

九州地域を中心とした高濃度大気汚染の観測解析と その数値シミュレーション

山村, 由貴

<https://hdl.handle.net/2324/4475183>

出版情報 : Kyushu University, 2020, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

九州地域を中心とした高濃度大気汚染の
観測解析とその数値シミュレーション

山 村 由 貴

令和3年2月

目次

| | | |
|-------|-------------------------------------|----|
| 第1章 | 序論 | 1 |
| 1.1 | 研究の背景 | 1 |
| 1.1.1 | 大気汚染の発生と変遷 | 1 |
| 1.1.2 | PM _{2.5} の特性 | 6 |
| 1.1.3 | 光化学オキシダントの特性 | 10 |
| 1.2 | 本研究に関する既往の研究 | 13 |
| 1.3 | 本研究の目的と論文構成 | 15 |
| 第2章 | 化学輸送モデル | 17 |
| 2.1 | 気象モデル WRF | 17 |
| 2.1.1 | 概要 | 17 |
| 2.1.2 | WRFの座標系 | 19 |
| 2.1.3 | 基礎方程式 | 21 |
| 2.1.4 | 物理過程 | 22 |
| 2.1.5 | ナッジング | 24 |
| 2.2 | 化学輸送モデル CMAQ | 24 |
| 2.2.1 | 概要 | 24 |
| 2.2.2 | 基礎方程式 | 26 |
| 2.2.3 | 物理・化学過程 | 27 |
| 2.2.4 | プロセス解析 | 29 |
| 2.3 | 排出インベントリ | 29 |
| 2.3.1 | アジアの排出インベントリ | 29 |
| 2.3.2 | 日本の排出インベントリ | 31 |
| 2.4 | 結言 | 35 |
| 第3章 | 越境汚染によるPM _{2.5} 高濃度事例の寄与解析 | 36 |
| 3.1 | 緒言 | 36 |
| 3.2 | 方法 | 38 |

| | | |
|---------|---|----|
| 3.2.1 | 計算領域と計算条件 | 38 |
| 3.2.2 | PM _{2.5} 観測 | 40 |
| 3.3 | 結果と考察 | 41 |
| 3.3.1 | 高濃度時の気象状況 | 41 |
| 3.3.2 | PM _{2.5} の輸送過程 | 42 |
| 3.3.3 | 濃度上昇要因の解析 | 47 |
| 3.3.4 | 越境汚染寄与濃度の地域変化 | 49 |
| 3.4 | 結 言 | 52 |
| 第 4 章 | 火山由来 SO ₂ による PM _{2.5} 高濃度事例の寄与解析 | 53 |
| 4.1 | 緒 言 | 53 |
| 4.2 | 方 法 | 55 |
| 4.2.1 | 計算領域と計算条件 | 55 |
| 4.2.2 | プロセス解析 | 59 |
| 4.2.3 | PM _{2.5} 成分および SO ₂ 濃度測定 | 59 |
| 4.3 | 結果と考察 | 60 |
| 4.3.1 | 観測結果とモデル計算結果の比較 | 60 |
| 4.3.2 | 火山起源 SO ₄ ²⁻ の形成と輸送 | 64 |
| 4.3.3 | 解析対象地点のプロセス解析結果 | 68 |
| 4.3.3.1 | E1 地点におけるプロセス解析 | 68 |
| 4.3.3.2 | E2 地点におけるプロセス解析 | 72 |
| 4.4 | 結 言 | 73 |
| 第 5 章 | 高濃度オゾンに対する NO _x , VOC 排出量削減効果の解析 | 75 |
| 5.1 | 緒 言 | 75 |
| 5.2 | 方 法 | 77 |
| 5.2.1 | 計算領域と計算条件 | 77 |
| 5.2.2 | プロセス解析 | 79 |
| 5.2.3 | 解析対象日の抽出 | 80 |
| 5.2.4 | 感度解析 | 81 |
| 5.3 | 結果と考察 | 84 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 5.3.1 | モデルの再現性評価 | 84 |
| 5.3.2 | オゾンの生成と輸送 | 85 |
| 5.3.3 | NO _x , VOC 削減による福岡県内オゾン濃度の変化 -地域汚染による高濃度日- | 90 |
| 5.3.4 | NO _x , VOC 削減による福岡県内オゾン濃度の変化 -瀬戸内からの移流- | 93 |
| 5.4 | 結 言 | 97 |
| 第 6 章 | 結 論 | 99 |
| | 謝 辞 | 101 |
| | 参 考 文 献 | 102 |

第1章 序論

1.1 研究の背景

1.1.1 大気汚染の発生と変遷

1955年から始まった好景気は、日本経済に大きな成長をもたらした。しかし同時に、産業の大規模化・高度化に伴い、大気汚染が深刻化したのもこの頃であった。1960年頃から大規模な石油コンビナートの操業が始まった三重県四日市市では、翌1961年頃からぜん息様の症状を訴える住民が現れるようになり、1963年6月頃、その訴えが顕著になった。同地区の1964年のSO₂濃度の年平均値は0.075ppm（現行環境基準の概ね4倍弱に相当）であった（大気環境学会史料整理研究委員会編, 2000）。鉄鋼業・化学工業が発達した福岡県北九州市では、工場からのばい煙等による降下ばいじん量が増加し、1965年の年平均値は80t/km²/月（最大108t/km²/月）を記録した。さらに同地区では、1969年に日本で初めてのスモッグ警報が発令された（金藤芳就, 2017）。

このような状況に対し、国は1967年7月に「公害対策基本法」を制定し、大気汚染物質に対して環境基準を設定した。大気汚染に係るものでは、1969年に硫黄酸化物、1970年に一酸化炭素、1972年に浮遊粒子状物質、1973年に二酸化窒素、光化学オキシダント、二酸化硫黄（硫黄酸化物に係る環境基準は廃止）に関する基準が定められた。微小粒子状物質については他物質より基準制定が遅く、2009年に環境基準が定められた（環境省, 2006）。令和2年現在の各物質の環境基準はTable 1-1のとおりである（環境省, 2020）。

さらに、1968年には、環境基準を達成することを目標とし、目標達成のために排出に規制を設ける大気汚染防止法が制定された。大気汚染防止法では、工場や事業場などの固定発生源から排出あるいは飛散する大気汚染物質について、物質の種類ごと、施設の種・規模ごとに排出基準などを定め、大気汚染物質の排出者などはこの基準を遵守することが定められている。硫黄酸化物に対して、排出口の高さと地

Table 1-1 大気汚染物質の環境基準

| 項目 | 環境基準 |
|------------------------------|---|
| 二酸化硫黄 (SO ₂) | 1 時間値の 1 日平均値が 0.04ppm 以下であり、かつ、1 時間値が 0.1ppm 以下であること。 |
| 一酸化炭素 (CO) | 1 時間値の 1 日平均値が 10ppm 以下であり、かつ、1 時間値の 8 時間平均値が 20ppm 以下であること。 |
| 浮遊粒子状物質 (SPM) | 1 時間値の 1 日平均値が 0.10mg/m ³ 以下であり、かつ、1 時間値が 0.20mg/m ³ 以下であること。 |
| 二酸化窒素 (NO ₂) | 1 時間値の 1 日平均値が 0.04ppm から 0.06ppm までのゾーン内又はそれ以下であること。 |
| 光化学オキシダント (Ox) | 1 時間値が 0.06ppm 以下であること。 |
| 微小粒子状物質 (PM _{2.5}) | 1 年平均値が 15μg/m ³ 以下であり、かつ、1 日平均値が 35μg/m ³ 以下であること。 |

域に応じて排出基準が決定される K 値規制が導入されたのも、この時である（大気環境学会史料整理研究委員会編, 2000）。

また、1970 年には大気汚染防止法が改正され、都道府県及び政令市に大気汚染状況の常時監視が義務付けられた。これに伴い、全国に一般環境大気測定局や自動車排出ガス測定局等が設置された。一般環境大気測定局は、環境大気の汚染状況を常時監視（24 時間測定）する測定局であり、自動車排出ガス測定局は、自動車排出ガスによる環境大気の汚染状況を常時監視する測定局である（国立環境研究所, 2020）。測定局数は 1980 年頃までに大きく増加し、現在では約 2000 局となっている。2000 年からは、環境省ホームページ「そらまめ君」（<http://soramame.taiki.go.jp/>）による情報提供が開始された。これにより、インターネット上で、全国の常時監視局における大気汚染物質の濃度をリアルタイムで確認することが可能となった。

基準値の制定、規制の導入および汚染物質の監視体制強化等により、大気環境は大きく改善した。国内の SO₂、CO、SPM、NO、NO₂、PM_{2.5}、Ox（昼間の日最高 1

時間値)濃度の年推移を Fig.1-1 (環境省, 2018(a))、環境基準達成率を Table 1-2 (環境省, 2018(a)) に示す。SO₂、CO の年平均濃度については、一般局・自排局共に昭和 40~50 年代に比べて著しく低下しており、近年はほぼ横ばいで推移している。また、環境基準もほぼ達成しており、良好な状態が続いている。なお、SO₂ の環境基準非達成局は、鹿児島県の桜島の南側近傍に位置する一般局であることが多く、桜島の火山ガスの影響を受けているものと考えられる。

SPM の年平均濃度については、一般局・自排局共に現在も緩やかな低下傾向がみられる。環境基準達成率は、一般局、自排局共にほぼ横ばいであり、高い水準で推移している。なお、環境基準非達成局は、SO₂ と同様に鹿児島県の桜島の南側近傍に位置する一般局であることが多く、桜島の噴煙や火山ガスの影響を受けていたと考えられる。

NO₂ の年平均濃度については、昭和 40 年代に著しく低下しており、近年も緩やかな低下傾向がみられる。環境基準については、一般局は平成 18 年以降全ての有効測定局で環境基準を達成し、自排局はほぼ横ばいで、高い水準で推移している。

PM_{2.5} の年平均濃度については、Fig.1-2 中に示すように、中国における SO_x、NO_x 等の排出量削減に伴う PM_{2.5} 濃度減少に伴い、平成 25 年度以降、国内濃度も緩やかな低下傾向にある。環境基準達成率も急激に上昇し、平成 30 年度には一般局・自排局共に 90%を超えている。しかし、Fig.1-3 に示す平成 30 年度の全国における PM_{2.5} 環境基準達成状況 (環境省, 2018(a)) から、九州北部・瀬戸内・関東を中心に、環境基準非達成局が集中していることが判る。なお、環境基準のうち、短期基準は 1 日平均値が 35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下であること、長期基準は 1 年平均値が 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下であることと定められている。さらに、Fig.1-4 に示す平成 30 年度の各地域における日平均値が 35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超過した延べ日数では、春季の 4、5 月と夏季の 7 月に超過日数が多い傾向がみられた。4、5 月については、3 章で述べる越境汚染の影響、7 月については 4 章で述べる火山の影響を受けたことによると考えられる。これらの影響を含む PM_{2.5} の特性等については、1.1.2 で詳しく述べる。

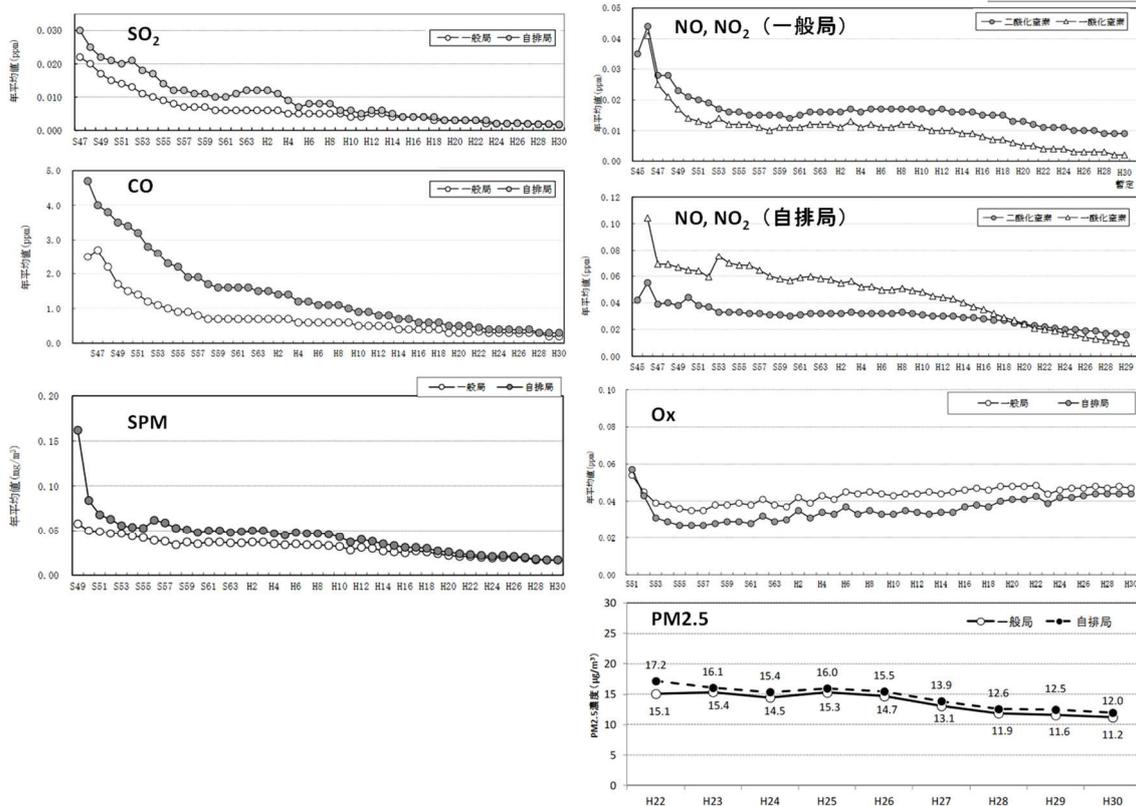


Fig.1-1 国内平均濃度の年推移（環境省，2018(a)）

Table 1-2 環境基準達成率 [%]（（環境省，2018(a)）をもとに作成）

| | | H19 | H20 | H21 | H22 | H23 | H24 | H25 | H26 | H27 | H28 | H29 | H30 |
|-------------------|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| SO ₂ | 一般局 | 99.8 | 99.8 | 99.6 | 99.7 | 99.6 | 99.7 | 99.7 | 99.6 | 99.9 | 100 | 99.8 | 99.9 |
| | 自排局 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| CO | 一般局 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | 自排局 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| SPM | 一般局 | 89.5 | 99.6 | 98.8 | 93.0 | 69.2 | 99.7 | 97.3 | 99.7 | 99.6 | 100 | 99.8 | 99.8 |
| | 自排局 | 88.6 | 99.3 | 99.5 | 93.0 | 72.9 | 99.7 | 94.7 | 100 | 99.7 | 100 | 100 | 100 |
| NO ₂ | 一般局 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | 自排局 | 94.4 | 95.5 | 95.7 | 97.8 | 99.5 | 99.3 | 99.0 | 99.5 | 99.8 | 99.7 | 99.7 | 99.7 |
| Ox | 一般局 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0 | 0.5 | 0.3 | 0.3 | 0 | 0 | 0.1 | 0 | 0.1 |
| | 自排局 | 3.3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3.6 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| PM _{2.5} | 一般局 | | | | 32.4 | 27.6 | 43.3 | 16.1 | 37.8 | 74.5 | 88.7 | 89.9 | 93.5 |
| | 自排局 | | | | 8.3 | 29.4 | 33.3 | 13.3 | 25.8 | 58.4 | 88.3 | 86.2 | 93.1 |

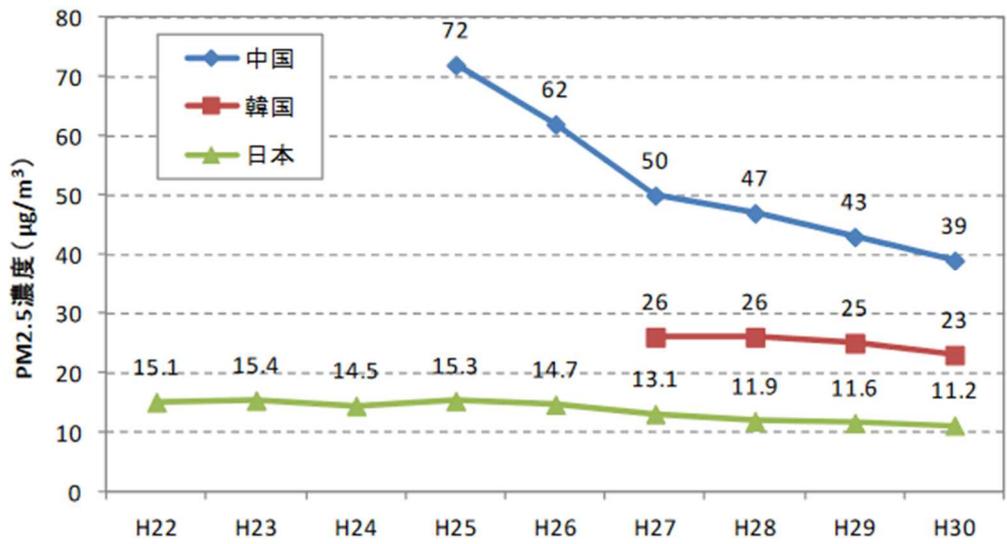


Fig.1-2 日中間の PM_{2.5}濃度の年平均値の推移（環境省，2018(a)）

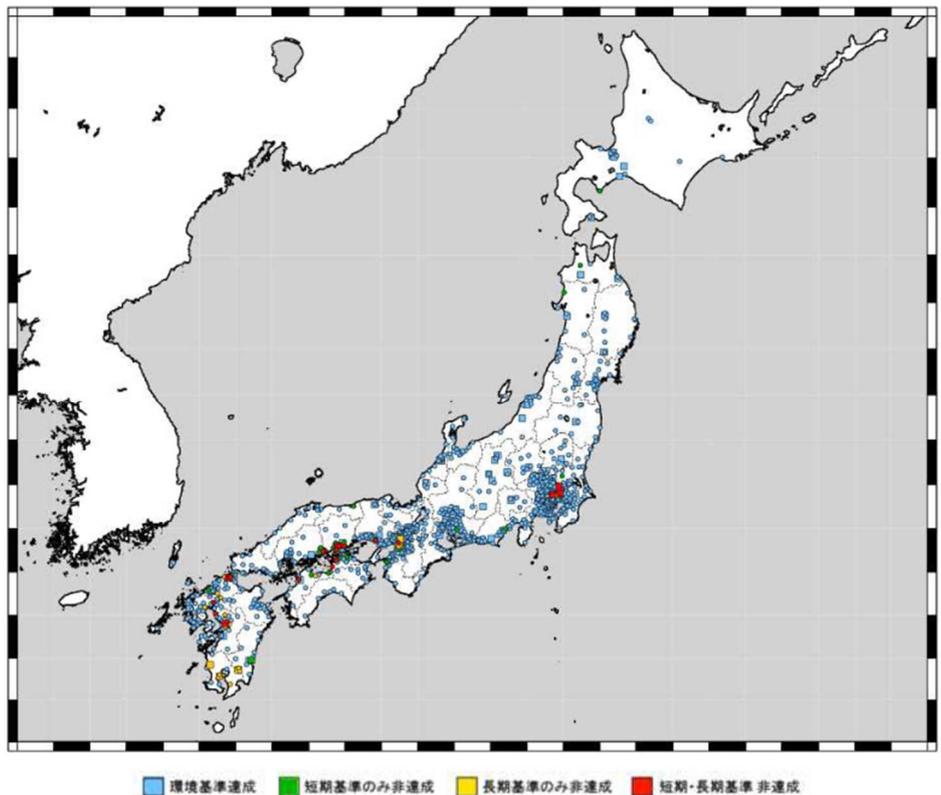


Fig.1-3 平成30年度の全国における PM_{2.5}環境基準達成状況
 (○：一般局、□：自排局)（環境省，2018(a)）

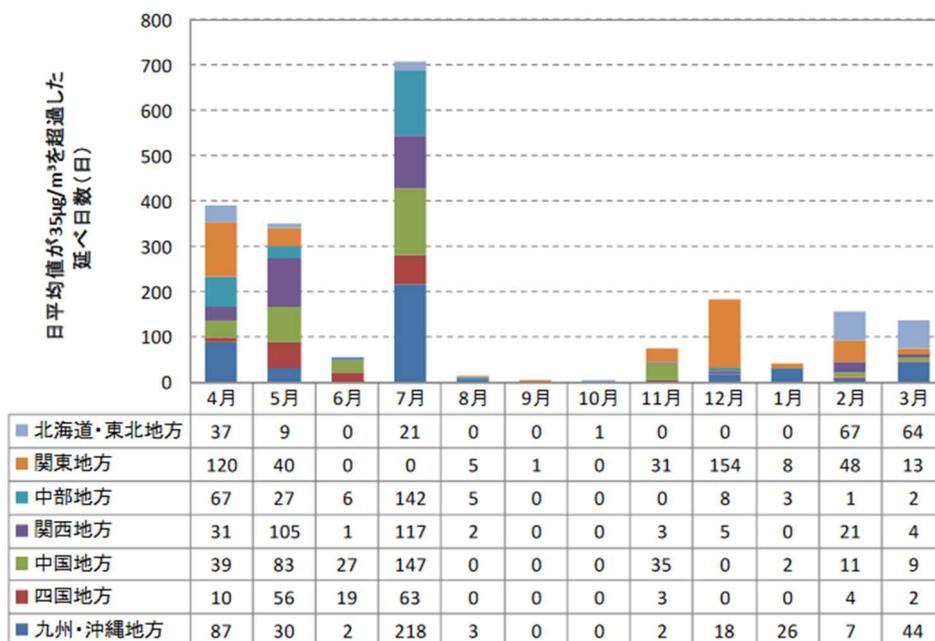


Fig.1-4 平成 30 年度の各地域における日平均値が $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超過した延べ日数
(環境省, 2018(a))

一方、Ox の昼間の日最高 1 時間値濃度については、一般局・自排局共に緩やかな上昇傾向にある。環境基準達成率についても、一般局・自排局共にほぼ 0% であり、依然として極めて低い水準となっている。この原因には、Ox の濃度が前駆物質である NOx、VOC の排出量に対して、非線形的に変化することが関係している。Ox の特性等については、1.1.3 で詳しく述べる。

1.1.2 PM_{2.5} の特性

PM_{2.5} は、その生成過程によって一次粒子と二次粒子に分類される。一次粒子とは、発生源から直接排出された粒子を表し、自然発生源由来のものでは巻き上げられた土壌や海塩等、人為発生源由来のものでは工場や自動車からの粉塵、野焼きの灰等が含まれる。一方、二次粒子は、自然発生源、人為発生源から発生する VOC、SO₂、NOx、NH₃ 等のガスが大気中で化学反応することによって二次的に生成する粒子を表す。例えば、SO₂ については、大気中で OH ラジカルにより酸化される

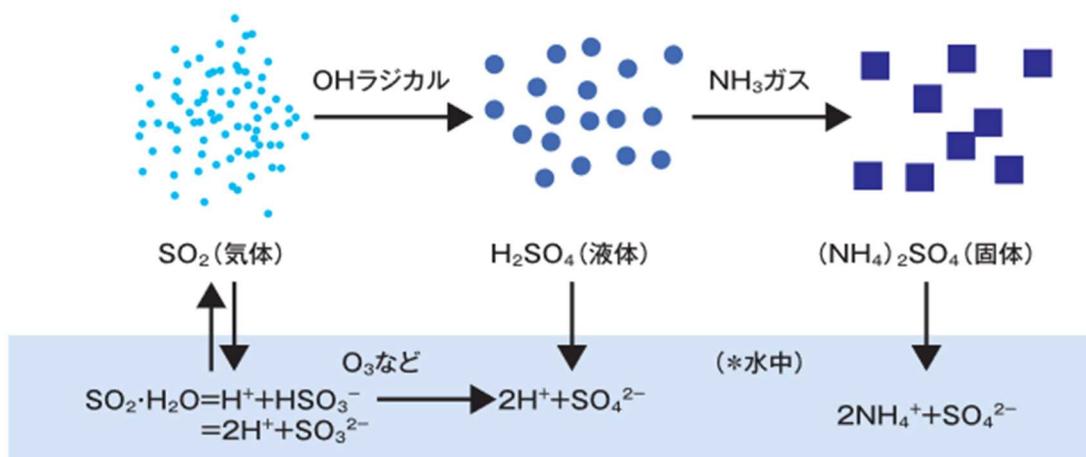


Fig.1-5 大気中の硫酸系粒子生成過程（日本自動車工業会，2011）

気相反応の他、 SO_2 が水に溶けて酸化される液相反応により、硫酸が生成される。さらに、粒子表面に SO_2 が吸着された後、酸化する不均一反応によっても硫酸が生成される。硫酸は、周囲の水蒸気を吸収し、液滴として安定して存在する。さらに、 NH_3 ガスと反応すると個体粒子化し、硫酸アンモニウムを生成する。大気中の硫酸系粒子生成過程の模式図を Fig.1-5（日本自動車工業会，2011）に示す。

また、 NO_x については、Fig.1-6に示すように徐々に酸化されて HNO_3 となる。しかし、日中は光による乖離によって元に戻る反応があるため、これらの窒素化合物の濃度はほぼ一定になる。夜間には、Fig.1-6の右へ進む反応のみとなり、 NO_3 や N_2O_5 が大気中に蓄積され、水と反応して HNO_3 を生成する夜間反応が起こる。 HNO_3 は飽和蒸気圧が高いため、単独では粒子化することなくガスで存在するが、 NH_3 などと反応することで、粒子状の硝酸アンモニウムとなる。

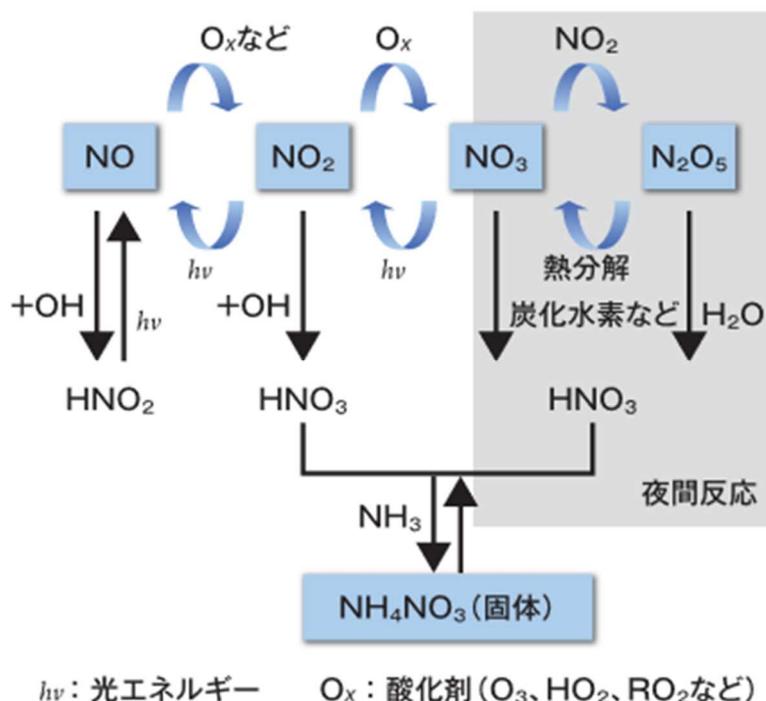


Fig.1-6 大気中の窒素酸化物の反応プロセス（日本自動車工業会，2011）

VOC については、大気中の比較的炭素数の多い VOC の一部が、化学反応によって蒸気圧の低い物質を生成し、既存の粒子に吸着・吸収されることによって粒子化する。このような生成過程を経ることから、 $PM_{2.5}$ は単独の化学物質ではなく、無機成分(硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム等)、炭素成分(有機炭素、元素状炭素)、金属成分等、様々な物質の混合体として存在している。

また、日本の $PM_{2.5}$ 濃度の上昇は、国内の産業や自動車排気などの国内要因のみではなく、アジア大陸からの越境大気汚染も深く関わっている。越境大気汚染は、冬季から春季の移動性高気圧と寒冷前線通過時に多く発生する（鶴野ら，2018）。寒冷前線通過に伴う越境大気汚染では、中国大陸において温帯低気圧の温暖域に位置した汚染質が、中国東岸から東シナ海を輸送中に寒冷前線の背後に移動し、日本へ輸送される。この場合、日本では寒冷前線通過後に $PM_{2.5}$ 濃度が急上昇し、比較的短時間で低下する特徴的な濃度変化がみられる。一方、移動性高気圧に伴う越境大気汚染の場合は、高気圧中心の位置に依存する。例えば、Fig.1-7 中の A、B、C 点に高気圧中心がある場合を比較すると、B 点に位置する場合に、高気圧性の気流

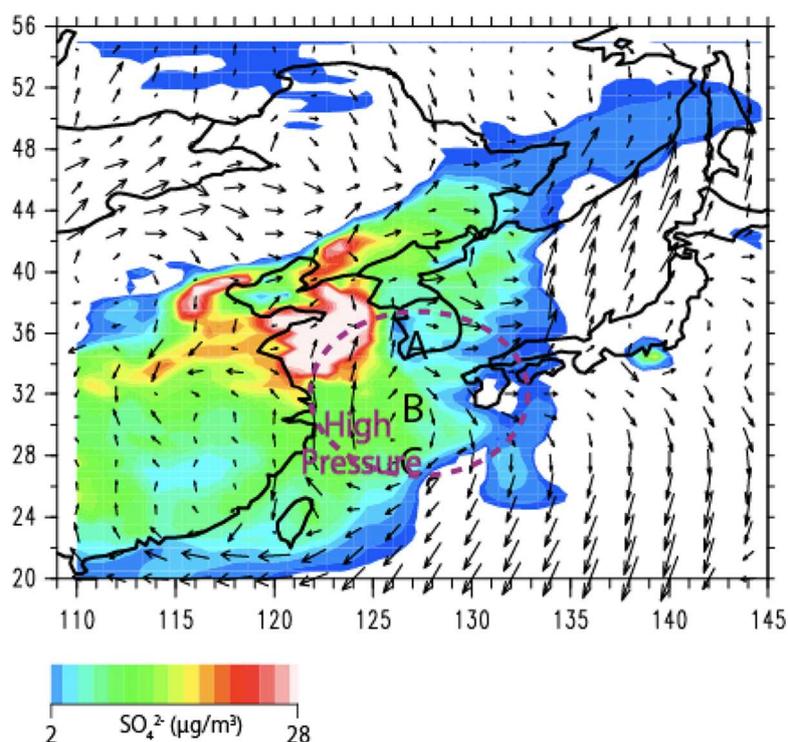


Fig.1-7 移動性高気圧時の汚染質の越境輸送の例（鵜野ら，2018）

にのって（中国北部から）効率的に越境汚染が起こる。A 地点の場合には、九州北部は高気圧中心の南に位置し、東風となり、国内汚染の影響を受ける（越境汚染は北陸から東北に向かう）。一方、C 地点では中国中部・南部からの越境汚染が起こることになる。中国中部・南部の排出量は、華北平原に比べれば少ないことと、北部九州にとっては高気圧周りの風がある程度拡散しているため高濃度にはなりにくい。移動性高気圧に伴う越境大気汚染では、寒冷前線の場合と異なり、比較的長期間高濃度が継続する特徴がある。ブロッキング等によって高気圧の東進が妨げられると、高濃度期間はさらに長くなる。

一方、太平洋高気圧の影響で日本の南海上からの風が流入し、越境汚染の影響が弱まる夏季には、国内人為起源 SO_2 や火山由来 SO_2 が $\text{PM}_{2.5}$ にとって主要な発生源となる。特に、火山からの SO_2 排出量は特に大きく、2010 年の桜島からの年間 SO_2 排出量約 520Gg（気象庁，2018(b))は、2010 年の国内人為起源 SO_2 排出量の推定値約 588Gg(福井ら，2014)と同程度である。1.1.3 の SO_2 と SPM の環境基準非達成局が桜島の南側の局であったことから、火山由来 SO_2 の影響の大きさが判る。

このように、PM_{2.5} は、物理的・化学的性質や排出源が異なる様々な成分を含むため、季節や排出量変化に伴う成分変化等を、注意深く解析していく必要がある。

1.1.3 光化学オキシダントの特性

光化学オキシダントとは、NO_x や炭化水素が光化学反応を起こして生成したオゾン、ペルオキシアセチルナイトレート、アルデヒド類のことであり、その大部分がオゾンである。また、これらの物質からできたスモッグを光化学スモッグという。オゾン生成への VOC の関与に関する模式図を Fig.1-8 に示す（環境省，2016）。NO₂ は太陽光の照射を受けて NO と原子状酸素 O に分解する。生成した O は直ちに O₂ と反応して O₃ を生成する。その後、O₃ は NO と反応して NO₂ と O₂ を生成する。大気中に VOC が存在しない場合は、これらの反応が平衡状態になるため、NO、NO₂ 及び O₃ はある一定濃度になる（Fig.1-8 (A)）。しかし大気中に VOC が存在する場合は、VOC が OH ラジカルや O₃ 等と反応してアルキルペルオキシラジカル (RO₂) を生成する。この RO₂ が NO と反応してアルコキシラジカル (RO) となる反応と、O₃ が NO と反応して NO₂ となる反応が競合するため、Fig.1-8 (A) の平衡状態がずれて O₃ 濃度が増加する（Fig.1-8 (B)）。生成したアルキルペルオキシラジカル (RO₂) は、NO、NO₃、RO₂ と反応してアルコキシルラジカル (RO) を生成する。RO は、分解反応によりアルデヒド等を生成する。また、生成したアルデヒドは、Fig.1-9 に示すように、OH ラジカル等、O₂ と反応してアシルペルオキシラジカル (RC(O)O₂) を生成し、さらに NO₂ との反応により、ペルオキシアセチルナイトレート (PAN、RC(O)OONO₂) を生成する。

国内測定局における非メタン炭化水素濃度の年推移を Fig.1-10 に示す（環境省，2018(a)）。なお、非メタン炭化水素とは、炭化水素のうちメタンを除くものの総称で、VOC の中の一グループである。Fig.1-10 から、非メタン炭化水素濃度は緩やかな減少傾向にあることが判る。また、非メタン炭化水素と同様にオゾン生成に寄与する NO_x 濃度についても、1.1.1 の Fig.1-1 で示したとおり、減少傾向にある。しかし、Fig.1-1 から、オキシダント濃度は増加傾向にあることが判る。前駆物質濃度が

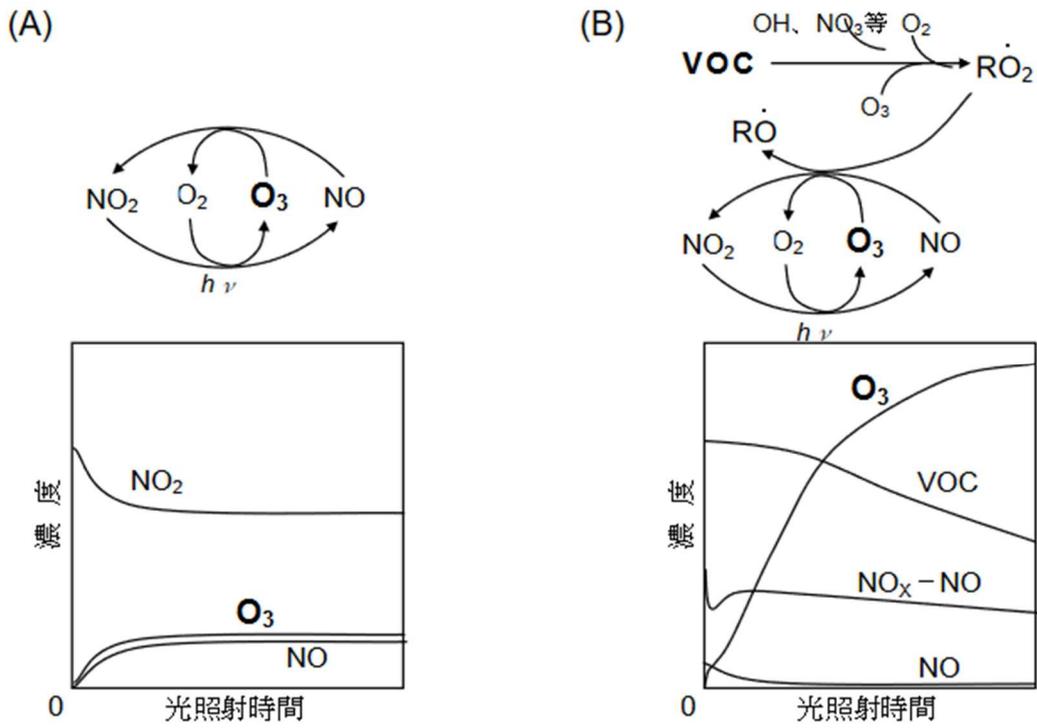


Fig.1-8 オゾン生成への VOC の関与 (環境省, 2016)

