

PM_{2.5}に関するエアロゾル組成の長期変動と排出量感度のモデル解析

栗林, 正俊
九州大学応用力学研究所

板橋, 秀一
電力中央研究所

Itahashi, Shuichi

弓本, 桂也
気象庁気象研究所

他

<https://doi.org/10.15017/1526219>

出版情報 : 九州大学応用力学研究所所報. 147, pp.51-63, 2014-09. Research Institute for Applied Mechanics, Kyushu University

バージョン :

権利関係 :

PM_{2.5} に関わるエアロゾル組成の長期変動と排出量感度のモデル解析

栗林 正俊*¹ 板橋 秀一*² 弓本 桂也*³ 鷗野 伊津志*¹

(2014 年 7 月 31 日受理)

Model analysis of the long-term trend of PM_{2.5} aerosol compositions and emission sensitivity

Masatoshi KURIBAYASHI, Syuichi ITAHASHI, Keiya YUMIMOTO, Itsushi UNO

E-mail of corresponding author: *masatoshi@riam.kyushu-u.ac.jp*

Abstract

Increased emissions of air pollutants in East Asia, especially from China, have contributed to PM_{2.5} pollution. A remarkably high PM_{2.5} concentration was recorded over central east China in January 2013. In this study, both the GEOS-Chem chemical transport model and the REAS emission inventory were used to analyze 10 years (2004–2013) of aerosol variation data, including PM_{2.5} over East Asia. We carried out a detailed model evaluation of the impact of changes in NH₃, SO₂, and NO_x emissions in China on the PM_{2.5} concentrations in East Asia. The model successfully reproduced the variations in PM_{2.5} concentrations at EANET monitoring sites. The calculated concentrations of chemical species indicated that the atmosphere over the terrestrial area in East Asia contained enough NH₃ to react with sulfuric acid, but not nitric acid, outside of the summer months. A sensitivity analysis indicated that a reduction in NH₃ emissions decreased the formation of nitrate, while a reduction in SO₂ emissions increased the formation of nitrate, in China. Our results indicated that PM_{2.5} pollution in East Asia might not be well controlled without an appropriate strategy that includes the control of SO₂, NO_x, and NH₃ emissions.

Keywords: *air pollution, ammonia, chemical transport model, East Asia, PM_{2.5}*

1. 緒言

中国の経済成長に伴う人為起源大気汚染物質排出量の増加は、大気中の PM_{2.5}(50%分離空気学径 2.5 μm 以下のサイズの微小粒子状物質)の濃度を上昇させている。PM_{2.5}による大気汚染は、2013 年 1 月に北京のアメリカ大使館にて観測された PM_{2.5}濃度(1 時間値)が 800 μg m⁻³を超え、人体に深刻な悪影響を及ぼす水準にあることが報じられたのを契機に社会的関心が高まっている。我が国においても 2009 年 9 月に PM_{2.5}の環境基準を日平均 35 μg m⁻³、年平均 15 μg m⁻³とすることが告示され、環境省を中心に PM_{2.5}の観測体制が整備されている。近年の観測からは、中国から日本へ長距離輸送される PM_{2.5}と国内起源の PM_{2.5}の成分による違いや季節別の特徴が考察されており¹⁾、化学輸送モデル

を用いた検証や発生源寄与解析、および、PM_{2.5}の長距離輸送機構の解明は喫緊の課題となっている。

大気中の PM_{2.5}は、粒子の状態直接排出される一次粒子と、ガスとして排出された物質が大気中の化学反応で粒子化して生成される二次粒子に大別される。二次粒子の生成量は気象条件や前駆気体の濃度に依存して大きく異なるため、一次粒子に比べて二次粒子の環境濃度を正確に把握することは難しい。特に、大気中で唯一の塩基性ガスであるアンモニア(NH₃)は、大気中に普遍的に存在する酸性エアロゾルである硫酸(H₂SO₄)や酸性ガスである硝酸(HNO₃)を中和し、PM_{2.5}の主要成分である硫酸アンモニウム((NH₄)₂SO₄)や硝酸アンモニウム(NH₄NO₃)の形成に重要な役割を果たす²⁾。例えば、Pinder et al. (2008)³⁾は化学輸送モデルを用いて、2002 年 1 月のピッツバーグにおける NH₃排出量を 20%減少させた場合に、硫酸性エアロゾル(SO₄²⁻; 硫酸塩と H₂SO₄の合計)の大気中濃度は約 2%減少し、硝酸塩(NO₃⁻)の大気中濃度は約 8%減少すること示した。同

*1 九州大学応用力学研究所

*2 電力中央研究所

*3 気象庁気象研究所

時に、二酸化硫黄(SO₂)排出量を減少させた場合に、NO₃⁻とアンモニウム塩(NH₄⁺)の大気中濃度はほとんど変化しないこと、窒素酸化物(NO_x)排出量を20%減少させた場合に、SO₄²⁻の大気中濃度は約6%増加し、NH₄⁺の大気中濃度は約1%減少することも報告している。

中国のNH₃排出量の約54%は畜産業における家畜排泄物、約33%は農業における化学肥料に由来しており、農業活動で発生したNH₃排出量は、夏に多く冬に少ない季節変化をしている⁴⁾。また、2000–2008年の間に中国のNH₃排出量は9.5%、NO_x排出量は97.6%、SO₂排出量は45.7%、それぞれ増加したが、SO₂排出量は2006年をピークに減少傾向にある⁵⁾。この中国の排出量推計の不確実性は、NH₃が±153%、NO_xが±37%、SO₂が±31%と評価されており、NH₃排出量の不確実性が特に大きい。NH₃排出量の不確実性は、化学輸送モデルによるPM_{2.5}環境濃度の再現精度に大きな影響を及ぼすことが指摘されているが⁶⁾、東アジアを対象として化学輸送モデルによるNH₃排出量のPM_{2.5}環境濃度に対する感度を時空間的に評価した研究はほとんどない。

本研究では、化学輸送モデルGEOS-Chem ver.9.1.1と中国のNH₃排出量を調節した東アジアの人為起源大気汚染物質排出量推計REASver.2.1(Regional Emission inventory in ASia)⁵⁾を用いて、東アジアにおけるPM_{2.5}濃度に関わるエアロゾル組成を再現し、観測値との比較により精度を検証する。また、GEOS-Chemで再現された各化学成分を基に、SO₄²⁻やNO₃⁻の濃度分布とレベルを季節毎に評価し、気候条件による違いについて考察する。さらに、中国のNH₃、SO₂、NO_xの排出量を個々に変化させる感度解析を実施し、東アジアにおけるPM_{2.5}環境濃度に各物質の排出量の変化が及ぼす影響を評価する。

2. 手法

2.1 観測データ

GEOS-Chemにより計算される各化学成分の大気中濃度を検証するために、東アジア酸性雨モニタリングネットワーク(EANET)の観測値を利用した。観測地点は、長距離輸送の影響を捉えやすい遠隔地域を中心にFig. 1とTable 1に示した8地点を選択した。各地点における化学成分の大気濃度の観測は主にフィルターパック法により行われており、試料空気吸引量が毎分約1リットルで濾過捕集されている。1回の観測におけるサンプリング期間は1–2週間で、捕集されたサンプルはイオンクロマトグラフィーにより化学分析がなされている。粒子状物質を捕捉するためのフィルターには、孔径0.8 μm、直

径47 mmの四フッ化エチレン樹脂製のものが利用されている⁷⁾。ただし、この手法では粒径による分級はできず、得られるデータはPM_{2.5}だけでなく粗大粒子も含まれる。また、各地点ではフィルターパック法による手動観測だけでなく、SO₂は紫外線蛍光法、NO_xは化学発光法により、それぞれ自動観測が行われている。

2.2 化学輸送モデルと排出量インベントリ

GEOS-Chemは世界的に広く用いられている化学輸送モデルで、詳細な対流圏のガスとエアロゾル化学過程を含む⁸⁾。GEOS-ChemはNASA Global Modeling and Assimilation Officeによって提供されるGEOS(Goddard Earth Observing System)の同化気象データにより駆動される。本研究では第5世代のGEOS-5を用い、鉛直はhybridシグマ気圧座標で、地上から上空約0.01 hPaまでを47層に分割している。モデル計算にはGEOS-Chem ver.9.1.1を用い、NO_x-O_x-VOC-HO_x-COの詳細な化学反応過程を含む計算を、全球計算とその結果を側面境界値とする高分解能のアジア領域一方向ネスト計算の2ケースについて行った。水平解像度は、全球版は2°×2.5°、アジア域の高解像度版は0.5°×0.667°である。計算領域の設定と基本計算オプションは、鶴野ら(2013)⁹⁾と同一である。

GEOS-Chemに用いる化石燃料起源の汚染物質の排出量は、全球格子にEDGARver.3.2(Emission Database for Global Atmospheric Research)¹⁰⁾、アジア域の人為起源排出量にはREASver.2.1を利用し、土壌起源NO₂排出量はYienger and Levy(1995)¹¹⁾を用いた。アジア域外の生物燃料起源にはYevich and Logan(2003)¹²⁾を利用し、全球の森林火災起源にはGFED2(Global Fire Emissions Database)¹³⁾の月毎の推定値を用いた。

REASver.2.1データベースは、対象期間が2000年か

Table 1 Location of observation sites

ID	Country	Site name ^{a)}	Lat. (°N)	Long. (°E)	Elev. (m)
1	Russia	Primorskaya	43.70	132.12	84
2	Korea	Cheju	33.30	126.17	72
3	Japan	Rishiri	45.12	141.23	40
4		Tappi	41.25	140.35	105
5		Sado-seki	38.23	138.40	136
6		Happo	36.68	137.80	1850
7		Oki	36.28	133.18	90
8		Hedo	26.85	128.25	60

a) Primorskaya is located in a rural area. The other stations are located in remote areas.

