

日本国内の大気質に対する
都市・半球スケール大気汚染の影響
(Impacts of urban and hemispheric air pollution
on air quality over Japan)

茶谷 聡
(CHATANI, Satoru)

名古屋大学大学院環境学研究科地球環境科学専攻学位論文 博士 (理学)

2011 年

要旨

日本の大気質は徐々に改善されてきているが、大気環境基準の達成状況を鑑みると、窒素酸化物 (NO や NO_2)、微小粒子状物質 ($\text{PM}_{2.5}$)、およびオゾン (O_3) などの光化学オキシダントの濃度については、まだ改善の余地が大きい。 NO_2 の濃度は都市部の沿道で最も高く、局所的な課題として認識されているが、 NO_2 は主に都市部で多く排出される NO と O_3 の反応によって生成されるため、 O_3 の動向の影響も受ける。 $\text{PM}_{2.5}$ の濃度は、過去には都市部の沿道で最も高かったが、近年では沿道、都市部、後背地の濃度差が小さくなり、広域的な課題の様相が強くなってきている。問題は、光化学オキシダントの主成分である O_3 である。 O_3 の短時間の高濃度現象は都市部で発生することが多いが、長期的な平均濃度は都市部よりも郊外や後背地で高い傾向がある。さらに、 O_3 は大気中寿命が比較的長く、日本以外の東アジア諸国からの輸送や、半球規模の輸送の影響も懸念される。したがって、日本国内における NO_2 、 $\text{PM}_{2.5}$ 、 O_3 の課題に対し、その大気中での物理化学的な挙動を理解し、今後の対策に結びつけていくためには、半球から都市までを含むマルチスケールな解析が必要である。そこで本研究では、半球～領域スケールと領域～都市スケールの 2 種類の 3 次元大気シミュレーションの枠組みを構築した。そして、半球～領域スケールのシミュレーションにより、(1) 日本国内の地表面 O_3 濃度に対する東アジア外からの輸送の影響、(2) 日本国内の地表面 O_3 濃度に対する東アジアの排出量と気象条件の影響、領域～都市スケールのシミュレーションにより、(3) 日本の都心部の汚染大気における大気化学プロセスの役割の検証、(4) 日本の都心部の大気質に対する将来の国内人為起源排出量と越境輸送の影響、について解析を行った。

半球～領域スケールのシミュレーションの枠組みは、全球化学輸送モデルの CHASER と、領域気象・化学輸送結合オンラインモデルの WRF/chem から構成される。WRF/chem の対象領域は東アジア諸国の主要部を含んでおり、その境界濃度が CHASER から提供される。人為起源排出量には Regional Emission

inventory in Asia (REAS) が用いられ、生物起源排出量はモデル内で推計される。領域～都市スケールのシミュレーションの枠組みは、領域気象モデルの WRF-ARW、領域化学輸送モデルの CMAQ の両モデルと、排出量推計モデルやデータベースから構成される。日本国内の自動車排出量は、Japan Auto-Oil Program (JATOP) の広域自動車排出量推計モデル、自動車以外の排出量は Georeference-Based Emission Activity Modeling System (G-BEAMS)、生物起源排出量は Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature (MEGAN) で推計される。日本以外の人為起源排出量には REAS が用いられる。対象領域をネスティングすることにより、都市部における汚染物質の輸送を $4 \times 4\text{km}$ の高解像度で表現すると同時に、汚染物質の長距離輸送も考慮することができる。

まず、半球～領域スケールの 3 次元大気シミュレーションにより、1996～2005 年の日本国内地表面 O_3 濃度の年々変動と長期傾向に対する東アジア外からの輸送の影響について解析を行った。計算された全期間平均の地表面 O_3 濃度の水平分布は、中国、朝鮮半島、台湾と日本が高濃度領域に覆われるような特徴的なパターンを示し、気象条件に付随した季節性の特徴も確認された。地表面 O_3 濃度の計算値は、日本国内の都市部だけではなく後背地を含む全域において、夏季から初冬季にかけて過大評価傾向にあったが、地表面 O_3 濃度の年々変動と長期傾向については、モデル再現性は良好であった。感度解析の結果から、地表面 O_3 濃度の短期的な年々変動に対する東アジア外からの輸送の影響は小さく、短期的な濃度変動は、主に東アジア内の気象条件の年々変動が引き起こしていることがわかった。しかしながら、地表面 O_3 濃度の長期的な増加傾向に対しては、東アジア外からの長距離輸送が約 3 割の寄与を及ぼしていることが推定された。

さらに、半球～領域スケールの 3 次元大気シミュレーションにより、1996～2005 年の日本国内地表面 O_3 濃度の年々変動と長期傾向に対し、東アジア内の排出量および気象条件の変動がそれぞれどのように影響するかについて実験・解

析を行った。気象条件を固定し、排出量の変化のみを考慮した実験では、地表面 O_3 濃度の増加傾向に対し、排出量の変化が約 5 割の寄与を有するという結果が得られた。このとき、日本国内の前駆物質排出量には顕著な変化はみられないため、得られた増加傾向は日本以外のアジア各国の前駆物質排出量の増加の影響を受けていることが示唆される。濃度の増加傾向には季節による違いがあり、春季と秋季には中国南部、夏季には中国北部を中心に増加が大きく、それぞれ輸送を介して日本にも影響を及ぼしていた。冬季には NO_x の排出量の増加により O_3 の化学的な消費が進み、中国北部では O_3 濃度の低下が見られた。一方、排出量を固定し、気象条件の変化のみを考慮した実験では、地表面 O_3 濃度の短期的な年々変動がよく再現され、その変動幅は排出量の変化の影響を大きく上回っていた。年間平均の地表面 O_3 濃度の増加傾向に対しては、気象条件の影響は明確には現れなかったが、夏季の濃度増加傾向に対しては気象条件が約 5 割の寄与を有するという結果が得られ、排出量の変化の影響を上回っていた。したがって、気象条件の長期的な変動・傾向が夏季の地表オゾンの長期傾向に影響を与えている可能性が示唆される。

次に、領域～都市スケールの 3 次元大気シミュレーションにより、日本の都市の汚染大気における大気化学プロセスの役割を検証した。日本の広域的な大気質を理解する上では、都市における汚染の寄与が無視できないが、都市大気中の大気化学プロセスの理解には依然として大きな不確実性が存在する。そこで、本研究では大気中の光化学反応に対する影響を反映した重要な指標として、OH 反応性に着目したモデル実験・解析を行った。2007 年の夏季に東京都心部において観測された全 OH 反応性は、同時に観測された個別成分の濃度とその反応速度定数から算出した OH 反応性の合計値を上回っており、観測された個別成分には含まれないが、光化学反応に影響を及ぼしている可能性のある OH ミッシングシンクの存在が示唆された。観測期間を対象に 3 次元大気シミュレーションを実行したところ、VOC とミッシングシンクの OH 反応性の過小評価

により、全 OH 反応性は大幅な過小評価であった。排出量と境界濃度に倍率を乗じた計算を実行し、濃度計算値を観測値にほぼ一致させた。それでもなおミッシングシンクの OH 反応性は約 4 割の過小評価であった。感度解析の結果から、ミッシングシンクの過小評価分が未知の二次生成成分であった場合、二次粒子成分の生成を 1 割程度抑制し、 O_3 の生成を数%促進させる影響を有する可能性が示唆された。また、未同定の一次排出成分であった場合には、多様な影響を生じるが、特に二次有機粒子 (SOA) の生成を 2 倍以上に大幅に増加させる可能性が示唆された。