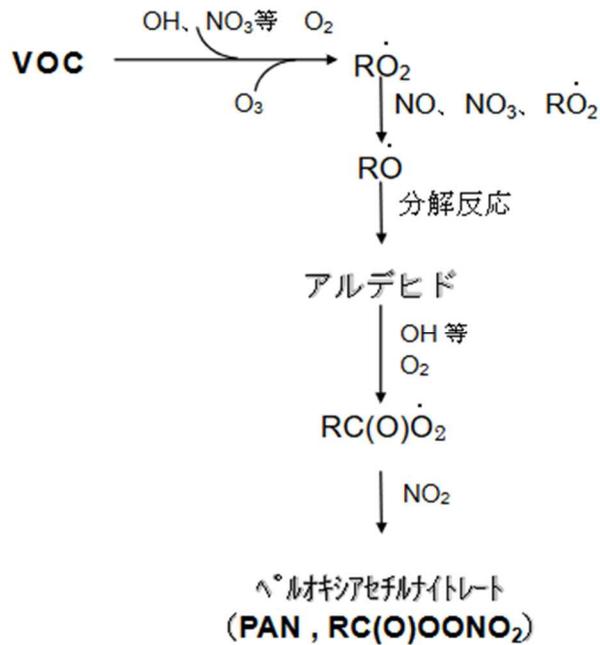


Fig.1-9 アルデヒド、PAN 生成への VOC の関与 (環境省, 2016)

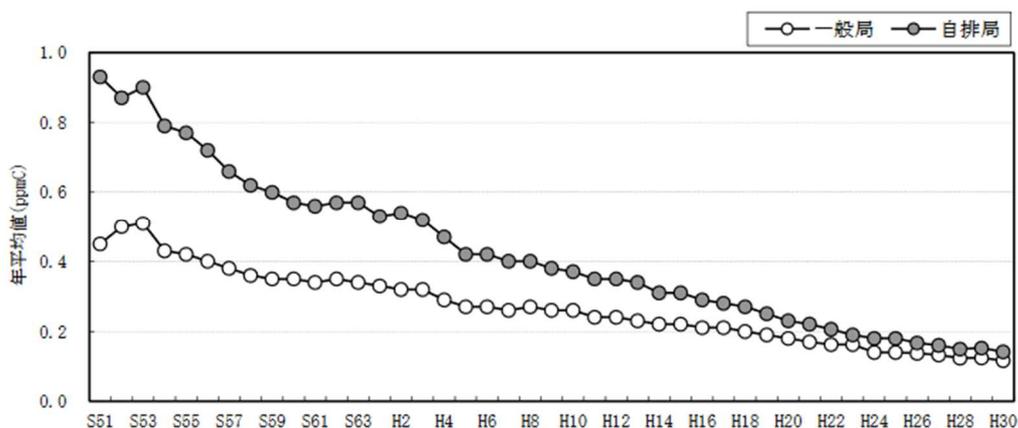


Fig.1-10 非メタン炭化水素濃度の年推移（環境省，2018(a)）

減少しているにもかかわらず、オキシダント濃度が増加傾向にある一因として、日中のオゾン生成濃度が、当該エリアの NO_x、VOC 排出量変化に対して、非線形的に変化することが挙げられる。最大オゾン濃度と NO_x、VOC 排出量との関係の模式図を Fig.1-11 に示す（井上ら，2010）。例えば、対象エリアが Fig.1-11 の Point A に該当した場合、オゾン濃度は VOC 排出量を削減すると減少するが、NO_x 排出量を削減しても減少しない（VOC-sensitive 領域）。一方 Point B に該当した場合、オゾン濃度は NO_x 排出量を削減すると減少するが、VOC 排出量を削減しても減少しない（NO_x-sensitive 領域）。よって、非線形的な反応過程を考慮することができる化学輸送モデルを用いて、対象エリアのオゾンが NO_x、VOC 排出量変化に対してどのような感度を示すか把握しておくことが重要となる。

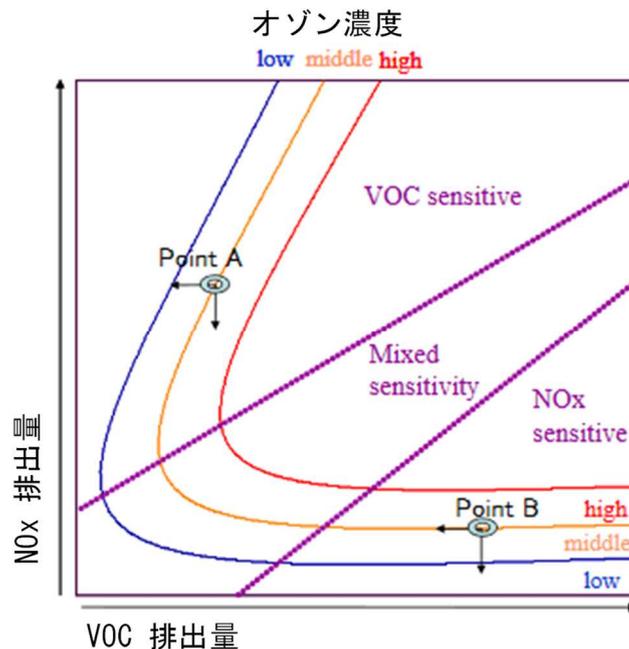


Fig.1-11 NO_x, VOC 排出量に対する最大オゾン濃度の感度の模式図
(井上ら, 2010)

1.2 本研究に関する既往の研究

1.1.2 で述べたとおり、PM_{2.5}は様々な物質の混合体として存在している。含有成分の中でも割合の高い成分としては、SO₄²⁻と NO₃⁻が挙げられる。SO₄²⁻については、茶谷ら(2008)が、排出量を50%増減させた感度解析の結果から、首都圏における2000年度の発生源寄与を推計している。その結果、SO₄²⁻濃度への越境汚染の寄与は年平均値の58%、冬季は80%近くにまで達していたことを示した。また、Aikawa et al. (2010)は2003~2005年度の日本全国32地点における観測結果を解析し、日本のSO₄²⁻濃度は中国からの越境汚染に起因して西から東に向けて減少する傾向にあることを示すとともに、ゼロアウト法を用いて、国外からの越境汚染の影響を算出し、越境汚染の日本の大気環境濃度への寄与は少なくとも40%以上であることを示している。一方、越境汚染の影響が弱まる夏季には、国内人為起源SO₂や火山由来SO₂がSO₄²⁻の主要な発生源となる。1.1.1で述べたとおり、火山のSO₂排出

量は特に大きく、水野ら(1996)は、桜島から放出された SO_2 や生成した硫酸粒子が太平洋側を通過して関東まで輸送された事例を報告している。

一方、 NO_3^- は、冬季～春季に高く、夏季に低い傾向がある。これは、 NH_4NO_3 が常温で $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightleftharpoons \text{HNO}_3 + \text{NH}_3$ の平衡状態にあり、気温が上がると反応が右へ進み、粒子状 NO_3^- の濃度が低くなるためである。速水と藤田 (2004) は、首都圏 (東京都狛江市) における長期観測結果から、 HNO_3 のガス-エアロゾル分配は明瞭な季節変化を示し、気相濃度は暖候期に 40～50%に達し、冬季は 5%以下となることを示している。また、粒子状 NO_3^- は地域汚染による影響が大きいと考えられてきたが、Itahashi et al. (2017)により、冬季の NO_3^- が越境汚染に起因していたことも報告されている。

このように、 $\text{PM}_{2.5}$ は、含まれるそれぞれの物質によって物理的・化学的性質や排出源が異なるため、濃度上昇過程や発生源の推定等は、成分ごとに行うことが重要となる。これまで、モデルとの比較には、環境省の「大気中微小粒子状物質 ($\text{PM}_{2.5}$) 成分測定マニュアル」に基づいて実施される成分分析調査結果や、フィルターパック法による観測結果が多く用いられてきた。「大気中微小粒子状物質 ($\text{PM}_{2.5}$) 成分測定マニュアル」に基づく成分調査では、ローボリウムエアサンプラによって、 $\text{PM}_{2.5}$ をろ紙上に 24 時間ごとに一定期間捕集した後、「微小粒子状物質 ($\text{PM}_{2.5}$) の成分分析ガイドライン」に準拠し、 $\text{PM}_{2.5}$ に含まれるイオン成分、炭素成分、金属成分の測定を行う。しかし、この測定手法では時間分解能が低く、さらに、分析を行うまでの試料の保管や輸送中に、温度変化等によって成分濃度が変化することなどが懸念される。フィルターパック法による観測では、 $\text{PM}_{2.5}$ と同時にガス状成分を捕集することも可能であるが、やはり前述の調査と同様に、時間分解能に限界があり、分析までの濃度変化が懸念される。これらの問題に対して、近年、大気エアロゾル化学成分連続自動分析装置 (ACSA) 等の自動成分測定機器の開発が進み、1～数時間ごとの高時間分解能で、 $\text{PM}_{2.5}$ 中の成分濃度分析を自動測定することが可能となった。しかし、これら自動成分測定機器による観測結果とモデルによるシミュレーション結果を組み合わせた解析結果に関する報告例はまだ少ない。

一方、オキシダントについては、1.1.3 で述べたように、前駆物質である NO_x や VOC 排出量の削減が進められているにも関わらず、その濃度は増加傾向にある。井

上ら(2010)は、関東地方で高濃度オゾンが出現した夏季の複数日を対象に、化学輸送モデルによるシミュレーションを行った。その結果、関東地方の高濃度オゾンの NO_x、VOC 排出量削減に対する感度について、地理的分布を明らかにした。

オゾン濃度は標高などに大きく依存し、また、道路や工場等の細かな排出量分布によっても敏感に濃度が増えるため、それらをより詳細に再現できる高解像度での計算が望まれる。しかし、化学輸送モデルを用いた高解像度での NO_x や VOC 排出量に対するオゾン濃度の感度解析に関する既往の研究は、主に関東地方を対象に行われており、九州地域を対象とした研究例はまだ少ない。

1.3 本研究の目的と論文構成

以上のような研究背景から、本論文では 2018 年の西日本から九州地域を対象として、PM_{2.5}については、春季の越境汚染事例および夏季の火山起源 SO₂による濃度上昇事例について、化学輸送モデルと大気エアロゾル化学成分連続自動分析装置 (ACSA) による高時間分解能の成分分析データを用いて解析し、詳細な濃度上昇過程を明らかにした。また、オゾンについては、夏季の福岡県を対象に、化学輸送モデルを用いて高解像度で計算を行うことで、九州エリアの NO_x、VOC 排出量削減の福岡県内オゾン濃度に対する感度について、地理的分布の解明を行った。

本論文はこれらの成果をまとめたものであり、その構成について以下に示す。

第 2 章では、研究に用いた気象モデル WRF と化学輸送モデル CMAQ について、その概要と構成、使用される座標系や支配方程式、含まれる物理過程および化学反応過程等について述べる。また、計算に必要なとなる NO₂、SO₂等の排出インベントリについても記述する。

第 3 章では、2018 年 3 月下旬に観測された高濃度 PM_{2.5}越境汚染事例を対象に、WRF/CMAQ および福岡に設置された ACSA による観測データを用いて、気象状況および越境汚染の寄与割合を解析する。

第 4 章では、2018 年 7 月中旬に観測された高濃度 PM_{2.5} 事例を対象に、WRF/CMAQ および五島、福岡、隠岐、赤穂、巻に設置された ACSA による観測デ

ータを用いて、桜島火山から噴出した SO_2 による SO_4^{2-} の形成と移流過程について解析する。

第5章では、地域汚染の影響でオゾン濃度が高まる夏季の福岡県を対象に、九州エリアの NO_x 、VOC 排出量の削減が福岡県内のオゾン濃度に与える影響について、化学輸送モデルを用いた高解像度計算を行い、議論する。

第6章では、以上の結果を総括し、本論文の結論とする。

本論文の構成を Fig.1-12 に示す。

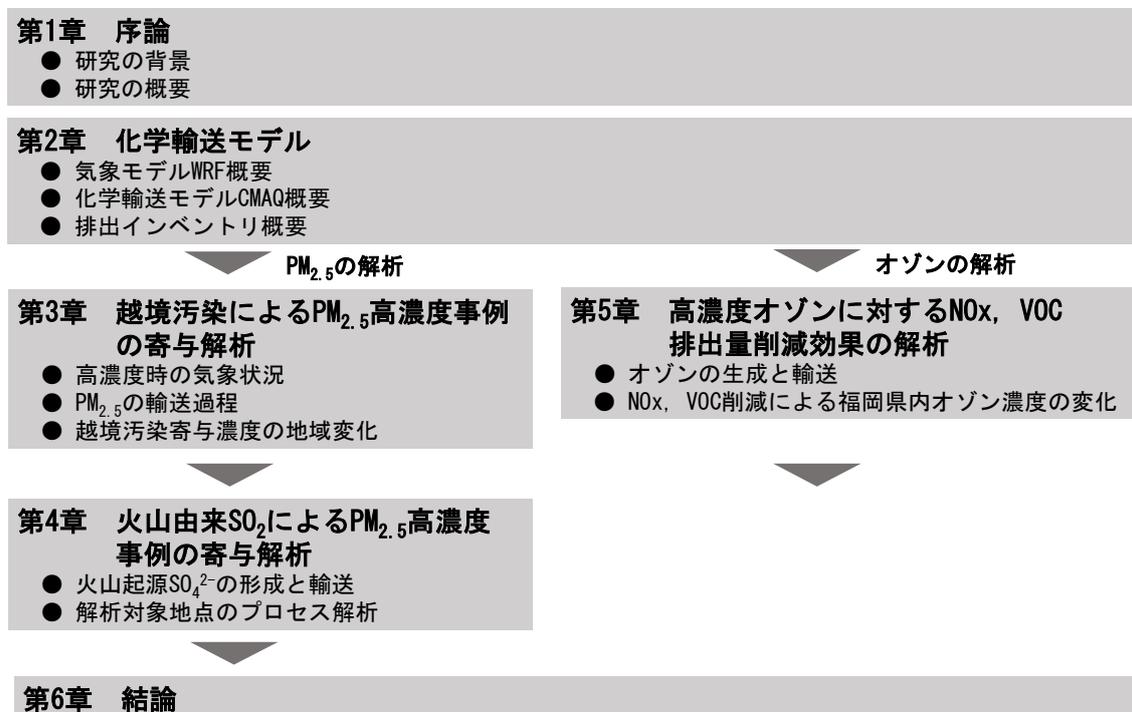


Fig.1-12 本論文の構成

第2章 化学輸送モデル

注意報や警報発令の判断をするうえで、常時監視局から得られるリアルタイムの大気汚染物質濃度情報等は必要不可欠である。しかし、汚染の主要発生源の特定や発生源から測定地点までの移流機構などを知るためには、常時監視局の情報のみでは不十分なことがある。また、光化学オキシダントのような生成機構の複雑な汚染物質については、濃度を下げするためにはどのエリア、どの物質の濃度を下げるのが効果的かといった判断を行うことが困難である。このような場合に有効となるのが、化学輸送モデルによるシミュレーションである。

化学輸送モデル(CTM, Chemical Transport Model) は、大気汚染物質の発生・輸送・化学反応・沈着の諸過程を物理・化学法則に基づいて数学的に解き、任意の3次元空間における大気汚染物質濃度の時間変化を推計できる数値モデルである。化学輸送モデルで対象領域内の大気汚染物質濃度の推計を行うには、主として2つの入力データが必要となる。1つは、気象モデルによって作成された気象パラメータ(風向・風速、気温、湿度等)であり、他方は、排出インベントリが提供する物質別、発生源カテゴリ別の汚染物質排出量である。

本章では、本研究で用いた気象モデル WRF および化学輸送モデル CMAQ、さらに CMAQ での計算に使用する排出量データに関する概要を述べる。

2.1 気象モデル WRF

2.1.1 概要

気象モデルには、RAMS (Regional. Atmospheric. Modeling. System)や NHM (Non-Hydrostatic. Model)など様々なモデルが存在するが、本研究では、世界でもユーザー数の多い WRF (Weather Research and Forecasting model) を使用した。WRF は短期の気象予測用に米国で開発された領域気象モデルであり、研究用プログラム (ARW, Advanced Research WRF) と現業用プログラム (NMM, Nonhydrostatic

Mesoscale Model) の 2 種が存在する。前者は、主に米国大気研究センター(NCAR, National Center for Atmospheric Research) により開発され、NCAR 内のメソスケール・マイクロスケール気象研究所(MMM, Mesoscale and Microscale Meteorology Laboratory) によって管理されている。後者は、米国国立環境予測センター(NCEP, National Center for Environmental Prediction) により開発され、DTC (Developmental Testbed Center) によって管理されていたが、現在、NMM 本体のサポートは打ち切られ、そのプログラムの一部は、HWRF(Hurricane WRF) のプログラム内で利用されている。本研究では、WRF-ARW を使用した。

WRF は、主に geogrid、ungrib、metgrid、real、wrf の 5 つのプログラムから構成される。まず geogrid、ungrib、metgrid および real によって初期値と境界値を作成する。作成した初期値・境界値を使って wrf が移流・拡散・雲微物理・積雲・大気境界層高さ・放射過程等を計算し、これらの結果を含む気象データファイルを出力する。各プログラムの役割は以下のとおりである。

(1) geogrid

地形・土地利用データなどを読み込み、計算対象とする領域・格子へ水平内挿し、緯度・経度、地表面高度、土地利用等の情報を含むファイルを作成する。

(2) ungrib

GRIB 形式で記述されている大気・地面・海面水温データなどを読み込み、metgrid で読み込み可能な中間ファイルと呼ばれるバイナリーデータに変換する。

(3) metgrid

ungrib で作成した中間ファイルに書かれているデータを、WRF の格子点に水平内挿し、その結果を geogrid の出力ファイルと統合する。

(4) real

metgrid の出力ファイルをもとに、静力学平衡が成り立つように変数を鉛直方向に内挿し、初期値・境界値・4 次元データ同化ファイルを作成する。

(5) wrf

real の出力ファイルをもとに、移流・拡散・雲微物理・積雲・大気境界層高さ・地表面・放射過程等について計算を行う。

geogrid で必要となる地形・土地利用データは、米国地質調査所(USGS, United States Geological Survey)により作成された全球データセット、MODIS(Terra Moderate Resolution Imaging Spectro radiometer) 画像から作成された全球データセット等が使用されることが多い。ただし、geogrid が要求するバイナリー形式に変換することができれば、国土数値情報のデータ等も使用可能である。ungrib、metgrid で使用する大気データについては、米国国立環境予測センターの最終解析データ (Global Tropospheric final (FNL) analyses) や、気象庁メソ数値予報モデル (MSM, Meso Scale Model) の数値予報格子点値 (GPV, Grid Point Value) 等が使用できる。

WRF の主な構成を Fig.2-1 にまとめる。

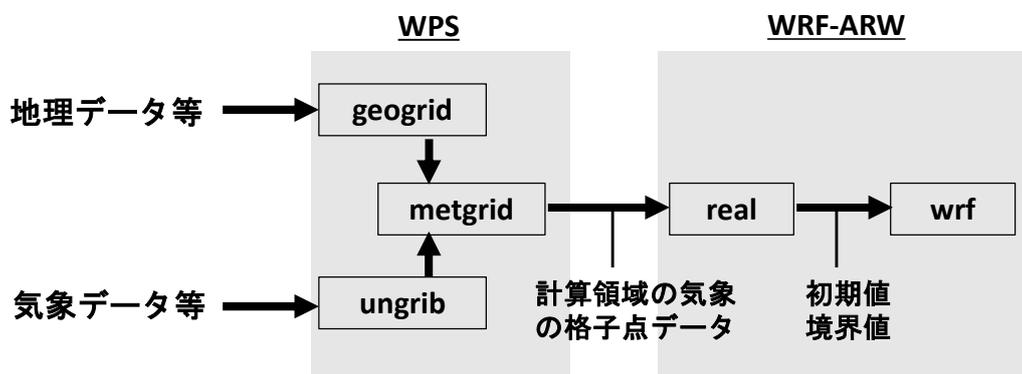


Fig.2-1 WRF 構成 (日下(2009)をもとに作成)

以下、WRF-ARW の構造について、日下(2009) を参照しつつまとめる。

2.1.2 WRF の座標系

wrf の座標系は、時間変化する η 座標系を採用している。 η 座標系とは、地形に沿った静水圧鉛直座標系であり、次式で表される。

$$\eta = \frac{p_{dh} - p_{dht}}{\mu_d} \quad (2-1)$$

$$\mu_d = p_{dhs} - p_{dht} \quad (2-2)$$

ここで、 p_{dh} 、 p_{dht} 、 p_{dhs} はそれぞれ、ある高さ、モデル大気上端、地表面での乾燥大気の静水圧である。 μ_d は単位面積当たりの乾燥大気の気中の重量に相当し、標高が高い場所ほど小さい値となる。 η 座標系の概念図を Fig.2-2 に示す。 η の値は地表面を1、計算領域上端を0として、時間によりその値は変化する。

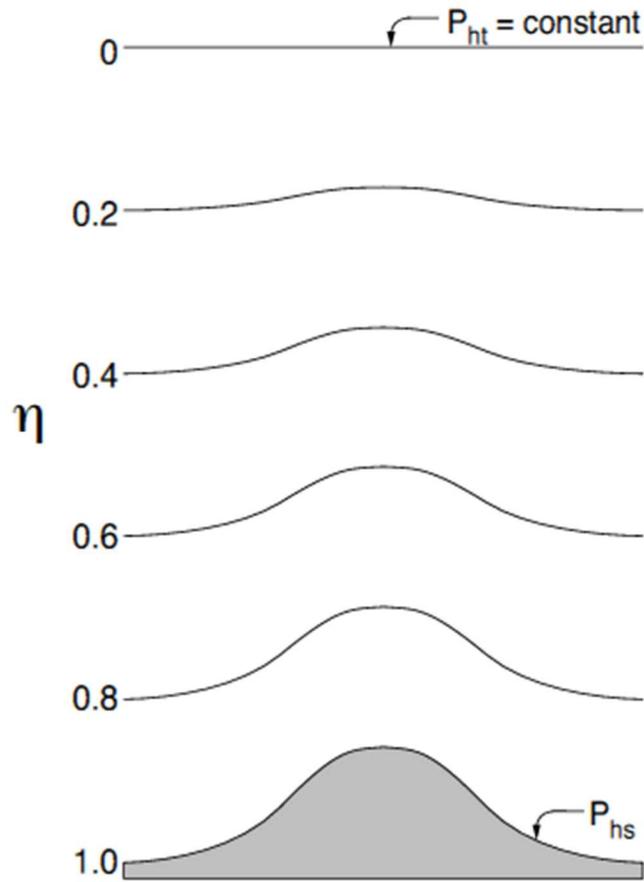


Fig.2-2 WRF の鉛直座標 (η 座標) (日下, 2009)

2.1.3 基礎方程式

wrfの計算は、完全圧縮性・非静力学方程式に基づいて行われる。基礎方程式は、運動量保存式、質量保存の式、熱の保存式、水蒸気や雲水などの混合比の保存式から成る。ジオポテンシャル ϕ 、温位 θ 、仮温位 θ_m を導入し、地形に沿った質量座標系へ変換すると、運動方程式は(2-3)-(2-5)式、質量保存の式は(2-6)式、熱の保存式は(2-7)式、水蒸気や雲水などの混合比の保存式は(2-8)式で表される。また、ジオポテンシャルの時間変化式、静力学平衡の式、状態方程式はそれぞれ式(2-9)、(2-10)、(2-11)で表される。

運動方程式

$$\partial_t U + (\nabla \cdot \mathbf{V}_u) + \mu_d \alpha \partial_x p + \frac{\alpha}{\alpha_d} \partial_\eta p \partial_x \phi = F_U \quad (2-3)$$

$$\partial_t V + (\nabla \cdot \mathbf{V}_v) + \mu_d \alpha \partial_y p + \frac{\alpha}{\alpha_d} \partial_\eta p \partial_y \phi = F_V \quad (2-4)$$

$$\partial_t W + (\nabla \cdot \mathbf{V}_w) - g \left[\frac{\alpha}{\alpha_d} \partial_\eta p - \mu_d \right] = F_W \quad (2-5)$$

$\alpha (= 1/\rho)$: 比容

p : 圧力

$\phi (= gz)$: ジオポテンシャル

\mathbf{F} : 各成分に対する外力

(物理過程、乱流混合、球面の投影、地球の自転による強制力)

連続の式

$$\partial_t \mu_d + (\nabla \cdot \mathbf{V}) = 0 \quad (2-6)$$

熱の保存式

$$\partial_t \theta + (\nabla \cdot \mathbf{V}_\theta) = F_\theta \quad (2-7)$$

水蒸気や雲水などの混合比の保存式

$$\partial_t Q_m + (\nabla \cdot \mathbf{V}_{qm}) = F_{Q_m} \quad (2-8)$$

$Q_m(=\mu_{dqm})$: 水物質

$q_m(=q_v, q_c, q_r, q_i, \dots)$: 水蒸気・雲・雨・氷等の混合比

F_{Qm} : 各水物質に対する外力

ジオポテンシャルの時間変化式

$$\partial_t \varphi + \frac{1}{\mu_d} [(\mathbf{V} \cdot \nabla \varphi) - gW] = 0 \quad (2-9)$$

静力学平衡の式

$$\partial_\eta \varphi = -\alpha_d \mu_d \quad (2-10)$$

状態方程式

$$p = p_0 \left(\frac{R_d \theta_m}{p_0 \alpha_d} \right)^\gamma \quad (2-11)$$

p_0 : 基準気圧(=1000hPa)

$\theta_m(=\theta(1+R_v R_d)qv)$: 仮温位

$\gamma(=C_p/C_v)$: 定圧比熱 C_p および定積比熱 C_v の比熱比(=1.4)

R_d : 乾燥空気の気体定数

R_v : 水蒸気の気体定数

2.1.4 物理過程

WRF で考慮される物理過程は、雲微物理過程、積雲過程、地表面過程、大気境界層・接地境界層過程、放射過程であり、これらの各過程が他の過程と相互に作用し合っている。各過程の概要を以下に示す。

(1) 雲微物理過程

水蒸気、雲水、雨、雲氷、雪、^{あられ}霰、^{ひょう}雹などの混合比や個数濃度および、これらの水物質間での相変化等に伴う生成・消滅や熱の発生を計算する。なお、雨・雪・霰の場合は、落下に伴う変化も考慮される。また、上昇流による雲粒・雨粒の生成・

発達過程等が考慮され、水平計算格子で解像されるモデルグリッドスケールの雲による降水が計算される。一般的に格子間隔が 10 km 未満の細かい解像度の場合を想定している。

(2) 積雲過程

サブグリッドスケールの対流雲の影響が扱われる。水平計算格子では解像不可能な上昇流・下降流および雲の周囲の補償流が考慮され、それに伴う対流性の降水が計算される。格子間隔が 5～10 km 以上の粗い解像度の場合を想定している。

(3) 地表面過程

土壌中の状態、土地利用ごとの特性、および接地層の大気の状態、さらに放射過程による下向き放射、雲微物理・積雲過程による降水等の他の過程からの情報をもとに、地表・海・氷面における熱・水分フラックスを計算する。また、上向き放射について、長波放射は土地利用と地表面温度、短波放射は地表面アルベドによる反射から決定する。水平格子間の相互作用は考慮されていない LSM(Land-Surface Model) が用いられる。

(4) 大気境界層・接地境界層過程

地表面過程からの熱・水分フラックスをもとに、大気全体での乱流輸送によるサブグリッドスケールの鉛直フラックスが扱われる。大気境界層過程では、安定・不安定層における地表面からのフラックスのプロファイルを決定し、大気中の温度・水分・水平方向の運動量の鉛直勾配を計算する。また、接地境界層過程では、接地層の大気の状態を決定する。

(5) 放射過程

地表面過程からの上向き放射および雲微物理過程からの大気中の雲情報をもとに、長波放射について大気中の水蒸気、CO₂、O₃ 等のガスや雲による赤外放射の吸収・放出過程、短波放射について太陽放射の大気における吸収・反射・散乱過程を扱うことで、大気加熱量や地表面熱収支を解くための下向き放射量を決定する。

以上の物理過程には、それぞれに複数のオプションが用意されており、各過程は他の過程と相互に作用し合っている。

2.1.5 ナッジング

WRF-ARW には、計算精度を向上させる手法としてナッジングが実装されている。ナッジングは、通常モデル予測式に客観解析値または観測値とモデルの予測値の差に係数をかけた外力項を付加することで、モデルでの予測値を客観解析値または観測値に近づける手法である。WRF には、格子状に与えられた客観解析データを用いる解析値ナッジングと、任意の点で得られた観測値を直接用いる観測値ナッジングがあり、風速の東西・南北成分(u, v)、温位、水蒸気混合比にそれぞれに対して、式(2-12)に基づき、ナッジングが適用できるようになっている。

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = F(\theta) + G_{\theta} W_{\theta} (\theta_0 - \theta) \quad (2-12)$$

ここで、 $\partial \theta / \partial t = F(\theta)$: 任意の変数 θ のモデル予測式、 G_{θ} : ナッジング係数 (s^{-1})、 W_{θ} : 追加のナッジング制限のための重み、 θ_0 : 客観解析値または観測値を表す。

2.2 化学輸送モデル CMAQ

2.2.1 概要

化学輸送モデルには、全球化学輸送モデル Geos-Chem や領域化学輸送モデル WRF-Chem など様々なモデルが存在するが、本研究では、領域化学輸送モデル CMAQ (Community Multi-scale Air Quality Model) を使用した。CMAQ はオイラー型の 3 次元大気化学輸送モデルであり、米国環境保護庁によって開発・管理され

ている。

CMAQ は、MCIP (Meteorology-Chemistry Interface Processor)、ICON(Initial CONditions processor)、BCON(Boundary CONditions processor)、CCTM の主として 4 つのプログラムで構成されている。各プログラムの概要を以下に示す。

(1) MCIP (Meteorology-Chemistry Interface Processor)

気象モデル(WRF-ARW) の出力から気象場や空間情報を抽出し、排出データ、初期条件・境界条件の作成および CCTM の入力に必要なファイルを作成する。気象モデルの境界付近の格子が側面境界値の影響を強く受けるため、対象領域は WRF の計算領域よりも小さく設定することが推奨されている。

(2) ICON/BCON (Initial/ Boundary CONditions processor)

大気汚染物質およびその前駆物質の濃度の初期濃度分布・境界濃度分布を作成する。初期・境界条件作成には、清浄大気 (対流圏) における鉛直分布または CCTM の出力結果を用いる。

(3) CCTM (CMAQ Chemical Transport Model)

CMAQ のモデル本体であり、上記に示した 3 つのプログラムにより作成されたファイルおよび排出データをもとに、様々な大気汚染物質とその前駆物質について排出・移流・拡散・反応・消滅過程を光化学反応、移流、拡散過程を解いている。結果は、濃度分布・湿性・乾性沈着量等複数の出力ファイルとして出力される。なお、本研究では、SMOKE を基に作成された計算格子への排出量配分プログラム(嶋寺, 2011) により、複数の東アジアおよび日本の排出インベントリを組み合わせ、CMAQ 入力用の排出量データを作成した。排出インベントリについては、2.3 で解説する。

CMAQ の計算手順を Fig.2-3 にまとめる。

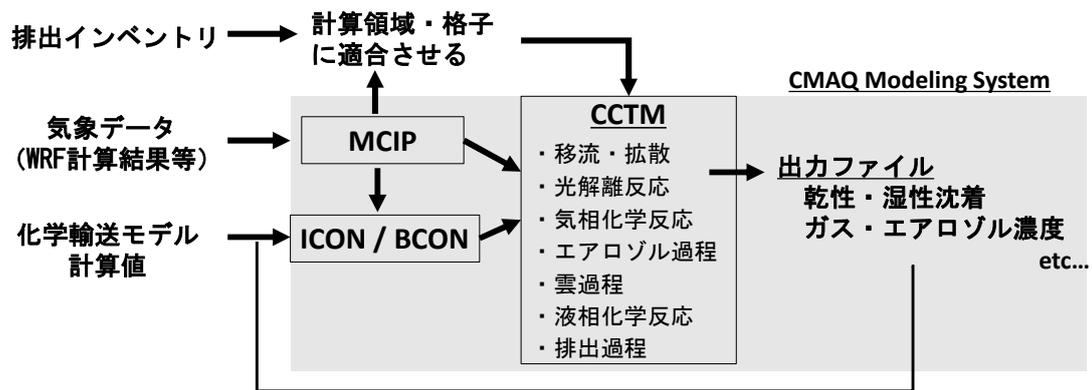


Fig.2-3 CMAQ 構成

以下、CMAQ の構造について、山地（2018）を参考にしつつ説明する。

2.2.2 基礎方程式

CMAQ では、排出量データや気象データをもとに、移流・拡散、気相反応、エアロゾル、雲、湿性・乾性沈着等の過程によって変化した化学物質の濃度変化を、設定した3次元の格子ごとに計算する。

各格子での物質 c の濃度 C_c は、次の基礎方程式で計算される。

$$\frac{\partial C_c}{\partial t} = Adv + Diff + R_c + E_c - L_c \quad (2-13)$$

ここで、 Adv ：移流、 $Diff$ ：拡散であり、 R_c 、 E_c 、 L_c は、物質 c について、 R_c ：化学変化（反応）、 E_c ：排出、 L_c ：消失過程（沈着、化学的消失）を表す。移流はMCIPからの入力データ、排出は作成した排出データを基に計算される。拡散、化学変化、消滅はCCTMにおいて計算される。

2.2.3 物理・化学過程

(1) 移流・拡散過程

大気汚染物質の輸送には、平均風の場合による輸送に関連する移流とサブグリッドスケールの乱流混合に伴う拡散が含まれている。移流プロセスは連続の方程式の質量保存特性に支配され、MCIP から受け取る力学・熱力学データを利用する種々のメカニズムによって、水平成分と鉛直成分にて分けて導きだされる。

移流プロセスの代表的なメカニズムとしては、PPM (Piecewise Parabolic Method) が広く利用されている。鉛直拡散は、ACM (Asymmetric Convective Method) によって表されており、非対流条件下では渦拡散法によって求められている。水平拡散には、モデル格子スケールの局所風に基づく渦拡散アルゴリズムが実装されている

