニスター内の VOC 吸着量が多いほど洗浄速度が大きくなるであろうことを仮定して定式化して得られた。共にキャニスター内の VOC 脱着量の関係式は Mellios et al. (2009)³⁾ による先行研究においても考察されており、次式 (3.5) で定義される。

$$\Delta W_{\text{desorp}} = e^{(a+b \cdot s \cdot L)} \quad (3.5)$$

ここで a 、 b は空気の吸入速度とキャニスター温度に関するパラメータ、 s はキャニスター内の活性炭重量に関するパラメータである。先行研究の関係式 (3.5) は、キャニスター内の VOC 吸着量 C が考慮されていない。前述の Figure 3-6、3-8 からわかるようにキャニスターの VOC 脱着量積算値と吸入空気量積算値のプロットの勾配は、吸入空気量の増加と共に減少することから、VOC 脱着量は C の関数にもなっていることがわかる。よって、式 (3.3) は Mellios et al. の先行研究式 (3.5) をより詳細に議論した修正モデルといえる。

3.3.3 キャニスターの劣化に関する実験結果

実験結果より得られた、キャニスターの劣化率と車両の走行距離の関係を Figure 3-10 に示す。Figure 3-10 よりキャニスターの劣化率は 0.46–0.63 の範囲であった。詳細を議論するには更なる追加実験が必要となるが、この実験結果からキャニスターの劣化は車両の利用開始後初期に急速に進み、その後は一定になることが予想される。こ

これらのことから、キャニスターの経年劣化はほぼ全ての車両に対して生じていると考えられ、ガソリン車からの燃料蒸発ガス発生量の推計を行う上で重要なパラメータと考えられる。

3.4 キャニスター内の物質収支に基づく時間発展型蒸発ガス推計モデル

ルの構築

3.4.1 先行研究のモデル

任意の時間における駐車中のガソリン車両から発生する蒸発ガスを求めるモデルは、米国 EPA による先行研究 (MOVES2014) ⁴⁾ で開発されている。モデルの概要を Figure 3-11 に示す。MOVES2014 ではタンク内蒸発ガス生成量 (TVG: Tank Vapor Generation) をタンク内空隙容量, Reid 蒸気圧, 燃料温度を用いて Reddy の式 (2.9) で算出した後, 大気に放出される蒸発ガス排出量 (TVV: Tank Vapor Vented) を推計する。さらに MOVES2014 では, 夜間の気温低下時にキャニスターのバックパージ (夜間に気温が低下することによるキャニスターへの大気の逆流) で吸着能力が回復する過程を考慮し TVV を推計している。n 日目の TVG とキャニスター吸着能力の平均値 (ACC) を比較し, 破過しない時と破過時に区分してバックパージとキャニスター吸着容量及び TVG から n+1 日目の TVV を推計する。破過は TVG がキャニスター吸着能力の平均値 (ACC) を超えた時に発生するとし, 破過しない時の蒸発ガス発生量はゼロである。以上のアルゴリズムを定式化すると次式 (3.6), (3.7) で表される。

$$\begin{cases} X_{n+1} = (1 - BF)X_n + TVG & (X_n < ACC) \\ X_{n+1} = (1 - BF)ACC + TVG & (X_n \geq ACC) \end{cases} \quad (3.6)$$

$$\begin{cases} \text{TVV} = 0 & (X_{n+1} < \text{ACC}) \\ \text{TVV} = \text{TVG} - (1 - \text{BF})\text{ACC} & (X_{n+1} \geq \text{ACC}) \end{cases} \quad (3.7)$$

ここで X_n と BF はそれぞれ、 n 日目のタンク内蒸発ガス生成量 (g) とバックパーズ率 (=0.238) である。よって、キャニスター内の初期吸着量 X_0 や ACC を定めることで、任意日数 n 日経過後の蒸発ガスの大気放出量を逐次的に推計することができる。

MOVES2014 のモデルは、エンジン作動時のキャニスターの洗浄効率やキャニスターの劣化を考慮していない。3.3.2 及び 3.3.3 節で示したようにキャニスターの洗浄効率や劣化は蒸発ガスの大気放出を推計する上で不可欠であると考えられ、米国 EPA による MOVES2014 のモデルを修正する必要があることが示唆される。次節では式 (3.6) と (3.7) に対して、本研究の実験結果から得られた洗浄効率や劣化係数を考慮したモデルの導出方法について述べる。

3.4.2 時間発展型蒸発ガス推計モデルの導出

Figure 3-12 は本節で構築した時間発展型蒸発ガス推計モデルのアルゴリズムを示している。モデルは、燃料タンクからの蒸発ガスの発生、キャニスター破過による蒸発ガスの大気放出、及びエンジン始動時のキャニスター内の吸入空気による洗浄の3つの過程を考慮した、キャニスター内のマスバランスを元としている。

まず始めに、ガソリン自動車が一日の間に距離 Δx 走行した場合、式 (3.3) から計算される量のキャニスター内の洗浄が行われる。一方でガソリン自動車が一日の間に走行せず駐車している場合は、外気温度の上昇により燃料タンクから発生する燃料蒸発ガスがキャニスター内でトラップされる。そして駐車期間が続くことでキャニスターが吸着限界を迎えると、蒸発ガス由来 VOC が大気に放出される。3.3.1 節で示したように、キャニスターの VOC の吸着能力は、 C_{2g} と C_{\max} の2つで定義される。キャニスターが C_{2g} 以上、 C_{\max} 未満の VOC を吸着している場合、燃料タンクから発生する VOC のうち、ある割合はキャニスターに吸着し、残りは大気に放出されると仮定

することとし，このキャニスターに吸着される割合を θ とする．パラメータ θ は実験的に求めることが難しいことから実験結果へのフィッティングパラメータとして扱う．これらのスキームを定式化すると以下の方程式 (3.8) – (3.10) で表現できる．

$$\Delta C = \begin{cases} -\Delta W_{\text{desorp}} & (\Delta x > 0) \\ \Delta W_{\text{tank}} & (\Delta x = 0 \text{ and } [C_t < C_{2g} \text{ or } \{C_t \geq C_{2g} \text{ and } \Delta W_{\text{tank}} < \theta(C_{\text{max}} - C_t)\}]) \\ \theta(C_{\text{max}} - C_t) & (\Delta x = 0 \text{ and } \{C_t \geq C_{2g} \text{ and } \Delta W_{\text{tank}} \geq \theta(C_{\text{max}} - C_t)\}) \end{cases} \quad (3.8)$$

$$C_{t+1} = C_t + \Delta C \quad (3.9)$$

$$\Delta W_b = \begin{cases} 0 & (\Delta x > 0) \\ 0 & (\Delta x = 0 \text{ and } [C_t < C_{2g} \text{ or } \{C_t \geq C_{2g} \text{ and } \Delta W_{\text{tank}} < \theta(C_{\text{max}} - C_t)\}]) \\ \Delta W_{\text{tank}} - \theta(C_{\text{max}} - C_t) & (\Delta x = 0 \text{ and } \{C_t \geq C_{2g} \text{ and } \Delta W_{\text{tank}} \geq \theta(C_{\text{max}} - C_t)\}) \end{cases} \quad (3.10)$$

ここで ΔC , ΔW_{tank} , C_t , ΔW_b はそれぞれ，キャニスター内の VOC 吸着量変化，外気温変化による燃料タンクから発生する蒸発ガス量，時刻 t におけるキャニスター内の VOC 吸着量，及びキャニスター破過時の VOC の大気への放出量である．式 (3.8) – (3.10) を時刻 t に対して逐次的に解くことで，任意の時間における燃料蒸発ガス由来 VOC の発生量を予測することが可能となる．

式 (3.1) と (3.2) においてキャニスターの吸着容量 C_{2g} と C_{max} を実験的に求めたが，これらの式はキャニスターの劣化を考慮していない．3.3.3 項において車両の利用頻度に関わらず，キャニスターの吸着能力は半分程度まで落ちることを示した．そこでキャニスターの劣化を考慮した吸着容量 C_{2g} と C_{max} を，劣化係数 ε を用いて次式 (3.11) と (3.12) で定義しなおした．

$$C_{2g} = 70.2V_{\text{can}} \cdot \varepsilon \quad (3.11)$$

$$C_{\max} = 86.9V_{\text{can}} \cdot \varepsilon \quad (3.12)$$

上述のようにキャニスターの吸着能力は半分程度まで落ちることを想定し、 $\varepsilon = 0.5$ とした。また、式 (3.8), (3.10) 中の Δw_{tank} の算出には、前章の式 (2.19) を用いた。さらに駐車時の蒸発ガス発生メカニズムは 2.5.1 項に示したように、キャニスター破過によるものの他に燃料ホース等のパーツからの染み出しによるものも存在する。したがって正確な蒸発ガス発生量を求めるために、式 (3.8) - (3.10) から計算されるキャニスター破過時の蒸発ガス発生量に加えて、染み出しによる蒸発ガス発生量も加算した。染み出しの推計式は式 (2.6) を用いた。

3.4.3 推計モデルの妥当性の検証

3.4.2 項では駐車中のガソリン車両から発生する蒸発ガスを推計する時間発展型のモデルを考案した。このモデルが実際の任意時間における蒸発ガス発生量を予測できるか、第 2 章に示した 2 台のガソリン車に関する SHED による全ての実験結果 (WT1 - WP3, ET1 - EP3) を用いて検証した。Figure 3-13(a)と(b)に実験結果とモデルによる推計値の相関関係の図を示す。Figure 3-13 中の THC は、任意駐車日における一日当たりの THC 排出量である。Figure 3-13 より考案したモデルは、2 台の車両の任意駐車時間における蒸発ガス発生量をよく再現できることが示され、本モデルの排出インベントリへの適用が可能である可能性が示唆された。なお、本検証にフィッティングパラメータ θ は 0.5 とした。感度解析を行った結果、 θ の推計値に対する感度は大きくないことから 0.5 を採用した。なお、Figure 3-13 のプロット内ではずれ値が存在する。主に、計算値が実験値を過小評価しているが、このエラーの要因は主に、熱力学式 (2.19) の精度に起因している。熱力学式 (2.19) は、実験値を再現できるようフィッティングパラメータ α を導入しており、よって全ての実験値を平均的に再現す

ることができる。一方で平均値からはずれる値も存在する。熱力学式 (2.19) による燃料タンクから発生する蒸発ガス量を過小評価しているために、Figure 3-13 においても計算値が実験値を下回るプロットが現れたと考えられる。また、本検証においては、キャニスターの劣化係数を 0.5 とした。しかし、実際の 2 台の車両に装着されていたキャニスターの劣化係数が 0.5 より大きかったために、計算値が実験値を過小評価した可能性も考えられる。このように、本モデルはエラー要因を複数含んでいるため、エラーが生じる可能性があることを認識して利用していくことが重要である。ただし、本モデルは実験値の全体的な挙動は再現できていることから、発生量推計に用いることが可能と判断した。

3.5 第 3 章のまとめ

新品の VOC トラップ用キャニスターの吸着・脱着能力評価実験、及び使用過程の 5 車種のキャニスターの劣化状況の確認実験を行った。キャニスターの吸着能力評価実験は、新品のキャニスターに *n*-ブタンを吸着させ、その吸着重量を吸着能力として定義した。キャニスターの吸着能力と容積の関係を明らかにした。キャニスターの脱着能力評価実験は、予め *n*-ブタンを吸着させたキャニスターをガソリン乗用車に取り付け、シャシダイナモメーター上で走行させた後に、キャニスターの重量変化から評価した。キャニスターの脱着能力は、走行時の吸入空気量とキャニスター内にトラップされている *n*-ブタンの量に依存することを示した。また、キャニスターの劣化状況の評価に関する実験結果から、キャニスターの劣化は車両の車齢や走行距離にはほとんど依存せず、新品の吸着能力と比較して 0.5 倍程度に落ちることがわかった。また、吸着能力・脱着能力に関する関係を数学的に定式化した。

キャニスター内のマスバランスと本実験結果、及び第 2 章で導出した燃料タンク内から発生する燃料蒸発ガス量を推計する熱力学モデルを用いて、任意駐車時間に

における蒸発ガスの大気放出量を予測する時間発展モデルを考案した。本モデルは US EPA が提言したモデルの改良版にあたり、本実験で得られたキャニスターの脱着能力に関わる項、及びキャニスターの劣化に関する情報が追加されたことが修正点である。考案したモデルの妥当性を検証するため、第 2 章の実験で使用した 2 台の国産ガソリン車からの任意時間における駐車時蒸発ガス発生量を再現できるか検証したところ、本モデルは実験結果を精度良く再現できることが示された。ただし本モデルは上記の国内乗用車のみ精度検証を行っているため、外国産のガソリン自動車等に適用しようとする場合には注意が必要である。

考案した時間発展モデルは、ガソリン乗用車の排出インベントリの精緻化への貢献が期待される一方で、その応用には課題が残る。たとえば乗用車の利用実態は、いつ駐車しいつ走行（キャニスターの洗浄）するかという情報を入力する上で不可欠である。また、各地域における車両の保有実態を、3 次メッシュレベル程度での高解像度化された情報として得る必要がある。これらの情報が揃うことで、本モデルは排出インベントリの推計に利用することが可能となり、CMAQ や CAMx, ADMER-PRO に代表される領域化学輸送モデルに活用されることが期待される。第 3 章では、上述した情報を整理した上で、領域化学輸送モデル CMAQ を用いて、駐車中の燃料蒸発ガスが対流圏オゾン濃度と二次生成粒子濃度に与える影響の評価を行っている。

第3章の表と図

Table 3-1: キャニスター内 VOC の脱着実験で使用了7台のガソリン車の諸元. 燃費値は東京都実走行パターン No. 5 走行時の実験値.

Name	OA	OB	OC	MA	MB	MC	MD
Manufacturer	Nissan	Suzuki	Mazda	Daihatsu	Nissan	Suzuki	Daihatsu
Category	Ordinary car	Ordinary car	Ordinary car	Minicar	Minicar	Minicar	Minicar (ban)
Displacement (L)	2.00	1.24	1.49	0.66	0.66	0.66	0.66
Vehicle weight (kg)	1,500	930	1,050	820	820	790	900
Tank capacity (L)	60	32	40	30	30	27	40
Attached canister volume (L)	0.8	0.3	0.8	0.4	0.4	0.3	0.8
Fuel consumption (km/L)	13.4	19.3	16.9	26.3	22.6	27.0	16.1

Table 3-2: キャニスターの劣化状況調査の実験でを使用したガソリン車 5 台の諸元.

Name	SA	SB	SC	SD	SE
Manufacturer	Toyota	Toyota	Subaru	Nissan	Smart
Driving distance (km)	15,452	51,588	114,343	168,021	48,813
Age (y)	5	7	6	14	3

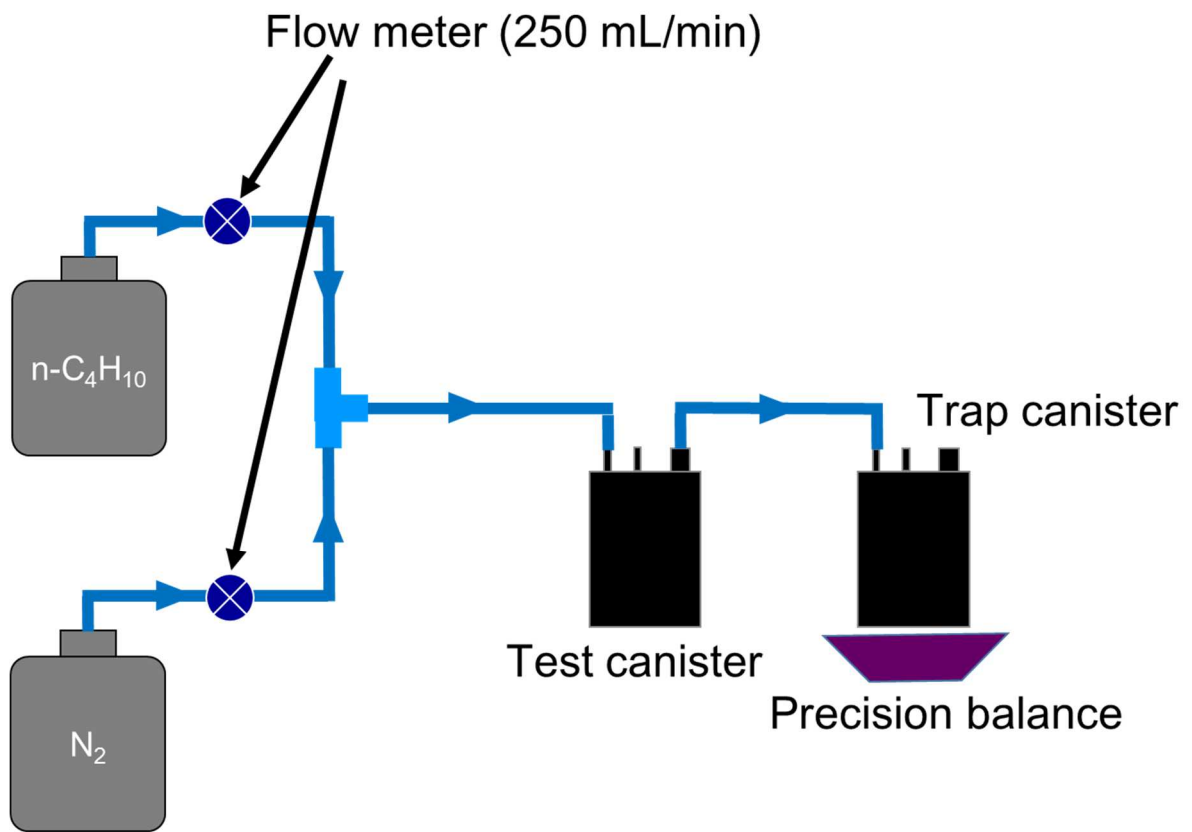


Figure 3-1: キャニスターへのVOC吸着実験の実験系.



(Suzuki, 0.3 L)



(Daihatsu, 0.4 L)



(Nissan, 0.4 L)



(Honda, 0.5 L)



(Mazda, 0.7 L)



(Nissan, 0.7 L)



(Toyota, 0.7 L)



(Honda, 0.8 L)



(Subaru, 0.8 L)



(Toyota, 1.0 L)



(Subaru, 1.4 L)

Figure 3-2: キャニスターの吸着・脱着実験で使用したキャニスター.



Car OA



Car OB



Car OC



Car MA



Car MB



Car MC



Car MD

Figure 3-3: キャニスターの脱着実験で使用した7台のガソリン車.

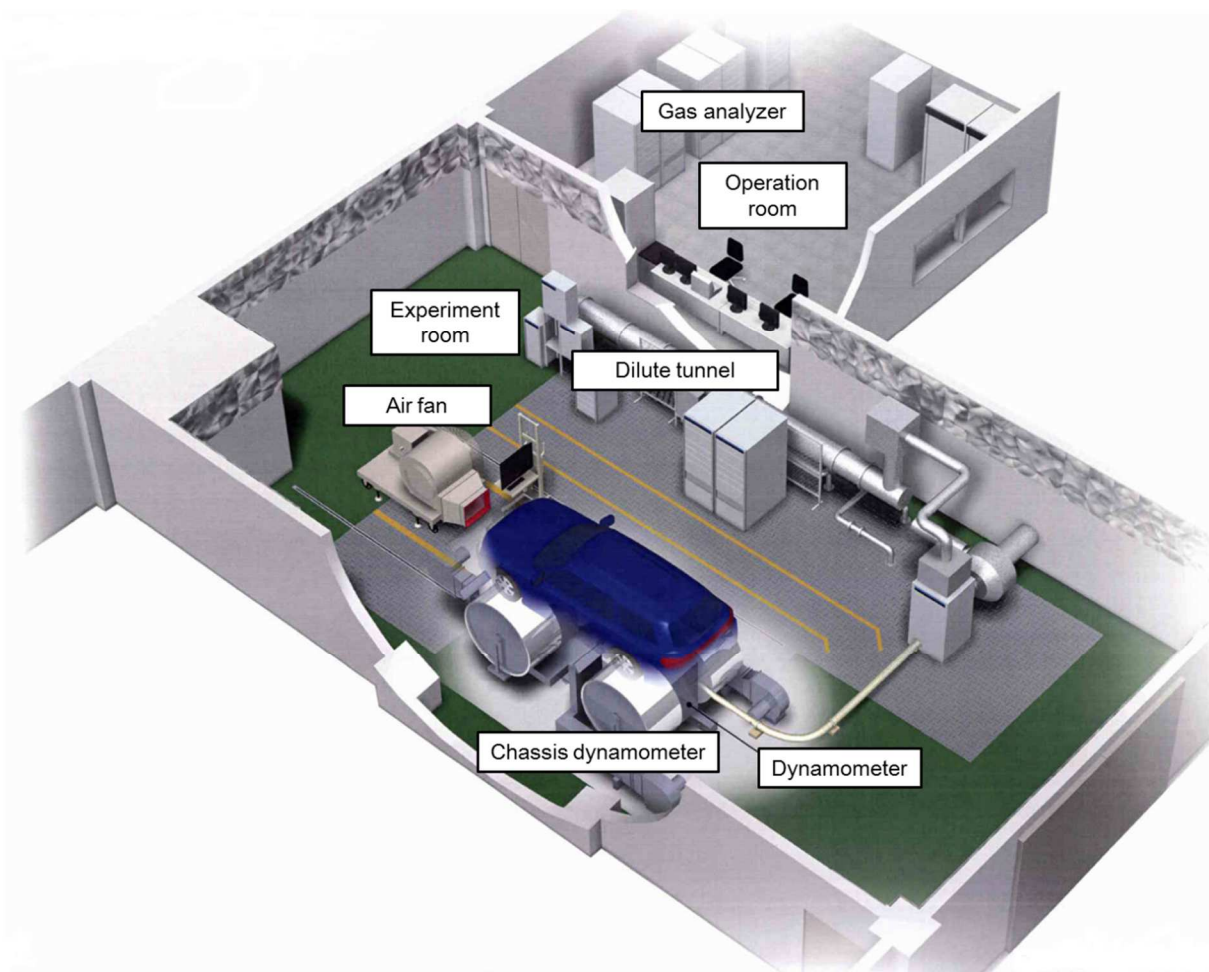


Figure 3-4: 東京都環境科学研究所所管の小型シャシダイナモメーター施設²⁾.

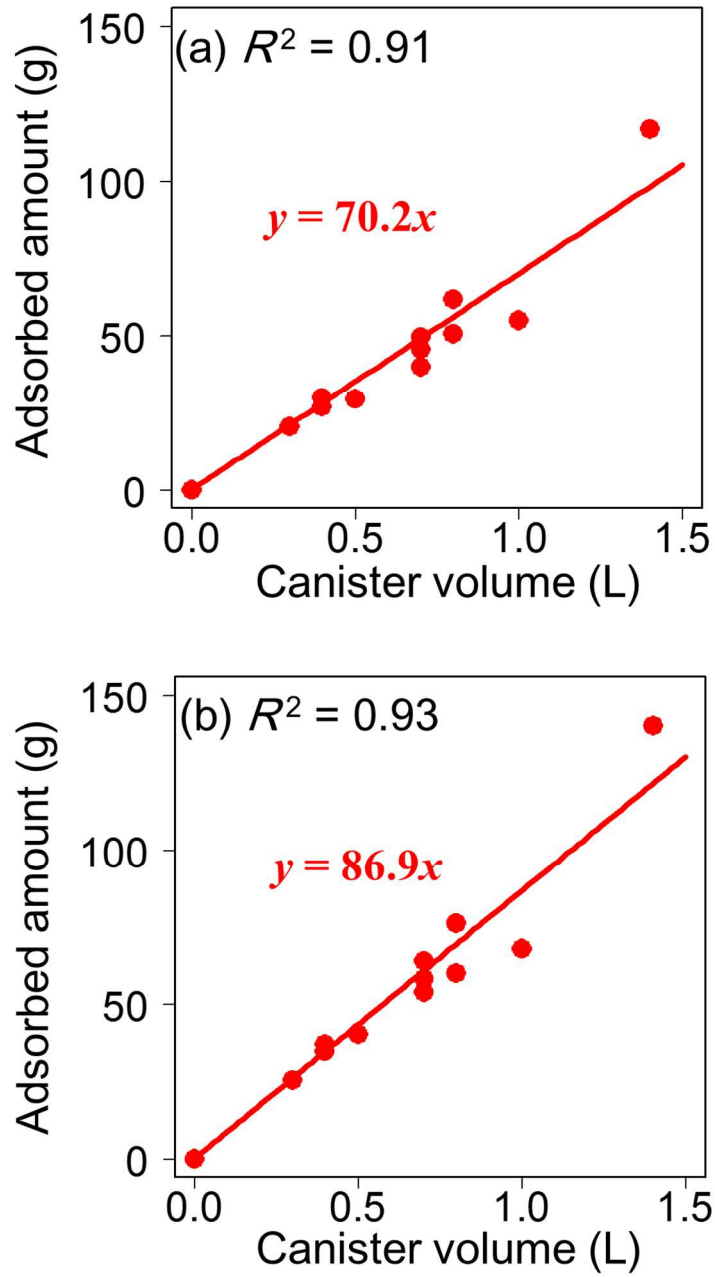


Figure 3-5: *n*-ブタンの吸着量とキャニスターの容積の関係 (a) 2-g breakthrough (b) fully saturated breakthrough.