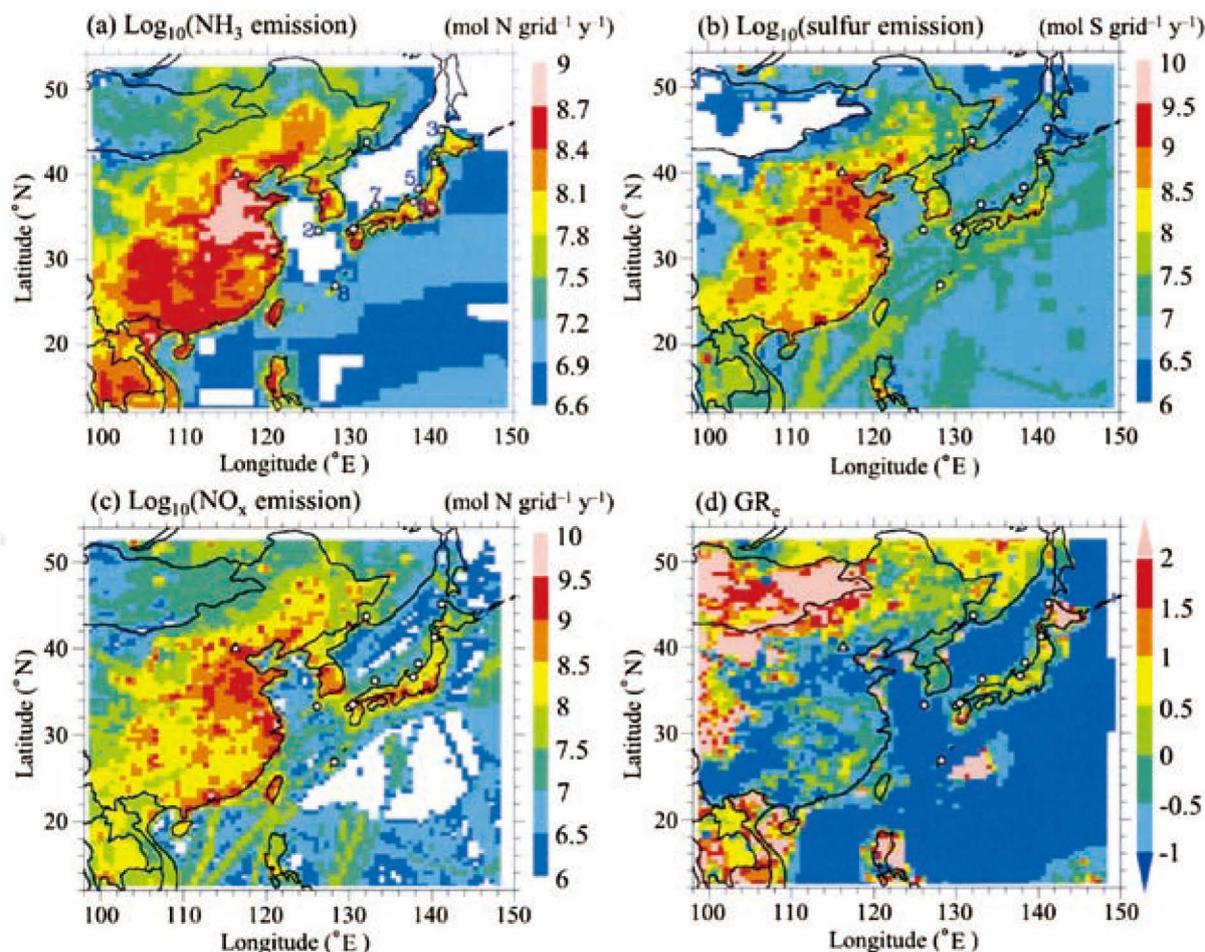


Fig. 1 Spatial distributions of (a) NH_3 emissions, (b) total emissions of SO_2 , SO_4^{2-} , and dimethyl sulfide, (c) NO_x emissions, and (d) the gas ratio (GR_e) in 2009 in East Asia. GR_e is defined in Section 2.2. Circles and ID numbers indicate the locations of the EANET monitoring sites shown in Table 1. The triangle and diamond indicate the locations of Beijing and Fukuoka, respectively.

ら 2008 年までのため、2009 年と 2010 年の排出量はエネルギー統計年鑑と MEIC モデル(<http://meic.org/>)の結果をもとに外挿し、2011 年以降は 2010 年の排出量を繰り返し利用した。REASver.2.1 の NH_3 排出量には季節変化は設定されていないので、Huang et al. (2012)⁴⁾に基づき夏に多く、冬に少ない季節変化を与え、総排出量は Zhang et al. (2013)¹⁴⁾の北京におけるエアロゾルの観測値を参考に調整した。

Fig.1 に本研究で用いた 2009 年の東アジアにおける NH_3 、全硫黄成分(SO_2 、 SO_4^{2-} 、ジメチルスルフィド)、 NO_x の年間排出量マップ、および、排出量ベースで計算した Gas Ratio (GR_e)の空間分布を示す。 GR_e は Ansari and Pandis (1998)¹⁵⁾により考案された濃度ベースの $\text{GR}(3.1$ 節にて後述)を基礎に、式(1)により計算される無次元数として定義される。

$$\text{GR}_e = \frac{\text{NH}_3 \text{ 排出量} - 2 \times \text{全硫黄成分排出量}}{\text{NO}_x \text{ 排出量}} \quad (1)$$

式(1)の NH_3 、全硫黄成分、 NO_x の排出量は物質質量換算(単位を $\text{mol grid}^{-1} \text{y}^{-1}$ に換算)している。 $\text{GR}_e < 0$ は NH_3 が少なく SO_2 を全て中和できない状態、 $0 < \text{GR}_e < 1$ は SO_2 を全て中和できるだけの NH_3 が存在するものの NO_x まで全て中和できる NH_3 は存在しない状態、 $\text{GR}_e > 1$ は NH_3 が豊富に存在し SO_2 と NO_x を全て中和できる状態、をそれぞれ意味する。

モデル計算は、全球版とアジア域の高解像度版の両方について 2004 年 1 月から 2013 年 5 月まで実施した。アジア域の高解像度版の計算では、これらのコントロール実験(実験 C)に加えて、2009 年を対象として、実験 C から中国における各化学成分の排出量を変化させた 8 種類の感度実験(実験 S_1 – S_8)を実施した(Table 2)。

Table 2 Details of sensitivity experiments. The numbers are coefficients, which are multiplied by the emission of each chemical species in China from the control run.

Experiments	NH ₃	SO ₂	NO _x
C	1	1	1
S ₁	0.85	1	1
S ₂	0.00	1	1
S ₃	1	0.85	1
S ₄	1	0.70	1
S ₅	1	1	1.15
S ₆	1	1	1.30
S ₇	1	0.85	1.15
S ₈	1	0.70	1.30

3. 結果と議論

3.1 モデル検証

Fig. 2 に Zhang et al. (2013)¹⁴の北京におけるNH₄⁺、SO₄²⁻、NO₃⁻の月平均大気中濃度の観測値とGEOS-Chemの計算値の比較結果を示す。これによると、NH₄⁺とSO₄²⁻は暖候期に高く、寒候期に低い季節変化をしているが、NO₃⁻は明瞭な季節変化が見られない。中国のNH₃排出量を調整したことにより、GEOS-Chemは北京における各季節のNH₄⁺、SO₄²⁻、NO₃⁻の濃度を、2010年1月のNO₃⁻を除きファクター2以内で再現する(Fig. 3)。また、モデルの計算結果によると、大規模発生源域である北京では、NH₄⁺、SO₄²⁻、NO₃⁻の前駆気体であるNH₃、SO₂、HNO₃は年間通して存在しており、粒子率は高い月でも約80%である(Fig. 2)。NH₃とHNO₃は暖候期に高く、寒候季に低い季節変化を示すのに対し(Figs. 2a, 2c)、SO₂は暖候期に低く、寒候期に高い季節変化を示す(Fig. 2b)。

Fig. 2 に Gas Ratio (GR)、と Adjusted Gas Ratio (AdjGR)を合わせて示す。GR と AdjGR は、式(2)と(3)により計算される無次元数として定義され、大気中で他の物質と反応せず存在するNH₃を評価する指標として用いられる³⁾。

$$GR = \frac{NH_3 \text{濃度} + NH_4^+ \text{濃度} - 2 \times SO_4^{2-} \text{濃度}}{HNO_3 \text{濃度} + NO_3^- \text{濃度}} \quad (2)$$

$$AdjGR = \frac{NH_3 \text{濃度} + NO_3^- \text{濃度}}{HNO_3 \text{濃度} + NO_3^- \text{濃度}} \quad (3)$$

式(2)と(3)の各化学成分の濃度は物質換算(単位をmol m⁻³に換算)している。GRは2.2節で述べたGR_cの基にした指標であり、GR < 0、0 < GR < 1、GR > 1の3段階でNO₃⁻形成に作用可能なNH₃の量が評価される。し