(2) 光解離反応

大気中の化学物質が太陽光の照射により起こす化学反応であり、大気中の化学物質を活性化または分解することを通して、大気汚染物質やその前駆物質の生成と消失に深く関与する。光解離反応定数は季節・緯度・地形特性、および雲量や大気中のエアロゾルの散乱・吸収等によって左右される太陽放射量や吸収断面積・量子収量等の分子固有の特性に依存する。

CMAQ では、光分解速度の計算は、CCTM の in-line 法とすでに準備されている look-up テーブルに基づく手法の2つが利用可能である。

(3) 気相化学反応

大気中の汚染物質およびその前駆物質の気相中の化学反応を扱う。CMAQ では、化学反応モデルとして、CB05 (Carbon Bond ; Yarwood et al., 2010), SAPRC (Statewide Air Pollution Research Center; Carter, 2010; Xie et al., 2013) 等が選択可能である。各モデルによって、揮発性有機化合物の分類等が異なっている。

(4) エアロゾル過程

CCTMにてエアロゾルはPM (particulate matter) として扱われており、一般に、粒径が $2.5\mu\text{m}$ 未満の2つの対数正規分布 (モード) (Aitken mode と Accumulation mode) と $2.5\mu\text{m}$ 以上の1つのモード (Coarse mode) の、合わせて3つのモードの重ね合わせとして表現されている。Aitken モードおよび Accumulation モードの和が、 $\text{PM}_{2.5}$ に相当する。

PM の発生源としては、人為起源もしくは自然起源からの直接放出 (一次放出)、および、大気中での二次生成が考慮されている。二次生成について、無機成分に関するガス・粒子の熱力学的平衡プロセスは、ISORROPIA II (Thermodynamic Equilibrium Model for Multiphase Multicomponent Inorganic Aerosols; Fountoukis and Nenes, 2007) によって行われる。その他、有機成分のガス粒子分配についても考慮されている (Simon and Bhawe, 2012)。

エアロゾル過程におけるPMの除去は、乾性沈着によって行われる。乾性沈着速度は、粒径モードごとに、気象パラメータと地表面状態から計算される。

(5) 雲過程・液相化学反応

雲過程は、液相化学反応、汚染物質の鉛直混合、湿性沈着による汚染物質除去等に関係する。CCTMでは、ACMに基づくサブグリッドスケールの降水性・非降水性の対流雲および気象モデル出力に含まれるモデルグリッドスケールの雲の3種類の雲が考慮されている。液相化学反応と湿性沈着は RADM (Regional Acid Deposition Model) (Chang et al., 1987)に基づいている。

(6) 排出過程

CMAQは予め作成する排出量データに加え、植生起源排出、プルーム上昇、土壌性ダスト、海塩粒子等の排出量をCCTMの計算においてオンラインで計算を行うことも可能である。

2.2.4 プロセス解析

CMAQ には、任意の物質に対してプロセス別濃度変化率を解析できる Process Analysis が実装されている。移流・拡散・反応・沈着などの物理・化学プロセスによる濃度変化率は IPRs (Integrated Process Rates)、化学反応別の濃度変化率は IRRs (Integrated Reaction Rates) で解析可能である。

2.3 排出インベントリ

排出インベントリは、ある地域における汚染物質排出量を物質別、発生源カテゴリ (セクタ) 別に整理したものである。大気モデルの排出インベントリとして整備すべき物質には、そのものが大気汚染物質である一次物質と、化学反応等により生じる二次物質の原因となる前駆物質がある。例えば、都市の大気汚染を論じる場合には、排出インベントリで NO_x, CO, SO_x, VOC, PM, NH₃, HCl などが考慮される。NO_x, VOC, PM については、組成情報、PM についてはさらに粒径区分別の情報も必要となる。以下、森川(2010)の報告を参考に、アジアおよび国内の排出インベントリについてまとめる。

2.3.1 アジアの排出インベントリ

(1) EDGAR

EDGAR (Emission Database for Global Atmospheric Research) は、欧州 JRC (Joint Research Center) とオランダ環境評価保護庁 (PBL) が作成した全球対象の大気汚染物質と温室効果ガスの排出インベントリである(Olivier et al., 1996)。2009 年に ver4 がリリースされ、空間分解能が 0.1°の高解像度になるとともに、20 種類ほどのフロンガスなど対象物質も増えた。その後リリースされた EDGAR v4.3 の排出量データは、後述する全球対象の排出インベントリ HTAPv2(推計年次 2008 年、2010 年) の開

発に利用されている(Janssens-Maenhout et al., 2015)。

(2) REAS

REAS(Reagional Emission inventory in ASia) は、国立環境研究所や海洋研究開発機構を中心とした研究グループが開発した、大気汚染物質と温室効果ガスのアジア域排出インベントリである(Ohara et al., 2007)。2000年をベースに、1980～2003年(過去)と2010、2020年(将来)の推計データが示されている。対象物質はSO₂、NO_x、CO、NMVOC、BC、OC、NH₃、CH₄、N₂O、CO₂、水平解像度は0.5°×0.5°である。現在は、REASv1.1を高度化したREAS v2.1(Kurokawa et al., 2013)がリリースされている。REAS v2.1では2000年～2008年を対象に、水平解像度0.25°×0.25°の排出量データが推計されている。REASv2.1に含まれるSO₂、NO_x、NMVOC、BCの2008年の年間排出量水平分布(黒川, 2014)をFig. 2-4に示す。

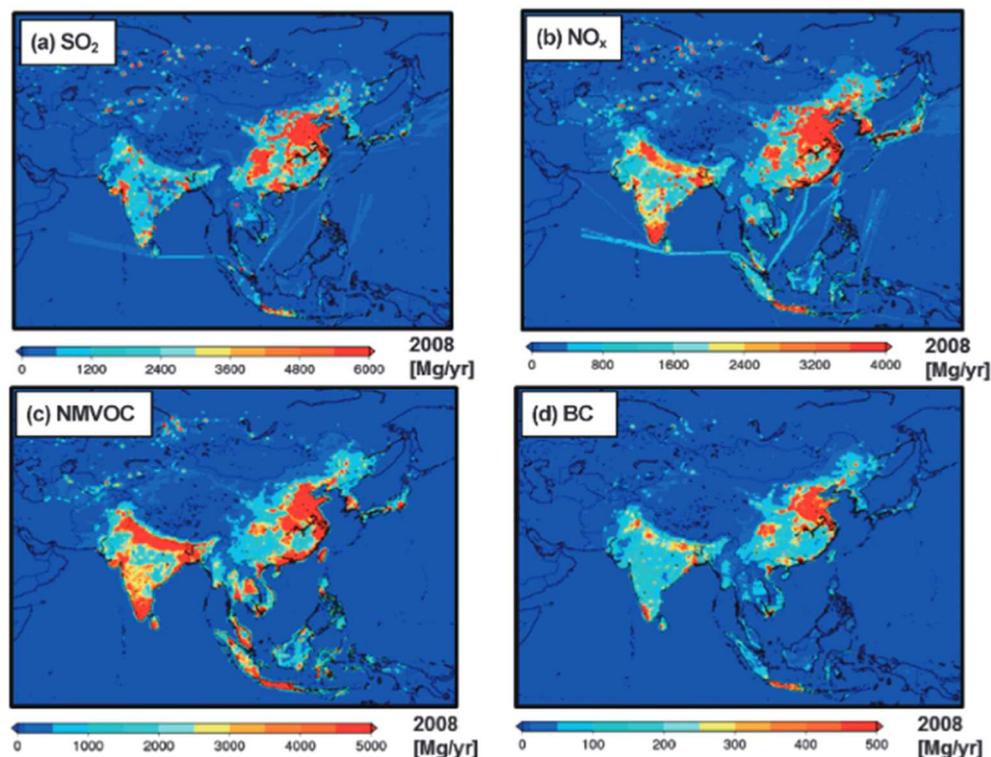


Fig.2-4 SO₂、NO_x、NMVOC、BCの2008年の年間排出量水平分布(黒川, 2014)

(3) INTEX-B

INTEX-B (Intercontinental Chemical Transport Experiment-Phase B)は、米国航空宇宙局(NASA, National Aeronautics and Space Administration) が開発したアジア対象排出インベントリであり、アジアを対象とした排出インベントリ TRACE-P(Transport and Chemical Evolution over the Pacific) の後継データである(Zhang et al., 2009)。発生源は発電所、産業、家庭、移動発生源の4部門の排出量が月別で提供されている。排出データの推計基準年は2006年、推計対象物質はNO_x、SO₂、CO、非メタン炭化水素(NMVOC)、PM、水平解像度は0.5°×0.5°である。

(4) HTAP

HTAP(the Task Force Hemispheric Transport of Air Pollution)は、米国環境保護庁やEC(欧州委員会)等の協力による、大気汚染物質の半球規模輸送に関するタスクフォース(TF HTAP)のもと作成された全球インベントリであり、現在、HTAP v2.2 がリリースされている(Janssens-Maenhout et al., 2015)。排出量の推計年次は2008年と2010年を対象に、水平解像度0.1°×0.1°で月別に提供されている。推計対象物質はNO_x、SO₂、CO、NMVOC、BC、OC、PM_{2.5}、PM₁₀である。

2.3.2 日本の排出インベントリ

(1) EAGrid200-JAPAN

EAGrid2000-Japan は、東アジア域における長距離大気輸送モデルへの入力用として開発された排出インベントリ EAGrid2000 の一部として、日本域を対象に構築された詳細インベントリである(Kannari et al., 2007)。Table 2-1 に示す主な発生源カテゴリ別の排出量について、1時間単位のデータとして約1km四方のグリッド単位で整備されている。現在は、EAGrid2000-Japan をベースに排出実態の変化を考慮して推計年次2005年度及び2010年度の排出インベントリが開発、公開されている(福井ら, 2014)。推計対象物質はSO₂、NO_x、CO、CO₂、NH₃、NMVOC、PM_{2.5}、PM₁₀である。

Table 2-1 排出インベントリで考慮される物質と発生源カテゴリ (森川, 2010)

| 発生源区分 | | NOx | CO | SOx | VOC | PM | NH ₃ | HCl | |
|-----------|------------|------------|----|-----|-----|----|-----------------|-----|---|
| 燃焼系発生源 | 固定発生源 | 大規模煙源 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | |
| | | 中小事業所(業務) | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | | |
| | | 家庭 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | | |
| | | 小型焼却炉 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | |
| | 移動発生源 | 自動車(2輪を含む) | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | |
| | | 船舶 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | | |
| | | 航空機 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | | |
| | | 建機・産機 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | | |
| | 農業 | 鉄道 | ○ | ○ | ○ | | ○ | | |
| | | 野焼き | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | | ○ |
| | 農機 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | | | |
| H C 蒸発発生源 | 工業系 | 精油所・油槽所 | | | | ○ | | | |
| | | 石油化学工場 | | | | ○ | | | |
| | | 給油所 | | | | ○ | | | |
| | | 塗装 | | | | ○ | | | |
| | | 印刷 | | | | ○ | | | |
| | | 接着剤使用工程 | | | | ○ | | | |
| | | ゴム用溶剤 | | | | ○ | | | |
| | | その他工業用溶剤 | | | | ○ | | | |
| | | クリーニング溶剤 | | | | ○ | | | |
| その他発生源 | 移動発生源 | 自動車(2輪を含む) | | | | ○ | | | |
| | | 建機・産機・農機 | | | | ○ | | | |
| | 自然由来 | 植物起源 | | | | ○ | | | |
| | | 畜産 | | | | | | ○ | |
| | 農業 | 化学肥料の施肥 | | | | | | ○ | |
| | | 肥料等製造施設 | | | | | | ○ | |
| | 都市活動 | 下水処理施設 | | | | | | ○ | |
| | | 浄化槽 | | | | | | ○ | |
| | | 人の発汗・呼吸 | | | | | | ○ | |
| | | ペット | | | | | | ○ | |
| | 自然由来 | タバコ | | ○ | | | ○ | | |
| | | 土壌 | | | | | ○ | | |
| | | 海塩粒子 | | | | | ○ | | |
| | | 火山 | | | ○ | | ○ | | |
| | | 山火事 | ○ | ○ | ○ | | ○ | | |
| 移動発生源 | 雷 | ○ | | | | | | | |
| | 巻き上げ | | | | | ○ | | | |
| | タイヤ・ブレーキ摩耗 | | | | | ○ | | | |

(2) JEI-DB

JEI-DB (JATOP Emission Inventory Data Base) は、日本国内の自動車、各種の固定発生源、植物起源 VOC、火山による SO₂ 放出量までを網羅した排出イベントリで、全国 1km 四方の解像度(自動車以外のデータは 10km 四方のデータが含まれる)、月変化、時刻変化を含めたデータで構成されている。JEI-DB は自動車起源(Automobile Source: AS) と自動車起源以外(General Source: GS) の 2 種類の排出イベントリに区分けされた形で提供される。現在、JEI-DB2011 及び JEI-DB2014 が公開されている。JEI-DB2011-AS(JPEC, 2012(a)) 及び JEI-DB2014-AS(一般財団法人日本自動車研究所, 2013) は、推計対象年が 2010 年度、解像度は約 1 km×1 km で自動車の排出過程別に推計されているが、排出量算出に用いた統計資料の年次に相違がある(JEI-DB2011-AS は 2005 年度の統計データ、JEI-DB2014-AS は 2010 年度の統計データをもとに排出量を算出)。推計対象物質は NO₂、NO_x、SO_x、CO、CO₂、NH₃、NMVOC、SPM、全炭化水素(THC)、巻き上げ粉塵、タイヤ摩耗等である。JEI-DB2011-GS(JPEC, 2012(b)) 及び JEI-DB2014-GS(一般財団法人日本自動車研究所, 2013) は、自動車以外の排出量を対象に、解像度は約 1 km×1 km で排出量推計(JEI-DB2011-GS は 2000 年度及び 2005 年度、JEI-DB2014-GS は 2010 年度が推計年次) されている。ただし、船舶からの排出については推計対象となっていない。推計対象物質は燃焼起源について、NO_x、SO_x、CO、NMVOC、PM(電気業、製造業、野焼き、たばこ、調理は NH₃ も推計)、蒸発起源 VOC は NMVOC である。

(3) 海洋政策研究財団(OPRF)による船舶排出イベントリ

このデータは解像度約 1 km×約 1 km で航行船舶、停泊船舶、漁船等由来の排出について 2005 年(OPRF, 2012)、2010 年(OPRF, 2013) を対象に推計されている。推計対象物質は NO_x、SO₂、CO、メタン(CH₄)、NMVOC、亜酸化窒素(N₂O)、PM₁₀ である。

(4) 植物起源 VOC

植物起源の VOC 発生量の推計には、MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosol from Nature) (Guenther et al., 2006) が広く利用されている。MEGAN では全球を対象に、解像度 30 秒×30 秒(1 km×1 km) で月平均排出係数

(EF,Emission Factor)、葉面積指数(LAI,Leaf Area Index)、植物機能タイプ(PFT,Plant Functional Type) のデータが提供されている。EF、LAI、PFTに加え、気象モデルから得られる対象期間の気温と太陽放射の時間値(WRF-ARW の出力データは、MCIPによるデータ加工が必要)を利用して植生起源のVOCを推計する。ただし、モデルで提供されている排出係数は、米国の植物種のデータが基になっているため、日本における排出実態と異なる可能性に留意しなければならない。

(5) 火山起源 SO₂

火山からのSO₂排出量として、Andres and Kasgnoc (1998)を基に、全球エアロゾルモデルの国際的な相互比較プロジェクト(AeroCom, Aerosol Comparisons between Observations and Models, Diehl et al., 2012)によって作成されたデータが利用可能である。AeroComは、全球の火山を対象に、1979年から2009年までの日別の火山由来のSO₂排出量データ等を提供している。また、国内の火山由来SO₂排出量は気象庁の火山観測データ(https://www.data.jma.go.jp/svd/vois/data/tokyo/open-data/data_index.html)が利用可能である。気象庁の火山観測データでは、国内主要火山について、月数回程度実施されるSO₂の排出量測定の結果が示されている。SO₂の排出量測定は、小型紫外線スペクトロメータを使用して、固定点からセンサーをスキャン、または観測車に搭載して火山の周辺を周回して、火山ガスプリュームを「輪切り」にするようにしてSO₂を観測している。この観測値と風のデータを使用して、SO₂排出量の算出を行っている。なお、噴煙高さはモニター画像から測定している。ただし、噴火等による瞬間的な濃度上昇は測定できていないため、このようなイベントを取り扱う場合は注意が必要である。

2.4 結言

本章では、本研究で用いた気象モデル WRF および化学輸送モデル CMAQ、さらに CMAQ での計算に使用する排出量データに関する概要を述べた。WRF および CMAQ の物理・化学過程には様々なオプションが存在し、計算に使用する気象データや地理データ、排出量データにもさまざまな種類が存在する。再現性等を評価しながら、計算対象とする領域や成分に対して適したオプションやデータを使用することが重要である。なお、気象モデルや化学輸送モデル、排出量データの詳細については、「大気環境モデリング」(鵜野ら, 2021) に詳しくまとめられている。

第3章 越境汚染による PM_{2.5} 高濃度事例の寄与解析

3.1 緒言

2018年3月下旬に、国内広域で PM_{2.5} 環境基準を超過し、さらに高濃度の大気汚染が1週間程度継続する現象が観測された。3月24日から29日の測定局における PM_{2.5} 日平均値を Fig.3-1 に示す。PM_{2.5} 濃度は、環境省大気汚染物質広域監視システム（環境省, 2018(b)) のデータを使用した。Fig.3-1 から、25日に九州を中心として日平均値が 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超える高濃度となり、その後、高濃度域が瀬戸内、関東へ順に移動していたことが判る。春季に西から順に PM_{2.5} が高濃度となる要因として、越境汚染の影響が挙げられる。越境汚染によって流入する PM_{2.5} の主要な成分は SO₄²⁻であるが、1.2 で述べたように、気温が低い場合は、NO₃⁻も SO₄²⁻に次いで主要な成分となる。NH₄NO₃ は $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightleftharpoons \text{HNO}_3 + \text{NH}_3$ の平衡状態にあり、気温が上がると反応が右に進んで HNO₃ ガス、気温が下がると左に進んで NH₄NO₃ 粒子として存在するため、気温によって PM_{2.5} に含まれる NO₃⁻ 濃度は大きく変化する。3月24日から29日は気温の日内変動や日変化が大きく（気象庁, 2018(b))、硝酸粒子のガス化・粒子化も大きく影響を受けていたと考えられる。このような状況において、詳細な PM_{2.5} 成分濃度変化を捉えるためには、高時間分解能で PM_{2.5} 成分分析を行う必要がある。近年開発されたエアロゾル化学成分連続自動分析装置（Continuous Dichotomous Aerosol Chemical Speciation Analyzer, ACSA-12）は、1時間毎の高時間分解能で、PM_{2.5} 中の成分濃度分析を自動測定することが可能である。しかし、ACSA-12 による観測結果とモデルによるシミュレーション結果を組み合わせた解析事例はまだ少ない。

本章では、この広域・長期間における、気温変化の大きい春先の越境汚染事例について、気象モデル WRF と化学輸送モデル CMAQ および ACSA-12 による高時間分解能の PM_{2.5} 成分分析データを用いて、高濃度時の気象状況および成分ごとの越境汚染の寄与割合を解析した。

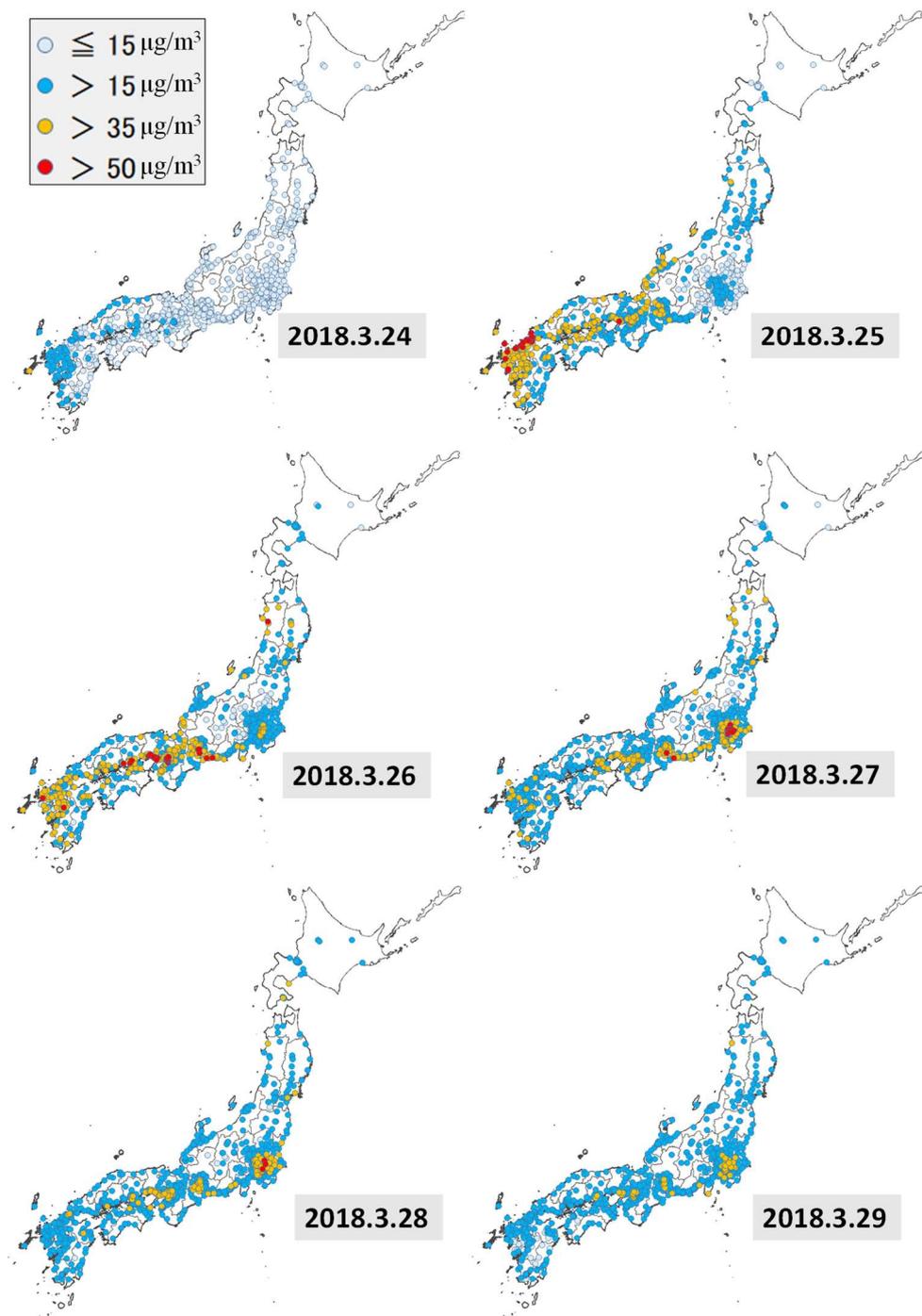


Fig.3-1 測定局における PM_{2.5} 日平均値

3.2 方法

3.2.1 計算領域と計算条件

計算領域は、東アジア域 (D01、64km 格子) および西日本域 (D02、16 km 格子) で2way ネスティングした。計算領域を Fig.3-2 に示す。鉛直層は、地表面から上空100hPa までを29層に分割した。また、WRF および CMAQ の計算条件を Table 3-1 に示す。なお、WRF/CMAQ の計算期間は3月1日から4月10日とし、3月23日から31日を解析対象期間とした。

CMAQ による計算で使用した排出量データを Table 3-2 に示す。なお、東アジアの排出量データである Regional Emission inventory in Asia (REAS) version 2 (Kurokawa et al., 2013) に含まれる NH₃ は月変化をもたないため、Streets et al. (2003) に基づいて排出量の季節変動を補正した。火山起源の SO₂ 排出量は Aerosol Comparisons between Observations and Models (AeroCom) によって作成されたデータ (Diehl et al., 2012) を使用し、国内の浅間山、御嶽山、三宅島、阿蘇山、桜島、口之永良部島については気象庁の火山活動解説資料(気象庁, 2018(a))の SO₂ 排出量を使用した。

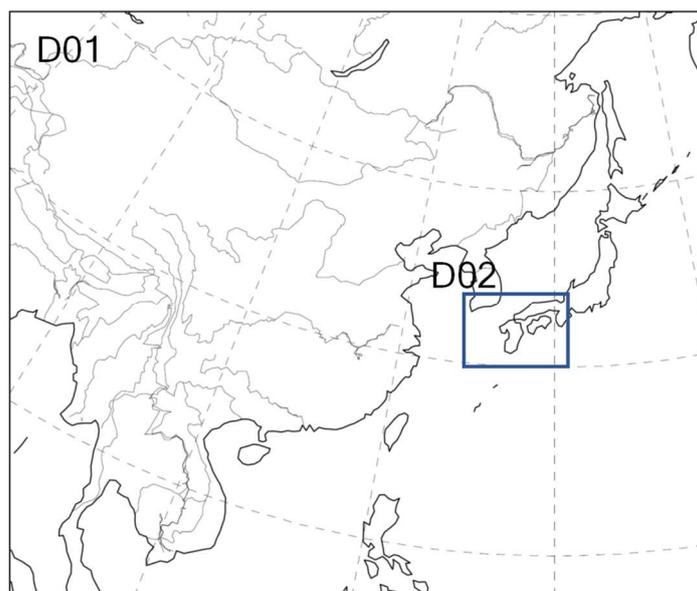


Fig.3-2 WRF/CMAQ 計算領域

Table 3-1 計算条件

| Parameter | | Setting |
|-----------|--------------|--|
| | 水平解像度 | 64 km×64 km (D01:East Asia) 16 km×16 km (D02:Japan) |
| | 鉛直層数 | 29 (~100 hPa) |
| | 解析期間 | 2018.3.23 ~ 2018.3.31 |
| WRF | Version | ARW 3.9.1.1 |
| | 地理データ | USGS GTOPO30 (地形データ) USGS 25 Category (土地利用データ) |
| | 気象データ | NCEP FNL |
| CMAQ | Version | 5.0.2 |
| | MCIP | Version 4.2 |
| | ガス/エアロゾル反応過程 | SAPRC07 & AERO6 |

Table 3-2 排出量データ

| | |
|-----------------------|--|
| 東アジア人為起源 (日本を除く) | Regional Emission inventory in Asia (REAS) version 2(Kurokawa et al., 2013) |
| 国内人為起源 (自動車・船舶を除く) | EAGrid2010-Japan (福井ら, 2014) |
| 国内船舶 | OPRF's Ship Emission inventory (海洋政策研究財団, 2010) |
| 国内自動車 | JATOP Emission Inventory-Data Base 2011 Automobile Source (JEI-DB2011-AS) (石油エネルギー技術センター, 2012) |
| 植物起源 | Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature (MEGAN) version2.04 (Guenther et al., 2006) |
| 火山 | Aerosol Comparisons between Observations and Models (AeroCom) (Diehl et al., 2012) 気象庁火山活動報告資料(浅間山、御嶽山、三宅島、阿蘇山、桜島、口之永良部島)(気象庁, 2018(a)) |

3.2.2 PM_{2.5}観測

観測データには、九州大学応用力学研究所屋上(以下、福岡)に設置したエアロゾル化学成分連続自動分析装置(ACSA-12)(紀本ら, 2013)で測定した1時間毎の硫酸塩(SO₄²⁻)濃度、硝酸塩(NO₃⁻)濃度を使用した。

3.3 結果と考察

3.3.1 高濃度時の気象状況

3月24日から29日の天気図を Fig.3-3 に示す（気象庁，2018(b)）。Fig.3-3 から、この期間、西日本から東日本にかけて広く帯状の高気圧に覆われており、さらに、九州の西側に高気圧中心があることが判る。これは、Fig.1-7 中の B に高気圧中心がある場合に該当し、高気圧性の時計回りの気流に乗って、中国北部の汚染が国内へ輸送されやすい状況であったといえる。3月24日から29日の長期間ほぼ同じ位置に高気圧が停滞しているが、これは、日本東岸でジェット気流が蛇行・収束し、高気圧の東進が妨げられたためである。

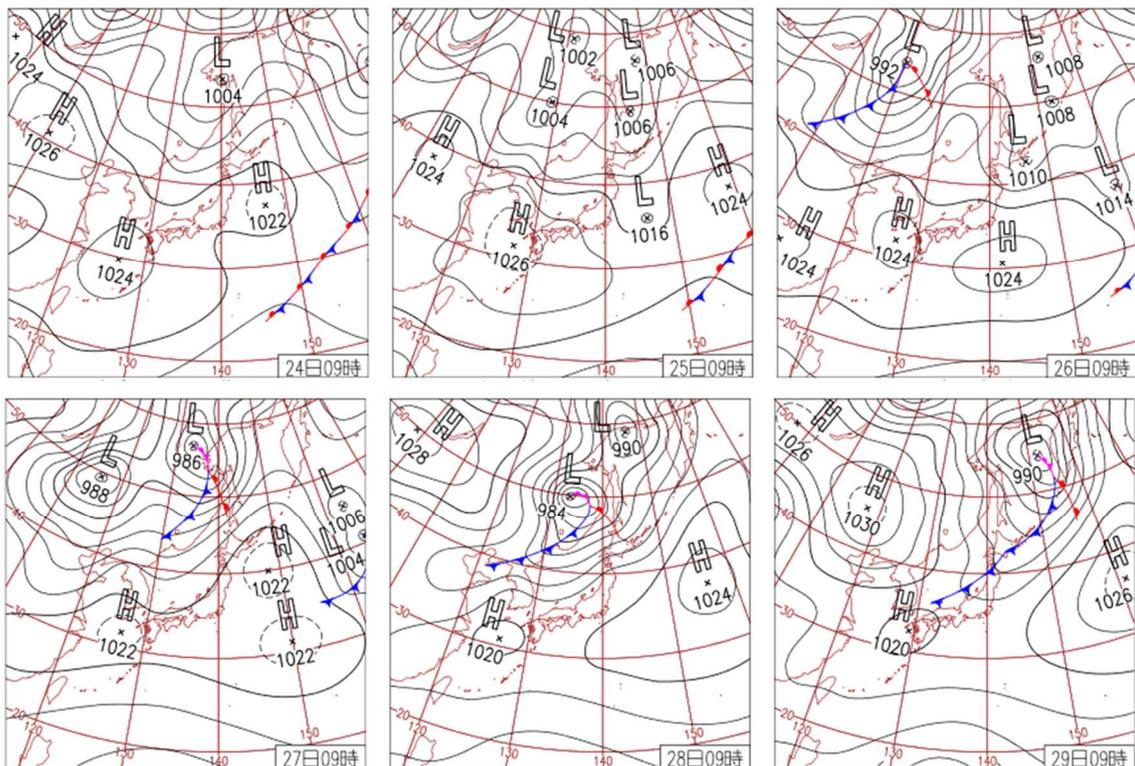


Fig.3-3 3月24日から29日の天気図（気象庁，2018(b)）

24日から26日9:00に福岡管区気象台で観測された温位および水蒸気混合比のエマグラムを Fig.3-4 に示す。Fig.3-4 から、24日は1000m、25日は800m、1500m、26日は200m、800m付近に逆転層が確認できた。混合比は逆転層底部から上部にかけて

急激に低下し、逆転層より上層で低くなっていた。これより、高気圧性の下降気流による沈降性逆転層が生成していたと考えられる。

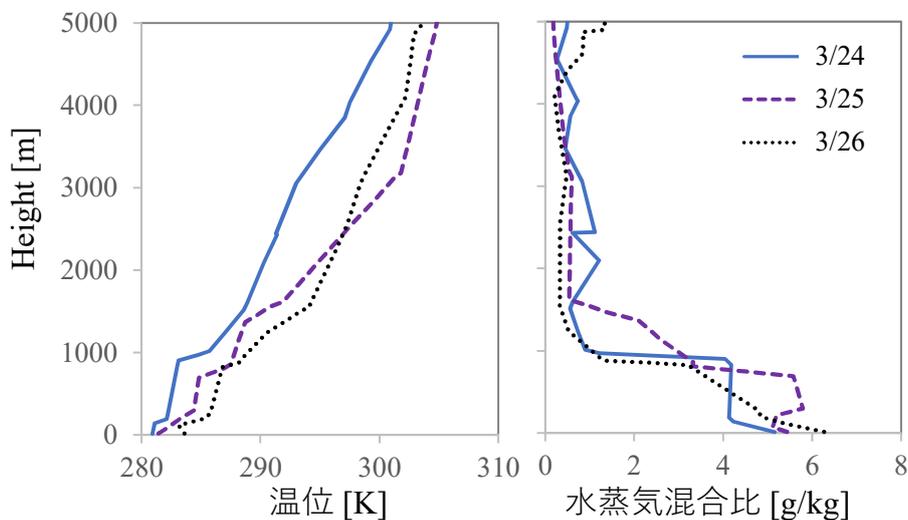


Fig.3-4 福岡管区気象台における温位と水蒸気混合比

3.3.2 PM_{2.5}の輸送過程

3月24日から26日のモデル(D01)によるPM_{2.5}濃度の12時間毎の水平分布をFig.3-5に示す。九州の西に存在する高気圧に伴う高気圧性循環により、中国北東部の高濃度汚染気塊が韓国を経由し、日本に流入していたことが判る。3.3.1で述べたように、ジェット気流が蛇行・収束によって、この高気圧が24日から26日まで停滞したことで、高濃度汚染気塊の流入が長期間続いていた。26日3:00には、北海道の西に位置する低気圧の影響が強まったことで、対馬海峡付近の風向が北西から南西へ変わり、日本への汚染気塊の流入が減少した。

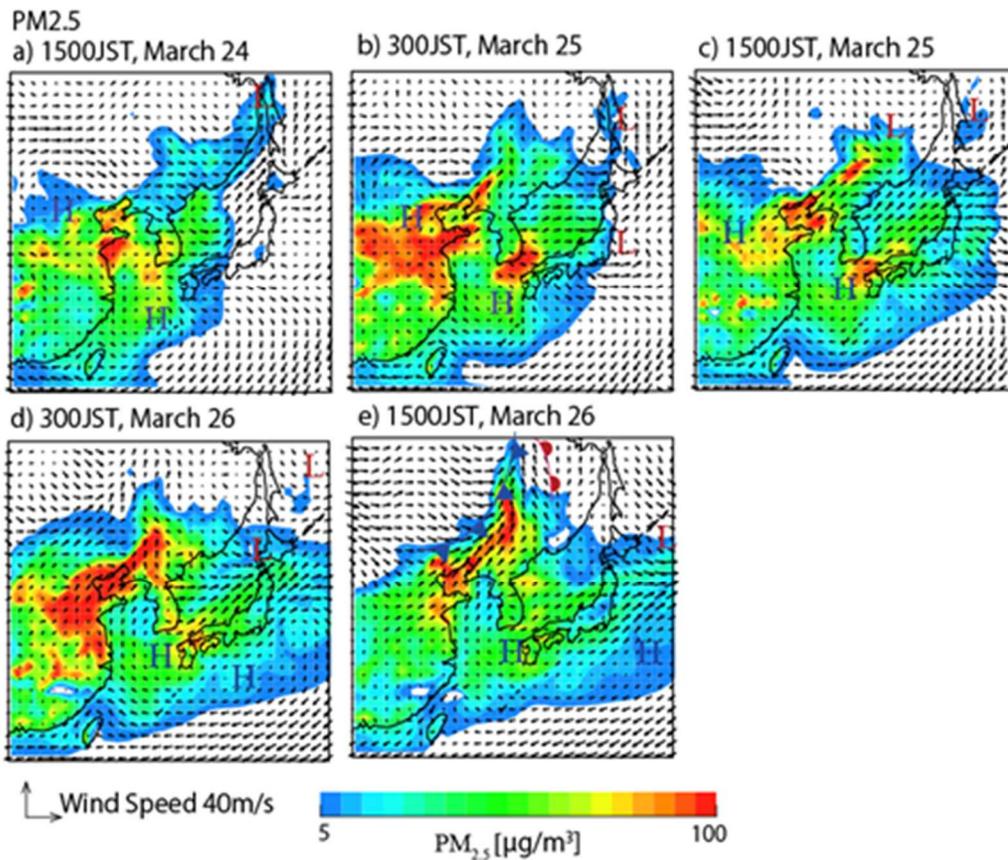


Fig.3-5 PM_{2.5}濃度の水平分布 (D01, z≐15m)

