The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	広域光化学大気汚染を監視するための実態把握に関する研究
Author(s)	坂本, 美徳
Citation	大阪大学, 2012, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/24882
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

目次

第 1 章　諸論 4
1.1 序論 4
1.2 従来の光化学大気汚染問題 5
1.3 光化学大気汚染の監視と規制の状況 7
1.4 論文の目的 10
1.5 論文の構成 10
参考文献 13
第 2 章　Ox 濃度の経年変化とその地域特性 14
2.1 序論 14
2.2 実測データ 14
2.3 選定した測定局の概要 14
2.4 データ解析 15
2.5 結果および考察 16
2.5.1 経年変化 16
(1) 年度平均値の経年変化 16
(2) 年度最高値の経年変化 16
(3) 濃度ランク別時間数の経年変化 17
2.5.2 解析年度の前半と後半の比較 19
(1) 月変化の比較 19
(2) 時間変化の比較 20
2.6 本章のまとめ 21
参考文献 22
第 3 章　Ox 濃度の週末効果の影響 23
3.1 序論 23
3.2 週末効果の実測値解析 24
3.2.1 実測データ 24
3.2.2 解析方法 25
3.2.3 解析結果 26
(1) 週末と週日の差 26
(2) 曜日別の経時変化 29
3.2.4 考察 29
3.3 週末効果のモデル計算 33
3.3.1 モデル概要 33

3.3.2 計算方法 34
3.3.3 排出量データ 35
3.3.4 計算結果 36
(1) 気象場の計算結果 36
(2) O_3 濃度の計算結果 37
(3) 週末効果の計算結果 38
3.3.5 考察 40
(1) 日射量の影響 41
(2) 前駆物質の排出量の影響 41
(3) 風速、風向の影響 42
(4) 前日の汚染物質の影響 42
3.4 本章のまとめ 43
参考文献 44
第 4 章　Ox 濃度の長距離輸送計算 47
4.1 序論 47
4.2 Ox 濃度の季節変動 47
4.2.1 モデル概要 47
4.2.2 計算方法 47
4.2.3 排出量データ 49
4.2.4 計算結果 50
(1) 気象場の計算精度 50
(2) 大気中濃度の計算精度 51
4.2.5 考察 56
4.3 バックトラジェクトリー解析 60
4.3.1 計算方法 60
4.3.2 計算結果 60
4.3.3 考察 61
4.4 本章のまとめ 61
参考文献 62
第 5 章　常時監視測定および簡易測定による AOT40 の評価 65
5.1 序論 65
5.2 南北軸に沿った簡易測定 66
5.2.1 測定方法 66
5.2.2 測定結果 68
(1) O_3 濃度 68

(2) NO_2 濃度 71
5.3 測定局の時間値データによる AOT40 解析 74
5.3.1 解析方法 74
5.3.2 AOT40 と月平均 O_3 濃度の関係 74
5.3.3 月平均 O_3 濃度による AOT40 評価 77
5.4 本章のまとめ 79
参考文献 79
第 6 章　測定局の Ox 濃度に及ぼす NOx の影響評価 81
6.1 序論 81
6.2 測定局の O_3 濃度に及ぼす NOx の影響 82
6.2.1 方法 82
6.2.2 結果と考察 83
6.3 本章のまとめ 88
参考文献 89
第 7 章　総括と今後の光化学大気汚染の監視のあり方 90
7.1 総括 90
7.2 今後の光化学大気汚染の監視のあり方 92
7.2.1 補完観測 92
7.2.2 測定局の再配置 93
7.3 課題と発展 93
参考文献 93
謝辞 94

第 1 章　諸論

1.1 序論

光化学オキシダント(以下、Ox)は、前駆物質(生成した物質の反応前の段階の物質)とされる窒素酸化物(以下、NOx)や揮発性有機化合物(以下、VOC)が光化学反応を起こし新たに生成した酸化性物質の総称で、主成分はオゾン(以下、O_3)である。都市周辺では、自動車や工場等から排出される前駆物質が原因となって Ox が生成されると考えられているが、その生成機構は複雑で未だ解明途上である。O_3 については二酸化窒素(以下、NO_2)が太陽光により分解し、空気中の酸素(以下、O_2)と反応し生成すると考えられている(式(1-1))。しかし、生成した O_3 と一酸化窒素(以下、NO)は再び反応し NO_2 と O_2 に戻る(式(1-2))。この反応

（O_3 の生成）$NO_2 + O_2 \rightarrow NO + O_3$　　(1-1)

（O_3 の分解）$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$　　(1-2)

だけでは O_3 濃度は高濃度になりにくいが、ここに VOC が存在すると、非常に反応性の高い過酸化ラジカルが生成され、優先的に NO を酸化し NO_2 を生成する。過酸化ラジカル自身は連鎖反応によって別の過酸化ラジカルになり、NO を酸化し続ける。NO が減少することで O_3 の分解反応が抑えられるため、O_3 生成が加速し高濃度になっていく。Ox が高濃度になると白くもやがかかったような状態になることがあり、この現象を光化学スモッグと呼ぶ。光化学スモッグは、春から夏にかけて、日差しが強く、高温で風の弱い日に発生しやすい。

Ox による大気汚染のことを光化学大気汚染といい、日本でも地域汚染問題として 1970 年代から、様々な対策が講じられてきているものの、環境基準を達成するのは難しい状況が続いている。Ox の環境濃度は全国的に近年少しずつ増加している状況にあり、さらに、大都市に限らず、周辺地域でも高濃度の Ox が観測されていることから、汚染の広域化が指摘され(環境省, 2009)、健康影響に対する懸念が増大している。濃度上昇の要因としては、①前駆物質の構成比(VOC/NOx 比)の変化、②大陸からの越境汚染、③Ox 測定方法の変更、④成層圏 O_3 の降下、⑤気象状況の変化など、いくつか考えられる。濃度増加原因を究明するためには、従来からの課題である地域汚染対策に加え、更なる発生機構の解明や越境汚染や気象の影響などの広域的な現状把握が必要であり、更なる調査研究やモニタリングが求められている(環境省, 2007)。

本研究では、このような光化学大気汚染の状況変化を、主に兵庫県を対象とした実測調査と広域を対象とした数値解析を基に把握し、今後の光化学大気汚

染の監視のあり方を提案する。

1.2 従来の光化学大気汚染問題

米国ロサンゼルスにおいて、1943 年頃より視程の悪化、目に対する刺激、植物被害、臭気、ゴムの劣化等の影響が現われた。その後の研究によって、これらの影響は光化学スモッグによるものと考えられた。日本でも、1960 年代から栽培中のタバコの葉に原因不明の斑点が発生するなどの植物被害が確認されていたが、原因が Ox によるものと判明したのは健康被害が発生してからとなる。1970 年 7 月 18 日に東京都杉並区の私立東京立正高校のグランドで運動中の女生徒 43 人が目に対する刺激、のどの痛み等を訴え、中には呼吸困難、四肢のけいれん等のはげしい症状を訴えるものもでるという事件が発生した。これが日本における光化学スモッグによる最初の健康被害といわれている。兵庫県においても 1971 年より被害の報告が寄せられ、近年でも 1999 年、2002 年に被害が発生している(Table 1-1)。全国的には毎年被害が報告されていて、一層の対策が求められている(環境省, 2011)。

Table 1-1 The number of photochemical oxidant damages reported.

Year	No. of Prefecture	No. of People	
		Japan	Hyogo
1970	4	17,887	0
1971	7	48,118	3
1972	13	21,483	430
1973	19	31,936	989
1974	16	14,725	4,373
1975	17	46,081	62
1976	15	4,215	0
1977	11	2,669	112
1978	12	5,376	0
1979	9	4,083	0
1980	9	1,420	0
1981	8	780	0
1982	9	446	0
1983	9	1,721	0
1984	6	5,822	0
1985	10	966	0
1986	3	48	0
1987	7	1,056	0
1988	5	132	0
1989	6	36	0
1990	5	58	0
1991	6	1,454	0
1992	7	307	0
1993	3	93	0
1994	6	564	0
1995	5	192	0
1996	5	64	0
1997	5	315	0
1998	9	1,270	0
1999	6	402	209
2000	12	1,479	0
2001	8	343	0
2002	9	1,347	38
2003	5	254	0
2004	9	393	0
2005	10	1,495	0
2006	8	289	0
2007	14	1,910	0
2008	10	400	0
2009	12	910	0
2010	10	12	0

1.3 光化学大気汚染の監視と規制の状況

Ox の環境基準は 1973 年 5 月に公布された環境庁告示によって「1 時間値が 0.06ppm 以下であること」と定められ、測定方法は「中性ヨウ化カリウム溶液を用いる吸光光度法若しくは電量法」による Ox 測定(いわゆる湿式法)と規定された。その後、1996 年 10 月に公布された環境庁告示によって「紫外線吸収法又はエチレンを用いた化学発光法」による O_3 測定(いわゆる乾式法)が追加された。「都道府県知事は、大気の汚染の状況を常時監視しなければならない(大気汚染防止法第二十二条)」と規定されている。兵庫県においてもこの規定に基づいて、大気汚染常時監視測定局(以下、測定局)を配置し、大気汚染濃度を測定している。この事務は、政令で定める市の長が行うことができるとされ、県下では神戸市、姫路市、尼崎市、明石市、西宮市、加古川市が同様に測定している。現在、県下で Ox の測定局は 55 ヵ所(国 1、県 16、市 38)である(Fig. 1-1)。県下の測定局は瀬戸内海沿岸域を主にした都市域に配置されている。測定方法は吸光光度法が 14 ヵ所、紫外線吸収法が 41 ヵ所である。

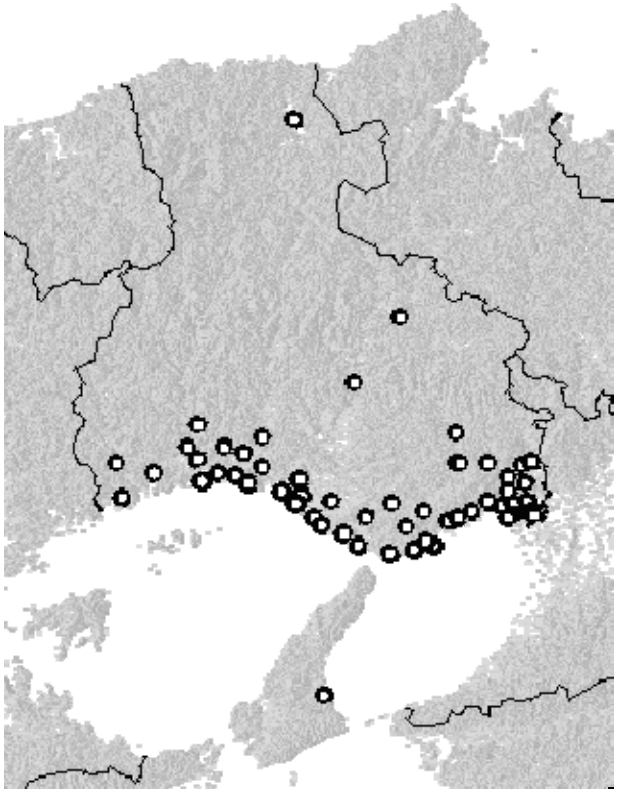

Fig. 1-1. Location of monitoring stations measures photochemical oxidants in Hyogo.

Ox が高濃度となり、健康被害発生のおそれがあると思われる場合には、「光化学スモッグ予報・注意報」等が発令される。これは、高濃度 Ox による急性的な健康影響に着目した緊急時の措置である。注意報発令の目安は 1 時間平均値が 0.12 ppm 以上になり、気象条件等からみてその濃度が継続すると認められるときである。兵庫県では、注意報発令回数は年によって増減しているが毎年発令されている。環境基準は県下ではすべての測定局で達成されていない。

前駆物質である NOx や VOC に対しては、大気汚染防止法に基づく固定発生源からの排出規制、自動車排出ガス規制、自動車 NOx・PM 法による車種規制、兵庫県においては条例よるディーゼル自動車運行規制を行っている。平均濃度の経年変化は、全国的に NOx は 1996 年度から減少傾向に転じ、NMHC（Non Methane Hydro Carbon）は 1985 年～2004 年度の 20 年間で概ね減少傾向を示し、排出量削減対策の効果がみられるものの、光化学オキシダント濃度は増加傾向にあり、全国の年平均値は 1985～2004 年度の 20 年間で約 5 ppb(0.005ppm)上昇している(Fig.1-2, 大原編, 2007)。

大気環境を取り巻く状況の変化を踏まえ、2005 年 6 月に環境省により、「大気汚染防止法第 22 条の規定に基づく大気の汚染の状況の常時監視に関する事務の処理基準について」の一部改正が行われ(環境省, 2005)、都道府県による常時監視のための望ましい測定局または測定地点の数の水準が示された。このことを受けて、兵庫県では二酸化硫黄および一酸化炭素(藍川ら, 2008a)、NO_2(藍川ら, 2008b)、浮遊粒子状物質(藍川ら, 2009a)ならびに Ox(藍川ら, 2009b)について、測定局の適正配置について検討した。兵庫県下の測定局は、前駆物質の排出が多く、人口も多い、瀬戸内海沿岸の都市域に集中して配置されている。現状では、測定局の配置されていない内陸部の実態を把握できないため、越境汚染の影響や汚染の広域化が懸念される今日では、十分な配置状況とは言えない。そこで、藍川ら(2009b)は、Ox については、他の汚染物質と違い、二次生成される汚染物質であることを考慮し、測定局の増設が望ましく、増設にあたっては、これまでに測定されていない地域において補完的な観測を行うことが望ましいと考察している。

近年の大気中の Ox 濃度の増加と広域化の懸念を受けて、増加原因の究明、内陸部の汚染状況の把握および大陸からの越境汚染の影響の把握の必要性が増してきている。兵庫県においても測定局の配置されていない内陸部における汚染状況を把握することは、濃度増加原因を究明する一助となるであろう。

一方、近年では良好な数値解析手法が開発され、日本においても短期的な予測に適用されるなどして地域レベルでの実用が可能となってきており、常時監視の補完手段としても期待される。

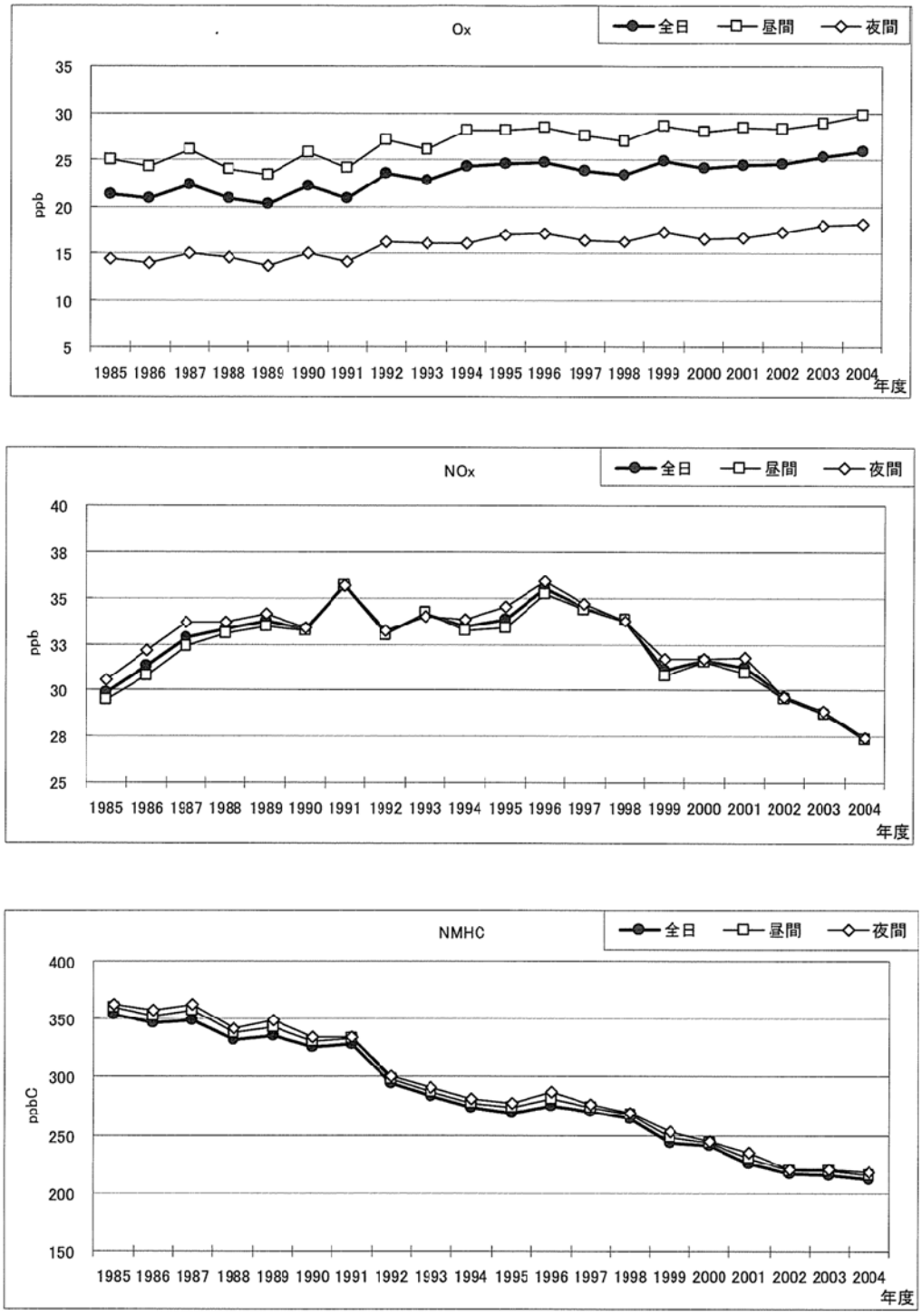

Fig. 1-2. Trend of annual average concentrations of Ox, NOx and NMHC. (Average from continuous monitoring stations in Japan.)(大原編, 2007)

1.4 論文の目的

Ox 対策に関する諸問題を資料調査したところ、以下の 4 項目が挙げられた。

①環境基準の達成状況が極めて低く、Ox による健康被害は毎年発生しており、従来からの光化学大気汚染問題が解決していない。
②環境濃度は全国的に上昇傾向にあり、汚染の広域化が指摘されているが、その原因が解明されていない。
③大陸からの越境汚染の影響が懸念されているが、その影響評価がなされていない。
④汚染の広域化の懸念から、従来の監視体制では不足している広域的な状況把握が求められている。

本研究では、光化学大気汚染の監視とその評価に着目し、これらの諸問題のうち②～④を解決するための知見を得るために、(a)広域的な光化学大気汚染の実態把握と(b)Ox 濃度の増加原因の究明を目的として測定局データ、モデル計算、更に簡易測定データを用いた評価を行う。更に、それらの結果を踏まえ、Ox モニタリングに対する諸課題や本研究によって得られた知見を整理し、(c)今後の光化学大気汚染の監視のあり方を提案する。

1.5 論文の構成

Fig. 1-3 に論文の構成図を示す。

第 2 章では、(a)広域的な光化学大気汚染の実態把握の一環として、光化学大気汚染の経年的な漸増現象と広域化の有無を検証するために、大気常時監視時間値データ(以下、時間値データ)を用いて経年変化の状況を把握し、その地域特性について評価を行う。

第 3 章では、(b)Ox 濃度の増加の原因究明の一環として、原因の一つと考えられている前駆物質の構成比の変化を検証するために、構成比の変化が顕著に現れる週末と週日の Ox 濃度の変化について解析する。前駆物質である NOx や NMHC の濃度が週日に比べ週末に減少するにもかかわらず、O_3 濃度が増加する現象(ozone weekend effect, 以下、週末効果)が米国(Yarwood et al., 2003)、欧州(Jiménez et al., 2005)、日本(神成ら, 1998)など各地の都市部で観察されている。NOx の削減が光化学大気汚染対策の逆効果になるのではないかという議論が途上にあり(California Air Resources Board, 2003)、週末効果を検証すること

は光化学大気汚染対策を推進していくうえで有用である。解析方法としては、測定局の時間値データを用いた実測値解析を行い、週末効果に対する前駆物質構成比の影響を評価する。さらに the Fifth-generation PSU/NCAR Mesoscale Model と the EPA models-3 Community Multiscale Air Quality modeling system（MM5-CMAQ）を用いた数値解析では前駆物質の影響に加え気象や地形による評価を行う。

第 4 章では、(a)広域的な光化学大気汚染の実態把握の一環として、MM5-CMAQ による数値解析により兵庫県全域を対象とした Ox 濃度の空間分布を把握する。さらに(b)Ox 濃度の増加の原因究明の一環として、原因の一つと考えられている越境汚染の影響を検証するために、Ox 濃度に関して、MM5-CMAQ による数値解析およびバックトラジェクトリー解析により長距離輸送計算を行い、東アジアからの越境汚染の影響を評価する。

第 2 章～第 4 章の結果から、今後も広範囲に平均 Ox 濃度が増加することが予想され、測定局の配置されていない兵庫県の内陸部や日本海側が瀬戸内海に比べ高濃度となることが予想された。また、平均 Ox 濃度の増加は長期暴露による健康影響や、それより低濃度でも発現するとされる植物影響が大きくなると推測された。そのため第 5 章では、(a)広域的な光化学大気汚染の実態把握の一環として、測定局のない地点を含めたパッシブサンプラーによる簡易測定(以下、簡易測定)を行う。また、測定局の時間値データを基に植物影響の指標である AOT40 と平均 Ox 濃度との相関関係を解析し、簡易測定結果を用いて広域的な AOT40 の評価を行う。

第 6 章では、(a)広域的な光化学大気汚染の実態把握の一環として、バックグラウンドオゾン濃度を把握するために、測定局のオキシダント濃度に及ぼす NOx の影響の評価を行う。

第 7 章では、研究結果を総括し、(c)今後の光化学大気汚染の監視のあり方を提案する。

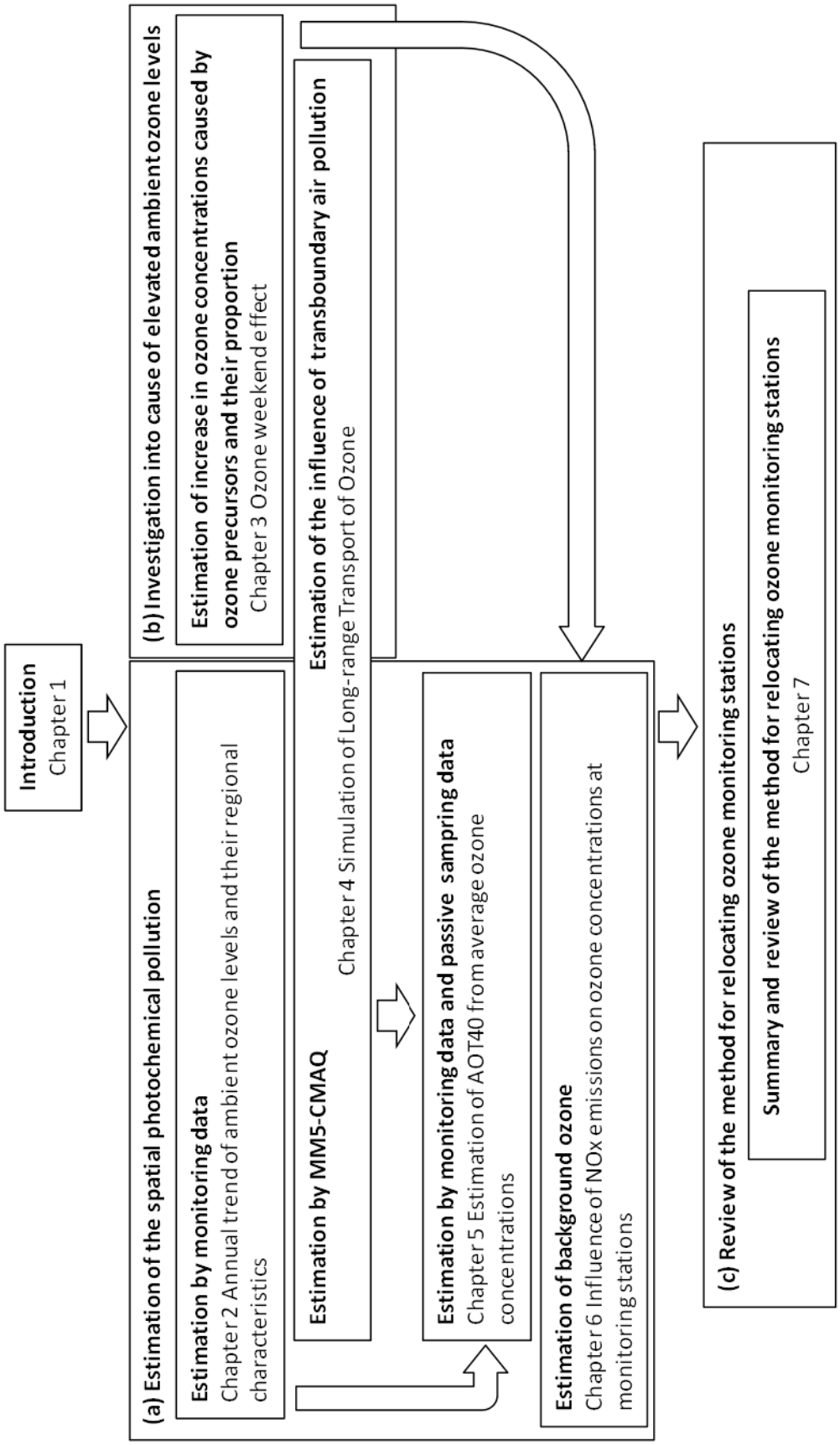

Fig. 1-3. Out line of this paper.

参考文献

藍川昌秀，平木隆年，英保次郎，坂本和暢（2008a）大気汚染常時監視測定局の適正配置に関する一考察，全国環境研会誌, 33(2), 70-76

藍川昌秀，平木隆年，英保次郎，坂本和暢（2008b）大気汚染常時監視に係る二酸化窒素濃度測定局の適正配置に関する一考察，全国環境研会誌，33(4), 39-48

藍川昌秀，平木隆年，英保次郎，坂本和暢（2009a）大気汚染常時監視に係る浮遊粒子状物質濃度測定局の適正配置に関する一考察，全国環境研会誌, 34(1), 53-62

藍川昌秀，坂本和暢，坂本美徳，池澤正，平木隆年，英保次郎（2009b）大気汚染常時監視結果からみる Ox 汚染の特徴と測定局の適正配置に関する課題，全国環境研会誌, 34(3), 171-178

California Air Resources Board (2003) ARB Report on the Ozone Weekend Effect in California Staff Report

Jiménez, P., Parra, R., Gassó, S., Baldasano, J. M. (2005) Modeling the ozone weekend effect in very complex terrains: a case study in the Northeastern Iberian Peninsula, Atmospheric Environment, 39, 429-444

環境省（2005）「大気汚染防止法第 22 条の規定に基づく大気の汚染の状況の常時監視に関する事務の処理基準について」の一部改正について
http://www.env.go.jp/houdou/gazou/6132/6914/2345.pdf

環境省（2007）光化学オキシダント・対流圏オゾン検討会報告書
http://www.env.go.jp/air/osen/pc_oxidant/conf/ir/full.pdf

環境省（2009）大気汚染状況について
http://www.env.go.jp/air/osen/index.html

環境省（2011）平成 23 年 1 月 24 日報道発表資料　平成 22 年光化学大気汚染の概要－注意報等発令状況、被害届出状況－(お知らせ)
http://www.env.go.jp/press/press.php?serial=13394

神成陽容、山本宗一（1998）東京における休日の大気環境の特性，大気環境学会誌, 33, 384-390

大原利眞編（2007）日本における光化学オキシダント等の挙動解明に関する研究，国立環境研究所研究報告第 195 号(R-195-2007),256p

Yarwood, G., Stoeckenius, T.E., Heiken, J.G., and Dunker, A.M. (2003) Modeling weekday/weekend ozone differences in the Los Angeles Region for 1997, J. Air & Waste Manage. Assoc., 53, 864-875

第 2 章　Ox 濃度の経年変化とその地域特性

2.1 序論

近年、Ox 濃度は増加傾向にあり、光化学大気汚染は大都市に限らず都市周辺部への広域化が指摘されている(環境省, 2009)。Ox が高濃度になり、健康被害発生の恐れがあると認められる場合には、「光化学スモッグ予報・注意報」等が発令される。兵庫県では、瀬戸内海沿岸の都市部において Ox が高濃度になることが知られているが、内陸に位置する西脇市と柏原町(現丹波市)においても、Ox 濃度が注意報レベルの 0.12ppm 以上になることがあるために、2003 年度より発令対象地域に追加されている。しかしながら、高濃度出現の原因については明らかになっていない。そこで、本章では県下の Ox 濃度の経年変化を把握し、その地域特性を明らかにするために、瀬戸内海沿岸部および内陸部に位置する測定局の 1990～2006 年度の時間値データを用いて解析した。

2.2 実測データ

1990～2006 年度の Ox 濃度の時間値データを用いた。

2.3 選定した測定局の概要

測定局は、瀬戸内海に流入する加古川流域に着目し、沿岸部の加古川市市役所局(以下、加古川局)、内陸部の西脇市市役所局(以下、西脇局)および丹波市柏原局(以下、丹波局)の 3 局を選定した。加古川局は、播磨平野の東部を流れる加古川の下流に位置し、南部の播磨臨海工業地帯に隣接する市街地の中にある。西脇局は、中国山地の東南端が播磨平野に接する地点に位置し、周囲を山地や丘陵に囲まれ、加古川が南流し、市内には繊維工場などが多いが近傍に大きな発生源はなく、播磨臨海工業地帯から約 30 ㎞離れた位置にある。丹波局は、加古川の源流に位置し、周囲を山に囲まれ、大きな発生源はなく、播磨臨海工業地帯から約 50 ㎞離れた位置にある。測定局の位置を Fig.2-1 に示す。なお、Ox の測定方法は、加古川局、西脇局および丹波局で、それぞれ 2000 年 2 月、1998 年 8 月および 2006 年 3 月に吸光光度法から紫外線吸収法に変更している。

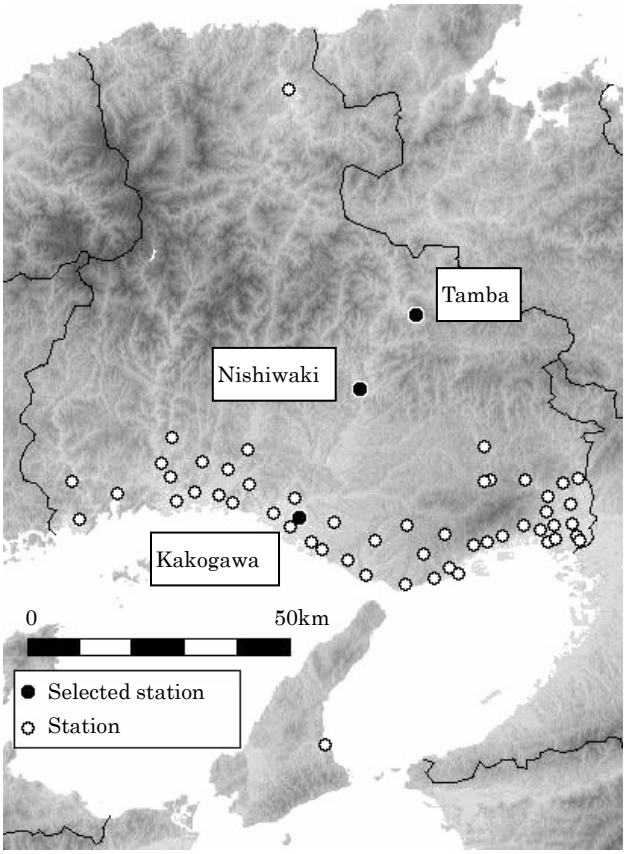

Fig.2-1 Location of monitoring stations in Hyogo prefecture.