最後に、領域～都市スケールの 3 次元大気シミュレーションにより、将来の汚染物質排出量が東京都心部の大気質に及ぼす影響を予測した。東京都心部における NO_x 、NMVOC、 $PM_{2.5}$ の排出量は、2005 年に対して 2020 年にはそれぞれ 44.5%、18.1%、41.7%削減されると推計された。 NO_2 と $PM_{2.5}$ の大気中濃度は、2020 年にそれぞれ 30~40%と 15~20%低減されると予測された。また、NO による消費の減少により冬季の O_3 の濃度は顕著に増加するが、春や夏の濃度上昇は比較的小さいと予測された。さらに、REAS で推計されている 3 種類の排出量シナリオを用い、将来の長距離輸送の影響を評価した。将来の長距離輸送の変化は東京都心部の O_3 と $PM_{2.5}$ の濃度に影響を及ぼすが、その大きさは国内排出量の変化の影響よりは小さいと予測された。

以上のように、本研究により、日本の大気質とその変動についてさまざまな科学的知見が新たに得られた。従来の領域スケールのシミュレーションでは、半球規模の輸送の変動は無視されているが、本研究によりその影響の重要性が明らかとなった。本研究の結果は、今後の研究では半球規模の輸送の影響を考慮する必要があること、および、日本国内の大気質の改善のためには半球規模での取り組みも重要であることを示唆している。全 OH 反応性の直接観測値とシミュレーションとの比較評価は過去に例を見ない取り組みである。その結果、従来のシミュレーションに共通する課題である SOA の過小評価の改善に寄与す

る可能性も示され、今後の大気質シミュレーションの精度向上に大きく寄与した。将来の人為起源排出量と越境輸送の影響を予測した結果からは、NO_x 排出量の減少により O₃ が増加する傾向が現れた。人口が 1000 万人を超えるようなメガシティで NO_x 排出量の削減が進んでいる例は世界に類を見ず、本研究により得られた結果は発展途上国で急増しているメガシティの今後の大気質を予測し、さらにその改善の方向性を決定するための貴重な知見になりうる。

目次

| | |
|---|----|
| 第 1 章 緒言..... | 1 |
| 1.1 背景..... | 1 |
| 1.2 本研究の目的..... | 10 |
| 1.3 本論文の構成..... | 12 |
| 第 2 章 3 次元大気シミュレーションの枠組み構築..... | 14 |
| 2.1 領域～都市スケール 3 次元大気シミュレーション..... | 14 |
| 2.1.1 対象領域..... | 15 |
| 2.1.2 領域化学輸送モデル..... | 16 |
| 2.1.3 領域気象モデル..... | 19 |
| 2.1.4 生物起源 VOC 排出量..... | 20 |
| 2.1.5 日本国内自動車排出量..... | 21 |
| 2.1.6 日本国内自動車以外排出量..... | 23 |
| 2.1.7 日本以外の人為起源排出量..... | 24 |
| 2.2 半球～領域スケール 3 次元大気シミュレーション..... | 25 |
| 2.2.1 対象領域..... | 25 |
| 2.2.2 領域気象・化学輸送オンライン結合モデル..... | 26 |
| 2.2.3 全球化学輸送モデル..... | 28 |
| 2.2.4 アジア各国の人為起源排出量..... | 29 |
| 第 3 章 1996～2005 年の日本国内地表面オゾンに対する東アジア外からの輸送 の影 響..... | 31 |
| 3.1 はじめに..... | 31 |
| 3.2 解析方法..... | 33 |

| | | |
|-------|--|----|
| 3.2.1 | 計算条件 | 33 |
| 3.2.2 | 観測データ | 34 |
| 3.3 | シミュレーションによる地表面オゾン濃度の再現性 | 35 |
| 3.3.1 | 地表面オゾン濃度の水平分布 | 35 |
| 3.3.2 | 日本都市部の地表面オゾン濃度の月変動 | 38 |
| 3.3.3 | 日本の後背地における地表面オゾン濃度の月変動 | 39 |
| 3.3.4 | 地表面オゾン濃度再現性の考察 | 40 |
| 3.4 | 地表面オゾン濃度の年々変動に対する東アジア外からの輸送の影響 .. | 42 |
| 3.5 | 地表面オゾン濃度の長期傾向に対する東アジア外からの輸送の影響 .. | 45 |
| 3.6 | まとめ | 51 |
| | | |
| 第4章 | 1996～2005年の日本国内地表面オゾンに対する東アジア排出量と気象 条件の影響 | 53 |
| 4.1 | はじめに | 53 |
| 4.2 | 計算条件 | 54 |
| 4.3 | 地表面オゾン濃度の長期傾向に対する東アジア排出量の影響 | 55 |
| 4.4 | 地表面オゾン濃度に対する東アジア内気象条件の影響 | 59 |
| 4.5 | まとめ | 66 |
| | | |
| 第5章 | 日本の都心部の汚染大気における大気化学プロセスの役割 | 69 |
| 5.1 | はじめに | 69 |
| 5.2 | 解析方法 | 72 |
| 5.3 | 集中観測の概要 | 73 |
| 5.4 | 3次元大気シミュレーションの計算結果 | 76 |
| 5.5 | OH ミッシングシンクの感度解析 | 82 |
| 5.5.1 | 未知の二次成分の影響 | 82 |

| | |
|--|-----|
| 5.5.2 未同定の一次排出成分の影響 | 87 |
| 5.6 まとめ | 91 |
| | |
| 第 6 章 日本の都心部の大気質に対する将来の国内人為起源排出量と越境輸送 の影響 | 93 |
| 6.1 はじめに | 93 |
| 6.2 東京都心部の汚染物質濃度の再現性 | 95 |
| 6.2.1 濃度水平分布 | 96 |
| 6.2.2 濃度時系列比較 | 99 |
| 6.2.3 観測値と計算値の相関 | 102 |
| 6.3 将来予測 | 104 |
| 6.3.1 将来の日本国内人為起源排出量の影響 | 104 |
| 6.3.2 将来の東アジア排出量の影響 | 107 |
| 6.4 まとめ | 109 |
| | |
| 第 7 章 結言 | 111 |
| 7.1 本研究の科学的意義 | 111 |
| 7.2 今後の課題 | 113 |
| | |
| 謝辞 | 116 |
| | |
| 参考文献 | 117 |

第1章 緒言

1.1 背景

日本国内の大気質は、戦後の高度成長期に伴って急速に悪化し、四日市ぜんそくなどの公害が顕在化した。1970年に開かれたいわゆる公害国会では、公害問題を解決させるために、大気汚染防止法が大幅に改正されたのをはじめ、各種の公害対策法案が成立した。それ以来、大気質は徐々に改善され、短期間のエピソードで広範囲の人が影響を受けるような問題は解消されたが、慢性的な影響も含めて見た場合、大気質にかかわる問題はまだ残されている状況にある。

日本政府は、人の健康の保護及び生活環境の保全のうえで維持されることが望ましい基準として、大気汚染に係る環境基準（以下、大気環境基準）を定めている。また、特定の発生源の影響を受けない地点に設けられる一般環境大気測定局（以下、一般局）と、道路沿道に設けられる自動車排出ガス測定局（以下、自排局）の2種類の測定局を全国各地に設置し、大気環境基準の達成状況を常時監視している。以下では、環境省が毎年まとめている監視結果（環境省、2010）から、近年の大気質の傾向を概観する。