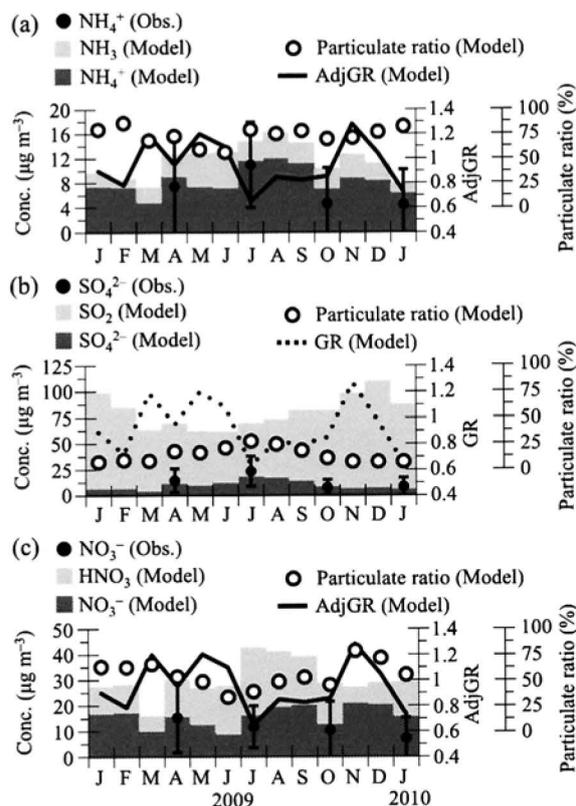


Fig. 2 Monthly mean concentrations of (a) NH₃ and ammonium (NH₄⁺), (b) SO₂ and sulfate (SO₄²⁻), and (c) HNO₃ and nitrate (NO₃⁻), at Beijing from January 2009 to January 2010. The observed data originated from Zhang et al. (2013)¹⁴. Error bars indicate the standard deviations of daily samples for each month. GR and AdjGR are defined in Section 3.1.

かし、GRはNH₃がまずSO₄²⁻形成に作用し、余ったNH₃がNO₃⁻形成に作用するという考え方の基に考案された指標である。このため、SO₄²⁻が形成されやすい夏季(高温条件)は有用であるが、NO₃⁻が形成されやすい冬季(低温条件)は必ずしも正しく機能しない。AdjGRはPinder et al. (2008)³⁾によって考案されたNO₃⁻の形成されやすさを示す指標であり、SO₄²⁻の形成とは無関係にNO₃⁻形成に作用するNH₃の量を評価できる。また、AdjGRはGRに比べて、NO₃⁻やNH₄⁺の濃度の変化よりもNO_xやNH₃の排出量の変化により敏感に応答する。AdjGR < 1のときはNO₃⁻形成に作用するNH₃が不足した状態を意味し、AdjGR > 1のときはNO₃⁻形成に作用するNH₃が十分に存在することを意味する。

北京では、NH₃とNH₄⁺の濃度がSO₄²⁻の濃度よりも高く、年間通してGR > 0で、3、5、6、11月はGR > 1、かつ、AdjGR > 1であり、NH₃とNH₄⁺の濃度がNO₃⁻、HNO₃、

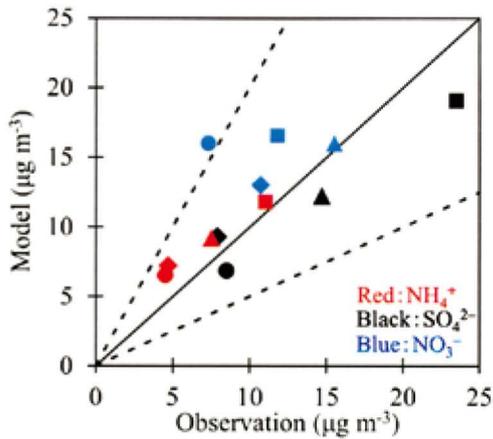


Fig. 3 Scatter plots of modeled versus observed monthly means of NH_4^+ , SO_4^{2-} , and NO_3^- concentrations in Beijing. The observed data are based on Zhang et al. (2013)¹⁴⁾. The triangle, square, diamond, and circle indicate April 2009, July 2009, October 2009, and January 2010, respectively.

SO_4^{2-} の濃度よりも相対的に高い状態である(Fig. 2)。すなわち、 SO_4^{2-} や NO_3^- を形成するために必要な NH_3 が十分に存在する状態で、大気中に放出された SO_2 や NO_x が粒子化しやすい条件の整う月がある。 NH_3 が十分に存在するにも関わらず、北京の SO_2 や HNO_3 の濃度が高い理由は、北京周辺が SO_2 と NO_x の大規模発生源地域であることが考えられる(Figs. 1b, 1c)。北京周辺は他地域に比べ NH_3 の排出量が多いが、 $-1 < \text{GR}_e < 0$ であり NH_3 の排出量が硫黄成分や NO_x の排出量に比べて少ない(Fig. 1)。

2004年1月から2012年12月の各EANET観測地点において観測された NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- の月平均大気中濃度をGEOS-Chemの計算結果と比較した結果をFigs. 4–6に示す。Fig. 4より、EANETによる NH_4^+ 濃度は、Primorskaya、Cheju、辺戸を除いて、暖候期に高く、寒候期に低い季節変化を示した。ただし、八方では2008年12月から2009年4月の期間に欠測が多く、この期間を境に観測値は2008年以前よりも低い値をとるため注意を要する。モデルは各地点の暖候期に高く、寒候期に低い NH_4^+ 濃度の季節変化を再現し、暖候期のピーク値をやや過大評価するものの、期間全体を通して観測値と整合した。Primorskayaと辺戸の NH_4^+ 濃度の観測値は、寒候期に高く、暖候期に低い傾向があり、モデルも同じ傾向を示した(Figs. 4a, 4h)。Chejuの観測値はデータ取得率が20%未満の月が多いため、データのばらつきが大きく、季節変化は不明瞭である(Fig. 4b)。一方、モデルは4、5月が他の月に比べて高い変化を示し、観測値のばらつきが小さい2010年に関して、観測と

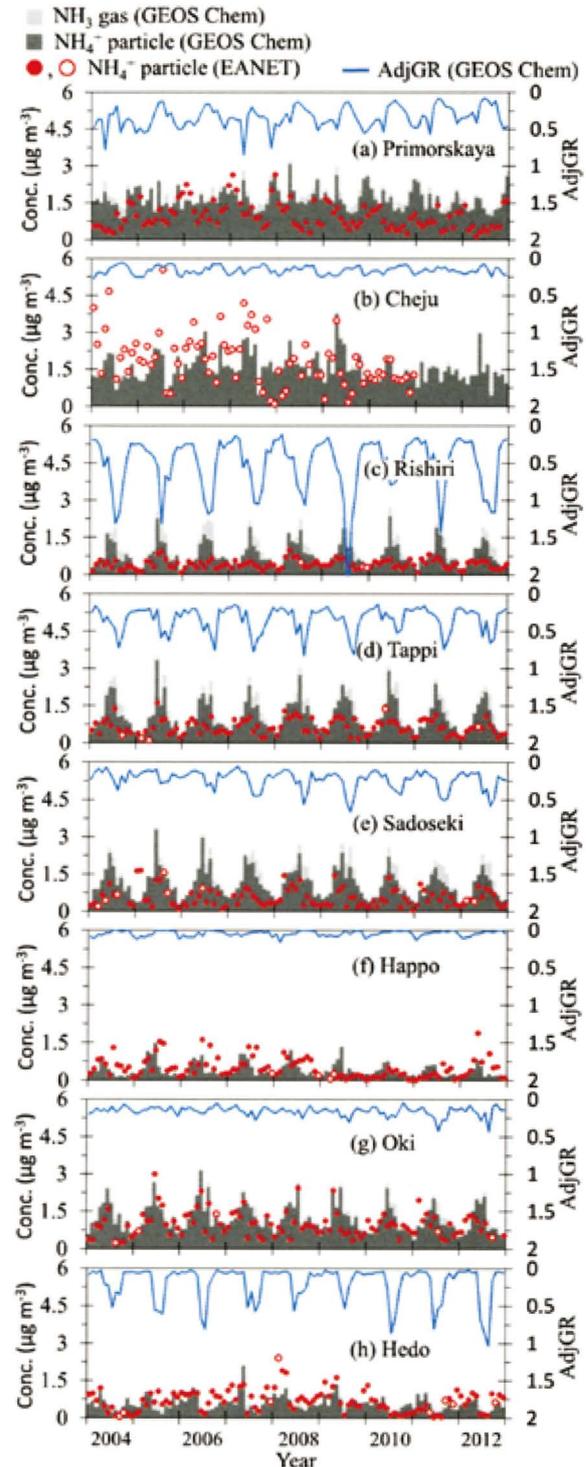


Fig. 4 Monthly mean concentrations of NH_3 and ammonium (NH_4^+) at representative EANET monitoring sites from 2004 to 2012. Bar charts indicate simulated data. Red dots indicate observed data, but open dots mean that the percentage of period of available data during a month is less than 80%. The blue line denotes AdjGR, which is defined in Section 3.1.