24日から26日のモデル(D01)による微小モードのSO₄²⁻、NO₃⁻およびO₃濃度の12時間毎の水平分布をそれぞれFig.3-6、3-7、3-8に示す。SO₄²⁻、NO₃⁻共に西よりの風によって国外から輸送されているが、SO₄²⁻は中国からの影響が大きく、NO₃⁻は韓国からの影響も大きいことが判る。また、SO₄²⁻、NO₃⁻と共にO₃も中国大陸から越境輸送されていたことが判る。

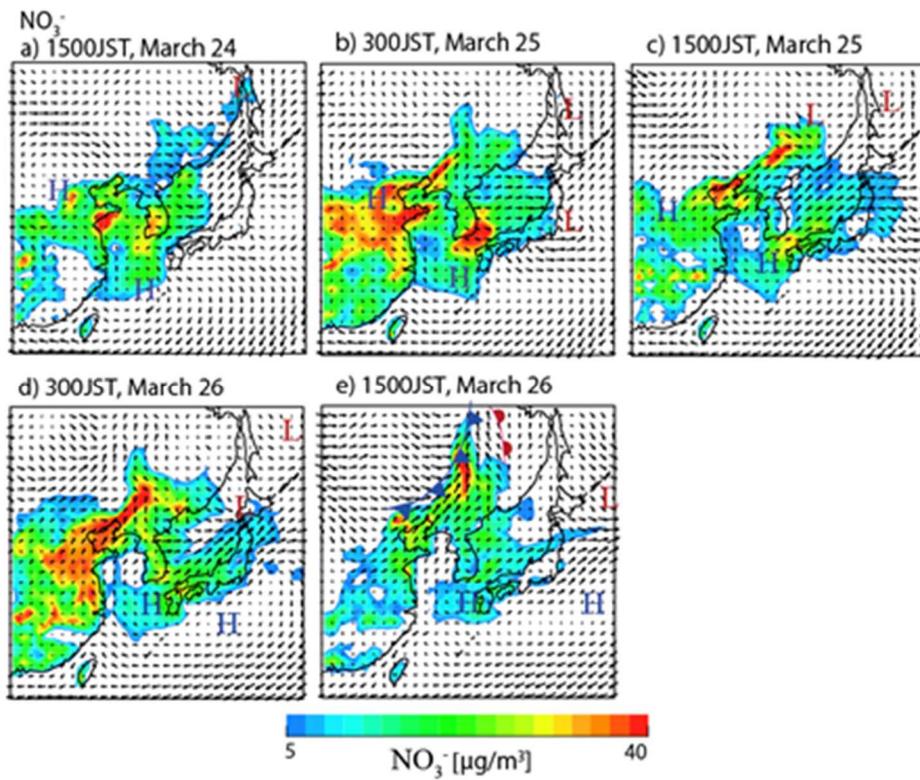


Fig.3-6 NO₃⁻ 濃度の水平分布 (D01、z≐15m)

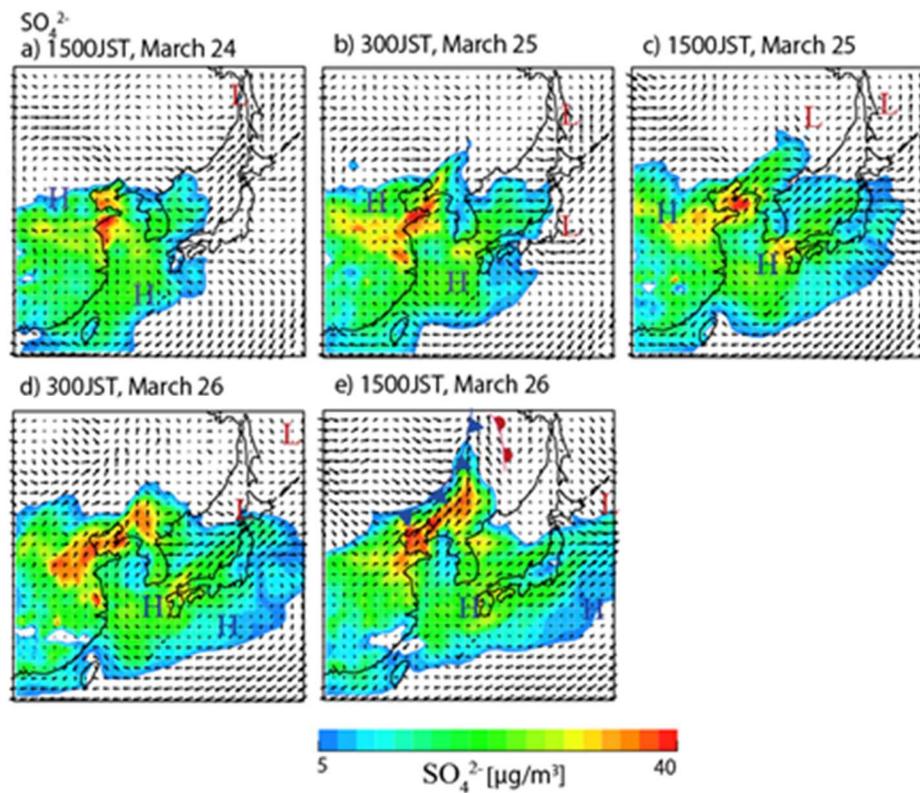


Fig.3-7 SO₄²⁻ 濃度の水平分布 (D01、z≐15m)

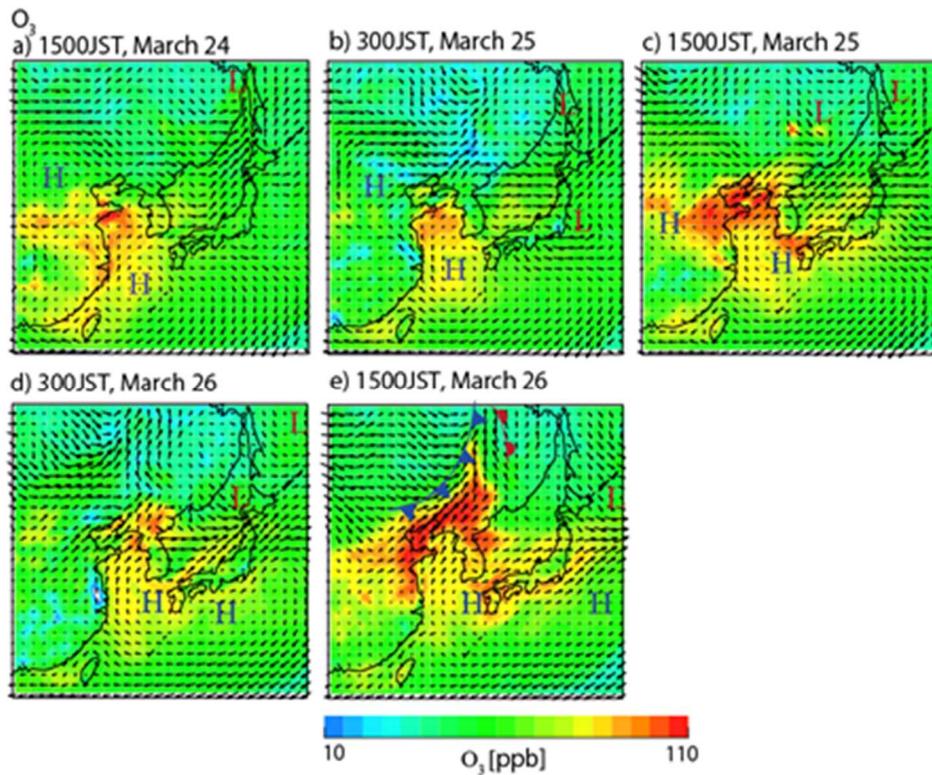


Fig.3-8 O₃ 濃度の水平分布 (D01、z≒15m)

24日から25日のモデル(D02)によるO₃、微小モードのNO₃⁻とHNO₃濃度の和(NO₃⁻+HNO₃)、の6時間毎の水平分布をそれぞれFig.3-9、3-10に示す。O₃の高濃度領域とNO₃⁻+HNO₃の高濃度領域を比較すると、夜間から朝にかけて(3:00, 21:00, 9:00)は、NO₃⁻+HNO₃が高濃度となった領域でO₃濃度は低くなり、日中(15:00)は、NO₃⁻+HNO₃とO₃の高濃度領域がほぼ一致していた。これは、越境輸送されたO₃が輸送中に式(3-1)、(3-2)に示すように、NO、NO₂の酸化に寄与しており、日中はO₃の生成が起るためO₃の高濃度領域とNO₃⁻+HNO₃の高濃度領域が一致するが、夜間はO₃がNO、NO₂の酸化に使用されることで減少し、NO₃⁻、HNO₃は酸化により生成したためと考えられる。



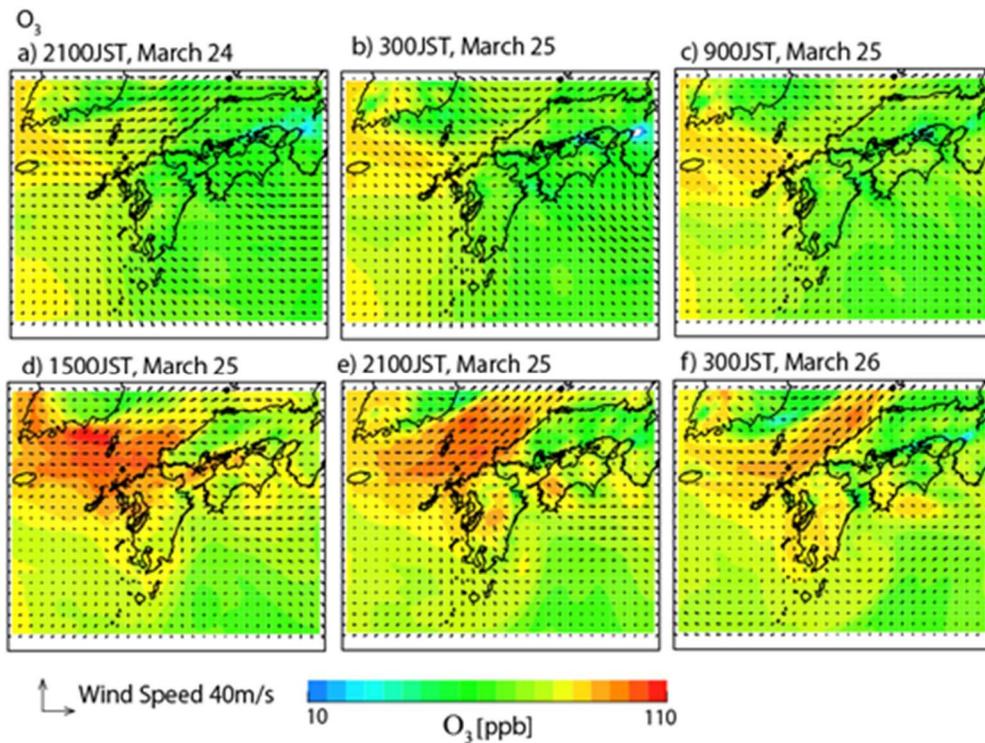


Fig.3-9 O_3 濃度の水平分布 (D02、 $z \doteq 15m$)

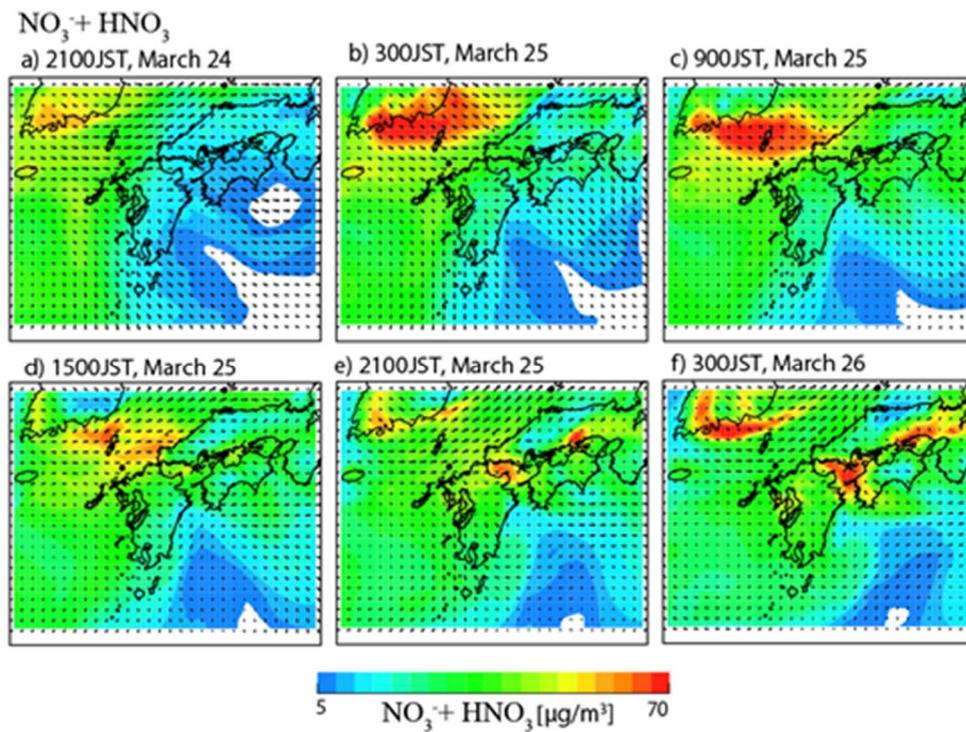


Fig.3-10 $NO_3^- + HNO_3$ 濃度の水平分布 (D01、 $z \doteq 15m$)

3.3.3 濃度上昇要因の解析

ACSA-12 による SO_4^{2-} 、 NO_3^- 濃度の観測結果とモデルによる計算結果を合わせて Fig.3-11(a)、(b)に示す。観測値に対して計算値が過大であるが、濃度の増減傾向を捉えることはできていた。計算に使用した国外人為起源排出量データは REAS2008 であり、その最終年は 2008 年である。気象・地球観測衛星 Aura に搭載された Ozone Monitoring Instrument による観測データ (NASA, 2018)では、2018 年の中国からの SO_2 排出量は、2008 年に比べて 60%、 NO_x 排出量は 40%減少している。計算にはこの排出量変化が含まれないため、観測値に対して計算値が過大になったと考えられる。観測、モデル共に、24 日から 26 日にかけて SO_4^{2-} 、 NO_3^- 濃度が高まり、国外からの高濃度汚染気塊の流入が減少した 26 日から、 NO_3^- 濃度が大きく減少していた。 SO_4^{2-} 濃度は 26 日以降緩やかに減少しているが、30 日付近まで高濃度が継続していた。ここで、以下で定義される F_S 、 F_N および NO_2 濃度の太宰府における時間変化を Fig.3-11(c)に示す。 F_S 、 F_N は 0 から 1 の値を取り、 F_S は SO_2 の粒子化が、 F_N は NO_2 の粒子化が進むほど値は大きくなる。

$$F_S = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{SO}_2] + [\text{SO}_4^{2-}]} \quad (3-3)$$

$$F_N = \frac{[\text{NO}_3^-]}{[\text{HNO}_3] + [\text{NO}_3^-]} \quad (3-4)$$

F_S は 26 日付近から、緩やかに増加している。越境汚染により流入する SO_2 が減少し、さらにそれまでに蓄積されていた SO_2 も、時間の経過と共に、式(3-5)~(3-7)に示す気相反応や式(3-8)~(3-12)に示す液相反応によって酸化され、 SO_4^{2-} を生成したためと考えられる。 F_N は、26 日付近から減少傾向がみられた。これは、26 日付近から越境汚染により粒子として流入する NO_3^- が減少したためと考えられる。なお、いずれの日においても 7:00、18:00 付近で F_N 、 NO_2 が極大となっていた。7:00、18:00 は通勤時間帯であることから、近傍の道路交通量の増加による NO_2 排出量の増加を反映したためと考えられる。

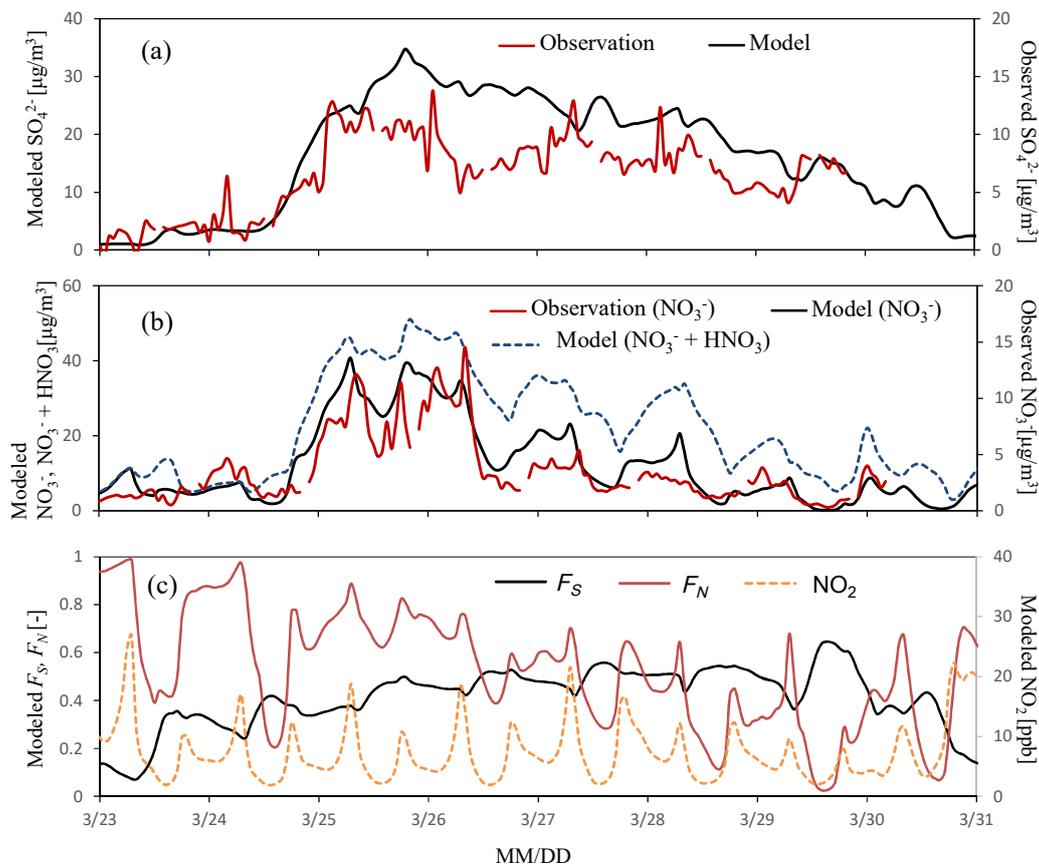
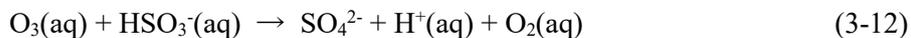
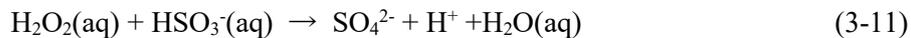
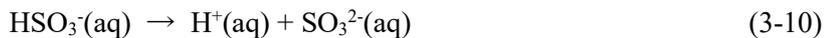
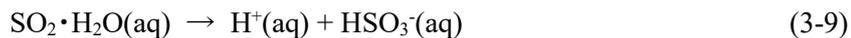
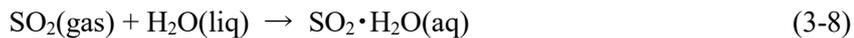


Fig.3-11 福岡における SO_4^{2-} 、 NO_3^- と F_S 、 F_N 、 NO_2 の経時変化

(a) SO_4^{2-} の計算値と観測値、(b) NO_3^- 、 $\text{NO}_3^- + \text{HNO}_3$ の計算値と NO_3^- の観測値、
(c) F_S 、 F_N 、 NO_2 濃度の計算値



福岡の CMAQ での PM_{2.5} 濃度および温位の鉛直分布を Fig.3-12 に示す。Fig.3-12 から、高気圧性の下降気流により断熱昇温が起きていることが確認できた。また、特に高濃度となった 25、26 日は、どちらも Fig.3-4 のエマグラム中の逆転層位置である高度約 800m 以下の濃度が上昇していた。これは沈降性逆転層によって鉛直方向の拡散が抑制されたことで、逆転層より下層に汚染が蓄積したと考えられる。

以上から、国外からの汚染気塊の流入が減少した 26 日以降は、SO₄²⁻については (NH₄)₂SO₄ 等の硫酸塩粒子として滞留し続けたため、長期間高濃度が持続したと考えられる。一方 NO₃ は SO₄²⁻ と異なり、NH₄NO₃ として流入しても、温度の上昇に伴いガスへ分解されるため、SO₄²⁻ のように長期間滞留することができず、国外からの流入の減少と共に、濃度が急激に減少したと考えられる。

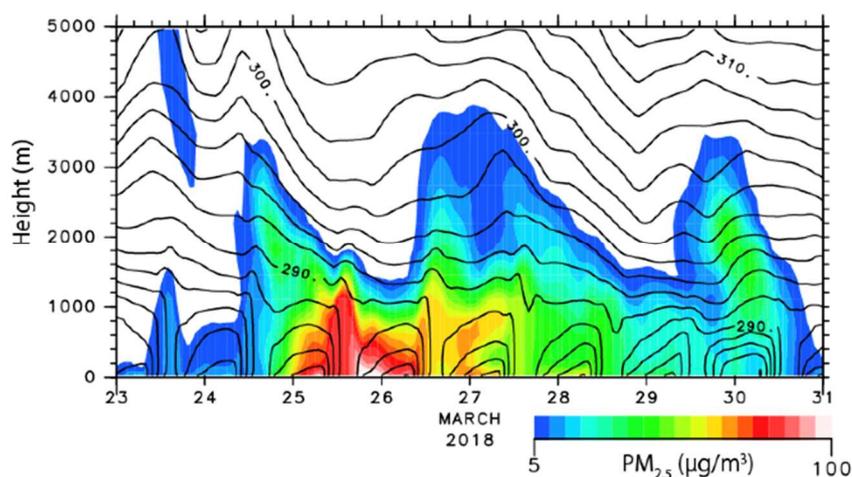


Fig.3-12 福岡における PM_{2.5} 濃度と温位の鉛直分布

3.3.4 越境汚染寄与濃度の地域変化

全排出量を含めた標準計算を CNTL、国内人為起源排出量を 0 とした計算を JPEM0 とし、福岡、隠岐、大阪における SO₄²⁻、NO₃ 濃度の CNTL および JPEM0 を Fig.3-13 に示す。福岡、大阪は共に都市部であるが、福岡は九州北部に位置するため大阪に比べて越境汚染の影響を受けやすく、大阪は福岡よりも地域発生源からの

排出量が多い特徴を持つ。

SO_4^{2-} については、いずれの地域においても CNTL と JPEM0 の濃度差が小さく、越境汚染の寄与が大きいことが示唆された。一方 NO_3^- については、CNTL と JPEM0 の濃度差は地域によって異なっていた。隠岐では CNTL と JPEM0 の濃度差は無く、ほぼ越境汚染の影響であることが示された。福岡では 24 日夕方から 26 日夜間までは CNTL と JPEM0 の濃度差は小さく越境汚染の影響が大きい、27 日からは濃度差が大きくなり、地域汚染の寄与が増加したことが示唆された。大阪では、24 日夕方から 26 日夜間にかけてやや越境汚染の寄与もみられるが、福岡、隠岐に比べると寄与濃度は少なく、期間をとおして地域汚染の影響が大きかったことが示唆された。また、ピークの形状に着目すると、 SO_4^{2-} は日内変動の少ない幅の広い形状をしているが、 NO_3^- は夜間に濃度が増加し、日中に濃度が減少する傾向がみられた。 NO_3^- の日内変動が最も顕著な大阪について、 $\text{NO}_3^-+\text{HNO}_3$ の濃度変化を Fig.3-13(d)に示す。Fig.3-13(c)と(d)を比較すると、 NO_3^- のみ対して、 $\text{NO}_3^-+\text{HNO}_3$ では日中の濃度が増加していることが判る。これは、温度上昇によって NH_4NO_3 の平衡が気相側にシフトし、 HNO_3 が増加したことによると考えられる。しかし、 $\text{NO}_3^-+\text{HNO}_3$ においても、夜間に比べて日中の濃度は大きく減少しており、 HNO_3 の沈着等が起きた可能性が考えられた。

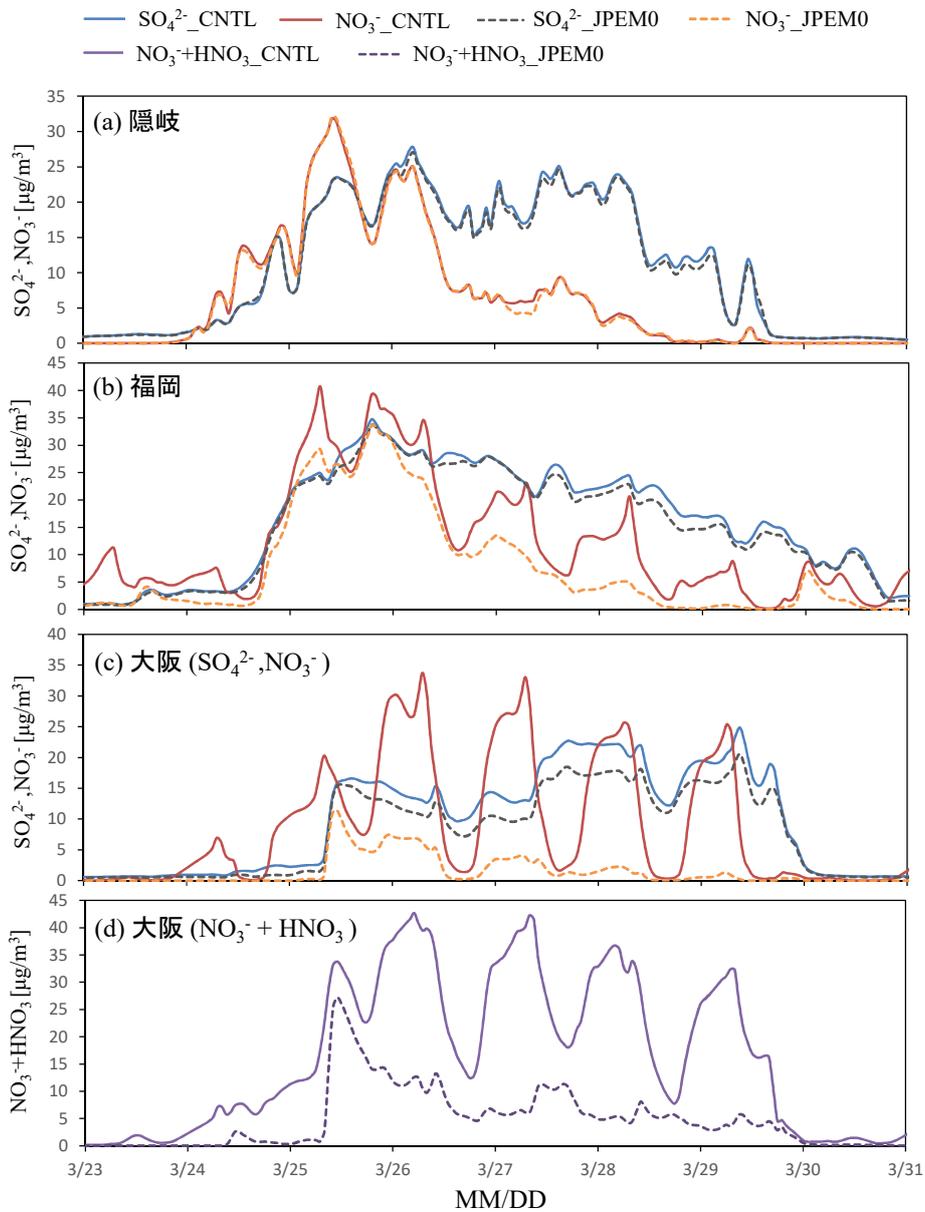


Fig. 3-13 SO₄²⁻, NO₃⁻ 濃度の経時変化 (a) 隠岐、(b) 福岡、(c) 大阪；
 (d) 大阪における NO₃⁻ + HNO₃ 濃度の経時変化

3.4 結言

2018年3月下旬に、国内広域でPM_{2.5}環境基準を超過し、高濃度の大気汚染が1週間程度継続する現象が観測された。この事例について、成分測定およびシミュレーションによる解析を行った結果、以下のことが明らかとなった。

(1) 高濃度となった3月24日から30日は、日本東岸でジェット気流が蛇行・収束したことで高気圧の東進が妨げられ、長期間西日本、東日本が広く帯状の高気圧に覆われていた。高気圧により沈降性逆転層が発生し、鉛直方向の拡散が抑制されたことで、逆転層より下層に汚染が蓄積しやすい状態となっていたことが示された。

(2) ACSA-12によるSO₄²⁻、NO₃⁻濃度の観測結果とモデルによる計算結果から、福岡におけるSO₄²⁻、NO₃⁻は、共に西よりの風によって国外から輸送されており、越境汚染の影響が強かった24日から26日にかけて、特に濃度が高くなっていたことが判った。また、越境汚染による流入が減少した26日以降は、SO₄²⁻とNO₃⁻で濃度変化が異なることが明らかになった。

SO₄²⁻については、(NH₄)₂SO₄等の硫酸塩粒子として滞留し続けたため、26日以降も長期間高濃度が持続した。一方NO₃⁻はSO₄²⁻と異なり、NH₄NO₃として流入しても、温度の上昇に伴いガスへ分解されるため、SO₄²⁻のように長期間滞留することができず、26日以降は国外からの流入の減少と共に、濃度が急激に減少した。

(4) モデルによる感度解析の結果、SO₄²⁻とNO₃⁻の主な発生源が、地域の特徴によって異なることが明らかになった。SO₄²⁻についてはいずれの地域においても越境汚染の影響が大きいことが判った。一方NO₃⁻は、太宰府・隠岐では24日夕方から26日夜間まで越境汚染の影響が大きく、大阪では、太宰府・隠岐に比べて地域汚染の影響が大きいことが判った。このことから、国内西側の方が東側に比べて越境汚染の影響が大きく、また、都市部は離島に比べて地域汚染の影響が大きいことが明らかになった。

第4章 火山由来 SO₂ による PM_{2.5} 高濃度事例の寄与解析

4.1 緒言

2018年7月16日から21日にかけて、九州・山陰・瀬戸内・北陸地方の複数の地点で日平均値が 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超える高濃度 PM_{2.5} が観測された。7月16日から20日の測定局における PM_{2.5} 日平均値を Fig.4-1 に示す。PM_{2.5} 濃度は、環境省大気汚染物質広域監視システム（環境省，2018(b)）のデータを使用した。瀬戸内地方は16日から濃度が高く、その後も高濃度が続いているが、九州・山陰・北陸地方は西から順に濃度が上昇していたことが判る。

日本において、西から順に広域で PM_{2.5} が高濃度となる要因の1つとしては、3章で扱った越境汚染が挙げられる。しかし、7月16日から21日については、Fig.4-2 に示すように、日本付近は夏季の太平洋高気圧に覆われており、越境汚染時に卓越する中国大陸からの強い西～北西の風はみられなかった（気象庁，2018(b)）。

一般に、夏季の太平洋高気圧に覆われると、太平洋上からの清浄な大気の流入により、国内の PM_{2.5} 濃度は減少すると考えられる。そのため、夏季に PM_{2.5} が高濃度となるのは、工場等のローカルの人為起源 SO₂ 排出量の多い地域であることが多い。2016年7月1日から3日に関東地方、8月13日から16日に瀬戸内地方で日平均値が 35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超える PM_{2.5} が観測されている（環境省，2018(b)）。しかし、これら事例では狭い領域で濃度が上昇していたのに対し、本事例では日本海側広域にわたって濃度が上昇しており、さらに、平常は濃度の低い北陸地方でも、日平均値 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超える PM_{2.5} が観測されていた。

越境汚染以外で PM_{2.5} 濃度上昇に寄与する要因としては、火山からの SO₂ が挙げられる。1.1.2 で述べたように、2010年の桜島からの年間 SO₂ 排出量は約 520Gg（気象庁，2018(a)）であり、これは2010年の国内人為起源 SO₂ 排出量の推定値約 588Gg（福井ら，2014）と同程度である。桜島は国内で最も排出量の多い火山であり、国内火山からの SO₂ 排出量の約 1/3 を占める。桜島の影響範囲については、鶴野と若松