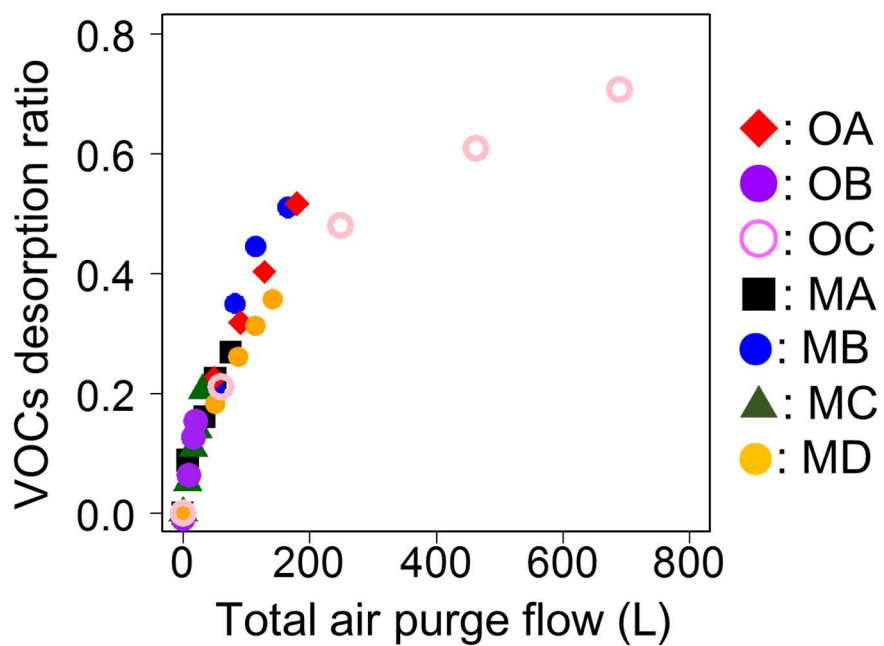


Figure 3-6: キャニスターに吸着している VOC の脱着率と吸入空気量の関係.

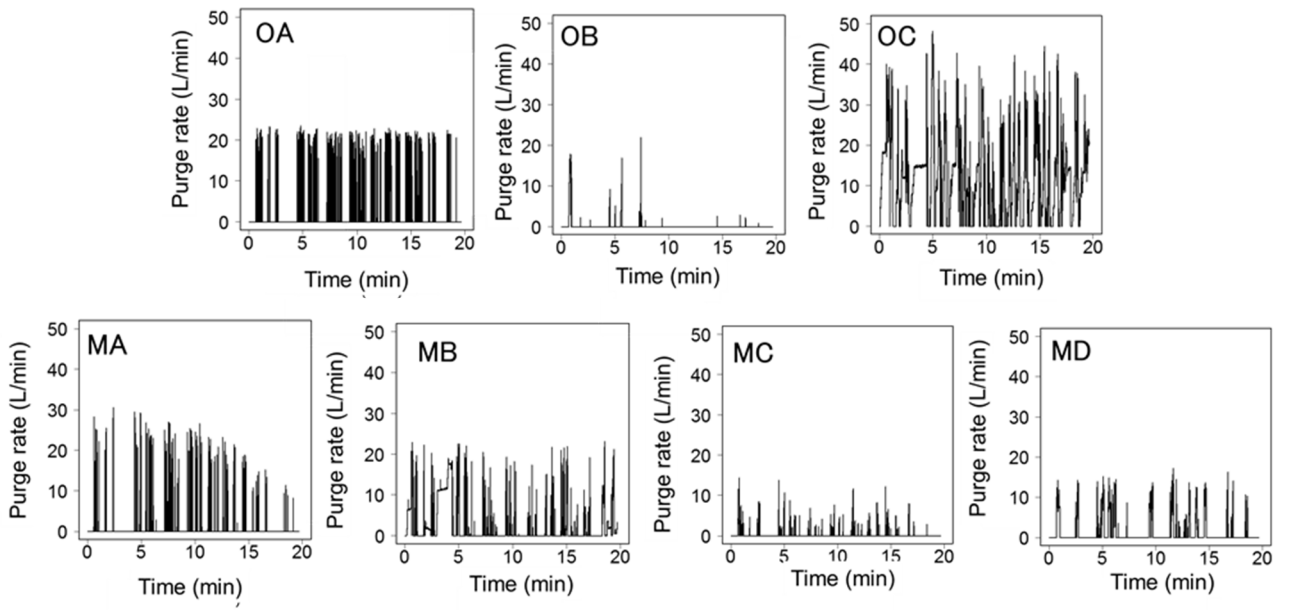


Figure 3-7: 東京都実走行パターン No. 5 走行時の各車両の吸入空気量の経時変化.

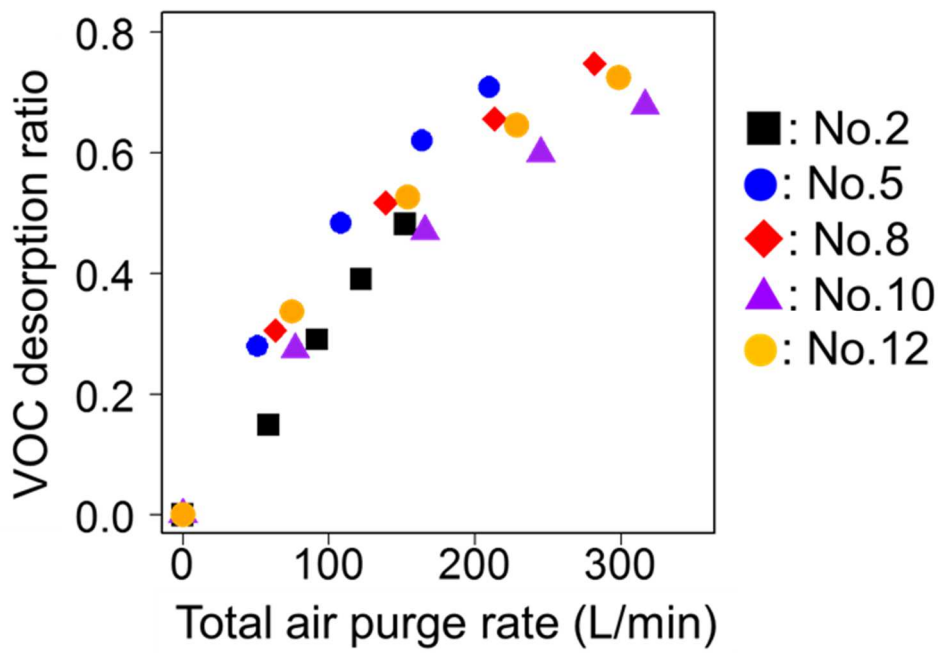


Figure 3-8: キャニスターに吸着している VOC の脱着率と吸入空気量の関係に対する走行モード依存性.

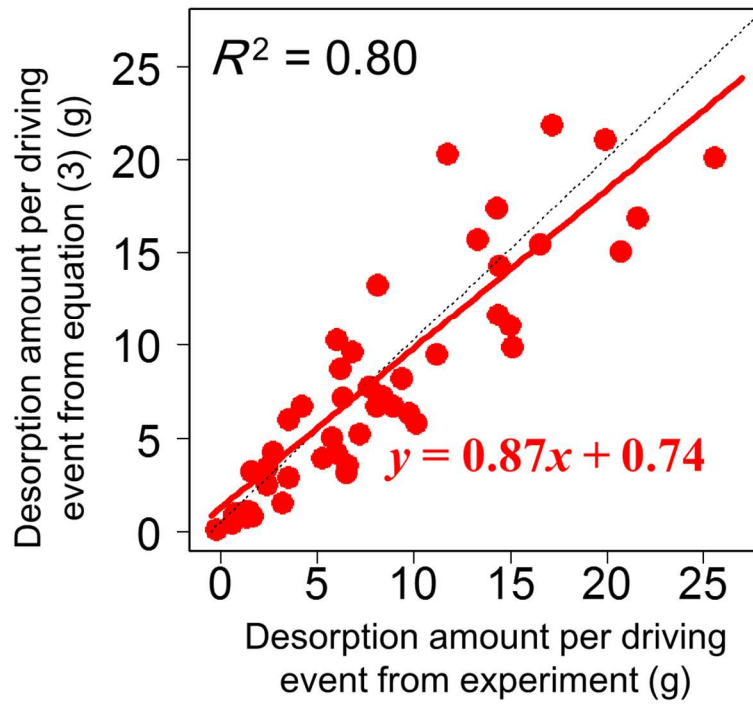


Figure 3-9: キャニスター内に吸着している VOC の脱着量の実験値と式 (3.3) による計算値の比較.

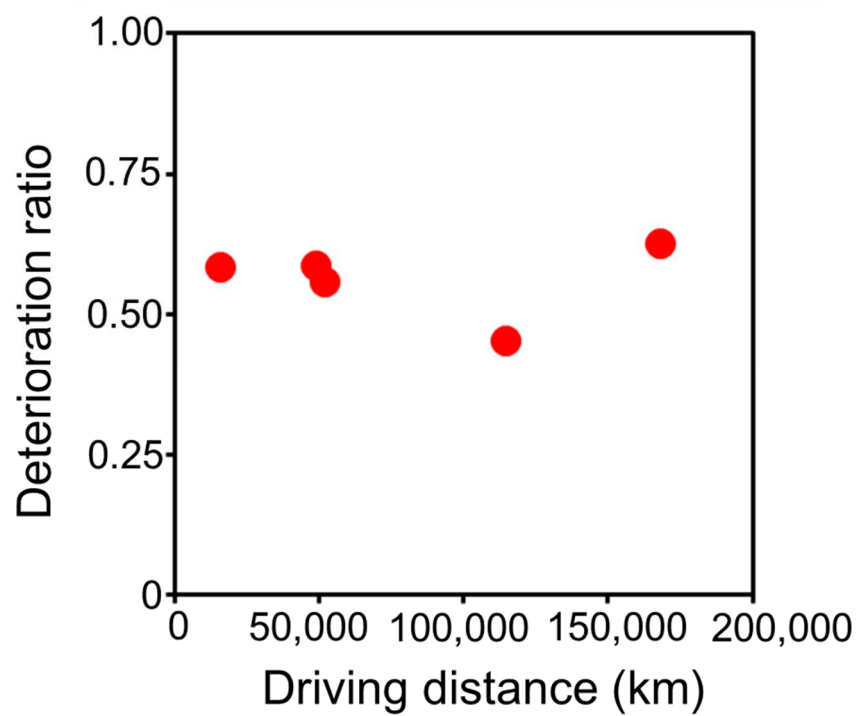


Figure 3-10: 車両の既走行距離と装着されているキャニスターの劣化率の関係.

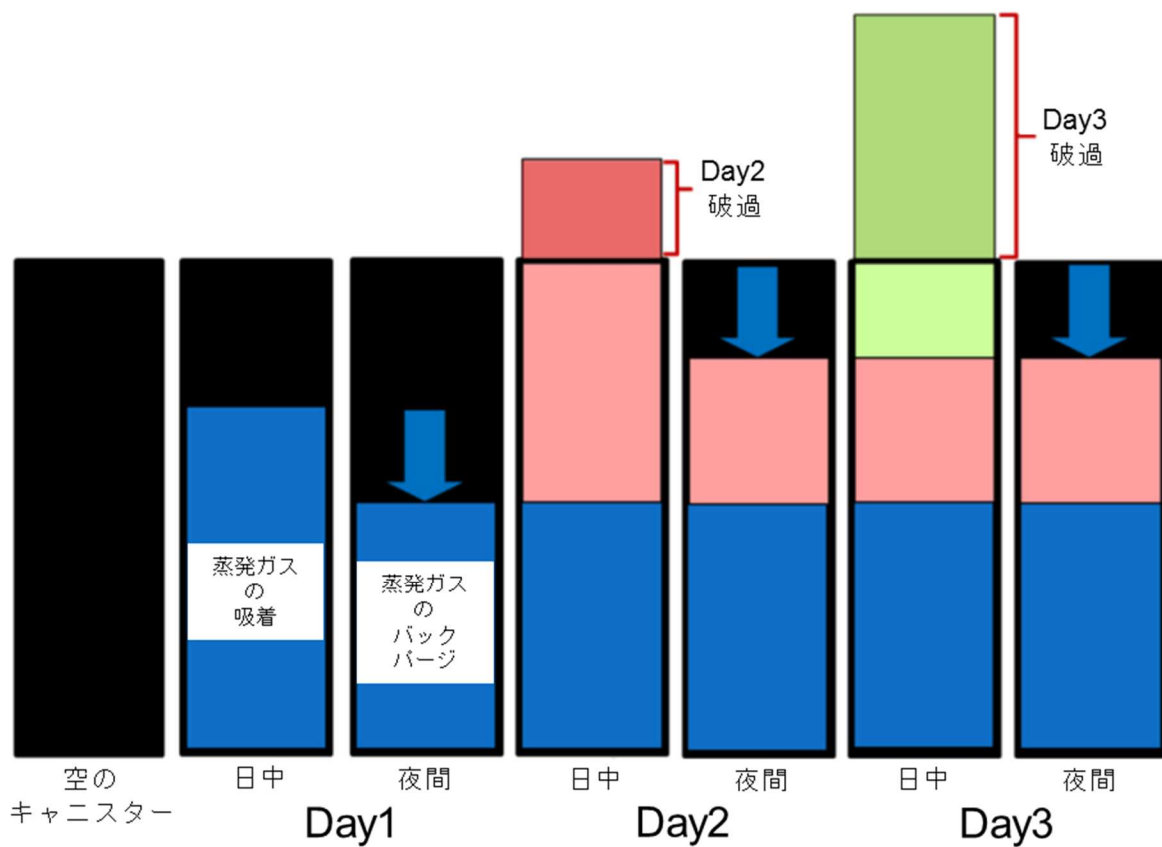


Figure 3-11: USEPAにより定式化されている蒸発ガス発生量推計モデルの概要⁴⁾.

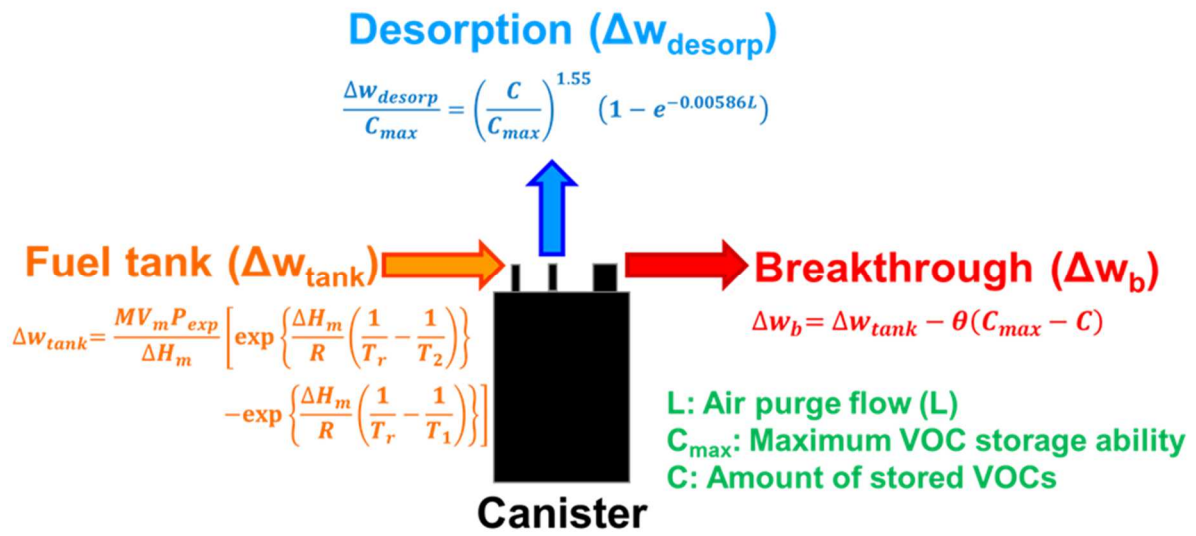


Figure 3-12: 本研究で提案した燃料蒸発ガス発生量の推計モデルのアルゴリズム.

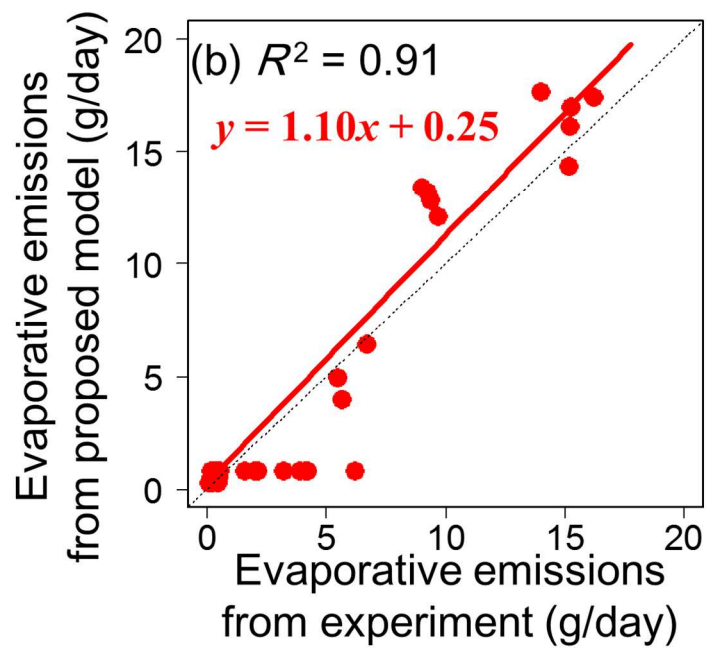
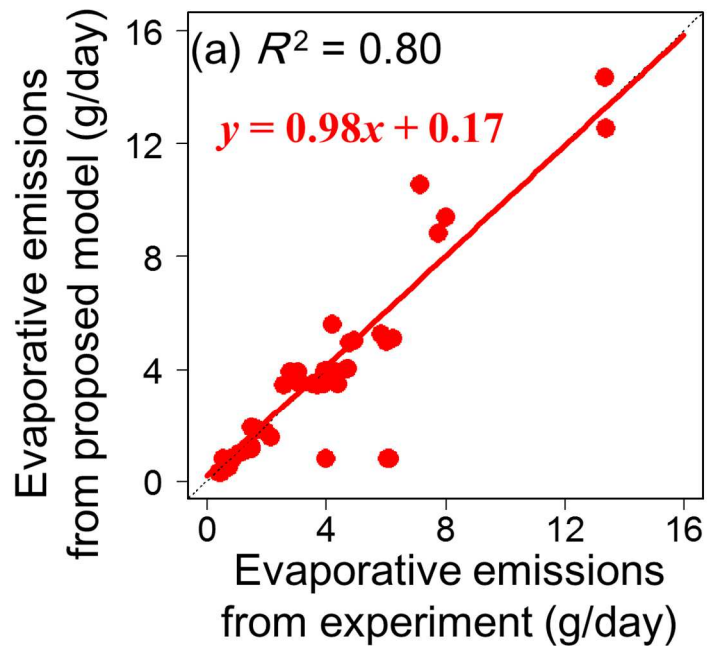


Figure 3-13: 第2章で行った2台の乗用車の7日間DBLの実験結果に対する時間発展モデルによる推計結果の関係 (a) car W and (b) car E.

第 3 章の参考文献

1. 新・道路運送車両の保安基準Ⅱ【平成 22 年 3 月】一省令・告示全条文一，交文社.
2. 東京都環境科学研究所保有資料より.
3. Giorgos, Mellios.; Zisis, Samaras.; Giorgio, Martini.; Urbano, Manfredi.; Steve, MeArragher.; Ken, Rose. A vehicle testing programme for calibration and validation of an evaporative emissions model. *Fuel*. **2009**, 88, 1504-1512.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.03.018>.
4. *Development of Evaporative Emissions Calculations for MOVES2014*. USEPA Office of Transportation and Air Quality. **2013**.

第 4 章

燃料蒸発ガスの排出インベントリの構築
と領域化学輸送モデル CMAQ による
排出削減対策効果の検討に関する研究

4.1 研究の概要と目的

第2章、第3章では、ガソリン自動車の駐車時に排出される燃料蒸発ガスの発生挙動を、燃料蒸気圧や環境温度等のパラメータを振ることで実験的に見積り、さらに理論的に定量するモデルを構築した。本モデルを用いることで、任意の時間、場所における駐車時蒸発ガスの発生量を算出することが可能となり、その蒸発ガスが大気中の対流圏オゾンや二次粒子生成に与える影響の評価を行うことができる。一方で、本モデルを用いて任意の時空間における蒸発ガス発生量を求めるには、ガソリン車両の保有分布、任意時刻における駐車確率、任意地点・時刻における気温など、様々な情報が必要であり、これらの情報が揃うことで初めて本モデルを排出インベントリに適用することができる。そこで本章では、これらの情報を各種統計調査結果や気象モデルにより得た上で、全ての情報を統合してモデルに入力し、モデル内で発生量の計算を行った後にインベントリとして出力するプログラムの開発を行った。本インベントリを領域化学輸送モデルの発生源データとして利用することで、蒸発ガスの大気環境への影響評価を行うことが可能となる。

また、現行（2019年時点）における駐車時蒸発ガスの国内規制値は2 g/day とされているが（第2章参照）、2020年から2 g/2day に規制が強化される¹⁾。さらに環境省では現在、2 g/3day への規制強化も検討しており、これらの規制を行うことにより、対流圏オゾンや二次生成粒子の抑制にどの程度効果があるか検討していく必要がある。そこで、駐車中のガソリン車から排出される VOC が大気環境に及ぼす影響の評価を行うために、前述のインベントリと領域化学輸送モデル Community Multiscale Air Quality Modeling System (CMAQ) を用いて、燃料蒸発ガスの対流圏オゾン濃度、二次生成粒子濃度に対する感度解析を実施した。

4.2 計算手法について

4.2.1 駐車中の車両から発生する燃料蒸発ガスの排出インベントリ構築

第2章と第3章の検討結果，及び日本自動車研究所の先行研究²⁾で構築されたモデルをベースに，駐車中のガソリン車から排出される蒸発ガス発生量を推計し，インベントリとして出力するプログラムを開発した．プログラムの全体構成の概要を Figure 4-1 に示す．構築したプログラムは大まかに，1つのメインプログラムと5つのサブプログラムで構成される．メインプログラムはサブプログラムから与えられた環境条件等の情報を元に，式(2.19)や式(3.8)，(3.9)，(3.10)により，任意時空間における蒸発ガスの発生量を計算し，インベントリとして出力する機能を備えている．一方，サブプログラムは，土地利用データ，車両の配置分布，任意時刻・場所の気温分布，車両の駐車頻度の時間分布，車両のキャニスター容量や燃料タンク容量等の車両固有データの5つに分類される．以下ではこれらのプログラムの個々の詳細を記す．なお，本インベントリの対象年度は2015年1月から2015年12月の1年間として算出した．

1. メインプログラム

任意時刻・場所における染み出しとキャニスターの破過で発生する蒸発ガス量を計算し，インベントリとして出力するプログラムである．染み出しの計算式は第2章の式(2.6)を，燃料タンクから発生する蒸発ガス量は式(2.19)を用いて算出される．また，キャニスターの破過に要する日数は第3章で示した式(3.8)，(3.9)，(3.10)から算出する．ただし，キャニスターの2-g キャニスター破過と完全キャニスター破過の違いは考慮しておらず，キャニスターの蒸発ガス吸着容量は Japan Clean Air Program (JCAP)の調査結果³⁾に基づいて設定した．計算対象としたガソリン車は，軽乗用車，普通乗用車，小型バス，普通バス，軽貨物車，小型貨物車，普通貨物車，特殊車，小型車，二輪車の計10車種である．

2. 土地利用データ

国土地理院の測量データ⁴⁾に基づいて定義される地域メッシュを参照し、3次メッシュコードから、約1 km×1 kmメッシュで日本全国の土地をメッシュ化した。

3. 車両の配置分布

一般財団法人自動車検査登録情報協会が発行している自動車保有車両数月報(2015年度版)⁵⁾から、市区町村別の車両保有台数を参照した。さらに2015年国勢調査⁶⁾から得られている人口分布の3次メッシュデータを用いて、市区町村別車両保有台数を人口分布で均等割りし、3次メッシュ別車両保有台数として割り振った。

4. 気温分布

グリッドサイズが5 km×5 kmの1時間ごとの気温情報を、次節で述べる気象モデル Weather Research and Forecasting model (WRF)⁷⁾を用いて算出した。出力するインベントリは1 km×1 kmのグリッドサイズで作成されるため、5 km×5 kmメッシュデータ間を線形補間することで解像度を上げた。

5. 駐車頻度分布

1997年にJPECが行った統計調査データ³⁾に基づき、任意時刻における各車種の駐車時間分布のデータを利用した。本統計データは関東一都六県+山梨県の計8都県の統計データを平均化した結果である。

6. 車両固有データ

各車両の燃料タンク容量、キャニスター容量はJCAPの調査結果³⁾を引用した。各々のデータをTable 4-1に示す。また、燃料タンクの空隙率はJCAPの調査結果³⁾より0.3とした。

国内の燃料蒸発ガスの精緻なインベントリは過去に一般財団法人石油エネルギー技術センターのJCAPにより作成されてきた。本研究で作成したインベントリとJCAPの違いは以下の通りである。

- ・気温データを気象モデル WRF の 1 時間値から得た。JCAP モデルでは気象庁による日最低気温と日最高気温を線形補完することにより、気温の 1 時間値を割り出している。
- ・燃料タンクから気温変化による膨張で発生する蒸発ガスのモデル式を Reddy 式から式 (2.19) に変更。
- ・第 3 章の式 (3.11), (3.12) で示した劣化係数 $\varepsilon = 0.5$ をキャニスター容量に掛けてキャニスターの経年劣化を考慮。
- ・第 3 章の式 (3.3) で示した車両走行時のキャニスターのパージ効果を導入。
- ・2018 年に東京大学戸野倉研究室で実施したガソリン自動車の利用実態に関するアンケート調査から、都道府県ごとの駐車頻度分布を導入。
- ・染み出しによる蒸発ガスの発生量評価式を第 2 章の JCAP 式 (2.7) から MOVES2014 式 (2.5) に変更。

これらの JCAP からの変更点はいずれも、本研究で得られた知見に基づくものであり、インベントリをより精緻かつ厳密にするために導入した結果である。なお、本プログラムの構想と設計を行った後、プログラムの実装は (株) 現代企画社への委託の下で行われた。また、車両保有データの 3 次メッシュ配分は産業技術総合研究所の井上和也博士と中川雄貴博士課程 2 年生の協力の下に行われた。

4.2.2 気象モデル WRF による気象場の計算

本研究では National Institute for Atmospheric Research (NCAR) の開発した気象モデルシミュレーター Weather Research and Forecasting model (WRF) ⁷⁾ を用いて、2015 年の国内における気象場計算を行った。気象モデル、及び WRF の詳細は付録に記している。WRF の計算に用いた詳細なパラメータを Table 4-2 に、計算領域を Figure 4-2 に

示す。本計算では東アジア領域 (d01, 45 km×45 km), 日本領域 (d02, 15 km×15 km), 関東領域 (d03, 5 km×5 km) の3つの領域に対してシミュレーションを行った。d01の計算結果を初期・境界条件としてd02の計算を行い、さらにd02の計算結果を初期・境界条件としてd03の計算を行った(ネスティング手法)。付録に述べたように気象計算はカオスの性質を有するため、純粋理論的に数値解を得ることが難しいことから、ナッジングデータ同化手法を用いてモデル解を適宜観測値側に収束させる方法が一般的であり、ナッジング変数(大気中の気温、風向・風速、水蒸気量)は、National Centers for Environmental Prediction (NCEP) のFNL客観解析データ⁸⁾を利用した。下面境界条件に当たる海水面温度はNCEPのSSTデータ⁸⁾を利用した。これらはいずれも、地点観測及び衛星観測に基づいた実測値の情報を含んでいる。計算対象期間は2014年12月15日-2016年1月15日とし、2014年12月15日-31日までをプレコン計算期間(初期条件安定化期間)とした。なお、後述するCMAQは1-wayモデル(化学反応による生成物が気象場に影響を及ぼすことを考慮しないモデル)を採用しているため、CMAQによる反応場の影響がWRFの計算結果に影響を及ぼすことは考慮していない。

4.2.3 領域化学輸送モデルCMAQによる対流圏オゾン・PM_{2.5}濃度の計算

本研究では米国EPAの開発した領域化学輸送モデルシミュレーターCMAQ⁹⁾を用いて、2015年の国内における対流圏オゾン・PM_{2.5}濃度の計算を行った。領域化学輸送モデル、及びCMAQの詳細は付録に記しているため、本項では設定したパラメータ等について述べる。なお、本研究のCMAQのパラメータは筆者らの先行研究¹⁰⁾に準拠しており、詳細なパラメータはTable 4-3に示す。計算領域はWRFと同様Figure 4.2に示した通りであり、ネスティング手法を用いて関東領域の大気汚染物質濃度を算出した。d01の境界条件は、NCARによる全球化学輸送モデルMOZART-4/GEOS-5¹¹⁾の計算結果を用いた。また、d01の初期条件は適切な入力値が無いため(MOZART-

4/GEOS-5 の計算結果を初期条件とするとエラーとなる), CMAQ のデフォルト入力値 (北米の 2006 年における汚染物質排出量) を利用したが, 後述のように計算開始後 4 日間を助走計算期間としているため, 初期条件の地域・期間の違いによるエラーは排除している. 計算対象期間は, 光化学オキシダント注意報の発令件数が多くなる夏季 (2015 年 7 月 10 日-2015 年 8 月 15 日) とした. 計算開始後 4 日間分はプレコン計算期間とし, それ以降の 1 ヶ月分を解析対象期間とした. 排出インベントリに関しては, 駐車時の燃料蒸発ガスは当研究で作成したものを, その他は国内外の既存のインベントリ¹²⁾を用いた. 具体的には, d01 領域のインベントリとして, HTAPv2.2¹³⁾ (人為起源), GFEDv4.1¹⁴⁾ (バイオマス燃焼), MEGANv2.1¹⁵⁾ (植物起源 VOC), AeroCom¹⁶⁾ (火山由来) を用いた. d02 と d03 領域のインベントリとして, JEI-VEM¹⁷⁾ (蒸発ガス以外の自動車とその他人為起源), SPF¹⁸⁾ (船舶由来), MEGANv2.1¹⁵⁾ (植物起源 VOC), JMA¹⁹⁾ (火山由来) を用いた. 大気化学反応モデルについては, 気相化学反応メカニズムとして SAPRC07²⁰⁾を, エアロゾル反応メカニズムとして AERO6⁹⁾を用いた.