二酸化窒素（NO₂）、浮遊粒子状物質（SPM）、光化学オキシダント（Ox）、二酸化硫黄（SO₂）、一酸化炭素（CO）について、一般局（General ambient）と自排局（Roadside）における大気環境基準達成率の推移を Fig. 1.1 に示す。なお、Ox の濃度は一般局よりも自排局の方が低い傾向にあり、Ox の観測を行っている自排局が少ないため、図中には示していない。微小粒子状物質（PM_{2.5}）についても、2009年9月に大気環境基準が新たに制定されているが、基準達成率はまだ評価されていない。SO₂、CO については、ほぼ全ての一般局と自排局が基準を達成している。NO₂ については、一般局はほぼ基準を達成している。自排局では基準達成率が向上しているものの、一部の地点では未だ基準を超過している。SPM については、2003年頃までは基準達成率が大きく変動している。これは、基準達成非達成の判定が、通常は年間上位2%の観測値を除外して行われ

るが、2日間連続して基準を超過する場合は、2%除外にかかわらず基準非達成と判断されるためである。2002年は特に2日間連続の高濃度により非達成と判断された測定局が多く、黄砂の影響を強く受けたものであると考えられている。ここ数年においては、ほぼ全ての一般局と自排局が基準を達成している。一方、Oxについては、ほぼ全ての一般局が基準を達成していない。大気環境基準の達成率という観点からは、沿道のNO₂と一般大気のOxが残存課題であると言える。

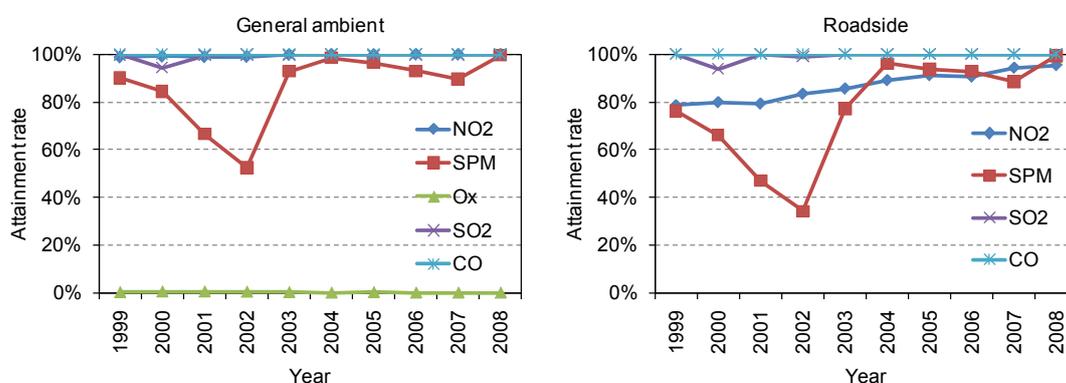


Fig. 1.1. The attainment rates for the Environmental Quality Standards of NO₂, SPM, Ox, SO₂ and CO at general ambient and roadside monitoring stations.

一般局におけるNO₂濃度年平均値と、Ox濃度昼間最高値の年平均値の推移をFig. 1.2に示す。NO₂の図には一酸化窒素（NO）濃度年平均値、Oxの図には午前6～9時の非メタン炭化水素（NMHC）濃度年平均値の推移も含めた。いずれの物質とも濃度は1970年代に大幅に低減されている。その後、NOの濃度は2000年頃まで横ばいを続けた後に減少しているが、NO₂の濃度は横ばいもしくは緩やかな減少に留まっている。また、NMHCの濃度は減少を続けているが、Oxの濃度は徐々に増加している。

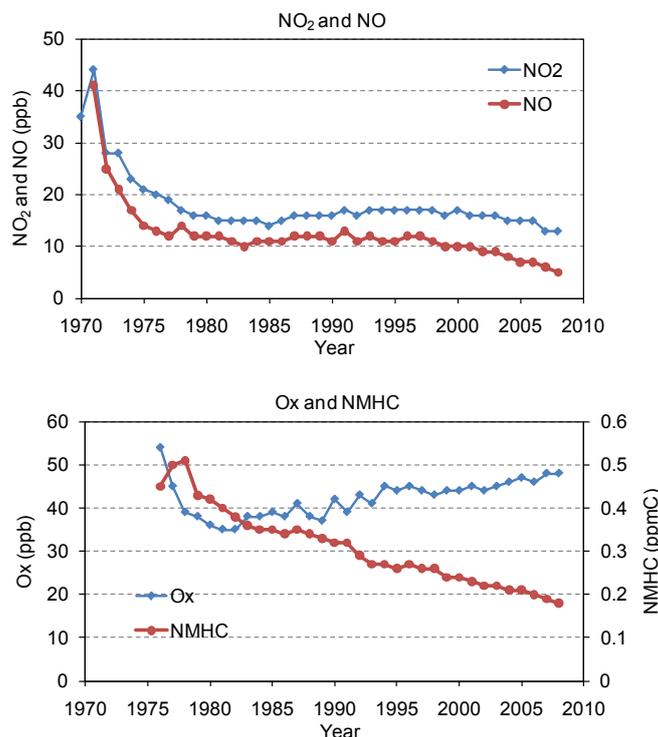


Fig. 1.2. Trends of NO₂, NO, Ox and NMHC concentrations at general ambient monitoring stations.

大気環境基準では、Ox とは、オゾン (O₃)、パーオキシアセチルナイトレート (PAN) その他の光化学反応により生成される酸化性物質 (中性ヨウ化カリウム溶液からヨウ素を遊離するものに限り、NO₂ を除く) をいう、と定義されている。本来の定義に従えば、Ox の主な構成物質は O₃ であるが、PAN や過酸化水素 (H₂O₂)、アルデヒドなども含まれる。しかし、1996年10月に、O₃のみを検出する紫外線吸収法や化学発光法が、Ox の標準計測手法に追加された。その際に、過去に計測された Ox と O₃ の濃度差が小さいことから、紫外線吸収法や化学発光法で計測された O₃ の濃度を Ox の濃度と見なしてもよいという見解が出されている。従って、本論文でも Ox と O₃ の違いは無視し、Ox と O₃ を同義のものとして扱っている。

O₃ は発生源から直接排出されるものではなく、主な前駆物質である NO_x や

NMHC などから、大気中の光化学反応を経て生成される。しかしながら、前駆物質である NO_x や NMHC の濃度が減少しているにもかかわらず、O₃ の濃度は増加している。また、NO_x の中でも NO の濃度は減少しているが、NO₂ の濃度低減は進んでいない。今後の有効な濃度低減策を立案するためには、まず、なぜそのような傾向が現れているのかを解明する必要がある。

PM_{2.5}に関しては、大気環境基準の制定に向けて、環境省の中央環境審議会内に微小粒子状物質環境基準専門委員会が設置され、過去の濃度観測データが取りまとめられた(中央環境審議会, 2009)。2001年以降、非都市部 (Background)、都市部 (Urban)、自排局 (Roadside) で観測された PM_{2.5} 濃度年平均値の推移を Fig. 1.3 に示す。2001年には都市部と自排局の濃度差が大きかったが、2008年までの間に濃度差はほとんど無くなっており、厳しい排気規制の導入により、自動車排気の影響が小さくなったためであると考えられる。非都市部と都市部の濃度差は認められるが、非都市部でも濃度が大気環境基準の 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ に近く、今後は都市だけではなく広域的な濃度低減が必要とされる。

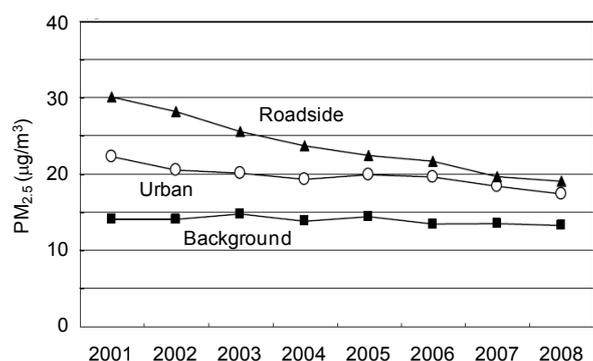


Fig. 1.3. Trends of PM_{2.5} concentration at background, urban and roadside sites.