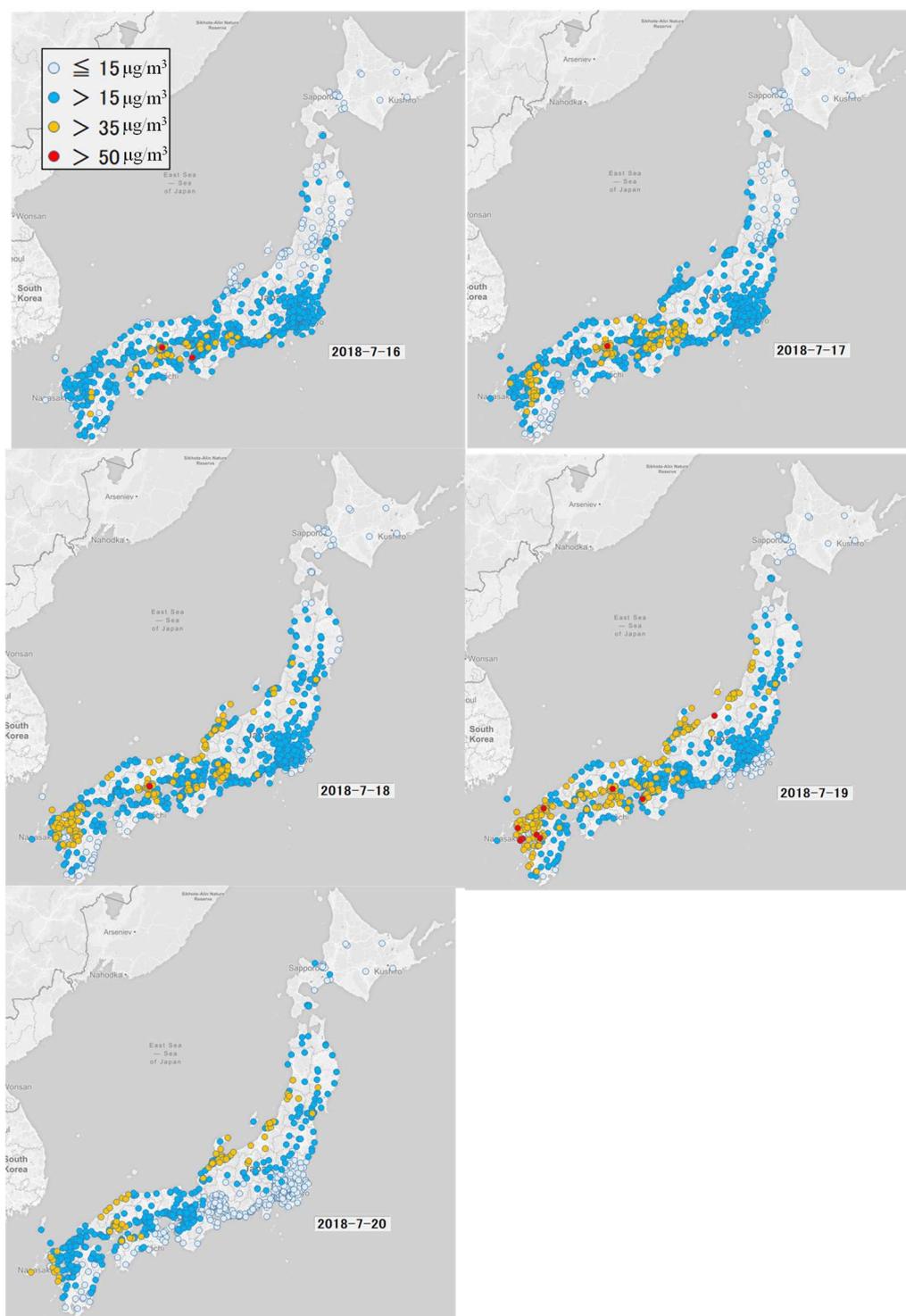


Fig.4-1 測定局におけるPM_{2.5}濃度日平均値

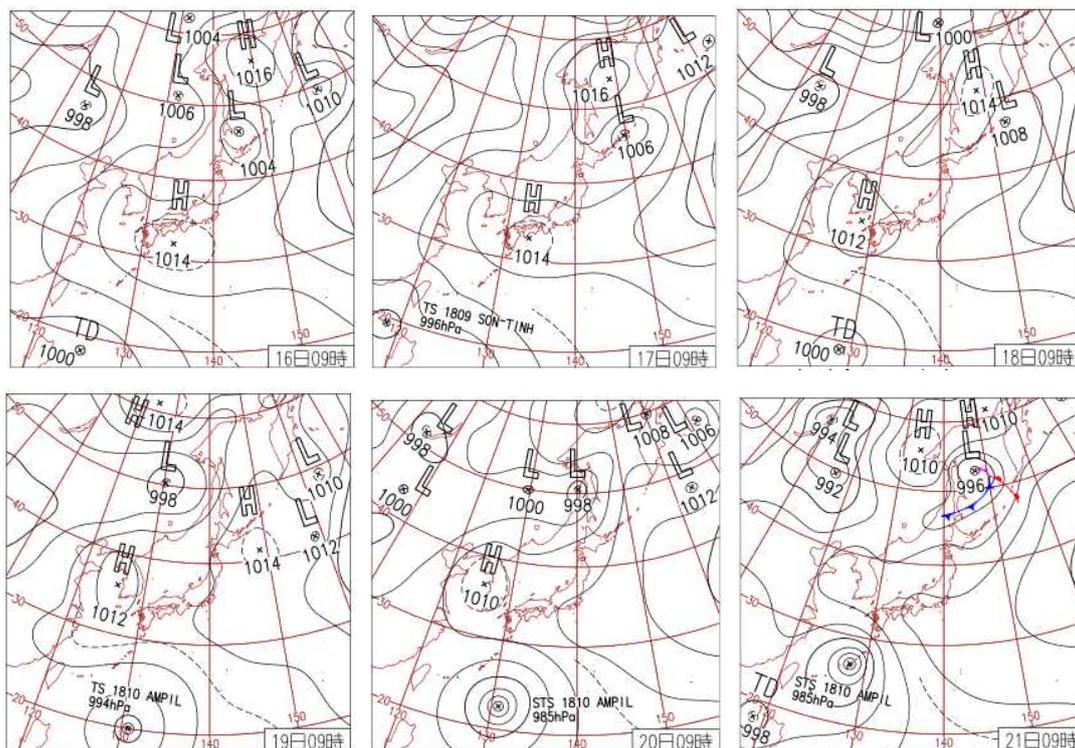


Fig.4-2 2018年7月16日から21日の天気図 (気象庁 (b), 2018)

(1996) が、桜島から放出された SO_2 が長崎県北部まで輸送された事例を報告している。また、水野ら (1996) は、桜島から放出された SO_2 や生成した硫酸粒子が太平洋側を通過して関東まで輸送された事例を報告している。

本章では、2018年7月16日から21日に観測された $\text{PM}_{2.5}$ 高濃度事例について、火山からの SO_2 に着目し、化学輸送モデルによるシミュレーションおよび自動測定機による成分測定結果を用いて解析を行う。

4.2 方法

4.2.1 計算領域と計算条件

計算領域は、東アジア域 (D01、64km 格子) および西日本域 (D02、16 km 格子) で2way ネスティングした。計算領域を Fig.4-3 に示す。

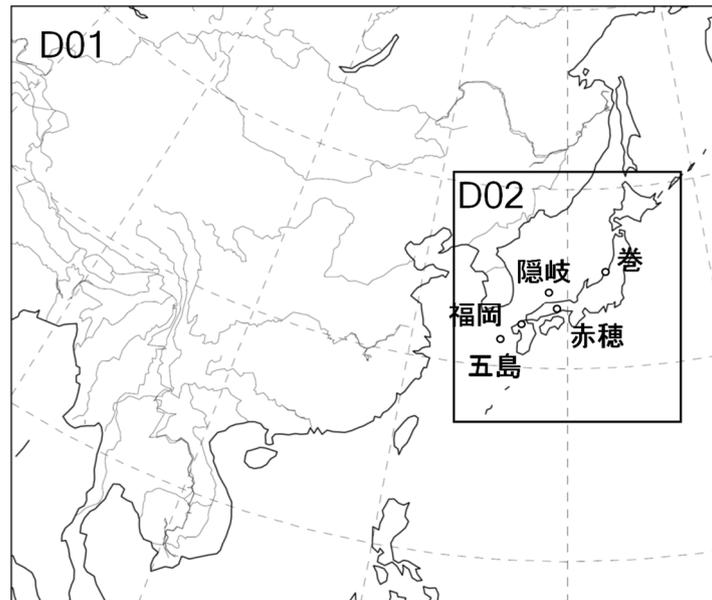


Fig.4-3 WRF/CMAQ 計算領域

鉛直層は、地表面から上空 100hPa までを 39 層に分割した。東アジア域の計算には、米国環境予報センター (NCEP) の全球客観解析データ (FNL) (CISL Research Data Archive, 2018) を使用した。日本域の計算には、気象庁メソ客観解析データ (JMA-MANAL (Meso Analysis)) と NCEP の海面水温データ (RTG-SST-HI) (Gemmill et al., 2006) を使用した。JMA-MANAL に含まれない地表面物理量等は、NCEP-FNL で補完した。WRF および CMAQ の計算条件を Table 4-1 に示す。なお、WRF/CMAQ の計算期間は 7 月 2 日～7 月 25 日とし、7 月 16 日～21 日を解析対象期間とした。PM_{2.5} 中の成分解析データには、D02 の計算結果を用いた。計算に使用した各排出量データを Table 4-2 に示す。なお、東アジアの排出量データである Regional Emission inventory in Asia (REAS) version 2 (Kurokawa et al., 2013) に含まれる NH₃ は月変化をもたないため、Streets et al. (2003) に基づいて排出量の季節変動を補正した。また、REAS version 2 は 2008 年の排出量が最終年であることから、近年の濃度変化を反映させるため、Zheng et al. (2018) を参考に、中国からの SO₂ 排出量を 60%、NO_x 排出量を 40%削減した。また、韓国の SO₂ 排出量についても、気象・地球観測衛星 Aura に搭載された Ozone Monitoring Instrument による観測データ (NASA, 2018) の 2008 年から近年までの SO₂ 濃度推移をもとに 40%削減した。

Table 4-1 WRF / CMAQ 計算条件

| | Parameter | Setting |
|------|--------------|--|
| | 水平解像度 | 64 km×64 km (D01:East Asia) 16 km×16 km (D02:Japan) |
| | 鉛直層数 | 39 (~100 hPa) |
| | 解析期間 | 2018.7.16 ~ 2018.7.21 |
| WRF | Version | ARW 3.9.1.1 |
| | 地理データ | USGS GTOPO30 (地形データ) USGS 25 Category (土地利用データ) NCEP FNL (D01:東アジア域) |
| | 気象データ | JMA-MANAL (D02:日本域) RTG-SST-HI (D02:日本域) |
| CMAQ | Version | 5.0.2 |
| | MCIP | Version 4.2 |
| | ガス/エアロゾル反応過程 | SAPRC07 & AERO6 |

Table 4-2 排出量データ

| | |
|-----------------------|---|
| 東アジア人為起源 (日本を除く) | Regional Emission inventory in Asia (REAS) version 2 (Kurokawa et al., 2013) |
| 国内人為起源 (自動車・船舶を除く) | EAGrid2010-Japan (福井ら, 2014) |
| 国内船舶 | OPRF's Ship Emission inventory (海洋政策研究 財団, 2010) |
| 国内自動車 | JATOP Emission Inventory -Data Base 2011 Automobile Source (JEI-DB2011- AS) (石油エネルギー技術センター, 2012) |
| 植物起源 | Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature (MEGAN) version2.04 (Guenther, 2006) |
| 火山 | Aerosol Comparisons between Observations and Models (AeroCom) (Diehl et al., 2012) 気象庁火山活動報告資料 (阿蘇山, 桜島) (気象 庁, 2018(a)) |

火山からの SO₂ 排出量については、AeroCom のデータを使用した。ただし、SO₂ 排出量の多い桜島・阿蘇山については、気象庁の火山活動資料 (気象庁, 2018(a)) をもとに排出量データを作成した。火山ガス放出量調査は月数回程度であるため、排出量は次回調査までの間、前回の排出量が継続していると仮定している。また、火山ガスの温度による浮力の効果を考慮し、排出量は山頂～約 2000 m までの層に対して、中間で最も高濃度となるよう勾配をつけて分配している。解析対象期間の桜島の SO₂ 排出量は 1300～1700 ton/day、阿蘇山は約 500 ton/day であり、桜島の排出量は阿蘇山より 3 倍程度大きく、桜島の影響が大きいことが判る。解析対象期間における人為起源および火山からの SO₂ 排出量の平均値を Fig.4-4 に示す。

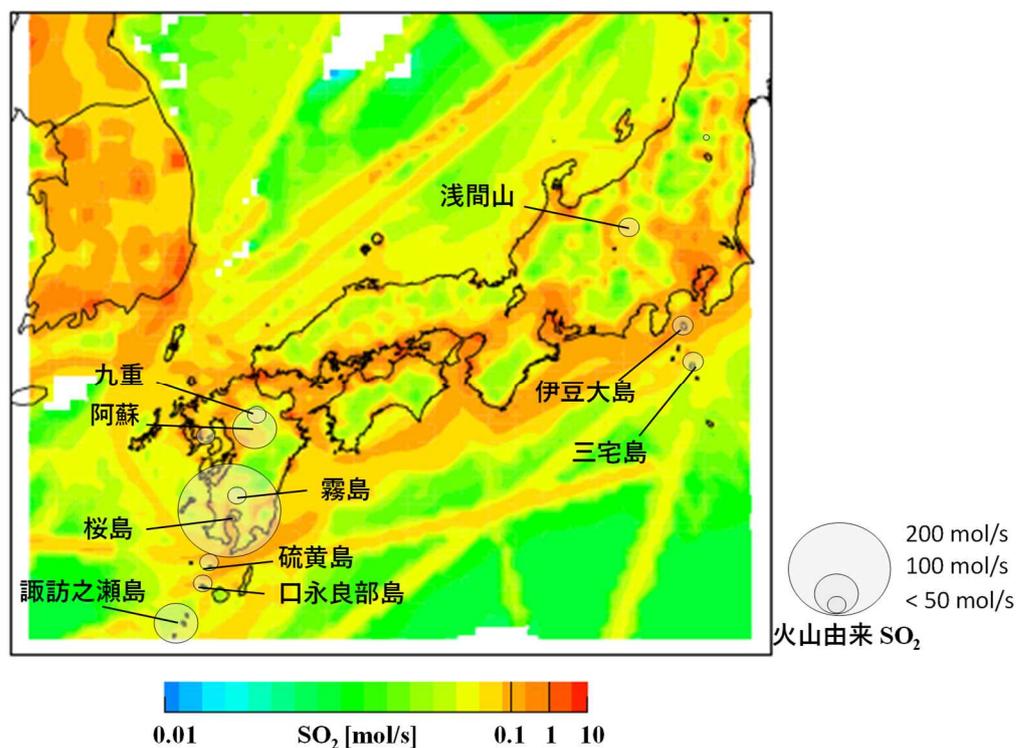


Fig.4-4 人為起源 SO₂ (カラーコンター) および火山由来 SO₂ (○印)

4.2.2 プロセス解析

本章では、CMAQ の Process analysis の integrated process rates (IPRs)における、 SO_4^{2-} 濃度に関する、気相反応で生成した低揮発性ガス(H_2SO_4)が凝縮などにより粒子化する過程 (AERO)、雲過程 (CLDS)、水平移流・拡散 (HADV+HDIF)、鉛直移流・拡散 (VADV+ZDIF)、乾性沈着 (DDEP) を考慮した。ある時間の SO_4^{2-} 濃度変化量は式(4-1)で示される。なお、CLDS には液相反応、湿性沈着、雲内の対流輸送が含まれる。

$$\frac{\Delta \text{SO}_4^{2-}}{\Delta t} = (\text{AERO}) + (\text{CLDS}) + (\text{HADV} + \text{HDIF}) + (\text{VADV} + \text{ZDIF}) + (\text{DDEP}) \quad (4-1)$$

4.2.3 $\text{PM}_{2.5}$ 成分および SO_2 濃度測定

$\text{PM}_{2.5}$ 成分濃度データは、環境省設置の自動測定機による測定結果を使用した (環境省, 2018(c))。環境省設置の自動測定機とは、平成 29 年 4 月より全国 10 ヲ所に設置された、毎時間の $\text{PM}_{2.5}$ 成分の連続測定を行う機器である。本研究では、国設五島酸性雨測定所 (以下、五島)、福岡市の福岡大学 (以下、福岡)、国設隠岐酸性雨測定所 (以下、隠岐)、兵庫県の赤穂市役所 (以下、赤穂)、国設新潟巻酸性雨測定所 (以下、巻) に設置された大気エアロゾル化学成分連続自動分析装置 ACSA-14 (紀本電子工業製。以下、ACSA-14) による成分測定データ速報値を解析に使用した。また、ACSA-14 の β 線吸収法による $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度の測定結果も使用した。 SO_2 濃度データは、環境省大気汚染物質広域監視システム (環境省, 2018(b)) のデータを使用した。なお、五島、福岡は ACSA-14 設置場所に SO_2 計が無いため、五島については長崎の離島エリアである壱岐局 (以下、壱岐)、福岡は福岡大学近郊である祖原局の測定データを使用した。

4.3 結果と考察

4.3.1 観測結果とモデル計算結果の比較

Fig.4-5 に五島、福岡、隠岐、赤穂、巻における ACSA-14 によって測定された PM_{2.5} 中の硫酸イオン (以下、SO₄²⁻)、硝酸イオン (以下、NO₃⁻)、水溶性有機化合物 (以下、WSOC)、光学的黒色炭素粒子(以下、OBC) 濃度の日平均値を示す。なお、WSOC は総炭素濃度 (µgC/m³) として算出された値を、マレイン酸に換算して µg/m³ 単位に変換した。成分中の Others は、ACSA-14 で測定された PM_{2.5} 質量濃度と、SO₄²⁻、NO₃⁻、WSOC、OBC の和との差分である。Others には、アンモニウムイオンや非水溶性有機化合物などが含まれると考えられる。Fig.4-5 から、いずれの日、地点においても SO₄²⁻ は PM_{2.5} 質量濃度に占める割合が約 30~50% と高かったことが判る。一方、NO₃⁻ の割合は 0.5~7% 程度と低かった。大気中のアンモニア、硝酸は常温で NH₄NO₃ ⇌ HNO₃ + NH₃ の平衡状態にある。速水と藤田 (2004) は、首都圏 (東京都 狛江市) における長期観測結果から、HNO₃ のガス-エアロゾル分配は明瞭な季節変化を示し、気相濃度は暖候期に 40~50% に達し、冬季は 5% 以下となることを示している。7 月 16 日から 21 日にかけては、気温が高かったため、NH₄NO₃ ⇌ HNO₃ + NH₃ の反応が右へ進み、全硝酸の多くが HNO₃ ガスとして存在したと考えられる。

五島、福岡では 7 月 16 日、隠岐では 17 日、巻では 18 日から PM_{2.5} 濃度が上昇しており (Fig.4-5 中 矢印)、高濃度の汚染気塊が西から東へと流れていたことが示唆される。一方、赤穂は濃度の立ち上がりが見られず、14 日から 20 日まで高濃度が続き、他地点と異なる傾向を示していた。

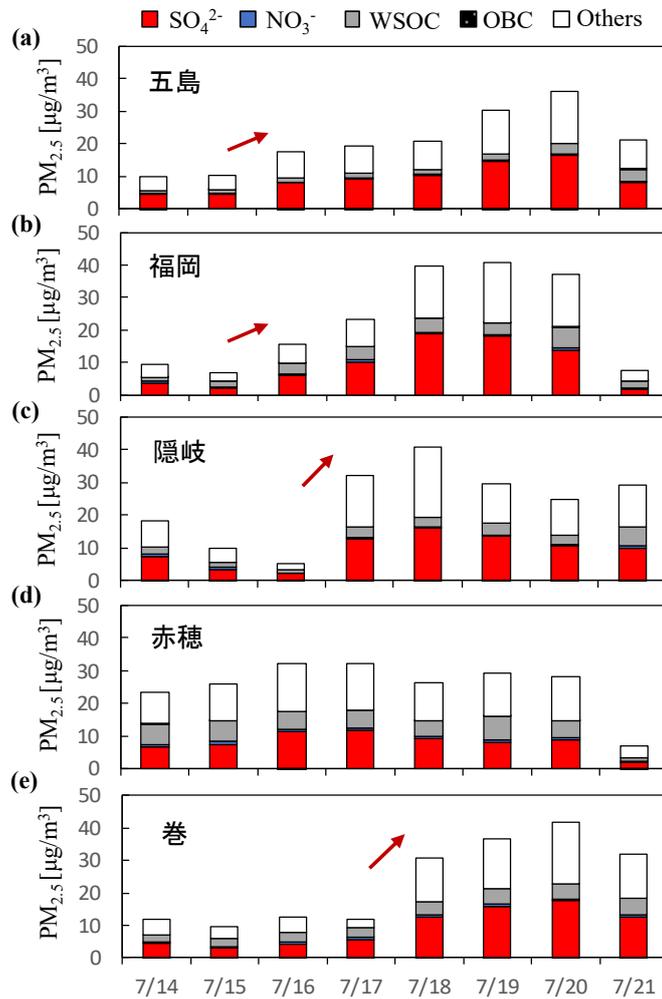


Fig.4-5 ACSA-14 による PM_{2.5} 成分分析データ（日平均値）

PM_{2.5} 濃度への影響が大きい SO₄²⁻について、モデルの再現性を検討した。測定結果と計算結果の比較を Fig.4-6 に示す。なお、比較は測定地点と対応する計算格子（16km）で行っているが、取り扱う現象の規模が大きいことから、点と格子での相違は少ないと考えられる。計算結果には、全排出量を含めた標準計算の SO₄²⁻濃度 (CNTL) に加え、国内火山からの SO₂ 排出量を 0 とした感度解析結果 (volc0) も示しているが、感度解析については 4.3.2 で議論する。図中の N、MFB、MFE はそれぞれデータ数、Mean Fractional Bias、Mean Fractional Error である。MFB と MFE は、式(4-2)、(4-3)により求めた。ここで、i は時間、Mi は i 時点におけるモデルの計算値、Oi は i 時点における実測値、N はデータ数を示す。この定義により MFB は

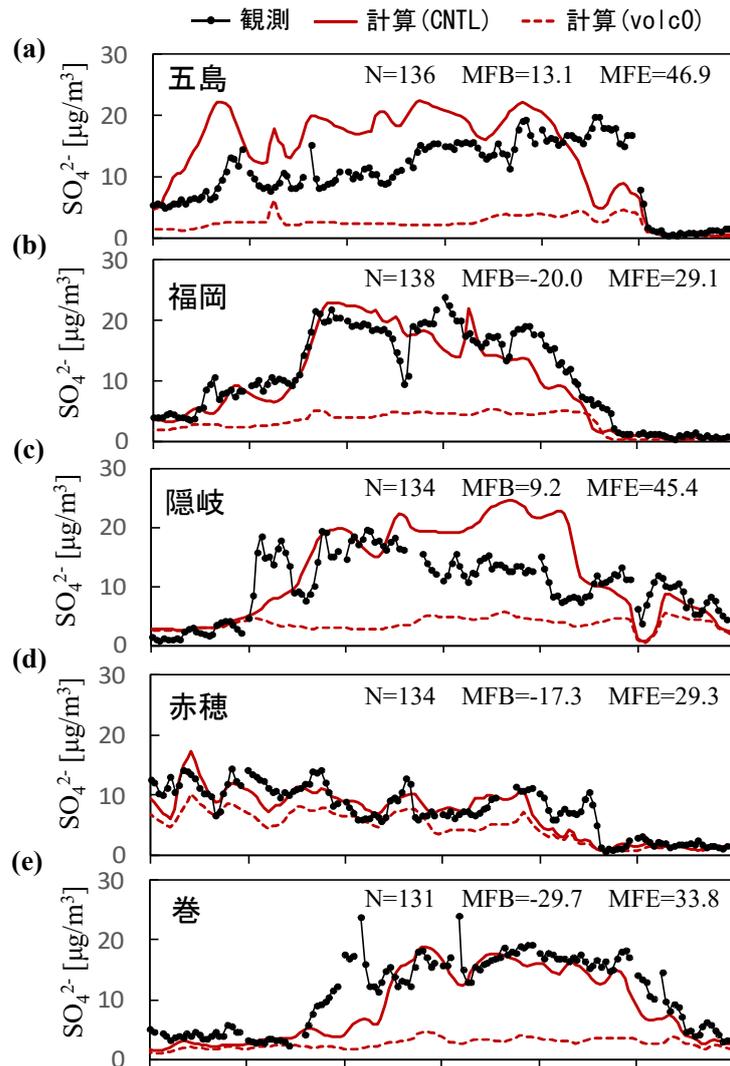


Fig.4-6 SO₄²⁻濃度の計算値と観測値との比較

(赤線：標準計算，黒線：観測，赤点線：火山由来 SO₂ を 0 とした計算)

-200%~+200%、MFE は 0%~+200%の範囲の値をとる。MFB と MFE は、モデルを科学的知見の拡充や規制対策などに十分適用可能な performance goal (MFB ≤ ±30%, MFE ≤ +50%) と、それらへの適用が妥当とみなせる performance criteria (MFB ≤ ±60%, MFE ≤ +75%) が提唱されている (Boylan and Russel, 2006)。

$$MFB = \frac{2}{N} \sum_{i=1}^N \frac{(M_i - O_i)}{(M_i + O_i)} \times 100 \quad (4-2)$$

$$MFE = \frac{2}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|M_i - O_i|}{(M_i + O_i)} \times 100 \quad (4-3)$$

7月16日から21日のSO₄²⁻について、五島、福岡、隠岐、赤穂、巻のMFBはそれぞれ13.6%、-20.0%、9.2%、-17.3%、-29.7%、MFEはそれぞれ46.9%、29.1%、45.4%、29.3%、33.8%であり、いずれも performance goal を満たしていた。

SO₂の再現性については、火山影響の大きい壱岐、福岡、隠岐、巻について計算結果と測定結果の比較結果を Fig.4-7 に示した。なお、performance goal、performance criteria の対象は粒子であり、SO₂に対する基準は報告されていない。濃度が低く、SO₄²⁻と比べて再現性は下がるが、濃度上昇のタイミングは捉えることができていた。

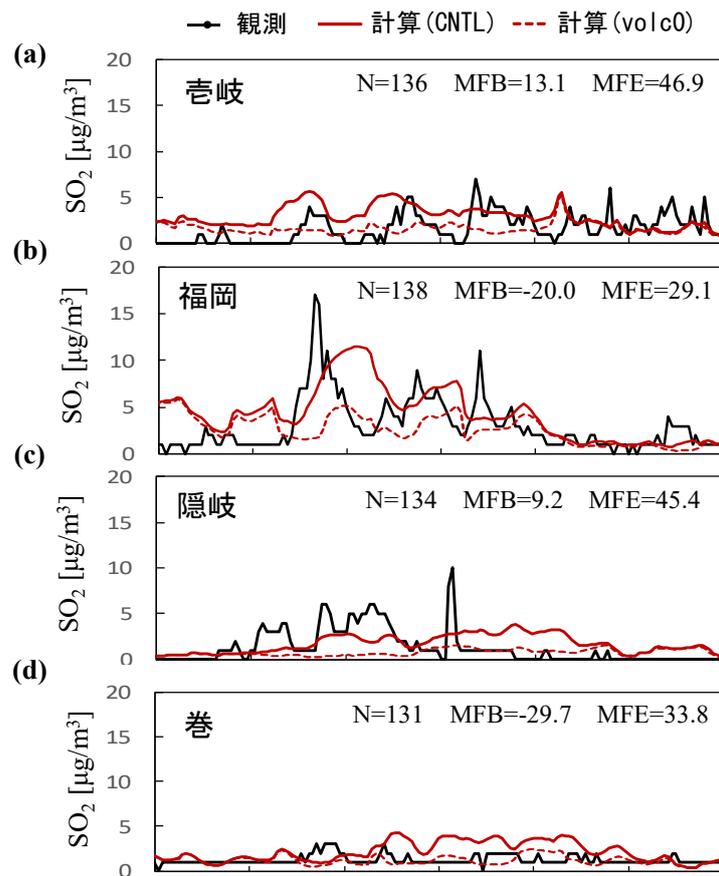


Fig.4-7 SO₂濃度の計算値と観測値との比較

(赤線：標準計算，黒線：観測，赤点線：火山由来SO₂を0とした計算)

4.3.2 火山起源 SO_4^{2-} の形成と輸送

CMAQ によって計算した 7 月 17 日から 19 日までの 9:00、15:00、21:00 における SO_4^{2-} と風向風速の水平分布を Fig.4-8 に示す。

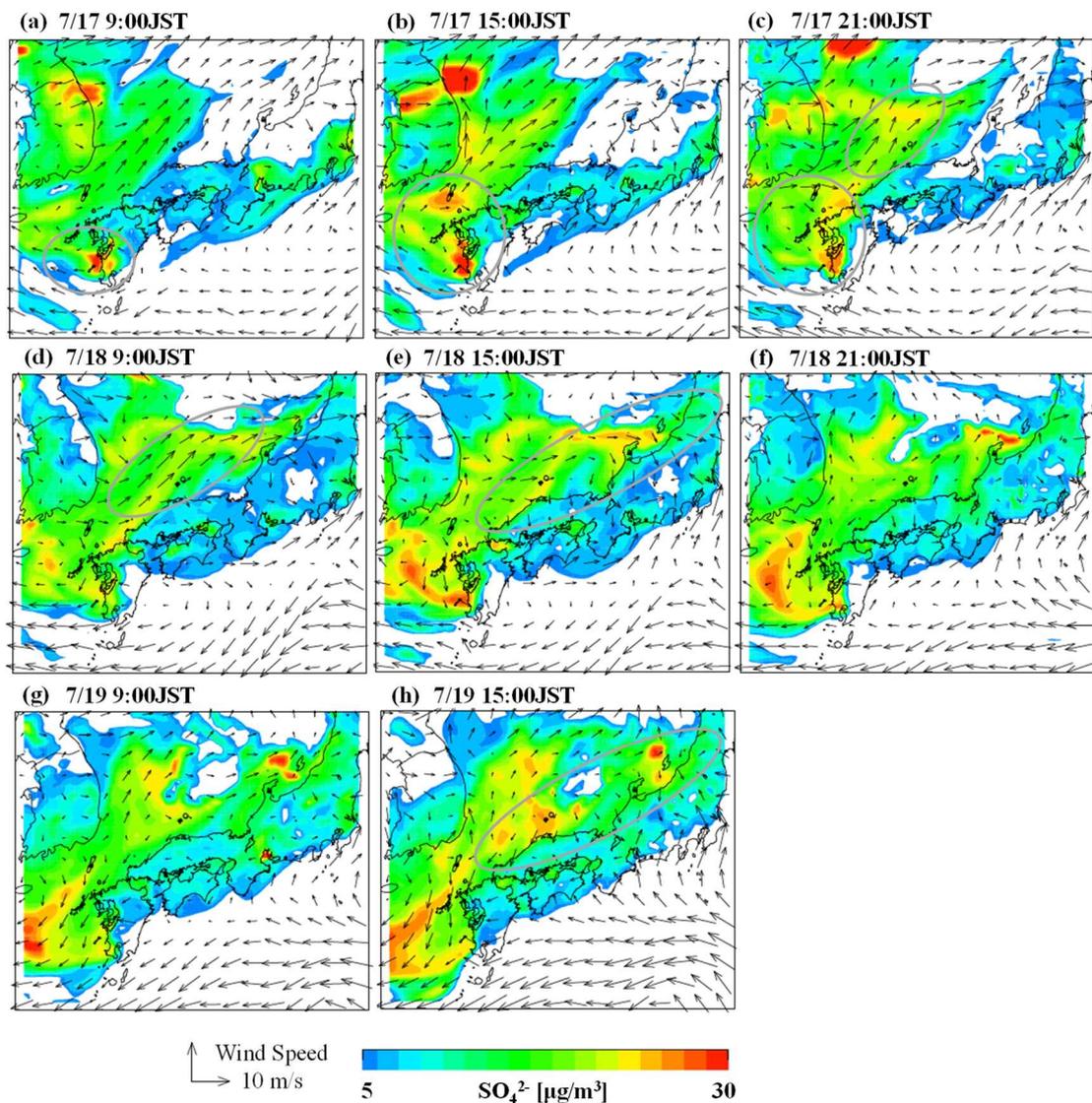


Fig.4-8 SO_4^{2-} 濃度と風向風速の水平分布 ($z=30$ m の計算値)

Fig.4-8 から、初めに九州南部で濃度が上昇し、この気塊が九州西側に存在する高気圧性循環に取り込まれて停滞したことで、九州の西の海上で長期間高濃度を維持

し、さらに北部九州に流れ込んでいた (Fig.4-8(a)(b)(c))。その後、高濃度気塊は太平洋高気圧の縁辺流に沿って山陰沖を北東進し、日中の海風の侵入により、海上から山陰地方に流入した (Fig.4-8(e)(h))。日本海上を北東に輸送される際には、国外からの汚染気塊も加わり (Fig.4-8(c)(d)(e))、日中に卓越する海風によって、山陰地方と同様に汚染気塊が北陸地方へ流入した (Fig.4-8(e)(h))。一方、太平洋側は日本海側と異なり、南よりの風によって太平洋上の清浄な気塊が流入したため、 SO_4^{2-} は低かった。

F_s は SO_x の粒子化率 (S 換算) であり、式(4-4)で定義される。発生源付近では値が小さく、粒子化が進むほど値は大きくなる。

$$F_s = \frac{[SO_4^{2-}]}{[SO_2] + [SO_4^{2-}]} \quad (4-4)$$

CMAQ で計算した F_s (実線) および SO_4^{2-} (カラー) の 16 日から 21 日の平均分布と、16 日 9:00 の桜島の高度 2000 m を起点とした HYSPLIT の前方流跡線を Fig.4-9 に示す。 F_s は瀬戸内海付近で最も低く、次いで九州の西側でやや低くなっており、この付近に SO_2 発生源があったことが示唆された。これに対して、山陰沖や山陰・北陸沿海部では F_s がやや高く、風上域で粒子化した SO_4^{2-} が輸送されていたことが示唆された。

気象庁火山活動資料 (気象庁, 2018(a)) では、7 月 16 日に桜島が爆発的噴火をしたことが報告されている。しかし、噴火後の鹿児島県内測定局の SO_2 の上昇は最大でも 30 ppbv 程度と少なく (環境省, 2018(b))、7 月の他期間と比較しても突出して高い傾向はみられなかった。大気中に放出された噴煙や火山ガスの移流拡散は風の強さに依存し、風が強い場合は山岳波に沿った吹き降ろしが起こるが、風が弱い場合は上昇して到達した煙流高度でほぼ水平に移流する (木下, 2015)。16 日は太平洋高気圧条件下で風が弱かったため、桜島から噴出した SO_2 は弱い南東の風により、高度を保ったまま九州の西の海上まで水平に移流したと推測される。Fig.4-8 から、九州の西の海上に移流した桜島付近の大気はその後、北陸地方まで流れていたことが判る。なお、Fig.4-9 において、桜島から九州の西の海上にかけての F_s が瀬戸内

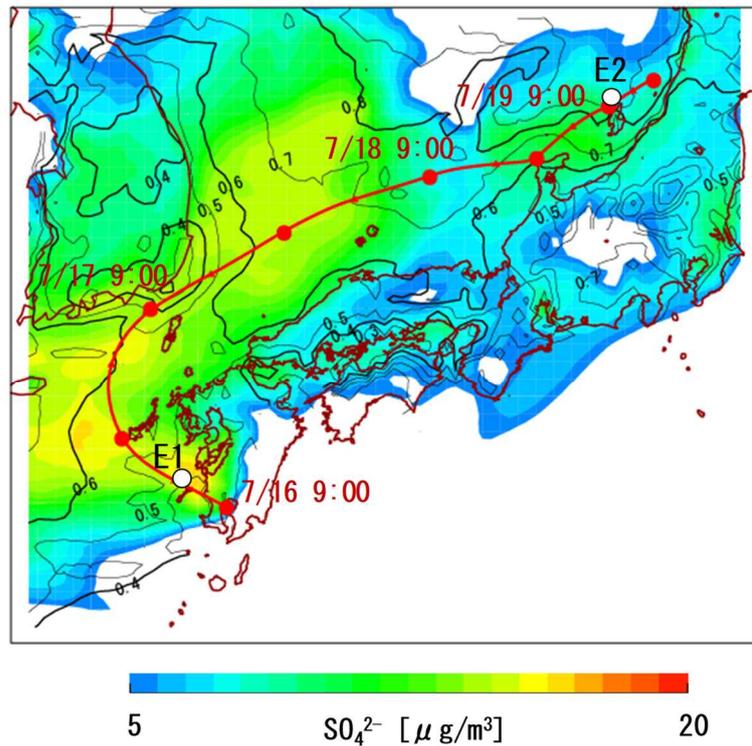


Fig.4-9 カラーコンター：SO₄²⁻濃度；コンター線： F_s （7月16日～21日の平均値， $z \doteq 30$ m）、E1、E2：IPRs 解析地点、赤線：HYSPLIT による桜島の高度 2000m を起点とした前方流跡線（12 時間ごとの地点を赤丸で示す）

海ほど低くないのは、高度 2000 m 付近まで噴出された SO₂ が地表付近に降下するまでに、ある程度粒子化反応が起きていたためと考えられる。

国内火山と国外人為発生源の SO₄²⁻生成への寄与率を Fig.4-10 に示す。全排出量を含めた標準計算の SO₄²⁻濃度を SO₄²⁻_{CNTL}、国内火山からの SO₂ 排出量を 0 とした場合を SO₄²⁻_{volc0}、国外人為発生源を 0 とした場合を SO₄²⁻_{reas0}、とすると、Fig.4-10(a) は $(SO_4^{2-}_{CNTL} - SO_4^{2-}_{volc0}) / SO_4^{2-}_{CNTL}$ 、Fig.4-10(b) は $(SO_4^{2-}_{CNTL} - SO_4^{2-}_{reas0}) / SO_4^{2-}_{CNTL}$ である。すなわち、Fig.4-10(a)においては100%に近いほど火山の影響が大きく、Fig.4-10(b) においては100%に近いほど国外汚染の影響が大きいことを意味する。

Fig.4-10(a)から、火山の寄与率は九州の西の海上で約 80%、山陰沖・北陸地方で約 70%と、Fig.4-9 の前方流跡線に沿った領域で大きく、桜島の SO₂ が山陰沖や北陸地方まで影響を及ぼしていたことが示唆された。なお、太平洋側の火山である三宅

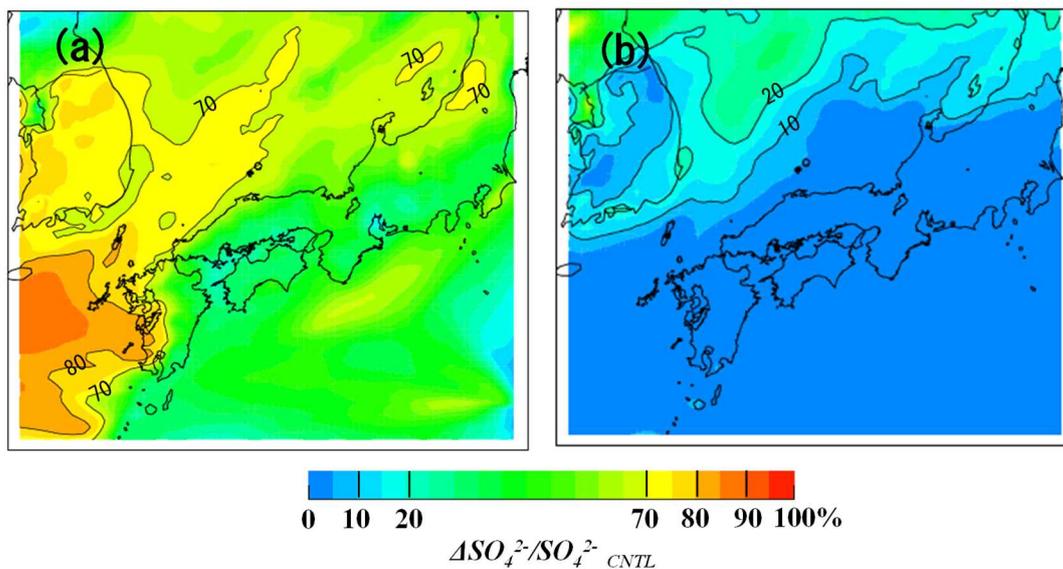


Fig.4-10 SO_4^{2-} 濃度への寄与割合 (7月16日~21日の平均値, $z \approx 30$ m)

(a) 国内火山の寄与割合, (b) 国外人為発生源の寄与割合.