2.4 データ解析

解析は、国立環境研究所と地方環境研究所との C 型共同研究報告書(若松, 2004; 大原, 2007a)に記載の方法に準じて行った。年度平均値は全時間値データの単純算術平均により算出した。年度最高値は全時間値データの最高濃度を採用した。濃度ランク別時間数は全時間値データを濃度ランク①0～29ppb、②30～59ppb、③60～89ppb、④90ppb 以上に分け、時間数を積算した。解析年度の前半と後半を比較するため、解析年度の前半として 1990～1994 年度および後半として 2002～2006 年度について、月別の平均値を全時間値データの単純算術平均により算出し、時間別の平均値を全時間値データの単純算術平均により算出した。ただし、吸光光度法による測定で向流吸収管の洗浄のために欠測となっている 24 時における時間別の平均値は算出しなかった。

2.5 結果および考察

2.5.1 経年変化

(1) 年度平均値の経年変化

Fig.2-2 に年度平均値の経年変化を示す。年度により差があるものの、平均濃度は丹波局＞西脇局＞加古川局で、内陸部ほど平均濃度が高い傾向が認められた。年度平均値の変化率を年度と年度平均値との直線回帰式の傾きから求めたところ、加古川局、西脇局および丹波局で、それぞれ 0.32ppb／年(95%信頼区間(以下、信頼区間)0.13～0.50ppb／年、年率 1.4%)、0.41 ppb／年(信頼区間 0.15～0.66ppb／年、年率 1.8%)および 0.04 ppb／年(信頼区間-0.15～0.23ppb／年、年率 0.1%)であり、内陸部に位置する西脇局の増加が最も大きく、さらに内陸部に位置する丹波局の増加は少なかった。大原(2007b)は 1985～2004 年度の時間値データを解析し、平均値の全国的な増加傾向を指摘し、その増加率は 20 年間で約 5ppb としている。本研究とは対象期間が異なるものの同様の結果が得られ、加古川局、西脇局は全国平均より増加率が大きく、丹波局では増加率が小さかった。

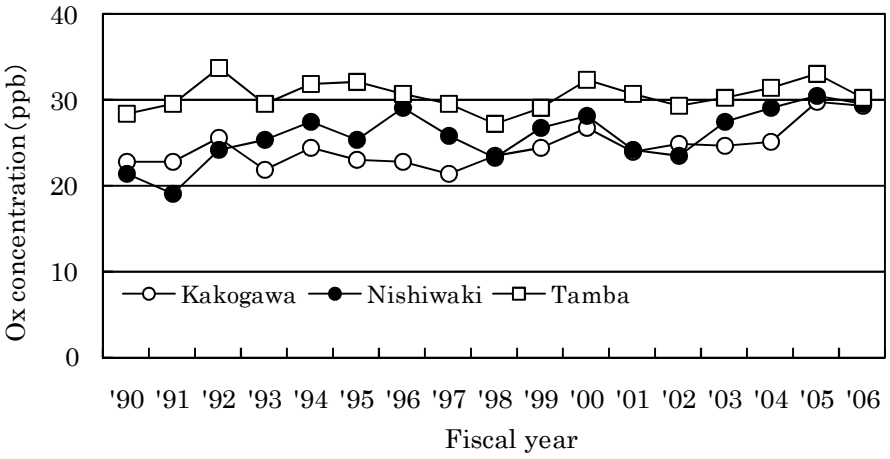

Fig.2-2 Annual variation of mean Ox concentrations at 3 stations.

(2) 年度最高値の経年変化

Fig.2-3 に年度最高値の経年変化を示す。年度ごとの変動は大きく、3 局共に注意報レベルの 0.12ppm に達する年度がある。2000 年度以降は加古川局およ

び西脇局では毎年 0.12ppm に達しているのに対し、丹波局では 0.12ppm に達しない年度もある。年度最高値の変化率を年度と年度最高値との直線回帰式の傾きから求めたところ、加古川局、西脇局および丹波局で、それぞれ 1.4ppb／年(信頼区間-0.5～3.3ppb／年、年率 1.2%)、1.4ppb／年(信頼区間-0.2～2.9ppb／年、年率 1.2%)および-1.0ppb／年(信頼区間-2.3～0.3ppb／年、年率-0.7%)であり、瀬戸内海沿岸部およびその周辺の内陸部で増加傾向を示すものの、さらに内陸部では逆に減少していることが考えられる。

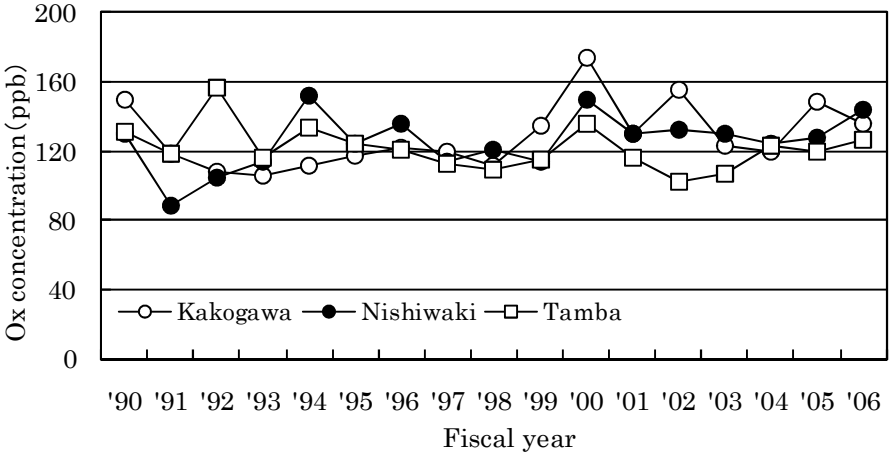

Fig.2-3 Annual variation of maximum hourly value of Ox at 3 stations.

(3) 濃度ランク別時間数の経年変化

経年的な増加傾向の原因を探るため、濃度ランク別時間数を積算した。Fig.2-4 に濃度ランク別時間数の経年変化を示す。

濃度ランク 0～29ppb の時間数の年度変化率を年度と濃度ランク別時間数との直線回帰式の傾きから求めたところ、加古川局、西脇局および丹波局で、それぞれ-53 時間／年(信頼区間-87～-19 時間／年、年率-0.9%)、-54 時間／年(信頼区間-111～3 時間／年、年率-1.0%)および-1 時間／年(信頼区間-31～29 時間／年、年率 0.0%)であり、加古川局、西脇局では減少傾向が認められた。

濃度ランク 30～59ppb の時間数の年度変化率を年度と濃度ランク別時間数との直線回帰式の傾きから求めたところ、加古川局、西脇局および丹波局で、それぞれ 65 時間／年(信頼区間 40～90 時間／年、年率 3.0%)、59 時間／年(信頼区間 15～103 時間／年、年率 2.4%)および-4 時間／年(信頼区間-24～17 時間／年、年率-0.1%)であり、加古川局、西脇局では増加傾向が認められた。

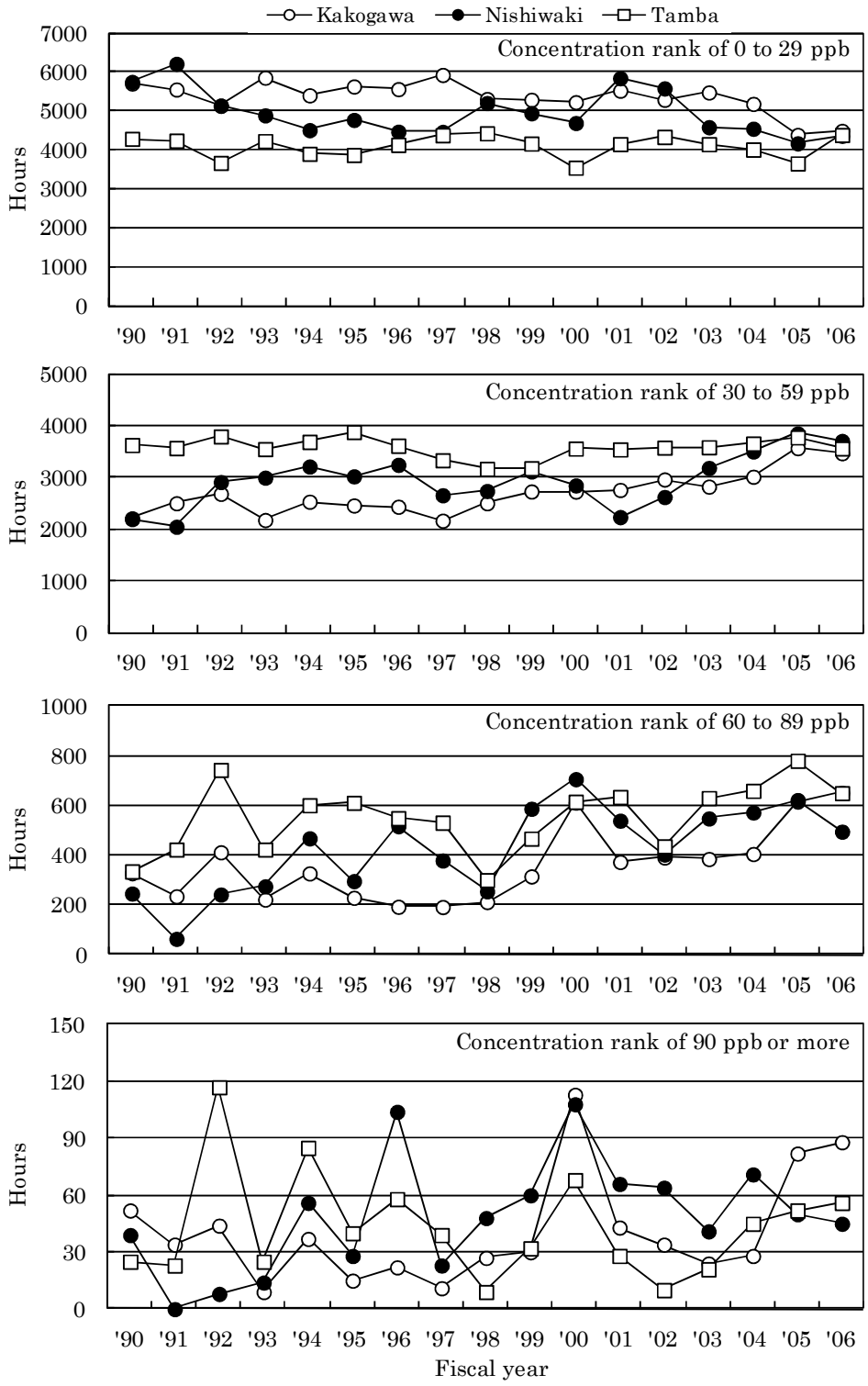

Fig.2-4 Annual variation of the number of hours that was classified into four concentration ranks.

濃度ランク 60～89ppb の時間数の年度変化率を年度と濃度ランク別時間数との直線回帰式の傾きから求めたところ、加古川局、西脇局および丹波局で、それぞれ 19 時間／年(信頼区間 6～31 時間／年、年率 9.0%)、25 時間／年(信頼区間 13～38 時間／年、年率 11.3%)および 12 時間／年(信頼区間-1～26 時間／年、年率 2.7%)であり、加古川局、西脇局および丹波局で増加傾向が認められ、中でも西脇局の増加率が大きかった。

濃度ランク 90ppb 以上の時間数の年度変化率を年度と濃度ランク別時間数との直線回帰式の傾きから求めたところ、加古川局、西脇局および丹波局で、それぞれ 2 時間／年(信頼区間-1～5 時間／年、年率 9.1%)、3 時間／年(信頼区間 0～6 時間／年、年率 10.0%)および-1 時間／年(信頼区間-4～2 時間／年、年率 -1.6%)であり、加古川局および西脇局で増加傾向が認められ、中でも西脇局の増加率が大きかった。丹波局では減少傾向が認められた。

加古川局および西脇局の経年的な濃度増加には、0～29ppb の低濃度ランクの時間数の減少および 30ppb 以上の中・高濃度ランクの時間数の増加が寄与していると考えられ、この傾向は西脇局が顕著であることから西脇局の経年的な濃度増加が特に大きくなったものと考えられる。また、西脇局における 90ppb 以上の高濃度ランクの時間数は、年度により差があるものの、他の 2 局に比べ解析期間で平均的に大きく、増加率も大きいことから、瀬戸内海沿岸部周辺の内陸部において光化学大気汚染が拡大している可能性が示唆された。一方、丹波局は経年的な濃度の増加傾向はあまりみられないものの、環境基準値である 0.06ppm 以上の時間数は増加していた。

2.5.2 解析年度の前半と後半の比較

(1) 月変化の比較

Fig.2-5 に解析年度の前半と後半の月変化を示す。3 局とも類似した季節変化パターンで、4～5 月に最大となり、11～12 月に最低となり、9～10 月にも小さなピークがみられる。1990 年前半と 2000 年前半を比較すると、濃度増加は加古川局では 7 月を除いた月で認められ、西脇局では一年を通して認められた。特に Ox 濃度が高濃度になりやすい時期(4～10 月)とも一致する 4～6 月、8～10 月に大きく増加する傾向があった。この傾向は西脇局が顕著であることから西脇局の経年的な濃度増加が特に大きくなったものと考えられる。一方、丹波局では一年を通して濃度増加はあまり認められなかった。

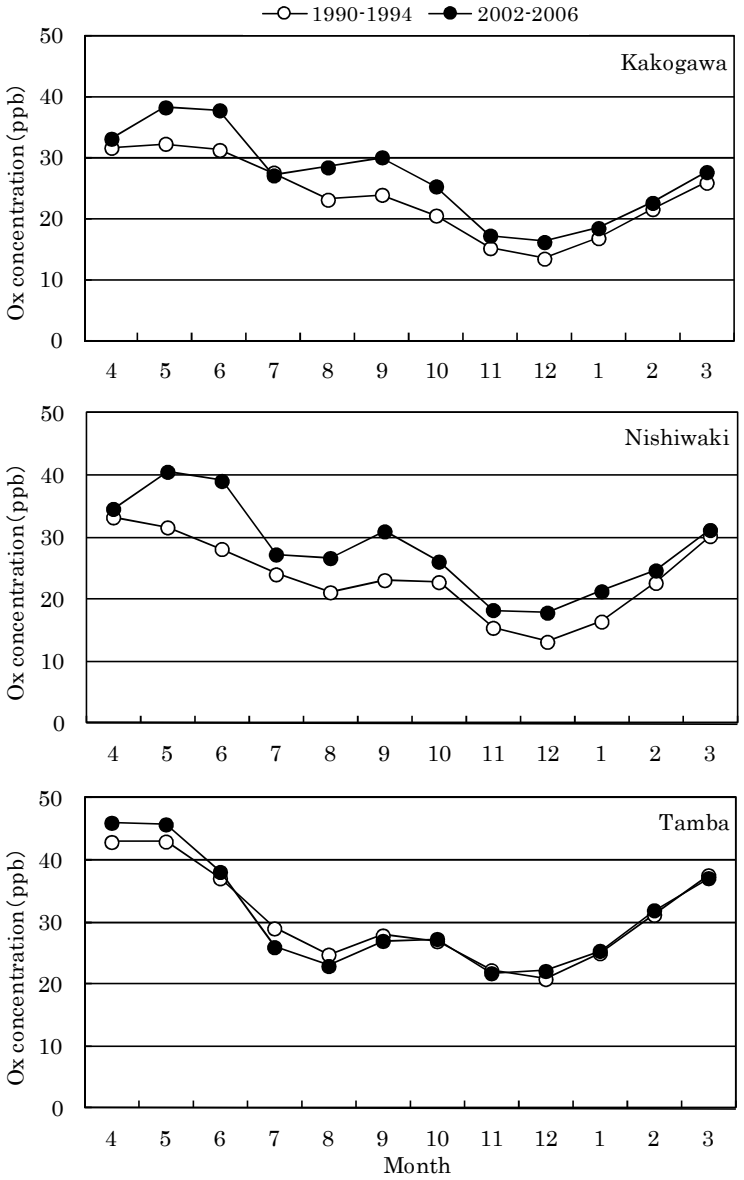

Fig.2-5 Seasonal variation of monthly mean Ox concentrations of the first 5 years and the latter 5 years of the study period.

(2) 時間変化の比較

Fig.2-6 に解析年度の前半と後半の時間変化を示す。3 局とも 6 時を最小に、14～15 時に最大となる。1990 年前半と 2000 年前半を比較すると、3 局とも最大を示す時間が 14 時から 15 時へと遅くなっている。大阪平野の Ox の日最高濃度出現時刻が経年的に遅くなる傾向が指摘されている(山本, 2007)が、本研究においても、加古川流域で同様の結果が得られた。濃度増加は加古川局および

西脇局で一日を通して認められた。最高濃度が増加し、特に夕方から夜間にかけての濃度増加が大きかった。この傾向は西脇局が顕著であることから西脇局の経年的な濃度増加が特に大きくなったものと考えられる。一方、丹波局では濃度増加は一日を通してあまり認められなかった。

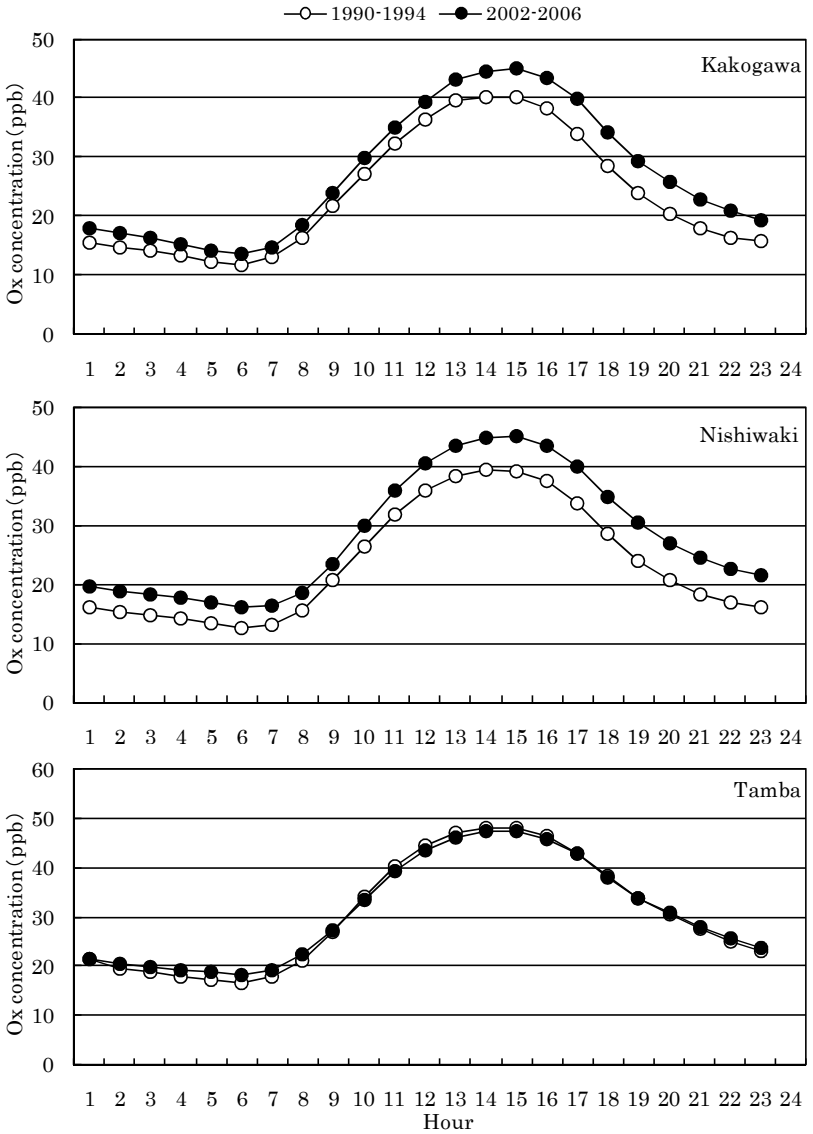

Fig.2-6 Diurnal variation of mean Ox concentrations of the first 5 years and the latter 5 years of the study period.

2.6 本章のまとめ

兵庫県の Ox 濃度の経年変化を把握し、その地域特性を明らかにするために、加古川流域の加古川局、西脇局および丹波局の 3 局における 1990～2006 年度

の時間値データを用いて解析したところ、以下のことが判明した。①内陸部ほど年平均値が高かった。②年平均値は経年的な増加傾向を示し、内陸部に位置する西脇局の増加が最も大きく、さらに内陸に位置する丹波局は増加が少なかった。③年最高値は加古川局、西脇局では増加傾向、丹波局では減少傾向が認められた。④濃度増加には、0～29ppb の低濃度ランクの時間数の減少および30ppb 以上の濃度ランクの時間数の増加が寄与していると考えられ、この傾向は西脇局が顕著であった。⑤月変化を 1990 年前半と 2000 年前半で比較すると濃度増加は加古川局および西脇局で認められ、特に 4～6 月、8～10 月に大きくなる傾向があり、この傾向は西脇局で顕著であった。⑥時間変化を 1990 年前半と 2000 年前半を比較すると、3 局共に最大を示す時間が 14 時から 15 時へと遅くなっていた。濃度増加は加古川局および西脇局で認められ、特に夕方から夜間にかけての濃度増加が大きくなる傾向があり、この傾向は西脇局が顕著であった。

これらの結果から、内陸部ほど Ox 濃度が高い傾向にあること、瀬戸内海沿岸部およびその周辺の内陸部の Ox 濃度は経年的に増加傾向にあること、特に瀬戸内海沿岸部周辺の内陸部の増加傾向が著しいことおよび瀬戸内海沿岸部周辺の内陸部において光化学大気汚染が拡大している可能性が示唆された。また、顕著な増加傾向を示さない内陸部でも環境基準値である 0.06ppm 以上の時間数は増加している可能性が示唆された。

参考文献

環境省（2009）大気汚染状況について
http://www.env.go.jp/air/osen/index.html

大原利眞編（2007a)日本における光化学オキシダント等の挙動解明に関する研究, 国立環境研究所研究報告第 195 号(R-195-2007) 11-56

大原利眞（2007b)光化学オキシダントと浮遊粒子状物質の全国的・地域的特性, 第 48 回大気環境学会年会講演要旨集, 116-119

若松伸司編（2004）西日本および日本海側を中心とした地域における光化学オキシダント濃度等の経年変動に関する研究, 国立環境研究所研究報告第 184 号(R-184-2004) 5-6

山本勝彦（2007)「海陸風との関係」の解析, 大原利眞編, 日本における光化学オキシダント等の挙動解明に関する研究, 国立環境研究所研究報告第 195 号(R-195-2007), 103-11

第 3 章　Ox 濃度の週末効果の影響

3.1 序論

Ox は、工場・事業所や自動車から排出された NOx や VOC が太陽光の紫外線の作用を受けて二次的に生成した汚染物質である。その反応プロセスはきわめて複雑で、生成メカニズムが完全に解明されていないことが、Ox 対策の難しさの一因となっている。

近年、前駆物質である NOx および非メタン炭化水素(以下、NMHC)の濃度は減少しているにもかかわらず、Ox の環境濃度が漸増している(環境省, 2009)。大原ら(2003)は、全国の測定局で測定された Ox 濃度の昼間の平均値を解析し、近年の増加傾向を指摘した。更に NMHC／NOx 比の急激な減少に着目し、Ox 濃度の増加に起因している可能性を示唆した。また、金ら(2001)は、大阪・兵庫地域における前駆物質と Ox の主要成分である O_3 との関係をシミュレーション解析し、NOx／炭化水素(以下、HC)比が大きい時、HC の削減により O_3 濃度は減少するが、NOx の削減により O_3 濃度が増加する場合があることを示唆した。さらに、神成ら(1998)は、東京都の 2 年間の実測データ(1990、1995 年度)を用いて、NOx、NMHC の日平均濃度が休日に低下する傾向であるのに対し、Ox の日平均濃度は休日に上昇する傾向であることを報告している。

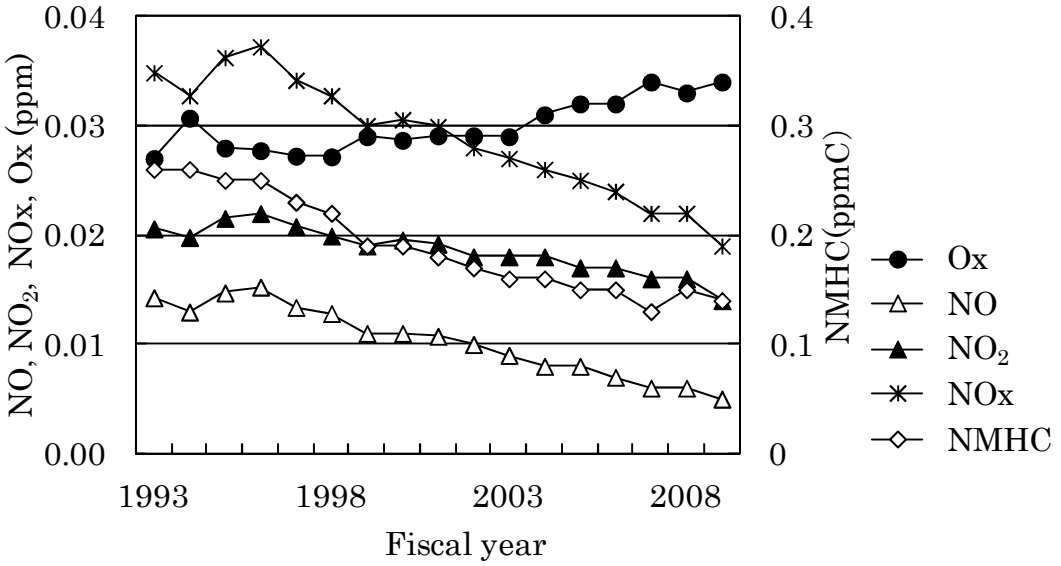

Fig.3-1. Trend of annual average concentrations of Ox, NO, NO_2, NOx and NMHC in Hyogo prefecture. (Average from all ambient air pollution monitoring stations in Hyogo prefecture.)

Ox の前駆物質の削減対策を進めている兵庫県においても、Fig. 3-1 に示すとおり、NOx および NMHC 濃度は減少傾向にあるにもかかわらず、Ox 濃度は漸増している(兵庫県, 1994-2010)。

一方、NOx や NMHC の濃度が週日に比べ週末に減少するにもかかわらず、O_3 濃度が増加する週末効果と呼ばれる現象が 1970 年代から指摘されてきた米国において、同現象が、近年あらためて注目されている。カリフォルニア州大気資源局(CARB)は、長期間のデータを用いて週末効果が米国のいくつかの地域で観察されていることを報告している（Air & Waste Manage. Assoc, 2003; Marr et al., 2002）。CARB が 1999 年に組織した週末効果に関するワークショップでは、週末効果を引き起こす原因を検証し、「NOx の削減は O_3 の生成抑制に逆効果ではないか」という見解について妥当性を検討している（California Air Resources Board, 2003)。週末効果は、欧州でも確認されている（Jimenez et al., 2005; Pont et al., 2001; Brönnimann et al., 1997)。O_3 の前駆物質の削減が週末効果を引き起こす原因であるなら、光化学大気汚染対策を推進していくうえで考慮するべき事象である。

そこで、実測値解析として、兵庫県下に設置されている測定局の長期間(1976～2003 年度)の時間値データを用いて Ox および前駆物質の濃度について解析し、週末効果の有無や原因について検討した。

また、近年では数値解析手法が開発され、地域レベルでの事例解析や予測が可能となってきている。そこで、本章ではさらに、数値解析により、週末の前駆物質の排出量の減少によって引き起こされた「O_3 週末効果」について評価した。なお、数値解析は、気象・大気質モデルである MM5-CMAQ system を採用した。兵庫県は六甲山等の複雑な地形が気象場の数値解析結果に影響し、評価を複雑にすることが考えられるため、比較的地形の単純な大阪平野の広がる大阪地域を対象とした。なお、濱名ら(2006)は大阪府下の時間値データを解析し、兵庫県と同様に週末効果が存在することを報告している。

3.2 週末効果の実測値解析

3.2.1 実測データ

測定局の時間値データを用いて解析した。選定した測定局は、県の定める光化学スモッグ広報の発令地域内の、NMHC を測定している測定局と、その周辺の測定局である。Fig. 3-2 に測定局の位置を、Table 3-1 に測定局ごとの測定年度および年数を示す。なお、Ox の測定方式は、神戸市 A、神戸市 C、姫路市お

よび西脇市で、それぞれ 1998 年 5 月、1999 年 3 月、1999 年 3 月および 1998 年 8 月に吸光光度法から紫外線吸収法に変更している。また、NO および NOx の測定方式は、神戸市 A および神戸市 C で、それぞれ 1998 年 5 月および 1999 年 3 月に吸光光度法から化学発光法に変更している。

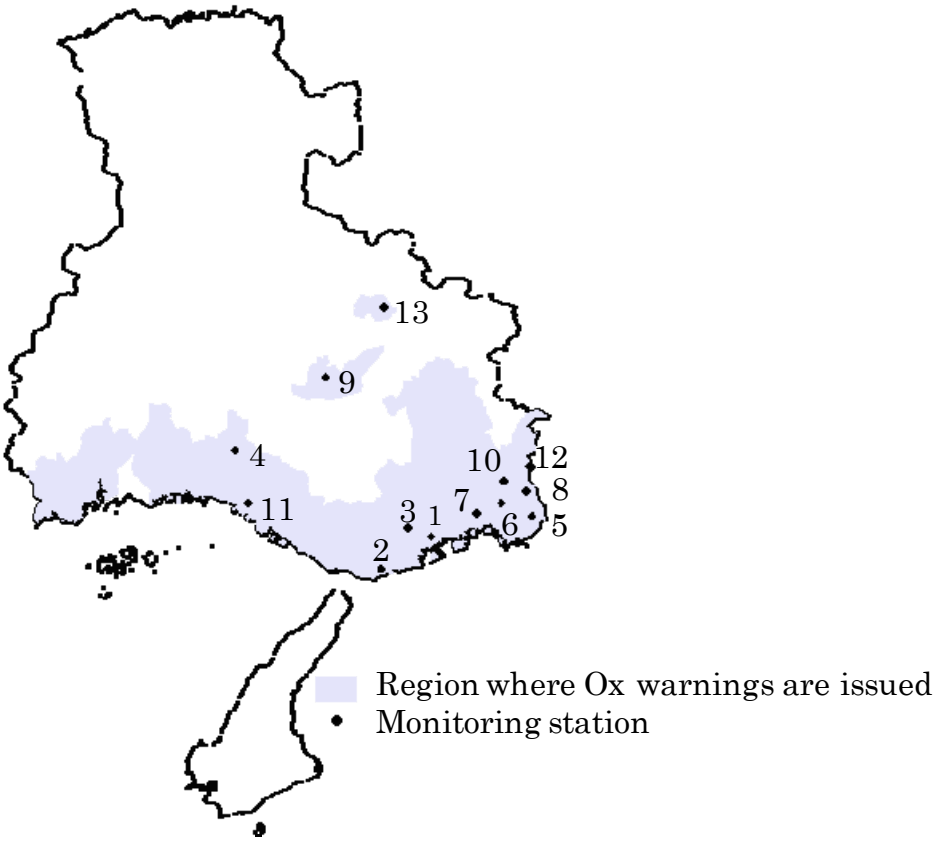

Fig. 3-2. Location of selected monitoring stations.