先に述べた環境省の監視結果(環境省, 2010)では、O_x の環境基準がほとんど達成されておらず、濃度が増加傾向にあることは触れられているが、その要因解明に結びつくような情報が不足している。そこで、O₃ にかかわる課題をさ

らに明確にするために、国立環境研究所の環境数値データベース（国立環境研究所, 2010）を用い、Ox 濃度の時間的、空間的な特徴について、独自に簡単な解析を行った。このデータベースには、各測定局で観測された Ox 濃度が昼間平均値と昼間最大値の月平均値及び年平均値という形で収録されている。ここでの昼間とは午前 5 時から午後 8 時までと定義されている。2001 年に施行された自動車 NOx・PM 法では、大気汚染の激しい埼玉県、千葉県、東京都、神奈川県、愛知県、三重県、大阪府、兵庫圏の一部の市区町村を対策地域に指定し、重点的に対策を行っている。この対策地域は、環境省が測定局の観測データをまとめる際にも別個に扱われており、日本国内における汚染地域の代表と見なされている。対策地域（Regulated）、非対策地域（Non-regulated）別に、一般局で観測された Ox 濃度の昼間平均値と昼間最大値の 1985～2008 年間の月別平均値を Fig. 1.4 に示す。対策地域、非対策地域ともに濃度が 5 月に最大、12 月に最小となる類似した季節変動を有しており、広域的な影響を受けた変動であることが示唆される。春季の高濃度は、西風が優勢な気象条件による大陸からの輸送が一因として考えられる（Wild and Akimoto, 2001）。また、春季は成層圏からの O₃ の降下の影響を受けやすい季節でもある（Wakamatsu et al., 1989）。夏季には光化学反応が活発であるものの、南風が優勢な気象条件により、南方より清浄な大気が輸送されるため、春季よりも濃度が低くなっている。ただし、7 月と 8 月の昼間最大値については、非対策地域よりも対策地域の方が高く、夏季の都心部では光化学反応による短時間の O₃ の生成が顕著であることを表している。他の季節には昼間最大値、昼間平均値ともに、対策地域よりも非対策地域の方が濃度が高い。都心部で多く排出される NO により O₃ の化学的消費が進むことなどが要因として考えられる。

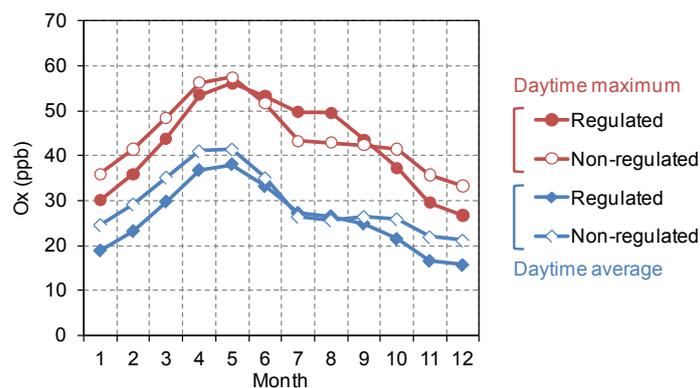


Fig. 1.4. Monthly variations of daytime average and maximum concentrations of photochemical oxidants averaged during 1985-2008 at general ambient monitoring stations in regulated and non-regulated areas.

対策地域、非対策地域別に、1985～2008年に一般局で観測されたOx濃度の昼間平均値と昼間最大値の年間及び季節別平均値の推移をFig. 1.5に示す。年間平均値はいずれも徐々に増加しており、対策地域と非対策地域の差が小さくなる傾向が見られる。同様の傾向は春季(MAM)と秋季(SON)にも見られ、これらの季節においてより広域的な影響がより強くなってきていると考えられる。一方、夏季(JJA)には対策地域の昼間最大値の年々変動の幅が大きく、非対策地域との差は縮まっていない。気象条件の違いにより、光化学反応が活発な年と活発ではない年があるものの、依然として都市における短時間のO₃生成の影響が大きいと考えられる。冬季(DJF)には、昼間平均値、昼間最大値ともに1995年頃以降は横ばい傾向を続けており、対策地域と非対策地域の値の差もほとんど変わっていない。冬季の都市におけるNOによるO₃の化学的消費の影響も依然として大きいと言える。

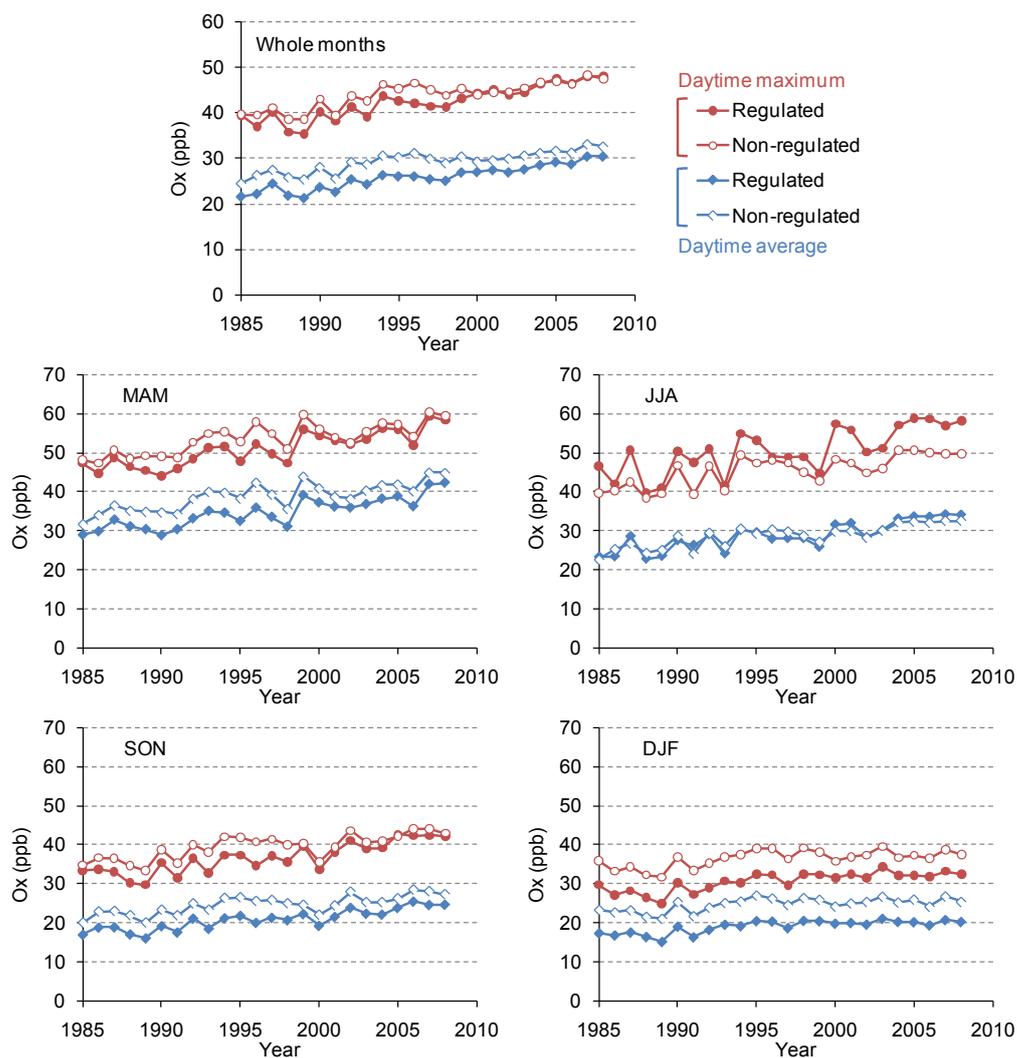


Fig. 1.5. Trends of annual and seasonal daytime average and maximum concentrations of photochemical oxidants at general ambient monitoring stations in regulated and non-regulated areas during 1985-2008.