計算のシナリオは, ベースシナリオ, キャニスターの破過による蒸発ガスの発生をゼロとした場合, 染み出しによる蒸発ガスの発生をゼロとした場合, 及び駐車時の蒸発ガス全ての発生をゼロとした場合の 4 つとした. また, 解析対象地域として一都六県 (東京都, 神奈川県, 千葉県, 埼玉県, 群馬県, 栃木県, 茨城県) の各々の県庁所在地 (新宿区, 横浜市, 千葉市, さいたま市, 前橋市, 宇都宮市, 水戸市) とした.

4.3 結果と考察

4.3.1 排出インベントリの算出結果

春夏秋冬の代表として, 2015 年 2 月 (東京の日平均気温: 5.7°C), 5 月 (東京の日平均気温: 21.1°C), 8 月 (東京の日平均気温: 26.7°C), 11 月 (東京の日平均気温: 13.9°C) における染み出しによる燃料蒸発ガスの発生量の推計結果を Figure 4-3 に示

す。Figure 4-3 より染み出しによる燃料蒸発ガス発生量は、各月の平均気温に依存していることがわかり、平均気温の高い5月と8月で排出量が多く、平均気温の低い2月と11月で排出量が下がる結果となった。キャニスター破過による燃料タンクから発生する燃料蒸発ガスの発生量分布を、染み出しと同様の表現でFigure 4-4に示す。染み出しの場合と同様、キャニスター破過による蒸発ガスの発生量は、平均気温の高い季節ほど多くなることがわかる。また、染み出しの場合と異なり、平均気温が比較的低い11月においてもキャニスター破過時の蒸発ガス発生量が多い。第2章で示したように、燃料タンクから発生する蒸発ガスは、日中の気温変化によるタンク内ガスの膨張現象に由来する。よって、キャニスター破過時の燃料蒸発ガス発生量は、日平均気温だけでなく気温の日較差が大きい季節に増加すると考えられる。2月、5月、8月、11月の平均気温の日較差はそれぞれ、8.5℃、9.8℃、6.6℃、7.1℃であり、11月においても高い値を示している。よって染み出しの場合と異なり、キャニスター破過時の蒸発ガス発生量は11月においても比較的高い値を示したと考えられる。一方で2月の気温の日較差は大きいですが、日平均気温が極端に低く、燃料の蒸発が抑えられていること、また、8月は気温の日較差は小さいが日平均気温が高いために燃料蒸発ガスが大量に発生していると考えられる。

関東一都六県における燃料蒸発ガスの都県別年間排出量をFigure 4-5に示す。都県別の蒸発ガス排出量は主に、各地域の駐車台数（車両保有台数）と駐車頻度に依存する。人口密集地帯であり、かつ公共交通網が発達している東京は、車両の保有台数が多く、また、運転頻度が少ないことから蒸発ガスの排出量が高い。一方で人口が比較的少なく、かつ車両の利用頻度が高い栃木では蒸発ガスの発生量が低くなる。関東一都六県における車種別の燃料蒸発ガスの年間排出量をFigure 4-6に示す。Figure 4-6より染み出し・キャニスター破過時共に乗用車からの蒸発ガスの排出量が大半を占めていることがわかる。これは、全ガソリン車両のうち乗用車の台数が6割程度を占めていること、さらに乗用車の駐車頻度が他の車種に比べて高いことに起因する。染み出

しとキャニスター破過時を比較すると、自動二輪車の排出量の割合がキャニスター破過時に多いことがわかる。2015年時点では、自動二輪車へのキャニスターの装着が義務付けられていなかったことから、自動二輪車は燃料タンク内ガスの膨張による蒸発ガスが常に生じていること、つまり常にキャニスター破過が生じている状態であったことによる。一方で自動二輪車の保有台数は乗用車と比較し少数であることから、染み出しによる蒸発ガスの発生量は低くなる。なお、2016年度より自動二輪車に対してもキャニスターの装着が義務付けられたことから、自動二輪車からの燃料タンク由来の燃料蒸発ガスの発生は、今後減少することが予想される。

これらの結果から、駐車時の車両から発生する燃料蒸発ガスは、主に夏季において、車両保有台数が多く、かつ駐車頻度が高い東京近郊の大都市で問題化していると考えられる。そこで次項以降では、一都六県における、燃料蒸発ガスによる対流圏オゾン濃度と二次生成粒子（PM_{2.5}）濃度への影響評価を、本項で示したインベントリと領域化学輸送モデル CMAQ を用いて行った。

4.3.2 CMAQ の計算結果と観測値の比較検討

CMAQ で得られた夏季（7月15日－8月15日）の一都六県の各県庁所在地における、対流圏オゾン濃度と PM_{2.5} 濃度の計算値と、一般大気環境測定局における観測値の比較結果を Figure 4-7 と Figure 4-8 に示す。まず Figure 4-7(a), (b), (c), (d), (g) に示した新宿区、横浜市、千葉市、さいたま市、水戸市における対流圏オゾン濃度の計算値は、7月20日等におけるオゾンの高濃度現象を過小評価しているものの、その他は全体として再現性が高いことがわかる。CMAQ の計算値は 5×5 km メッシュ内の平均化された濃度値である一方、観測値は特定観測点におけるスポット値であり、計算のメッシュサイズが大きいことにより、スポット値を完全に再現することができず、特定日における高濃度現象をやや過小評価したと考えられる。Figure 4-7(e), (f) に示した宇都宮市と前橋市における対流圏オゾン濃度の計算値は、昼間の光化学反応による

オゾンの生成現象は概ね再現できている一方で、夜間のオゾン濃度を過大評価する傾向が見て取れる。一般に夜間の対流圏オゾンは、大気中に存在する NO による NO_x タイトレーション効果により、減少することが知られており、夜間のオゾン濃度観測値の減少はその効果に依る。このタイトレーション反応の反応速度は極めて高いことが知られている。森野らの先行研究²¹⁾によると、現在の領域化学輸送モデルでは、特にメッシュサイズが 5 km×5 km の比較的大きい領域内において、NO 発生源の空間解像度が実環境よりも粗くなり、反応速度の速いタイトレーション効果に追随できないこと、特に郊外でその現象が顕著であることが報告されている。このことから宇都宮市、前橋市における夜間のオゾン濃度はやや高い傾向が見られるが、全体として計算値は観測値の挙動を再現できていると考えられる。

Figure 4-8(a), (b), (c), (e), (f)より、新宿区、横浜市、千葉市、宇都宮市、前橋市において、PM_{2.5} 濃度の計算値は観測値を概ね再現できていることがわかる。一方でさいたま市と水戸市の再現性が低い。さいたま市と水戸市の観測値は、ゼロ点を多く含んでいることがわかる。これは、観測値がマイナス値を示していたため、マイナス値をゼロに補正したことによる。さいたま市と水戸市に設置されている粒子計測器の詳細が不明のため推測になるが、これらの粒子計測機は粒子をろ紙に堆積させ、時間ごとの重量変化を計測している。この計測機の不具合により、重量変化がマイナス値を取ったこと、その他計測器の不具合に起因すると考えられる。よって、さいたま市と水戸市に関しては、計算値と観測値の比較は困難であると考えられる。しかし、計算値の挙動は、他の地域と連動しているため、本研究では観測結果の再現性は確認できなかったものの、解析に利用した。

一般にエアロゾル反応モデルは気相反応モデルと比較し、地域ごとの成分特性や反応メカニズムの不確実性の観点から、再現性が安定しないことが知られている。本計算で得られた結果からは、さいたま市と水戸市では確認ができなかったが、その他地域での再現性は良好であり、二次性生成粒子の発生量に対する感度解析に用いること

は可能であると判断した。なお、本研究では蒸発ガス由来の VOC に関する感度解析を行ったため、解析対象の二次生成粒子は Secondary Organic Carbon (SOC, 二次生成有機粒子) とした。

また、気象モデル WRF は一般に日射量を過大評価することが言われており、この過大評価による CMAQ の再現性への影響があると考えられる。気象場の議論については、本研究の対象からはずれるため付録で詳細を議論するが、結論として気象場のおおまかな傾向は再現できていることから、CMAQ による対流圏オゾン、二次生成粒子濃度の予測に利用できると判断した。

4.3.3 燃料蒸発ガスの排出削減による効果の検証（感度解析）

Figure 4-9 は、染み出しによる蒸発ガスの排出量をゼロとした場合 ((a), (d)), キャニスター破過による蒸発ガスの排出量をゼロとした場合 ((b), (e)), 及び染み出しとキャニスター破過による蒸発ガスの排出量をゼロとした場合 ((c), (f)) の、関東域における対流圏オゾン濃度と SOC の減少量に関する感度解析を行った結果を示している。濃度値はプレコン計算期間を除く計算期間 (2015 年 7 月 15 日–2015 年 8 月 15 日) の期間平均値である。まず Figure 4-9(a)と(b)及び(d)と(f)を比較すると、オゾン、SOC 共に染み出しによる影響がキャニスター破過による VOC よりも強いことがわかる。第 2 章の Figure 2-4 で示したように、染み出しによる VOC の組成とキャニスター破過による VOC の組成は異なり、染み出し由来の VOC には MIR の高い芳香族化合物が多く含まれている。一方でキャニスター破過に由来する VOC の主成分は、MIR が相対的に低いアルカン類であり、よって光化学反応性は染み出し由来の VOC の方が高くなることが予想される。本シミュレーションの化学反応メカニズムにおいても、染み出しとキャニスター破過による VOC 組成を、Figure 2-4 を元に入力しており、その結果として染み出しによるオゾン・SOC 濃度への感度がキャニスター破過のそれよりも大きくなったと考えられる。これまでの蒸発ガスの研究においては、VOC の総発

生量が大きいキャニスター破過時の駐車時蒸発ガス対策を中心に対策が進められてきたが、本シミュレーション結果から対流圏オゾン濃度、及び SOC 濃度の削減には燃料配管等からの染み出しによる蒸発ガスの発生を抑えることも重要であることが示唆された。ただし、キャニスター破過由来の VOC 対策は一般的にキャニスター容量を大きくする等、比較的容易に対策案が考えられるのに対し、燃料配管等からの染み出しの抑制には、配管に使用されている材質を変更するなどの、より応用的な対応策が求められる。本研究においては自動車のハードに関わる項目は対象外であり、これ以上は言及しない。

Figure 4-9(c), (f)より対流圏オゾン濃度、SOC 濃度共に、蒸発ガスの排出量をゼロとすることで、減少量の最高値を示すさいたま市を中心とする同心円上に、濃度が減少することが計算により予測された。車両保有台数や蒸発ガスの年間排出量が最も高い東京都よりも埼玉県の減少量が高くなる理由として、夏季の汚染物質の移流が影響していると考えられる。福崎らの先行研究²²⁾によると、夏季に東京湾から発生する南風により、横浜市から埼玉県にかけて VOC の移流が生じることが報告されている。よって、東京近郊で発生した蒸発ガスを含む VOC 成分が移流により埼玉県に流れ、その途中で光化学反応によるオゾンと SOC が生成されると推察される。一方でさいたま市以外にも、新宿区等の東京都近郊においてオゾン、SOC の濃度減少量が大きいたことがわかり、主に都市部で蒸発ガス対策の効果が大きいことが見て取れる。一方で対流圏オゾン濃度の期間平均値の減少量は、最大でも 0.20 ppb 程度であり、値としては大きくない。同様に SOC 濃度の減少量も最大で $3.0 \times 10^{-3} \mu\text{gC}/\text{m}^3$ 程度であり、期間平均値でみると蒸発ガスの大気放出を防ぐことによる大気環境改善への貢献は小さく感じられる。ただし期間平均値は昼夜問わず全ての平均値であり、これらの汚染物質が高濃度となる日中の減少量は、Figure 4-9 からは予測できない。そこで、対象地域における染み出しとキャニスター破過の蒸発ガス発生量をゼロとした場合の、対流圏オゾン濃度と SOC 濃度の変化量の経時変化を Figure 4-10 に示す(対流圏オゾン、PM_{2.5}

濃度が高くなる7月25日から8月1日までの1週間を示す)。Figure 4-10(a)より蒸発ガスの発生量がゼロになることで、新宿区において最大2.0 ppb程度、さいたま市において最大3.0 ppb程度の対流圏オゾン濃度の減少が見込まれる。国内において、光化学オキシダントの日内の環境基準値は1時間値で60 ppb以下であることとされている²³⁾。VOCの発生源としては、様々な固定発生源や移動発生源からの燃焼由来のものなど、多岐に渡るが、個々の排出量を減らしていくことは容易ではない。固定発生源に関しては、国のVOC対策により、2010年度において2000年度比で40%の削減に成功している。一方、移動発生源の燃焼由来VOCを三元触媒等の浄化技術によって、検出下限値程度まで減らすことが可能となっている。これらの事案を加味すると、固定発生源や内燃機関の燃焼由来VOCの対策には限界が来ており、燃料蒸発ガス対策を行うことによる3 ppb程度のオゾン濃度の低下を図ることは有意義であると考えられる。一方、Figure 4-10(b)より燃料蒸発ガス発生量がゼロとなった場合のSOCの減少量は新宿区で最大0.05 $\mu\text{gC}/\text{m}^3$ 、さいたま市で0.07 $\mu\text{gC}/\text{m}^3$ 程度であることが推計された。国内におけるPM_{2.5}の環境基準値は日平均値で35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下であること、かつ年平均値が15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下であることとされている²³⁾。よって、蒸発ガス由来のSOCがPM_{2.5}濃度に対する寄与率は極めて低いこと、つまりPM_{2.5}対策にはほとんど影響しないことが示唆された。本シミュレーションの対象期間は光化学反応が進行しやすい夏季であるが、気温が高いために粒子の凝集性が低下し、SOCの発生が抑えられていると考えられる。Figure 4-10の新宿区や横浜市とさいたま市のオゾン濃度、SOC濃度の経時変化を比較すると、発生量のピーク時間がさいたま市の方が遅れていることがわかる。これは前述の東京都から埼玉県へのVOCやオゾン、SOCの移流が生じていることを示している。なお、Figure 4-9においてオゾン濃度減少量の期間平均値は最大でおよそ0.2 ppbであり、一方でFigure 4-10では、時間値で最大で3 ppbと値に乖離があるように思える。しかし、期間平均値には夜間の低濃度時間帯が大きく寄与しており、その結果、期間平均値と時間値に見かけ上大きな差が見られている。

以上から、領域化学輸送モデルによる感度解析を行うことで、燃料蒸発ガスが主に都心部における対流圏オゾン濃度の削減に有効であることが示唆された。

4.4 第4章のまとめ

駐車中のガソリン車から排出される燃料蒸発ガスの大気環境への影響の評価を行うため、第2章で導出した燃料タンクから発生する蒸発ガス発生量推計モデルと第3章で導出したキャニスター内の吸脱着に関する時間発展モデルを元に、2015年における日本国内の蒸発ガス発生量の1時間値を3次メッシュ単位でマッピングしてインベントリとして出力するプログラムの開発を行った。本プログラムの特徴として、任意時間の気温を気象モデル WRF で算出していること、キャニスターの吸入空気によるパージ効率を考慮していること、キャニスターの経年劣化を考慮していることなどが挙げられる。本プログラムを用いて2015年の関東域におけるインベントリを算出した結果、平均気温の高い夏季において燃料配管等からの染み出し、キャニスター破過由来の蒸発ガスが多く排出されること、冬季は発生量が少ないことが確認された。染み出し由来の蒸発ガスは平均気温に強く依存する一方で、キャニスター破過による蒸発ガスの発生は日内気温変化の大きさにも依存する。そのため、平均気温が比較的低い秋季においても、キャニスター破過による蒸発ガスの発生量が多くなることがわかった。算出したインベントリを用いて、関東域の2015年夏季（7月15日～8月15日）における蒸発ガスの対流圏オゾン濃度と二次生成有機粒子（SOC）濃度への影響の感度解析を行った。その結果、芳香族化合物などのMIRの高いVOCを含む燃料配管等からの染み出しに起因する蒸発ガスが特に、対流圏オゾンやSOCの生成に寄与することが示された。また、燃料蒸発ガスの発生を抑制することにより、東京都や埼玉県を中心としてオゾン濃度、SOC濃度の期間平均値が減少することが示唆された。また、オゾン濃度とSOC濃度の経時変化を解析した結果、さいたま市におけるオゾ

ン濃度は時間最大値で 3 ppb 程度の減少が見込まれ、蒸発ガスの抑制がオゾン濃度に有効であることが示唆された。一方で SOC 濃度に関しては、減少量が PM_{2.5} の絶対量に対して著しく低く、蒸発ガスの抑制が PM_{2.5} 濃度の減少には大きく寄与しないことが示唆された。

以上より、駐車中のガソリン車から発生する燃料蒸発ガスの対策を行うことで、対流圏オゾン濃度の減少への寄与が期待される。2020 年には駐車中の燃料蒸発ガス発生量の規制が現行（2019 年時点）の 2 g/1DBL から 2 g/2DBL へ移行されることが決定している。また、今後の対策として 2 g/3DBL へ移行することを念頭に現在専門家間での検討が行われている。本研究で得られた知見が今後の燃料蒸発ガス対策への一助になれば幸いである。

第4章の表と図

Table 4-1: インベントリ作成で設定した車種別のキャニスター吸着能力と燃料タンク容量

Type	Canister capacity (g)	Fuel tank volume (L)
Mini-sized passenger vehicle	26	30.8
Small passenger vehicle	40	70.4
Passenger vehicle	40	70.4
Bus (Vehicle weight<3.5 t)	32	65.4
Bus (Vehicle weight>3.5 t)	32	70
Mini-sized heavy-duty vehicle	30	40.1
Small heavy-duty vehicle	37	65.4
Heavy-duty vehicle	37	70
Vehicle for specific use	37.2	67.7
Motercycle	0	18.1

Table 4-2: WRF の設定条件の詳細.

Model	WRF-ARW v3.7.1
Reanalysis	NCEP FNL (1 deg., 6 hr)
SST	RTG_SST_HR (1/12 deg., daily)
domains	220x170, 45 km (d01), 154x160, 15 km (d02), 64x70, 5 km (d03)
Minimum vertical pressure (p_top)	100 hPa
Grid nudging	k_zfac_uv = 10 guv, gt, gq = 0.0001 (d01), 0.00005 (d02), 0.0 (d03)
Microphysics	WRF Single-Moment 5-class scheme
Longwave radiation	RRTM scheme
Shortwave radiation	Dudhia scheme
Planetary boundary layer	Mellor-Yamada Nakanishi and Niino Level 3 PBL scheme
Cloud physics	Kain-Fritsch scheme

Table 4-3: CMAQ の設定条件の詳細.

Model	CMAQv5.2
Boundary concentration (d01)	MOZART-4
Boundary concentration (d02)	Nested from d01
Boundary concentration (d03)	Nested from d02
Initial concentration (d01)	CMAQ default (profile)
Initial concentration (d02)	Nested from d01
Initial concentration (d03)	Nested from d02
Gas chemistry	saprc07tc
Aerosol chemistry	aero6
Aqueous chemistry	cloud_acm_ae6
Photolysis	phot_inline
Horizontal advection	yamo
Vertical advection	wrf
Horizontal diffusion	hdiff/multiscale
Vertical diffusion	vdiff/acm2
Dry deposition	m3dry

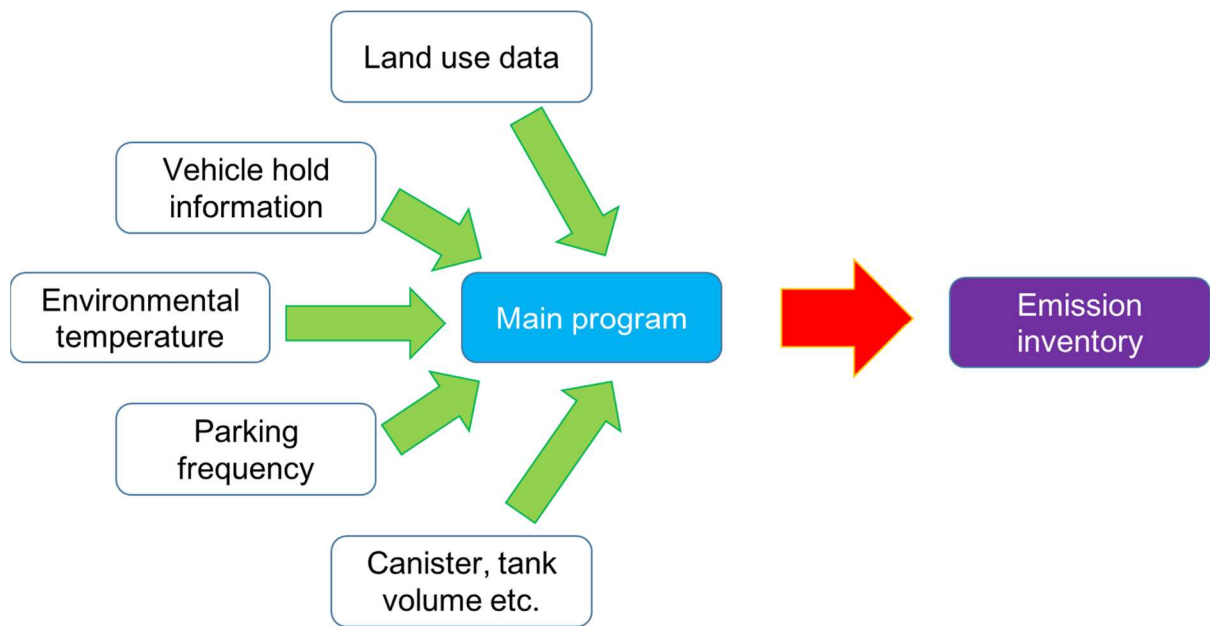


Figure 4-1: 蒸発ガス発生量インベントリの生成プログラムの概要.