3.2.2 解析方法

解析は、Ox、NO、NOx および NMHC の 4 項目について、5 月～10 月の時間値データを用いて行った。年度平均値(昼間)は 5 時～20 時のデータ(データ個数 15)を用いた。ただし、年度平均値の算出に際して 5 時～20 時のデータ個数が 15 個未満の日のデータは除外した。

全測定局データを基に、全測定期間および各年度の週日(月曜日～金曜日)と週末(土曜日、日曜日)の平均値を単純算術平均により算出した。同様に、各測定局別のデータを基に、全測定期間および各年度の週末と週日の平均値を算出した。

Table 3-1　Measurement period at each monitoring station.

No.	Station	Ox	NO	NO_x	NMHC
1	Kobe City A	1976～2003(28)[a]	1976～2003(28)	1977～2003(27)	1979～2003(24)[b]
2	Kobe City B	1976～2003(28)	1976～2003(28)	1977～2003(27)	
3	Kobe City C	1976～2003(28)	1976～2003(28)	1977～2003(27)	
4	Himeji City	1976～2003(28)	1976～2003(28)	1977～2003(27)	1979～2003(25)
5	Amagasaki City	1976～2003(28)	1976～2003(28)	1977～2003(27)	1978～2003(26)
6	Nishinomiya City	1986～2003(18)	1986～2003(18)	1986～2003(18)	1987～2003(17)
7	Ashiya City	1999～2003(5)	1999～2003(5)	1999～2003(5)	
8	Itami City	1976～2003(28)	1976～2003(28)	1977～2003(27)	1986～2003(18)
9	Nishiwaki City	1988～2003(16)	1988～2003(16)	1988～2003(16)	
10	Takarazuka City	1976～2003(28)	1976～2003(28)	1977～2003(27)	
11	Takasago City	1976～2003(28)	1976～2003(28)	1977～2003(27)	
12	Kawanishi City	1976～2003(28)	1976～2003(28)	1977～2003(27)	
13	Tamba City	1987～2003(17)	1987～2003(17)	1987～2003(17)	

a　Beginning year ～ end year (years of measurement period).
b　It is not measured in 2002.

週末と週日の平均値は、各測定局や各年度によって濃度が違うため、週末と週日の差は、(週末の平均値-週日の平均値)を週日の平均値で割ることでノーマライズし、百分率で表現した。
また、曜日別の経時変化を見るため、曜日ごとに各時間値の年度平均値を単純算術平均により算出した。

3.2.3 解析結果

(1) 週末と週日の差

集計結果を Table 3-2 に示す。1976～2003 年度の 5 月～10 月の期間において、すべての測定局で、週末の Ox 濃度は週日より高い傾向を示した。週末と週日の差は、全測定局データの平均(1976 年度～2003 年度における全測定局データの平均値)で 6%であった。一方、Ox 生成の前駆物質である NO、NOx および NMHC 濃度の週末と週日の差はそれぞれ-34%、-27%、-16%であり、前駆物質の濃度が週日に比べ週末に減少するにもかかわらず、Ox 濃度は増加する現象、すなわち週末効果が認められた。

Table 3-2 The weekend- weekday differences of the average concentration.

No.	Station	Ox(ppb)	NO(ppb)	NOx(ppb)	NMHC(10ppbC)
	All stations	6%[a](-11%～19%)[b]	-34%(-49%～-14%)	-27%(-38%～-12%)	-16%(-29%～-4%)
1	Kobe City A	5%(-13%～22%)	-32%(-52%～3%)	-26%(-40%～3%)	-13%(-27%～1%)
2	Kobe City B	7%(-9%～25%)	-31%(-49%～-13%)	-23%(-33%～-6%)	
3	Kobe City C	2%(-11%～13%)	-39%(-62%～-22%)	-30%(-48%～-13%)	
4	Himeji City	3%(-11%～18%)	-23%(-48%～10%)	-19%(-33%～8%)	-11%(-26%～10%)
5	Amagasaki City	11%(-8%～35%)	-37%(-52%～-22%)	-29%(-41%～-14%)	-25%(-37%～-12%)
6	Nishinomiya City	7%(-9%～30%)	-39%(-52%～-30%)	-30%(-40%～-17%)	-13%(-26%～-7%)
7	Ashiya City	5%(-7%～14%)	-47%(-53%～-41%)	-38%(-43%～-29%)	
8	Itami City	8%(-22%～28%)	-33%(-52%～-12%)	-27%(-40%～-7%)	-18%(-30%～-8%)
9	Nishiwaki City	8%(-2%～21%)	-48%(-66%～-35%)	-39%(-53%～-28%)	
10	Takarazuka City	6%(-11%～23%)	-34%(-58%～-7%)	-26%(-42%～-10%)	
11	Takasago City	4%(-12%～21%)	-33%(-45%～-18%)	-27%(-38%～-13%)	
12	Kawanishi City	7%(-9%～23%)	-37%(-58%～-7%)	-30%(-44%～-8%)	
13	Tamba City	1%(-10%～11%)	-36%(-53%～4%)	-32%(-45%～-10%)	

a The weekend-weekday difference of the concentration which was averaged over the measurement period.

b (Minimum of annual difference ～ maximum of annual difference).

Ox 濃度の週末と週日の差が最も大きかった測定局は尼崎市で、Ox 濃度の週末と週日の差は 11%で、NO、NOx および NMHC の濃度の週末と週日の差はそれぞれ-37%、-29%、-25%であった。Ox 濃度の週末と週日の差が最も小さかった測定局は丹波市で、Ox 濃度の週末と週日の差は 1%で、NO および NOx の濃度の週末と週日の差はそれぞれ-36%、-32%であった。

Fig.3-3 に全測定局の Ox 濃度の週末と週日の差の経年変動を示す。図中のエラーバーは各測定局の週末と週日の差の最大値と最小値を示す。あわせて尼崎市、丹波市の値を示す。年度ごとに変動があり、1980、1982、1986、1988、1990、1994～1997、1999、2001 および 2003 年度ですべての測定局で、週末の Ox 濃度は週日より高かった。一方、1983 および 2000 年度はすべての測定局で週末の Ox 濃度は週日より低かった。解析した期間をとおして尼崎市の Ox 濃度の週末と週日の差は、他局に比べ長期的に大きい傾向であった。また、解析した期間をとおして丹波市の週末と週日の差は他局に比べ長期的に小さい傾向であった。

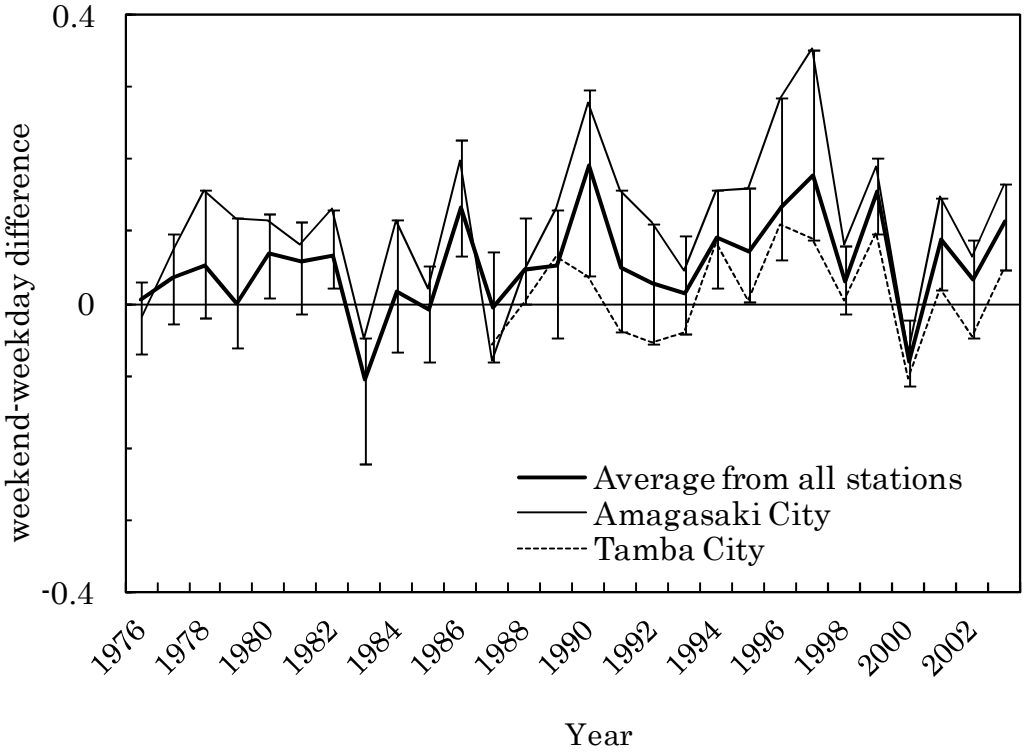

Fig. 3-3. Trend of the weekend-weekday difference of the annual average concentration of Ox.

前駆物質の濃度は、週日に比べ週末に減少するが、全測定局(NO 、NOx については 13 測定局、NMHC については 5 測定局)で NOx に比べ NO の方が減少し、NMHC に比べ NOx の方が減少していた。

(2) 曜日別の経時変化

尼崎市は、他局に比べ Ox 濃度の週末と週日の差は大きく、中でも 1997 年度は測定期間をとおして最大で、35%であった。そこで、その状況を詳しく調べるため、尼崎市の 1997 年度のデータを用いて、曜日ごとに Ox、NO、NOx および NMHC 濃度の時間変動を求め、Fig.3-4 に示した。

Ox 濃度は曜日に関係なく 5～7 時に減少傾向から増加傾向に変化し、13～15 時に増加傾向から減少傾向に変化する。土曜日の午前は週日との差は小さいが、18 時以降は濃度の減少が週日より緩やかなため、週日より高濃度を示した。日曜日は終日で週日より高濃度を示した。

NO、および NOx 濃度は、全体的に週日より週末が低く、週末の中では土曜日より日曜日が低い。曜日に関係なく午前(7～9 時)に高濃度のピークがあるが、そのピークは週日の方が顕著で、土曜日は週日より低く、日曜日は更に低い。週日は午後にも緩やかなピークがあるのに対し、土曜日はほとんど無く、日曜日は増加傾向を示した。

NMHC 濃度は曜日に関係なく午後より午前に高濃度を示す。土曜日の午前中は、週日と同じ程度で推移するが午後の濃度が低く、日曜日は終日で週日より低濃度を示した。

3.2.4 考察

Ox 濃度の週末と週日の差は年度によって変動があり、1983 および 2000 年度では、すべての測定局で週末の Ox 濃度が週日より低かったため、その原因について気象条件の違いを検討した。光化学反応に大きく影響を与える気象条件の一要素として日射量があげられる。1980 年度～2003 年度の 5 月～10 月の大阪管区気象台の全天日射量日別値の週末と週日の差を前駆物質の週末と週日の差と同様の方法で算出したところ、全期間の平均では 1%であったが、年度別では -7%～15%であった。すべての測定局で週末の Ox 濃度が週日より低かった 1983 および 2000 年度の日射量は週日に比べ週末が低く、2000 年度の日射量の週末と週日の差は-6%であり、この差が週末の Ox 濃度を低くする方に影響した可能性がある。また、すべての測定局で週末の Ox 濃度が週日より高かった年

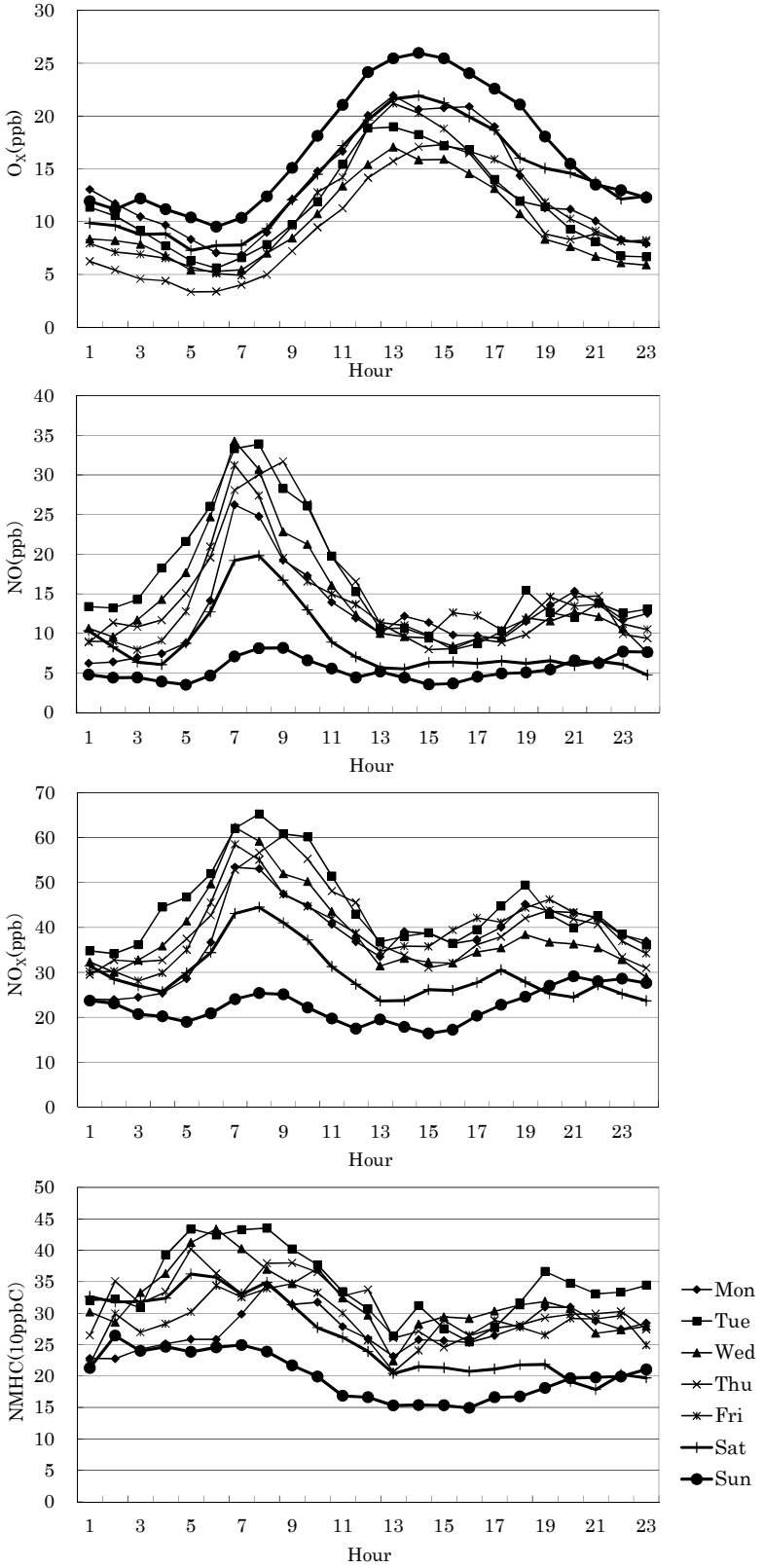

Fig.3-4. The diurnal variations in the concentrations of Ox, NO, NOx and NMHC by a day of the week at Amagasaki City in 1997.

度(12 ヶ年)のうち、8 ヶ年の日射量は週日に比べ週末が高かった。日射量が週日に比べ週末に高い年度は Ox 濃度が高く、日射量が週日に比べ週末に低い年度は Ox 濃度が低い傾向がみられ、Ox 濃度の週末と週日の差が年度ごとに変動する一因として日射量の週末と週日の差が影響している可能性がある。しかし、長期間を平均すると、日射量の週末と週日の差はほとんど無いと考えられ、週末効果の主原因とは考えにくい。

CARB のレポート(California Air Resources Board, 2003)では、週末効果の原因として、7 つの仮説を提示している。それを再掲すると次のとおりである。①Ox の生成条件が VOC-limited の時に NOx 排出量が減少すること、②前駆物質の排出パターンの差(週末は朝のラッシュアワーが無いが、Ox の生成が活発になる昼間に前駆物質が付加される。)、③金曜および土曜の夜に前駆物質の排出が増加し、翌日に持ち越されること、④上空に蓄積された O_3 および前駆物質が翌日に影響すること、⑤週末に前駆物質の排出量が増加すること、⑥週末にエアロゾルの排出が減少し、紫外線強度が増加すること、⑦週末に NO の排出が減少し、週日に比べ O_3 を分解しないこと。

解析結果において、前駆物質の濃度は、週日に比べ週末に減少しているため、仮説⑤はあてはまらない。仮説②、③、④および⑥については検討しなかった。

神成ら(1998)は、東京都の Ox 濃度が休日に上昇する原因を仮説⑦と推察しており、兵庫県の週末効果もこれが一因になっている可能性はある。木村(1978)は、仮想的物質 PO(ポテンシャルオゾン＝O_3＋NO_2)を用いて NO、NO_2、O_3 の反応拡散モデルを構築している。バックグラウンドの PO 濃度($[PO]_B$)は次式で与えられ、NO による O_3 の分解の影響を評価するために用いられている(鹿角ら 2001; 阿相ら 2002, (式(3-1)))。

$$[PO]_B=[O_3]_B+[NO_2]_B=[O_3]_A+[NO_2]_A-(1-\alpha)[NOx]_A \quad (3\text{-}1)$$

ここで、A は実測濃度、B はバックグラウンド濃度、α は一般に 0.9 が与えられる。$[O_3]_A$ を Ox 濃度、$[NO_2]_A$ を NOx 濃度と NO 濃度の差とみなし、今回の解析結果から週末と週日の$[PO]_B$ を算出した。結果を Table 3-3 に示す。$[PO]_B$ は週日に比べ週末に小さい傾向にあり、仮説⑦とは矛盾しない。

金ら(2001)のシミュレーション解析によると、兵庫県南東部においては NOx 削減によって O_3 濃度が増加する場合があることが示されている。同地域の NMHC／NOx 比は金らの解析した 3 地域の中では最も小さいことから、同地域は他の 2 地域に比べて VOC-limited であるといえる。今回の解析結果も、週日に比べ週末に Ox 濃度が増加する傾向が最も顕著に示されたのは、兵庫県南

Table 3-3 The weekday- and weekend-$[PO]_B$, NMHC/NOx ratios and NO_2/NO ratios.

No.	Station	$[PO]_B$(ppb)		NMHC/NO_X(ppbC/ppb)		NO_2/NO	
		Weekday	Weekend	Weekday	Weekend	Weekday	Weekend
	All stations	45	43	8.6[a]	9.9[a]	2.0	2.3
1	Kobe City A	51	48	8.1	9.5	1.9	2.2
2	Kobe City B	50	49			1.9	2.2
3	Kobe City C	48	47			2.3	2.8
4	Himeji City	39	38	10.2	11.2	2.1	2.2
5	Amagasaki City	46	43	9.6	10.1	1.8	2.2
6	Nishinomiya City	48	45	9.0	11.2	2.4	2.9
7	Ashiya City	50	47			3.0	3.7
8	Itami City	46	44	7.3	8.2	1.9	2.2
9	Nishiwaki City	42	41			2.4	3.0
10	Takarazuka City	43	42			2.1	2.5
11	Takasago City	44	42			2.0	2.2
12	Kawanishi City	41	39			2.0	2.3
13	Tamba City	40	39			2.4	2.6

a About five stations measured NMHC.(No.1,4,5,6,8)

東部に位置する尼崎市であった。仮説①に基づくと、NMHC／NOx 比の増加、および NOx 濃度の減少は、O_3 生成を促進する。また、生成した O_3 やラジカルによって、より速やかに NO は NO_2 に酸化され、NO_2／NO 比が増加する。今回の解析結果でも、前駆物質の濃度は週日に比べ週末に、NOx に比べ NO の方が減少し、NMHC に比べ NOx の方が減少している。週末と週日の NMHC／NOx 比、NO_2／NO 比を Table 3-3 に示す。NMHC／NOx 比、NO_2／NO 比は週日より週末に増加しており、仮説①が一因になっている可能性も考えられる。CARB の組織した週末効果に関するワークショップでは、Empirical Kinetics Modeling Approach (EKMA)によるシミュレーション解析結果に基づき、NMHC／NOx 比が約 8ppmC／ppm よりも小さい領域は VOC-limited であるとして、対象地域の NMHC／NOx 比が 8ppmC／ppm よりも小さいことから仮説①の可能性を指摘している(California Air Resources Board, 2003)。今回の解析結果でも、NMHC／NOx 比 8ppmC／ppm 前後であった。以上より、週末効果の原因を解明するためには、前駆物質の濃度だけでなく、NMHC／NOx 比も重要な因子として考慮する必要がある。

NMHC／NOx 比を精度よく把握するには、NMHC 濃度の測定点はまだ少ない。週末効果の原因解明のためには NMHC 濃度の測定点を増やすことも今後の課題であろう。

3.3 週末効果のモデル計算

3.3.1 モデル概要

本章で使用した数値モデルは、米国国立大気研究センター(NCAR)およびペンシルバニア州立大学(PSU)により開発された the Fifth-generation PSU/NCAR Mesoscale Model(MM5)(Dudhia et al., 2005; Grell et al., 1995)のバージョン 3.7 と、米国環境保護庁(EPA)により開発された the EPA models-3 Community Multiscale Air Quality modeling system(CMAQ) (Byun et al., 1999) のバージョン 4.6 である。

MM5 は非静力学平衡・圧縮性のメソスケールモデルであり、主な特徴としては、鉛直座標系に気圧準拠の σ 座標系を採用していること、ネスティング手法による計算領域の高解像度化が可能であること、各物理過程において複数のオプションを有していることなどの点が挙げられる。

CMAQ は 3 次元オイラー型の大気質モデルで、気象モデルから得られた気象場や、発生源などの入力条件をもとに、半球から局地スケールに至るまで、様々な大気汚染物質濃度の分布、湿性・乾性沈着量が計算できるように設計されている。

本章で用いられた MM5-CMAQ で使用したモデルオプションを Table 3-4 に示す。MM5 の初期・境界条件は気象庁メソ数値予報モデルの客観解析値(GPV-MSM)を用いた。

Table 3-4 Summary of the model options used in the MM5-CMAQ system.

MM5	Horizontal grid	Lambert conformal conic
	Cumulus parameterization	Grell (Grell et al., 1993)
	Cloud Physics	Simple Ice (Dudhia, 1989)
	PBL scheme	Medium range forecast PBL (Hong and Pan, 1996)
	Surface scheme	Multi-layer Soil Thermal Diffusion Model (Dudhia, 1996)
CMAQ	Gas Phase reaction	SAPRC 99 (Carter, 2000)
	Aerosol reaction	AERO3
	Liquid Phase reaction	RADM(Chang et al., 1987)

3.3.2 計算方法

計算期間は、JCAP(Japan Clean Air Project)によって作成された排出量データが使用可能な 2002 年 7 月(一ヶ月間)を対象とした。ネスティング手法を用いて、本州を含む 9km 格子領域(D1)、近畿地方を含む 3km 格子領域(D2)、および大阪府を含む 1km 格子領域(D3)の 3 領域で計算を行った。D1、D2 および D3 は、MM5 はそれぞれ 118×118、118×118 および 91×91 のグリッドで構成され、CMAQ では、105×105、105×105 および 78×78 のグリッドで構成されている。鉛直方向は 3 領域共に表面から 100hPa までの 23 層に分けられ、最下層の中央高さは約 15m である。測定局データとの比較を行うために、測定局として、1.国設大阪、2.香里、3.監視センター、4.給食センターを選んだ。計算対象地域および測定局を Fig.3-5 に示す。

計算対象地域である大阪平野は、西は大阪湾に面し、他の 3 方を標高約 500m の山に囲まれている。大阪平野の北東は京都盆地と接している。大阪都市部は大阪湾に隣接し、京都都市部は大阪都市部から内陸に 30km 程度離れたところに位置する。昼間は一般的に海風循環が大阪湾から内陸の京都盆地まで浸透する(Ohashi et al., 2002)。

なお、CMAQ では O_3 濃度を計算すること、および Ox の大部分は O_3 であることから、CMAQ の結果と実測データの比較を行う際には、実測データも O_3 に統一して記述する。

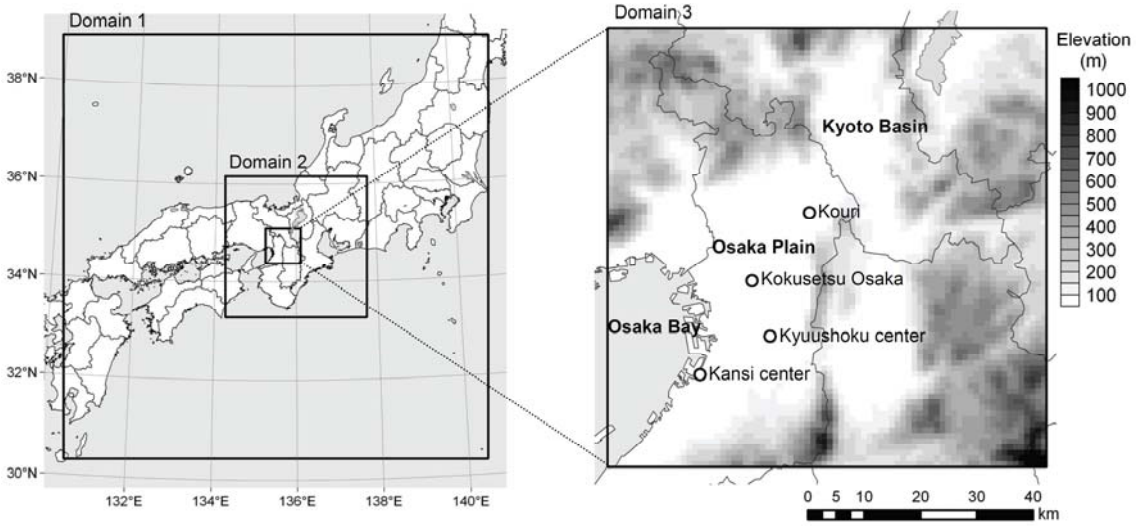

Fig.3-5. Nesting of model domains.

3.3.3 排出量データ

大気汚染物質排出量データは、JCAP(Japan Clean Air Project)によって作成されたデータを用いた。自動車からの排出量データは、週日データと週末データに分類されている。工場などからの固定発生源の排出量データは、週日データと週末データには分類されていない。生物起源の排出についても 7 月の平均値として組み込まれている。

O_3 の前駆物質である NOx と VOC について、4 つの代表的な測定局(Fig.3-5 参照)の周囲 36km² および格子領域(D3)の平均排出量と VOC/NOx 比を Table 3-5 に示す。

Table 3-5 NOx emission fluxes, VOC emission fluxes and VOC/NOx ratios on weekdays and on weekends.

		Kokusetsu Osaka	Kansi center	Kyuushoku center	Kouri	Domain-3 average
NOx [mol/s/km^2]	weekdays	0.111	0.072	0.036	0.030	0.013
	weekends	0.089	0.063	0.028	0.020	0.011
	decrease rate*	-19%	-13%	-24%	-34%	-20%
VOC [molC/s/km^2]	weekdays	0.738	0.362	0.224	0.135	0.087
	weekends	0.717	0.354	0.216	0.124	0.084
	decrease rate*	-3%	-2%	-4%	-8%	-3%
VOC /NOx [molC/mol]	weekdays	6.7	5.1	6.2	4.5	6.6
	weekends	8.0	5.7	7.8	6.3	8.0

* decrease rate (%) = (weekend – weekday) / (weekday) × 100

NOx および VOC の排出量は共に国設大阪が最大で、続いて監視センター、給食センター、香里の順であった。国設大阪は大阪都市部の中心に位置し、多くの交通量がある。監視センターの付近には石油化学コンビナートがある。一方、給食センター、香里は都市部より内陸の郊外に位置する。香里は海風が大阪湾から侵入する条件下で大阪都市部の風下に位置する。4 つの測定局共に週末の NOx 排出量は VOC 排出量に比べ、低下率が大きかった。 この結果から、NOx は主に自動車から排出されていると推察される。Fig.3-6 にラッシュアワーの時間帯である 8 時の NOx および VOC 排出量の週末と週日の差を示す。NOx 排出量は大阪市内および主要道路で週末に大きく減少しているのが分かる。日中での週日/週末間の排出量差は、ほぼ Fig.3-6 に示した結果と同様な傾向を示

したが、夜間での、週日/週末間の排出量差は、ほとんど見られなかった。

O_3 生成が NOx と VOC の排出量だけでなく VOC/NOx 比にも依存することが多数報告されている(Sillman, 1999; Roselle and Schere, 1995; Milford et al., 1994)。NOx-limited (VOC/NOx>16)では、NOx 排出量の減少は O_3 濃度レベルを減少させ、VOC-limited(VOC/NOx<6)では、NOx 排出量の減少は、O_3 濃度レベルを増加する(U.S. EPA, 1989, 1996)。

香里および監視センターは VOC-limited であることが推測され、国設大阪、給食センターおよび格子領域(D3)の平均は、VOC-limited と NOx-limited の間であることが推測される。

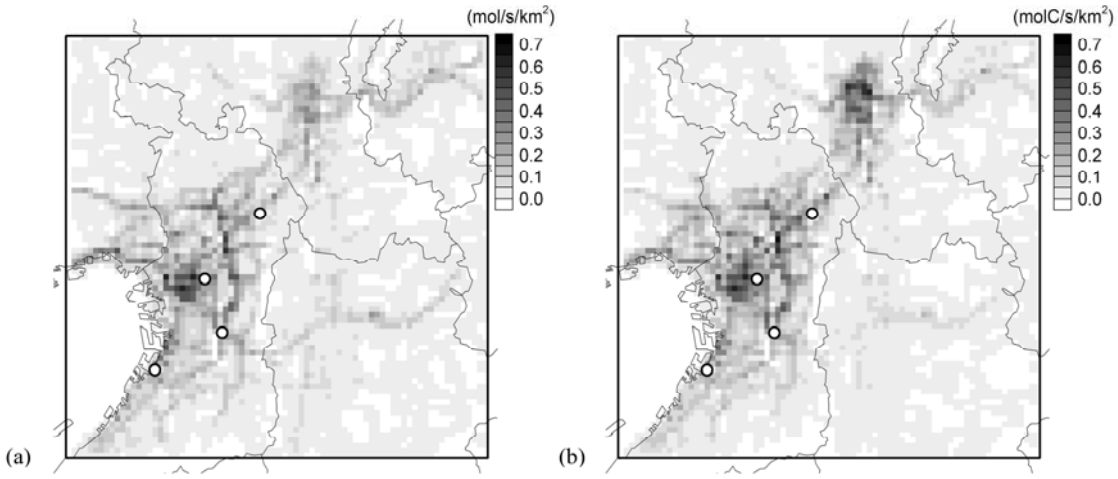

Fig. 3-6. Difference in weekday-weekend (a) NOx and (b)VOC emission at 8:00 am JST.