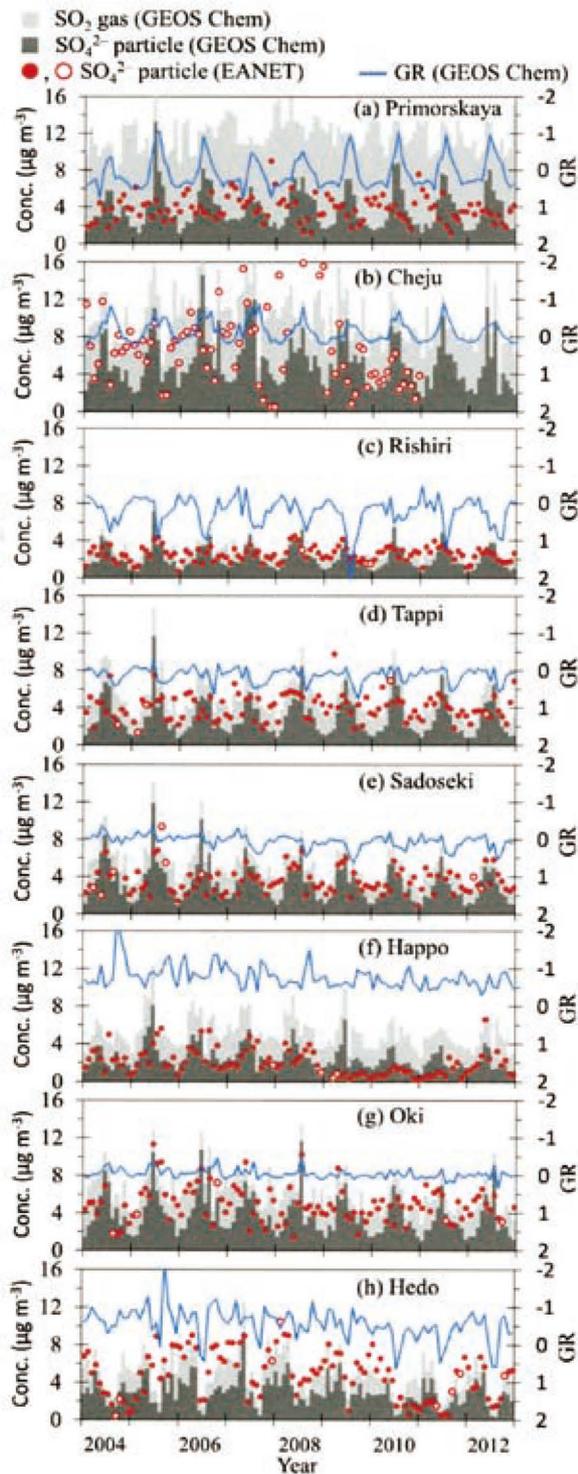


Fig. 5 Monthly mean concentrations of SO_2 and sulfate (SO_4^{2-}) at representative EANET monitoring sites from 2004 to 2012. Bar charts indicate simulated data. Red dots indicate observed data, but open dots mean that the percentage of period of available data during a month is less than 80%. The blue line denotes GR, which is defined in Section 3.1.

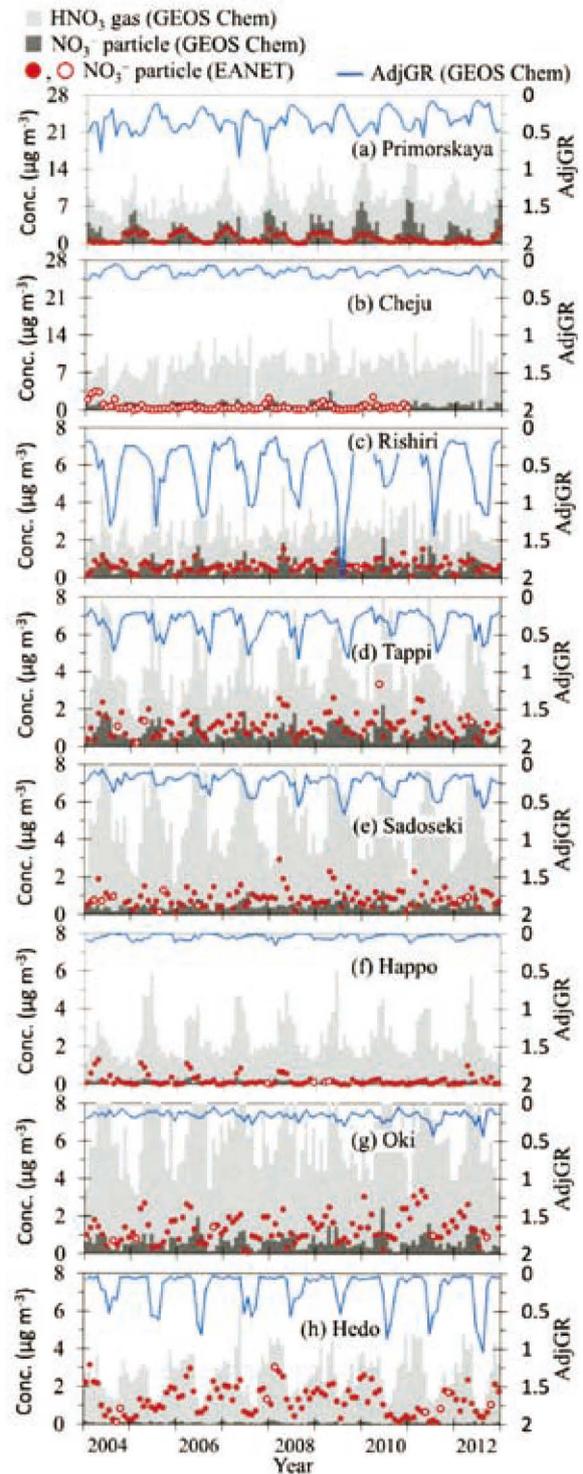


Fig. 6 Monthly mean concentrations of HNO_3 and nitrate (NO_3^-) at representative EANET monitoring sites from 2004 to 2012. Bar charts indicate simulated data. Red dots indicate observed data, but open dots mean that the percentage of period of available data during a month is less than 80%. The blue line denotes AdjGR, which is defined in Section 3.1.

モデルは非常によく整合した。AdjGR は利尻の夏季を除いて概ね1未満であることから、NO₃⁻形成過程においてNH₃の不足が制限要因となっている可能性がある。

Fig. 5より、EANETによるSO₄²⁻濃度はPrimorskaya、Cheju、隠岐、辺戸を除いて暖候期に高く、寒候期に低い季節変化をしている。Chejuと隠岐の観測値は季節変化が不明瞭であるが(Figs. 5b, 5g)、Primorskayaと辺戸の観測値は暖候期に低く、寒候期に高い季節変化をしている(Figs. 5a, 5h)。一方、モデルで計算されるSO₄²⁻濃度の季節変化は、辺戸を除く全ての地点で暖候期に高く、寒候期に低かった。多くの地点でSO₄²⁻濃度が暖候期に高く、寒候期に低い理由は、暖候期の方が寒候期に比べて水蒸気が多いこと、紫外線が強く大気中のヒドロキシルラジカルやオキシダントの濃度が高いことにより、SO₂がH₂SO₄に酸化されやすいためと考えられる²⁾。辺戸では暖候期に海洋性の清浄な気塊に覆われ、寒候期に大陸性の汚染気塊の影響を受けやすい地理的特性があるため、SO₄²⁻濃度が寒候期に高くなると考えられる(Fig. 5h)。Primorskayaではモデルと観測でSO₄²⁻濃度の季節変化が逆であるが(Fig. 5a)、Primorskayaの南には大規模発生源であるVladivostokがあり、ローカルな汚染の影響をモデルが再現できていない可能性が考えられる(Fig. 1b)。Primorskaya、Cheju、辺戸では、SO₄²⁻濃度が高いときにGR<0となり、SO₄²⁻濃度が低いときにGR>0となる傾向がある。これらの地点ではNH₃濃度とNH₄⁺濃度の季節変化が顕著ではないのに対し、SO₄²⁻濃度は明瞭な季節変化を示すため、SO₄²⁻濃度の季節変化がGRの季節変化を決定していると考えられる(Figs. 4, 5)。一方、他の地点ではNH₃、NH₄⁺、SO₄²⁻の濃度の季節変化が同期しているため、各成分の濃度のバランスによりGRの季節変化が決まっている。

Fig. 6より、EANETによるNO₃⁻濃度は、Primorskaya、隠岐、辺戸で暖候期に低く、寒候期に高い季節変化、利尻、佐渡関では春と秋にピークが来る二峰性の季節変化、竜飛では春に高く、秋に低い季節変化をしている。モデルはPrimorskaya、利尻、竜飛における季節変化をある程度再現したが(Figs. 6a, 6c, 6d)、佐渡関、隠岐、辺戸における季節変化は再現できず、NO₃⁻濃度を過小評価した(Figs. 6e, 6g, 6h)。この原因は2つ考えられ、1つは比較的温暖な離島の観測点である佐渡関、隠岐、辺戸においては、海上の気温が陸上の気温より高いことが多く、大陸で生成されたNH₄NO₃が、海上を輸送中にHNO₃とNH₃に分解され¹⁶⁾、このHNO₃が粗大粒子である海塩粒子に吸着した状態で観測される可能性が高い。例えば、HNO₃と塩化ナトリウム(NaCl)との反応が代表的であり、HClガスが放出されてNaNO₃粒子が生成する²⁾。モデルではPM_{2.5}の成分として各化学成分濃度を計算しているが、粗大粒子は計算値に含まれない。

一方、EANETの観測値は粗大粒子も含まれるので、粗大粒子として存在するNO₃⁻の濃度の分だけモデル計算値が観測値より低く現れることになる。もう1つの理由は、佐渡関、隠岐、辺戸では寒候期のAdjGRが0に近い値であり、NH₃が不足しているためにNO₃⁻が十分に形成されていない可能性が考えられる。離島の測定点については、モデルの水平分解能が十分に高くないため、観測点近傍のローカルなNH₃の排出量が格子内で平均化されて少なく計算される可能性がある。Chejuと八方では、観測とモデルの両方のNO₃⁻濃度が0に近い値をとる月が多く、この理由も両地点のAdjGRは常に0に近いことから、NH₃の不足と考えられる(Figs. 6b, 6f)。すなわち、大気中のNH₃濃度が低いと、HNO₃が十分に存在していてもNH₄NO₃が生成されず、HNO₃ガスとNO₃⁻粒子の平衡関係がガス側にシフトすると考えられる。