以上の解析結果から、 NO_2 、 $\text{PM}_{2.5}$ 、 O_3 が、日本国内のさらなる大気質改善に向けた残存課題として抽出される。ただし、これらの3物質の濃度低減に向けた効果的な方策を検討する場合、考慮すべき空間スケールが互いに異なる。 NO_2 は沿道で環境基準を超過しており、沿道とその周辺大気の影響が重要であるが、 NO_2 は NO と O_3 の反応により生成されることから、 O_3 の動向も考慮する必要がある。 $\text{PM}_{2.5}$ は沿道と都市部の濃度差がほとんど無くなり、非都市部でも濃度が

環境基準に迫っていることから、今後は都市の高濃度とともに、国外からの越境輸送も考慮する必要がある。O₃については、都心部よりも郊外や後背地の方が濃度が高い傾向にあり、大気中寿命も比較的長いため、半球規模の輸送まで考慮する必要があると同時に、都市部における夏季の短時間での光化学反応による生成や、冬季のNOによる化学的消費も依然として重要である。

一方、NO₂の一部やPM_{2.5}中の一次粒子成分は発生源から直接大気に排出されるものの、NO₂の残り大部分やPM_{2.5}中の二次粒子成分、そしてO₃はいずれも主に大気中で二次的に生成される物質であるという共通点を有する。これらの成分がかかわる大気中の光化学反応サイクルの概略図 (Meng et al., 1997) を Fig. 1.6 に示す。発生源から排出されるNOは大気中のO₃と反応し、NO₂が生成される。都心部の方がO₃の平均濃度が低い傾向は、この反応の影響による。NO₂は紫外線を受けてNOとOに解離し、Oは直ちにO₂と反応してO₃が生成される。これらの反応のみであれば、NO₂とO₃の濃度の和は一定となり、O₃はそれほど高濃度にはならない。一方、Oと水蒸気の反応などにより生成するOHラジカルは、COや揮発性有機化合物 (VOC、図中ではRH)、アルデヒド (RCHO) などと反応し、HO₂やRO₂ラジカルが生成される。これらのラジカルとNOが反応すると、O₃が化学的に消費されずにNOがNO₂に酸化されることから、その後のNO₂からの生成によりO₃が増加する。また、O₃の生成後、NOとOHラジカルが再生成されるため、O₃の生成が繰り返され、高濃度に至る場合がある。さらに、OHラジカルは二次粒子成分の生成にも大きく影響する。OHラジカルにより、NO_xはHNO₃、SO₂はH₂SO₄、炭化水素は半揮発性の有機化合物に酸化され、これらの成分から二次粒子が生成される。

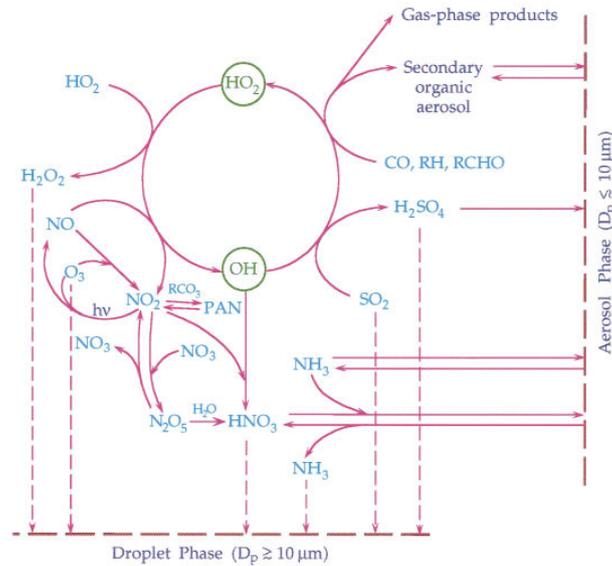


Fig. 1.6. Photochemical reaction cycle in the atmosphere (Meng et al., 1997).

このように、 NO_2 、 O_3 、 $\text{PM}_{2.5}$ は大気中の複雑な光化学反応の影響を受けるため、多くの場合、濃度と前駆物質の排出量との関係は線形ではない。特に O_3 は、 NO_x と VOC に対して強い非線形性を示すことが知られている。 NO_x と VOC に対する O_3 の濃度等値線図の一例 (Kannari et al., 2010) を Fig. 1.7 に示す。縦軸が NO_x 濃度、横軸が VOC 濃度で、等値線が NO_x と VOC の濃度に対応する O_3 の濃度を表している。等値線の形状は、気象条件や VOC の組成など、さまざまな要因により変化する。黒細線が引かれている尾根よりも上部では、 VOC が減少すれば O_3 濃度は低下するが、 NO_x が減少しても O_3 濃度は低下せず、逆に増加する可能性を示している。この領域は **VOC-limited** と呼ばれている。先に示した通り、日本国内では NO_x と VOC が減少しているにもかかわらず、 O_3 が増加傾向にあるが、その要因として、日本国内の NO_x と VOC の関係が **VOC-limited** の領域にある可能性が示唆される。逆に、尾根よりも下部では、 NO_x が減少すると O_3 濃度は低下するが、 VOC が変化しても O_3 濃度はほとんど変化しない。この領域は **NO_x -limited** と呼ばれている。 O_3 濃度の動向を予測するためには、このような NO_x や VOC に対する複雑な関係を考慮する必要がある。

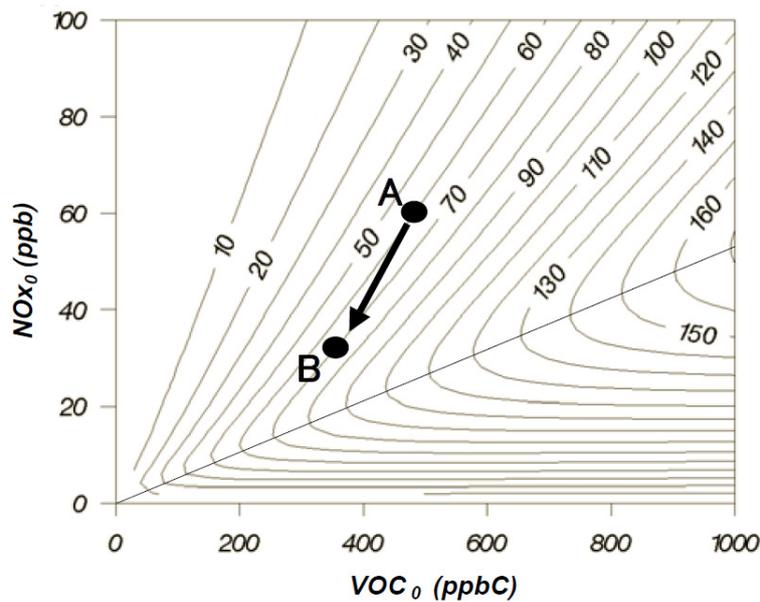


Fig. 1.7. An example of the ozone isopleth that indicate the relationship of ozone against NO_x and VOC concentrations (Kannari et al., 2010).