3.3.4 計算結果

(1) 気象場の計算結果

国設大阪における気温および風速について、計算値を実測値と合わせて Fig. 3-7.に示す。計算値は実測値を良く再現した。気温については、計算期間の前半は比較的低く、後半は比較的高かった。また、風向については、大阪湾からの海風がよく見られた。

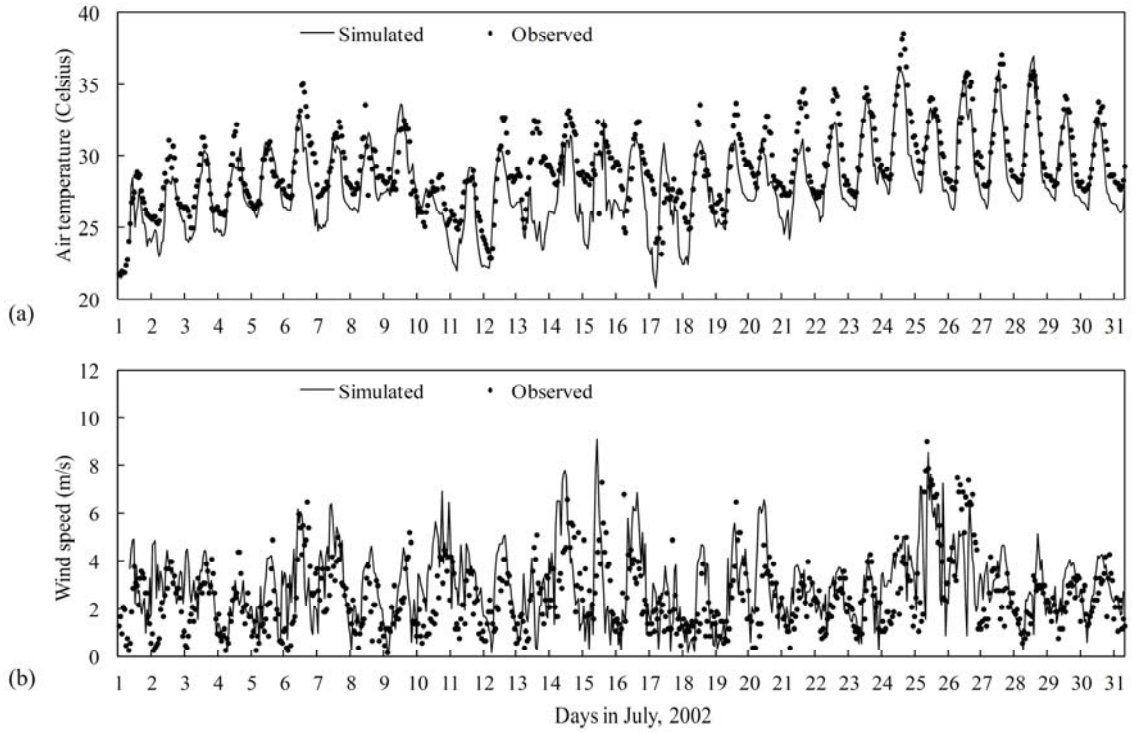

Fig. 3-7. Time series of (a) Temperature and (b) wind speed at Kokusetsu Osaka in July, 2002. Solid lines are the simulation results and dots are the observed data.

(2) O_3 濃度の計算結果

Fig.3-8 に、国設大阪の O_3 濃度の実測値（Osaka prefectual government, 2008)と計算値を示す。計算は、O_3 濃度の最大値を非常によく再現できたが、夜間の O_3 濃度を過大評価している。統計指標の MNB（Mean Normalized Bias）および NMB (Normalized Mean Bias)は、それぞれ-0.03 と-0.07 で、EPA 基準(±0.15)の範囲内であった。

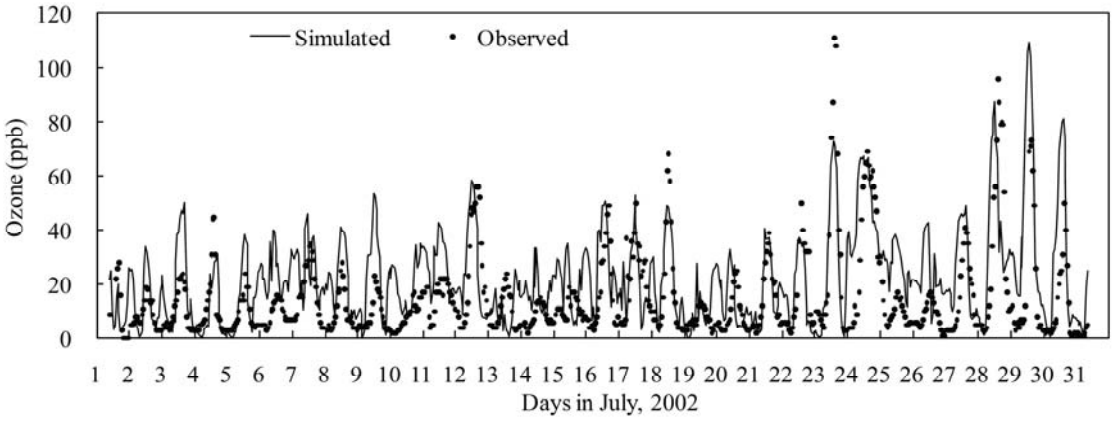

Fig. 3-8. Concentration time series of ozone at Kokusetsu Osaka in July, 2002. Solid line is the simulation result and dots are the observed data.

(3) 週末効果の計算結果

2 通りの排出量データを用いた計算により週末効果の検証を行った。1 つは、現実の曜日に従い排出量データを与えた計算(計算 A、月曜から金曜が週日、土曜日曜が週末)、もう 1 つは、曜日に関わらず全て週末の排出量データを与えた計算(計算 B)である。

週末と週日間の O_3 濃度差(計算 B-計算 A)の経時変化を、国設大阪については Fig. 3-9(a)に、香里については Fig. 3-9(b)に示す。週末では、計算 A と計算 B 共に排出量データは週末データを用いて計算されており、濃度差はあまり見られない。国設大阪の週日は、週末と週日間の O_3 濃度差は全体的に正の値であり、週末増加が常に生じていた。一方、香里の週日は、週末と週日間の O_3 濃度差はほとんど正の値であるものの、負の値となる日もあり、週末増加が生じない日もあることが分かった。1 ヶ月間の計算結果から、O_3 濃度の週末効果のパターンは次の 4 つのケースに分類された。(a)国設大阪のような大阪都市部で週末に増加するが、香里のような郊外では週末に減少する場合、(b)郊外を含めた大阪平野全域で週末に増加し、内陸の京都盆地では週末減少する場合(最も一般的なパターン)、(c)大阪平野から内陸の京都盆地に至る広域で週末に増加し、特に大阪の郊外で週末増加が顕著である場合、(d)弱い週末増加が大阪平野全域で生じる場合である。それぞれの代表日として 7 月 29 日、7 月 18 日、7 月 22 日および 7 月 11 日を選んだ。

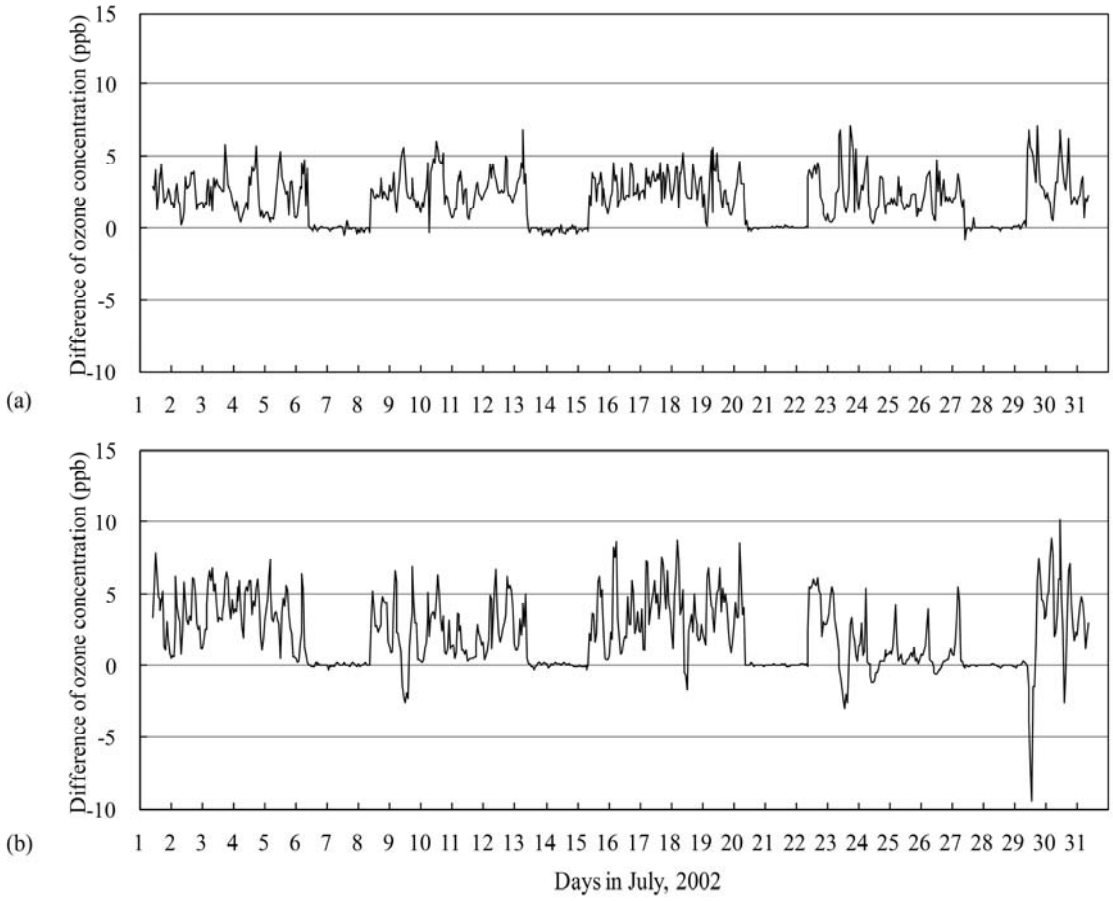

Fig. 3-9. Time series for the difference in weekday/weekend ozone concentrations* at (a) Kokusetsu Osaka, (b) Kouri in July, 2002.
*difference in weekday/weekend ozone concentrations = (calculation B - calculation A)

4 つに分類した代表日 7 月 29 日、7 月 18 日、7 月 22 日および 7 月 11 日の O_3 濃度が最高値になりやすい 14 時の週末と週日間の O_3 濃度差の空間分布を Fig.3-10 に示す。29 日(a)は大阪都市部では週末効果が見られるが、都市部周辺で 8ppb の O_3 濃度減少が生じている。18 日(b)は最も代表的なパターンで、大阪北東部に 5ppb の週末効果が生じている。22 日(c)には週末効果が京阪地域全域に現れ、10ppb 以上の O_3 濃度上昇が大阪北東部にみられる。11 日(d)は全体的に週末効果が弱く、大阪平野で 2ppb 程度の弱い週末効果がみられる。

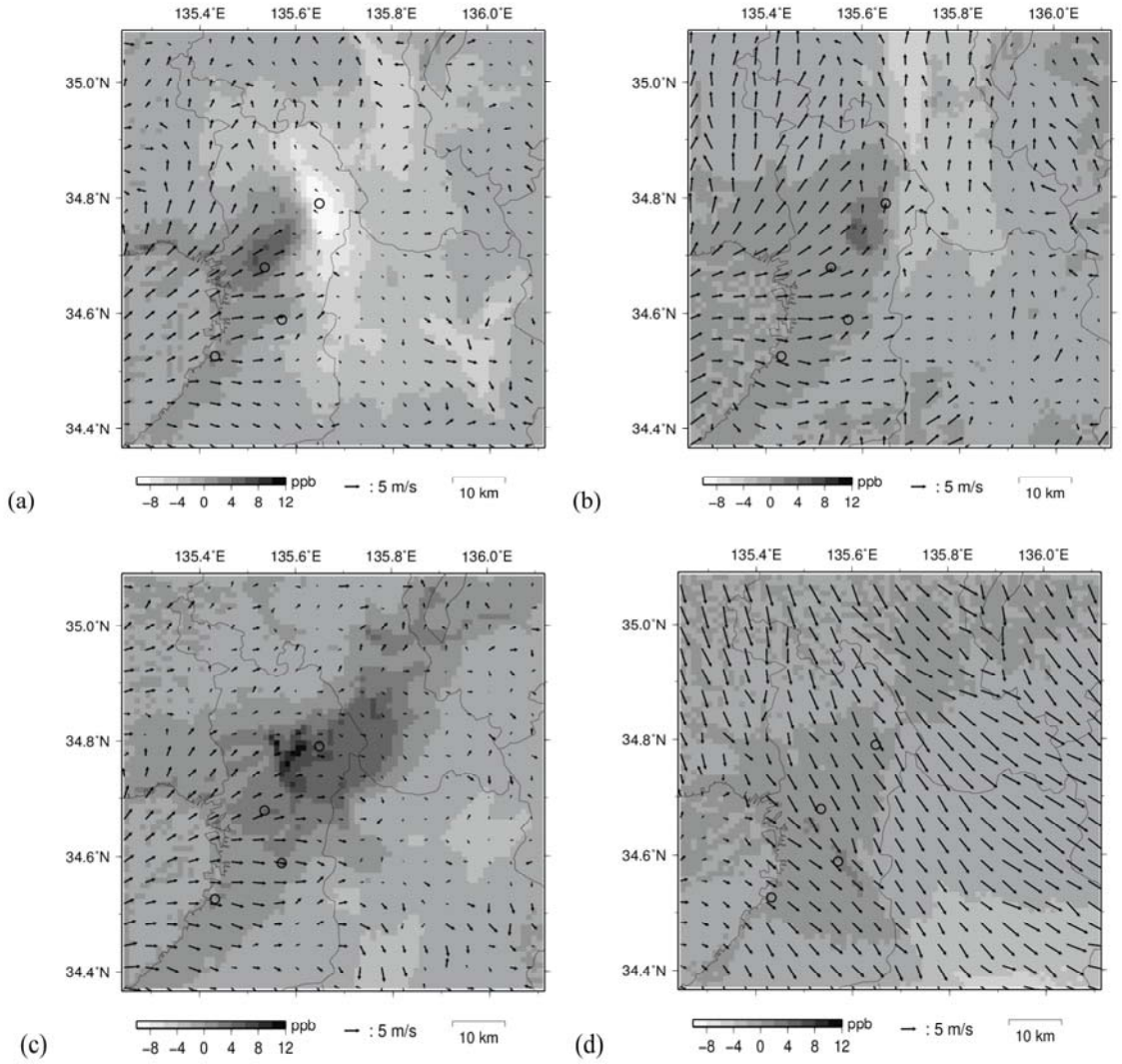

Fig. 3-10. The spatial distributions of ozone concentration differences at 2:00 pm JST and The wind flow distributions at 12:00 for (a) July 29, (b) July 18, (c) July 22 and (d) July 11.

3.3.5 考察

週末効果を引き起こすと考えられている要因(California Air Resources Board, 2008)のうち、日射量、前駆物質の排出量、風速、風向、前日の影響についてそれぞれ考察する。

(1) 日射量の影響

4 つの代表測定局で、日積算日射量と週末と週日間の O_3 濃度差の昼間(10 時から 17 時)平均値の関係を Fig.3-11 に示す。O_3 濃度差の昼間平均値は日積算日射量に対し国設大阪(r^2=0.10)を除き負の相関を示した(r^2=0.52～0.58)。

神成ら(2009)は簡易数値モデルを用いて週末効果を調査し、HC-limited と NOx-limited のレジーム境界は、日射量が低下すると、HC-limited から NOx-limited への移行がより発生源から遠方に移り、結果として週末増加が広域に生じることを報告している。本研究結果は神成ら(2009)の結果に定性的に一致し、日射量が低い場合には週末効果は大阪平野全域に広がり、週末の O_3 濃度増加は大きくなった。

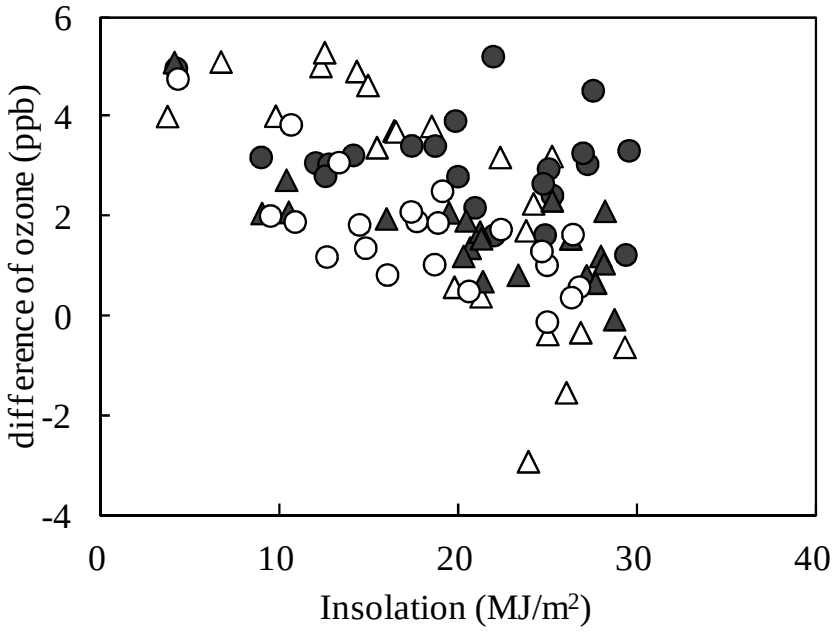

Fig. 3-11. Correlation between the amount of insolation and difference of ozone concentrations at Kokusetsu Osaka (filled circle), Kansi center (filled triangle), Kyuushoku center (open circle) and Kouri (open triangle).

(2) 前駆物質の排出量の影響

大阪や兵庫における Ox 濃度と前駆物質排出量の関係に関して金ら (2001)は、NOx-limited では、NOx 排出量削減によって、O_3 濃度が顕著に低下し、

VOC-limited では、NOx 排出量削減が O_3 濃度を高くする原因となることを報告している。NOx 排出量の多い地域では、光化学反応によって生成した O_3 が直ちに分解されてしまうことが知られている。そのため、大都市部では、O_3 濃度が低く、NO_2 濃度あるいは NOx 全体に占める NO_2 濃度が高いといった現象がよく見られる。このことは、NOx 排出量が多い大阪都市部で、週末の NOx 排出量削減が O_3 濃度を増加させることを示している。Fig.3-10 に示すように大阪都市部では代表的な 4 日共に O_3 濃度が増加しているため、常に VOC-limited であると考えられる。一方、大阪平野の北東部においても、(a)を除いて O_3 濃度が増加している。香里における 6 時から 14 時までの大気濃度の VOC/NOx はでは、7 月 29 日、7 月 18 日、7 月 22 日および 7 月 11 日でそれぞれ 13.3、7.0、6.5 および 6.1molC/mol であった。大阪周辺部は、一般的にはが VOC-limited であるが、時々NOx-limited(例えば 7 月 29 日)にあることが示唆された。

(3) 風速、風向の影響

代表的な 4 日の気流分布を Fig. 3-10 に併せて示す。大阪都市部に週末効果が生じ、大阪平野の北東部では逆に O_3 濃度減少が起こった日(7 月 29 日)には、大阪湾から弱い海風が内陸 10km ほどで止まり、それより内陸では海風とは逆向きの弱い風が吹いている。大阪都市部で発生した大気汚染物質は海風が弱かったために内陸部に移流しなかったため、大阪平野の北東部では NOx-limited となり濃度減少したと考えられる。郊外を含めた大阪平野全域で強い週末効果が生じた最も一般的なパターンの日(7 月 18 日)には大阪平野全域に海風循環が生じていた。週末効果が京阪地域で顕著に表れる日(7 月 22 日)には大阪湾からの海風は大阪平野を抜けて風下の京都盆地に達した。大阪都市部で発生した大気汚染物質は海風によって京都まで移流することによって、広域的に VOC-limited の条件になり、週末効果が広域に生じたと考えられる。弱い週末効果が見られる日(7 月 11 日)は、北からの風速 6m/s の強い風が吹き抜けている。同様に 7 月 25 日は西からの風速 10m/s 強い風が吹き抜けて、強い風が生じるときは風向に関係なく週末効果が起こりにくくなると考えられた。

(4) 前日の汚染物質の影響

前日までの汚染物質が地表近くの上空に蓄積し、翌日の大気混合により O_3 生成が促進される仮説がある。しかし、Fig.3-9 (a)および(b)で示したように排出量が同じになる週末で、週末と週日間の O_3 濃度差は見られなかった。このこと

は、大気汚染濃度は過去の大気質の履歴にほとんど影響を受けないことを示しており、今回の計算ではこの仮説を見出すことは出来なかった。

3.4 本章のまとめ

O_3 濃度の前駆物質である NOx や VOC 濃度が減少しているにも関わらず、O_3 濃度が増加する現象は週末効果として知られている。この現象は、都市部においてよく観測されている。

本章では、まず、実測値解析として 1976～2003 年度の測定局の時間値データを用いて、兵庫県における週末効果の有無を検討した。解析した全 13 測定局で週末効果は認められ、全測定期間をとおした全測定局平均の週末と週日の差は、NO、NOx および NMHC はそれぞれ-34%、-27%、-16%であるのに対し、Ox は 6%であった。週末効果は地域差があり、全測定期間をとおした Ox の週末と週日の差の最大は尼崎市の 11%で、最小は丹波市の 1%であった。Ox の週末と週日の差が最大であった 1997 年度の尼崎市の曜日別の経時変化で、週日に比べて Ox 濃度が高かったのは、土曜日の午後および日曜日の終日であった。

兵庫県における週末効果は、週末に NO の排出が減少し、週日に比べ O_3 を分解しないことが一因となっている可能性はある。しかし、Ox の生成条件が VOC-limited の時に、NOx 排出量の減少によって Ox 生成が促進されたことも否定できない。週末効果の原因を解明するためには NMHC／NOx 比も重要な因子として考慮する必要があると思われる。そのためには NMHC 濃度の測定点を増やすことも今後の課題であろう。

次に、気象/大気質モデルとして MM5-CMAQ を用いた数値解析により、大阪地域の週末効果について検討を行った。2002 年 7 月の 1 ヶ月間を対象期間として MM5 で計算した同様の気象条件で、排出量データを週日データと週末データを用いて CMAQ により O_3 濃度を計算し、週末と週日間の O_3 濃度の違いを検討した。計算結果から週末効果を次の 4 つに分類することができた。(a)国設大阪のような大阪都市部で週末効果が生じるが、香里のような郊外では O_3 濃度が減少する場合、(b)郊外を含めた大阪平野全域で強い週末効果が生じる場合(最も一般的なパターン)、(c)週末効果が大阪平野から内陸の京都盆地まで広域に生じ、特に大阪の郊外で強い週末効果が生じる場合、(d)弱い週末効果が大阪平野全域で生じる場合である。週末の前駆物質の排出量の減少が週末効果を生じる主原因であり、週末効果の強さは、日射量に対し負の相関を示し、海風の侵入域や風速に依存することが明らかとなった。

参考文献

Air & Waste Manage. Assoc. (2003) J. Air & Waste Manage. Assoc., 53, 771-896

阿相敏明, 武田麻由子, 相原敬次, 牧野宏(2002) 丹沢大山における森林保全のためのオゾン許容量推定手法の開発, 神奈川県環境科学センター研究報告, 25, 73-79.

Brönnimann, S., Neu, U. (1997) Weekend-weekday differences of near-surface ozone concentrations in Switzerland for different meteorological conditions, Atmospheric Environment, 31, 1127-1135

Byun, D.W., Ching, J.K.S. (1999) Science Algorithms of the EPA Models-3 Community Multiscale Air Quality (CMAQ) modeling system, EPA-600/R-99/030, US EPA, US Government Printing Office, Washington D.C.

California Air Resources Board (2003) ARB Report on the Ozone Weekend Effect in California Staff Report

California Air Resources Board (2008) The Ozone Weekend Effect in California, http://www.arb.ca.gov/aqd/weekendeffect/weekendeffect.htm

Carter, W.P.L. (2000) Documentation of the SAPRC-99 chemical mechanism for VOC reactivity assessment, Final Report to California Air Resources Board Contract No. 92-329, and (in part) 95-308.

Chang, J.S., Brost, R.A., Isaksen, I.S.A., Madronich, S., Middleton, P., Stockwell, W.R., Walcek, C.J. (1987) A three-dimensional Eulerian acid deposition model: Physical concepts and formulation, Journal of Geophysical Research 92(D12), 14681-14700

Dudhia, J. (1989) Numerical study of convection observed during the winter monsoon experiment using a mesoscale two-dimensional model, Journal of the Atmospheric Sciences 46, 3077-3107.

Dudhia, J. (1996) A multi-layer soil temperature model for MM5, preprint, The 6th PSU/NCAR Mesoscale Modeling Users' Workshop.

Dudhia, J., Gill, D., Manning, K., Wang, W., Bruyere, C. (2005) PSU/NCAR Mesoscale Modeling System Tutorial Class Notes and User's Guide: MM5 Modeling System Version 3.

Grell, G.A., Kuo, Y-H., Pasch, R. (1993) Prognostic evaluation of assumptions

used by cumulus parameterizations, Monthly Weather Review 121, 764-787.

Grell, G. A., Dudhia, j., Stauffer, D. R. (1995) Adescription of the fifth-generation Penn State/NCAR Mesoscale Model (MM5), NCAR Tech. Note NCAR/TN-398+STR, 122p.

浜名実, 定永靖宗, 竹中規訓, 坂東博 (2006) 大阪府におけるオゾンと前駆体濃度の平日/週末間の違い：現状とその要因について, 大気環境学会誌, 41, 300-308

Hong, S-Y., Pan, H-L. (1996) Nonlocal boundary layer vertical diffusion in a medium-range forecast model, Monthly Weather Review 124, 2322-2339.

兵庫県 (1994-2010) 環境白書, http://www.pref.hyogo.jp/JPN/apr/hakusho/index.html

Jimenez, P., Parra, R., Gasso, S., Baldasano, J. M. (2005) Modeling the ozone weekend effect in very complex terrains: a case study in the Northeastern Iberian Peninsula, Atmospheric Environment, 39, 429-444.

環境省 (2009) 大気汚染状況について, http://www.env.go.jp/air/osen/index.html

神成陽容, 山本宗一 (1998) 東京における休日の大気環境の特性, 大気環境学会誌, 33, 384-390

神成陽容, 大原利眞 (2009) オゾン週末効果反転現象のメカニズム, 大気環境学会誌, 44, 82-90

鹿角孝男, 内田英夫, 薩摩林光, 畠山史郎, 村野健太郎 (2001) 山岳地域との比較による都市域におけるオキシダント中の光化学生成オゾンの寄与率, 環境科学会誌, 14, 587-596

金 道龍, 山口 克人, 近藤 明, 惣田 訓 (2001) 大阪・兵庫地域における光化学オキシダント濃度と一次原因物質排出量の関係に関する研究, 大気環境学会誌, 36, 156-165

木村富士男 (1978) 近似解法による NO, NO_2, O_3 の反応拡散モデル, 大気汚染学会誌, 13, 67-75

Marr, L.C., Harley, R.A. (2002) Spectral analysis of weekday–weekend differences in ambient ozone, nitrogen oxide, and non-methane hydrocarbon time series in California, Atmospheric Environment, 36, 2327-2335

Milford, J., Gao, D., Sillman, S., Blossey, P., and Russell, A. G. (1994) Total

reactive nitrogen (NOy) as an indicator of the sensitivity of ozone to reductions in hydrocarbon and NOx emissions. Journal of Geophysical Research 99, 3533-3542.

Ohashi, Y., Kida, H. (2002) Effects of mountains and urban areas on daytime local-circulations in the Osaka and Kyoto regions. Journal of the Meteorological Society of Japan, 80(4), 539-560.

大原利眞，坂田智之（2003）光化学オキシダントの全国的な経年変動に関する解析，大気環境学会誌, 38, 47-54

Osaka prefectual government. (2008) Osaka area air pollution continuous monitoring file, http://www.epcc.pref.osaka.jp/kanshi/data/main.html

Pont, V., Fontan, J. (2001) Comparison between weekend and weekday ozone concentration in large cities in France, Atmospheric Environment, 35, 1527-1535

Roselle, S. J. and Schere, K. L. (1995) Modeled response of photochemical oxidants to systematic reductions in anthropogenic volatile organic compound and NOx emissions. Journal of Geophysical Research 100, 22929-22941

Sillman, S. (1999) The relation between ozone, NOx and hydrocarbons in urban and polluted rural environments, Atmospheric Environment, 33, 1821-1845.

U.S. EPA. (1989) Procedures for Applying City Specific EKMA, EPA-450/4-89-012.

U.S. EPA. (1996) PhotochemicalAssessment Monitoring Stations - 1996 Data Analysis Results Report, EPA-454/R-96-006.

第 4 章　Ox 濃度の長距離輸送計算

4.1 序論

兵庫県では、県下に測定局を配置し、Ox 濃度を測定している。しかしながら、測定局は都市域、特に瀬戸内海沿岸域に集中しているため、県下全域の実態を把握できていないのが現状である。近年の O_3 濃度の漸増や広域化の要因として、東アジア地域からの越境汚染の影響が指摘されている(大原, 2007)。そこで、本章では、測定局の配置されていない地域を含めた兵庫県下の Ox 濃度の空間分布を把握し、越境汚染の影響を評価することを目的に、数値解析を行った。なお、数値解析は、第 3 章の数値解析で用いた MM5-CMAQ system を採用した。なお、3 章と同様に CMAQ では O_3 濃度を計算すること、および Ox の大部分は O_3 であることから、CMAQ の結果と実測データの比較を行う際には、実測データも O_3 に統一して記述する。

さらに、到達した気塊の輸送経路を特定するためにバックトラジェクトリー解析を行い、東アジア地域からの越境汚染の影響との関連性を考察した。

4.2 Ox 濃度の季節変動

4.2.1 モデル概要

第 2 章 2.3.1 と同様に MM5-CMAQ を採用した。

4.2.2 計算方法

計算期間は、2008 年の春季(5 月)、夏季(7 月)、秋季(9 月)、冬季(12 月)を対象とした。Fig. 4-1 に計算領域および計算精度の評価に用いた観測地点を示す。計算領域は、ランベルト正角円錐図法で表される 32. 0°　N、122.5°　E を中心とする東アジア域である。ネスティング手法を用いて、格子数 105 × 81 の 54km 格子領域(D1)、格子数 72 × 72 の 18km 格子領域(D2)、および兵庫県域を中心とする格子数 72 × 72 の 6km 格子領域(D3)の 3 領域で計算を行った。鉛直方向には、地表面から上空 100hPa までを 24 層に分割し、地表面に接する層の中心高さは地上約 15m とした。また、気象場の計算精度評価のための観測地点には、兵庫県下の気象官署 4 地点(Fig. 4-1 ◇印：豊岡、姫路、神戸、洲本)、および D3 内の高層気象観測官署 3 地点(Fig. 4-1 ○印：米子、浜松、潮岬)を用いた。

大気濃度の計算精度評価には、兵庫県下の測定局から南北方向に 5 地点(Fig. 4-1 ●印：豊岡、柏原、西脇、二見、洲本)を選んだ。

MM5 の初期・境界条件は、D1 には水平解像度 1° × 1° の全球データである米国環境予測センターの最終解析データ(NCEP.FNL)を用いた。D2 には日本域で利用できる高解像度(地上データは 0.05° × 0.0625° 、各圧力平面のデータは 0.1° × 0.125°)の気象庁メソ数値予報モデルの客観解析値(GPV-MSM)を用い、GPV-MSM に含まれていない地表・海面データのみ NCEP.FNL を用いた。D3 の境界条件は、 D2 の計算結果を用いた。MM5 の各物理過程には、積雲過程に Grel et al.(1995)、雲微物理過程および放射過程に Dudhia (1989)、大気境界層過程に Hong and Pan(1996)、地表面過程に Dudhia(1996)の手法を用いた。

CMAQ の初期・境界条件は、D1 には CMAQ の初期設定値を用いた。初期設定値は境界付近の濃度や、計算初期の濃度に影響することが考えられるため、計算期間毎に 5 日間の助走計算期間を設け、D2 および D3 の境界条件は、それぞれ D1 および D2 の計算結果を用いた。CMAQ の化学反応系には、気相反応系に Statewide Air Pollution Research Center version 99 (Carter, 2000)、エアロゾル反応系に AERO4 を用い、雲・液相反応オプションを使用した。

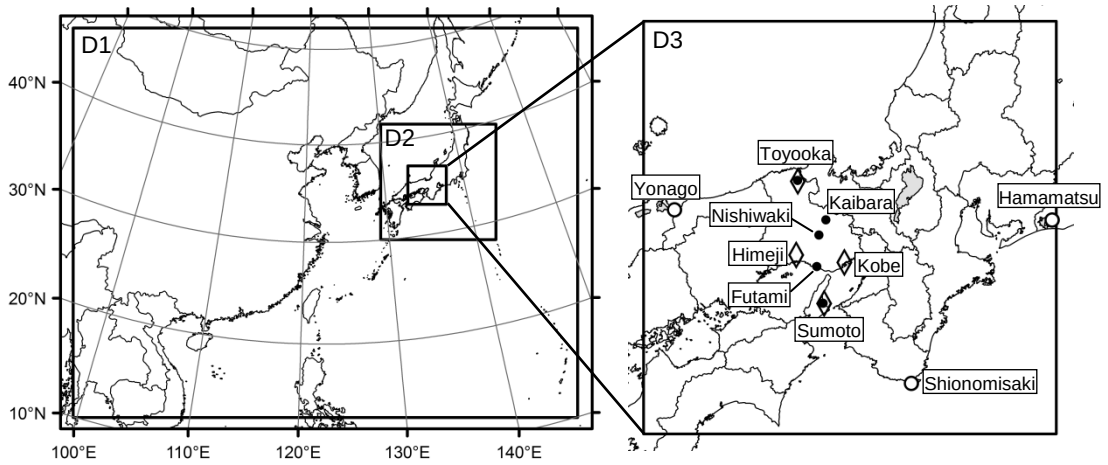

Fig. 4-1 Modeling domains and locations of observation sites. Open lozenge, aerological observatory; open circle, meteorological observatory; filled circle, ambient air monitoring station.