Fig. 7に日本の離島の観測点を対象として、各季節のNH₄⁺、SO₄²⁻、NO₃⁻の月平均濃度についてEANETの観測値とGEOS-Chemの計算値を比較した散布図を示す。これによると、NH₄⁺濃度は夏の利尻、春～秋の佐渡関をモデルが過大評価していることを除いて、モデルは観測とファクター2以内で整合する。SO₄²⁻濃度はどの地点においても冬にモデルの計算値は観測値の約半分であることを除いて、モデルと観測はファクター2以内で整合する。また、辺戸ではSO₄²⁻濃度の観測値の月毎の変動幅に対して、計算値の変動幅は小さく、観測値が高い月にモデルは過小評価し、観測値が低い月にモデルは過大評価する傾向がある(Figs. 7m-p)。NO₃⁻濃度は利尻において比較的モデルと観測が整合しているものの、他の3地点においてはモデルが大きく過小評価する月が多く、この理由は前述の通りである。

3.2 濃度分布の季節変化

Fig. 8にGEOS-Chemにより計算されたアンモニア成分(NH₄⁺とNH₃)、硫酸成分(SO₄²⁻とSO₂)、硝酸成分(NO₃⁻とHNO₃)の濃度、およびGR、AdjGRの空間分布図を季節別に示す。これによると、NH₄⁺濃度とNH₃濃度は共に華北平原を中心として高く、辺戸など海洋性の気塊が卓越した地域を除き、NH₃排出量の季節変化を反映して夏季に最も高い(Figs. 8a-d)。一方、Chejuと辺戸の位置する東シナ海や黄海では、大陸からの長距離輸送の影響を受けやすい春季にNH₄⁺濃度が最も高い。また、中国南部ではNH₃濃度が夏季に最も高いが、NH₄⁺濃度は夏季に最も低い。この理由として、中国南部では夏季に南から清浄な海洋性の気塊が入ること、雨が多く湿性沈着によりNH₄⁺が大気中から除去されやすいことが考えられる。

SO₄²⁻濃度の季節変化も地域により異なり、華北平原

や朝鮮半島、日本においては夏季に最も高いが、四川盆地では冬季に最も高い(Figs. 8e–h)。一方、SO₂濃度の空間分布はSO₄²⁻濃度の空間分布に比べて季節変化が小さく、年間通して華北平原や四川盆地で高い。SO₂濃度の空間分布はほぼSO₂排出量の空間分布に強く依存するが、SO₄²⁻は気象条件によりSO₂から変質する量が異なるため、SO₄²⁻が形成されやすい高温多湿で紫外線の強い夏季には、SO₂の高濃度域とSO₄²⁻の高濃度域が合致する。しかし、他の季節はSO₂濃度が高く、かつ、SO₂がSO₄²⁻に変質しやすい気象条件の地域でSO₄²⁻濃度が高くなると考えられる。東シナ海や日

本の南海上ではNH₄⁺濃度と同様に、他の季節に比べて春季にSO₄²⁻濃度が高く、大陸から輸送される量が多いことを示唆している。

NO₃⁻濃度も華北平原を中心として濃度が高く、冬季に最も高い(Figs. 8i–l)。これは、低温条件下で大気中における寿命が長くなるNO₃⁻の特徴を反映している。また、秋季と冬季はHNO₃濃度の最も高い地域の北側においてNO₃⁻濃度が最も高くなっていることも、より低温な北ほど平衡がHNO₃からNO₃⁻にシフトしていることを示唆している。NO₃⁻はSO₄²⁻に比べると大気中における寿命が短いため、SO₄²⁻に比べてNO₃⁻が大陸から日本の

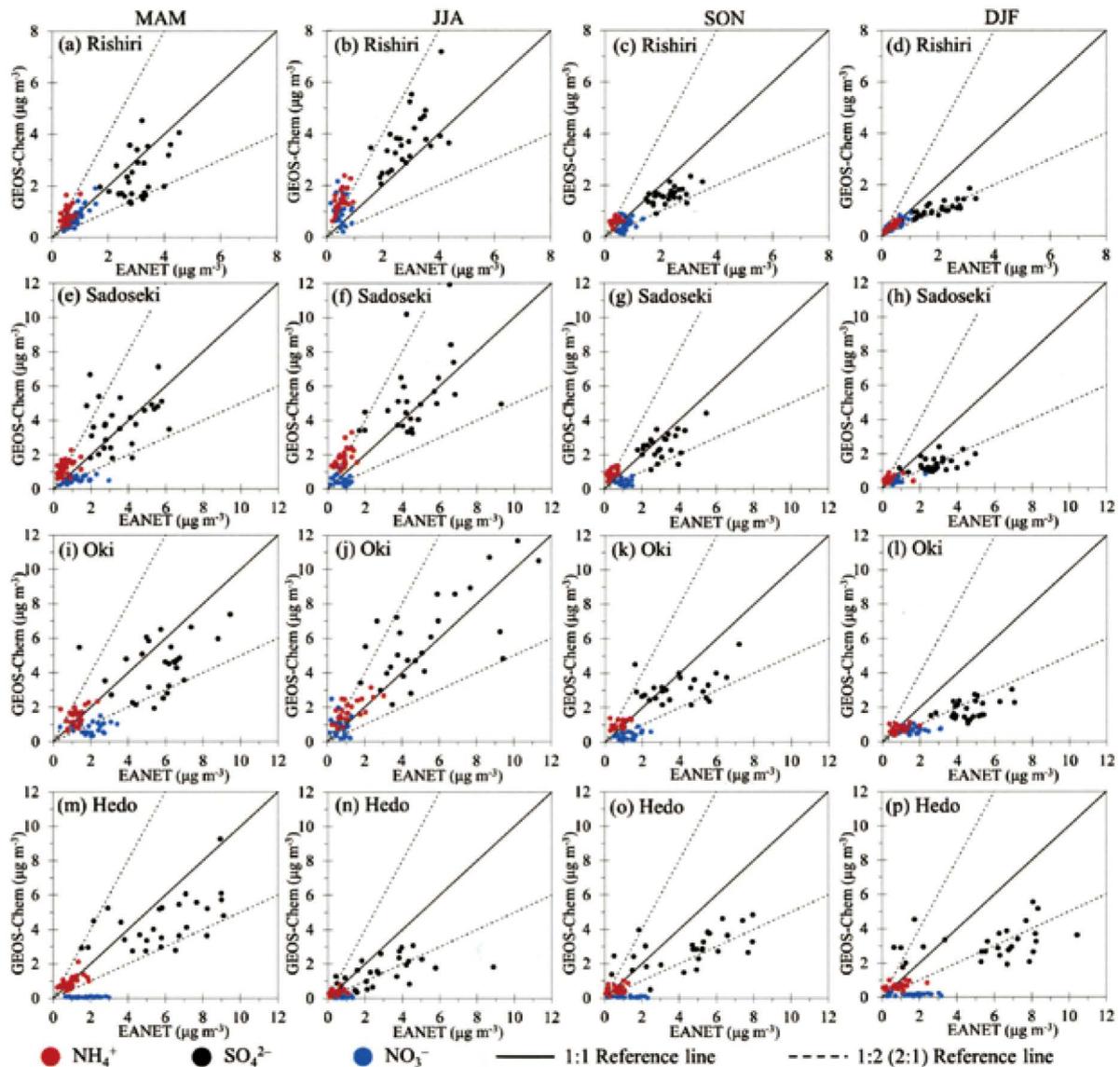


Fig. 7 Scatter plots of modeled versus observed monthly means of NH₄⁺, SO₄²⁻, and NO₃⁻ concentrations for each season from 2004 to 2008 at Rishiri, Sadoseki, Oki, and Hedo. MAM, JJA, SON, and DJF refer to March–May, June–August, September–November, and December–February, respectively.