したがって、NO₂、O₃、PM_{2.5} 濃度の効果的な濃度低減策を検討するに際しては、前駆物質の排出量との非線形な関係を表現するために、大気中での輸送や沈着に加え、光化学反応が組み込まれた 3 次元大気シミュレーションが必須となる。

1.2 本研究の目的

本研究では、NO₂、PM_{2.5}、O₃ といった日本国内大気質の残存課題の解決に資する知見を得ることを目的とする。そのために、半球～領域スケールと領域～都市スケールの 2 種類の 3 次元大気シミュレーションの枠組みを構築する。

前節の議論を踏まえると、残存課題の解決には少なくとも 2 つの不確実性が存在する。一つは、物質による空間スケールの違いの影響である。特に O₃ については、局所的な光化学反応による生成だけではなく、半球規模までの輸送を考慮する必要がある (Akimoto, 2003)。そこで本研究では、半球～領域スケールのシミュレーションを用い、

- (1) 日本国内の地表面 O_3 濃度に対する東アジア外からの輸送の影響
- (2) 日本国内の地表面 O_3 濃度に対する東アジアの排出量と気象条件の影響

を明らかにする。過去にも東アジアの O_3 濃度に対する排出量や気象条件の影響を解析した研究（例えば Kurokawa et al., 2009）は存在するが、東アジア外からの輸送の影響について同様のスケールのシミュレーションで検討した例は見られない。そこで (1) では、東アジア外からの輸送に着目し、日本国内の地表面 O_3 濃度に対する影響を解析する。また、Kurokawa et al. (2009) のように、先行研究は日本への越境輸送の影響が大きい春季を対象にしたものが多く、他の季節を対象にした研究は限られている。(2) では、(1) で明らかにする東アジア外からの輸送に加え、東アジアの排出量と気象条件が、春季だけではなく全ての季節の地表面 O_3 濃度に及ぼす影響について解析する。

もう一つの不確実性は、光化学反応の影響である。 NO_2 、 $PM_{2.5}$ 、 O_3 の大部分は大気中の光化学反応を経て二次的に生成され、その濃度は必然的に光化学反応の影響を受けることから、それを正確に理解することが求められる。特に都市部では前駆物質の排出が多く、光化学反応の影響も大きいと考えられる。(1)、(2) で用いる半球～領域スケールのシミュレーションは比較的解像度が粗いため、数十 km の範囲での平均的な濃度に対する様々な影響を解析するには適しているが、都市部の詳細な光化学反応を再現するには適していない。そこで本研究では、高解像度の領域～都市スケールのシミュレーションを使用し、

- (3) 日本の都心部の汚染大気における大気化学プロセスの役割

を明らかにする。ここでは、光化学反応の影響を反映する重要な指標として OH 反応性に着目した解析を行い、都心部における様々な大気汚染物質濃度に対する光化学反応の影響を明らかにする。その結果から、現状のシミュレーション

には光化学反応の観点からどのような問題点があり、それが大気中の汚染物質濃度にどの程度影響を及ぼす可能性があるかを把握する。

以上の結果から、半球規模に至る空間スケールと、光化学反応が及ぼす影響を把握した上で、残存課題である NO_2 、 $\text{PM}_{2.5}$ 、 O_3 について、高解像度の領域～都市スケールのシミュレーションを用い、

(4) 日本の都心部の大気質に対する将来の国内人為起源排出量と越境輸送の影響

を予測する。これら (1) ～ (4) の研究を行うことにより、日本国内の大気質にかかわる残存課題について、半球～領域～都市の空間スケールと、現在～将来の時間スケール、さらには光化学反応の影響を明らかにし、課題解決に向けた有用な知見を得ることができる。

1.3 本論文の構成

第 2 章では、本研究で構築した領域～都市スケールと半球～領域スケールの 2 種類の 3 次元大気シミュレーションの枠組みについて述べる。第 3 章では、半球～領域スケールのシミュレーションによる地表面 O_3 濃度の再現性を検証した上で、日本国内の地表面 O_3 濃度に対する東アジア外からの輸送の影響を解析した内容を述べる。第 4 章では、同じく半球～領域スケールのシミュレーションにより、日本国内の地表面 O_3 濃度に対する東アジアの排出量と気象条件の影響を解析した内容を述べる。第 5 章では、領域～都市スケールのシミュレーションによる再現性を OH 反応性の観点から検証した上で、日本の都心部の汚染大気における大気化学プロセスの役割を解析した内容を述べる。第 6 章では、日本の大気質の残存課題である NO_2 、 $\text{PM}_{2.5}$ 、 O_3 について、領域～都市スケールのシミュレーションによる濃度再現性を検証した上で、将来の人為起源排出量と

越境輸送がこれらの物質濃度に及ぼす影響を予測した内容について述べる。

第2章 3次元大気シミュレーションの枠組み構築

本研究では、領域～都市スケールと半球～領域スケールの2種類の3次元大気シミュレーションの枠組みを構築した。本章ではその詳細について述べる。

2.1 領域～都市スケール3次元大気シミュレーション

領域～都市スケールの3次元大気シミュレーションの枠組みの構成を Fig. 2.1 に示す。汚染物質濃度は領域化学輸送モデルの The Community Multi-scale Air Quality modeling system (CMAQ) で計算される。CMAQ への入力となる気象場は、領域気象モデルの The Weather Research and Forecasting Model (WRF) で計算される。排出量の推計には、Fig. 2.1 に示した各種の排出量推計モデルとデータベースが用いられる。数 km 単位の詳細な汚染物質濃度分布を計算することを想定し、対象領域と入力データの空間・時間解像度を可能な限り高めているのが特徴である。本研究では、各要素を結びつけるために、図中に灰色で示した各種ツールの開発を行った。枠組みの詳細について、以下に述べる。

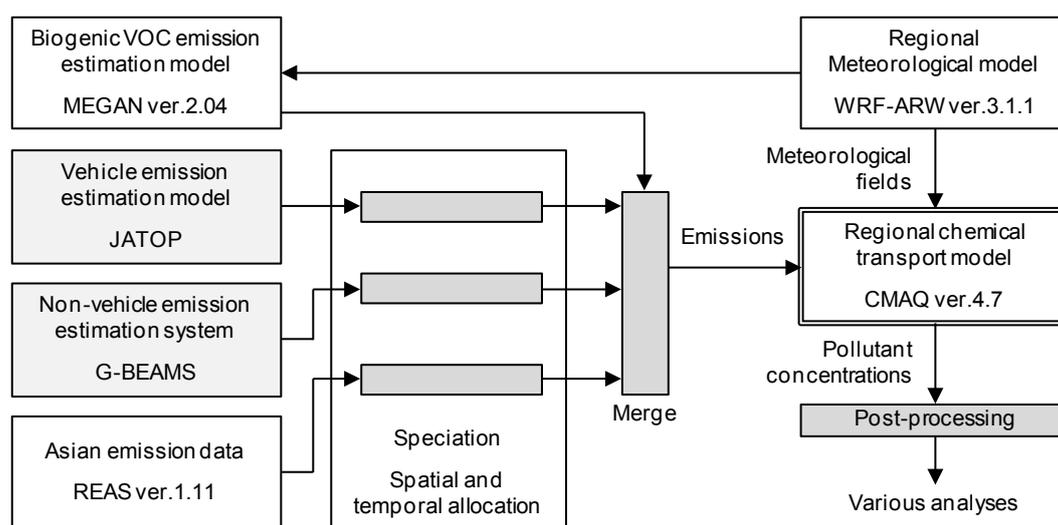


Fig. 2.1. Schematic of the three-dimensional regional air quality simulation framework for the regional to urban scale. Components shown in gray have been developed in this study.