4.2.3 排出量データ

CMAQ に入力する大気汚染物質の排出量データは、日本域には EAGrid2000-JAPAN (Kannari et al., 2007)を用いた。EAGrid2000-JAPAN は、基準年を 2000 年とし、月別および週日・週末別に 24 時間変動が考慮され、日本全国を対象に水平解像度約 1km × 1km で整備されたデータである。日本国内の自動車起源排出量については、自動車 NOx・PM 法等による規制に伴う排出量削減を反映するために、兵庫県下の自動車排ガス測定局における濃度低下率を乗じて補正し 2008 年度の排出量を算定した。

日本域以外の排出量データについては、SO_2、NOx、CO、人為起源 VOC、PM 排出量には、2006 Asia Emissions for INTEX-B(Zhang et al., 2009)を使用した。アジア域、特に中国における排出量の増加を反映するために、一次エネルギー消費量(BP, 2009)の変化率を乗じて補正し 2008 年度の排出量を算定した。NH3 排出量には Regional Emission inventory in ASia(REAS)(Ohara et al., 2007)の 2008 年予測値を用い、その季節変動には Streets et al.(2003a)を用いた。植生起源 VOC 排出量には EAGrid2000(Murano, 2006)を用いた。これらのデータの水平解像度は 0.5° × 0.5° である。また、バイオマス燃焼起源の排出量には、Streets et al.(2003b)を用いた。さらに、ロシア域の排出量には ARCTAS Pre-misison Emission Inventory(M.I.C., 2008)を用いた。これらのデータの水平解像度は 1° × 1° である。

以上のデータを組み合わせて作成した排出量データの一例として、2008 年 5 月の週日における平均 NOx 排出量の分布を Fig. 4-2 に示す。

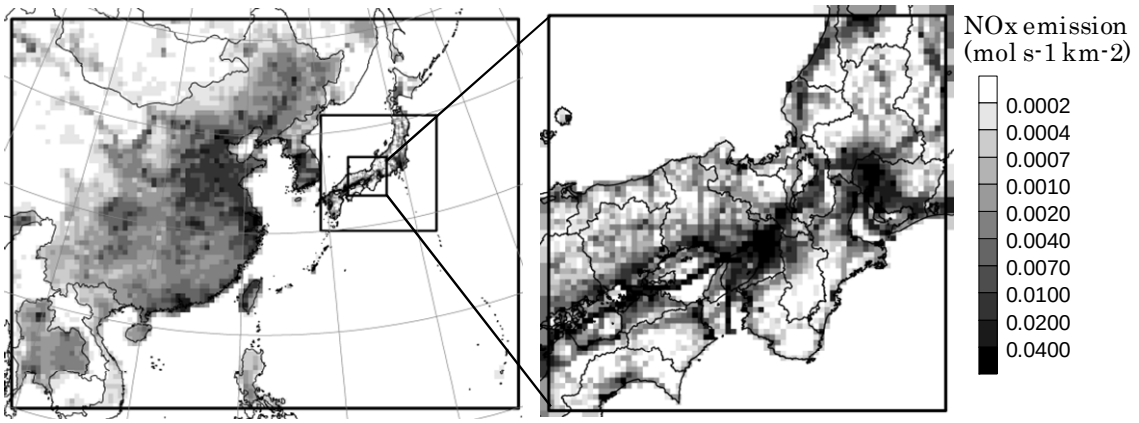

Fig. 4-2 Spatial distribution of NOx emission rate for CMAQ simulation on weekdays in May 2008.

4.2.4 計算結果

(1) 気象場の計算精度

気象場の計算精度は、Emery et al.(2001)の手法を用いて評価した。統計指標として、以下に示す Mean Bias Error(MBE, 式(4-1))、Mean Absolute Error(MAE, 式(4-2))、Root Mean Square Error(RMSE, 式(4-3))および Index of Agreement(IA, 式(4-4))を用いた。

$$\mathrm{MBE} = \overline{M} - \overline{O} \qquad (4\text{-}1)$$

$$\mathrm{MAE} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left|M_i - O_i\right| \qquad (4\text{-}2)$$

$$\mathrm{RMSE} = \left[\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left(M_i - O_i\right)^2\right]^{\frac{1}{2}} \qquad (4\text{-}3)$$

$$\mathrm{IA} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{N}\left(M_i - O_i\right)^2}{\sum_{i=1}^{N}\left(\left|M_i - \overline{O}\right| + \left|O_i - \overline{O}\right|\right)^2} \qquad (4\text{-}4)$$

ここで、$\overline{M}$ および$\overline{O}$はそれぞれ計算値と実測値の平均値、M_i および O_i はそれぞれ時間 i における計算値と実測値、N はサンプル数である。IA は Willmott(1981)により考案された指標で、値が 0.5 より大きければ数値モデルによる再現性が良好であるとされている(Zawar-Reza et al., 2005; Park and Seok, 2007)。

Table 4-1 に兵庫県下の気象官署 4 地点における地表の気温と風速の実測値と計算値および D3 内の高層気象観測官署 3 地点における上空の気温の実測値(上空 925hPa)と計算値(第 6 層、上空約 920hPa)について、2008 年 5、7、9、12 月の月間値、相関係数(R)、および各統計指標を示す。地表の気温に関しては基準を満たしていない指標もあるが IA はすべての期間で基準を満たし、良好に再現できている。地表の風速に関しては、気温に比べると基準を満たしていない指標が多く、相関性も低く、地表近くの再現が難しいことがわかる。上空の風速は地表近くに比べ大きいため、RMSE は大きくなるが、その他の指標は基準を満たし、相関係数も高く、良好に再現できている。

Table 4-1 Performance statistics for meteorological predictions at the meteorological observatories in 2008.

	May	Jul.	Sep.	Dec.	Benchmark
Surface temperature					
Mean Obs. (°C)	18.3	27.3	23.6	8	
Mean Sim. (°C)	17.6	26.7	23.7	5.8	
R	0.83	0.66	0.81	0.8	
MBE (°C)	-0.7	-0.6	**0.1**	-2.2	≦ ±0.5
MAE (°C)	**1.9**	**2**	**1.8**	2.7	≦ 2
IA	**0.9**	**0.81**	**0.89**	**0.82**	≧ 0.8
Surface wind speed					
Mean Obs. (m s^{-1})	2.7	2.3	2.4	2.4	
Mean Sim. (m s^{-1})	3.7	3.4	2.7	3.3	
R	0.48	0.44	0.37	0.43	
MBE (m s^{-1})	0.9	1.1	**0.3**	0.9	≦ ±0.5
RMSE (m s^{-1})	2.1	**1.9**	**1.8**	2.1	≦ 2
IA	**0.64**	0.58	0.57	**0.61**	≧ 0.6
Aerological wind speed					
Mean Obs. (m s^{-1})	8.7	5.6	5.9	9	
Mean Sim. (m s^{-1})	8.7	5.5	6	8.6	
R	0.83	0.61	0.71	0.86	
MBE (m s^{-1})	**0.1**	**-0.1**	**0.2**	**-0.4**	≦ ±0.5
RMSE (m s^{-1})	3.2	3.1	3.4	2.8	≦ 2
IA	**0.91**	**0.77**	**0.84**	**0.92**	≧ 0.6

(2) 大気中濃度の計算精度

大気中濃度は、4.2.3 節で記述した排出量データ全てを用いて計算した。5 月および 7 月については日本域以外の排出量を除外し日本域の排出量のみを用いた計算についても行った。

大気中濃度の計算精度の統計指標として、気象場と同様に MBE、 MAE およ

び IA を算出した。比較する実測値として測定局の時間値データ(速報値)を用いた。なお、測定局 5 地点共、Ox として紫外線吸光法により O_3 を測定している。Table 4-2 に測定局 5 地点における O_3 濃度およびポテンシャルオゾン(PO)濃度について、2008 年 5、7、9、12 月の実測値と計算値の月間値、相関係数(R)、および各統計指標を示す。PO は O_3 と NO_2 の和で定義され、NO による O_3 の分解を評価するために用いられている(板野, 2006)。EB は排出量データ全てを用いた計算値で EJ は日本域のみの排出量を用いた計算値である。

O_3 濃度および PO 濃度に共通して EB は EJ に比べ相関係数が高く(7 月の O_3 濃度時間値を除く)、MBE、MAE および IA についても値が良い(7 月の O_3、PO 濃度時間値を除く)ことから、EB の方が実測値をより良く再現しているといえる。また、EB は 5、7 月共に O_3 および PO 濃度についての IA が 0.6 より大きく、実測値を良好に再現している。EB は EJ に比べ濃度は高い傾向にあり、日本域以外の排出量が O_3 濃度を月平均値で 10ppb 以上増加させている。Fig.4-3 に 5、7 月の O_3 濃度について測定局 5 地点の時系列変化を示す。実測値を点、計算値を実線(黒色 EB、灰色 EJ)で示す。O_3 濃度は一般的に昼間に上昇し夜間に低下する。日最高 O_3 濃度の MBE は 5、7 月共に負の値であり、Fig.4-3 に示すとおり昼間の高濃度ピークに対して計算値は実測値より低い傾向にある。一方、O_3 濃度時間値の MAE は MBE に比べて誤差が大きいことから計算値は実測値に比べ高い値や低い値を示すと考えられるが、Fig.4-3 に示すとおり夜間の低濃度時の計算値は実測値より高い傾向にある。

Table 4-2 Performance statistics for air quality predictions at the monitoring stations in Hyogo Prefecture in 2008.

	May		Jul.		Sep.	Dec.
	EB	EJ	EB	EJ	EB	EB
Dairy Max. O_3						
Mean Obs. (ppb)	73.4	73.4	64.2	64.2	53	35.7
Mean Sim. (ppb)	59.1	44.5	57.8	42.8	53.6	39.7
R	0.58	0.38	0.5	0.42	0.51	0.36
MBE (ppb)	-14.3	-28.9	-6.4	-21.4	0.6	4
MAE (ppb)	15.5	28.9	14.9	22.6	13.9	8.4
IA	0.63	0.46	0.63	0.54	0.67	0.5
Hourly O_3						
Mean Obs. (ppb)	47.9	47.9	31.4	31.4	29.1	16.3
Mean Sim. (ppb)	42.6	30.7	39	26.1	38.5	27.6
R	0.58	0.52	0.6	0.61	0.45	0.39
MBE (ppb)	-5.4	-17.2	7.6	-5.3	9.5	11.3
MAE (ppb)	14.7	20.7	15.1	13.3	16.5	15.1
IA	0.72	0.58	0.75	0.74	0.66	0.58
Dairy Max. PO						
Mean Obs. (ppb)	80.8	80.8	71.1	71.1	59.8	48.2
Mean Sim. (ppb)	63.9	49.2	61.9	48.1	58.9	48.9
R	0.66	0.48	0.63	0.54	0.63	0.23
MBE (ppb)	-16.9	-31.6	-9.2	-23	-0.9	0.7
MAE (ppb)	17.6	31.6	15.6	24	13.5	7.9
IA	0.63	0.47	0.64	0.54	0.68	0.5
Hourly PO						
Mean Obs. (ppb)	57.3	57.3	40	40	36.8	29.4
Mean Sim. (ppb)	52.3	40.1	48.7	36.1	48.5	44
R	0.58	0.49	0.59	0.56	0.59	0.26
MBE (ppb)	-5	-17.2	8.6	-4	11.7	14.6
MAE (ppb)	14	20.6	16.1	14	16.1	16.8
IA	0.67	0.54	0.68	0.67	0.63	0.46

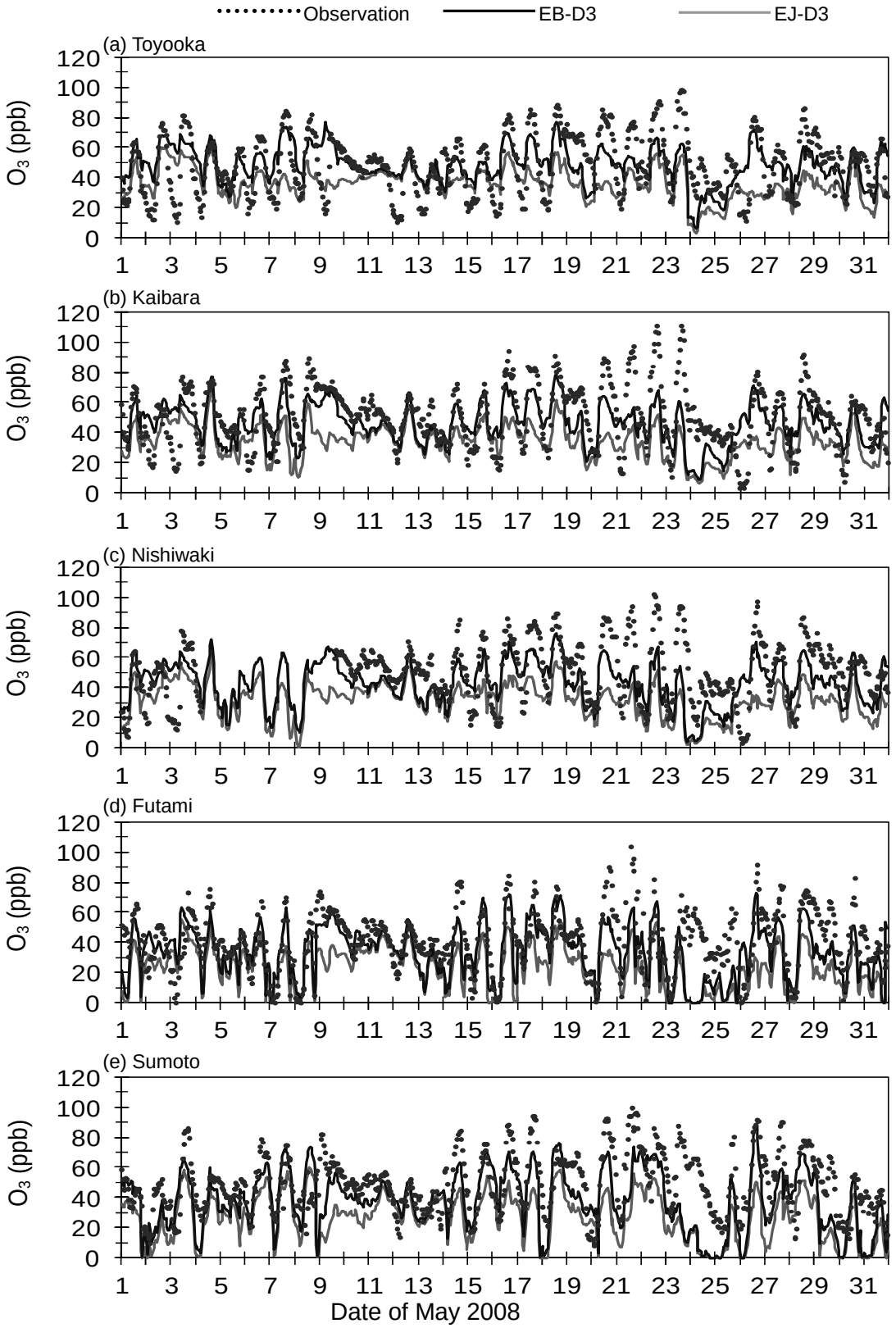

Fig. 4-3 Hourly time series of observed and simulated O_3 concentrations at the monitoring stations in Hyogo Prefecture in (a-e) May 2008.

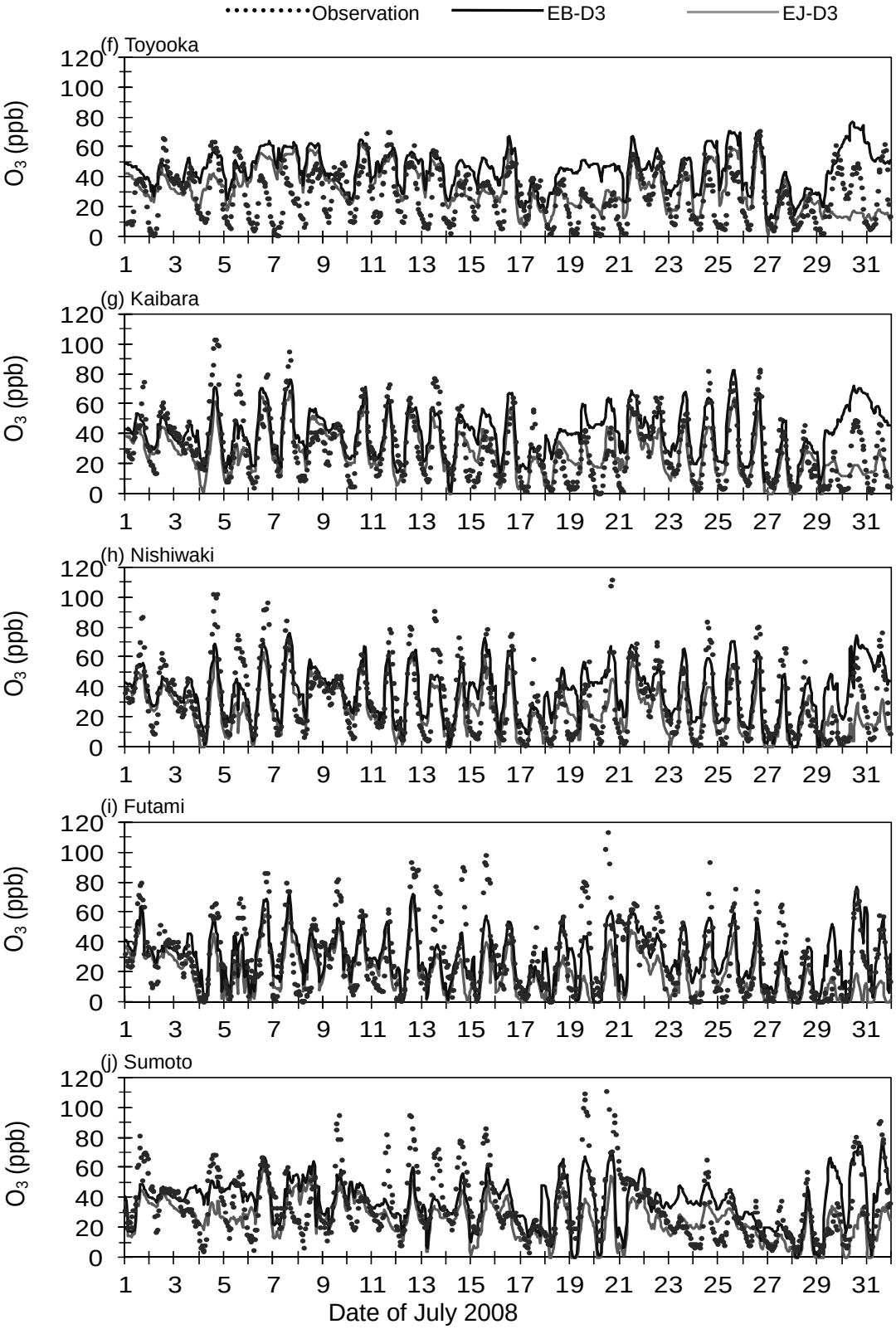

Fig. 4-3 (continue) (f-j) July 2008.

4.2.5 考察

Table 4-2 に示すとおり、平均 O_3 濃度は実測値、計算値共に 5 月が最も高濃度を示し、次いで 7 月、9 月、12 月の順である。Fig. 4-4 に各月の平均 O_3 濃度の空間分布を示す。5 月は日本海上に O_3 濃度が 50ppb を超える高濃度地域が存在する。7 月、9 月は日本海上より東シナ海上に高濃度の O_3 濃度を示す地域が存在する。12 月は太平洋上の O_3 濃度が高いが他の月の高濃度地域に比べると濃度レベルは低い。これらの海上の O_3 濃度の高い気塊が日本域に移動する時に日本域の O_3 濃度を上昇させることが考えられる。

他の期間より O_3 濃度の高い 5 月と 7 月の季節変動について検討を行う。EB と EJ の差は前述のとおり 5 月、7 月共に 10ppb 以上あり、この差は日本域以外からの越境汚染の影響と考えられる。Fig.4-5 に EB と EJ の差として越境汚染による O_3 濃度の月平均値の空間分布を示す。越境汚染による影響は、5 月、7 月共に瀬戸内海上で小さく、日本海側で大きい。瀬戸内海上では、排出された NOx(NO)による O_3 の分解反応により O_3 濃度への影響は小さいが、NO_2 濃度の増加として影響すると考えられる。また、5 月より 7 月の O_3 濃度が大きく、越境汚染による影響をより多く受けている。Fig.3 で EB と EJ を比較すると、5 月では期間を通して EJ より EB が大きく、越境汚染の影響を受けている期間が長い。7 月は EB と EJ の差が大きい期間と小さい期間があり、越境汚染の影響を間欠的に受けている。

Fig.4-6 に D3 内の 12 時から 16 時の平均 O_3 濃度と PO 濃度の空間分布を示す。O_3 濃度は、5 月、7 月共に瀬戸内海上およびその沿岸で低い。5 月は内陸部および日本海側の O_3 濃度が高い。7 月は内陸部が高く日本海側は低くなっている。一方、PO 濃度に関しては、5 月は瀬戸内海上がやや高く、県下全域の空間分布の濃度範囲は小さい。7 月は瀬戸内海沿岸で高く県下全域の空間分布の濃度範囲は大きい。瀬戸内海上およびその沿岸では NOx 排出量が多いため、PO 濃度は高くなるが NO による O_3 の分解反応により O_3 濃度が低くなると考えられる。

Table 4-3 に 5 月および 7 月の PO 濃度について測定局 5 地点の相関係数を示す。5 月は 5 地点の相関係数が高く、比較的均質の気塊が兵庫県下全域を覆い、地域的に排出された NOx(NO)による O_3 の分解反応により O_3 濃度の空間分布が生じていると考えられる。7 月は 5 月に比べ 5 地点の相関係数は低く、7 月は越境汚染に加え地域汚染による O_3 生成の影響を受けていると考えられる。

Table 4-3 Correlation coefficient of PO concentration between monitoring stations in May and July of 2008.

		May		
		Obs.		
Kaibara	Nishiwaki	Futami	Sumoto	
0.85	0.82	0.7	0.75	Toyooka
	0.9	0.76	0.8	Kaibara
		0.74	0.75	Nishiwaki
			0.85	Futami
		Sim.		
Kaibara	Nishiwaki	Futami	Sumoto	
0.89	0.85	0.73	0.68	Toyooka
	0.98	0.87	0.8	Kaibara
		0.92	0.85	Nishiwaki
			0.9	Futami
		July		
		Obs.		
Kaibara	Nishiwaki	Futami	Sumoto	
0.75	0.73	0.53	0.44	Toyooka
	0.91	0.66	0.62	Kaibara
		0.72	0.57	Nishiwaki
			0.81	Futami
		Sim.		
Kaibara	Nishiwaki	Futami	Sumoto	
0.82	0.73	0.59	0.48	Toyooka
	0.93	0.74	0.59	Kaibara
		0.83	0.67	Nishiwaki
			0.84	Futami

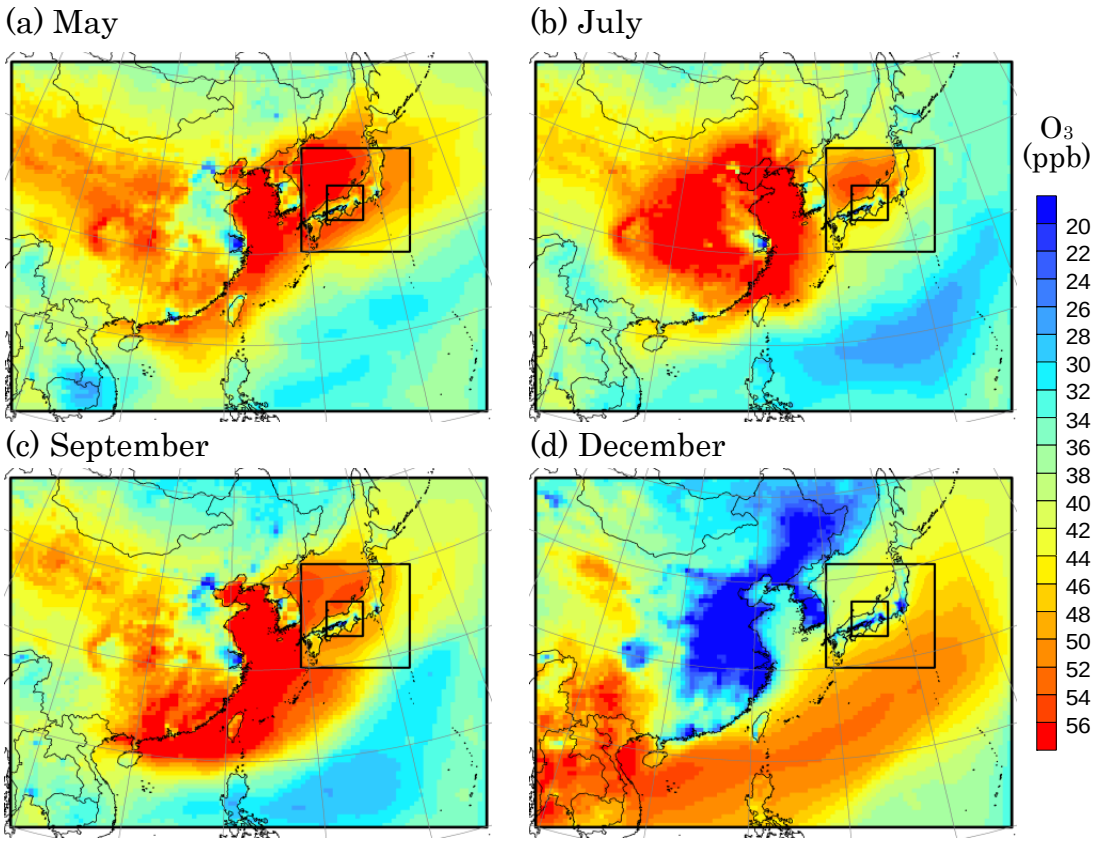

Fig. 4-4 Spatial distributions of model-predicted monthly mean O_3 concentrations in 2008.

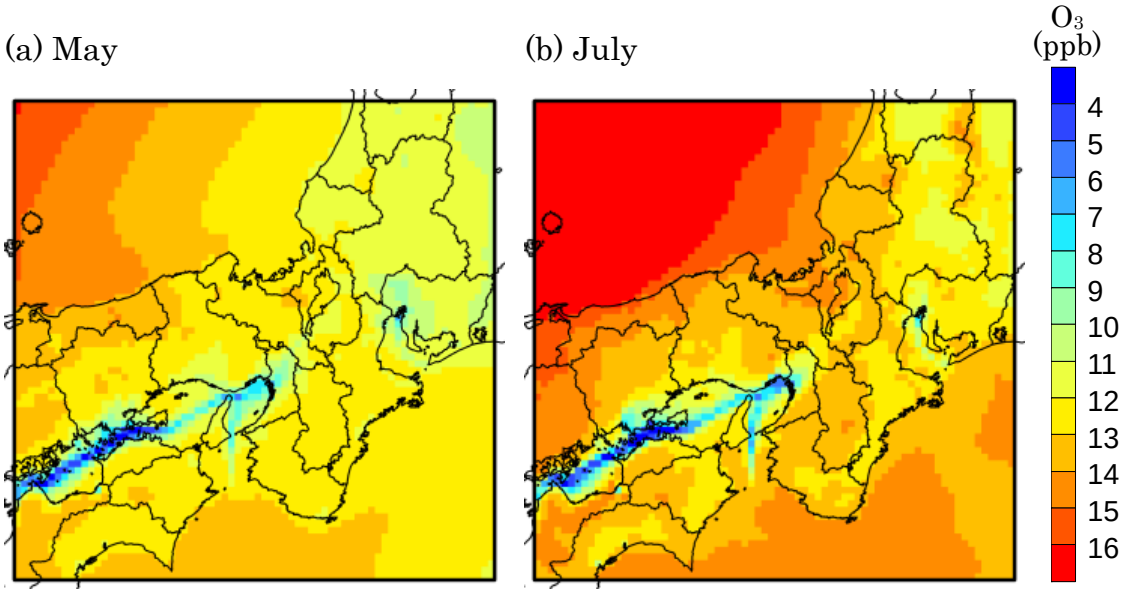

Fig. 4-5 Spatial distributions of contribution of transboundary air pollution to monthly mean concentrations in D3 in 2008.