南海上にまで輸送される量は少ない。また、前節で議論したように、温暖な海域では平衡が NO_3^- から HNO_3 にシフトし、 HNO_3 が海塩粒子に吸着して、 $\text{PM}_{2.5}$ よりも粒径の大きな粗大粒子として存在していることが考えら、海

上を輸送される割合が比較的多いと考えられる。また、陸域における NO_3^- 濃度の空間分布は、 NH_4^+ 濃度の空間分布とよく似ており、 NO_3^- は主に NH_4NO_3 の形で大気中に存在していると考えられる(Figs. 8a–d, 8i–l)。

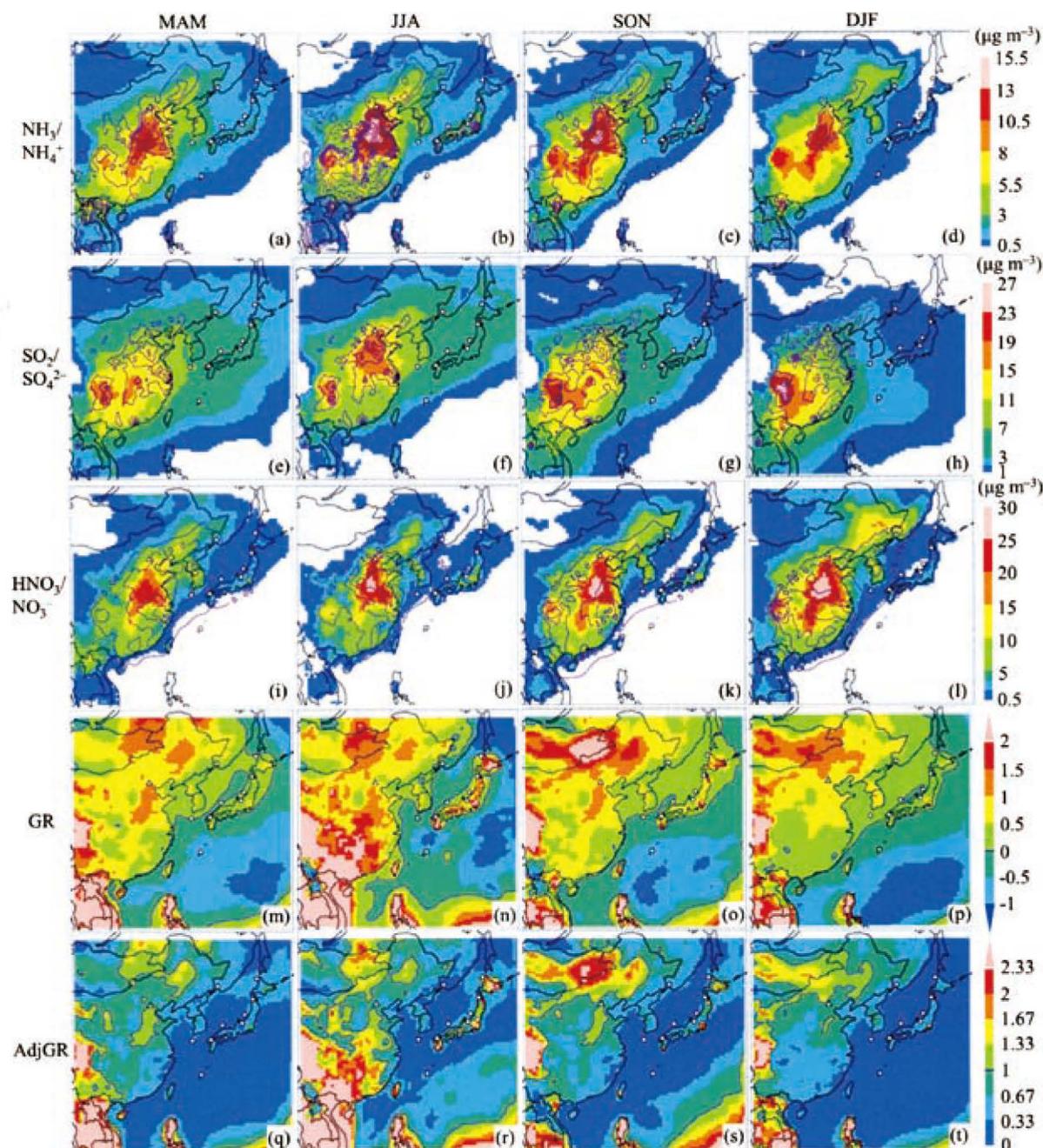


Fig. 8 Seasonal distributions of seasonally averaged (a)–(d) NH_4^+ (color) and NH_3 (contours; $1 \mu\text{g m}^{-3}$ interval), (e)–(h) SO_4^{2-} (color) and SO_2 (contours; $20 \mu\text{g m}^{-3}$ interval), (i)–(l) NO_3^- (color) and HNO_3 (contours; $5 \mu\text{g m}^{-3}$ interval), (m)–(p) GR, and (q)–(t) AdjGR during March 2009 to February 2010. MAM, JJA, SON, and DJF indicate March–May, June–August, September–November, and December–February, respectively. The circles, triangle, and diamond indicate the location of EANET monitoring sites, Beijing, and Fukuoka, respectively. GR and AdjGR are defined in Section 3.1.

中国と日本の陸域では、夏季を除いて $0 < GR < 1$ 、かつ、 $AdjGR < 1$ の地域が多く、これらの地域では NH_3 排出量が増加すると、 NH_3 が HNO_3 と化学反応して NO_3^- が形成されやすい条件にある(Figs. 8m-t)。ただし、 NH_3 排出量の多い北京の南側の地域や東京付近、 SO_2 や SO_4^{2-} の排出量の少ないモンゴルとその周辺地域では、夏以外の季節も $GR > 1$ 、かつ、 $AdjGR > 1$ であり、 NH_3 が SO_4^{2-} 、 HNO_3 、 NO_3^- に比べ多い状態にある。 NH_3 排出量が多い夏季には中国と日本の広い範囲で $GR > 1$ 、かつ、 $AdjGR > 1$ であり、 NO_x や SO_2 の排出量が増加すると、これらが NH_3 と化学反応して NO_3^- や SO_4^{2-} が形成されやすい条件にある(Figs. 8n, 8r)。黄海、東シナ海、

日本海を除く大部分の海上では、各化学成分の濃度は低いものの年間を通して $GR < 0$ 、かつ、 $AdjGR < 1$ であり、 NH_3 が SO_4^{2-} や HNO_3 に比べて少ない状態にある。黄海、東シナ海、日本海では、陸域から輸送される NH_4^+ や SO_4^{2-} の影響により、 $GR > 0$ となる季節も多い。

3.3 NH_3 、 SO_2 、 NO_x 排出量の感度解析

Fig. 9 にモデルで中国の NH_3 排出量、 SO_2 排出量を Table 2 の S_1 - S_4 のようにそれぞれ減少させて、北京、Cheju、福岡、隠岐における SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 濃度、および、GR を評価・比較した感度実験の結果を示す。

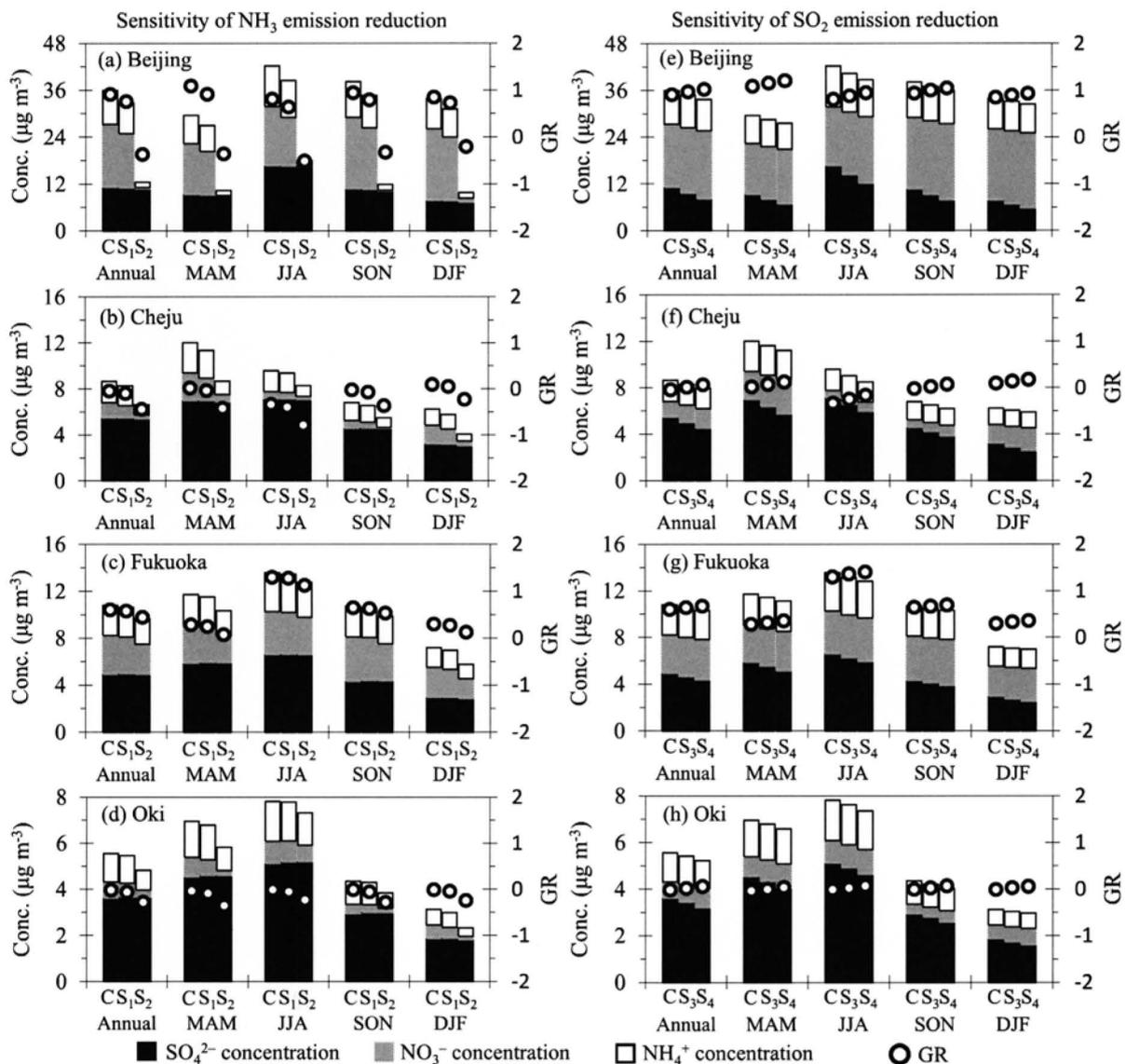


Fig. 9 Sensitivities of the NH_3 and SO_2 emission reductions in China for NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、and NO_3^- concentrations in Beijing, Cheju, Fukuoka, and Oki in 2009. Details of the numerical simulations identified by C, S_1 , S_2 , S_3 , and S_4 are shown in Table 2. GR is defined in Section 3.1.