島の影響については、解析期間中、三宅島のプルームが北東に流れていたことから、日本海側への影響は少なかったと考えられる。一方、瀬戸内地方では、九州・山陰・北陸地方とは異なり、火山の影響は小さかった。Fig.4-6の国内火山からの SO_2 排出量を0とした計算結果(赤破線)においても、五島、福岡、隠岐、巻は $SO_4^{2-}_{CNTL}$ と比べて $SO_4^{2-}_{volc0}$ は大きく濃度が下がっており、瀬戸内地方である赤穂は他地点に比べて $SO_4^{2-}_{CNTL}$ と $SO_4^{2-}_{volc0}$ の差が小さい。Fig.4-1において、瀬戸内地方は16日から既に高濃度であったこと、Fig.4-9において、瀬戸内地方の F_s が低かったことから、瀬戸内地方の SO_4^{2-} は、船舶や工業地帯といったローカルな人為起源発生源からの SO_2 によるものと考えられる。

また、越境汚染の影響については、Fig.4-10(b)から、北陸から東北にかけてやや寄与がみられた。しかし、その寄与率は10%程度であり、火山の寄与に比べて小さかった。

4.3.3 解析対象地点のプロセス解析結果

CMAQ の Process analysis の integrated process rates (IPRs) 解析対象地点は、Fig.4-9 に示した前方流跡線に沿って、流跡線上流であり、初めに濃度が上昇した九州の西の海上 (Fig.4-9 中の E1。以下、E1) と、流跡線下流の佐渡島の北の海上 (Fig.4-9 中の E2。以下、E2) とした。

4.3.3.1 E1 地点におけるプロセス解析

E1 における、7月15日から22日までの SO_4^{2-} 濃度 (破線) と、 SO_4^{2-} 濃度の増加・減少に対する各過程の1時間ごとの寄与濃度 (積み上げ棒グラフ) を Fig.4-11(a)に示す。 SO_4^{2-} 濃度と各過程の寄与濃度は、地表から高度約2000 mまでの層について、各層厚で加重平均している。寄与濃度が正であれば濃度増加、負であれば濃度減少に寄与したことを意味する。また、E1 における雲過程 (CLDS)、気相反応で生成した低揮発性ガス (H_2SO_4) が凝縮などにより粒子化する過程 (以下、気相過程 (AERO))、鉛直移流・拡散 (VADV+ZDIF) による SO_4^{2-} 生成濃度の鉛直分布をそれぞれ Fig.4-11(b)(c)(d)、 SO_2 濃度 (カラー) と SO_4^{2-} 濃度 (実線) の鉛直分布を Fig.4-11(e)に示す。Fig.4-11(a)において SO_4^{2-} 濃度増加に寄与している主な過程は、雲過程 (CLDS)、気相過程 (AERO)、水平移流・拡散 (HADV+HDIF) である。CLDS については、16日の0:00頃と17日1:00頃に SO_4^{2-} 濃度の増加に寄与していた。この時間の鉛直分布 (Fig.4-11(b)) を見ると、高度1000~2000 mでCLDSによる生成が起きていたことが判る。気象衛星による赤外画像 (情報通信研究機構, 2018) では、この時間にE1付近に薄い雲がかかっていたことから、1000~2000 m付近に雲が存在し、雲中での液相反応が起きたと考えられる。なお、20日18:00頃はCLDSが濃度減少に寄与している。これは、九州の南に接近した台風による降雨で湿性沈着したためとみられる。AEROについては、16日から19日の日中に SO_4^{2-} 濃度増加に寄与していた。鉛直分布 (Fig.4-11(c)) を見ると、16、17日の日中は地表から高度2000 mにわたってAEROによる生成が起きており、その後、18日は700 m付近、19日

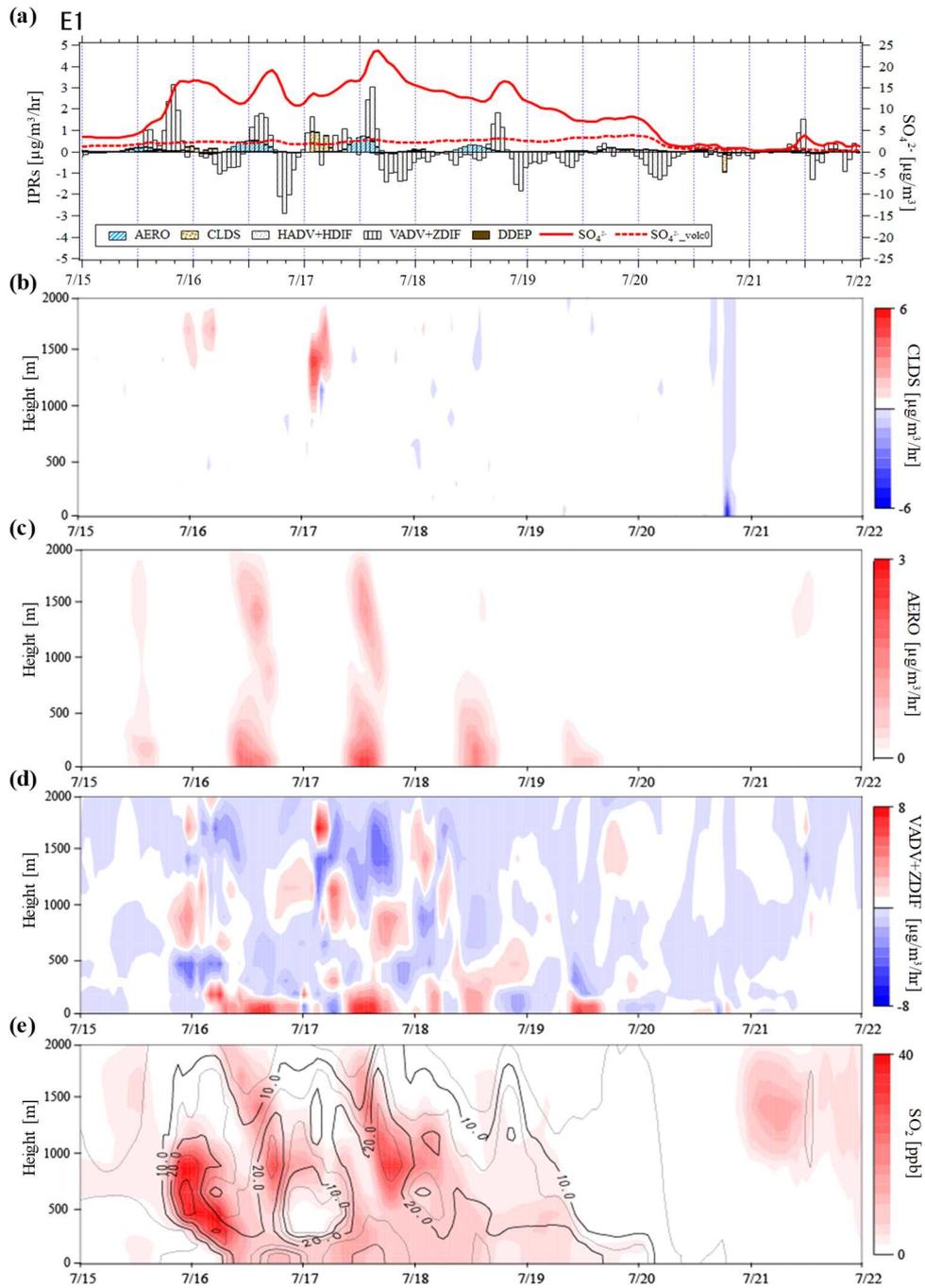


Fig.4-11 E1におけるIPRs解析結果

(a) 赤線： SO_4^{2-} 濃度（標準計算）；赤破線： SO_4^{2-} 濃度（火山由来 SO_2 を 0 とした計算）；積み上げ棒グラフ SO_4^{2-} 濃度変化への各過程の寄与； SO_4^{2-} 生成濃度の鉛直分布 (b)雲過程の寄与；(c) 気相過程の寄与；(d) 鉛直移流・拡散の寄与；(e) SO_2 濃度（カラー）と SO_4^{2-} 濃度（実線）の鉛直分布

は 300 m 付近までと、生成が起こる高度は低下していた。SO₂ の鉛直分布 (Fig.4-11(e)) を見ると、16、17 日の日中は桜島から移流したとみられる SO₂ が 2000 m 付近まで高濃度であったため、上空でも AERO による生成が起きたと考えられる。なお、地表付近の方が上空に比べて SO₄²⁻生成量が多いのは、暖かい海面からの水蒸気供給が盛んであり、AERO に寄与する OH ラジカルの濃度が高かったためと考えられる。ある高度における鉛直方向の寄与濃度は、移流・拡散によって SO₄²⁻が流入すると正、流出すると負となる。鉛直移流・拡散 (VADV+ZDIF) による寄与濃度の鉛直分布 (Fig.4-11(d)) を見ると、地表付近で寄与濃度が正となる傾向がみられた。一方、雲過程 (CLDS) で SO₄²⁻が生成した 16 日の 0:00 頃と 17 日 1:00 頃や、気相過程 (AERO) で SO₄²⁻が生成した 16、17 日の日中の高度 1000~2000 m 付近は、寄与濃度が負となっていた。地表付近で正、1000~2000 m で負ということは、すなわち、上空で AERO と CLDS によって生成した SO₄²⁻が、VADV+ZDIF により地表付近まで運ばれていたことを示す。

水平移流・拡散 (HADV+HDIF) については、Fig.4-11(a)を見ると、濃度増加に寄与している場合もあるが、濃度減少に寄与していることが多い。

Fig.4-9 中の前方流跡線では、16 日 9:00 に桜島付近に存在した気塊は 16 日に E1、19 日に E2 へ到達している。16 日の E1 における Process Analysis の各過程の収支 (日平均値) を Fig.4-12(a)に示す。各過程の寄与濃度は、地表から高度約 2000 m までの層について、各層厚で加重平均している。HADV+HDIF によって減少した SO₄²⁻濃度は 16.5 µg/m³であり、SO₄²⁻濃度減少要因の約 96%を占めていた。SO₄²⁻濃度の増加については、気相過程 (AERO) が 4.2 µg/m³で、SO₄²⁻濃度増加要因の約 30%、雲過程 (CLDS) が 2.8 µg/m³で約 20%を占めていた。これは、Fig.4-9 の流跡線と合わせると、E1 で AERO と CLDS によって SO₄²⁻が生成し、HADV+HDIF によって日本海方向へ流出したことを示している。なお、HADV+HDIF が濃度増加にも寄与しているのは、E1 格子に近接した格子中で同様に AERO と CLDS によって生成した SO₄²⁻が、HADV+HDIF によって E1 格子へ流入した影響を含むためである。

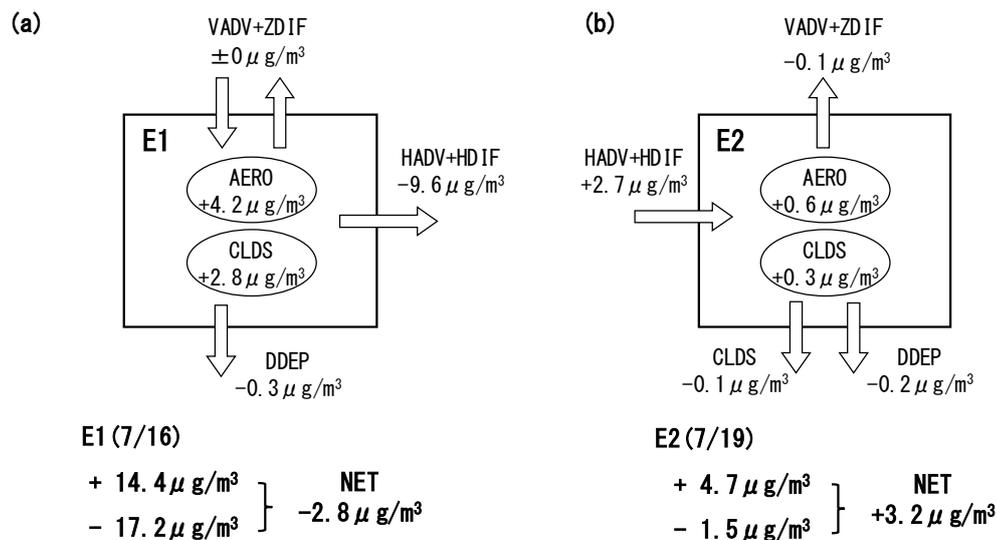


Fig.4-12 Process Analysis の各過程の収支 (日平均値)

(a) 16 日の E1 における収支 ; (b) 19 日の E2 における収支

Fig.4-13 に、Fig.4-9 中の前方流跡線に沿った、気相過程 (AERO) による SO_4^{2-} 生成濃度の鉛直分布を示す。桜島付近では、高度 1000~2000 m で SO_2 濃度が高く主に反応が起きており、海上の E1 付近に出ると、1000~2000 m に加えて海面付近でも反応が起きていたことが判る。その後、対馬海峡付近 (17 日)、山陰沖 (18 日)、日本海 (19 日) でも日中に AERO による生成が起きているが、その生成濃度は九州の西の海上から離れるほど低下していた。

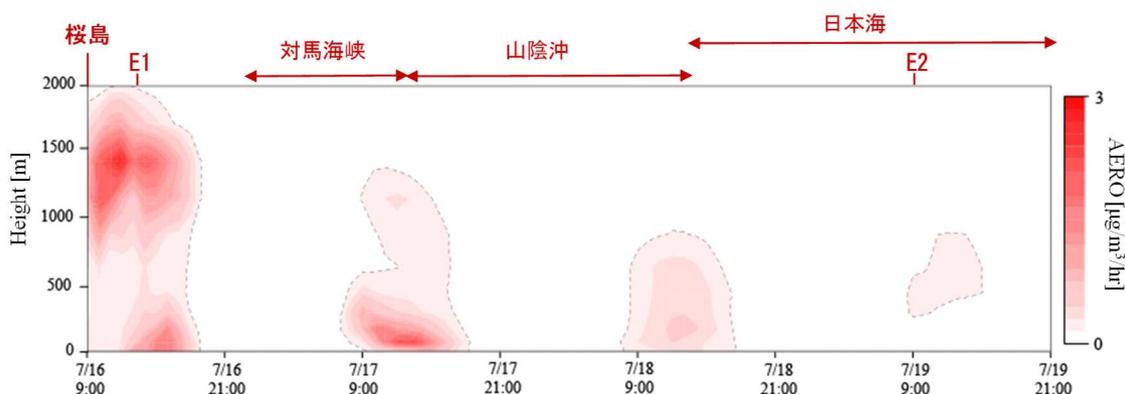


Fig.4-13 前方流跡線 (Fig.4-9) に沿った気相過程による SO_4^{2-} 生成濃度の鉛直分布

4.3.3.2 E2 地点におけるプロセス解析

E2 における、7月16日から22日までの SO_4^{2-} 濃度 (破線) と、 SO_4^{2-} 濃度の増加・減少に対する各過程の1時間ごとの寄与濃度 (積み上げ棒グラフ) を Fig.4-14(a) に示す。また、E2 における水平移流・拡散 (HADV+HDIF) による SO_4^{2-} 寄与濃度の鉛直分布を Fig.4-14(b)、気相過程 (AERO) による SO_4^{2-} 生成濃度の鉛直分布 (カラー) と SO_2 濃度 (実線) を(c)に示す。

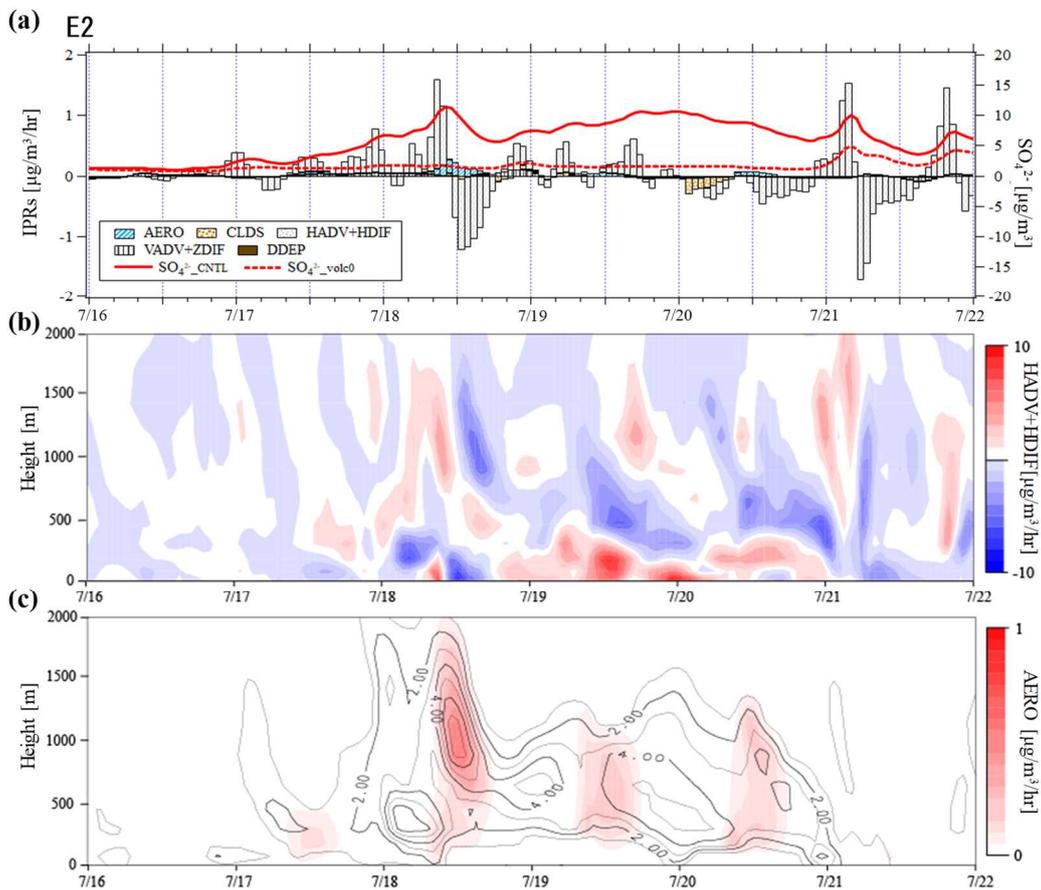


Fig.4-14 E2 における IPRs 解析結果

(a) 赤線： SO_4^{2-} 濃度 (標準計算)；赤破線： SO_4^{2-} 濃度 (火山由来 SO_2 を 0 とした計算)；積み上げ棒グラフ SO_4^{2-} 濃度変化への各過程の寄与； SO_4^{2-} 生成濃度の鉛直分布
 (b)水平移流・拡散過程の寄与；(c) 気相過程の寄与

Fig.4-14(a)において、 SO_4^{2-} 濃度増加に寄与している主な過程は水平移流・拡散 (HADV+HDIF) である。HADV+HDIF による SO_4^{2-} 濃度増加は 17 日から始まり、18 日の午前大きく濃度が増加している。鉛直分布 (Fig.4-14(b)) を見ると、18 日午前約 300 m 以下と 1000~1500 m 付近に SO_4^{2-} が流入していたことが判る。しかしその後、下層を中心に HADV+HDIF は負となり、 SO_4^{2-} 濃度減少に寄与していた。これは、E2 付近の風向が、桜島からの SO_4^{2-} を運んでいた南西~西から北に変わったことで、 SO_4^{2-} 流入から流出へ変わったためである。18 日の夜遅くからは、風向が再び南西~西となり、HADV+HDIF は濃度増加に寄与していた。鉛直分布を見ると、 SO_4^{2-} は主に高度 500 m 以下の下層に流入しており、19 日午前から 20 日にかけて特に流入量が増加していたことが判る。これは、Fig.4-9 の前方流跡線および Fig.4-14 において、16 日 9:00 に桜島付近に存在した気塊が、 SO_4^{2-} を生成しながら 19 日 9:00 に E2 付近に到達したことに対応している。19 日の E2 における Process Analysis の各過程の収支 (日平均値) を Fig.4-12(b)に示す。 SO_4^{2-} 濃度増加に最も寄与していたのは HADV+HDIF であり、その寄与濃度は $3.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で、 SO_4^{2-} 濃度増加要因の約 80% を占めていた。これは、4.3.1.1 で示したとおり、16 日に E1 付近で生成した SO_4^{2-} が流入したことを示している。

なお、17 日から 20 日の日中はわずかに気相過程 (AERO) の寄与もみられ、鉛直分布(Fig.4-14(c)) を見ると、最も AERO の寄与があった 18 日は、高度 2000 m 付近まで生成反応が起きていたことが判る。E2 付近に発生源がないことから、これは桜島から太平洋高気圧の縁辺流に沿って輸送された SO_2 によって起きたものと考えられる。E2 まで輸送された SO_2 は、最大で 8 ppb 程度と E1 に比べ濃度は下がっていたが、 SO_4^{2-} の生成は継続していたことが示された。

4.4 結言

2018 年 7 月に九州から北陸の広域で観測された $\text{PM}_{2.5}$ 高濃度事例について、成分測定およびシミュレーションによる解析を行った結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) PM_{2.5} の主要な成分は SO₄²⁻であり、九州の西の海上で生成した SO₄²⁻は、太平洋高気圧の縁辺流に沿って対馬海峡、山陰沖を通り、日本海（佐渡島付近）まで輸送されていた。乾性沈着が小さく大気が安定な海上を輸送されたことで高濃度を維持し、日中の海風によって山陰・北陸地方へ流入した。
- (2) 感度解析の結果、SO₄²⁻生成における主要な SO₂ 発生源は火山であることが示され、その寄与率は九州の西の海上で約 80%、山陰沖と北陸地方で 70%であった。一方、越境汚染の影響は小さく、最も大きい北陸地方でも 10%程度であった。
- (3) 16 日 9:00 の桜島付近の高度 2000 m を起点とした前方流跡線解析から、気塊は対馬海峡、山陰沖を通り、19 日 9:00 に佐渡島付近に到達することが示された。
- (4) 化学輸送モデルの Process analysis による解析の結果、桜島から噴出した SO₂ が九州の西の海上へ移流し、雲中の液相反応および日中の気相反応によって SO₄²⁻を生成していたことが示された。九州の西の海上の SO₄²⁻は主に水平移流・拡散によって減少し、一方、日本海上（佐渡島付近）の SO₄²⁻は、主に水平移流・拡散によって他地点から輸送されたことで増加していた。これらからも、桜島の SO₂ により生成した SO₄²⁻が日本海まで輸送されていたことが示された。日本海上では、SO₄²⁻と同時に輸送された SO₂ により、エアロゾルに関する気相反応が継続していたことが確認された。

桜島起源の SO₂ が太平洋側を輸送される事例は観測されていたが、本研究によって、桜島から噴出した SO₂ が太平洋高気圧の縁辺流に沿って九州西方海上を経由して日本海側を輸送され、九州から北陸の広域にわたる PM_{2.5} 高濃度事例を引き起こしたことが新たに明らかとなった。

第5章 高濃度オゾンに対するNO_x, VOC排出量削減効果の解析

5.1 緒言

1.1.1、1.1.3 で述べたように、全国の光化学オキシダント（以下、光化学オキシダントとオゾンと同義として取り扱う）の環境基準達成率はほぼ 0%であり、前駆物質であるNO_xやVOCの濃度が減少しているにも関わらず、オゾン濃度は増加傾向にある。福岡県においてもその傾向は全国と同様であり、Fig.5-1 に示すように、NO_x、VOC濃度は減少しているが、オゾン濃度は増加傾向にある（福岡県，2019）。

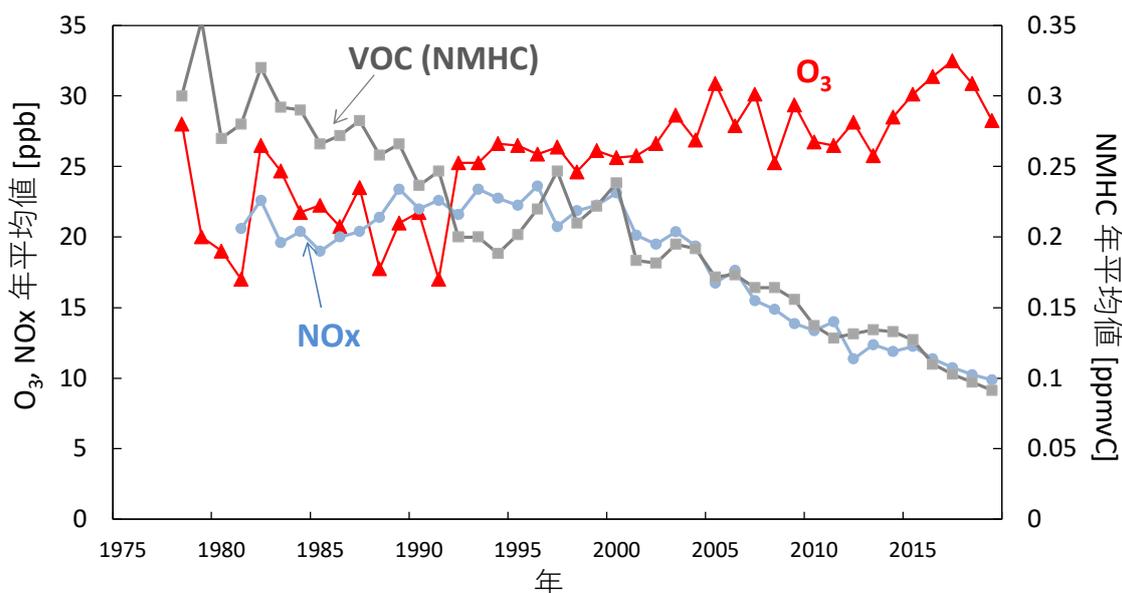


Fig.5-1 福岡県内NO_x, VOC（非メタン炭化水素 NMHC），O₃濃度の経年変化

この原因について、日中のオゾン生成濃度が、当該エリアのNO_x、VOC排出量変化に対して、非線形的に変化することが挙げられる。Fig.1-11のオゾン濃度とNO_x、VOC濃度との関係の模式図で示したように、オゾン濃度とNO_x、VOC濃度との関係は、以下の2種類に分けられる。

(1) NO_x-sensitive 領域：オゾン濃度はNO_x排出量の削減で減少するが、VOC排出

量の削減ではほとんど減少しない

(2) VOC-sensitive 領域：オゾン濃度は VOC 排出量の削減で減少するが、NO_x 排出量の削減ではほとんど減少しない

また、(1)、(2) 間の遷移的な状態として、以下が定義されることもある (Sillman, 1998)。

(3) mixed-sensitive 領域：NO_x 排出量、VOC 排出量いずれの削減でもオゾン濃度が減少する状態

さらに、Fig.1-11 には示されていない状態であるが、以下の状態も確認されている (Sillman, 2002)。

(4) NO_x-titration：オゾン濃度が (OH ラジカル連鎖反応による) 生成ではなく、排出されたばかりの NO_x による消失に支配される状態

(5) insensitive：オゾン濃度がいずれの排出量にも影響されない状態

オゾン濃度を低減させるための効果的な前駆物質の排出量削減対策を策定するためには、対象とするエリアが Fig.1-11 のどの領域に位置するか、すなわち、NO_x や VOC をどのように削減するとオゾン濃度低減に効果的であるかを把握する必要がある。井上ら(2010)は、関東地方で高濃度オゾンが出現した夏季の複数日を対象に、化学輸送モデルによるシミュレーションを行い、関東地方のオゾンについて、VOC-sens、mixed-sens、NO_x-sens、NO_x-titration、insensitive エリアの地理的分布を明らかにした。

本研究では、福岡県内のオゾン濃度低減に資するデータを得るため、地域汚染の影響でオゾンが高濃度となった 2018 年夏季の複数日を対象に、九州エリアの NO_x、VOC 排出量の削減が福岡県内のオゾン濃度に与える影響について、化学輸送モデルを用いて解析した。また、瀬戸内地方からオゾンが流入して高濃度となったケースについても、オゾン濃度の NO_x 排出量に対する感度の変化を解析した。

5.2 方法

5.2.1 計算領域と計算条件

気象場の計算には、領域気象モデル WRF Version 3.9.1.1 を使用した。計算領域は Fig.5-2 に示す東アジア域(D01)と西日本域(D02)、福岡県を含む北部九州域(D03)とし、D01 を 64 km×64 km、D02 を 16 km×16 km、D03 を 4km×4km で 3way ネスティングした。

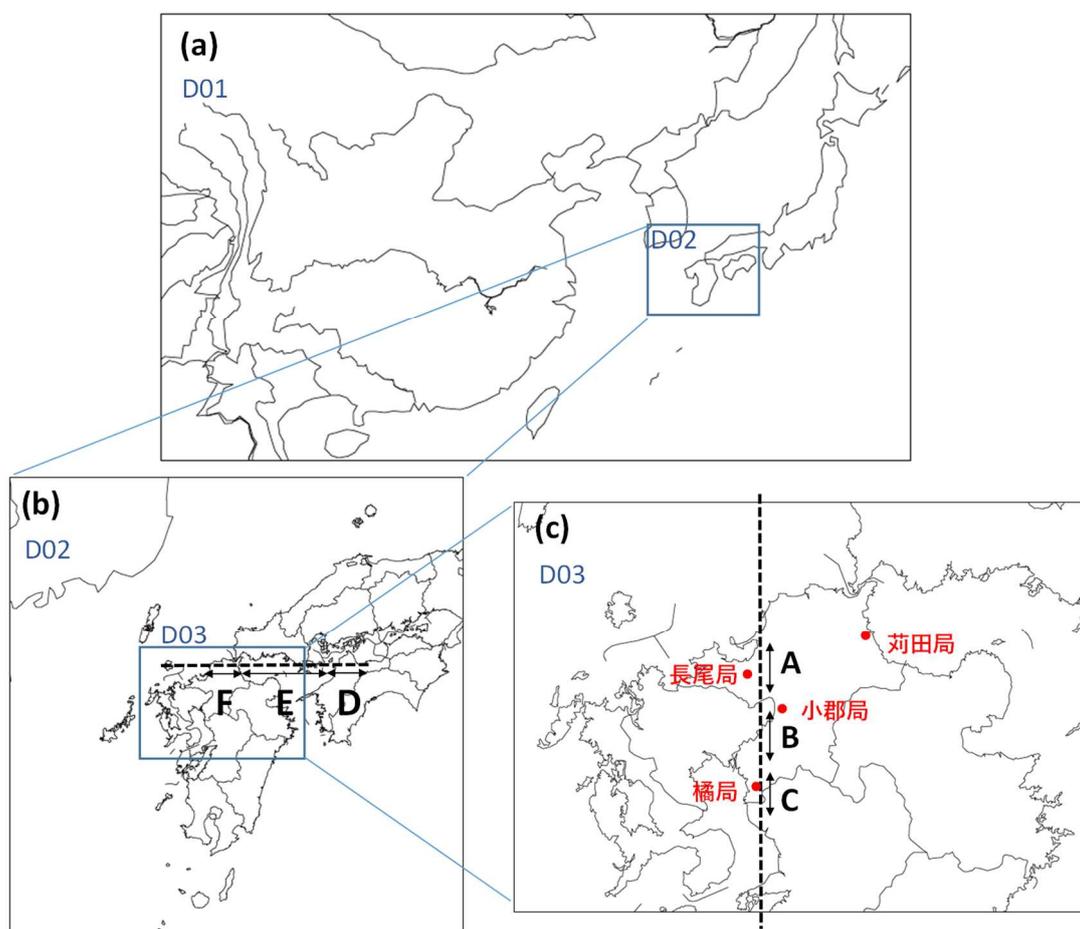


Fig.5-2 計算領域

気象データには米国環境予報センター (NCEP) の全球客観解析データ (FNL)(CISL, 2018)を使用した。土地利用には、WRF に付随する United States Geological Survey (USGS) のデータを利用した。Table 5-1 に WRF 計算条件を示す。

化学輸送モデルには、CMAQ Version 5.0.2 を使用した。大気中の汚染物質およびその前駆物質の反応過程は、気相化学反応に SAPRC07、エアロゾル過程に AERO6 を使用した。計算領域、解像度、鉛直層数は WRF と同様であり、東アジア域 (D01) の計算結果を西日本域 (D02) 、西日本域(D02)の計算結果を北部九州域(D03)計算の境界条件に使用した。計算期間は 2018 年 5 月 21 日～8 月 31 日とし、6 月～8 月を解析対象期間とした。CMAQ の計算に使用した各排出量データを Table 5-2 に示す。なお、東アジアの排出量データである Regional Emission inventory in Asia (REAS) version 2 (Kurokawa et al., 2013) に含まれる NH₃ は月変化をもたないため、Streets et al. (2003)に基づいて排出量の季節変動を補正した。