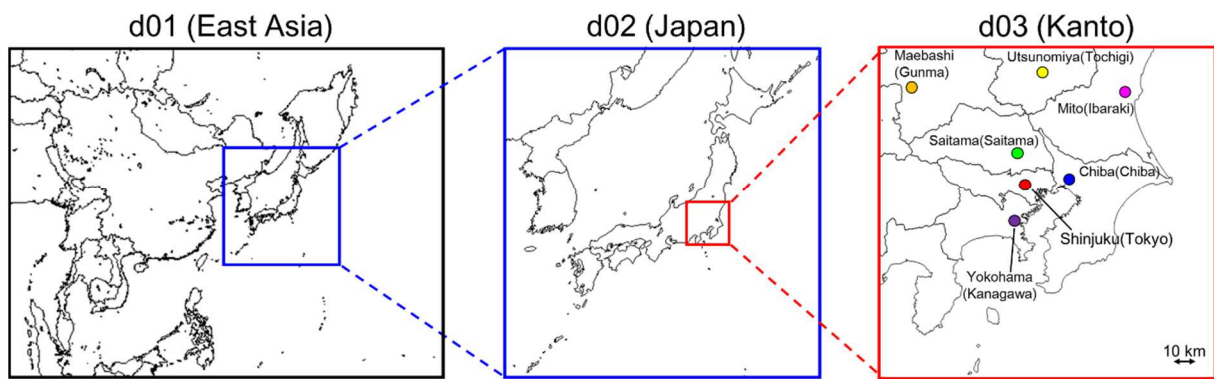


Figure 4-2: WRF, CMAQ の計算領域.

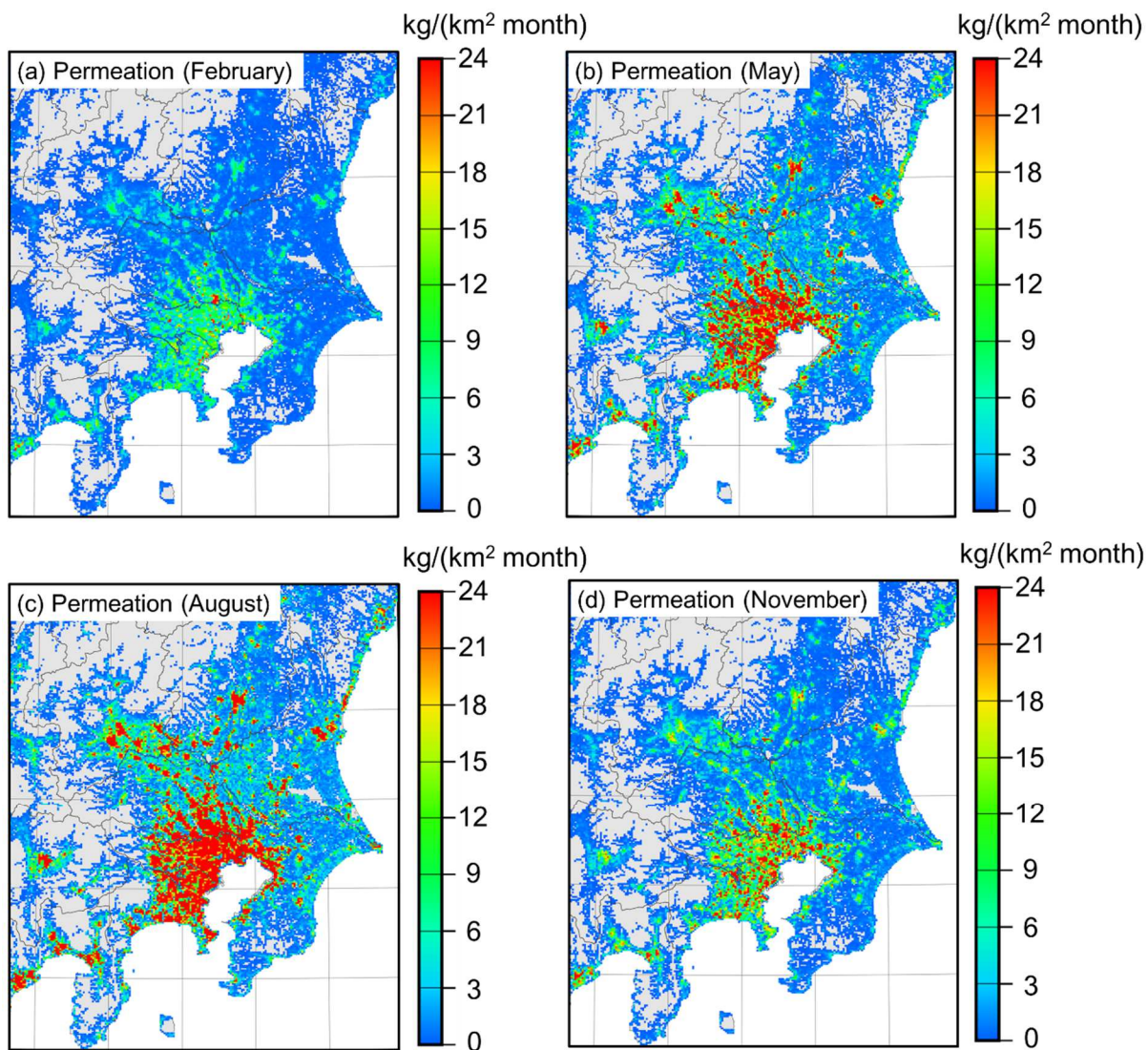


Figure 4-3: 燃料配管等からの染み出しによる蒸発ガス排出量の季節ごとの算出結果(a)2月 (b)5月 (c)8月 (d)11月.

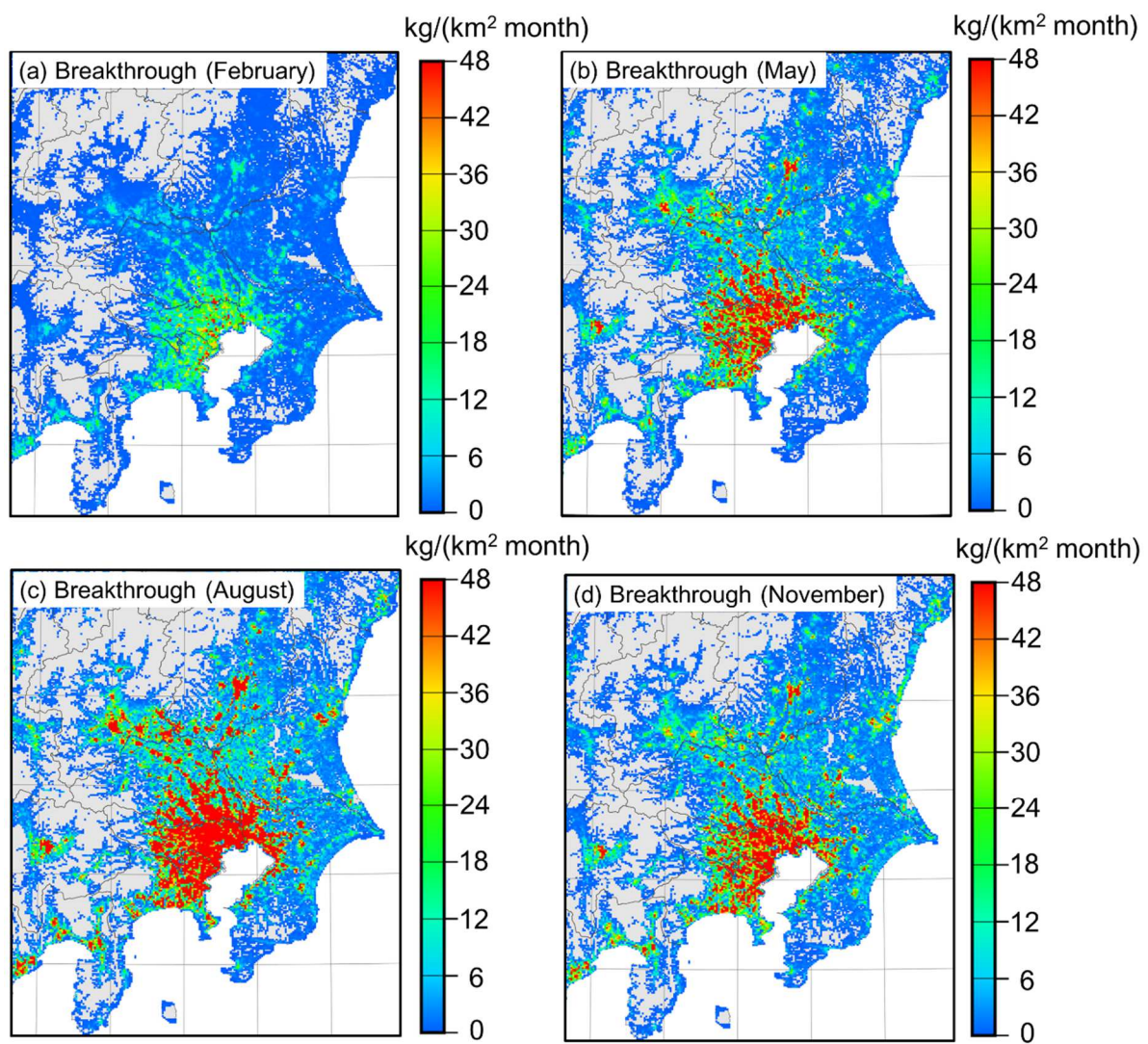


Figure 4-4: キャニスター破過による蒸発ガス排出量の季節ごと算出結果 (a)2月 (b)5月 (c)8月 (d)11月.

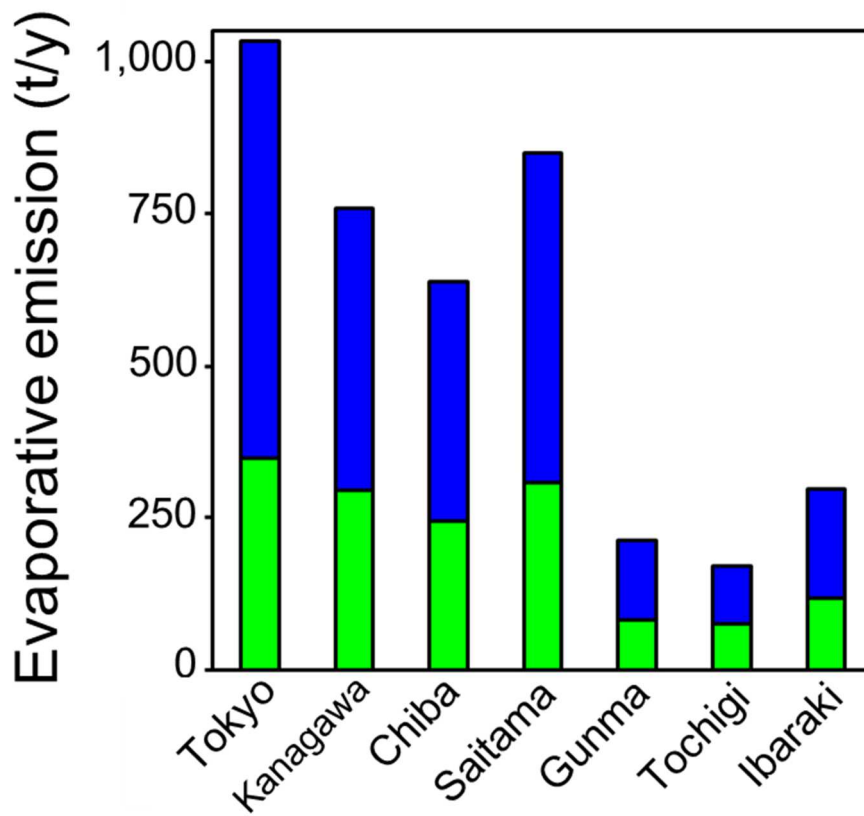


Figure 4-5: 関東一都六県における駐車中のガソリン車から排出される蒸発ガスの年間発生量（■：染み出し，■：キャニスター破過）.

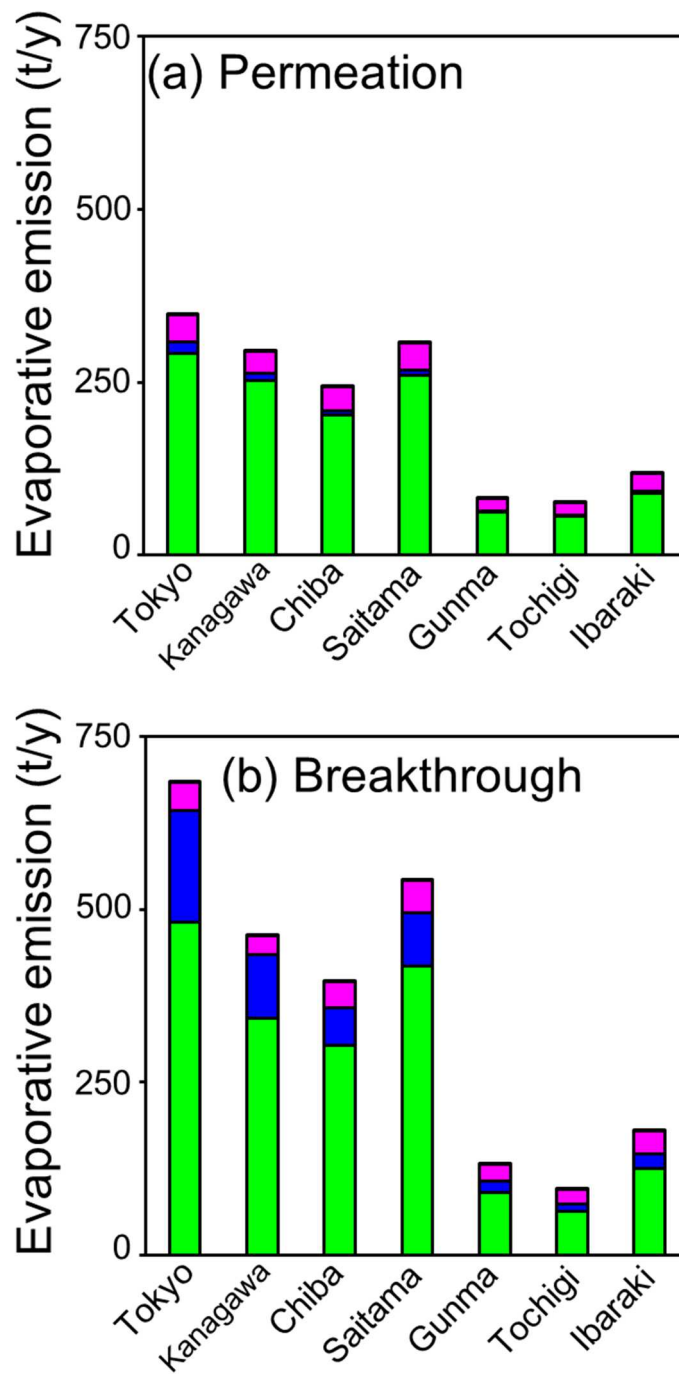


Figure 4-6: 車種別の蒸発ガス年間排出量の計算結果 (a) 燃料配管等からの染み出し, (b) キャニスター破過時 (■: 乗用車, ■: 二輪車, ■: トラック).

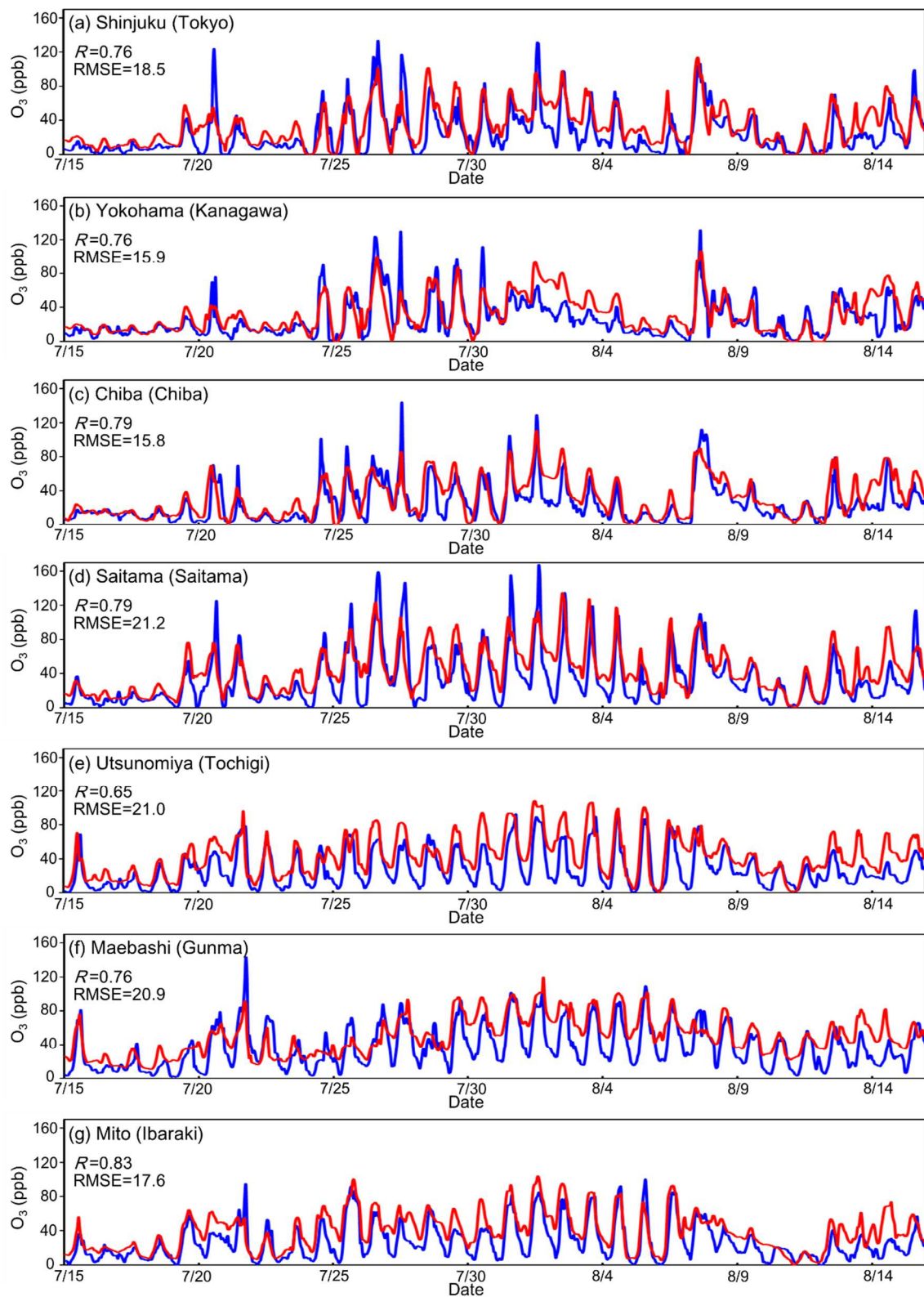


Figure 4-7: 各県庁所在地における対流圏オゾン濃度の観測値と計算値の比較 (■ : 観測値, ■ : CMAQ 計算値).

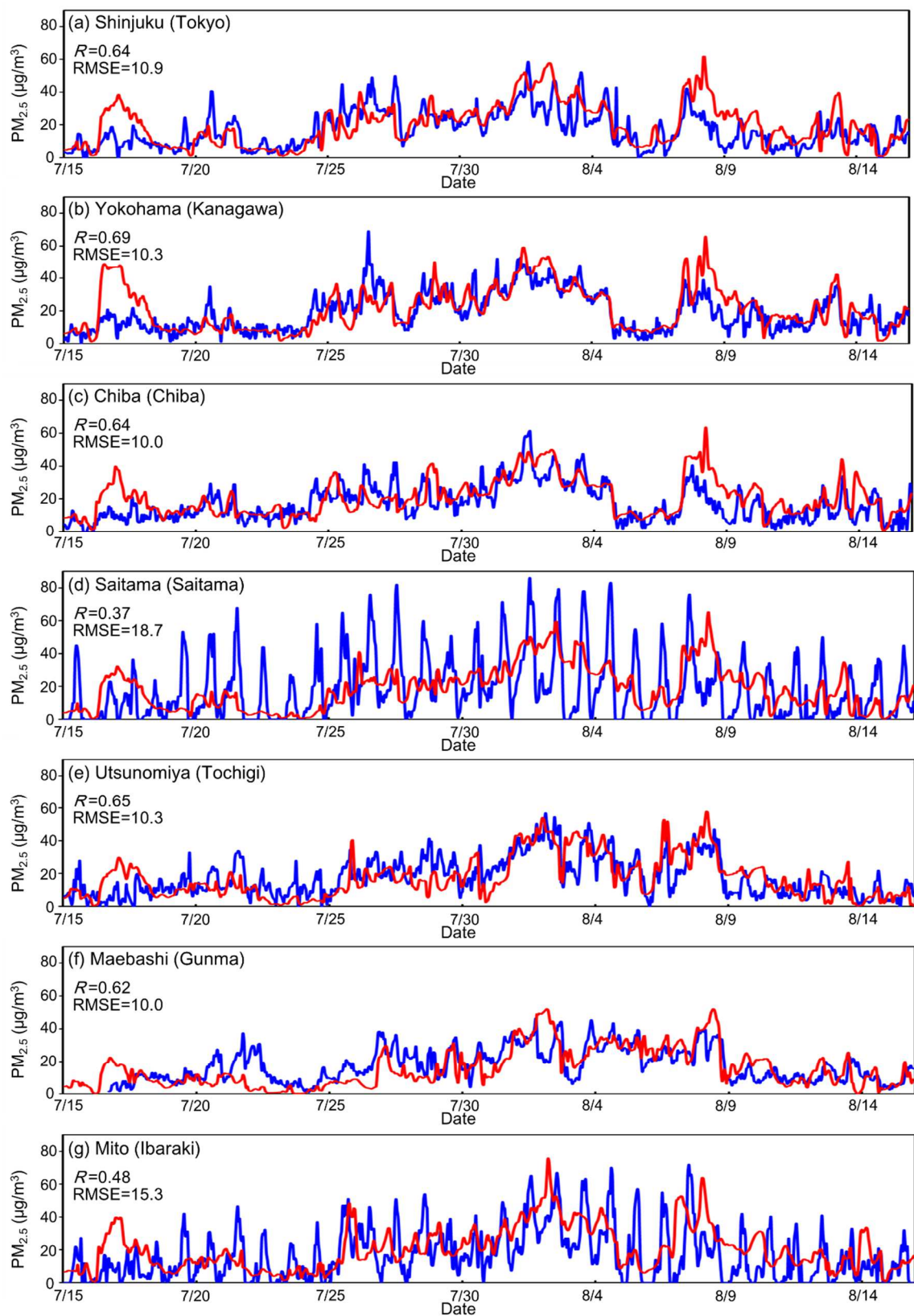


Figure 4-8: 各県庁所在地における $\text{PM}_{2.5}$ 濃度の観測値と計算値の比較 (■ : 観測値, ■ : CMAQ 計算値).

● Shinjuku ● Yokohama ● Chiba ● Saitama ● Utsunomiya ● Maebashi ● Mito

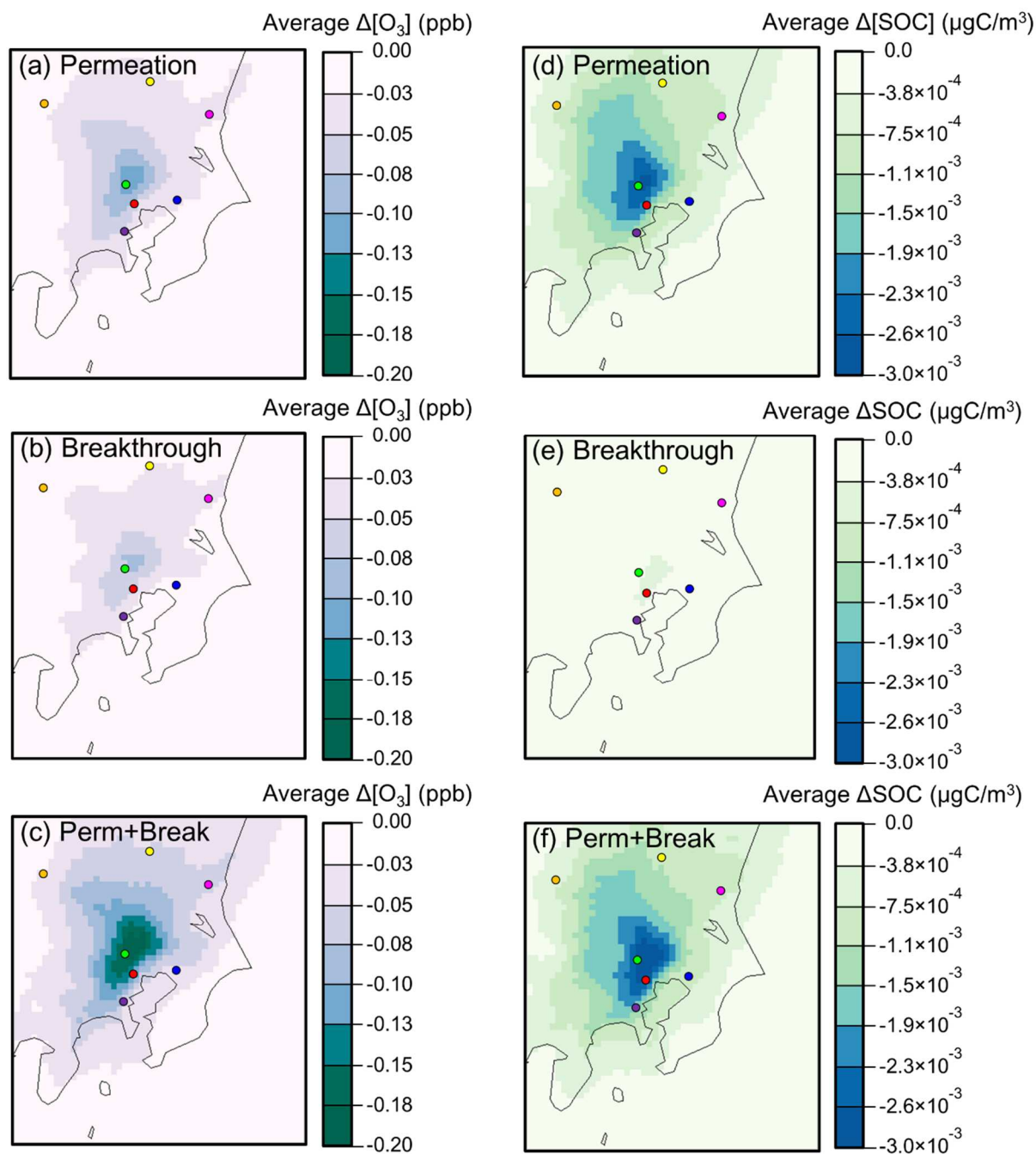


Figure 4-9: 新規の蒸発ガスインベントリと CMAQ を用いて行った、対流圏オゾン濃度と二次生成粒子への蒸発ガスの寄与率を推計した結果. (a), (c), (e) はそれぞれ、蒸発ガス全て、キャニスター破過時、染み出しによる蒸発ガスの対流圏オゾン濃度への影響を、(b), (d), (f) はそれらの二次生成粒子濃度への影響を示している.