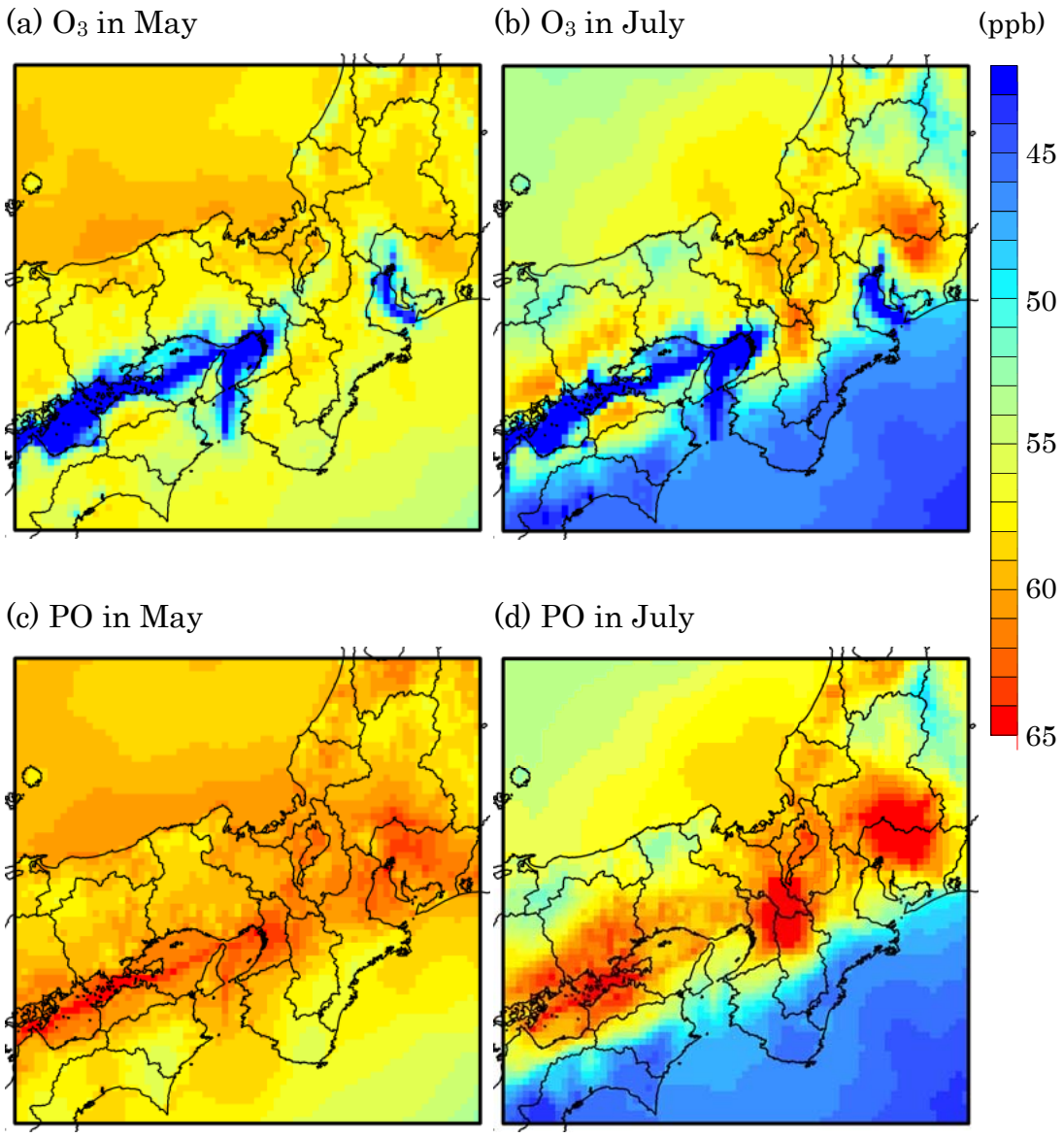

Fig. 4-6 Spatial distributions of monthly mean O_3 and PO concentrations during 12:00-16:00 in D3 in May and July of 2008.

4.3 バックトラジェクトリー解析

4.3.1 計算方法

米国海洋大気圏局(NOAA)の HYSPLIT MODEL(Draxler et al., 2003)を用いた。測定局 5 地点を対象に上空 300m の気塊についてバックトラジェクトリー解析を行った。

4.3.2 計算結果

5 月は測定局 5 地点共にアジア大陸の方から日本海を経て到達している日が多く、7 月は主にアジア大陸沿岸から東シナ海を経て日本列島に沿って到達している日が多く、北部は日本海側から、南部は太平洋側から到達する場合があった。典型的な例として、Fig.4-7 に 5 月 20 日 11 時および 7 月 4 日 14 時の解析結果を示す(○印は 1 時間毎の位置)。5 月 20 日、7 月 4 日は共に O_3 濃度が比較的高くなった日で、5 月 20 日は測定局 5 地点共に最高濃度が 80ppb を超過した。7 月 4 日は内陸に位置する柏原と西脇で 100ppb を超過した。

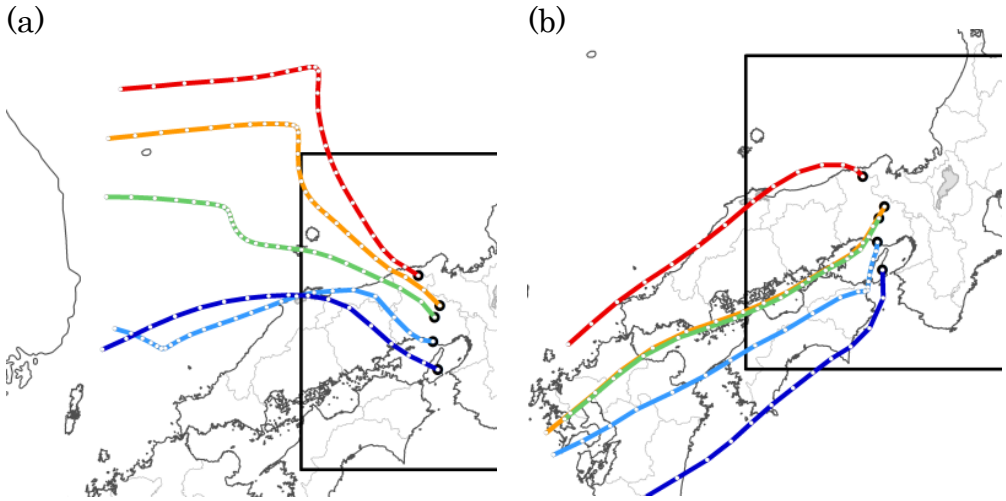

Fig. 4-7 Backward trajectories for the five monitoring sites in Hyogo Prefecture at (a) 11:00on May 20, 2008 and (b) 14:00 on July 4, 2008.

4.3.3 考察

5 月 20 日は兵庫県下全域にアジア大陸からの気塊が流入し越境汚染の影響を受け、広域的に O_3 濃度が高くなったと考えられる。一方、7 月 4 日は高濃度を示した柏原、西脇の気塊が前駆物質の排出量の多い瀬戸内海沿岸を経て到達していることから、越境汚染に地域汚染の影響が加わって高濃度になったと考えられる。

前述の O_3 濃度と PO 濃度の空間分布の結果と総合すると、5 月は日本海側から流入した気塊が比較的均一に兵庫県下全域を覆い、地域的に排出された NOx(NO)による O_3 の分解反応により O_3 濃度の空間分布が生じていると考えられる。7 月は越境汚染に加え、到達した気塊の経路により地域汚染による O_3 生成の影響を受け、前駆物質の排出量の多い瀬戸内海沿岸部を経由した気塊は地域汚染により生成した O_3 が付加されていると考えられる。

4.4 本章のまとめ

本章では、測定局の配置されていない地域を含めた兵庫県下の Ox 濃度の空間分布を把握し、越境汚染の影響を評価することを目的に、MM5-CMAQ により 2008 年の春季(5 月)、夏季(7 月)、秋季(9 月)、冬季(12 月)を対象に数値解析を行った。

①MM5 による気温の再現性は良く、地表近くの風速の再現は難しかったが、上空の風速の再現性は良かった。②CMAQ による数値解析では、平均 O_3 濃度は 5 月が最も高濃度を示し、次いで 7 月、9 月、12 月の順であり、実測値と一致した。計算値は昼間の高濃度ピークに対しては低い傾向にあり、夜間の低濃度時に対しては高い傾向にあった。③東アジア地域の O_3 濃度の季節変動は、5 月は日本海上、7 月と 9 月は東シナ海上、12 月は太平洋上の O_3 濃度が高く、海上の O_3 濃度の高い気塊が日本域に移動する時に日本域の O_3 濃度を上昇させることが考えられた。④日本域以外からの越境汚染の影響による O_3 濃度の増加は 5 月、7 月共に 10ppb 以上あると考えられ、瀬戸内海上で小さく、日本海側で大きかった。瀬戸内海上では NO による O_3 の分解反応により NO_2 濃度に影響すると考えられた。⑤12 時から 16 時の平均 O_3 濃度は 5 月、7 月共に瀬戸内海上およびその沿岸で低いが、PO 濃度は、瀬戸内海沿岸で高かった。瀬戸内海上およびその沿岸では NOx 排出量が多いため、PO 濃度は高くなるが NO による O_3 の分解反応により O_3 濃度が低くなると考えられた。⑥バックトラジェクトリー解

析から、5 月はアジア大陸からの気塊が流入することで越境汚染の影響を受け、広域的に O_3 濃度が高くなると考えられた。7 月は高濃度を示す東シナ海上から前駆物質の排出量の多い瀬戸内海沿岸を経て到達し、越境汚染に地域汚染の影響が加わって高濃度になると考えられた。⑦総合すると 5 月は日本海側から流入した気塊が兵庫県下全域を覆い、地域的に排出された NOx(NO)による O_3 の分解反応により O_3 濃度の空間分布が生じていると考えられた。7 月は越境汚染に加え到達した気塊の経路により地域汚染による O_3 生成の影響を受けていると考えられた。

参考文献

BP (2009) Statistical Review of World Energy 2009. http://www.bp.com/productlanding.do?categoryId=6929&contentId=7044622

Carter, W.P.L. (2000) Documentation of the SAPRC-99 chemical mechanism for VOC reactivity assessment. Final Report to California Air Resources Board Contract No. 92-329, and (in part) 95-308

Draxler, R. R., and G. D. Rolph (2003) HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website (http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.

Dudhia, J. (1989) Numerical study of convection observed during the Winter Monsoon Experiment using a mesoscale two-dimensional model. Journal of the Atmospheric Sciences, 46 (20), 3077-3107

Dudhia, J. (1996) A multi-layer soil temperature model for MM5. Preprints. The Sixth PSU/NCAR Mesoscale Model Users' Workshop, 22-24 July 1996, Boulder, Colorado, 49-50

Emery, C., Tai, E., Yarwood, G. (2001) Enhanced meteorological modeling and performance evaluation for two texas ozone episodes. Project Report prepared for the Texas Natural Resource Conservation Commission

Grell, G. A., Dudhia, j., Stauffer, D. R. (1995) Adescription of the fifth-generation Penn State/NCAR Mesoscale Model (MM5), NCAR Tech. Note NCAR/TN-398+STR, 122p.

Hong, S.Y., Pan, H.L. (1996) Nonlocal boundary layer vertical diffusion in a medium-range forecast model. Monthly Weather Review 124, 2322-2339

板野泰之（2006）都市大気における Ox 問題の新展開，生活衛生，50(3)，115-122,

Kannari, A., Tonooka, Y., Baba, T., Murano, K. (2007) Development of multiple-species 1 km × 1 km resolution hourly basis emissions inventory for Japan. Atmospheric Environment, 41 (16), 3428-3439

M.I.C. – Modeling, Inventory, and Constraint on anthropogenic emissions (2008) http://mic.greenresource.cn/arctas_premission (last updated in Jun. 2008)

Murano, K. (2006) International Co-operative Survey to Clarify the Trans-boundary Air Pollution Across the Northern Hemisphere (Abstract of the Final Report), Summary Report of Research Results under the GERF (Global Environment Research Fund) in FY2004, 237–243, Research and Information Office, Global Environment Bureau, Ministry of the Environment, Government of Japan

Ohara, T., Akimoto, H., Kurokawa, J., Horii, N., Yamaji, K., Yan, X., Hayasaka, T. (2007) An Asian emission inventory of anthropogenic emission sources for the period 1980-2020. Atmospheric Chemistry and Physics 7 (16), 4419-4444

大原利眞（2007）日本における光化学オゾンの上昇― アジアにおける排出量の増加と越境汚染の影響 ―，生活と環境, 52, 5, 90-95

Park, O.H. and Seok, M.G. (2007) Selection of an appropriate model to predict plume dispersion in coastal areas, Atmospheric Environment, 41, 6095-6101

Streets, D.G., Bond, T.C., Carmichael, G.R., Fernandes, S.D., Fu, Q., He, D., Klimont, Z., Nelson, S.M., Tsai, N.Y., Wang, M.Q., Woo, J.-H., Yarber, K.F. (2003a) An inventory of gaseous and primary aerosol emissions in Asia in the year 2000, Journal of Geophysical Research, 108(D21), GTE 30-1-GTE 30-23

Streets, D.G., Yarber, K.F., Woo, J.-H., Carmichael, G.R. (2003b) Biomass burning in Asia: Annual and seasonal estimates and atmospheric emissions. Global Biogeochemical Cycles 17 (4), 10/1-10/20

Willmott, C.J. (1981) On the validation of models. Physical Geography, 2,184-194

Zawar-Reza, P., Kingham, S. and Pearce, J. (2005) Evaluation of a year-long dispersion modelling of PM10 using the mesoscale model TAPM for

Christchurch, New Zealand. Sci Total Environ, 349, 249-259

Zhang, Q., Streets, D.G., Carmichael, G.R., He, K., Huo, H., Kannari, A., Klimont, Z., Park, I., Reddy, S., Fu, J.S., Chen, D., Duan, L., Lei, Y., Wang, L., Yao, Z. (2009) Asian emissions in 2006 for the NASA INTEX-B mission. Atmospheric Chemistry and Physics Discussions, 9 (1), 4081-4139

第 5 章　常時監視測定および簡易測定による AOT40 の評価

5.1 序論

2 章では、Ox 濃度の経年変化の地域特性について実測値解析を行った結果、瀬戸内海沿岸周辺の内陸部の増加傾向が著しく、増加傾向が顕著ではないさらに内陸部においても環境基準値の 0.06ppm 以上の時間数の増加がみられた。

3 章では、Ox 濃度の週末効果に関する解析を行い、前駆物質の NOx や VOC が減少するにもかかわらず Ox 濃度が増加する現象について、兵庫県を対象に実測値解析を、また大阪地域を対象に数値解析を行い、双方で週末効果が存在することを確認した。このことは、NOx や VOC の削減を行った結果として Ox 濃度が増加する可能性を示している。

4 章では、Ox 濃度の長距離輸送計算を行った結果、10ppb 以上の越境汚染の影響があり、瀬戸内海側に比べ日本海側の方が大きく影響を受けることが分かった。

これらのことを踏まえると、前駆物質に対する削減対策を推進しても、Ox 濃度の平均濃度は逆に増加する可能性があり、将来的には、現在設置されている測定局付近だけでなく、さらに広範囲に長期暴露による健康被害や、それより低濃度でも発現するとされる植物影響が大きくなることが推測される。

測定局の配置されていない地域に対しては補完的に、移動観測車による測定や簡易測定が行われる。移動観測車は、測定局と同等の測定機が搭載されており、時間値データを取得することができる。しかし、測定箇所数が多くなれば測定期間が短くなるために、年間を通した評価や高濃度時の評価を行うことが難しく、地点間の比較も限られる。一方、パッシブサンプラーは小型で電源が要らないため簡易に測定でき、暴露時間に応じた平均濃度を把握することができる。常時監視測定との相関も良く、多くの自治体においても採用され、地点間の比較などに用いられている。ただし、時間値のような時間分解能を確保することは難しく、経時変化を把握することができないため、経時変化の特徴が異なる地点間の比較をすることは難しい。そこで、本章では、測定局の配置されていない地域において簡易測定により O_3 および NO_2 を測定することによって現状把握を行い、さらに植物影響の評価を試みた。WHO(2000)は欧州の植生影響に対し AOT40(Accumulated exposure Over a Threshold of 40 ppb.)を指標として提示している。そこで、測定局の時間値データを用いて AOT40 の空間分布の状況を調査し、簡易測定結果から、測定局の配置されていない地域の AOT40 を算定した。

なお、簡易測定では O_3 を測定し、Ox の大部分は O_3 であり常時監視測定についても O_3 を測定することによって Ox とみなして良いことになっていることから、O_3 に統一して記述する。

5.2 南北軸に沿った簡易測定

5.2.1 測定方法

測定局の配置されていない地域を含む O_3 の現状を把握するために、兵庫県の南北軸に沿った 10 地点(Fig.5-1)において、簡易測定により O_3 および NO_2 濃度を 2008 年 4 月～2011 年 3 月の間測定した。Table 5-1 に測定地点の位置情報を示す。

測定には小川式パッシブサンプラー(Fig.5-2)を用いて各月 1 カ月間捕集し、イオンクロマトグラフ法で定量した。サンプラーは市町庁舎等の屋上、ベランダまたは壁面に設置した。一例として、P9 の設置状況を Fig.5-3 に示す。

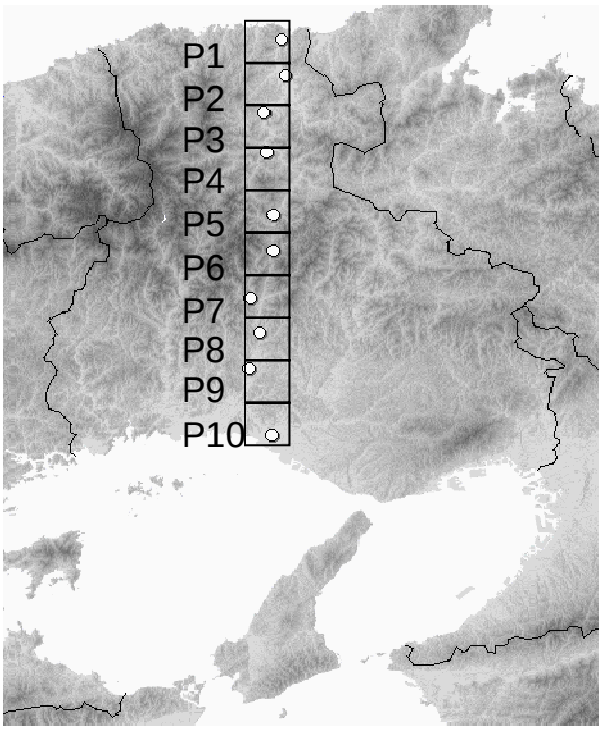

Fig. 5-1 The sampling sites.

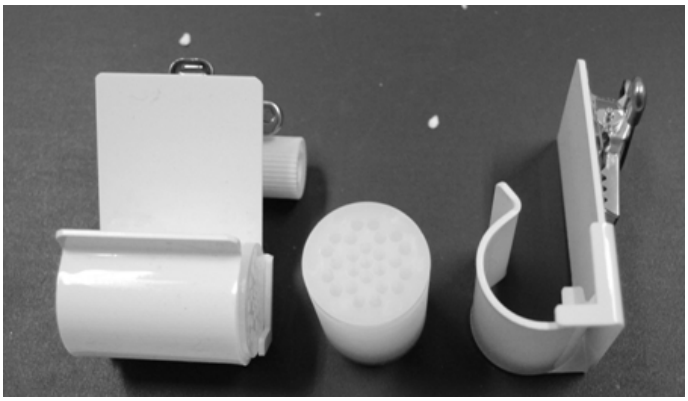

Fig. 5-2 Photograph of the ogawa passive sampler.

Fig. 5-3 The installation situation of the passive sampler inside rain shelter.

Table 5-1 Geographical location of sampling site

Sampling site		Latitude	Longitude	altitude(m)
P1	Kinosaki	35°37′44″N	134°48′49″E	5
P2	Toyooka	35°33′02″N	134°49′16″E	3
P3	Hidaka	35°28′13″N	134°46′16″E	28
P4	Yabu	35°22′46″N	134°46′39″E	46
P5	Asago	35°14′37″N	134°47′44″E	144
P6	Ikuno	35°10′01″N	134°47′43″E	312
P7	Kamikawa	35°03′50″N	134°44′23″E	149
P8	Ichikawa	34°59′21″N	134°45′47″E	85
P9	Koudera	34°54′38″N	134°44′16″E	50
P10	Takasago	34°45′58″N	134°47′23″E	5

5.2.2 測定結果

(1) O_3 濃度

Fig.5-4 (a)～(c)に、O_3 濃度の月別変動を示す。O_3 濃度は、春季(4 月、5 月)に高くなる傾向がみられた。また、春季に加え、夏季から秋季(8 月、9 月)にも極大となり、冬季(11 月、12 月)は低くなる傾向がみられた。月別変動は内陸部を含め本調査の全地点で類似した傾向を示し、測定局の月平均 O_3 濃度とほぼ同様の濃度レベルを示した。ただし、夏季から秋季に極大となる傾向は、瀬戸内海沿岸域に位置する P10(Fig.5-4 の■)で最も顕著であることから、夏季から秋季にかけては瀬戸内海沿岸域の O_3 濃度が他の地域に比べて高いことが推測された。内陸部の P5、P6(それぞれ Fig.5-4 の◇、◇)は他の地点に比べ高濃度で推移したのに対し、P4(Fig.5-4 の◆)は他の地点に比べ低濃度で推移した。

付近に測定局が存在する 3 地点(P2(豊岡)、P9(香寺)、P10(高砂))の時間値データの月平均値との関係を Fig. 5-5 (a), (b), (c)に示す。P2 と豊岡市役所局、P9 と香寺局は、ほぼ 1 対 1 の良好な相関関係であった。P10 と高砂市役所局は夏季に相関が良くなかったが、加古川市役所局とは、ほぼ 1 対 1 の良好な相関関係であった(Fig.5-5 (c))。阿相(2006)は Ox 濃度の測定方法の乾式法と湿式法の違いを調査し、暖侯期に乾式法の方が高い傾向があることを示している。相関が良くない原因に、加古川市役所局は乾式測定であるのに対し、高砂市役所局は湿式測定であることが関係する可能性がある。

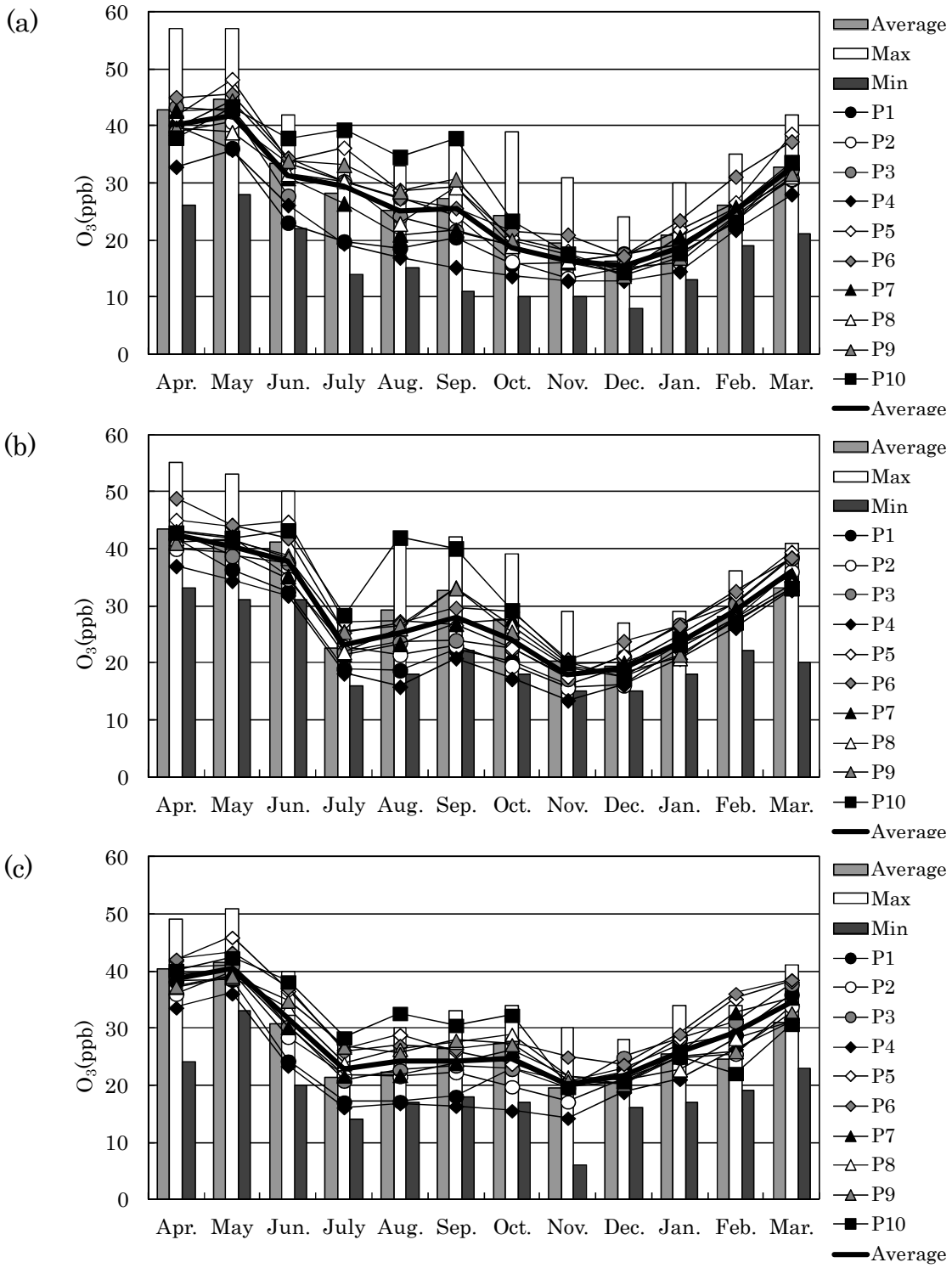

Fig.5-4 Monthly means O_3 concentrations measured in from (a) April 2008 to March 2009, (b) April 2009 to March 2010 and (c) April 2010 to March 2011. Bar graph: average (light gray bars), maximum (white bars) and minimum (dark gray bars) concentrations at monitoring stations in Hyogo. Line graph: concentrations by passive sampler.

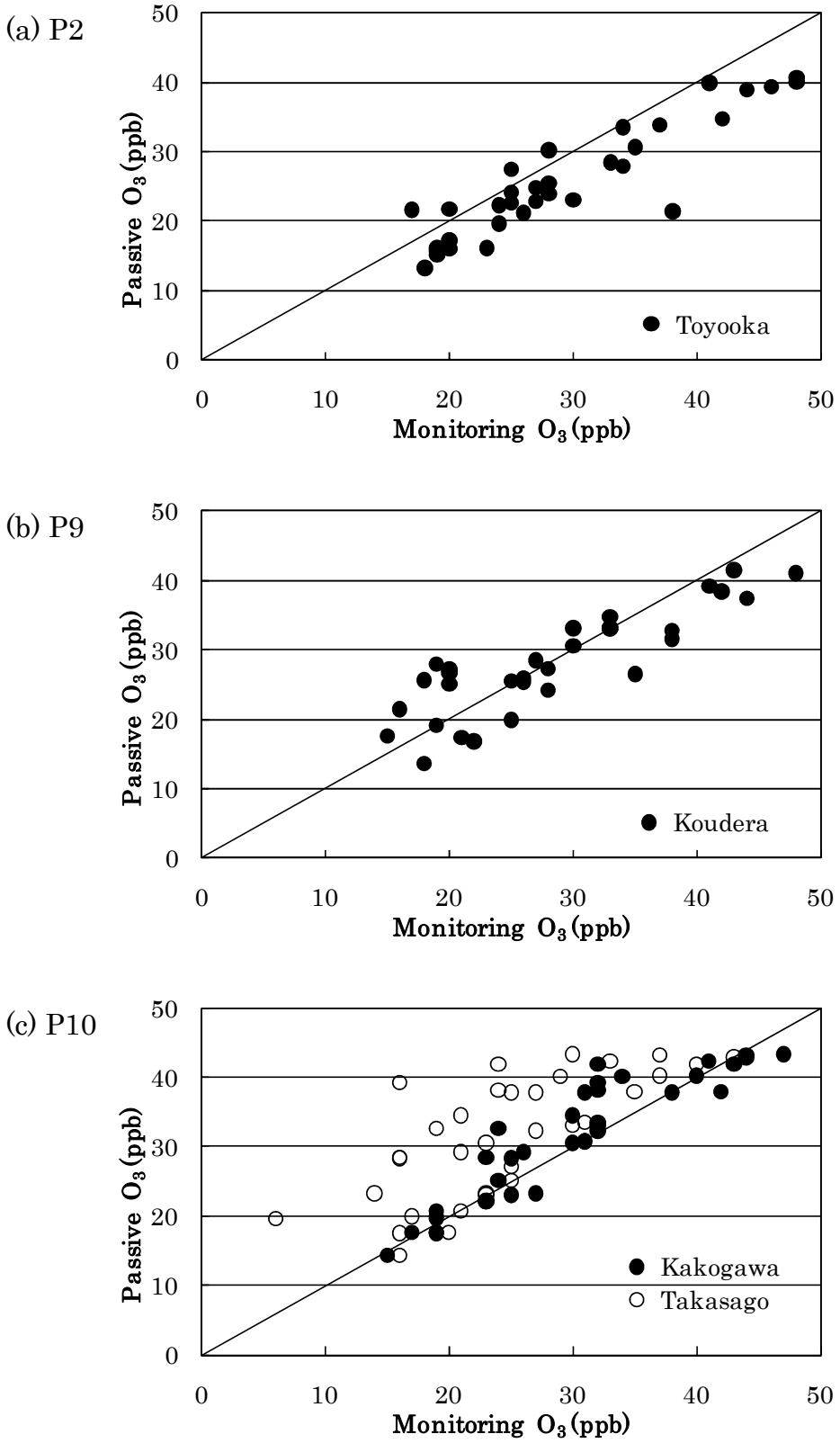

Fig. 5-5 Correlation of O_3 concentration between monitoring and passive sampling.