Table 5-1 WRF 計算条件

| | |
|----------|---|
| モデル | WRF (Version 3.9.1.1) |
| 計算領域・解像度 | 64 km×64 km (D01:東アジア) 16 km×16 km (D02:西日本) 4km×4km (D03:北部九州) |
| 鉛直層数 | 39 (~100 hPa) |
| 地理データ | USGS GTOPO30 (地形) USGS 25 Category (土地利用) |
| 気象データ | NCEP FNL |
| 解析期間 | 2018.6.1～2018.8.31 |

Table 5-2 排出量データ

| | |
|-----------------------|---|
| 東アジア人為起源 (日本を除く) | Regional Emission inventory in Asia (REAS) version 2 |
| 国内人為起源 (自動車・船舶を除く) | EAGrid2010-Japan ¹¹⁾ |
| 国内船舶 | OPRF's Ship Emission inventory ¹²⁾ |
| 国内自動車 | JATOP Emission Inventory -Data Base 2011 Automobile Source (JEI-DB2011- AS) ¹³⁾ |
| 植物起源 | Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature (MEGAN) version2.04 ¹⁴⁾ |
| 火山 | Aerosol Comparisons between Observations and Models (AeroCom) ¹⁵⁾ 気象庁火山活動報告資料(阿蘇山, 桜島)(気象 庁, 2018(a)) |

5.2.2 プロセス解析

CMAQ の Process analysis の Integrated Process Rates (IPRs)では、指定成分の濃度の増加・減少に対する、各物理・化学過程の寄与を求めることが可能である。オゾンに関する IPRs では、気相反応過程 (CHEM) の他に液相過程 (CLDS)、水平移流・拡散 (HADV・HDIF)、鉛直移流・拡散 (VADV・ZDIF)、乾性沈着 (DDEP)が含まれており、ある時間のオゾン濃度変化率[ppb/hr]は式(5-1)で表される。

$$\frac{\Delta O_3}{\Delta t} = (CHEM) + (CLDS) + (HADV \cdot HDIF) + (VADV \cdot ZDIF) + (DDEP) \quad (5-1)$$

本研究では、オゾン生成・消滅に関する気相反応過程(CHEM)を考察に使用した。

5.2.3 解析対象日の抽出

福岡県内の大気常時監視局である苅田局、長尾局、小郡局、橘局を対象に、いずれかの局のオゾン濃度が 80ppb を超えた合計 10 日を高濃度日として抽出した。苅田局は県の東側、瀬戸内沿海に位置する。長尾局は県の西側、交通量の多い福岡市内に位置する。小郡局は県の中心付近、橘局は県の南端付近に位置し、共に付近に大きな NO_x、VOC の発生源は存在しない。各局の位置は、Fig.5-2 中に示す。

九州エリアで生成したオゾンに対する NO_x、VOC 排出量削減の影響について検証するため、九州外から流入したオゾン濃度が高いと考えられる日は除外した。抽出した高濃度日のうち、6月21日、24日、25日は地域発生源の少ない離島エリアである長崎県対馬局のオゾン濃度が 80ppb を超えており、越境汚染によって国外から流入したオゾン濃度が高いと考えられたため、除外した。また、7月19日については、四国の南海上に存在する台風の影響により、瀬戸内エリアのオゾンが九州へ流入していたため、除外した。ただし、7月19日については、5.3.4 で別途解析を行う。抽出した日および解析対象日の選定結果を Table 5-3 に示す。以下、抽出した高濃度日 6 日を平均した時間変化を、高濃度日の特徴と定義して議論する。

Table 5-3 解析対象日

| | | Ox1時間値の最高値 [ppb] | | | | 備考 | |
|------|---|------------------|----|----|-----|----|------------------|
| | | 苅田 | 長尾 | 小郡 | 橘 | | |
| 2018 | 6 | 2 | 63 | 87 | 97 | 84 | |
| | | 3 | 59 | 82 | 91 | 72 | |
| | | 4 | 50 | 83 | 93 | 75 | |
| | | 9 | 69 | 73 | 83 | 63 | |
| | | 21 | 89 | 77 | 84 | 62 | 越境汚染(対馬89ppb) |
| | | 22 | 63 | 81 | 88 | 68 | |
| | | 24 | 67 | 81 | 79 | 71 | 越境汚染(対馬96ppb) |
| | | 25 | 48 | 80 | 103 | 79 | 越境汚染(対馬80ppb) |
| | 7 | 19 | 75 | 55 | 94 | 70 | 台風の影響で瀬戸内から汚染が流入 |
| | 8 | 18 | 46 | 46 | 84 | 55 | |

5.2.4 感度解析

北部九州(D03)の NO_x、VOC 排出量分布を Fig.5-3 に示す。福岡県内で排出量が多いのは、主に北九州エリアと福岡市エリア (Fig.5-3 中黒丸エリア) である。北九州エリアは工業地帯を有しており、福岡市エリアは商業都市であり、自動車交通量が多い特徴を有する。

本研究では、感度解析として、計算期間中継続して九州の NO_x または VOC 排出量を 3 割削減した計算と、全排出量を含む標準計算の 3 ケースの計算を行った。得られた結果の中から Table 5-3 で示した高濃度日を抽出し、オゾン濃度の時間変化を平均した。この平均オゾン濃度に対して、NO_x または VOC 排出量を 3 割削減した計算と標準計算との差を比較した。さらに、瀬戸内エリアからオゾンが流入した 7 月 19 日については、当日のみ NO_x 排出量を 3 割削減した計算を行い、標準計算との比較を行った。なお、削減した VOC は、Kitayama et al.(2019)を参考に、SAPRC07 で考慮されている 40 成分から、植物起源 VOC を除いた 36 成分とした。削減対象とした VOC 一覧を Table 5-4 に示す。

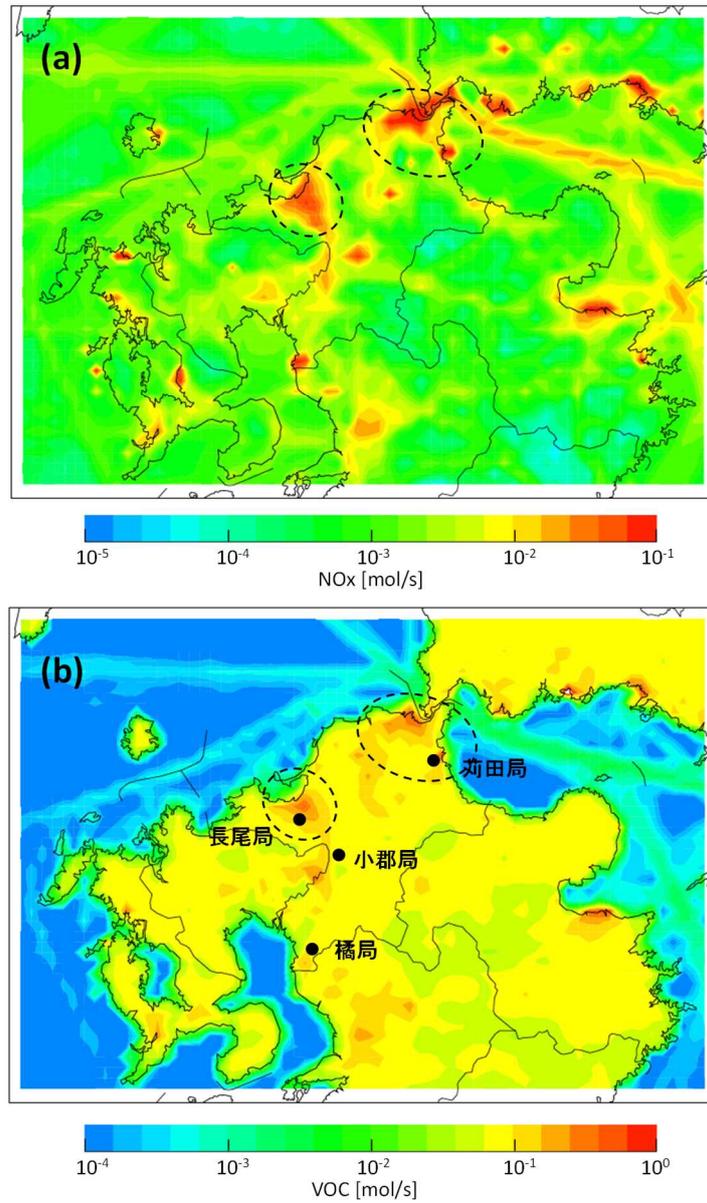


Fig.5-3 北部九州(D03)の NOx, VOC 排出量の水平分布
 (地上～約 2000m のカラム濃度の日平均値),
 (a)NOx 排出量, (b)VOC 排出量 (植物起源 VOC を除く)

Table 5-4 削減対象とした VOC

| 物質名 (SAPRC07中表記) | 詳細 |
|---------------------|---|
| TOLU | Toluene |
| ETHE | Ethene |
| HCHO | Formaldehyde |
| MEOH | Methano |
| ETOH | Ethanol |
| ACET | Acetone |
| MXYL | M-xylene |
| OXYL | O-xylene |
| PXYL | P-xylene |
| MEK | $5 \times 10^{-13} < k_{OH} [\text{cm}^3 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}] < 5 \times 10^{-12}$ の Ketonesおよびアルデヒド以外の酸化物 |
| BENZ | Benzene |
| CCHO | Acetaldehyde |
| PRPE | Propene |
| ACYE | Acetylene |
| ACRO | Acrolein |
| MACR | Methacrolein |
| AACD | Acetic acid |
| BALD | Aromatic aldehyde |
| FACD | Formic acid |
| GLY | Glyoxal |
| MGLY | Methylglyoxal |
| ALK1 | $k_{OH} [\text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}] < 5 \times 10^2$ のAlkane および揮発性芳香族化合物 |
| ALK2 | $2.5 \times 10^2 < k_{OH} [\text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}] < 5 \times 10^2$ の Alkaneおよび揮発性芳香族化合物 |
| ALK3 | $2.5 \times 10^3 < k_{OH} [\text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}] < 5 \times 10^3$ の Alkaneおよび揮発性芳香族化合物 |
| ALK4 | $5.3 \times 10^3 < k_{OH} [\text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}] < 1 \times 10^4$ の Alkaneおよび揮発性芳香族化合物 |
| ALK5 | $k_{OH} [\text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}] > 1 \times 10^4$ のAlkane および揮発性芳香族化合物 |
| ARO1 | $k_{OH} [\text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}] < 2 \times 10^4$ のAromatics |
| ARO2 | $k_{OH} [\text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}] > 2 \times 10^4$ のAromatics |
| OLE1 | $k_{OH} [\text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}] < 7 \times 10^4$ のAlkenes |
| OLE2 | $k_{OH} [\text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}] > 7 \times 10^4$ のAlkenes |
| PRD2 | $k_{OH} [\text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}] > 5 \times 10^{-12}$ のAromatics |
| RCHO | Lumped C ₃ + aldehydes |
| BACL | Biacetyl |
| CRES | Phenols and cresols |
| B124 | 1, 2, 4-Trimethylbenene |
| 13BDE | 1, 3-Butadiene |

5.3 結果と考察

5.3.1 モデルの再現性評価

5.2.3 で抽出した高濃度日について、荻田局、長尾局、小郡局、橘局の 1:00~24:00 のオゾン濃度観測値を CMAQ による計算値と比較し、相関係数 R と共に Fig.5-4 に示す。

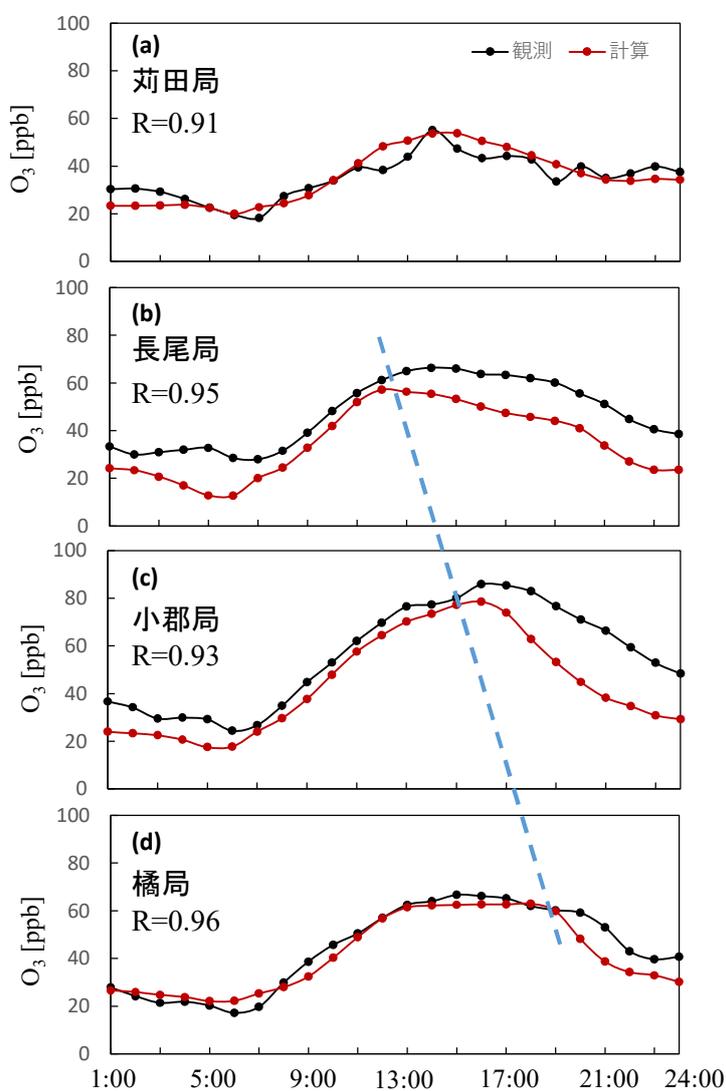


Fig.5-4 観測値と計算値との比較

(a)荻田局, (b)長尾局, (c)小郡局, (d)橘局

いずれの局も相関係数は 0.9 以上であり、濃度の変動傾向は概ね再現できていた。長尾局については、計算に使用した国内の自動車起源 NO_x 排出量データが 2010 年を対象としたものであったため、交通量の多い福岡市エリアの NO_x 排出量が現在よりやや過大であった可能性がある。これにより、NO_x によるオゾン消滅反応が過大となり、オゾン濃度が観測に比べて過小となった可能性が考えられる。また、小郡局は福岡市の風下に位置し、福岡市エリアから流入するオゾンの影響を強く受けるため、長尾局と同様に過小傾向となったと考えられる。

5.3.2 オゾンの生成と輸送

CMAQ で計算した高濃度日の、オゾン濃度と風向風速の水平分布の時間変化を Fig.5-5 に示す。図中の網掛部は標高 200m 以上のエリアである。Fig.5-5 から、11:00 に北九州エリアと福岡市エリア（長尾局付近、Fig.5-5 (b) 灰点線丸部）の風下で濃度が上昇し始めていることが判る。その後、14:00 から 17:00 にかけて、海風の侵入に伴い、高濃度オゾンは小郡市（小郡局付近）を経て大牟田市（橘局付近）へと流れた。20:00 になると、全域で濃度が下がっていた。Fig.5-4 においても、オゾン濃度のピークが時間と共に長尾局、小郡局、橘局と玄海灘側から南へ順に移動しており（Fig.5-4 中青点線）、Fig.5-5 の海風に対応していることが確認できた。

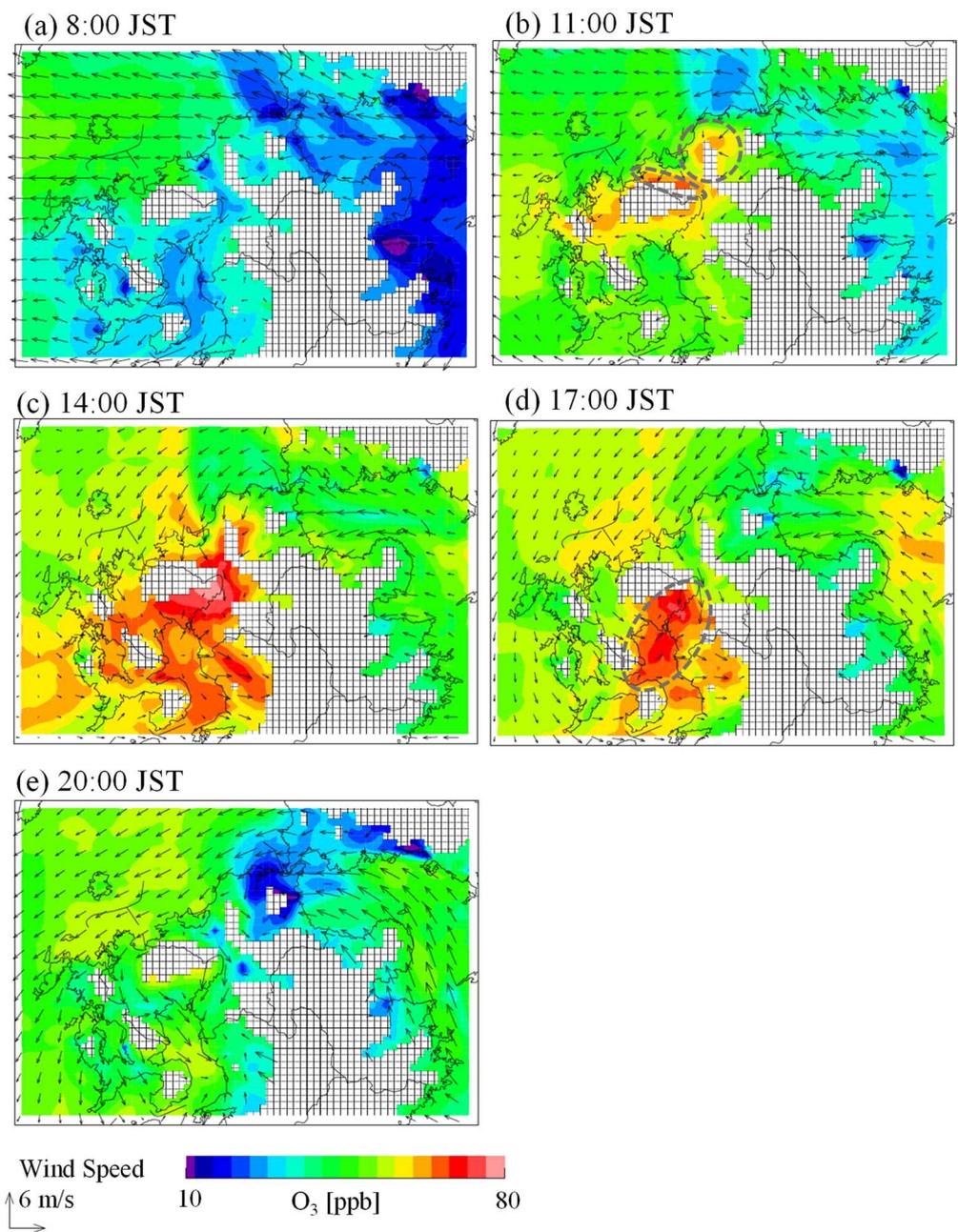


Fig.5-5 高濃度日のオゾン濃度と風向風速の水平分布

高濃度日における、Fig.5-2(c)中の黒点線方向に沿った断面図の経時変化を Fig.5-6 に示す。Fig.5-6 中には、オゾン濃度（カラーコンター）、温位（コンター線）、風向を示している。

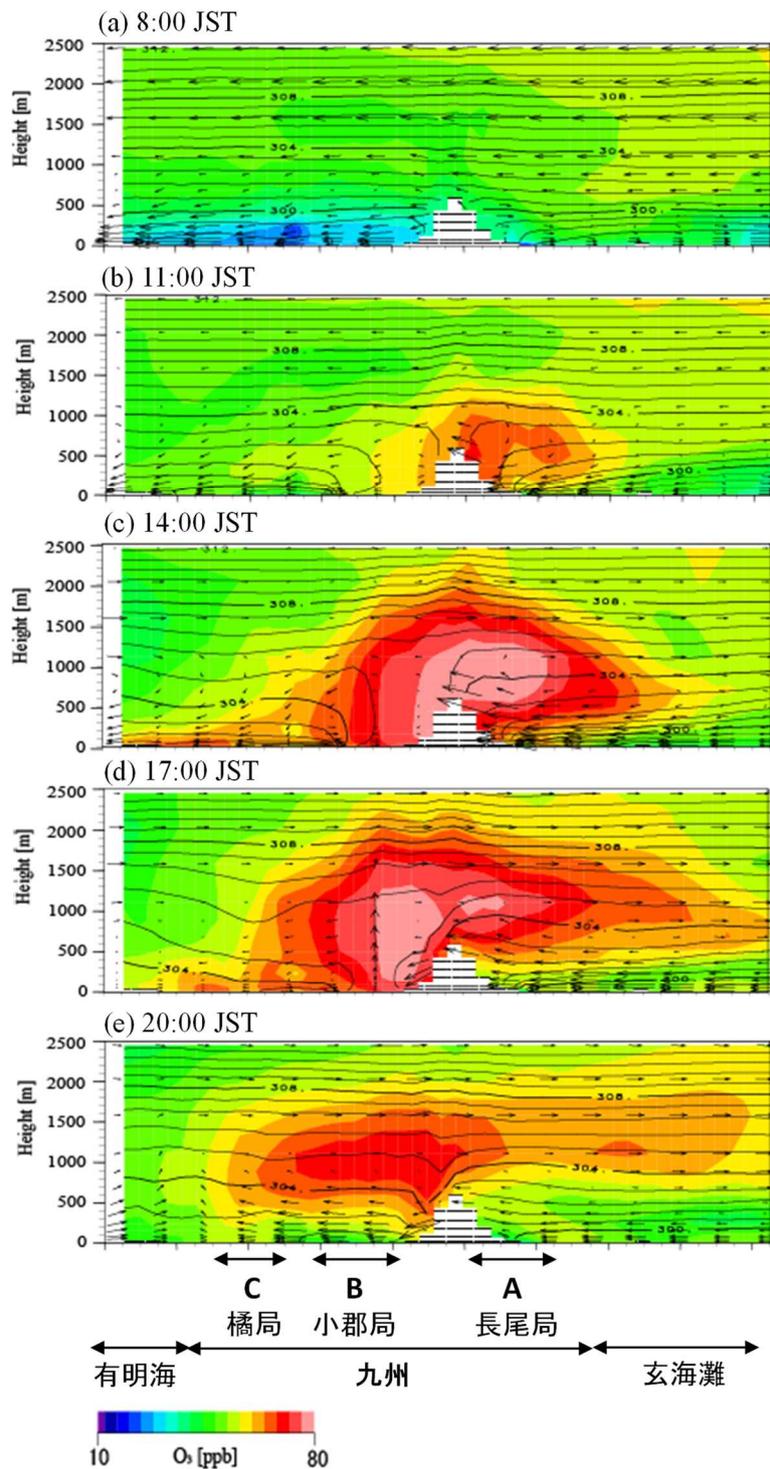


Fig.5-6 オゾン濃度の D03 断面図の経時変化
(オゾン濃度：カラーコンター，温位：コンター線)

また、CMAQ の IPRs によって求めたオゾンの生成・消滅率を Fig.5-7 に示す。長尾局（福岡市）における気相反応によるオゾンの生成・消滅率 [ppb/hr] の鉛直分布を Fig.5-7(a)、地上約 15m における気相反応、乾性沈着、水平移流・拡散、鉛直移流・拡散によるオゾンの生成・消滅率 [ppb/hr] の、長尾局における時間変化を Fig.5-7(b)、小郡局における時間変化を Fig.5-7(c) に示す。オゾンの生成・消滅率は、正であればオゾンの生成、負であれば消滅を意味する。Fig.5-6 から、11:00 から 17:00 にかけて、福岡市上空（Fig.5-2(c) 中エリア A、長尾局付近）の高度 500~2000m 付近で濃度が上昇していたことが判る。一方、地上付近は上空ほど濃度が上昇していなかった。これらは、Fig.5-7(a) において、長尾局（福岡市）の気相反応によるオゾンの生成・消滅率が上空で正、地上付近で負、すなわち上空では光化学反応によってオゾンが生成し、地上付近では NO との反応等によってオゾンが消滅していたことと整合している。また、Fig.5-6 から、14:00、17:00 には海風の侵入に伴い、福岡市上空のオゾンが小郡局から橘局付近（Fig.5-2 中エリア B、C）まで輸送されていたことが判る。なお、地上から約 1000m 付近までは海風となっているが、それより上空では反流により、陸から海へ向かって風が流れており、上空のオゾンが一部玄海灘方向へ輸送されていることが判る。また、11:00 から 17:00 にかけて、混合層が地上~1000m 付近まで発達していることが確認できる。Fig.5-7(b) から、長尾局（福岡市）の地上付近では、オゾン濃度は鉛直移流・拡散によって増加し、気相反応と水平移流・拡散によって減少している。これは、福岡市上空で生成したオゾンが、混合層内の鉛直混合によって地上付近まで下降して NO と反応し、鉛直混合しながら、海風によって小郡局方面へ水平に輸送されていたことを示していると考えられる。

一方、Fig.5-7(c) から、小郡局の地上付近では、オゾン濃度は主に水平移流・拡散によって増加し、鉛直移流・拡散によって減少している。これは、小郡局の地上付近へ福岡市から水平方向に流入した高濃度気塊が、鉛直混合によって混合層内を拡散したことによると考えられる。また、小郡局の地上付近では気相反応の寄与は小さいが、これは福岡市に比べて付近の NO_x 排出源量が少なかったためと考えられる。Fig.5-6(e)、Fig.5-7(c) から、20:00 には福岡市から水平に流入する気塊のオゾン濃度が下がるため、小郡局・橘局においても地上付近の濃度が下がっている。

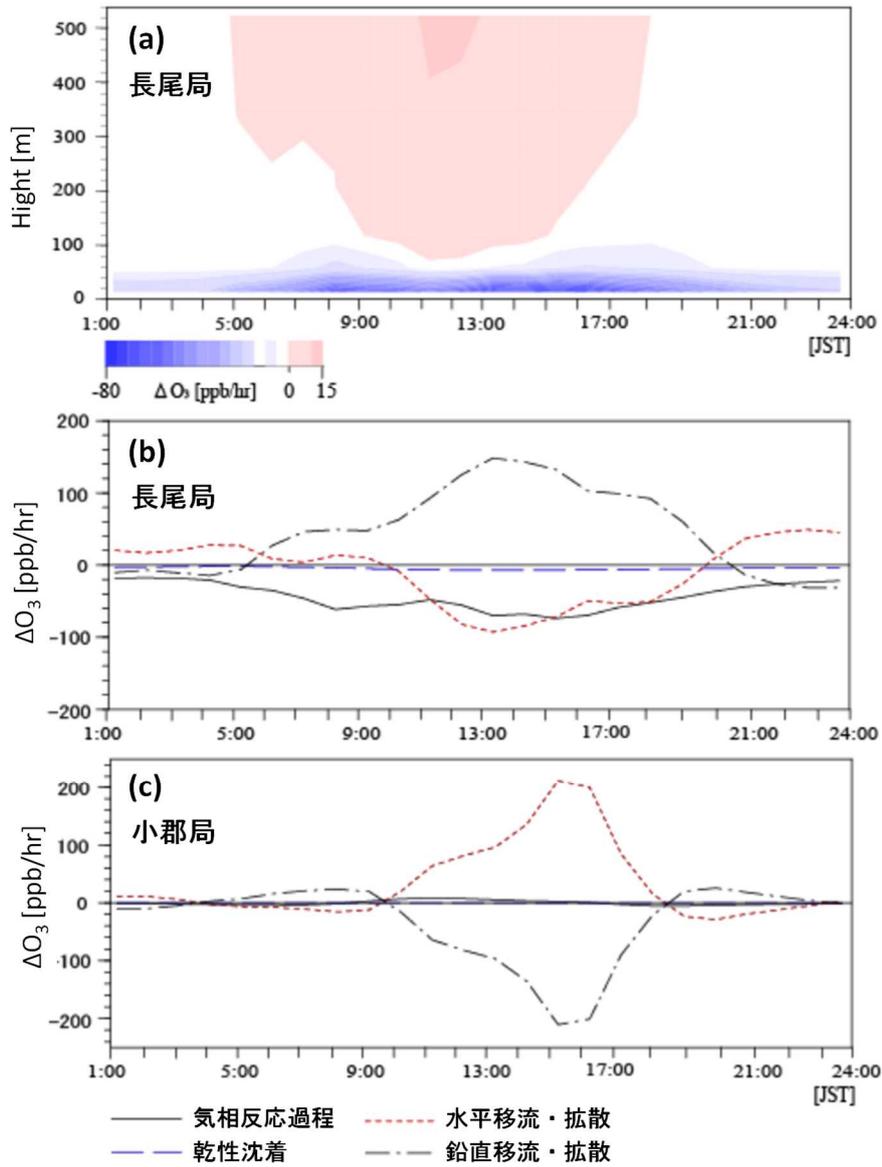


Fig.5-7 オゾン濃度変化率, (a)気相反応による濃度変化率鉛直分布 (長尾局), 地上約 15m における各過程による濃度変化率 ; (b)長尾局, (c)小郡局

5.3.3 NO_x, VOC 削減による福岡県内オゾン濃度の変化 -地域汚染による高濃度日-

5.2.4 で述べた、九州の NO_x または VOC 排出量を 3 割削減した計算と、全排出量を含む標準計算について、オゾンが高濃度となる 11:00 から 17:00 までを平均し、(a) 標準計算のオゾン濃度の水平分布、(b) 九州の NO_x を 3 割削減した計算と標準計算のオゾン濃度の差、(c) 九州の VOC を 3 割削減した計算と標準計算のオゾン濃度の差、として Fig.5-8 に示す。Fig.5-8(b)、(c)は、オゾン濃度の変化量を表し、NO_x、VOC 削減によってオゾンが減少した場合は負（寒色）、増加した場合は正（暖色）を示す。なお、Fig.5-8(b)、(c)において、海上でも濃度変化がみられているが、これは 5.2.4 で述べたように、計算期間中継続して九州の NO_x または VOC 排出量を 3 割削減した計算し、その中から高濃度日を抽出しているためである。Fig.5-8(b)から、福岡県では、福岡市エリアおよび玄海灘沿海（糸島を除く）、北九州エリアおよび瀬戸内海沿海で NO_x 削減によりオゾンが増加しており、福岡市エリアより南では、NO_x 削減によりオゾンが減少していることが判る。苅田局、長尾局、小郡局、橘局における、九州の NO_x を 3 割削減した場合と標準計算のオゾン濃度の時間変化を Fig.5-9 に示す。Fig.5-9 から、苅田局と長尾局では NO_x 削減によってオゾン濃度が増加し、小郡局と橘局では日中のオゾンが高濃度となる時間帯を中心にオゾン濃度が低下している。Fig.5-8(b)を Fig.5-3(a)と比較すると、オゾン濃度が増加したのは、苅田局を含む北九州エリアや長尾局を含む福岡市エリアといった、NO_x 排出量の多いエリアであることが判る。これは、NO_x が減少することで、地上付近で NO との反応等によって消滅するオゾンの量が減少したためと考えられる。対して、NO_x 削減によりオゾンが減少した福岡市エリアより南（小郡局、橘局を含む）は、福岡市上空で生成したオゾンが輸送されていたエリアである。これは、福岡市付近では、NO_x 排出量削減により、地上付近で消滅するオゾンの量が減少したが、同時に上空で光化学反応によって生成するオゾンの量も減少したことで、福岡市上空から南へ輸送されるオゾン濃度が減少したためと考えられる。

また、VOC 排出量を削減した場合は、Fig.5-8(c)から、福岡県全域でオゾン濃度が減

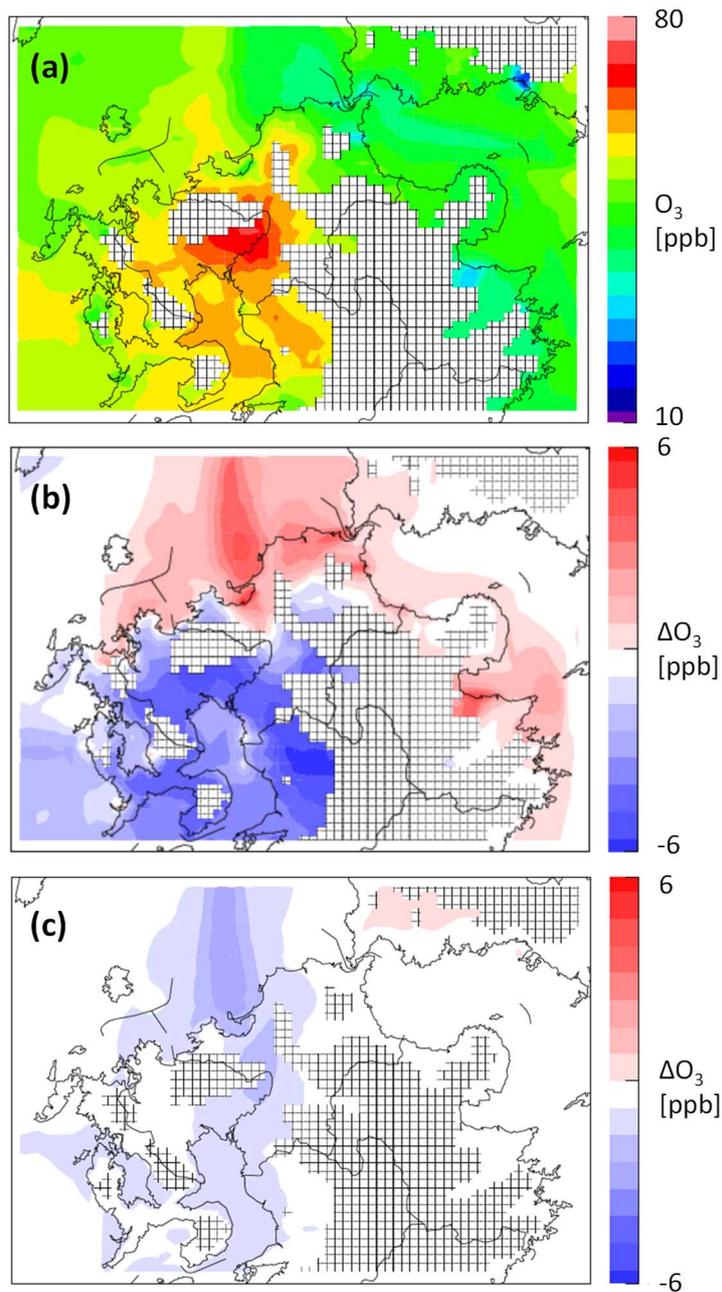


Fig.5-8 オゾン濃度の水平分布 (11:00~17:00 平均値)