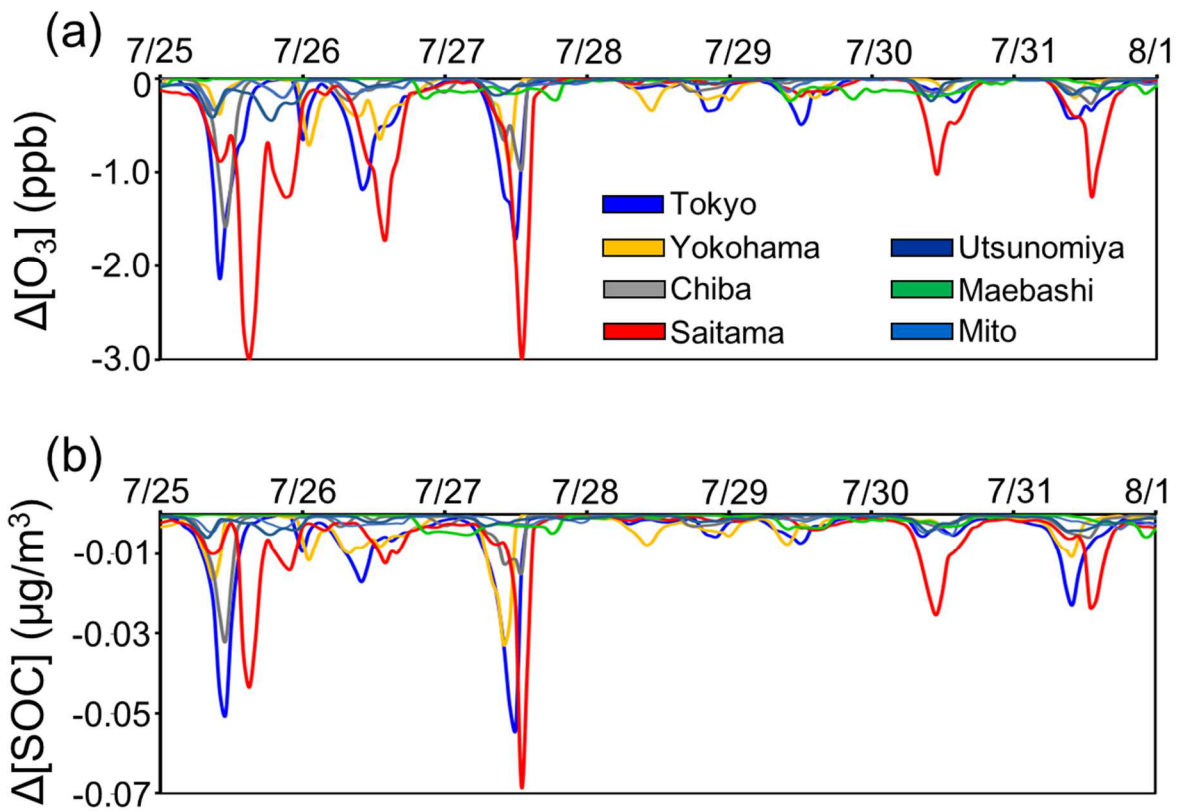


Figure 4-10: 関東一都六県の県庁所在地における燃料蒸発ガスの発生を抑制した場合の濃度変化の経時変化 (a) 対流圏オゾン, (b) SOC.

第4章の参考文献

1. 平成29年度中央環境審議会（第十三次答申）資料。今後の自動車排出ガス低減対策のあり方について。
2. 平井洋，國見均。蒸発ガス発生挙動の推定法の開発。自動車研究，第22巻，第6号，2000年6月。
3. 石油エネルギー技術センター自動車・新燃料部 JATOP 技術報告書。大気改善研究自動車排出量推計（2012）。JPEC-2011AQ-02-06。
4. 国土地理院ホームページ。 <http://nlftp.mlit.go.jp/ksj/gml/datalist/KsjTmplt-L03-b.html>（2019年3月現在）。
5. 一般財団法人自動車検査登録情報協会編。自動車保有車両月報平成28年3月末現在版。
6. 総務省統計局。平成27年国勢調査。
<https://www.stat.go.jp/data/kokusei/2015/kekka.html>（2019年3月末現在）。
7. National Center for Atmospheric Research. Mesoscale & Microscale Meteorology Laboratory. <https://www.mmm.ucar.edu/weather-research-and-forecasting-model> (Accessed in March 2019).
8. National Center for Atmospheric Research. Research Data Archive. <https://rda.ucar.edu> (Accessed in March 2019).
9. Community Modeling and Analysis System (CMAS).
<https://www.cmascenter.org/index.cfm> (Accessed in March 2019).
10. Hata, Hiroo.; Tonokura, Kenichi. Impact of next-generation vehicles on tropospheric ozone estimated by chemical transport model in the Kanto region of Japan. *Scientific Reports*. 2019, 9, 3573. <https://www.nature.com/articles/s41598-019-40012-y>.

11. MOZART download website. <https://www.acom.ucar.edu/wrf-chem/mozart.shtml>
(Accessed in March 2019).
12. Chatani, Satoru *et al.* Overview of Model Inter-Comparison in Japan's Study for Reference Air Quality Modeling (J-STREAM). *Atmosphere*. **2018**, 9(1), 19.
<https://doi.org/10.3390/atmos9010019>.
13. G. Janssens-Maenhout *et al.* HTAP_v2.2: a mosaic of regional and global emission grid maps for 2008 and 2010 to study hemispheric transport of air pollution. *Atmospheric Chemistry and Physics*. **2015**, 15, 11411-11432. <https://doi.org/10.5194/acp-15-11411-2015>.
14. Guido, R. van der Werf *et al.* Global fire emissions estimates during 1997-2016. *Earth System Science Data*. **2017**, 9, 697-720. <https://doi.org/10.5194/essd-9-697-2017>.
15. A. B. Guenther *et al.* The Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature version 2.1 (MEGAN2.1): an extended and updated framework for modeling biogenic emissions. *Geoscientific Model Development*. **2012**, 5, 1471-1492.
<https://doi.org/10.5194/gmd-5-1471-2012>.
16. T. Diehl *et al.* Anthropogenic, biomass burning, and volcanic emissions of black carbon, organic carbon, and SO₂ from 1980 to 2010 for hindcast model experiments. *Atmospheric Chemistry and Physics*. **2012**, 12, 24895-24954.
<https://doi.org/10.5194/acpd-12-24895-2012>.
17. Chatani, Satoru *et al.* Development of a framework for a high-resolution, three-dimensional regional air quality simulation and its application to predicting future air quality over Japan. *Atmospheric Environment*. **2011**, 45(7), 1383-1393.
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.12.036>.
18. 笹川平和財団. <https://www.spf.org> (2019年3月末現在).

19. 国土交通省気象庁. <http://www.data.jma.go.jp/svd/vois/data/tokyo/volcano.html>
(2019年3月末現在).
20. William, P. L. Carter. Development of the SAPRC-07 chemical mechanism. *Atmospheric Environment*. **2010**, 44(40), 5324-5335. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.01.026>.
21. Morino, Yu et al. 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. *Japan Society for Atmospheric Environment*. **2010**, 45(5).
https://doi.org/10.11298/taiki.45.Pref05_1.
22. Fukuzaki, Yukiko *et al.* Simultaneous survey of volatile organic compounds in Yokohama and Tokyo in summer. *Journal of Japan Society for Atmospheric Environment*. **2018**, 53(1). https://doi.org/10.11298/taiki.53.pref01_1.
23. 環境省. <https://www.env.go.jp/kijun/taiki.html> (2019年3月末現在).

第 5 章

総括と展望

本研究では、駐車中のガソリン車両から排出される燃料蒸発ガスが大気環境に与える影響の評価という主題で、実験とシミュレーションによる検討を行った。

まず第2章において、駐車中のガソリン車両の燃料タンクから発生する蒸発ガスの発生量について SHED を用い、様々な環境温度、燃料蒸気圧、タンク内空隙率の条件下で計測し、発生挙動を確認した。熱力学理論に基づき、外気温変化による燃料タンク内から発生する蒸発ガスの発生量を予測する半経験的な推計式を導出し、適切なパラメータを設定することにより実験値を精度良く再現できることを示した。本推計式は、先行研究で提案された式よりも、高精度で実験値を再現できた。第3章では、燃料タンク内から発生する蒸発ガスの大気放出を防ぐために各ガソリン車両に装着されているキャニスターの、蒸発ガス吸着能力とエンジン吸入空気による洗浄能力、及びキャニスターの経年劣化状況を計測した。キャニスターの蒸発ガス吸着能力はキャニスターの体積に比例することを示し、吸着量と体積の関係を定式化した。同様にエンジン吸入空気によるキャニスターの洗浄能力は、キャニスター内の蒸発ガス吸着量と吸入空気量に依存することが示され、それらの関係を定式化した。また、キャニスターの経年劣化は車齢や走行距離に依らず、5割前後生じることが確認された。これらの実験結果とキャニスター内の蒸発ガスの吸着、洗浄による脱着、大気への放出に関する物質収支を仮定し、任意時間における駐車中のガソリン車から排出される VOC 発生量の時間発展モデルを構築した。さらに、第2章で行った実験結果を本モデルが再現できるか比較を行った結果、本モデルの再現性が高いことを示した。第4章では、第2章と第3章で得られた実験結果やモデルを元に、2015年の国内における蒸発ガス発生量の1時間値を算出し、排出インベントリとして出力するプログラムの構築を行った。本プログラムを用いて燃料蒸発ガスの期間別発生量を比較したところ、平均気温の高い夏季において特に蒸発ガスが多く発生することが示唆された。本インベントリと既存の燃料蒸発ガス以外のインベントリを用いて、夏季（2015年7月15日ー8月15日）における燃料蒸発ガスの対流圏オゾン濃度、二次生成有機粒子（SOC）濃

度への寄与率の感度解析を行った。想定したシナリオは、インベントリを変化させないベースシナリオ、燃料配管等からの染み出しによる蒸発ガスの発生量をゼロとした場合、キャニスター破過時に燃料タンクから発生する蒸発ガスの発生量をゼロとした場合、及び染み出しとキャニスター破過時の蒸発ガスの発生量をゼロとした場合の4つとした。感度解析の結果、蒸発ガスの排出を抑制することでさいたま市を中心にオゾン濃度、SOC濃度に期間平均値が共に減少することがわかった。さらに、期間平均値の減少分が大きい新宿区とさいたま市のオゾン濃度、SOC濃度の変化量の経時変化を確認した結果、さいたま市を中心にオゾン濃度の時間値が最大で3 ppb程度減らせることがわかり、蒸発ガス対策のオゾン濃度減少への寄与が示唆された。一方でSOC濃度に対しては、減少量の絶対値が低く、蒸発ガス対策の寄与率が低いことが示唆された。

大気環境におけるVOCやNO_xに起因する対流圏オゾン濃度やPM_{2.5}濃度の問題は、依然として解決されていない。国内・国外を問わずこれらの問題に対して、発生源側からの対策と広域移流による越境汚染の課題が指摘されている。越境汚染の問題を考えるにあたっては、国外の発生源対策が重要となることから短期的な解決は難しく、よって発生源側の対策を同時に講じていく必要がある。国内においては1968年に制定された大気汚染防止法を先駆けとして、1992年の自動車NO_x・PM法、2000年から施行された固定発生源からのVOC排出量削減対策などにより、汚染物質発生源の対策が行われてきた。これらの対策により、発生源側からのNO_x、PM、VOCの排出量は大幅に削減された一方で、対流圏オゾン濃度は微増傾向にあり、今後も発生源対策を講じていくことが重要となる。本研究結果から、駐車中のガソリン車から排出される燃料蒸発ガスの抑制により、特に首都圏における対流圏オゾン濃度の時間値の減少に寄与することが示された。また、前項で述べたように、今後、蒸発ガスの規制を段階的に強くしていくことが検討されている。本研究で得られた知見、また本研究で開発したインベントリが、今後の蒸発ガス対策に活かされれば幸甚である。

付録

A.1 汚染物質の大気中での化学反応

A.1.1 光化学オキシダント (Ox) の生成メカニズム¹⁾

光化学オキシダント Ox は大気中のオゾンやパーオキシアシルナイトレート (PAN) 等の酸化性物質一般を指すが、Ox のうち 90 % はオゾンが占めているとされる。よって簡単のため、本節では対流圏オゾンの生成機構のみに限定して述べる。ととし、その他の大気化学反応 (CO と NOx の反応や Reservoir 分子など) については原著参考文献¹⁾を参照のこと。

まず、VOC が存在しない場合の対流圏におけるオゾンの生成反応について述べる。対流圏オゾンは大気中の NO₂ に太陽光に含まれる紫外線を吸収することで原子酸素が生成し、さらに大気中の酸素分子と反応することで生成する。



ここで M は衝突体 (不活性原子など) である。また、生成されたオゾンは大気中の NO との反応により、酸素分子に還元される (NOx タイトレーション効果)。



また、オゾン自身も 320 nm 以下の波長帯の紫外線を吸収することで、酸素分子と励起状態の酸素原子への分解反応が生じる。



さらに励起状態の酸素原子が大気中の水分子と反応することで、ヒドロキシラジカルが生成する。



ただしオゾンの光分解反応速度は化学反応 (A.1), (A.2), (A.3) と比較すると低く、よって、大気中に他の干渉物質が存在しない場合は、上記化学反応 (A.1),

(A.2), (A.3) により対流圏オゾンの濃度は主に支配され, それぞれの濃度は平衡関係を維持する.

一方で実大気においては人為起源, 植物起源に由来する様々な VOC 成分が存在している. この VOC が上記化学反応 (A.1), (A.2), (A.3) に対して干渉し, 平衡関係が崩れることで対流圏オゾン濃度の増加につながる. VOC (RH とする. R は任意の炭素鎖を意味する) 存在下におけるオゾン生成への干渉反応はまず, RH 分子が化学反応 (A.5) で生成するヒドロキシラジカルと反応して, アルキルペルオキシラジカルを生成する反応から始まる.



生成したアルキルペルオキシラジカルは大気中の NO と反応し, アルコキシラジカル RO と NO₂ を生成し, さらに第 3 体との衝突により RONO₂ を生成する.



反応 (A.7) の第 3 体との反応はアルキル基 R が長くなるほど生じやすく, 一方でアルキル基が小さい場合は, 生成した RO は大気中の酸素との反応によりアルデヒドを生成されやすくなる.



さらに反応 (A.8) で生成した HO₂ は大気中の NO と反応する.



これらの反応で随時生成される HO_x (OH, HO₂) は, HO_x-HO_x 間反応や HO_x-NO_x 反応により消失する.



以上のように大気中に VOC が存在する場合は、アルコキシペルオキシラジカルの生成から始まる一連の NO_x との競合反応により、NO_x が消費され、オゾン生成・消費の平衡反応が崩れることでオゾン濃度の上昇が生じることとなる。

A. 1. 2 大気中の光化学反応における NO_x/VOC 律速領域²⁾

本項の議論は、大気中の光化学反応が以下に示す 9 つの素反応により進行することを前提とする。



ここで k_i は各々の反応の反応速度定数である。一般大気における光化学反応は、NO_x 濃度が低い地域（地方）と高い地域（都心）とで、対流圏オゾンの生成速度が異なることが知られている。上記の 9 つの素反応の反応速度式、及び反応中間体に対する定常状態近似を考慮すると、NO_x 濃度が低い地域における対流圏オゾンの生成速度は次式 (A.22) で示される。

$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = 2k_7 \left(\frac{1}{2k_8} \frac{d[\text{HO}_x]}{dt} \right)^{\frac{1}{2}} [\text{NO}] \quad (\text{A. 22})$$

ここで、 $[\text{HO}_x] = [\text{OH}] + [\text{HO}_2]$ である。式 (A.22) より NO_x 濃度が低い地域においては、対流圏オゾンの生成速度が NO 濃度に比例することが示され、この挙動を示す地域は NO_x 律速領域 (NO_x sensitive regime) と呼ばれる。つまりオゾンの生成は NO 濃度に支配され、 NO 濃度を下げることでオゾンの生成を抑制することができる。一方で NO_x 濃度が高い地域における対流圏オゾンの生成速度は次式 (A.23) で示される。

$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \frac{2k_4}{k_9[\text{M}]} \frac{d[\text{HO}_x]}{dt} \frac{[\text{RH}]}{[\text{NO}_2]} \quad (\text{A. 23})$$

式 (A.23) より NO_x 濃度が高い地域においては、対流圏オゾンの生成速度が炭化水素 RH (VOC) に比例し、 NO_2 濃度に反比例することが示され、この挙動を示す地域を VOC 律速領域と呼ぶ。よって VOC 律速領域では、 VOC を削減することでオゾンの生成を抑制できる一方で、 NO_x を削減すると逆にオゾン濃度が増加する可能性がある。 NO_x 律速領域と VOC 律速領域の関係を Figure A-1 に示す。これらの議論から、光化学反応に由来する対流圏オゾンの削減には、地域特性を考慮して NO_x を減らすべきか、 VOC を減らすべきか検討していく必要がある。

A. 1. 3 光化学反応による二次有機粒子の生成メカニズム

炭化水素 RH からの SOA の生成メカニズムを Figure A-2 に示す³⁾。反応はまず、 RH が酸化性物質である OH ラジカルやオゾンによる酸化反応から始まる。酸化された RH は ROOH や RO などに化学変化し、徐々に分子量を増加させて低沸点有機化

合物となり、凝集性を有する SOA になるとされている。しかしこの反応メカニズムは一般論として知られている一方で、SOA の詳細な生成機構は明らかになっておらず、A.1.1 や A.1.2 項で示した気相反応系のように詳細な議論を行うことは困難である。そこで領域化学輸送モデルに実装されている二次有機粒子濃度のシミュレーター（CMAQ では AERO5, AERO6 など）においては、それらの詳細な化学反応メカニズムは取り扱わず、二次有機粒子の生成収率の経験値を用いて間接的に二次生成反応を予測する手法が取られている^{4,5,6}。具体的には二次有機粒子の生成濃度を ΔM_0 、有機化合物の反応濃度を ΔROG 、有機化合物の粒子収率を Y とすると、それらの関係は次式 (A.24) で表される。

$$\Delta M_0 = Y \Delta ROG \quad (\text{A.24})$$

さらに粒子形成過程で生成される反揮発性反応生成物 i の気相-粒子相間の分配関数 K_i は次式 (A.25) で定義される。

$$K_i = \frac{F_i / M_0}{A_i} \quad (\text{A.25})$$

ここで F_i と K_i はそれぞれ粒子相における成分 i の濃度と気相における成分 i の濃度である。また、成分 i の生成濃度は質量保存則より次式 (A.26) で定義される。

$$\alpha_i \Delta ROG = F_i + A_i \quad (\text{A.26})$$

ここで α_i は成分 i の生成収率である。よって式 (A.25) と (A.26) より成分 i に対する粒子収率 Y_i は次式で表される。

$$Y_i = \frac{F_i}{\Delta ROG} = \frac{M_0 \alpha_i K_i}{1 + K_i M_0} \quad (\text{A. 27})$$

よって二次有機粒子の全粒子収率 Y は式 (A.27) の全ての成分に対する総和を取ることによって得られる。

$$Y = \sum_i \frac{F_i}{\Delta ROG} = \sum_i \frac{M_0 \alpha_i K_i}{1 + K_i M_0} \quad (\text{A. 28})$$

Odum et al⁵⁾ は α_i と K_i をチャンバー実験の結果に対する重回帰係数として求めており、この手法が広く利用されている。

A. 2 気象モデルについて⁷⁾

A. 2. 1 概要

気象モデルは、対流圏内の任意の時空間における気象現象（気温、風向・風速、太陽光強度、雲生成など）を数値的に予測する手法である。歴史的には、気象モデル自体は 1800 年代からすでに提唱はされていたものの、計算負荷が大きいことから人の手計算によって、気象場の未来予測まで行うことは困難とされていた。1950 年代に IBM 社によって開発された計算機 IBM701 を契機に、比較的スケールの大きい偏微分方程式系の事象を数値的に解くことが可能となり、それ以降、気象現象を予測する手法として利用されてきた。現在では天気予報など、身近なツールとして一般に認知されている。

A. 2. 2 支配方程式系

気象場を記述する方程式系について簡潔に述べる．気象モデルは大気中の気相を単一成分とみなし，対流圏内の大気の挙動を以下 5 つの支配方程式で表現している．

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\alpha\nabla p - \nabla\varphi + \mathbf{F} - 2\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{v} \quad (\text{A. 29})$$

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho\mathbf{v}) \quad (\text{A. 30})$$

$$p\alpha = RT \quad (\text{A. 31})$$

$$Q = C_p \frac{dT}{dt} - \alpha \frac{dp}{dt} \quad (\text{A. 32})$$

$$\frac{\partial\rho q}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho\mathbf{v}q) + \rho(E - C) \quad (\text{A. 33})$$

ここで \mathbf{v} , α , p , φ , \mathbf{F} , $\boldsymbol{\omega}$, ρ , R , T , Q , C_p , q , E , C はそれぞれ，自転に対する空気の速度，空気密度の逆数，大気圧，経度座標，大気への外力，角速度，空気密度，気体定数，温度，熱量，定圧熱容量，空気中の水蒸気量，単位時間当たり水蒸気発生量，単位時間当たり水蒸気沈着量で意味する（任意の単位系を適用するため単位は省略する）．それぞれの支配方程式の物理的解釈として，気圧差による大気の移動 (A.29)，大気の質量保存則 (A.30)，理想気体の状態方程式 (A.31，温度と質量の関係)，熱力学第一法則 (A.32，温度変化とエネルギー保存則)，及び水蒸気量変化 (A.33) と捉えることができる．これらの支配方程式は直交座標系で定義さ

れているが、実大気の挙動は地球表面で生じることから、球面座標系への変換を行って数値的に解かれており、導出過程は省略するが上記支配方程式系の球面座標系における表現は以下 6 つの形式で示される。

$$\frac{du}{dt} = fv - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x}, f = 2\omega \sin\varphi_0 \quad (\text{A. 34})$$

$$\frac{dv}{dt} = -fu - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial y} \quad (\text{A. 35})$$

$$\frac{dw}{dt} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} - g \quad (\text{A. 36})$$

$$\frac{dp}{dt} = -\rho \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right) \quad (\text{A. 37})$$

$$\frac{ds}{dt} = \frac{Q}{T}, s = C_p \ln\theta \quad (\text{A. 38})$$

$$p = \rho RT \quad (\text{A. 39})$$

ここで u, v, w はそれぞれ経度方向，緯度方向，及び垂直方向の速度成分であり，球面座標系の動径座標，垂直角度座標，水平角度座標をそれぞれ r, φ, γ で表すと以下で定義される。

$$u = r \cos\varphi \frac{d\gamma}{dt} \quad (\text{A. 40})$$

$$v = r \frac{d\phi}{dt} \quad (\text{A.41})$$

$$w = \frac{dr}{dt} \quad (\text{A.42})$$

A.2.3 データ同化手法とナッジング

式 (A.29) - (A.33) で定義される方程式系は、カオス現象（非線形方程式の初期値への鋭敏性が高く、少しの初期条件の差異で計算結果に大きな違いが生じる現象（バタフライ効果））を示すことが知られている。よって、任意時間における大気状況を初期条件として方程式系を純粋理論的に解いても、時間発展と同時に次第に解が発散していき、事象は再現できない。そこで、一定の時間ステップごとに観測値に近づくよう、数学的に補正するナッジングと呼ばれる手法が利用されている。たとえば経度方向の速度変化を表す式 (A.34) に時間ステップ τ でナッジングを行う場合、次式 (A.43) のような形で観測値 u_{obs} と計算値 u の差分の補完を行い、強制的に計算値を観測値に近づけることで解の発散を防ぐ。

$$\frac{\partial u}{\partial t} = fv - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{u_{\text{obs}} - u}{\tau} \quad (\text{A.43})$$

ここでナッジングを行う時間ステップ τ は、値が小さいと計算によるダイナミクスを表現できなくなる一方で、値が大きすぎると方程式の解が発散してしまうため、適切な値を選択する必要がある。一般に τ は計算環境に対して試行錯誤を行い、最適な値を得る。

また、任意初期条件の設定やナッジングを行う際には観測データが必要とされる。本研究ではナッジングに用いる任意時間における大気環境条件（気温、風向風

速，水蒸気量）を National Centers Environmental Prediction（NCEP）の客観解析データから取得した。

A. 2. 4 気象モデルの計算スケールによる分類

一般に気象モデルは，マイクロスケール，メソスケール，及び全球スケールの3種に大別される．マイクロスケールモデルは計算領域が 1 km 以下の局所的な気象条件を計算する際に用いられ，近年ではゲリラ豪雨の予測などに利用されている．メソスケールモデルは 5 – 1000 km 程度の中規模の計算領域の計算に用いられ，1 週間程度の気象予測や台風予測に利用される．本研究で用いた WRF はメソスケールモデルに該当する．全球スケールモデルは 1000 km 以上の大規模計算領域の計算に用いられ，半年以上の長期の気象予測やエルニーニョ現象の挙動解析など，長期スパンの計算に利用される．

A. 2. 5 WRF による日射量の計算値の過大評価について

一般に気象モデル WRF は日射量を過大評価する傾向があることが指摘されている．本研究の WRF の計算で得られた東京における日射量の経時変化の観測値との比較の結果を Figure A-3 に示す．この結果からも全体的に WRF による日射量の計算値は観測値を過大評価していることがわかる．現在の気象モデルは，雲生成に関わる物理，及び大気中のエアロゾルによる光の散乱や吸収を完全に再現できず，結果として日射量を過大評価する傾向がある⁸⁾．この過大評価を解決するには，より詳細な雲生成物理過程のモデルを構築すること，また，大気中の汚染物質の光化学反応により生成するエアロゾル量を正確に見積もれる様，モデルを改良することが望まれる．光化学反応によるエアロゾル生成については，後述の CMAQ とのオンライン計算（気象場と反応場の連成計算）の手法を導入することで，再現性の向上が期待される．