中国の NH_3 排出量を減少させると全ての地点において NH_4^+ と NO_3^- の濃度が減少した(Figs. 9a-d)。特に、中国の NH_3 排出量が 0 の場合、北京では NH_4^+ と NO_3^- が非常に少ない状態となる(Fig. 9a)。 NH_4^+ は NH_3 が H_2SO_4 や HNO_3 と反応して形成され、 NO_3^- は NH_3 が HNO_3 と反応して形成されるため、 NH_4^+ と NO_3^- の濃度は NH_3 の濃度に強く依存する。一方、 SO_4^{2-} の濃度は、地点や季節に関係なく、 NH_3 排出量の変化に対してほとんど感度はなかった。 SO_4^{2-} は主に H_2SO_4 か硫酸塩の状態で大気中に存在しており、 NH_3 の濃度は H_2SO_4 が硫酸塩に

変質する量には影響を及ぼすが、 H_2SO_4 と硫酸塩の合計である SO_4^{2-} の濃度にはほとんど影響を及ぼさないと考えられる。以上のことは、中国における NH_3 排出量は、中国だけでなく韓国や日本における NH_4^+ と NO_3^- の濃度にも大きく影響しているのに対し、 SO_4^{2-} の濃度には中国国内であってもほとんど影響しないことを意味する。Cheju や隠岐といった離島においては、長距離輸送される汚染物質の多い春季に NH_4^+ と NO_3^- の濃度が最も減少した(Figs. 9b, 9d)。一方、福岡では、中国の NH_3 排出量が 0(実験 S₂) でも NO_3^- と NH_4^+ の濃度は大きく

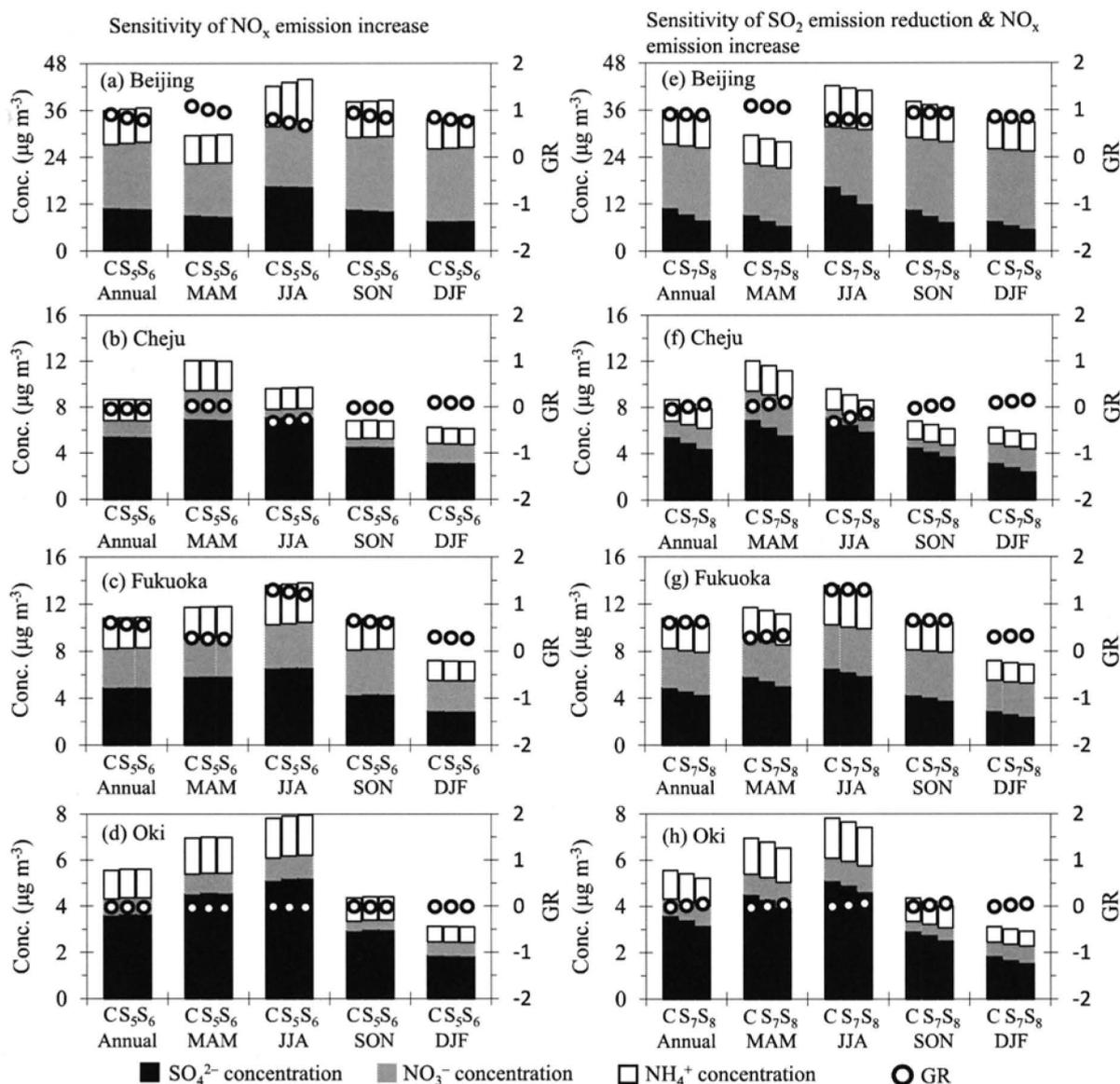


Fig. 10 Sensitivities of the increase in NO_x emissions, and both the reduction in SO_2 emissions and increase in NO_x emissions increase in China, with regard to NH_4^+ , SO_4^{2-} , and NO_3^- concentrations in Beijing, Cheju, Fukuoka, and Oki in 2009. Details of the numerical simulations identified by C, S₅, S₆, S₇, and S₈ are shown in Table 2. GR is defined in Section 3.1.

低下せず、Cheju や隠岐に比べて中国の NH₃ 排出量に対する感度は小さかった(Fig. 9c)。福岡は年間通して GR>0 であり、他地域に比べて実験 C と実験 S₂ の間で GR の差は小さいことから、福岡周辺で排出された NH₃ が NO₃⁻ と NH₄⁺ の形成に影響していると考えられる。隠岐においても夏季は他の季節に比べて、実験 C と実験 S₂ の間で NO₃⁻ 濃度の差と NH₄⁺ 濃度の差が小さく、夏季は隠岐周辺で排出されたローカルな NH₃ と反応して形成された NO₃⁻ と NH₄⁺ が他の季節よりも多い可能性がある(Fig. 9d)。

次に、中国の SO₂ 排出量を減少させると全ての地点においてどの季節も SO₄²⁻ の濃度が減少した(Figs. 9e-h)。これは、日本においては SO₄²⁻ の多くが中国から輸送されていることを示唆しており、観測やモデルによる既往研究の結果と整合する(e.g. Kuribayashi et al., 2012¹⁷; Kaneyasu et al., 2014¹¹)。北京においては、SO₂ 排出量を実験 C から 30%減少させた場合、年平均で SO₄²⁻ 濃度は 2.96 μg m⁻³ (26.6%) 減少、NO₃⁻ 濃度は 1.41 μg m⁻³ (8.7%) 増加、NH₄⁺ 濃度は 0.62 μg m⁻³ (7.2%) 減少した(Fig. 9e)。SO₂ 排出量の減少に伴う NO₃⁻ 濃度の増加は、次の 2 段階の過程により起こると考えられる。まず、H₂SO₄ が SO₄²⁻ に変質する際に消費されていた NH₃ が、SO₂ 排出量の減少により H₂SO₄ 濃度が減少することで余る。次に、この余った NH₃ が HNO₃ との化学反応にて消費されるようになり、HNO₃ が NO₃⁻ に変質する量が増加し、結果として NO₃⁻ 濃度を増加させたと考えられる。SO₂ 排出量の減少に伴い GR が増加することも、この考察と整合的である。SO₂ 排出量の減少に伴う NH₄⁺ 濃度の減少は、H₂SO₄ と NH₃ の間の化学反応が、HNO₃ と NH₃ の間の化学反応に比べてより安定的に起こるため、SO₂ 排出量の減少による(NH₄)₂SO₄ 濃度の減少が NH₄NO₃ 濃度の増加を上回ったことに起因する。Cheju、福岡、隠岐においても、中国における SO₂ 排出量の減少は、SO₄²⁻ 濃度の減少、NO₃⁻ 濃度の増加、NH₄⁺ 濃度の若干の減少をもたらす(Figs. 9f-h)。これらの SO₄²⁻ 濃度の減少や NO₃⁻ 濃度の増加の結果として、中国における SO₂ 排出量の減少率に比べて PM_{2.5} 濃度の減少率は小さいが、PM_{2.5} の組成が大きく変化する。

Fig. 10 にモデルで中国の NO_x 排出量を増加させる感度実験(Table 2 の S₅ と S₆)、および、SO₂ 排出量を減少させて NO_x 排出量を増加させる感度実験(Table 2 の S₇ と S₈)を実施した結果を、北京、Cheju、福岡、隠岐における SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺ 濃度、および、GR について比較した結果を示す。中国における NO_x 排出量を増加させた場合には、北京において年間の NO₃⁻ 濃度が約 5%増加する(Fig. 10a)。夏季は NO₃⁻ 濃度の増加率が大きく 9.6%であるが、冬季は小さく 2.1%に留まった。冬季は低温のため NO₃⁻ が形成されやすい気象条件であるにも関わらず、冬季の NO₃⁻ 濃度の増加率が他の季節に比べて低い理由は、NH₃ 濃度が他の季節に比べて低いことが考えられる(Fig. 2a)。Cheju、福岡、隠岐における SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺ 濃度は、中国の NO_x 排出量の増加に対