(2) NO_2 濃度

Fig. 5-6 (a)～(c)に、NO_2 濃度の月別変動を示す。NO_2 濃度は、夏季に低く、冬季に高い傾向がみられた。月別変動は内陸部を含め本調査の全地点で類似した傾向を示した。測定局の月平均 NO_2 濃度の月別変動と同様の傾向であったが、測定局の平均値より本調査結果(特に内陸部)は低い濃度レベルで推移した。P4(Fig. 5-6 の◆)は内陸部の中では比較的濃度が高いことから、付近の NOx 排出が多いことが推測され、前述の O_3 の低濃度化に影響していることが考えられた。

付近に測定局が存在する 3 地点(P2(豊岡)、P9(香寺)、P10(高砂))の時間値データの月平均値との関係を Fig. 5-7 に示す。

P2 と豊岡市役所局、P9 と香寺局、P10 と高砂市役所局の相関関係については良好であったが P10 はやや簡易測定の方が低めの値であった。

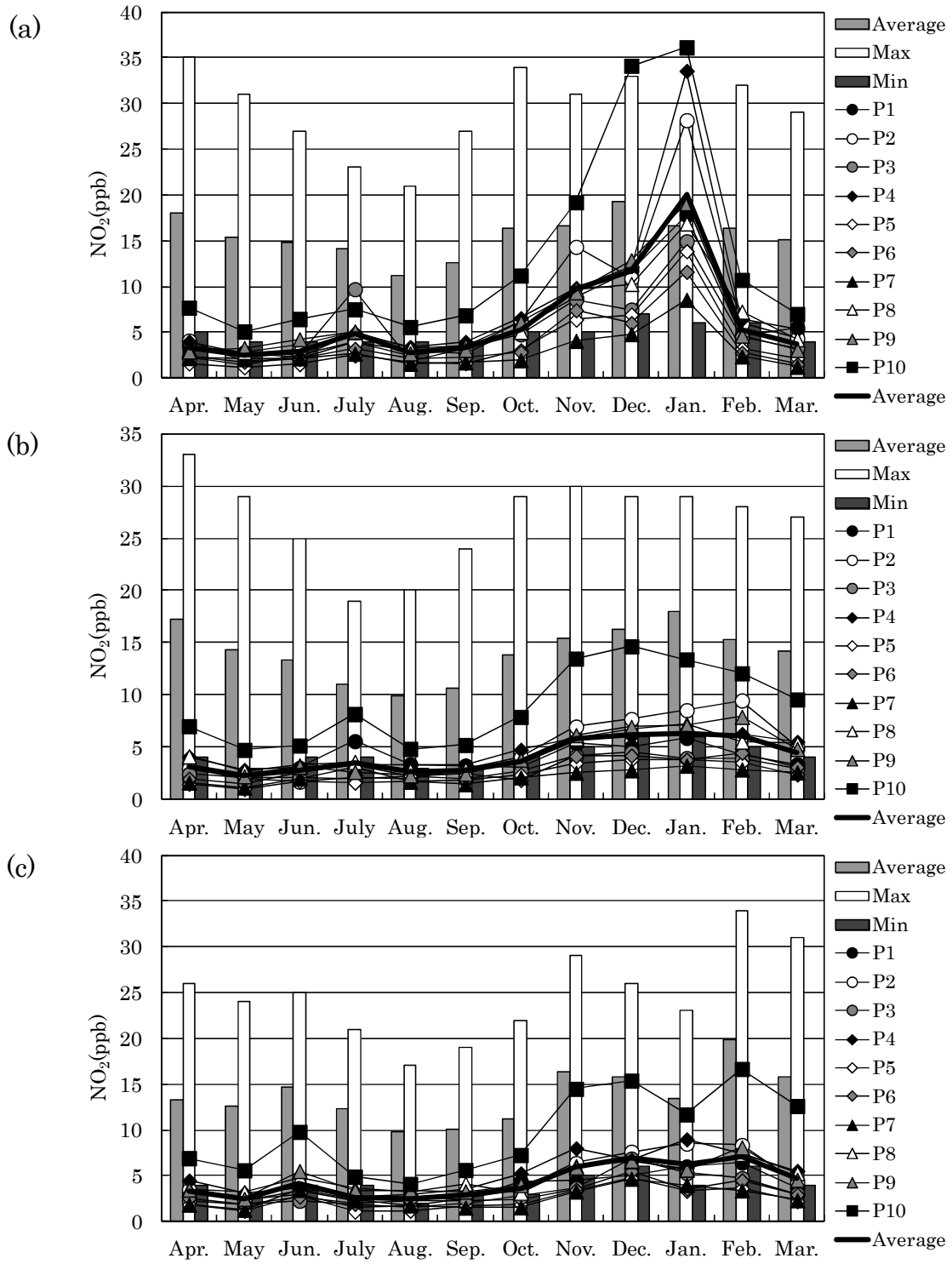

Fig. 5-6 Monthly means NO_2 concentrations measured from (a) April 2008 to March 2009, (b) April 2009 to March 2010 and (c) April 2010 to March 2011. Bar graph: average (light gray bars), maximum (white bars) and minimum (dark gray bars) concentrations at monitoring stations in Hyogo. Line graph: concentrations by passive sampler.

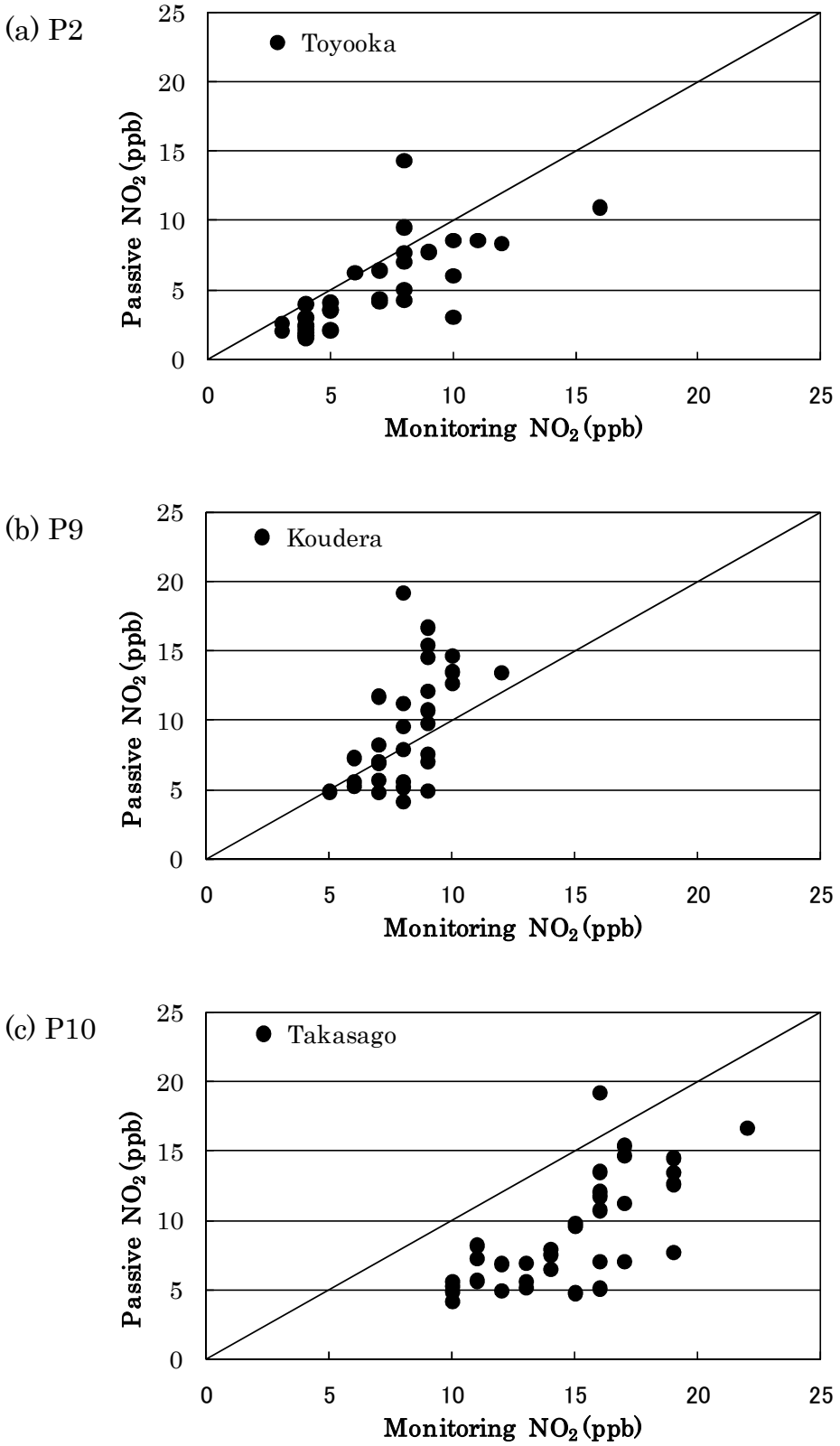

Fig. 5-7 Correlation of NO_2 concentration between monitoring and passive sampling.

5.3 測定局の時間値データによる AOT40 解析

5.3.1 解析方法

測定局の時間値データを用いて解析した。選定した測定局は兵庫県下の測定局である。Ox 等に関する C 型共同研究で整備された大気時間値データベースと大気時間値集計・解析プログラムを用い、兵庫県下の測定局のうち、月 600 時間以上測定した測定局について 2004～2008 年度の月平均 O_3 濃度を算出した。

また、$AOT40_{obs}$ として日中(6 時から 18 時まで)の 40ppb を超える O_3 濃度の 1 時間値の積算値を月ごとに算出した。

5.3.2 AOT40 と月平均 O_3 濃度の関係

欧州の樹木影響のクリティカルレベルは、6 ヶ月間の AOT40 が 10ppm･hr である。比較的 O_3 濃度の高い 4 月から 9 月までの $AOT40_{obs}$ と月平均 O_3 濃度の関係を Fig. 5-8(a)～(f)に月別に示す。O_3 濃度と $AOT40_{obs}$ は正の相関があり、月ごとの直線回帰式の傾き、切片、相関係数 R の 2 乗値は、それぞれ 4 月が 183、-3530、0.77、5 月が 190、-3375、0.78、6 月が 198、-3442、0.81、7 月が 179、-2351、0.82、8 月が 193、-2552、0.79、9 月が 121、-1591、0.67 であった。測定局ごとの $AOT40_{obs}$ の 4 月から 9 月までの積算値の空間分布を Fig. 5-9(a)～(e)に示す。

クリティカルレベルの 10ppm･hr(10,000ppb･hr)を超えていた測定局は、2004 年度から 2008 年度について、それぞれ 50 測定局中 41 測定局、49 測定局中 41 測定局、51 測定局中 42 測定局、49 測定局中 42 測定局および 52 測定局中 50 測定局であり、多くの地点で欧州の樹木影響のクリティカルレベルを超えていた。$AOT40_{obs}$ がクリティカルレベルに達していない測定局は瀬戸内海沿岸に位置していた。瀬戸内海沿岸は $AOT40_{obs}$ の低い測定局と高い測定局が混在しており、$AOT40_{obs}$ の低い測定局は、付近の NOx 排出により NO による O_3 の分解の影響を受けて、O_3 濃度が他の測定局より低くなっていることが考えられる。

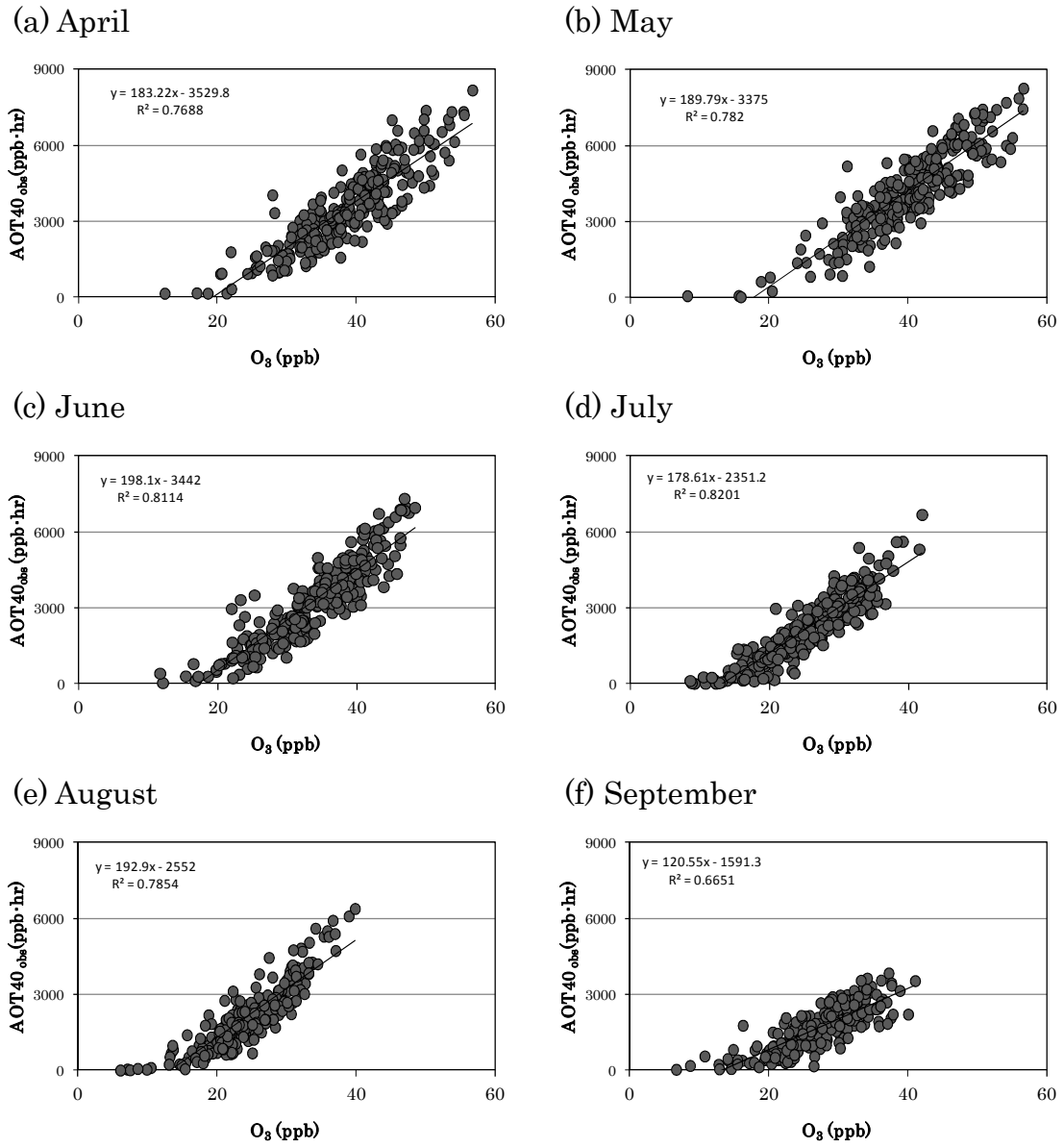

Fig. 5-8　Correlation between O_3 concentration and $AOT40_{obs}$ in 2004 to 2008 in Hyogo.

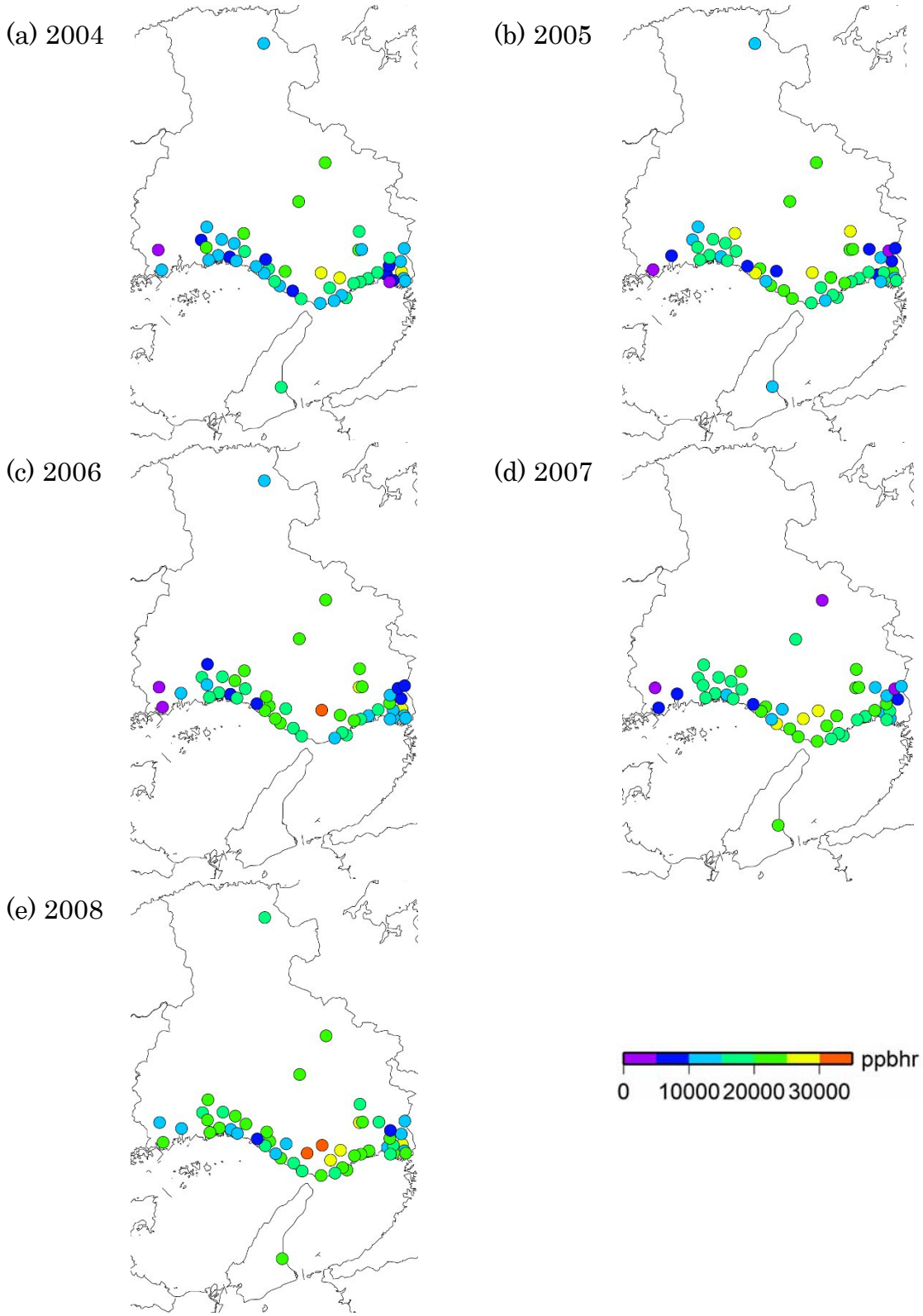

Fig. 5-9 Distribution of $AOT40_{obs}$ for six month from April to September in Hyogo in (a)2004 (b)2005 (c)2006 (d)2007 and (e)2008.

5.3.3 月平均 O_3 濃度による AOT40 評価

5.3.2 節で述べた月平均 O_3 濃度[O_3]と $AOT40_{obs}$ との直線近似によって得られた相関関係から、AOT40 の計算値 $AOT40_{calc}$ は 4 月～9 月について、それぞれ式(5-1)～(5-6)で示される。

4 月　$AOT40_{calc} = 183 \times [O_3] - 3530$　(5-1)

5 月　$AOT40_{calc} = 190 \times [O_3] - 3375$　(5-2)

6 月　$AOT40_{calc} = 198 \times [O_3] - 3442$　(5-3)

7 月　$AOT40_{calc} = 179 \times [O_3] - 2351$　(5-4)

8 月　$AOT40_{calc} = 193 \times [O_3] - 2552$　(5-5)

9 月　$AOT40_{calc} = 121 \times [O_3] - 1591$　(5-6)

$AOT40_{calc}$ と $AOT40_{obs}$ の 4 月から 9 月までの積算値の相関関係を Fig. 5-10 に示す。図中の太線は近似直線、破線は直線近似の 95%信頼区間、一点鎖線は 95%予測区間である。$AOT40_{calc}$ と $AOT40_{obs}$ は 1 対 1 の相関があり、近似直線の相関係数 R の 2 乗値は 0.80 であり良い相関を示した。

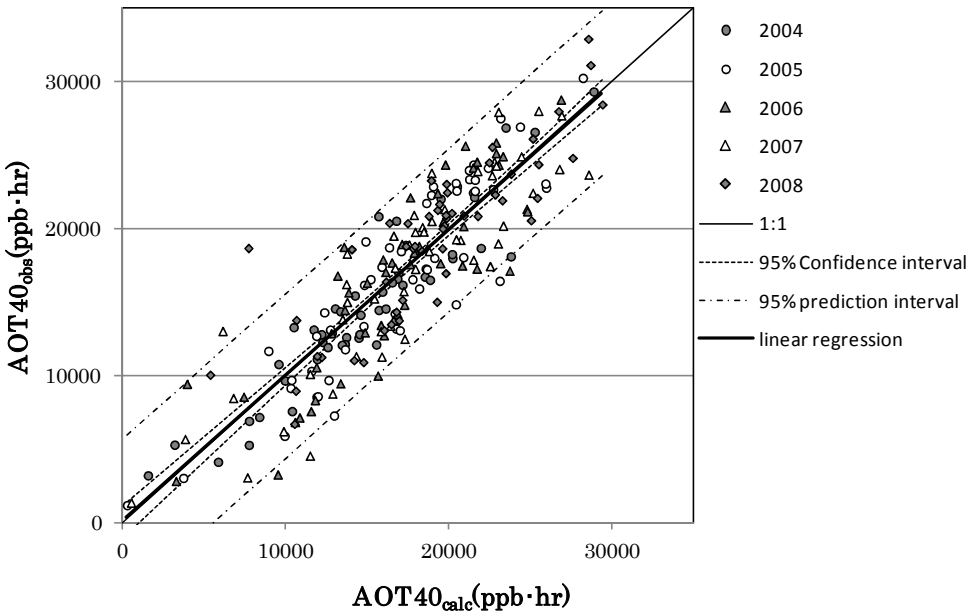

Fig. 5-10　Correlation between $AOT40_{calc}$ and $AOT40_{obs}$ for six month from April to September in 2004 to 2008 in Hyogo.

簡易測定から得られた月平均 O_3 濃度から、式(5-1)～(5-6)により算出した $AOT40_{calc}$ の 4 月から 9 月までの積算値を Fig. 5-11(a)～(c)に示す。なお Fig. 5-11(a)には測定局データから算出した $AOT40_{calc}$ を併せて示し、地点 P3 は 2008 年 7 月に欠測したため省いた。

簡易測定によって試算された南北軸上の $AOT40_{calc}$ は、測定局の配置されている地域と同程度の値であり、P4(養父)は比較的低い値であった。2008 年度及び 2010 年度の P4 を除き、欧州の樹木影響のクリティカルレベルを超えていた。ただし、回帰式として、式(5-1)～(5-6)を適用することの妥当性や、測定地点の地域代表性についてはさらに調査し検討することが必要である。

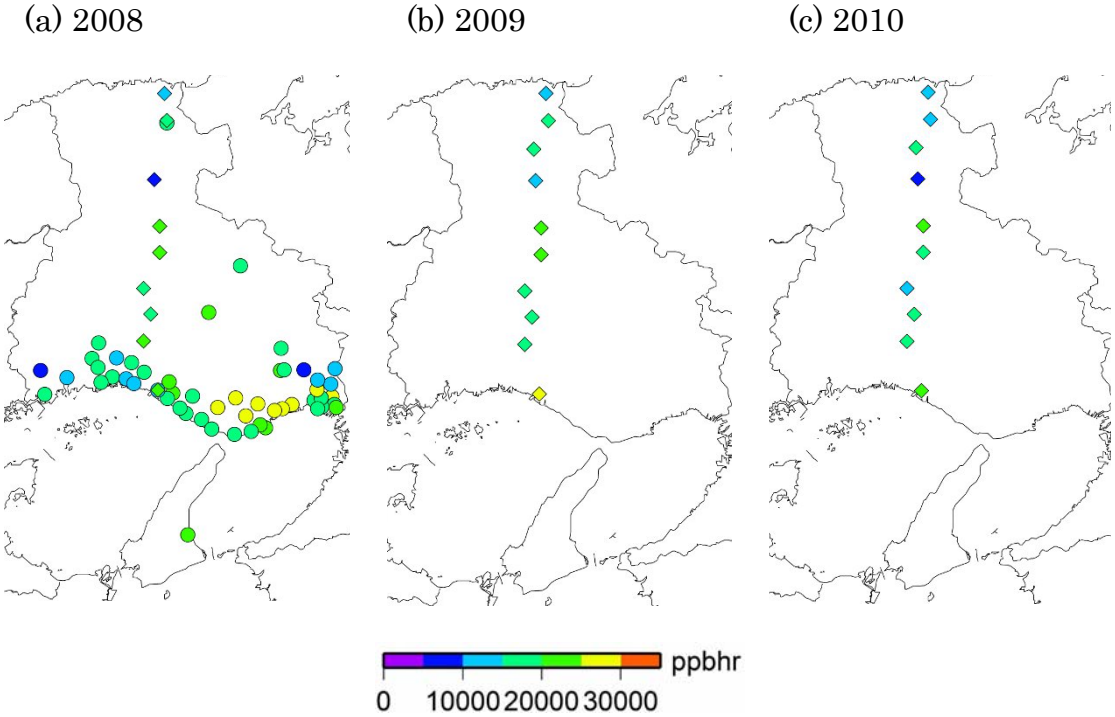

Fig. 5-11 Distribution of $AOT40_{calc}$ for six month from April to September in (a) 2008 (b) 2009 and (c) 2010. Circle; air monitoring station; lozenge, passive sampling site.

5.4 本章のまとめ

本調査の簡易測定により、これまで測定データが少なかった兵庫県下の内陸部を含めた広域的な O_3 濃度および NO_2 濃度を 3 年間にわたって得ることができた。その結果、O_3 濃度については、これまで測定局で観測されてきた春季(4 月、5 月)が高く、夏季から秋季(8 月、9 月)にかけて極大となる O_3 濃度の傾向が、内陸部においても同様に観測され、濃度レベルも同等であることが明らかとなった。ただし、夏季から秋季にかけては瀬戸内海沿岸域の O_3 濃度が他の地域に比べ高いことが推測された。NO_2 濃度については、測定局の経年変化と同様に、夏季に低く、冬季に高い傾向がみられたが、測定局の測定結果に比べると内陸部は低い濃度レベルで推移していることが明らかとなった。また、NO_2 濃度が高い場合、O_3 の低濃度化に影響することが考えられた。

将来的に、広範囲に長期暴露による健康被害や、それより低濃度でも発現するとされる植物影響が大きくなると推測される。そこで、植物影響をターゲットとし、測定局の時間値データを用いて AOT40 の空間分布の状況を調査した。O_3 濃度の月平均値と AOT40 $_{obs}$ は正の相関があった。兵庫県下の測定局データを用いた AOT40 $_{obs}$ は、多くの地点で欧州の樹木影響のクリティカルレベル(6 ヶ月間の AOT40 が 10ppm･hr)を超えていた。瀬戸内海沿岸は AOT40 $_{obs}$ の低い測定局と高い測定局が混在しており、AOT40 $_{obs}$ の低い測定局は、付近の NOx 排出により NO による O_3 の分解の影響を受けて、O_3 濃度が他の測定局より低くなっていることが考えられた。

測定局の配置されていない地域における簡易測定で得られた O_3 濃度から AOT40 評価を試みた。簡易測定から試算された南北軸上の AOT40 は、測定局の配置されている地域と同程度の値であり、ほとんどの地点で欧州の樹木影響のクリティカルレベルを超えていた。ただし、式(5-1)～(5-6)を適用することの妥当性や、測定地点の地域代表性についてはさらに調査し検討することが必要である。

参考文献

阿相敏明(2006)湿式法から乾式法への変更で評価の変わる関東地域における光化学オキシダント濃度 ，全国環境研会誌，全国環境研会誌, 31(2), 85-91

河野吉久，須藤仁，石井孝，相原敬次，内山佳美(2007)丹沢山地周辺のオゾン濃度の実態とブナに対する影響，平成 13～平成 18 年度丹沢山地のブナ林衰退機構の解明に関する研究調査報告書

WHO (2000) WHO air quality guidelines, 2nd edition, WHO Regional Publications, European Series, No. 91

第 6 章　測定局の Ox 濃度に及ぼす NOx の影響評価

6.1 序論

本章では、Ox と O_3 を同一とみなし O_3 に統一して記述する。

第 2 章～第 5 章から明らかになった知見をまとめると、兵庫県の O_3 濃度の現状は、実測解析から測定局の無い場所でも同じ濃度レベルであった(第 5 章)。数値解析では内陸や日本海側に比べて瀬戸内海沿岸が低く、その原因は NOx 排出が多く、NO による O_3 が分解するためであると考えられた(第 4 章)。経年的には O_3 濃度は増加傾向であるが(第 2 章)、前駆物質濃度は減少している(第 3 章)。O_3 濃度の増加原因として、NOx 排出が減り、NO による O_3 の分解が減ることが考えられ、VOC-limited であればその効果が顕著になることが考えられた(第 3 章)。春夏は、日本以外からの越境汚染の影響を 10ppm 以上受けて O_3 濃度が高くなることが明らかとなり(第 4 章)。今後、大陸で前駆物質の排出量が増加すれば、さらに影響が大きくなることが予想される。

これらのことから、O_3 は一次汚染物質とは違い、前駆物質の発生源付近だけでなく県下全域で同等の濃度レベルにあり、付近で NOx 排出が少ない地域では NO による O_3 の分解が少なく、より高濃度となることが考えられた。また、O_3 濃度を増加させる要因として①NOx 排出の減少による NO による O_3 の分解の減少および②日本以外の越境汚染の影響が考えられた。日本以外の越境汚染に関しては、環境省(2011)は日中韓三カ国環境大臣会合の合意に基づく光化学オキシダントに関する研究協力など、国際的な取組を推進しているが、NOx 排出の減少による NO による O_3 の分解の減少に対して評価は行われていない。

都市と郊外の O_3 濃度を比較すると、平均濃度は都市部よりも郊外で高い傾向にあることが報告されている(Dueñas et al,2004)。日本においても一般的に都市部に比べ郊外の O_3 濃度が高い傾向にあり、NO による O_3 の分解量が少ないことが原因と考えられている(産業技術総合研究所,2007)。第 2 章の解析においても前駆物質の発生源の少ない内陸部の測定局の O_3 濃度が高い傾向にあり、近年ではその差が小さくなっているようにみえる(Fig.2-2 参照)。ただし、日本の測定局は、一般環境大気測定局(一般局)と自動車排ガス測定局(自排局)の 2 分類で評価され、都市部、郊外等の区分による評価がなされていない。一般局と自排局を比較すると、O_3 の昼間の日最高 1 時間値の年平均値は自排局より一般局の方が高い濃度を示している(環境省,2009)。この理由についても、自排局は NOx の排出源付近にあり、NO による分解反応の影響を受けて濃度が低くなると考えて矛盾はない。一般局においても、立地状況に応じて付近の NOx 排出の影響を

受けていると考えられる。このようなことから、月平均値や昼間の日最高 1 時間値の年平均値といった長期間平均値を指標にしてO_3対策として行われている前駆物質の削減対策の効果を評価することは難しいことが分かる。Clapp et al. (2001) は、英国のモニタリングデータから O_3、NO_2 および NO の濃度間の関係を調査し、農村地域の O_3 濃度が市街地や沿道に比べて高いことを示し、O_3 と NO_2 の和（PO）がバックグラウンド（BG）の O_3 濃度と局所的な NOx 濃度に依存した項で構成されることを報告している。また、Syri et al.(2001)は欧州を対象地域として、O_3、NO_2 および NO の単純な化学平衡モデルを用ることによって、農村地域の BG 濃度を対象にした大規模大気質モデルの結果と都市の O_3 濃度の差異や都市とその近くの農村地域との O_3 濃度の差異について、都市の NOx 排出を因子として説明できることを示唆している。

そこで、BG の O_3 濃度を把握することを目的に、測定局の O_3、NO、NO_2 濃度の関係を解析し、平均 O_3 濃度に及ぼす NOx 排出の影響評価を試みた。

6.2 測定局の O_3 濃度に及ぼす NOx の影響

6.2.1 方法

2004～2008 年度の O_3、NO、NO_2 濃度の全国の時間値データから、月平均値の 5 年平均値を算出し、月ごとに解析した。なお、解析には国立環境研究所と複数の地方環境研究所等で構成されるⅡ型共同研究「PM2.5 と光化学オキシダントの実態解明と発生源寄与評価に関する研究」の大気時間値データベースと大気時間値集計・解析プログラムを用いた。O_3 は、大気中で式(6-1)～(6-3)の反応によって生成・分解する。測定局近傍で NOx 排出があると式(6-3)の反応が進み O_3 が分解する。ここに VOC が存在すると、非常に反応性の高い過酸化ラジカルが生成され、一連のラジカル反応により NO を酸化し続け、NO が減少することで式(6-3)の O_3 の分解反応が抑えられる。定常状態であれば、式(6-4)の関係が成り立つ。なお、$K= k_1／k_3$ (k_1 および k_3 はそれぞれ式(6-1)の光化学反応係数および式(6-3)の反応係数により決定される。化学平衡モデル（Syri et al., 2001)を適用すると NOx(=NO＋NO_2)は、NOx 排出の影響を受けていない BG 濃度$[NOx]_{BG}$と NOx 排出による濃度[ΔNOx]の和で表すことができる(式(6-5))。また、PO(=O_3＋NO_2)は、BG 濃度$[PO]_{BG}$と NOx 排出による NO_2 濃度(1—α)[ΔNOx](α は排出 NOx に占める NO の割合で通常 0.9 が用いられる)の和で表すことができる(式(6-6))。一般に郊外の[NOx]、K は小さな値となる。$[NOx]_{BG}$は郊外の[NOx]と等しいと仮定し、全測定局の NOx の当月の月平均値の最小値を代