たとえば Li *et al*⁹⁾は領域化学輸送モデル NAQPMS を用い、二次生成由来のエアロゾル濃度の過小評価を改善することで、オゾン濃度が低く算出されることを示しており、エアロゾル濃度の精確な見積もりが、地表面付近における日射量及び光化学反応に大きく影響することが示唆されている。ただし、近年の日本国内においては、中国やインド等の発展途上国と比較し、大気中のエアロゾル濃度は極めて低い状況にあるため、エアロゾル生成の精度向上が地表面付近の日射量に大きく影響するか否かの判別が難しい。一方で Ryu *et al*¹⁰⁾は WRF-Chem を用い、アメリカにおける雲と対流圏オゾン濃度の関係を議論している。計算の結果、cloud optical depths (雲の厚み) が最大で 55 %程度過小評価されること、それに伴い地表面の日射量が過大評価され、オゾン濃度が時間値にして最大で 60 ppb 程度過大評価されることを示している。このことから、日本国内においては雲物理に関わる影響が、WRF による日射量の過大評価に大きく寄与すること、さらにオゾン濃度の過大評価につながることを予想される。さらに気象モデルによる cloud optical depths の推計値を衛星データによる観測値に置き換えることで、地表面における日射量を適切に評価でき、オゾン濃度の過大評価を解消できることを示している。

次に日射量の過大評価による CMAQ による汚染物質の感度解析への影響について述べる。Kleinman *et al*¹¹⁾は対流圏オゾン濃度への感度と前駆物質 (VOC と NO_x) やオゾン濃度自身との関係について論じている。その結果によると、地表面のオゾン濃度が高くなると、VOC を削減した場合のオゾン濃度の変化への感度 (変化率) が相対的に減少することを示している。つまり、WRF による日射量の過大評価は対流圏オゾン濃度の過大評価につながる一方で、その感度解析への影響は小さくなると考えられ、両者が相殺されることとなる。よって、日射量の過大評価が改善された上で第 4 章の CMAQ による感度解析実験を行った場合においても、日射量が過大評価されている場合のオゾン濃度の感度解析の結果と大きく変わらない可能性が考え

られる。なお、この議論はオゾン濃度の感度解析にのみ当てはまる考察であり、SOC 濃度に対しては不明確な点が多い。

よって、WRF による日射量の過大評価が第 4 章の感度解析の結果に与える影響の可能性について、オゾン濃度に関しては結果に大きく作用しない可能性があること、SOC 濃度に関しては現状述べることができないというのが結論である。前述の Ryu *et al*¹⁰⁾による cloud optical depths を観測値に置き換えること、WRF の microphysics (雲形成の物理) の設定をより詳細なモデルに置き換えるなどの手法が有効であると考えられるが、気象場による入力パラメータが領域化学輸送モデルの計算結果に与える影響については現在、国内外のモデル研究者により議論されているテーマの一つであり、今後より明らかになっていくことが期待される。

A.3 領域化学輸送モデルについて

A.3.1 概要¹²⁾

領域化学輸送モデルは、大気汚染物質の実大気環境下における物理的挙動をシミュレートする手法である。実大気には多くの大気汚染物質が存在し、それらの反応動態は以下のパラメータに支配される。

- ・気象場 (気温, 日射量, 湿度, 風向・風速)
- ・沈着現象・粒子形成
- ・化学反応 (気象場から得られる気温, 日射量の関数)

領域化学輸送モデル内におけるこれらのパラメータを考慮した、任意の化学物質 i の濃度に関する支配方程式は次式 (A.44) で示される。

$$\rho \frac{\partial C_i}{\partial t} + \rho V \cdot \nabla C_i = \nabla \cdot \rho K \cdot \nabla C_i + R_i + S_i - G_i^j \quad (\text{A.44})$$

ここで左辺第一項は化学物質の時間変化，第二項は移流項，右辺第一項は拡散項，第二項は気相化学反応による生成・消失項，第三項は発生源からの成分の発生，第四項は沈着や相変態に伴う物質の相間移動項である．各項は風速，気温，日射量，湿度等の関数であり，前述の気象モデルの計算結果を代入することで算出する．

A. 3. 2 大気中の気相化学反応モデル

大気中の気相化学反応・光化学反応については A.1.1, A.1.2 項で述べた．これらの化学反応は世界各国の研究機関によりチャンバー実験や量子化学計算等を通じて解析されており，化学反応メカニズムの計算ソフトウェアとしてリリースされている．一般に大気化学反応は多くの反応過程を含んでおり，全ての化学反応速度定数をデータベース化して計算することは容易ではない．そこで化学反応をある規則に従って類型化し，反応種の数減らすことが一般的に行われている．たとえば後述する SAPRC シリーズでは，300°Cにおける OH ラジカルとの反応速度定数が $1.36 - 3.41 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の範囲のアルカン類を ALK1 として一括りにまとめている．このように反応種の数減らすことで，反応メカニズムを単純化している．領域化学輸送モデル中の化学反応メカニズムとして，SAPRC シリーズ¹³⁾と CB シリーズ¹⁴⁾が広く用いられる．SAPRC シリーズでは反応種を分子形態別（アルカン，アルケン，芳香族，アルデヒドなど）に分けて類型化している一方で，CB シリーズでは化学結合の種類別（単結合，二重結合，含酸素結合など）に類型化して，反応速度定数をデータベース化しているという特徴がある．両メカニズム共にチャンバー実験による実験結果をベースに構築されていることから，どちらに優劣があるという議論はできないが，メカニズムごとに領域化学輸送モデルで計算されるオゾン等の汚染物質濃度に違いが出るということが知られている¹⁵⁾．近年，日本を含む東アジア各国では SAPRC シリーズが利用されることが多く，一方でアメリカやヨーロッパでは

CB シリーズが利用されることが多いが、理由は定かではない。当研究では国内でも利用実績の多い、SAPRC シリーズを用いた。

A. 3.3 排出インベントリ

CO₂ や NO_x, VOC 等の汚染物質がいつどこでどの程度排出されたか、という情報をデータベース化したデータを排出インベントリと呼ぶ。一般に大気汚染物質の排出量 E は、人間の活動量 A と排出源の排出係数 F の積で定義される。人間の活動量はたとえば、電力利用量や給油頻度、自動車の走行距離などがある。排出係数は単位電力利用量当りの汚染物質排出量などで定義される。排出インベントリは Emissions Database for Global Atmospheric Research (EDGAR)¹⁶⁾ や JATOP Emission Inventory Database (JEI-DB)¹⁷⁾ のように、推計領域のメッシュ区分ごとに詳細なデータベースを作成しているものが存在する一方で、国内のローカルな発生源に対してはそのようなデータベースが存在しないため、環境省の総量推計結果から事業所のエネルギー利用頻度などのデータを元にメッシュ区分に振り分けて作成されるものなど様々である。また、特定地域における排出インベントリの元データが得られない場合は、他地域のデータで代用するなどの手法も取られることがあり、インベントリの精度に関する議論も存在する。

A. 3.4 CMAQ について

領域化学輸送モデルでは式 (A.44) を数値的に解くことで大気汚染物質の濃度分布を推計しており、世界各国で様々なソフトウェアが開発されている。その例としてまず本研究でも利用した The Community Multiscale Air Quality Modeling System (CMAQ), Comprehensive Air Quality Model with Extensions (CAMx)¹⁸⁾, Weather Research and Forecasting model coupled to Chemistry (WRF-Chem)¹⁹⁾, ADMER-PRO²⁰⁾ などが挙げられる。システム内部における拡散係数等や差分法解法の定義などで細か

な違いがあるものの、基本的に式 (A.44) から解を得ているという点において全てのソフトウェアは類似している。ただし WRF-Chem が大気中の二次生成等に起因する粒子状物質による地表面への日射量の影響を考慮するオンラインモデルを採用している一方で、現在の CMAQ ではそれらを考慮しない one-way モデルが一般に利用されている (ただし two-way モデルのパッケージも存在するが 2019 年時点では普及していない)。なお、ADMER-PRO はオンラインアクセスモデルとされる、化学物質の生成・消失反応を気象場とオンラインで計算するが、それらの二次生成物質濃度の気象場へのフィードバックは行わない、つまり WRF-Chem と CMAQ の中間的な手法が採用されている。

Figure A-3 に CMAQ を構成するパッケージ郡の概要を示す²¹⁾。CMAQ のメインモジュールである CCTM の他、WRF による気象場の計算結果を CMAQ 用ファイルに落としこむ MCIP、初期条件作成ツールである ICON、及び境界条件作成ツールである BCON が計算を行う上で重要となる。本研究では東アジア域、日本域、関東域の計 3 領域における計算を行った。日本域の初期・境界条件は東アジア域の計算結果をネスティングしており、同様に関東域の初期・境界条件は日本域の計算結果をネスティングすることで算出している。このネスティングの過程で親領域の出力結果を子領域の初期・境界条件に変換する過程で ICON と BCON が用いられる。一方で東アジア域の初期・境界条件については、第 4 章の本文で述べているため、そちらを参照されたい。

A.4 シャシダイナモメーター試験における乗用車の走行パターン²²⁾

本研究で言及した乗用車の走行モードである JC08 モードと東京都実走行パターン No.1-12 のタイムプロファイルを図 A-4, A-5 及び A-6 に示す。JC08 モードは 2018 年 9 月までの乗用車の排出ガス規制に対する走行モードである。一方で東京都実走行

パターンは 1970 年代に東京都が実施した都内の実路走行の結果を元に、渋滞時から高速道路走行時までの計 12 パターンを模擬した走行モードである。

A. 5 Maximum Incremental Reactivity (MIR)

第 2 章の OFP を求める際に使用した最大オゾン生成能 MIR を Table A-1 に示す²³⁾。

A. 6 駐車時以外の自動車由来の燃料蒸発ガスについて

A. 6.1 車両走行時に発生する燃料蒸発ガス (Running Loss)

ガソリン車の走行時に発生する蒸発ガス全般を指す。車両走行時はエンジン室や排気ガス配管などからの熱の伝達により、燃料タンクや燃料配管等の温度が上昇する。燃料タンク温度が上昇すると内部に溜まっている蒸気が膨張し、駐車時におけるキャニスター破過と同様のメカニズムで大気に放出される。ただし、車両走行時は吸入空気によるキャニスターの洗浄も同時に行われているため、キャニスターの破過現象が生じる可能性は低いと考えられる。一方、燃料配管等の温度上昇により、中に溜まっている燃料の染み出しによる大気放出も生じる。

A. 6.2 ガソリンスタンドから発生する燃料蒸発ガス

ガソリンスタンドから発生する燃料蒸発ガスの概略を Figure A-7 に示す²¹⁾。ガソリンスタンドから発生する蒸発ガスの発生メカニズムは荷卸し時(タンクローリーに積まれているガソリンをガソリンスタンドの地下タンクに移す際に生じる燃料蒸発ガス)と給油時(自動車にガソリンを給油する際に生じる燃料蒸発ガス)に大別される。これらの燃料蒸発ガスは、燃料を容器(地下タンクや燃料タンク)に移す際に、容器の空隙部分に溜まっている燃料蒸気が大気に押し出され、発生する。荷卸し時の燃料蒸発ガス対策として 9 都県市において、蒸発ガスを回収するシステムが既に導入され

ており、この対策は Stage1 と呼ばれる。一方で給油時に発生する燃料蒸発ガス対策は、給油機側の対策と自動車本体の対策の 2 つに分けられる。前者は Stage2 と呼ばれ、欧米各国を中心に普及している。自動車側の対策は、ORVR (Onboard Refueling Vapor Recovery System) と呼ばれるシステムであり、ガソリン自動車に 1.5 L 以上の大容量のキャニスターを取り付け、給油時に発生する蒸発ガスを大容量のキャニスターに吸着させる仕組みを取っている。駐車時蒸発ガス対策のキャニスターと同様、吸着された燃料は、車両走行時の吸入空気によってエンジン室に運ばれ、燃料として利用される。ORVR はアメリカで普及している。日本国内においては、2019 年現在時点で、大気環境配慮型 SS²⁴⁾に代表される Stage2 の導入の促進が図られている。

A. 7 第 2 章の補遺

A. 7.1 Clausius-Clapeyron の式の多成分系への適用について ²⁵⁾

Clausius-Clapeyron の式は一般に単一成分系における 2 相間の熱平衡問題を扱う場合に利用されるモデルである。しかしガソリンや軽油といった極性の低い溶媒は、多成分系ではあるものの、分子間相互作用が低く、よって系の化学ポテンシャルは近似的に溶媒を構成する各成分の化学ポテンシャルの総和として近似できる。以上を 2 相系 X, Y に対して数学的に記述すると、まず相 X における Gibbs-Duhem の式は次式 (A.45) で示される。

$$\sum_i \left(-s_i^{(X)} dT + v_i^{(X)} dP - d\mu_i^{(X)} \right) x_i = 0 \quad (\text{A.45})$$

ここで $s_i^{(X)}$, $v_i^{(X)}$, $\mu_i^{(X)}$, x_i はそれぞれ、相 X におけるモルエントロピー、モル体積、化学ポテンシャル、成分 i のモル分率である。相 X と相 Y が熱平衡の状態にある時、両相の化学ポテンシャルの変化率が一致することから次式 (A.46) が得られる。

$$d\mu_i^{(X)} = d\mu_i^{(Y)} = -s_i^{(Y)} dT + v_i^{(Y)} dP + \left(\frac{\partial \mu_i^{(Y)}}{\partial y_i} \right)_{T,P} dy_i \quad (\text{A.46})$$

ここで y_i は相 Y における成分 i のモル分率である．式 (A.46) を式 (A.45) に代入することで次式が得られる．

$$\sum_i \left\{ x_i \left(\frac{\partial \mu_i^{(Y)}}{\partial y_i} \right)_{T,P} dy_i \right\} + \frac{\Delta H^{(X \rightarrow Y)}}{T} dT - \Delta V^{(X \rightarrow Y)} dP = 0 \quad (\text{A.47})$$

ここで $\Delta H^{(X \rightarrow Y)}$, $\Delta V^{(X \rightarrow Y)}$ はそれぞれ，相 X から Y への転移に伴う総エンタルピー変化と総体積変化を意味し，それぞれ次式 (A.48), (A.49) で定義される．

$$\frac{\Delta H^{(X \rightarrow Y)}}{T} = \sum_i x_i (-s_i^{(X)} + s_i^{(Y)}) \quad (\text{A.48})$$

$$\Delta V^{(X \rightarrow Y)} = \sum_i x_i (v_i^{(X)} - v_i^{(Y)}) \quad (\text{A.49})$$

本研究では，燃料タンク内におけるガソリンの気液平衡を考えている．車両を数日間駐車した場合に蒸発するガソリンの総量は，本実験結果から多くても 100 g 以下であると考えられ，一方で燃料は 20 L 以上はタンク内に入っていると考えると，ガソリンが蒸発することによる液相内の組成変化はほとんど起こらないと仮定することができ，よって各相の成分のモル分率に対して近似的に次式 (A.50) が成立する．

$$dx_i = dy_i = 0 \quad (\text{A.50})$$

式 (A.50) を式 (A.47) に代入することで、次式で表される多成分系の Clausius-Clapeyron の式が得られる。

$$\frac{\Delta H^{(X \rightarrow Y)}}{T} dT - \Delta V^{(X \rightarrow Y)} dP = 0 \quad (\text{A.51})$$

A.7.2 Clausius-Clapeyron の式を多成分系へ適用した場合のエラーについて

2.5.4 項にて、駐車中の車両から排出されるキャニスター破過後の蒸発ガスの発生量が、RVP に対して非線形的（指数関数的）に増加することを記した。一方で蒸発ガスの発生量を熱力学的に記述すると式 (2.18) 式に示したように RVP に対して線形的に増加する結果が得られる。観測値が理論式 (2.18) に対して異なる現象を示す要因として、Clausius-Clapeyron の式を多成分系に適用した場合に、RVP 項にエラーが生じることを熱力学的に示したため、以下にその考察を記す。

まず、Raoult の法則より分子間相互作用の少ない溶媒の RVP は次式で示される。

$$P_r = \sum_{i=0}^n P_r^i x_i \quad (\text{A.52})$$

ここで n , P_r^i , x_i はそれぞれ揮発性成分の成分数、成分 i の RVP、成分 i のモル分率である。式 (A.52) を任意の成分 $i=0$ に対して分離すると次式に変形できる。

$$P_r = P_r^0 x_0 + \sum_{i=1}^n P_r^i x_i \quad (\text{A.53})$$

一方でモル分率の定義から次式の保存則が成り立つ.

$$\sum_{i=0}^n x_i = 1 \quad (\text{A.54})$$

式 (A.54) に対して 2 つの任意成分 $i=0$ と $i=k$ に対して分離し, 成分 k のモル分率に対して解くと次式 (A.55) が得られる.

$$x_k = 1 - x_0 - \sum_{i=1}^{k-1} x_i - \sum_{i=k+1}^n x_i \quad (\text{A.55})$$

式 (A.53) で示される P_r を成分 0 のモル分率 x_0 で偏微分した後, 式 (A.55) を代入することで, 次式 (A.56) が得られる.

$$\frac{\partial P_r}{\partial x_0} = P_r^0 + \sum_{i=1}^n P_r^i \frac{\partial x_i}{\partial x_0} = P_r^0 - P_r^k \quad (\text{A.56})$$

式 (A.56) は, ガソリン内における任意成分 0 の濃度が変化した場合に, ガソリンの RVP の変化率が成分 0 の RVP のみに比例するのではなく, その他の成分 k の RVP にも依存することを意味する. ここで成分 0 を低沸点成分と仮定すると, ガソリンの RVP の上昇は低沸点化合物の RVP に単純に比例するのではなく, その他の高沸点化合物の RVP にも依存しており, この項が燃料蒸発ガスの RVP 依存性の非線形性 (指数関数) を現していると考えられることができる.

(2.17) 式を導出する過程ではガソリンの熱力学的挙動を、構成する個々の成分としてではなく、単一の成分とみなして Clausius-Clapeyron の式を適用した。しかしガソリンの RVP に関しては構成する個々の成分を考慮した上で式を適用する必要がある、(2.17) 式が観測値に適用できない理由として考えられる。本研究ではそれらのエラーを (2.18) 式で補い、近似的に (2.19) 式として、蒸発ガス発生量の挙動を示す方程式を導出した。一方で、純粹理論的にキャニスター破過後の蒸発ガス発生量を予測するモデルを構築するには、ガソリンを構成する個々の成分に対して Clausius-Clapeyron の式を適用し、それらの和を取ることで得られると考えられるが、ガソリンを構成する成分は多岐にわたること、またその成分比も燃料性状により大きく異なることから、実用性に欠ける。よって半経験的なモデルではあるが、(2.19) 式が実用性の観点から有用であると考えられる。

A.8 第4章の補遺

一般に都心部では駐車頻度が高く、地方では駐車頻度が低いとされていることから、燃料蒸発ガスのインベントリを作成する際に都市別の駐車頻度を考慮した。都市別の駐車頻度の算出には、戸野倉研究室が 2018 年度に行った都市別の乗用車の利用実態に関するアンケート調査の結果を利用した。アンケート調査の詳細は、小林の報告²⁶⁾を参照した。概要は次の通りである。本アンケート調査において、“1 週間当たりの車の運転日数”に関する駐車頻度の割合に関する情報が得られている。運転日数は週に 1 日から 7 日までと週に 1 日未満から構成される。週に 1 日未満のデータは 0 とし、その他の日数に対して都市別に加重平均を取ることで、都市別の駐車頻度として定義した。

A.9 関東における自動車が大気圏オゾン濃度に与える影響の評価

本研究では、駐車中のガソリン自動車から排出される VOC が大気圏オゾン濃度や二次生成有機粒子濃度に与える影響の評価を行った。しかし本文では、一般に自動車はこれらの汚染物質に対してどの程度寄与しているか、または自動車のこれらの汚染物質に対する重要性を示していない。そこで、自動車が大気圏オゾン濃度に対してどの程度寄与しているかについて、過去に行った研究を例に紹介する。なお、詳細は総合誌 *Scientific Reports* (2019)²⁷⁾に掲載されているため、ここでは結果についてのみ記述する。

本研究では4つのシナリオ (SH: 全ての乗用車をハイブリッド自動車に置き換えた場合, SZ: 全ての乗用車を ZEV (Zero-emission vehicle) に置き換えた場合, AH: 全ての乗用車と重量車をハイブリッド自動車に置き換えた場合, AZ: 全ての乗用車と重量車を ZEV に置き換えた場合) を導入した場合に、夏季の関東 (2013年7月から8月の2ヶ月) における大気圏オゾン濃度への影響の評価を、CMAQ を用いて行った。本感度解析は、駐車時の燃料蒸発ガスだけでなく、走行中の燃焼由来排出ガスやランニングロス、給油時ロスなどの全ての自動車由来 VOC、及び NO_x と CO の排出に対して行った結果である。Figure A-8 よりシナリオ SH, AH, AZ において、東京を中心とする首都圏においてオゾン濃度が増加することが示唆された。付録 A.1.2 に示したように、大気環境は一般に都心部において VOC 律速領域 (VOC を減らすことでオゾン濃度が減る一方で NO_x を減らすとオゾンが増加する領域) であり、郊外では NO_x 律速領域 (NO_x を減らすことでオゾン濃度が減少する領域) であることが知られている。シナリオ SH, AH, AZ は、次世代自動車を導入することにより VOC と NO_x の排出量を抑制したものの、相対的に NO_x の排出量削減の効果が大きく寄与し、結果として首都圏において大気圏オゾン濃度が増加する結果が得られた。一方で乗用車のみを ZEV に置き換えたシナリオ SZ においては、VOC と NO_x の削減によるオゾンへの寄

与率がおおよそ等価となり、首都圏においてのオゾンの濃度上昇は生じないことがわかった。

Figure A-9 は、各シナリオを導入した際の夏季の新宿（都心の代表）と前橋（郊外の代表）における対流圏オゾン濃度の経時変化を示している。Figure A9(b), (d)より、郊外である前橋においては、いずれのシナリオについて次世代自動車を導入することにより、対流圏オゾン濃度が削減できることがわかる。また、その削減幅は SZ において最大で 5 ppb 程度、AZ において最大で 15 ppb 程度減らせることが示唆された。Figure A-9(a)より都心部である新宿では、SH や SZ において日中のオゾン濃度の減少に寄与することが示唆され、特に SZ において日中で最大 3 ppb 以上のオゾン濃度の削減に寄与することがわかった。一般に人間活動は日中に多く行われることから、乗用車に対する次世代自動車の導入は、人間への健康影響に対して有効であると考えられる。一方で Figure A-9(c)より、新宿におけるシナリオ AH や AZ の導入は、日中・夜間を問わずオゾン濃度が上昇する可能性が高く、またその上昇幅も最大で 10 ppb 程度と高いことがわかった。つまり、都心部において重量車を次世代自動車に置き換えることは対流圏オゾン濃度の大幅上昇に繋がり得ること、その結果人間への健康影響の悪化が懸念されることが示唆された。

以上より、自動車の存在が大気環境に与える影響は依然として高いことがわかる。駐車中のガソリン車両から排出される VOC 対策は、これらの影響を緩和するための一施策であると言える。

付録の表と図

Table A-1: 本研究で分析した VOC 個別成分の MIR 値.

Type	VOC	MIR (gO ₃ /gVOC)	
Alkene・Diene	ethylene	9.08	
	propene	11.58	
	1-butene	10.29	
	1,3-butadiene	13.58	
	t-2-butene	13.91	
	c-2-butene	13.22	
	2-methylpropene	6.35	
	1-pentene	7.79	
	2-methyl-1,3-butadiene	10.69	
	t-2-pentene	10.23	
	c-2-pentene	10.24	
	3-methyl-1-butene	10.23	
	2-methyl-1-butene	6.51	
	2-methyl-2-butene	14.45	
	c-1,3-pentadiene	9.99	
	t-1,3-pentadiene	9.99	
	c-2-hexene	8.44	
	t-2-hexene	8.22	
	2-methyl-1-pentene	6.17	
	1-hexene	6.17	
	c-3-hexene	8.22	
	c-3-methyl-2-pentene	8.44	
	t-3-methyl-2-pentene	8.44	
	1-heptene	4.56	
	Aromatic	benzene	0.81
		toluene	3.97
ethylbenzene		2.79	
m-xylene		10.61	
p-xylene		4.25	
o-xylene		7.49	
styrene		1.95	

		(1-methylethyl)benzene	2.32
		propylbenzene	2.2
		1,3,5-trimethylbenzene	11.22
		1,2,4-trimethylbenzene	7.18
		o-ethyltoluene	6.61
		m-ethyltoluene	6.61
		p-ethyltoluene	6.61
		1,2,3-trimethylbenzene	11.26
		m-diethylbenzene	5.92
		p-diethylbenzene	5.92
		2-ethyl-p-xylene	8.86
		4-ethyl-m-xylene	8.86
		1,2,3,5-tetramethylbenzene	8.86
Alkane	Branched	2-methylpropane	1.35
		2-methylbutane	1.68
		2,2-dimethylbutane	1.14
		2,3-dimethylbutane	1.33
		2-methylpentane	1.8
		3-methylpentane	2.07
		2,4-dimethylpentane	1.65
		2-methylhexane	1.37
		2,3-dimethylpentane	1.55
		3-methylhexane	1.86
		2,2,4-trimethylpentane	1.44
		2,3,4-trimethylpentane	1.23
		2-methylheptane	1.2
		3-methylheptane	1.35
	Cyclo	cyclopentane	2.69
		methylcyclopentane	2.42
		cyclohexane	1.46
		methylcyclohexane	1.99
	Chain	Ethane	0.31
Propane		0.56	
Butane		1.33	
Pentane		1.54	
Hexane		1.45	

	Heptane	1.28
	Octane	1.11
	Nonane	0.95
	Decane	0.83
	Undecane	0.74
Others	ETBE	2.11
	acetylene	1.25
	alpha-pinene	4.29
	beta-pinene	3.28

Table A-2: 国内の47都道府県における一週間当りの駐車日数.