(a)標準計算, (b)九州のNOxを3割削減した計算と標準計算とのオゾン濃度の差, (c)九州のVOCを3割削減した計算と標準計算とのオゾン濃度の差

少していたことが判る。しかし、その減少濃度は最大でも3ppb程度であり、NOxに比べてVOCの影響は小さいことが示唆された。

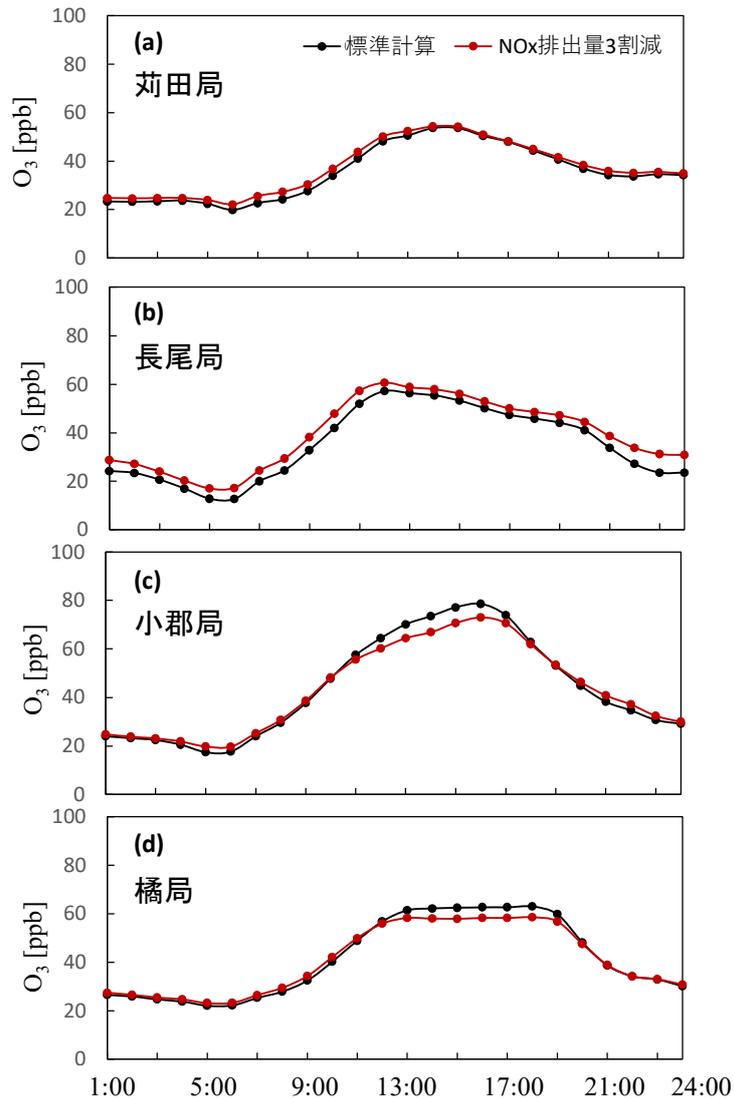


Fig.5-9 九州のNOxを3割削減した場合のオゾン濃度と標準計算のオゾン濃度の時間変化
(a)苅田局, (b)長尾局, (c)小郡局, (d)橘局

以上のことから、高濃度日の福岡県は、主にNOx-titrationエリア (Fig.5-8(b)の暖色領域、玄海灘沿海および瀬戸内海沿海) とNOx-sensitive エリア(Fig.5-8(b)の寒色領域、福岡市エリアより南側)で構成されていることが明らかになった。

5.3.4 NO_x 削減による福岡県内オゾン濃度の変化 -瀬戸内からの移流-

5.3.3 では、主に九州内で生成したオゾンが高濃度となった日を対象に、長期（解析期間である6月1日から8月31日まで）にわたってNO_x、VOCを削減した場合のオゾン濃度の変化について議論を行った。ここでは、九州外からオゾンが流入したことで高濃度となった日について、該当日当日のみNO_xを削減した場合の変化について検討する。

7月19日は、九州の南海上を北進していた台風の影響で、瀬戸内地方の風向が東よりになり、瀬戸内エリアで生成されたオゾンが福岡県内の瀬戸内沿海や北九州を中心とした九州地方へ流入していた。7月19日の、Fig.5-2(b)中の黒点線方向に沿った断面図のオゾン濃度経時変化をFig.5-10(a)から(e)に示す。Fig.5-10中には、オゾン濃度（カラーコンター）、温位（コンター線）、風向を示している。また、Fig.5-10(c)の白枠内に該当するD03エリアの断面図を(f)に示す。11:00に四国（Fig.5-2(b)中エリアD）から瀬戸内海（Fig.5-2(b)中エリアE）でオゾン濃度が上昇し、14:00から20:00にかけて北九州（Fig.5-2(b)中エリアF）上空へ輸送されていたことが判る。なお、瀬戸内海から北九州へ高濃度オゾンが流入する際、オゾン濃度が鉛直方向へ立ち上がっているように見えるが（Fig.5-10(f)中白丸）、これは、陸上では混合層が発達していたため、海上から流入した気塊が鉛直方向に拡散されたことによる。

また、北九州エリアは地上付近のオゾン濃度が低いが、これは、5.3.3で述べた福岡市エリアと同様に、NO との反応等によって消滅するオゾンの量が多かったためと考えられる。また、同時に上空では光化学反応によるオゾン生成が起きていたと考えられ、そこに瀬戸内エリアから輸送されたオゾンが加わったことで、さらに高濃度となったとみられる。

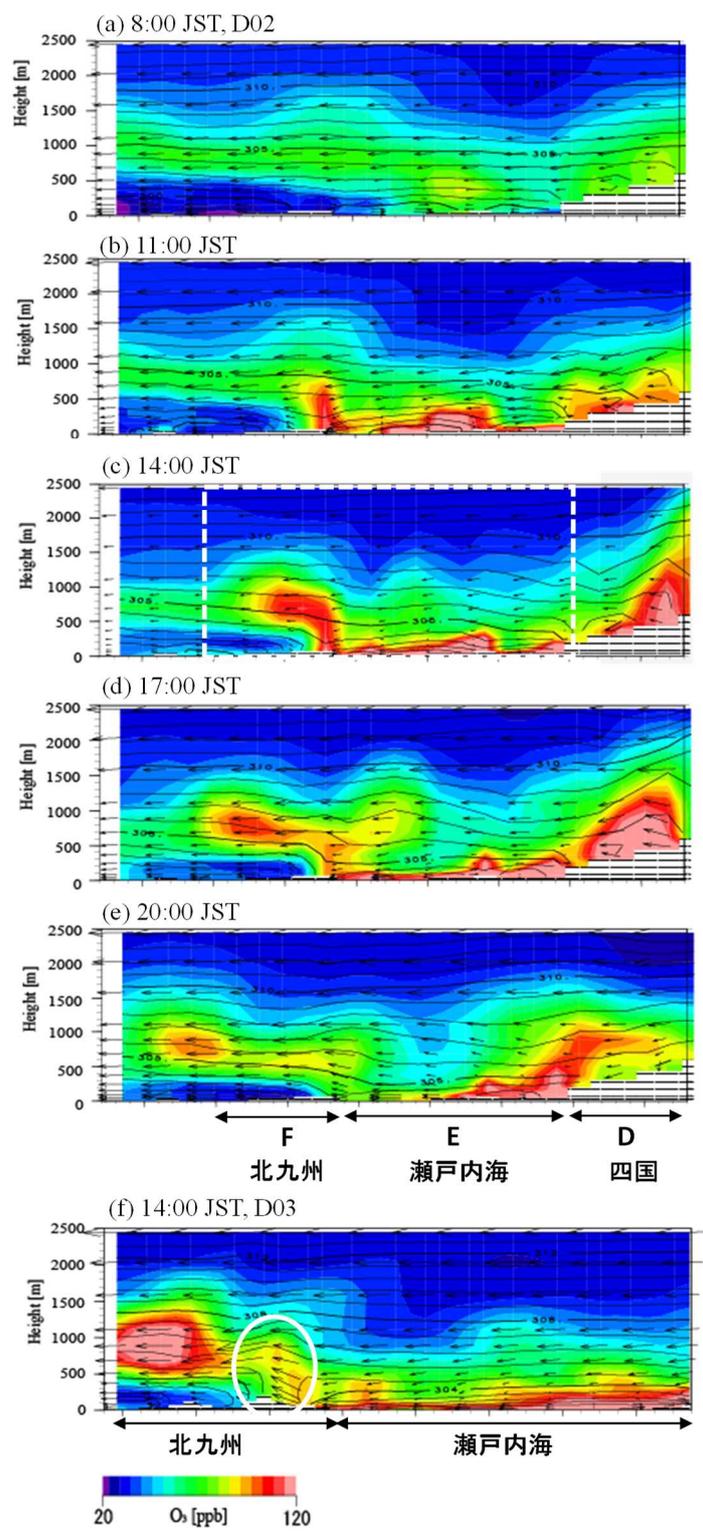


Fig.5-10 オゾン濃度の断面図の経時変化
 (オゾン濃度：カラーコンター，温位：コンター線)
 (a)-(e)D02 断面図，(f)(c)の白枠エリアの D03 断面図

この7月19日について、九州エリアのNOxを19日の9:00から3割削減した計算と、全排出量を含む標準計算について、オゾンが高濃度となる11:00から17:00までを平均し、(a) 標準計算のオゾン濃度の水平分布、(b) 九州のNOxを3割削減した計算と標準計算のオゾン濃度の差、としてFig.5-11に示す。Fig.5-11(a)から、19日は高濃度日平均 (Fig.5-8(a)) より濃度が上がっているエリアが多く、特に、瀬戸内エリアで生成したオゾンの流入の影響が大きい福岡県内の瀬戸内沿海や北九州を中心に、より高濃度となっていたことが判る。

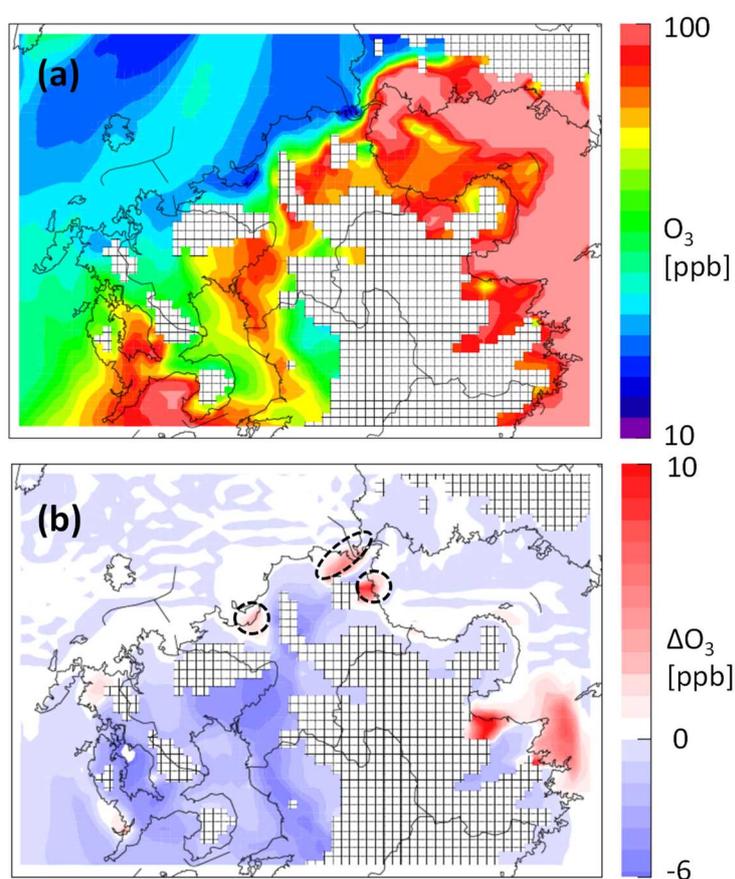


Fig.5-11 7月19日オゾン濃度の水平分布

(a) 標準計算, (b) 19日の9:00から九州のNOxを3割削減した計算と標準計算とのオゾン濃度の差

さらに、Fig.5-11(b)では、NOx排出量の多い北九州の一部エリアと福岡市エリアではオゾン濃度の増加がみられるものの、その他エリアは概ね減少傾向となっている。

Fig.5-8(b)と比較しても、濃度減少傾向のエリアが増加していることが判る。これらのエリアでは、九州エリアのみの汚染の影響を受けていた場合と、瀬戸内エリアから汚染が流入した場合で、NOx 排出量削減に対するオゾン濃度の感度が変わっている。Seinfeld and Pandis(2016)では、シミュレーションによって、アトランタのオゾン濃度が Fig.5-12 (Seinfeld and Pandis(2016)をもとに加筆) のように NOx、VOC 排出量に依存することが示されている。Fig.5-12 中の Point C では、NOx 排出量を削減するとオゾン濃度が増加する (Fig.5-12 中 Point C 下矢印)。一方、Point C よりオゾン濃度の高い Point C' では、NOx 排出量を削減するとオゾン濃度が減少する (Fig.5-12 中 Point C' 下矢印)。福岡県内においても、九州エリア外からの汚染の流入によって汚染状況が変化することで、NOx 排出量削減に対するオゾン濃度の感度が変わった可能性がある。

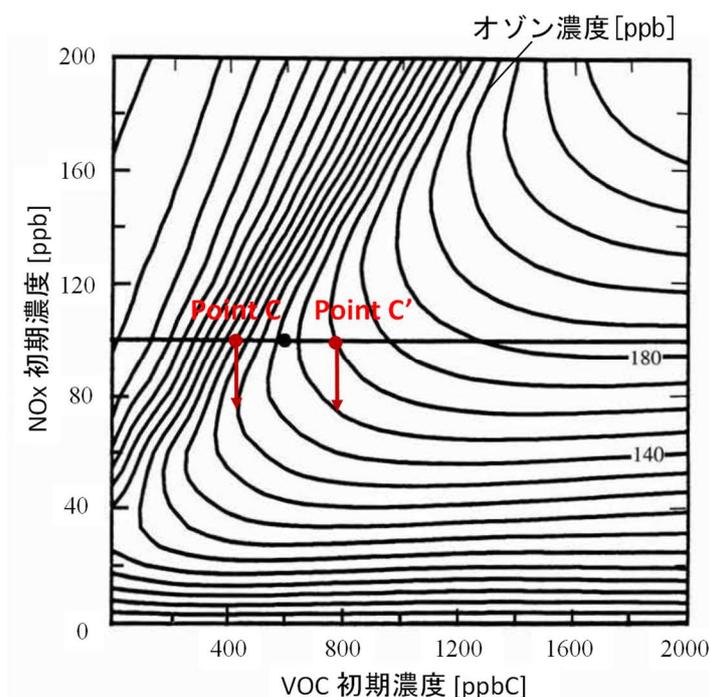


Fig.5-12 アトランタにおける NOx、VOC 排出量に対するオゾン濃度の感度 (Seinfeld and Pandis をもとに加筆)

以上のことから、光化学オキシダントの環境基準達成に向けて、長期にわたる NOx、VOC の排出量削減のオゾン濃度抑制効果を検証するとともに、急性的な健康被害抑制のために、オゾン濃度上昇が予測される日に対して、当日の NOx、VOC 排出量

削減の効果をエリアごとに検証し、政策へつなげることが重要である。

5.4 結言

2018年6~8月の福岡県を対象に、九州内で生成したオゾンが高濃度となった日を抽出してその平均プロファイルを作成し、解析を行った。その結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) 福岡県内の高濃度日のオゾン濃度は、NO_x排出量の多い都市部・工業地帯（福岡市・北九州）で低く、その風下の郊外で高い傾向がみられた。

この原因について、化学輸送モデルの Process analysis による解析を行った結果、都市部の上空では光化学反応によるオゾンの生成、地上付近ではNOとの反応等によるオゾンの消滅が起きていたことが判った。また、都市部上空で生成したオゾンは、海風によって郊外へ輸送されていた。

九州全県の人為起源NO_x排出量のみを3割削減した場合、VOC排出量のみを3割削減した場合の感度解析を行った結果、以下のことが明らかになった。

- (2) NO_x排出量を削減すると、都市部・工業地帯を含む福岡県北側エリアではオゾン濃度が増加する傾向がみられた。これは、都市部・工業地帯では、NO_x排出量削減によって、地上付近でNOとの反応によって消滅するオゾン量が減少したためと考えられる。一方、都市部・工業地帯の風下の郊外では、NO_x排出量を削減するとオゾン濃度は減少した。これは、NO_x排出量削減によって、都市部・工業地帯の上空で光化学反応によって生成するオゾン量が減少したことで、郊外へ輸送されるオゾン量が減少したためと考えられる。

- (3) VOC排出量を削減した場合は、福岡県全域でオゾン濃度が減少していたが、その減少濃度はNO_x排出量を削減した場合に比べて小さかった。

九州外から高濃度のオゾンが輸送された場合について、九州全県の人為起源NO_x排出量のみを3割削減して感度解析を行った結果、以下のことが明らかになった。

- (4) 2018年7月19日は、九州の南海上を北進する台風の影響で西日本一帯は東風となり、瀬戸内エリアで生成したオゾンが九州地方へ流入していた。19日の

9:00 から NO_x 排出量を 3 割削減すると、(1)(2)で示した地域生成のみでオゾンが高濃度となった場合に比べ、多くのエリアでオゾン濃度が減少することが示された。

本研究により、福岡県域のオゾン濃度の NO_x、VOC 排出量に対する感度の地理的分布が初めて示された。これにより、NO_x、VOC 排出量削減施策に対するオゾン濃度の応答を明らかにすることができる。

一方で、使用した国内の排出量データの対象が 2010 年であり、現在の NO_x、VOC 排出量とはやや異なることなど、課題も残されている。また、入力する植物起源 VOC によって、対象エリアのオゾンの NO_x、VOC 削減への感度が変化することも指摘されている (Pierce et al., 1998)。今後、福岡県内のオゾン濃度を下げる効果的な前駆物質の排出量削減対策を策定するため、更新した排出量データや日本の詳細な植生データを用いた、より再現性の高い計算を行っていくことが重要と考えられる。

第6章 結論

本論文では、2018年春季の越境汚染および夏季の火山起源SO₂によるPM_{2.5}濃度上昇事例を対象に、化学輸送モデルと高時間分解能のエアロゾル組成観測(ACSA)の結果を用いた解析を行い、濃度上昇過程を明らかにした。また、オゾンについて、九州地域を対象として、化学輸送モデルを用いた高解像度の計算を行い、NO_x、VOC排出量削減のオゾン濃度に対する感度の地理的分布の解明を行った。

各章で得られた結果を以下に要約する。

第1章では、大気汚染の変遷、PM_{2.5}と光化学オキシダントの特性や生成メカニズム等をレビューし、本論文の目的と構成について述べた。

第2章では、研究に用いた気象モデルWRFと化学輸送モデルCMAQについて、その概要と構成、使用される座標系や支配方程式、含まれる物理過程および化学反応過程等についてまとめた。また、計算に必要となるNO₂、SO₂等の排出インベントリについても記述した。

第3章では、2018年3月下旬に観測された高濃度PM_{2.5}越境汚染事例を対象に、気象モデルWRFと化学輸送モデルCMAQ、福岡県内に設置したACSAによる高時間分解能のPM_{2.5}成分分析データを用いて、高濃度時の気象状況および越境汚染の寄与割合を解析した。その結果、高濃度期間は西日本、東日本が広く帯状の高気圧に覆われており、高気圧による沈降性逆転層が発生し、鉛直方向の拡散が抑制されたことで、逆転層より下層に汚染が蓄積しやすい状態となっていたことが判った。さらに、西日本を対象に行った感度解析の結果、PM_{2.5}中のSO₄²⁻はいずれの地域においても越境汚染の影響が大きい、NO₃については、西側の方が東側に比べて越境汚染の影響が大きく、また、都市部は離島に比べて地域汚染の影響が大きいことが示された。

第4章では、2018年7月中旬に九州・山陰・北陸地方で観測された高濃度PM_{2.5}事例を対象に、桜島火山から噴出したSO₂によるSO₄²⁻の形成と移流について、WRF/CMAQと五島、福岡、隠岐、赤穂、巻に設置されたACSAによるPM_{2.5}成分分析データを用いて解析した。CMAQのProcess Analysisを用いた解析の結果、桜島火

山から噴出した SO_2 が九州西方海上へ移流し、液相・気相反応によって SO_4^{2-} を生成していたことが判った。生成した SO_4^{2-} はその後、太平洋高気圧の縁辺流に沿って対馬海峡、山陰沖を通り、高濃度を維持したまま日本海（佐渡島付近）まで輸送されていた。このことから、夏季の太平洋高気圧条件下では、桜島火山から噴出した SO_2 および生成した SO_4^{2-} が九州西方海上を経由して日本海上を輸送され、広域にわたる高濃度 $\text{PM}_{2.5}$ 事例を引き起こしたことが新たに明らかになった。

第5章では、2018年6~8月の福岡県を対象に、九州内で生成したオゾンが高濃度となった日を抽出してその平均プロファイルを作成し、九州の人為起源 NO_x 、 VOC 排出量の削減が福岡県内のオゾン濃度に与える影響について解析した。その結果、福岡県内のオゾンは、 VOC 排出量削減に対する感度は低く、 NO_x 排出量削減に対しては、都市部・工業地帯を含む福岡県北側エリアではオゾン濃度が上昇することが判った。これは、都市部・工業地帯では、 NO_x 排出量削減によって、地上付近で NO との反応によって消滅するオゾン量が減少したためと考えられる。一方、都市部・工業地帯の風下の郊外では、 NO_x 排出量を削減するとオゾン濃度は減少することが判った。これは、 NO_x 排出量削減によって、都市部・工業地帯の上空で光化学反応によって生成するオゾン量が減少したことで、郊外へ輸送されるオゾン量が減少したためと考えられる。これにより、福岡県域のオゾン濃度の NO_x 、 VOC 排出量に対する感度の地理的分布が初めて示された。

本研究により、西日本において影響の大きい、春季の高濃度 $\text{PM}_{2.5}$ の越境汚染と夏季の火山由来 SO_2 による $\text{PM}_{2.5}$ 濃度上昇機構および、福岡県内オゾン濃度の NO_x 、 VOC 排出量に対する感度の地理的分布が明らかになった。今後、衛星観測データ等を用いて更新したエミッションデータや、日本の詳細な植生データ等を用いることでさらに計算精度を高め、 $\text{PM}_{2.5}$ や光化学オキシダント等に対する合理的な前駆物質の排出量削減対策の制定に資するデータを蓄積していくことが期待される。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、九州大学応用力学研究所 鵜野伊津志教授にご指導、ご鞭撻いただきました。大気モデルに関する研究に対して初心者であった著者を受け入れてくださり、基礎から根気強くご指導いただきましたこと、深く感謝申し上げます。同研究所の王哲助教には、研究に関する的確なご助言をいただきました。事務補佐の檜原典子様には、様々な事務処理をサポートいただきました。心より、感謝の意を表します。

国立環境研究所地域環境研究センター大気環境モデリング研究室 菅田誠治研究室長には、国立環境研究所と地方環境研究所との第Ⅱ型共同研究において、様々なご助言をいただきました。また、データ解析において、同研究室の曾我稔様に作成いただいたツールを使用させていただきました。心より、感謝いたします。

また、排出量データの作成にあたり、大阪大学大学院工学研究科 嶋寺光准教授の作成されたプログラムを使用させていただきました。心より感謝の意を表します。

電力中央研究所環境科学研究所 板橋秀一主任研究員、兵庫県淡路県民局環境課 堀江洋佑研究員、熊本県環境生活部 古澤尚英技師には、大気モデルに関する様々な知識をご教示いただきました。心より、感謝の意を表します。

福岡県保健環境研究所のシミュレーション環境を整備して下さった、福岡県環境部環境保全課（当時）野中正浩課長、金藤芳就係長に、心より、感謝いたします。就学の機会を与えていただくと共に、大気モデルの導入が福岡県にとって重要であることを示して下さった福岡県保健環境研究所 香月進所長、濱村研吾環境部長に、心より、感謝いたします。同研究所大気課 力寿雄専門研究員、山本重一専門研究員、梶原佑介研究員、中川修平主任技師、事務補佐の小石原あおい様、小林美紀様、佐藤恵美様、澁谷幸子様には、業務および研究において多大なるご支援、ご協力をいただきました。同研究所企画情報管理課 新谷俊二専門研究員には、たくさんの専門的なご助言を賜りました。本研究は、職場の皆さまのご理解、ご協力なしでは、遂行することはできませんでした。深く感謝申し上げます。

最後に、本研究に関わっていただいた全ての方々に厚く御礼申し上げます。

参考文献

- Andres, R. J., & Kasgnoc, A. D: A time-averaged inventory of subaerial volcanic sulfur emissions. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 103(D19), 25251–25261 (1998), <http://doi.org/10.1029/98JD02091>
- Boylan, J. W., Russel, A. G.: PM and light extinction model performance metrics, goals, and criteria for three-dimensional air quality models, *Atmos. Environ.*, 40, 4946-4959 (2006).
- J. S. Chang J. S., Brost R. A., Isaksen I. S. A., Madronich S., Middleton P., Stockwell W. R., Walcek C. J : A three-dimensional Eulerian aciddeposition model: Physical concepts and formulation, *J. Geophys. Res.*, 92, 14681-14700 (1987)
- CISL: Research Data Archive (2018), <http://rda.ucar.edu/datasets/ds083.2/>
- Diehl T., Heil A., Chin M., Pan X., Streets D., Schultz, M., Kinne, S.: Anthropogenic, biomass burning, and volcanic emissions of black carbon, organic carbon, and SO₂ from 1980 to 2010 for hindcast model experiments, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 12, 24895–24954 (2012)
- Fountoukis, C. and Nenes, A.: ISORROPIA II: A Computationally Efficient Thermodynamic Equilibrium Model for K⁺-Ca²⁺-Mg²⁺-NH₄⁺-Na⁺-SO₄²⁻-NO₃⁻-Cl⁻-H₂O Aerosols, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 4639–4659 (2007)
- 福井 哲央, 國領 和夫, 馬場 剛, 神成 陽容: 大気汚染物質排出インベントリー EAGrid2000-Japan の年次更新, *大気環境学会誌*, 49, 117–125 (2014).
- 福岡県 : 福岡県環境白書 令和元年版第 5 章第 2 節 (2019), https://www.pref.fukuoka.lg.jp/uploaded/life/391051_54474084_misc.pdf (2020.10.19 アクセス)
- Gemmill, W., Katz, B., Li, X., Burroughs, L.: National Centers for Environmental Prediction Technical Procedures Bulletin (2006), <https://polar.ncep.noaa.gov/mmab/papers/tn249/mmab249.pdf>

- Guenther, A., Karl, T., Harley, P., Wiedinmyer, C., Palmer, P. I., & Geron, C.: Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6(11), 3181–3210 (2006), <http://doi.org/10.5194/acp-6-3181-2006>
- 速水洋, 藤田慎一: デニューダ・フィルタパック法により測定した半揮発性無機イオン成分の濃度の実態とガス・粒子分配, *大気環境学会誌*, **39**, 77-88 (2004).
- 一般財団法人日本自動車研究所: 「自動車以外排出量推計業務 (2010 年度版)」報告書(平成 25 年 3 月) (2013).
- 一般財団法人日本自動車工業会: 「PM2.5 微小粒子状物質 SPM から PM2.5 へ」 (2011), <http://www.jama.or.jp/eco/PM25/pdf/PM25.pdf> (2020.10.28 アクセス)
- Itahashi S., Uno I., Osada K., Kamiguchi K., Yamamoto S., Tamura K., Wang Z., Kurosaki Y., Kanaya Y. : Nitrate transboundary heavy pollution over East Asia in winter, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17(6), 3823-3843 (2017)
- 情報通信研究機構: ひまわりリアルタイム Web (2018), <https://himawari8.nict.go.jp/> (2020.5.1 アクセス).
- Janssens-Maenhout, G., Crippa, M., Guizzardi, D., Dentener, F., Muntean, M., Pouliot, G., Li, M.: 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*, 15(19), 11411–11432 (2015), <http://doi.org/10.5194/acp-15-11411-2015>
- JPEC (Japan Petroleum Energy Center) (a): Technical report of the Japan Auto-Oil Program: emission inventory of road transport in Japan. Technical Report JPEC-2011AQ-02-06. [in Japanese] (2012).
- JPEC (Japan Petroleum Energy Center) (b): Technical report of the Japan Auto-Oil Program: emission inventory of general source in Japan, Technical Report, JPEC-2011AQ-02-07 [in Japanese] (2012).
- 環境省: 大気常時監視の歴史(2006), https://www.env.go.jp/air/osen/manual_kento/18_01/mat07.pdf
- 環境省: 関係資料「SPM とオキシダントの生成メカニズム」 (2016), <https://www.env.go.jp/air/osen/voc/materials/101.pdf> (2020.10.28 アクセス)

- 環境省: 大気汚染に係る環境基準(2020), <http://www.env.go.jp/kijun/taiki.html>
- 環境省(a): 平成 30 年度 大気汚染の状況 (2018),
<http://www.env.go.jp/air/osen/matH30taikiosenjokyoofull.pdf> (2020.10.28 アクセス)
- 環境省(b): 環境省大気汚染物質広域監視システム(そらまめ君) (2018),
<http://soramame.taiki.go.jp/>.
- 環境省(c): 微小粒子状物質 (PM2.5) 成分自動測定結果 (2018),
http://www.env.go.jp/air/%20osen/pm_resultmonitoring/post_25.html(2019.10.20 アクセス).
- Kannari, A., Tonooka, Y., Baba, T., & Murano, K: Development of multiple-species 1 km × 1 km resolution hourly basis emissions inventory for Japan. *Atmospheric Environment*, 41(16), 3428–3439, (2007), <http://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.12.015>
- 紀本英志, 植田明子, 辻本賢太, 三谷洋一, 戸矢崎保雄, 紀本岳志: 大気エアロゾル化学成分連続自動分析装置の開発, *クリーンテクノロジー*, 23, 49-52 (2013)
- 木下紀正: 入門講座 火山噴火と大気環境 ー第1講 火山活動と噴出物の動態ー, *大気環境学会*, 50(4), A48-A57 (2015).
- 気象庁(a): 火山解説資料(2018),
https://www.data.jma.go.jp/svd/vois/data/tokyo/STOCK/monthly_v-act_doc/monthly_vava.php.
- 気象庁(b): 日々の天気図(2018),
<https://www.data.jma.go.jp/fcd/yoho/data/hibiten/2018/201808.pdf>
- Kitayama K., Morino Y., Yamaji K., Chatani S. : Uncertainties in O3 concentrations simulated by CMAQ over Japan using four chemical mechanism , *Atmospheric Environment*, 198, 448-462 (2019)
- 国立環境研究所: 大気汚染状況の常時監視結果データの説明 (測定局について) (2020), <https://www.nies.go.jp/igreen/explain/air/kyo.html>
- 金藤芳就: 解説 福岡県の大気環境行政, *大気環境学会誌*, 52(6) (2017).
- Kurokawa, J., Ohara, T., Morikawa, T., Hanayama, S., Janssens-Maenhout, G., Fukui, T., Akimoto, H.: Emissions of air pollutants and greenhouse gases over Asian regions during 2000-2008: Regional Emission inventory in ASia (REAS) version 2. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(21), 11019–11058., (2013)

- 黒川純一: アジアにおける排出インベントリに関する研究, 大気環境学会誌, 49(4), 167-175 (2014)
- 日下博幸: 領域気象モデル WRF について, ながれ 28, 3-12 (2009)
- 水野建樹, 田中ちえ, 藤村満: 関東平野で観測された粒子状硫黄濃度の事例解析— 桜島からの長距離輸送の影響—, 大気環境学会, 31(1), 20-29 (1996)
- 森川多津子: 大気モデル—第 1 講 排出インベントリ—. 大気環境学会誌, 45(5), A75-A82 (2010)
- NASA : OMSO2: OMI/Aura Sulphur Dioxide (SO₂) Total Column 1-orbit L2 Swath 13x24 km V003 (2018), https://disc.gsfc.nasa.gov/datasets/OMSO2_003/summary
- Ohara, T., Akimoto, H., Kurokawa, J., Horii, N., Yamaji, K., Yan, X., & Hayasaka, T. : An Asian emission inventory of anthropogenic emission sources for the period 1980-2020. Atmospheric Chemistry and Physics, 7(16), 4419-4444. , (2007), <http://doi.org/10.5194/acp-7-4419-2007>
- Olivier, J.G.J., Bouwman, A.F., Van der Maas, C.W.M., Berdowski, J.J.M., Veldt, C., Bloos, J.P.J., Visschedijk, A.J.H., Zandveld, P.Y.J. and Haverlag, J.L.: Description of EDGAR Version 2.0: A set of global emission inventories of greenhouse gases and ozone-depleting substances for all anthropogenic and most natural sources on a per country basis and on 1ox1o grid. National Institute of Public Health and the Environment (RIVM) reportno. 771060 002 / TNO-MEP report no. R96/119 (1996)
- OPRF (Ocean Policy Research Foundation (Ship and Ocean Foundation)) : Report for comprehensive study for environmental impact lead by the establishment of emission control area in Japan. Technical Report. [in Japanese] (2012)
- OPRF (Ocean Policy Research Foundation (Ship and Ocean Foundation)): Report for comprehensive study for environmental impact lead by the establishment of emission control area in Japan. Technical Report. [in Japanese] (2013)
- Pierce T., Geron C., Bender L., Dennis R., Tonnesen G., Guenther A. : Influence of increased isoprene emissions on regional ozone modeling, J. Geophys. Res. 103 (D19), 25611-25629 (1998)

- Seinfeld J. H., Pandis S. N. : Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change 3rd Edition, p209, Wiley, America (2016)
- Sillman S., He D., Pippin M. R., Daum H. P., Imre G. D., Kleinman I. L., Lee J. H., Weinstein - Lloyd J. : Model correlations for ozone, reactive nitrogen, and peroxides for Nashville in comparison with measurements: Implications for O₃-NO_x-hydrocarbon chemistry, *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 103(D17), 22629-22644, (1998)
- Sillman S., He D. : Some theoretical results concerning O₃-NO_x-VOC chemistry and NO_x-VOC indicators, *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 107(D22), 4659, (2002)
- 嶋寺光: 霧水沈着を考慮した近畿圏における酸性物質沈着量の数値モデルによる評価(博士論文), 大阪大学大学院 (2011)
- Simon, H. and Bhave, P. V.: Simulating the Degree of Oxidation in Atmospheric Organic Particles, *Environ, Sci. Technol.*, 46, 331–339 (2012)
- Streets D.G., Yarber K.F., Woo J.-H., Carmichael G.R. Biomass burning in Asia: Annual and seasonal estimates and atmospheric emissions. *Global Biogeochemical Cycles*, 17(4), 10/1-10/20, (2003)
- 大気環境学会史料整理研究委員会(2000). 「日本の大気汚染の歴史」
- 鵜野伊津志, 弓本桂也, 板橋秀一: 大気環境モデリング, 森北出版社 (2021)
- 鵜野 伊津志, 山村 由貴, 王 哲: 越境大気汚染の理解のための気象学, *大気環境学会誌*, 53, A1-A9 (2018)
- 鵜野伊津志, 若松伸司: 桜島からの火山ガスプルームの輸送・拡散過程の解析, *土木学会論文集*, 552(7-1), 53–63 (1996)
- Xie, Y., Paulo, F., Carter, W. P. L., Nolte, C. G., Luecken, D. J., Hutzell, W. T., Wennberg, P. O., Cohen, R. C. and Pinder, R. W.: Understanding the Impact of Recent Advances in Isoprene Photooxidation on Simulations of Regional Air Quality, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 8439–8455 (2013)
- 山地一代: 東アジア域の大気エアロゾル数値シミュレーション, *エアロゾル研究*, 33(3), 147–151 (2018)

- Yarwood, G., Whitten, G. Z., Jung, J.: Development, Evaluation and Testing of Version 6 of the Carbon Bond Chemical Mechanism (CB6), ENVIRON International Corporation Final Report, 119pp (2010)
- Zhang, Q., Streets, D. G., Carmichael, G. R., He, K., Huo, H., Kannari, A., Yao, Z.: Asian emissions in 2006 for the NASA INTEX-B mission. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **9**, 5131–5153. <http://doi.org/10.5194/acp-9-5131-2009>
- Zheng, B., Tong, D., Li, M., Liu, F., Hong, C., Geng, G., Li, H., Li, X., Peng, L., Qi, J., Yan, L., Zhang, Y., Zhao, H., Zheng, Y., He, K., Zhang, Q.: Trends in China's anthropogenic emissions since 2010 as the consequence of clean air actions, *Atmos. Chem. Phys.*, **18**, 14095–14111 (2018)