2.1.1 対象領域

本研究で対象とした対象領域を Fig. 2.2 に示す。東アジア、日本、関東の 3 領域を対象にした。首都圏は関東領域内の東京 23 区と周辺都市から構成される。日本政府は、2001 年に自動車 NO_x・PM 法を制定し、指定地域において自動車排気を抑制するための特別な処置を課している。Fig. 2.2 内には、東京 23 区を黒色で、自動車 NO_x・PM 法による首都圏指定地域を灰色で示しており、これらの地域における詳細な汚染物質濃度分布を再現することを想定している。関東領域のメッシュサイズは 4×4 km である。

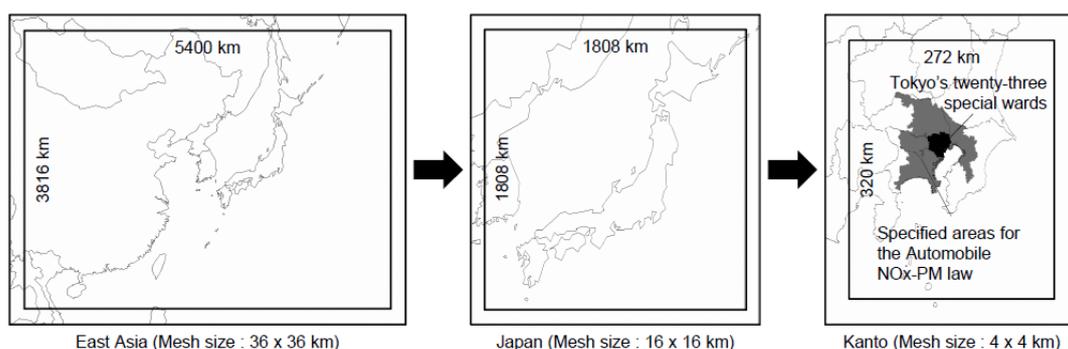


Fig. 2.2. Maps of the target domains used in this study. Outer lines indicate the WRF domains, while inner lines indicate the CMAQ domains. Tokyo's twenty-three special wards and the specified areas for the Automobile NO_x-PM law are shown in black and gray, respectively.

首都圏の大気質は、近傍の発生源だけではなく、関東領域外からの汚染物質の輸送の影響も受けていると考えられる。領域外からの輸送を考慮するために、関東領域の外側に日本領域と東アジア領域を設定した。日本領域は南西諸島を除く日本全域とユーラシア大陸の一部を含んでいる。日本領域のメッシュサイズは 16×16 km である。東アジア領域は日本の他、中国、モンゴル、北朝鮮、韓国、台湾を含んでおり、日本外からの汚染物質の長距離輸送を考慮できるよ

うにした。東アジア領域のメッシュサイズは 36×36 km である。鉛直層数は、地表面から 100 hPa までの間、WRF で 29 層、CMAQ で 19 層である。最下層の高さは全領域で 31 m である。

2.1.2 領域化学輸送モデル

汚染物質濃度の計算には、CMAQ ver. 4.7 (Byun and Schere, 2006) を使用した。CMAQ は、U.S. Environmental Protection Agency (EPA) が開発している領域化学輸送モデルである。対流圏オゾン、微小粒子、毒性物質、酸性雨、視程悪化など、さまざまな大気汚染問題を同じモデルで扱えるように設計されている。また、移流、拡散、光化学反応など、汚染物質濃度を変化させる各プロセスがモデル内でモジュール化されている。それぞれのプロセスについてユーザーコミュニティが開発した複数のモジュールが用意されており、ユーザーは各自の用途に応じて最適なモジュールを選択できるのが大きな特徴である。モデルは無償で入手できるため、世界中で広く用いられている。

本研究で用いたモジュールを Table 2.1 に示す。化学反応メカニズムには SAPRC99 (Carter, 2000)、エアロゾルのモジュールには AERO5 を使用した。SAPRC99 の対象ガス成分を Table 2.2、AERO5 の対象粒子成分を Table 2.3 に示す。排出量、初期濃度、境界濃度は全て SAPRC99 と AERO5 の成分別に与えた。全領域の初期濃度と、東アジア領域の境界濃度には、CMAQ に付随する標準データベースを使用した。スピニアップとして、計算を評価対象期間の 1 ヶ月前から開始させることにより、初期濃度の影響を排除した。日本領域、関東領域の境界濃度には外側の領域の計算結果を用い、領域外からの輸送を考慮した。海塩粒子の排出量は、気象条件の関数として AERO5 内で算出される。

時間的に変化する入力データは全て 1 時間毎に与え、計算は 1 日単位で行った。排出量については、対象日の月や曜日に対応したデータを選択し、一つのファイルに集約して用いた。計算後、1 時間毎の平均汚染物質濃度と乾性沈着量、

湿性沈着量、視程に関するパラメータが出力される。指定地点の時系列濃度、一定期間の平均濃度など、出力データを目的に応じて加工するツールを多数作成し、解析に用いた。

Table 2.1. Numerical options, modules and data used in the WRF and CMAQ simulations.

| Model | Option | Setting |
|-------|---------------------------|--|
| CMAQ | Advection | Yamartino |
| | Vertical diffusion | ACM2 |
| | Chemical mechanism | SAPRC99 |
| | Aerosol | AERO5 |
| | Cloud | ACM |
| WRF | Microphysics | WSM 3-class simple ice (for East Asia and Japan domains) Lin et al. (for Kanto domain) |
| | Longwave radiation | RRTM |
| | Shortwave radiation | Dudhia |
| | Surface layer | MM5 similarity |
| | Land surface | Unified Noah land-surface model |
| | Planetary boundary layer | ACM2 PBL |
| | Cumulus | Betts-Miller-Janjic (for East Asia and Japan domains) N/A (for Kanto domain) |
| | Analysis data | NCEP global analysis |
| | Sea surface temperature | NCEP RTG_SST |
| | Grid nudging coefficients | 1.0×10^{-4} |
| | Landuse data | USGS |
| | | J-IBIS (in Japan islands) |

Table 2.2. Gaseous species treated in SAPRC99.