Prefecture	Parking day/week	Prefecture	Parking day/week	Prefecture	Parking day/week
Hokkaido	2.4	Ishikawa	1.4	Okayama	1.9
Aomori	1.7	Fukui	1.4	Hiroshima	2.9
Iwate	1.7	Yamanashi	1.7	Yamaguchi	1.8
Miyagi	2.4	Nagano	1.7	Tokushima	2.0
Akita	1.4	Gifu	1.9	Kagawa	2.1
Yamagata	1.3	Shizuoka	1.8	Ehime	2.3
Fukushima	1.6	Aichi	2.6	Kouchi	2.1
Ibaraki	2.0	Mie	1.8	Fukuoka	2.7
Tochigi	1.9	Shiga	2.4	Saga	1.8
Gunma	1.5	Kyoto	3.6	Nagasaki	2.1
Saitama	3.7	Oosaka	4.0	Kumamoto	2.0
Chiba	3.7	Hyogo	3.3	Ooita	1.9
Tokyo	4.7	Nara	3.2	Miyazaki	1.6
Kanagawa	4.1	Wakayama	2.2	Kagoshima	1.8
Niigata	1.9	Tottori	1.6	Okinawa	1.9
Toyama	1.2	Shimane	1.4		

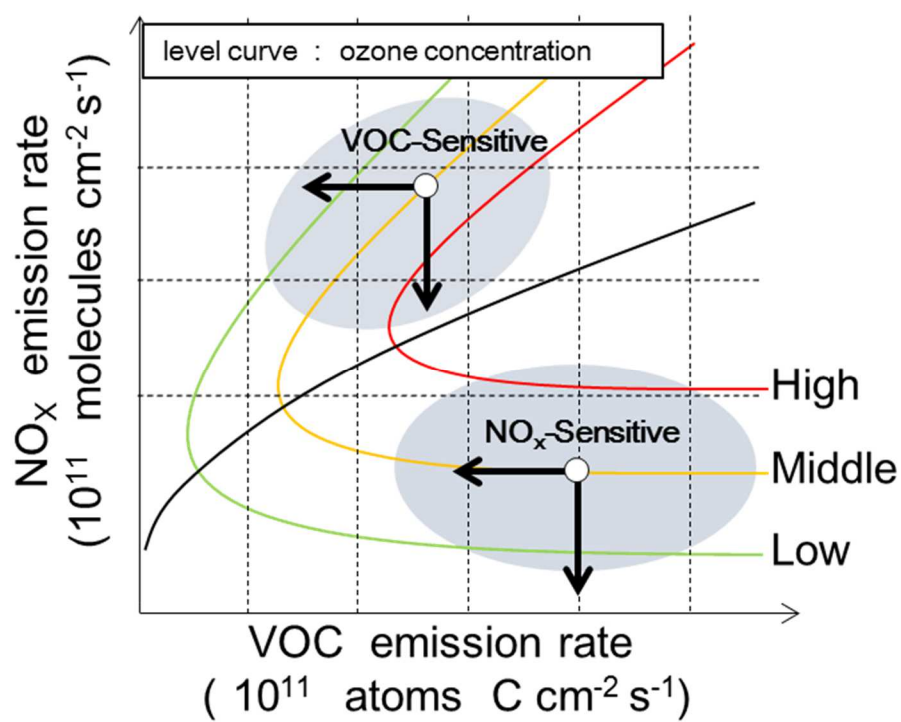


Figure A-1: NO_x 律速領域と VOC 律速領域の関係.

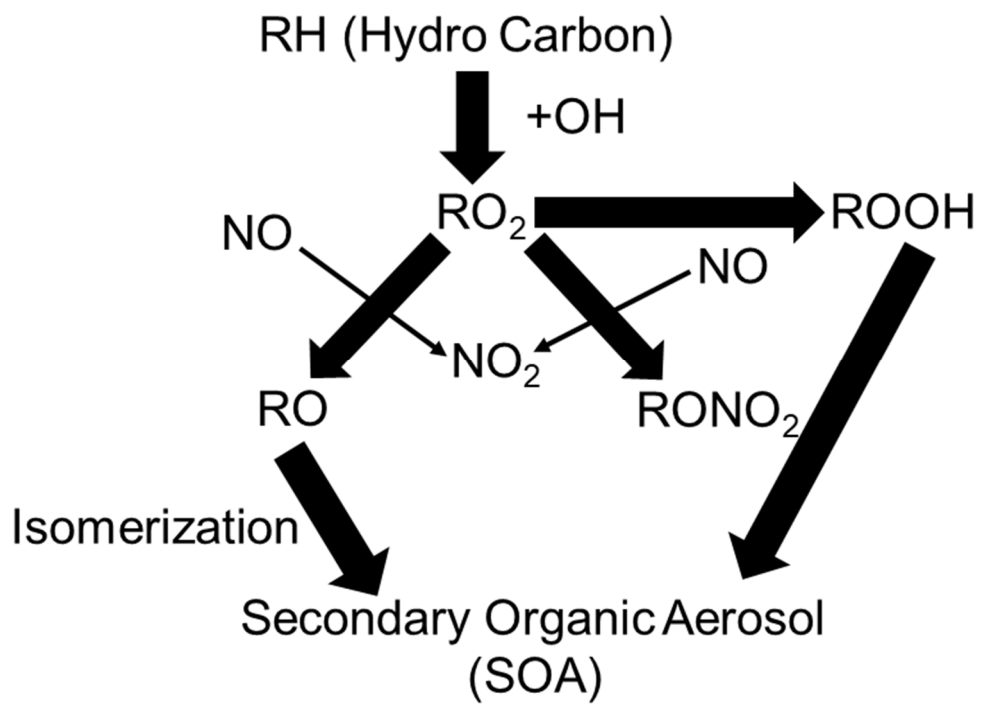


Figure A-2: 二次有機粒子の生成メカニズム³⁾.

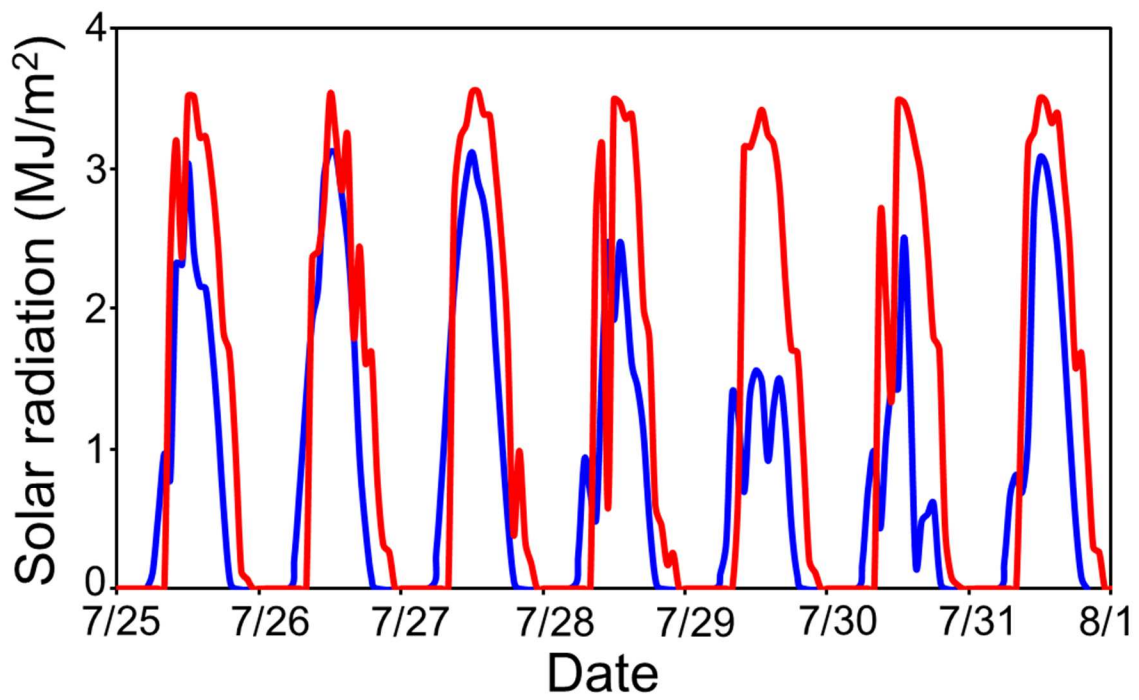


Figure A-3: 東京における日射量の観測値と計算値の比較 (■ : 観測値, ■ : WRF 計算値).

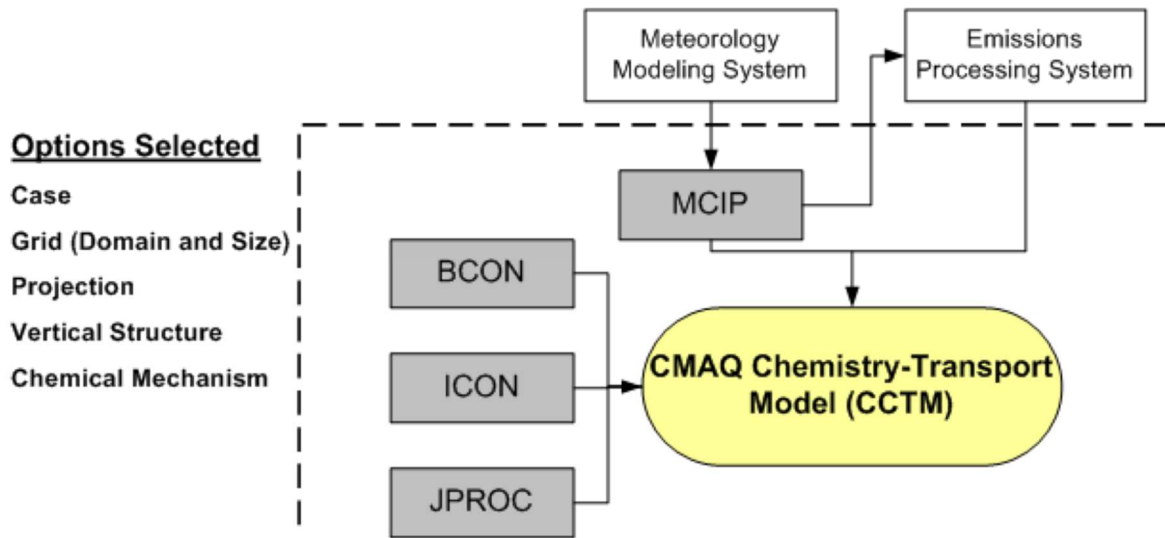


Figure A-4: 領域化学輸送モデル CMAQ のシステム構成⁹⁾.

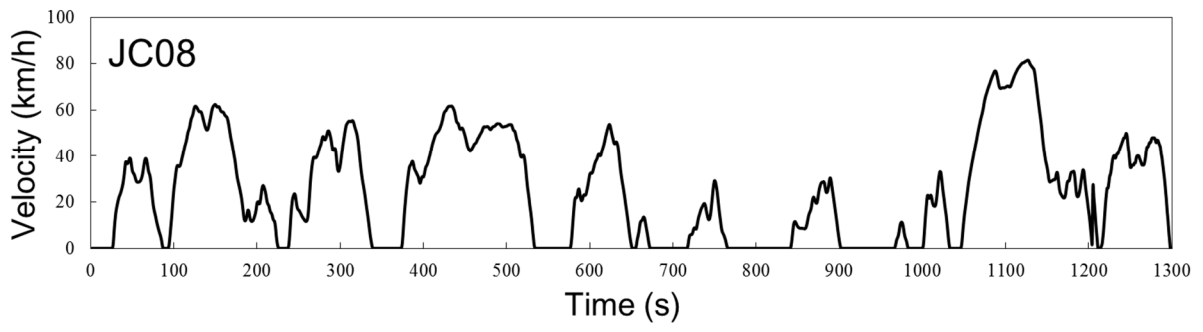


Figure A-5: JC08 モードのタイムプロファイル.

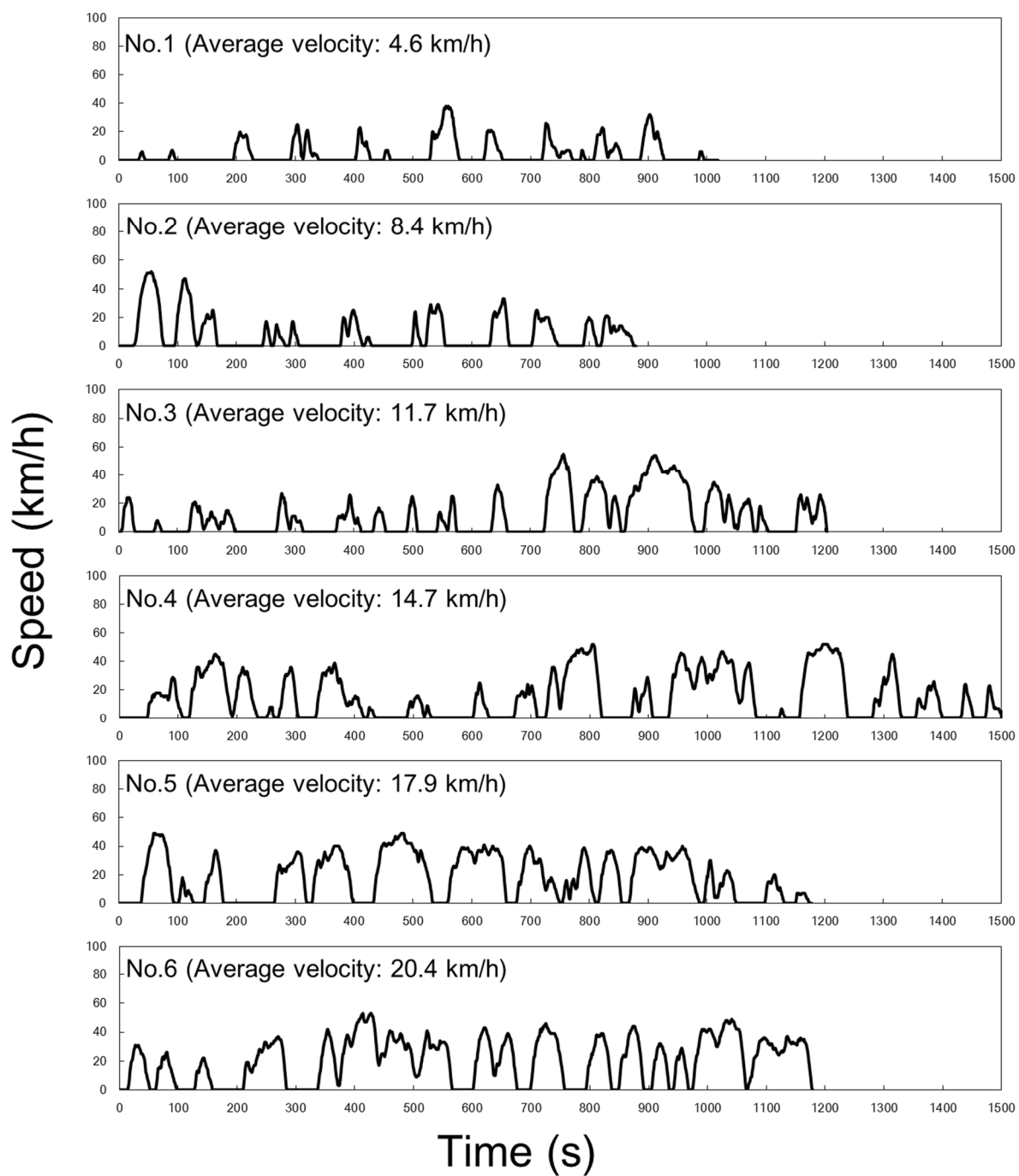


Figure A-6: 東京都実走行パターン No. 1-No. 6 のタイムプロファイル.

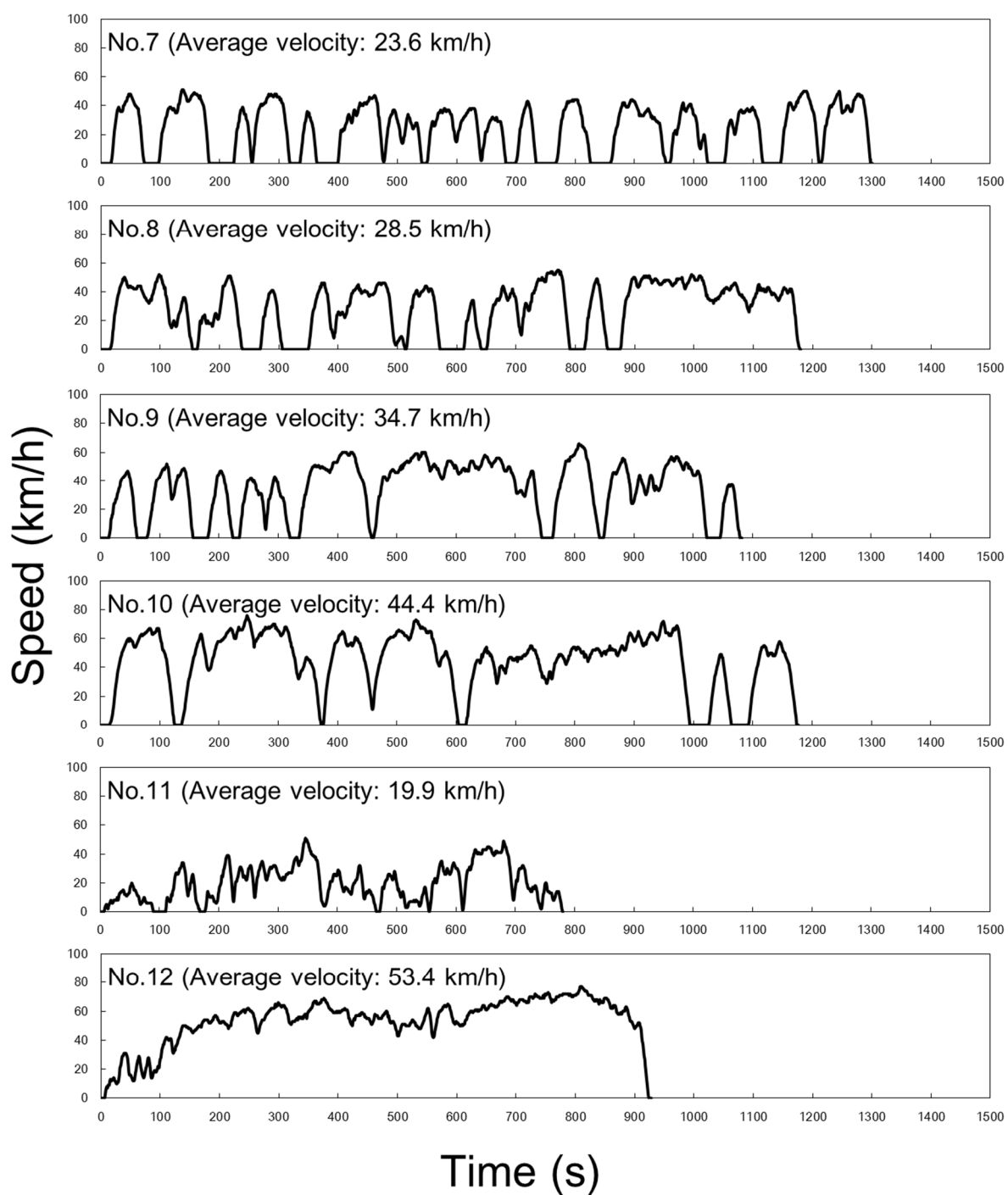


Figure A-7: 東京都実走行パターン No. 7-No. 12 のタイムプロフィール.

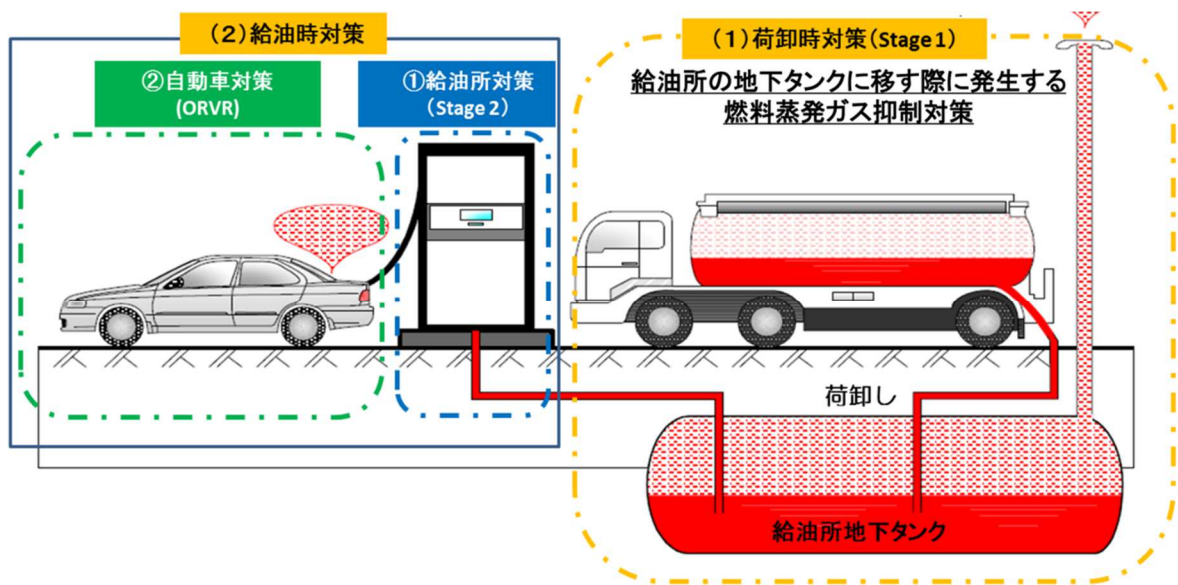


Figure A-8: ガソリンスタンドから発生する燃料蒸発ガス²¹⁾.

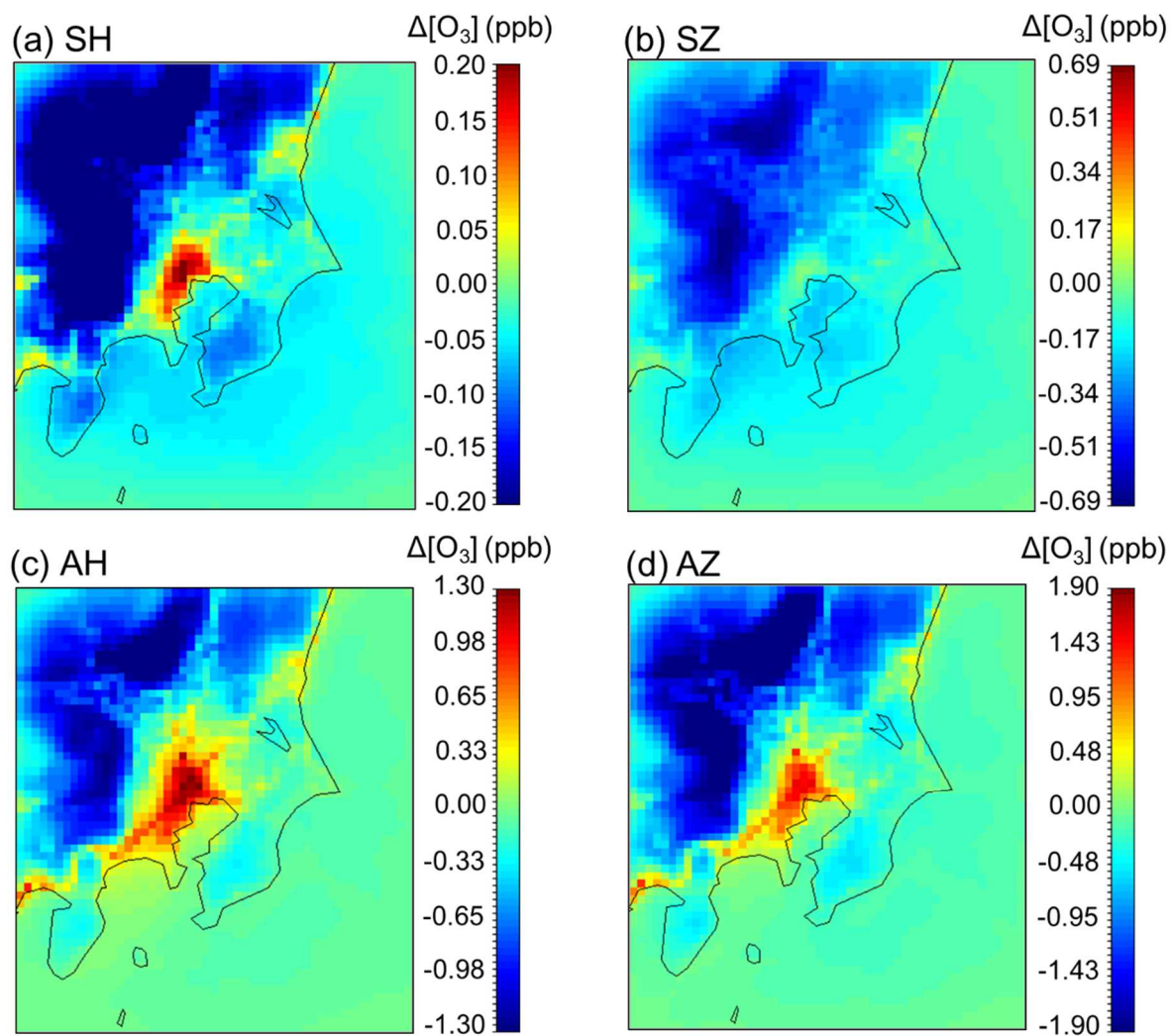


Figure A-9: 次世代自動車を導入した場合の関東一都六県における対流圏オゾン濃度の変化.