して顕著な変化を示さなかった(Figs. 10b-d)。この理由として、NO₃⁻ は SO₄²⁻ に比べて中国から長距離輸送される量が少ないこと、長距離輸送された NO₃⁻ は海上を輸送中に変質して、粗大粒子として存在していることなどが考えられる。

中国の SO₂ 排出量を減少させて NO_x 排出量を増加させた場合、北京における年間の SO₄²⁻ 濃度は 3.10 μg m⁻³ (27.9%) 減少、NO₃⁻ 濃度は 2.19 μg m⁻³ (13.5%) 増加、NH₄⁺ 濃度は 0.47 μg m⁻³ (5.5%) 減少した(Fig. 10e)。この結果、各成分を合計した PM_{2.5} 濃度は若干減少した。Cheju、福岡、隠岐においても、SO₄²⁻ 濃度が減少し、NO₃⁻ 濃度が増加した結果、どの季節も PM_{2.5} 濃度は若干減少した(Figs. 10f-h)。従って、中国の SO₂ 排出量の減少と NO_x 排出量の増加が同時に起こった場合、中国の風下地域における PM_{2.5} の環境濃度は大きく変化しないが、PM_{2.5} に占める SO₄²⁻ の割合は減少し、NO₃⁻ の割合は増加すると考えられる。

中国の SO₂ 排出量は 2006 年をピークに減少傾向であるが、NO_x と NH₃ の排出量は増加傾向であることから⁹⁾、中国の SO₂ 排出量の減少と NO_x 排出量の増加に加えて、NH₃ 排出量の増加も考慮して PM_{2.5} の環境濃度への影響を評価すると、NH₄⁺ と NO₃⁻ の濃度がより増加して、PM_{2.5} の環境濃度が増加する可能性がある。この解析については、今後の課題とする。

4. まとめ

東アジアにおける大気環境中の PM_{2.5} の濃度を GEOS-Chem により再現し、EANET による観測値と比較してモデルの精度を検証した上で、NH₃、SO₂、NO_x の排出量の変化が各 PM_{2.5} 成分の濃度に与える影響を感度実験により評価した。まず、GEOS-Chem で再現される NH₄⁺、SO₄²⁻、NO₃⁻ の月平均濃度の季節変化は、EANET の複数の地点において観測された濃度の季節変化と整合した。

GEOS-Chem で再現された硫黄成分、硝酸成分、アンモニウム成分の濃度から GR と AdjGR を計算し、その空間分布の季節変化を基に、NH₃ が SO₄²⁻、NO₃⁻ の形成に与える影響を評価した。全体として、陸上では夏季に GR>1、その他の季節に 0<GR<1 であることから、年間通して SO₄²⁻ の形成に作用する NH₃ は大気中にある程度存在し、夏季は NO₃⁻ の形成に作用する NH₃ も存在することが示された。一方、海上は陸上に比べて NH₃ が少なく、H₂SO₄ や HNO₃ が変質しにくい条件であるが、黄海、東シナ海、日本海では陸域から輸送される NH₄⁺ の影響を受けて広い範囲で GR>0 となることが示された。

GEOS-Chem で中国の NH₃、SO₂、NO_x の排出量を変化させる感度実験を実施し、各排出量が NH₄⁺、SO₄²⁻、NO₃⁻ の濃度に与える影響を評価した。NH₃ 排出量を減少させると NH₄⁺ と NO₃⁻ の濃度が減少すること、SO₂ 排出量を減少させると SO₄²⁻ 濃度が減少、NO₃⁻ 濃度が増加、NH₄⁺ 濃度が若干

減少することが明らかになった。SO₂ 排出量の減少による NO₃⁻ 濃度の増加は、H₂SO₄ と化学反応していた NH₃ が、代わりに HNO₃ と化学反応して NO₃⁻ を形成するために生じると考えられる。中国の NO_x 排出量を増加させた場合には、北京における NO₃⁻ 濃度が増加するが、Cheju、福岡、隠岐では NH₄⁺、SO₄²⁻、NO₃⁻ の濃度はあまり変化しないことが示された。さらに、中国の SO₂ 排出量を減少、NO_x 排出量を増加させた場合、東アジアでは PM_{2.5} の環境濃度は若干減少するに留まり、組成は SO₄²⁻ の占める割合が減少し、NO₃⁻ の占める割合が増加することが示唆された。

謝辞

本研究は JSPS 科研費基盤 S(課題番号 25220101, 研究代表者: 鶴野伊津志教授)の助成を受けた。また、アジア大気汚染研究センターの提供する EANET データ報告書の観測値を使用させて頂いた。ここに記して感謝の意を表す。

参考文献

- Kaneyasu, N., S. Yamamoto, K. Sato, A. Takami, M. Hayashi, K. Hara, K. Kawamoto, T. Okuda, and S. Hatakeyama, Impact of long-range transport of aerosols on the PM_{2.5} composition at a major metropolitan area in the northern Kyushu area of Japan, *Atmos. Environ.*, **97**, 416-425, 2014
- 日本エアロゾル学会, エアロゾル用語集, 京都大学学術出版会, 270 pp, 2004
- Pinder, R. W., R. L. Dennis, and P. V. Bhave, Observable indicators of the sensitivity of PM_{2.5} nitrate to emission reductions –Part I: Derivation of the adjusted gas ratio and applicability at regulatory-relevant time scales, *Atmos. Environ.*, **42**, 1275–1286, 2008
- Huang, X., Y. Song, M. Li, J. Li, Q. Huo, X. Cai, T. Zhu, M. Hu, and H. Zhang, A high-resolution ammonia emission inventory in China, *Global Biogeochem. Cy.*, **26**, GB1030, 2012
- Kurokawa, J., T. Ohara, T. Morikawa, S. Hanayama, G. Janssens-Maenhout, T. Fukui, K. Kawashima, and H. Akimoto, Emissions of air pollutants and greenhouse gases over Asian regions during 2000–2008: Regional Emission inventory in ASia (REAS) version 2, *Atmos. Chem. Phys.*, **13**, 11019–11058, 2013
- Pinder R. W., P. J. Adams, S. N. Pandis, and A. B. Gilliland, Temporally resolved ammonia emission inventories: Current estimates, evaluation tools, and measurement needs, *J. Geophys. Res.*, **111**, D16310, 2006
- Network Center for EANET, Technical Document for Filter Pack Method in East Asia, http://www.eanet.asia/product/technical_document/techdoc_fp.pdf (2014.7.31), 2003
- Bey, I., D. J. Jacob, R. M. Yantosea, J. A. Logan, B. D. Field, A. M. Fiore, Q. L. Hongy, Y. Liu, L. J. Mickley, and M. G. Schultz, Global modeling of tropospheric chemistry with assimilated meteorology: Model description and evaluation, *J. Geophys. Res.*, **106**, 23073–23095, 2001
- 鶴野伊津志, 板橋秀一, 弓本桂也, 入江仁士, 黒川純一, 大原利眞, 東アジアのNO_x排出量の経年変化と窒素化合物の挙動のモデル解析, *大気環境学会誌*, **48**, 223–233, 2013
- Olivier J. G. J., J. P. J. Bloos, J. J. M. Berdowski, A. J. H. Visschedijk, and A. F. Bouwman, A 1990 global emission inventory of anthropogenic sources of carbon monoxide on 1°×1° developed in the framework of EDGAR/GEIA, *Chemosphere: Global Change Science*, **1**, 1–17, 1999
- Yienger J. J., and H. Levy, Empirical model of global soil-biogenic NO_x emissions, *J. Geophys. Res.*, **100**, 11447–11464, 1995
- Yevich R., and J. A. Logan, An assessment of biofuel use and burning of agricultural waste in the developing world, *Global Biogeochem. Cy.*, **17**, 1095, 2003
- van der Werf G. R., J. T. Randerson, L. Giglio, G. L. Collatz, P. S. Kasibhatla, and A. F. Arellano Jr, Interannual variability in global biomass burning emissions from 1997 to 2004, *Atmos. Chem. Phys.*, **6**, 3423–3441, 2006
- Zhang R., J. Jing, J. Tao, S. C. Hsn, G. Wang, J. Cao, C. S. L. Lee, L. Zhu, Z. Chen, Y. Xhao, and Z. Shen, Chemical characterization and source apportionment of PM_{2.5} in Beijing: seasonal perspective, *Atmos. Chem. Phys.*, **13**, 7053–7074, 2013
- Ansari A. S., and S. N. Pandis, Response of inorganic PM to precursor concentrations, *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 2706–2714, 1998
- Takiguchi Y., A. Takami, Y. Sadanaga, X. Lun, A. Shimizu, I. Matsui, N. Sugimoto, W. Wang, H. Bandow, and S. Hatakeyama, Transport and transformation of total reactive nitrogen over the East China Sea, *J. Geophys. Res.*, **113**, D10306, 2008
- Kuribayashi M., T. Ohara, Y. Morino, I. Uno, J. Kurokawa, H. Hara, Long-term trends of sulfur deposition in East Asia during 1981–2005, *Atmos. Environ.*, **59**, 461–475, 2012