入した。また、BG の K(=$[O_3]_{BG}$ $[NO]_{BG}$／$[NO_2]_{BG}$)は郊外の K と等しい定常状態であると仮定し、全測定局の$[O_3]$ [NO]／$[NO_2]$の当月の 2%値(低い方から数えて 2%目の値)を用いて、式(6-4)～(6-6)から$[O_3]_{BG}$、$[NO]_{BG}$、$[NO_2]_{BG}$ を算出した。なお、$[O_3]$ [NO]／$[NO_2]$の 2%値を用いる理由は、[NO]の月平均値が 0 となるような特異な値を除くためである。

$$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O(^3P) \quad (6\text{-}1)$$
$$O(^3P) + O_2 + M \rightarrow O_3 + M \quad (6\text{-}2)$$
$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2 \quad (6\text{-}3)$$
$$[O_3]=K[NO_2]/[NO] \quad (6\text{-}4)$$
$$[NOx]=[NOx]_{BG} + [\Delta NOx]=[NO]_{BG} + [NO_2]_{BG} + [\Delta NOx] \quad (6\text{-}5)$$
$$[PO]=[PO]_{BG} + (1-\alpha)[\Delta NOx]=[O_3]_{BG} + [NO_2]_{BG} +(1-\alpha)[\Delta NOx] \quad (6\text{-}6)$$

6.2.2 結果と考察

[NOx]と$[O_3]$、[NO]および$[NO_2]$との関係を Fig.6-1(a)～(l)に月別に示す。[NOx]に対し$[O_3]$は負の相関を示し、[NOx]が大きいほど$[O_3]$が小さくなる傾向が明らかとなった。この[NOx]に対する$[O_3]$の傾向は、光化学反応の活発な夏季に比べて光化学反応が遅い冬季に顕著であった。[NOx]に対する[NO]および$[NO_2]$は正の相関を示した、[NOx]の増加と共に[NOx]に占める[NO]の割合が高くなる傾向にあった。これらの[NOx]に対する[NO]、$[NO_2]$傾向は、一年を通して顕著であった。また、兵庫県下の傾向は全国的な傾向と一致していた。

[NOx]および K(=$[O_3]$ [NO]／$[NO_2]$)の月別変動をそれぞれ Fig. 6-2(a)および(b)に示す。[NOx]は夏季に低く冬季に高い傾向がみられ、$[NOx]_{BG}$ とみなした[NOx]の最小値についても同様に夏季に低く冬季に高い傾向がみられた。K についても夏季に低く冬季に高い傾向がみられたが、BG における定常状態と同等とみなした K の 2%値については、冬季に高く春季に低く、夏季には極大する傾向がみられた。

O_3、NO、NO_2 の BG 濃度との差をそれぞれ$[\Delta O_3]$ (=$[O_3]$-$[O_3]_{BG}$)、[ΔNO](=[NO]-$[NO]_{BG}$)、[Δ NO_2](=$[NO_2]$-$[NO_2]_{BG}$)とし、[NOx]との関係を Fig.6-3(a)～(l)に月別に示す。[NOx]に対し$[\Delta O_3]$は負の相関を示し、[ΔNO]、[ΔNO_2]は正の相関を示した。[NOx]が高いほど分解反応により$[O_3]$が低下すると考えられた。また、$[\Delta O_3]$と$[\Delta NO_2]$は相反する関係にあり、NOx 排出により焼失した O_3 濃度に応じて NO_2 濃度が増加すると考えられた。これらの関係は一年を通して共通し、兵庫県下のデータは全国的な傾向と一致していた。

$[NO_2]$ と$[\Delta O_3]$の関係を Fig.6-4 に示す。$[NO_2]$ と$[\Delta O_3]$との直線回帰式の傾き、切片および相関係数 R の 2 乗値は、それぞれ-0.79、0.81 および 0.98 で、非常に高い負の相関関係にあり、相関式(6-7)を用いることによって、$[NO_2]$から NOx 排出の影響による$[O_3]_{BG}$ との濃度差$[\Delta O_3]$ を簡易に算定することができると考えられた。

$$[\Delta O_3] = -0.79[NO_2] + 0.81 \qquad (6\text{-}7)$$

以上のことから、測定局の$[O_3]$、$[NO]$、$[NO_2]$と、$[NOx]$の低い郊外のそれらの濃度から、BG 濃度$[O_3]_{BG}$、$[NO]_{BG}$、$[NO_2]_{BG}$および NOx 排出の影響による濃度差$[\Delta O_3]$、$[\Delta NO]$、$[\Delta NO_2]$を算出し、傾向を把握することができた。この手法を適用することによって、平均 O_3 濃度の経年変化に対する BG 濃度と NOx 排出のそれぞれの影響評価が可能だと考えられる。また、測定局移設時のデータの連続性の検証、測定局再配置における地域代表性の検証にも応用することができると考えられる。

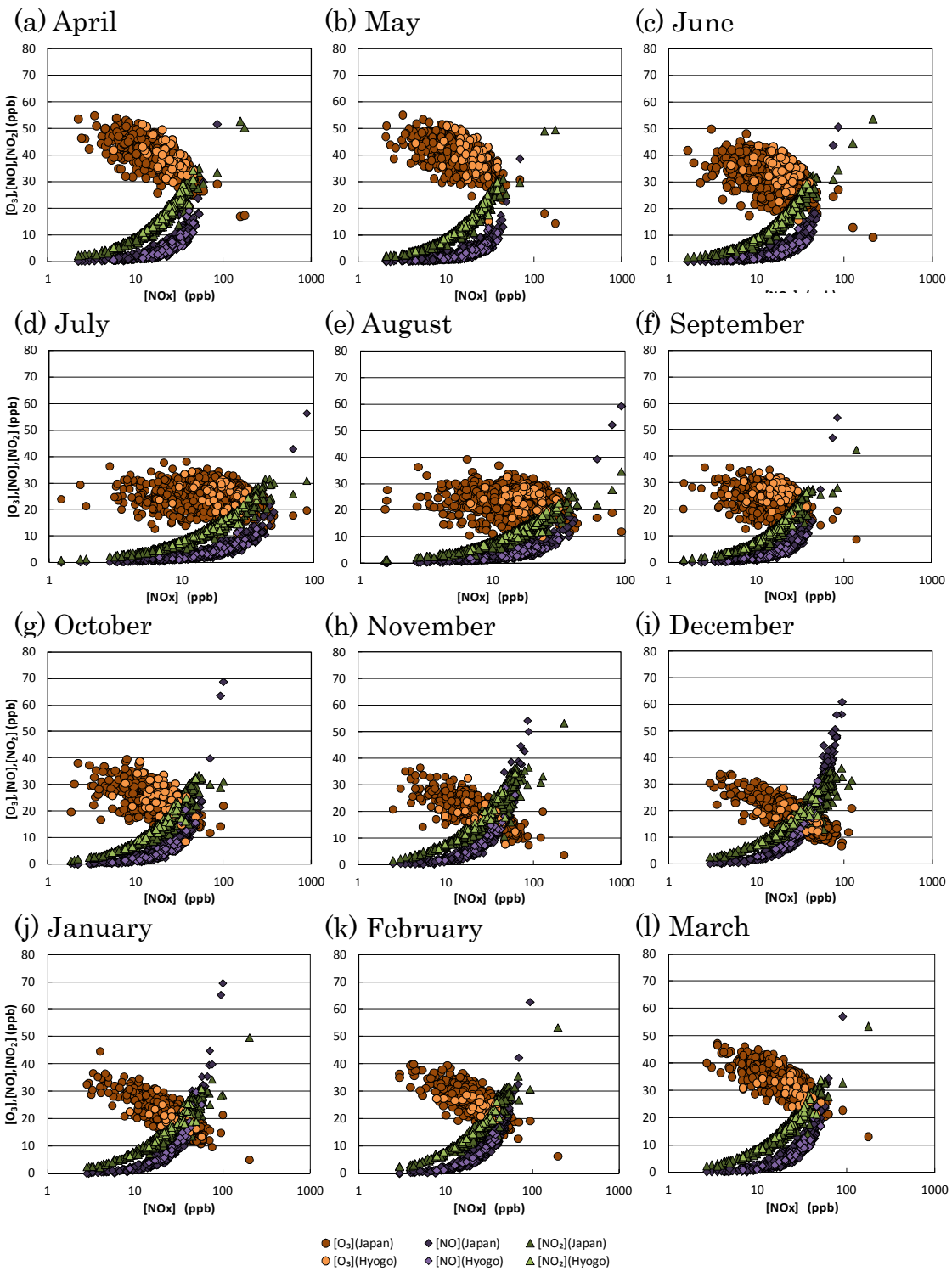

Fig. 6-1 Correlation of [NOx] vs. [O_3], [NO] and [NO_2] in Japan and in Hyogo

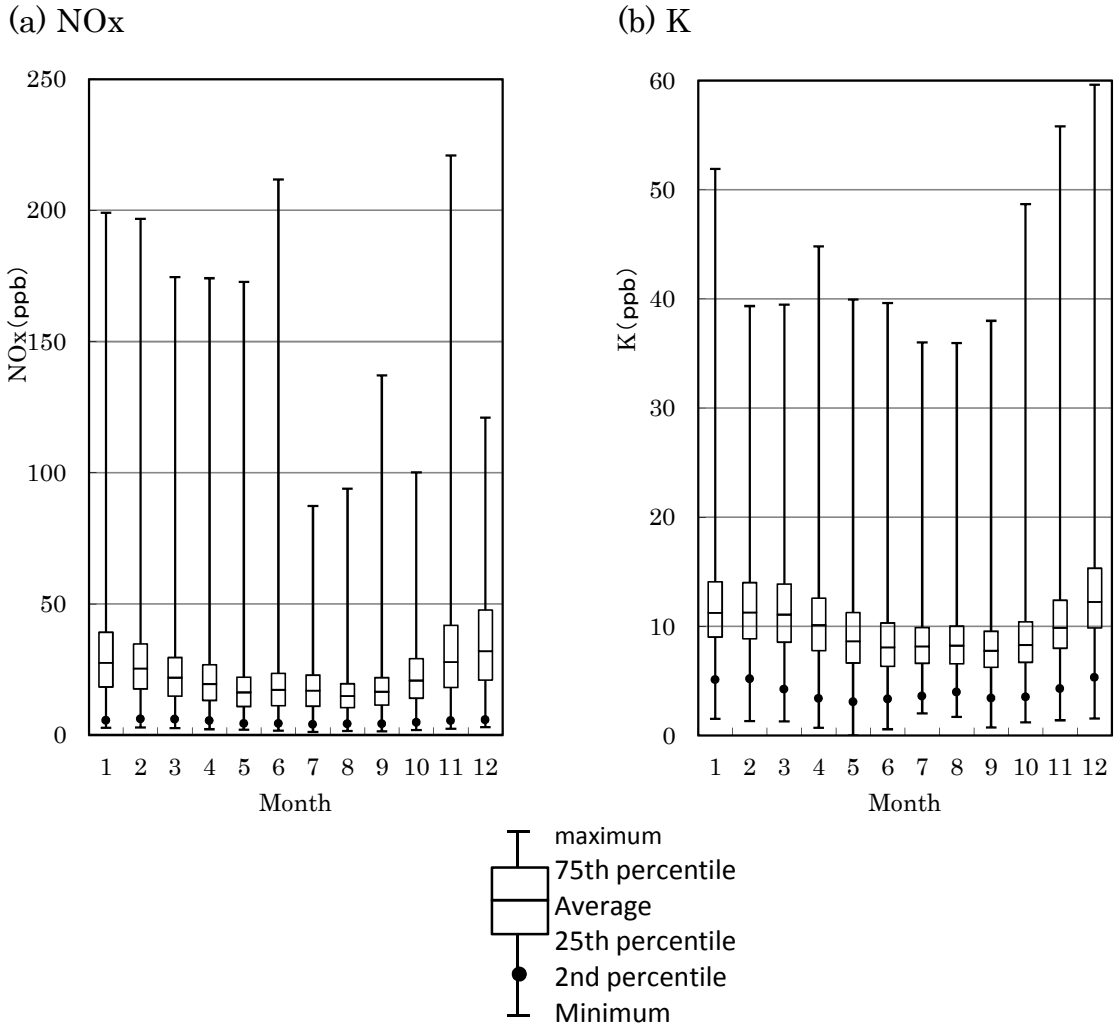

Fig. 6-2 Seasonal variation of (a) [NOx] and (b) K in Japan

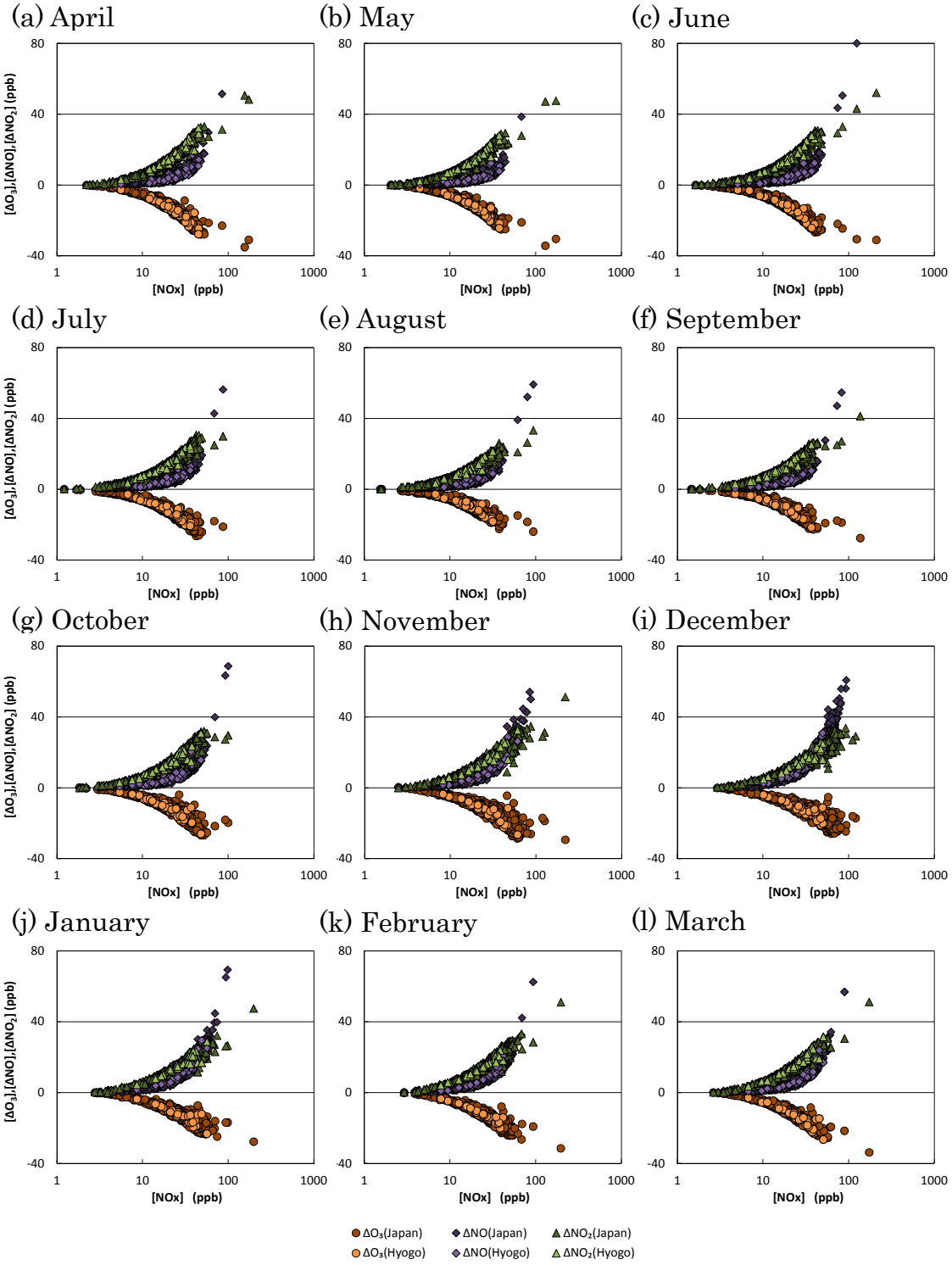

Fig. 6-3 Correlation of [NOx] vs. [ΔO_3], [ΔNO] and [ΔNO_2] in Japan and in Hyogo

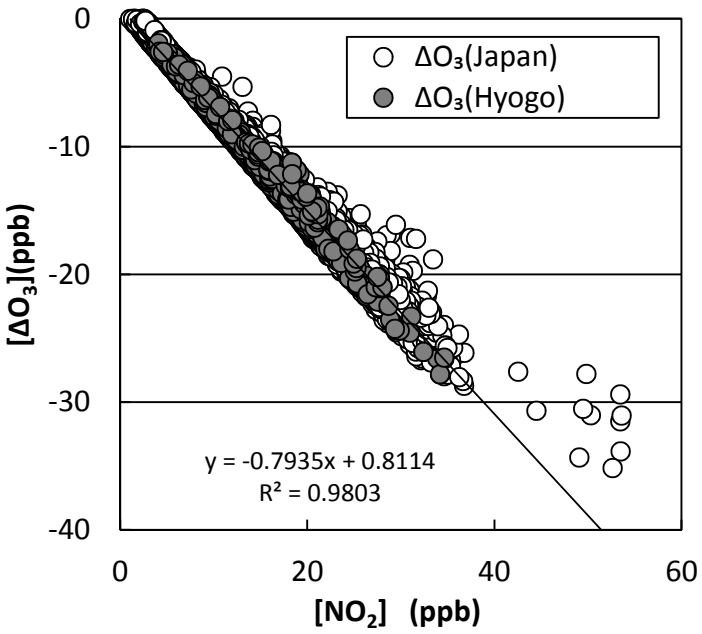

Fig. 6-4 Correlation of [NO_2] vs. [ΔO_3] in Japan and in Hyogo

6.3 本章のまとめ

第 2 章～第 5 章から明らかになった知見をまとめ、O_3は一次汚染物質とは違い、前駆物質の発生源付近だけでなく県下全域で同等の濃度レベルにあり、付近で NOx 排出が少ない地域では NO による O_3の分解が少なく、より高濃度となることが考えられた。また、O_3濃度を増加させる要因として①NOx 排出の減少による NO による O_3の分解の減少および②日本以外の越境汚染の影響が考えられた。しかし、NOx 排出の減少による影響は評価されていない状況にある。そこで、測定局の O_3、NO、NO_2 濃度の関係を解析し、平均 O_3 濃度に及ぼす NOx 排出の影響評価を試みたところ、BG 濃度および NOx 排出の影響による濃度差を算出し、傾向を把握することができた。[NOx]が大きいほど[O_3]が小さくなる傾向が明らかとなり、[NO_2]から NOx 排出の影響による[O_3]$_{BG}$ との濃度差[ΔO_3] を簡易に算定することができた。この手法を適用することによって、平均 O_3濃度の経年変化に対する BG 濃度と NOx 排出のそれぞれの影響評価が可能だと考えられた。また、測定局移設時のデータの連続性の検証、測定局再配置における地域代表性の検証にも応用することができると考えられた。

参考文献

Clapp, L.J., Jenkin, M.E. (2001) Analysis of the relationship between ambient levels of O3, NO2 and NO as a function of NOX in the UK. Atmospheric Environment, 35, 6391-6405

Dueñas C, Fernández MC, Cañete S, Carretero J, Liger E. (2004) Analyses of ozone in urban and rural sites in Málaga (Spain), Chemosphere, 56, 631-639

環境省（2009）大気汚染状況について
http://www.env.go.jp/air/osen/index.html

環境省（2011）平成 23 年 1 月 24 日報道発表資料　平成 22 年光化学大気汚染の概要－注意報等発令状況、被害届出状況－(お知らせ)
http://www.env.go.jp/press/press.php?serial=13394

産業技術総合研究所（2007）第Ⅴ章常時監視測定局データを用いた大気中濃度評価, 詳細リスク評価書「オキシダント(オゾン)」

Syri S., Amann M., Schöpp W., Heyes C. (2001) Estimating long-term population exposure to ozone in urban areas of Europe. Environmental Pollution, 113, 59-69

第 7 章　総括と今後の光化学大気汚染の監視のあり方

7.1 総括

Ox 対策に関する諸問題を以下に再掲する。

①環境基準の達成状況が極めて低く、Ox による健康被害は毎年発生しており、従来からの光化学大気汚染問題が解決していない。

②環境濃度は全国的に上昇傾向にあり、汚染の広域化が指摘されているが、その原因が解明されていない。

③大陸からの越境汚染の影響が懸念されているが、その影響評価がなされていない。

④汚染の広域化の懸念から、従来の監視体制では不足している広域的な状況把握が求められている。

第 1 章では、本論文の緒論として Ox 対策に関する諸問題を資料調査し、光化学大気汚染の監視とその評価に着目し、(a)広域的な光化学大気汚染の実態把握、(b)Ox 濃度の増加原因の究明、それらの結果を踏まえ、(c)今後の光化学大気汚染の監視のあり方を提案するための方法を示した。

第 2 章では、(a)広域的な光化学大気汚染の実態把握の一環として、Ox 濃度の経年的な漸増現象と広域化の有無を検証するために、時間値データを用いて経年変化の状況を把握し、その地域特性について評価を行った。兵庫県の Ox 濃度の増加傾向が明らかとなり、特に瀬戸内海沿岸部周辺の内陸部の増加傾向が著しいことおよび瀬戸内海沿岸部周辺の内陸部において光化学大気汚染が拡大している可能性を示した。

第 3 章では、(b)Ox 濃度の増加の原因究明の一環として、原因の一つと考えられている前駆物質の構成比の変化を検証するために、週末効果と呼ばれる週末と週日の Ox 濃度の変化について解析した。時間値データの解析において兵庫県でも週日に比べ週末の Ox 濃度が高い週末効果が生じていることが明らかとなった。週末に NO の排出が減少し、週日に比べ O_3 を分解しないことが原因と考えられ、NMHC／NOx 比が小さい VOC-limited の条件で NOx 排出量が減少することによって、より顕著に生じる可能性を示した。さらに MM5-CMAQ による数値解析から、週末の前駆物質の排出量の減少が週末効果を生じる主原因であり、週末効果の強さは、日射量に対し負の相関を示し、海風の侵入域や風速に依存することが明らかとなった。

第 4 章では、(a)広域的な光化学大気汚染の実態把握の一環として、MM5-CMAQ による数値解析により兵庫県全域を対象とした Ox 濃度の空間分

布を把握した。季節ごとに良好に再現され、兵庫県域に対しても 6km 格子間隔で O_3 濃度を把握できた。海上の O_3 濃度の高い気塊が日本域に移動する時に日本域の O_3 濃度を上昇させることが考えられた。NO による O_3 の分解の多い瀬戸内海沿岸は内陸や日本海側に比べ O_3 濃度が低くなることが明らかとなった。さらに(b)Ox 濃度の増加の原因究明の一環として、越境汚染の影響を検証するために、MM5-CMAQ による数値解析およびバックトラジェクトリー解析により長距離輸送計算を行い、東アジアからの越境汚染の影響を評価した。日本域以外からの越境汚染の影響による O_3 濃度の増加は 5 月、7 月共に 10ppb 以上あると考えられ、瀬戸内海上で小さく、日本海側で大きいことが明らかとなった。瀬戸内海上では NO による O_3 の分解反応により NO_2 濃度に影響すると考えられた。

第 5 章では、第 2 章～第 4 章の結果から、今後も広範囲に平均 Ox 濃度が増加することが予想され、測定局の配置されていない兵庫県の内陸部や日本海側が瀬戸内海に比べ高濃度となることが予想されたことを受けて、(a)広域的な光化学大気汚染の実態把握の一環として、測定局のない地点を含めた簡易測定を行った。O_3 濃度の月別変動は内陸部においても測定局と同様に観測され、濃度レベルも同等であることが明らかとなった。ただし、夏季から秋季にかけては瀬戸内海沿岸域の O_3 濃度が他の地域に比べ高いことが推測された。NO_2 濃度は、経月傾向は内陸部においても測定局と同様に観測されたが、濃度レベルは低かった。また、NO_2 濃度が高い場合、O_3 の低濃度化に影響することが考えられた。さらに、平均 Ox 濃度の増加は長期暴露による健康影響や、それより低濃度でも発現するとされる植物影響が大きくなると推測されることから、測定局の時間値データを基に植物影響の指標である AOT40 と平均 Ox 濃度との相関関係を解析し、簡易測定結果を用いて広域的な AOT40 の評価を行った。兵庫県下の測定局データを用いた AOT40 は、多くの地点で欧州の樹木影響のクリティカルレベルを超えていることがわかった。簡易測定から試算された南北軸上の AOT40 は、測定局の配置されている地域と同程度の値であり、ほとんどの地点で欧州の樹木影響のクリティカルレベルを超えていることが明らかとなった。

第 6 章では第 2 章～第 5 章の解析結果を踏まえて、Ox モニタリングに対する諸課題や本研究によって得られた知見を整理し、測定局の O_3、NO、NO_2 濃度の関係から、バックグラウンド(BG)濃度および NOx 排出の影響による濃度差を簡易に算出することにより O_3 濃度を増加させる要因と考えられる NOx 排出の影響評価を行った。[NOx]が大きいほど[O_3]が小さくなる傾向が明らかとなり、[NO_2]から NOx 排出の影響による[O_3]$_{BG}$ との濃度差[ΔO_3] を簡易に算定することができた。

7.2 今後の光化学大気汚染の監視のあり方

研究結果を踏まえ、今後の光化学大気汚染の監視のあり方を提案する。

藍川ら(2009) は一部改正が行われた「大気汚染防止法第 22 条の規定に基づく大気の汚染の状況の常時監視に関する事務の処理基準について」(環境省, 2005)に基づき、O_3 に対し測定局の適正配置を検討した。その結果、O_3 については測定局の増設が望ましく、増設にあたっては、①O_3 は他の一次汚染物質と違い、二次生成される汚染物質であることを考慮すること、②これまでに測定されていない地域において補完的な観測を行うことが望ましいことを指摘している。東播磨地域および西播磨地域においては適正配置後の測定局数は現有の測定局数より少なく見積もられた。一方、阪神北、北播磨、但馬および丹波地域においては適正配置後の測定局数は現有の測定局数より多く見積もられた。測定局や移動観測車の時間値の LSD (least significant difference) 検定により測定局の測定値の傾向を把握し、移動観測車の測定値が測定局よりも高い傾向を示す場合があることから、更なる補完観測の必要性を指摘している。

7.2.1 補完観測

測定局の配置されていない地域に対する補完観測として、測定局と同等の時間値データを取得できる移動観測車による測定が行われているが、配置地点や期間が限られる。第 5 章では、O_3 および NO_2 に関してパッシブサンプラーによる 1 か月間の簡易測定を行い、補完観測としての有効性が確認された。NO_2 濃度が高い場合、O_3 の低濃度化に影響することが示唆される結果が得られたが、6.2 節で述べたように化学平衡モデルを適用することによって NO_2 濃度から O_3 濃度に及ぼす NOx の影響を評価することができる。

兵庫県では、一般環境用の移動観測車を 1 台所有している。簡易測定結果等の資料を十分活用することによって、移動観測車による補完観測を計画的に効率よく運用することができる。

なお、補完観測の候補地としては、春期は日本域以外からの越境汚染の影響が大きい日本海側の NOx の影響の少ない地点を、夏季は増加傾向の著しい瀬戸内海沿岸の内陸部を選定することが望ましい。数値解析結果により高濃度が観測されると予測される地域を選定することも有効であると考えられる。また、移動観測と簡易観測を併用することによって、NOx の影響等の地点間の比較が可能である。

7.2.2 測定局の再配置

既存の測定局に関しては、藍川ら(2009)が行ったように測定局間の相関を調査したり、現状では一般局と自排局の 2 分類しかなされていないが、都市や郊外などの地域分類、NOx 排出の影響の程度等の分類を行ったりすることによって類似した測定局を整理することが可能である。

新たに測定局を設置する際には、補完観測の結果を活用し、候補地においては移動観測車による時間値の取得と共に、付近で簡易測定を複数行い比較することによって、候補地の地域代表性や特徴を把握することができる。

7.3 課題と発展

本研究においては、O_3 対策として行われている NOx 削減対策を推進することが、結果的に平均 O_3 濃度の増加に影響する可能性を指摘している。NOx 削減対策は NO_2 の環境基準の達成には一定の貢献をしている。O_3+NO_2 の健康影響に関する研究も途上にあり、NOx 削減対策の正と負の要素を天秤にかけることは大変難しい。O_3 対策としても負の要素だけとは限らず、高濃度 O_3 の発現頻度への影響や NOx 削減対策の正と負の影響がみられる時間帯や季節など細分化した解析により検証する必要がある。

今後、測定局の分類や新たな測定局の選定など、測定局の再配置が行われる際には、光化学大気汚染の監視のあり方としてまとめられた項目が一助となれば幸いである。

参考文献

藍川昌秀, 坂本和暢, 坂本美徳, 池澤正, 平木隆年, 英保次郎(2009) 大気汚染常時監視結果からみる光化学オキシダント汚染の特徴と測定局の適正配置に関する課題, 全国環境研会誌, 34(3), 171-178

環境省（2005）「大気汚染防止法第 22 条の規定に基づく大気の汚染の状況の常時監視に関する事務の処理基準について」の一部改正について
http://www.env.go.jp/houdou/gazou/6132/6914/2345.pdf

謝辞

本論文をまとめるにあたり，終始懇切丁寧なご指導を賜りました大阪大学大学院工学研究科環境・エネルギー工学専攻教授の近藤明先生に心より感謝を申し上げます。

査読をしていただき有益なご助言を賜りました大阪大学大学院工学研究科環境・エネルギー工学専攻教授の東海明宏先生、同准教授の町村尚先生に厚くお礼を申し上げます

研究室において有益な御助言を賜りました大阪大学大学院工学研究科名誉教授の加賀昭和先生、助教の井上義雄先生に厚く感謝いたします。

兵庫県環境研究センターにおいて研究の計画段階から様々なご助言を賜りました兵庫県農政環境部環境管理局水大気課主幹の藍川昌秀博士に厚く感謝いたします。

日本学術振興会外国人特別研究員の Kundan Lal Shrestha 博士、博士課程に在籍していた電力中央研究所の嶋寺光博士、修士課程に在籍していた瀬戸文久氏には、MM5-CMAQ の数値解析やイオンクロマト分析等を進めていただき深く感謝を申し上げます。

事務面で多大なご支援を賜りました事務補佐の荻野礼加氏に深く感謝を申し上げます。

時間値データの解析にはⅡ型共同研究「PM2.5 と光化学オキシダントの実態解明と発生源寄与評価に関する研究」の大気時間値データベースと大気時間値集計・解析プログラムを用いました。関係者の方々に深く感謝を申し上げます。

パッシブサンプラーの試料採取に関して各機関と調整していただいた兵庫県の宮原芳文氏をはじめとして、試料採取に関して多大な協力をいただきました高砂市役所の渡辺順氏、市川町役場の坂本和昭氏、神河町役場の田中晋平氏、兵庫県但馬県民局の木村聖洋氏、斎藤直紀氏と関係各位に深く感謝を申し上げます。

最後に、大阪大学大学院工学研究科博士課程に在籍許可をいただきました旧兵庫県立健康環境科学研究センターの山村博平所長、兵庫県環境研究センターの園田竹雪センター長、平木隆年大気環境科長と関係各位に深くお礼を申し上げます。

2012 年 1 月

兵庫県環境研究センター
大気環境科 坂本 美徳