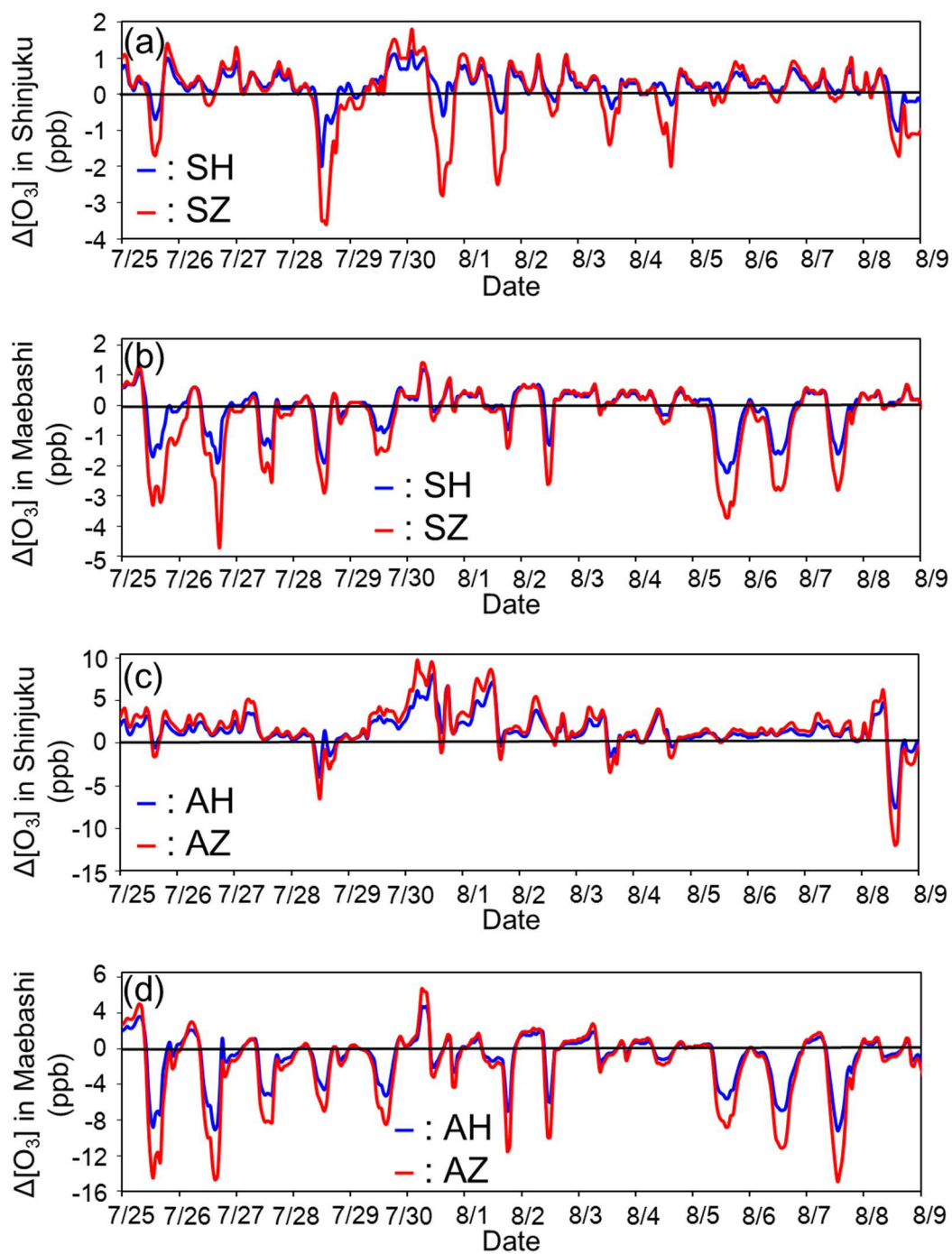


Figure A-10: 次世代自動車を導入した場合の対流圏オゾン濃度変化量の経時変化
 (a)新宿におけるシナリオ SH と SZ の効果, (b)前橋におけるシナリオ SH と SZ の効果,
 (c)新宿におけるシナリオ AH と AZ の効果, (d)前橋におけるシナリオ AH と AZ の効果,

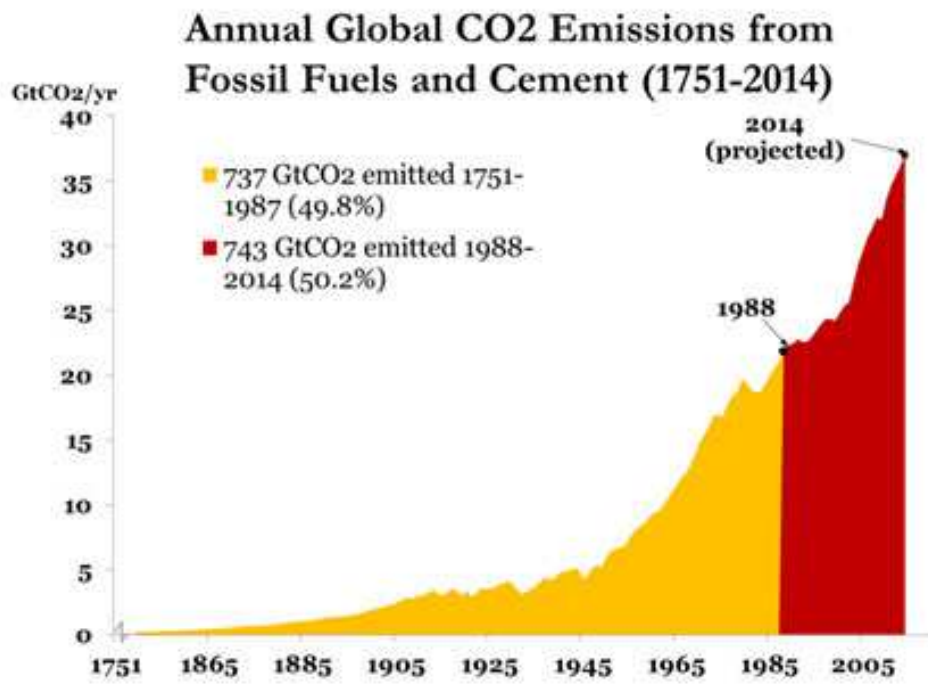
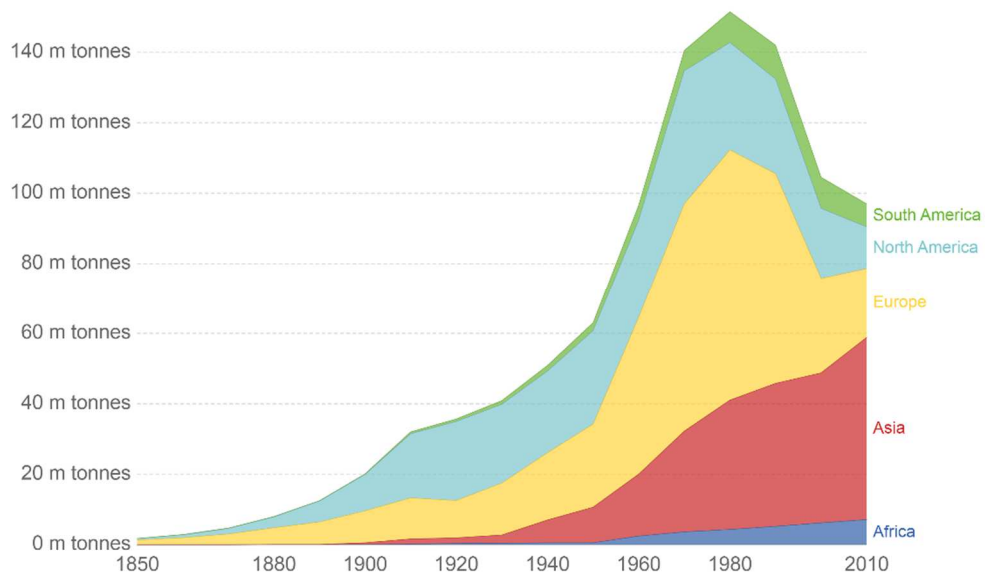


Figure A-11: 世界の産業革命以後の化石燃料とセメント由来の CO₂ 排出量の経年変化²⁸⁾

SO₂ emissions, by world region (in million tonnes)

Annual sulphur dioxide (SO₂) emissions in million tonnes



Source: Clio Infra; Klimont, et al (2013)

OurWorldInData.org/air-pollution/ • CC BY

Note: Data from 1850-2000 based on Clio Infra datasets. Data extended to 2010 using data from Klimont et al. (2013) publication: "The last decade of global anthropogenic sulfur dioxide: 2000–2011 emissions", which applies the same methodology for emissions estimation.

Figure A-12: 世界の産業革命以後の SO₂ 排出量の経年変化²⁹⁾

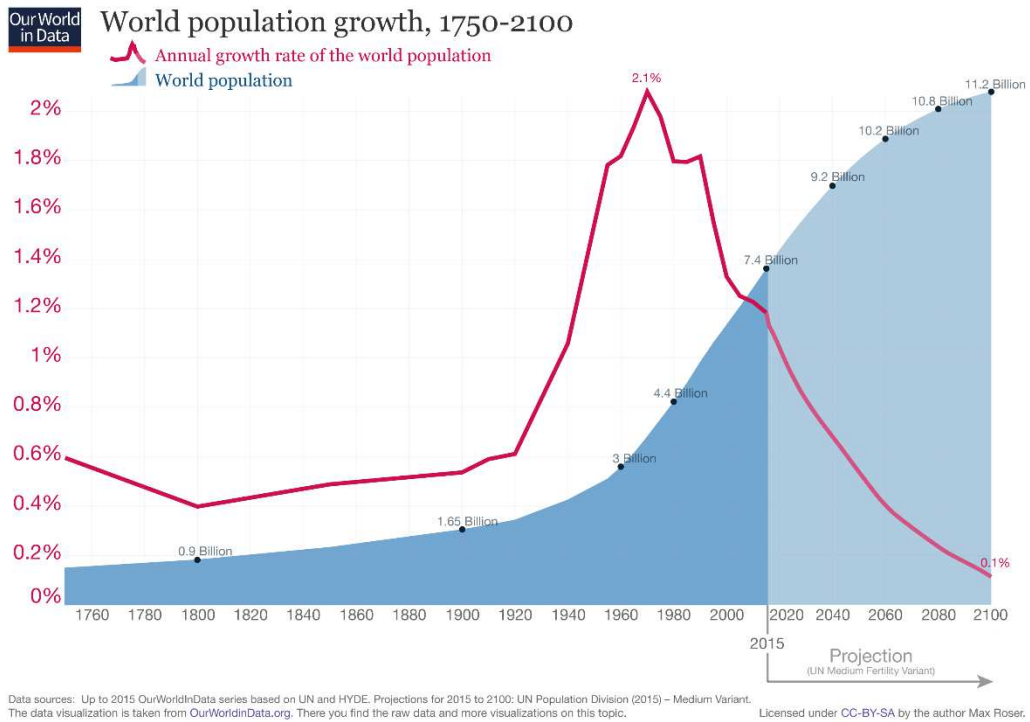


Figure A-13: 世界の産業革命以後の人口の経年変化³⁰⁾

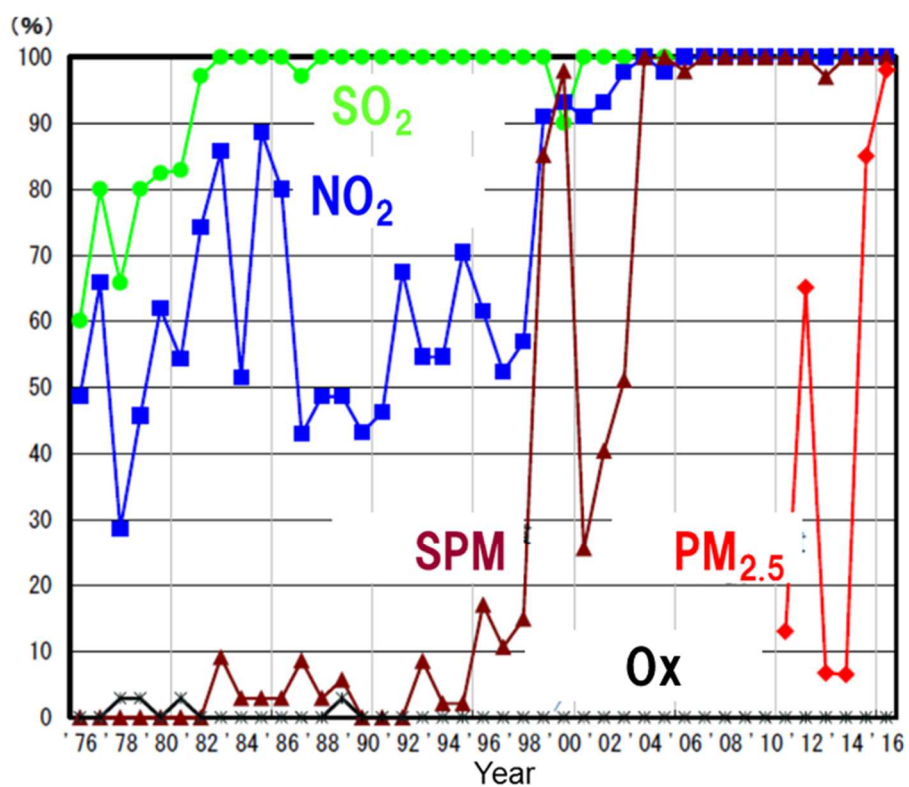


Figure A-14: 東京都における大気汚染物質の大気環境基準達成率の経年推移³¹⁾.

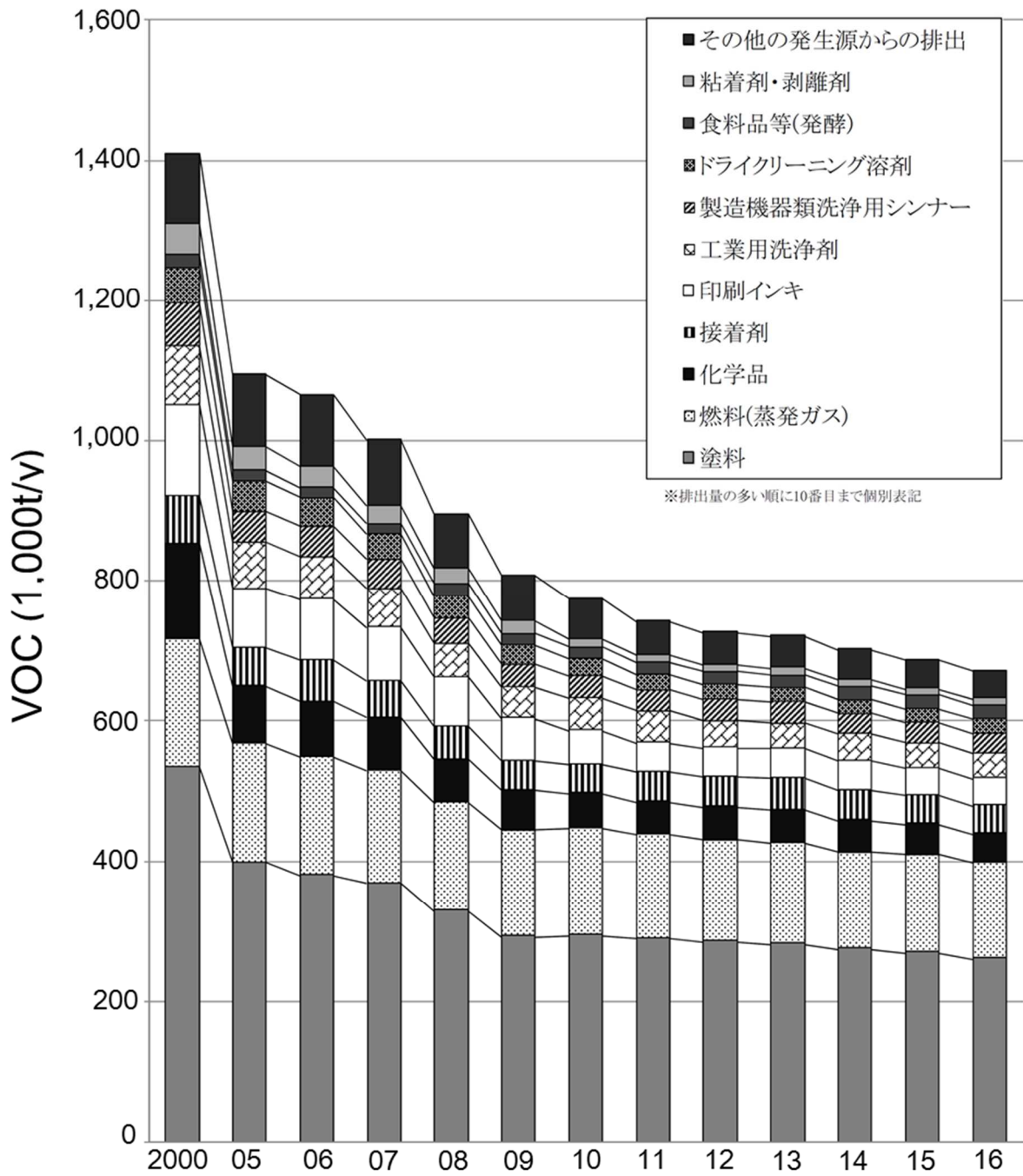


Figure A-15: 固定発生源からの VOC 年間排出量の推移³²⁾.

付録の参考文献

1. John, H. Seinfeld.; Spyros, N. Pandis. *Atmospheric Chemistry and Physics* (From Air Pollution to Climate Change, Second Edition).
2. Daniel, J. Jacob 著. 近藤豊訳. 東京大学出版会. 大気化学入門.
3. 藤田慎一 他著. 成山堂書店版. 越境大気汚染の物理と化学.
4. 竹川秀人著. 有機粒子の二次生成モデル. 豊田中央研究所 R&D レビュー. **2000**, 35
(1). https://www.tytlabs.com/japanese/review/rev351pdf/351_031takekawa.pdf.
5. Jay, R. Odum *et al.* Gas/Particle Partitioning and Secondary Organic Aerosol Yields. *Environmental Science & Technology*. **1996**, 30, 2580-2585.
<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es950943+>.
6. R. M. Healy *et al.* Gas/particle partitioning of carbonyls in the photooxidation of isoprene and 1,3,5-trimethylbenzene. *Atmospheric Chemistry and Physics*. **2008**, 8, 3215-3230.
<https://doi.org/10.5194/acp-8-3215-2008>.
7. *Atmospheric modeling, data assimilation and predictability*. Eugenia Kalnay (Cambridge University Press).
8. Jose, A. R. Assessing the Surface Solar Radiation Budget in the WRF Model: A Spatiotemporal Analysis of the Bias and Its Causes. *American Meteorological Society*. **2016**, 144. <https://doi.org/10.1175/MWR-D-15-0262.1>.
9. Jie, Li *et al.* Radiative and heterogeneous chemical effects of aerosols on ozone and inorganic aerosols over East Asia. *Science of the Total Environment*. **2018**, 622-623, 1327-1342. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.041>.
10. Young-Hee, Rue *et al.* Quantifying errors in surface ozone predictions associated with clouds over the CONUS: a WRF-Chem modeling study using satellite cloud retrievals. *Atmospheric Chemistry and Physics*. **2018**, 18, 7509-7525. <https://doi.org/10.5194/acp-18-7509-2018>.
11. Lawrence, I. Kleinman *et al.* Sensitivity of ozone production rate to ozone precursors. *Geophysical Research Letters*. **2001**, 28(15), 2903-2906.
<https://doi.org/10.1029/2000GL012597>.
12. *Science Algorithms of the EPA Models-3 CMAQ*. The document from US Environmental

- Protection Agency.
13. *Development of the SAPRC-07 Chemical Mechanism and Updated Ozone Reactivity Scales*. Report to the California Air Resources Board. **2010**.
 14. *Updates to the Carbon Bond Chemical Mechanism: CB05*. Final Report to the U.S. Environmental Protection Agency. **2005**.
 15. Kyo, Kitayama *et al.* Uncertainties in O₃ concentrations simulated by CMAQ over Japan using four chemical mechanisms. *Atmospheric Environment*. **2019**, 198(1), 448-462.
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.11.003>.
 16. Joint Research Centre Webpage. <http://edgar.jrc.ec.europa.eu>.
 17. Chatani, Satoru *et al.* Development of a framework for a high-resolution, three-dimensional regional air quality simulation and its application to predicting future air quality over Japan. *Atmospheric Environment*. **2011**, 45(7), 1383-1393.
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.12.036>.
 18. CAMx Webpage. <https://www.thecamx.org>.
 19. WRF-Chem Webpage. <https://ruc.noaa.gov/wrf/wrf-chem/>.
 20. ADMER-PRO Webpage. <https://admer-pro.aist-riss.jp>.
 21. *Operational Guidance for the Community Multiscale Air Quality (CMAQ) Modeling System*. Community Modeling and Analysis System Institute for the Environment. **2012**.
 22. 東京都環境科学研究所保有資料より.
 23. *Tables of Maximum Incremental Reactivity (MIR) Values*. US Environmental Protection Agency.
 24. 大気環境配慮型 SS 導入の経緯とその概要. 大気環境学会自動車環境分科会シンポジウム “自動車環境対策最前線” 資料より.
 25. P. W. Atkins 著, 千原秀昭・中村亘男 訳. 東京化学同人. アトキンス物理化学(上) 第6版.

26. 小林晃彰 著, 自動車における駐車時の燃料蒸発ガス量の推定. 2018 年度東京大学化学システム工学科卒業論文.
27. Hiroo Hata and Kenichi Tonokura. Impact of next-generation vehicles on tropospheric ozone estimated by chemical transport model in the Kanto region of Japan. *Scientific Reports*. **2019**, 9, 3573. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-40012-y>.
28. Union of Concerned Scientists. <https://blog.ucsusa.org/peter-frumhoff/global-warming-fact-co2-emissions-since-1988-764> (Accessed in March 2019).
29. Our World in Data. <https://ourworldindata.org/air-pollution> (Accessed in March 2019).
30. Our World in Data. <https://ourworldindata.org/world-population-growth> (Accessed in March 2019).
31. 東京都環境局資料より.
32. 揮発性有機化合物 (VOC) 排出インベントリについて. <https://www.env.go.jp/air/osen/voc/inventory.html> (Accessed in March 2019).

謝辭

本博士論文の執筆と関連する研究を行うに当たり、多くの方々からご協力、ご助言を頂きました。ここで特にお世話になった方々へ謝辞を記します。東京電機大学機械工学科教授の山田裕之先生には、東京大学大学院に入学する以前より共同研究者としてお世話になりました。また、学位を取りたい旨申し上げた際に戸野倉研究室をご紹介頂き、その後現在に至っております。また、神奈川県や静岡県の給油メーカーでの実験等を経験させて頂いたり、節々で飲み会に誘って頂いたり等、色々な経験をさせて頂きました。研究者の先輩として多々ご教授頂きありがとうございました。私の現在の職場である東京都環境科学研究所の星副参事研究員、陸田主任研究員を始めとする自動車環境研究チームの皆様には、業務と学生という二束の草鞋の立場に寛大なご理解を頂き、共同研究という形で大学に通うことを許可して頂き大変感謝しております。陸田さんには立場をご理解頂き、事務作業等の業務負担を軽くして頂いていたことも感じております。今後は取得した博士の学位を無駄にしない様、業務に活かしていこうと考えております故、引き続き宜しくお願い致します。(株)現代企画社の國領様には、当方からの解析業務委託のみならず、研究で悩んでいる際にも様々なご助言を頂きました。また、解析方法について学ばせて頂いた部分も多々あり、大変お世話になりました。産業技術総合研究所の井上和也博士からは、大気化学輸送モデルを利用することを考え始めた頃より、学内や学会等でご助言を頂きました。また、本博士論文の第4章のシミュレーションを行うに当たり、自動車保有台数の3次メッシュ配分について共同研究という形で研究をご一緒させて頂きました。また、本博士論文の審査の副査として貴重なご意見も頂きました。ありがとうございました。戸野倉研究室の後輩学生一同には持ちつ持たれつで共に学生生活を行って来ました。先輩研究者として一緒に実験やシミュレーションを指導した一方で、飲み会で飲みすぎた際には介抱して頂いたり、研究室旅行では企画をして頂いたり色々な思い出があります。一部の飲み好きの後輩達とは研究室行事以外でも色々と飲みにいきました。年齢差があるにも関わらず、同じ学生として接して頂いたことに感謝しております。私の家族

には、帰宅後や休日にも研究を行っていたこともあり、家族内行事などにも参加できないことがありましたが、理由をご理解頂き受け入れて頂いたことに感謝しております。ありがとうございました。博士論文の副査を行って頂いた多部田茂教授，大友順一郎准教授，井原智彦准教授からは本博士論文審査の副査として，貴重なご意見・ご指摘を頂きました。論文を客観的に見直す機会となり，間違いを修正することもできました。ありがとうございました。最後に本博士論文と付随する研究について一からご指導頂いた指導教官の戸野倉賢一教授へ記します。まず，私を博士課程の学生として受け入れて頂きありがとうございました。博士という学位を取ることも目標の一つでしたが，学生経験を経ることでそれと同等以上の貴重な経験を得ることができました。それは研究計画の考え方や論文の執筆のテクニックなどの研究に直接関わることは勿論ですが，他の研究者とのコミュニケーションの取り方や礼儀作法などの，社会人としてのマナー，学生の指導の仕方などです。また，戸野倉先生もお酒好きということもあり，実験後にたまに飲みに行ったり，先生のこれまでのご経験を伺ったりなど，研究以外でも大変お世話になりました。2017年の箱根旅行では先生の車のドアに傷をつけてしまい，申し訳ありませんでした。大学院修了後は学生としてではなく，研究者として今後も戸野倉先生，及び戸野倉研究室と自動車排出ガスを含む大気環境科学の研究をご一緒願えればと考えております。

その他，ここには挙げておりませんが他研究機関や行政機関，大学の方々のご協力の下に本博士論文を執筆することができたと考えており，大変感謝しております。今後はご尽力頂いた皆様のご期待に沿えるよう，科学研究を通じて社会貢献していきたいと考えております。以上，感謝の意を記し，謝辞とさせていただきます。

2019年7月

秦 寛夫