| Name | Description | Name | Description |
|---------|--|----------|---|
| NO2 | Nitrogen Dioxide | ACET | Acetone |
| NO | Nitric Oxide | NPHE | Nitrophenols |
| O3P | Ground State Oxygen Atoms | PHEN | Phenol |
| O3 | Ozone | BZNO2_O | Nitro-substituted Phenoxy Radical |
| NO3 | Nitrate Radical | HOCOO | Radical formed when Formaldehyde reacts with HO2 |
| N2O5 | Nitrogen Pentoxide | | |
| HNO3 | Nitric Acid | HCOOH | Formic Acid |
| O1D2 | Excited Oxygen Atoms | RCHO | Lumped C3+ Aldehydes |
| HO | Hydroxyl Radicals | GLY | Glyoxal |
| HONO | Nitrous Acid | MGLY | Methyl Glyoxal |
| HO2 | Hydroperoxide Radicals | BACL | Biacetyl |
| CO | Carbon Monoxide | CRES | Cresols |
| HNO4 | Peroxynitric Acid | BALD | Aromatic aldehydes |
| HO2H | Hydrogen Peroxide | METHACRO | Methacrolein |
| SO2 | Sulfur Dioxide | MVK | Methyl Vinyl Ketone |
| SULF | Sulfates | ISOPROD | Lumped isoprene product species |
| C_O2 | Methyl Peroxy Radicals | DCB1 | Reactive Aromatic Fragmentation Products that do not undergo significant photodecomposition to radicals |
| HCHO | Formaldehyde | | |
| COOH | Methyl Hydroperoxide | | |
| MEOH | Methanol | DCB2 | Reactive Aromatic Fragmentation Products which photolyze with alpha-dicarbonyl-like action spectrum |
| RO2_R | Peroxy Radical Operator representing NO to NO2 conversion with HO2 formation | | |
| ROOH | Lumped higher organic hydroperoxides | DCB3 | Reactive Aromatic Fragmentation Products which photolyze with acrolein action spectrum |
| R2O2 | Peroxy Radical Operator representing NO to NO2 conversion without HO2 formation | | |
| RO2_N | Peroxy Radical Operator representing NO consumption with organic nitrate formation | ETHENE | Ethene |
| RNO3 | Lumped Organic Nitrates | ISOPRENE | Isoprene |
| MEK | Ketones and other non-aldehyde oxygenated products which react with OH radicals slower than $5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-2} \text{ sec}^{-1}$. | TRP1 | Terpenes |
| PROD2 | Ketones and other non-aldehyde oxygenated products which react with OH radicals faster than $5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-2} \text{ sec}^{-1}$. | ALK1 | Alkanes and other non-aromatic compounds that react only with OH, and have $k_{OH} < 5 \times 10^2 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ |
| CCO_O2 | Acetyl Peroxy Radicals | ALK2 | Alkanes and other non-aromatic compounds that react only with OH, and have k_{OH} between 5×10^2 and $2.5 \times 10^3 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ |
| PAN | Peroxy Acetyl Nitrate | ALK3 | Alkanes and other non-aromatic compounds that react only with OH, and have k_{OH} between 2.5×10^3 and $5 \times 10^3 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ |
| CCO_OOH | Peroxy Acetic Acid | ALK4 | Alkanes and other non-aromatic compounds that react only with OH, and have k_{OH} between 5×10^3 and $1 \times 10^4 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ |
| CCO_OH | Acetic Acid | ALK5 | Alkanes and other non-aromatic compounds that react only with OH, and have k_{OH} greater than $1 \times 10^4 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ |
| RCO_O2 | Peroxy Propionyl and higher peroxy acyl Radicals | | |
| PAN2 | PPN and other higher alkyl PAN analogues | ARO1 | Aromatics with $k_{OH} < 2 \times 10^4 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ |
| CCHO | Acetaldehyde | ARO2 | Aromatics with $k_{OH} > 2 \times 10^4 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ |
| RCO_OOH | Higher organic peroxy acids | BENZENE | Benzene |
| RCO_OH | Higher organic acids | OLE1 | Alkenes (other than ethene) with $k_{OH} < 7 \times 10^4 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ |
| BZCO_O2 | Peroxyacyl radical formed from Aromatic Aldehydes | OLE2 | Alkenes with $k_{OH} > 7 \times 10^4 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ |
| PBZN | PAN analogues formed from Aromatic Aldehydes | SESQ | Sesquiterpenes |
| BZ_O | Phenoxy Radicals | NH3 | Ammonia |
| MA_RCO3 | Peroxyacyl radicals formed from methacrolein and other acroleins | HCL | Hydrogen chloride |
| MA_PAN | PAN analogue formed from Methacrolein | | |
| TBU_O | t-Butoxy Radicals | | |

Table 2.3. Aerosol species treated in the AERO5 module.

| Name | Size modes | Description |
|------------|------------|---------------------------------------|
| ASO4 | I, J, K | Sulfate |
| ANH4 | I, J, K | Ammonium |
| ANO3 | I, J, K | Nitrate |
| AALK | J | SOA from "long" alkanes |
| AXYL (1-3) | J | SOA from low-yield aromatics |
| ATOL (1-3) | J | SOA from high-yield aromatics |
| ABNZ (1-3) | J | SOA from benzene |
| ATRP (1-2) | J | SOA from monoterpenes |
| AISO (1-3) | J | SOA from isoprene |
| ASQT | J | SOA from sesquiterpenes |
| AORGC | J | SOA produced in clouds |
| AORGPA | I, J | Primary anthropogenic organic aerosol |
| AEC | I, J | Elemental carbon |
| A25 | I, J | Other components in fine aerosol |
| ACORS | K | Coarse anthropogenic aerosol |
| ASOIL | K | Coarse soil-derived aerosol |
| AH2O | I, J, K | Aerosol water |
| ANA | I, J, K | Sodium |
| ACL | I, J, K | Chloride |
| AOLGA | J | Anthropogenic organic oligomers |
| AOLGB | J | Biogenic organic oligomers |

(1-3) or (1-2) : Number of products from precursors

I : Aitken mode, J : Accumulation mode, K : Coarse mode

2.1.3 領域気象モデル

気象場の計算には、Advanced Research WRF (WRF-ARW) ver. 3.1.1 (Skamarock et al., 2008) を使用した。WRF は、気象予報と大気研究の両方の用途に資するために、アメリカの The National Center for Atmospheric Research (NCAR) と The National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) が中心になって開発している次世代の領域気象モデルである。WRF には、Advanced Research WRF (ARW) と、Nonhydrostatic Mesoscale Model (NMM) の 2 つのバージョンが存在し、本研究では前者を使用した。ARW では、完全圧縮非静水圧流体力学方程式が用いられ、スカラーは保存される。大気中の各物理現象のスキームや解法について数多くのオプションが用意されており、ユーザーは各自の用途に応じ

た最適なオプションを選択することができる。CMAQ と同様に、モデルは無償で入手可能である。CMAQ は、WRF-ARW の出力ファイルを CMAQ の入力ファイルに変換するインターフェースを備えているため、CMAQ のユーザーにも広く用いられている。

本研究で用いたオプションとデータを Table 2.1 に示す。解像度 1 度、6 時間毎の National Centers for Environmental Prediction (NCEP) 客観解析データを初期・境界条件と同化に使用した。海水温には NCEP の解像度 0.5 度、24 時間毎のデータ (RTG_SST) を使用した。土地利用には、United States Geological Survey (USGS) のデータを使用した。日本国内では、土地利用状況をより正確に反映させるために、環境省生物多様性情報システム (J-IBIS) の 3 次メッシュ (約 1×1 km) 別植生データを USGS の土地利用カテゴリーに当てはめて使用した。東アジア領域の計算は単独に行ったが、日本領域と関東領域の計算は同時に行い、両領域間の相互作用を考慮した。計算結果は 1 時間毎に CMAQ に提供した。

2.1.4 生物起源 VOC 排出量

生物起源 VOC 排出量の推計には、Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature (MEGAN) (Guenther et al., 2006) ver. 2.04 を使用した。MEGAN は、全球の生物起源 VOC 排出量を推計するために、NCAR で開発されているモデルである。モデルだけではなく、推計に用いられる全球の葉面積、樹種、排出係数グリッドデータが解像度 30 秒 (約 1×1 km) という高解像度で用意されている。また、CMAQ の気象入力ファイルを直接読み込み、メッシュ別の植生と気象条件に対応した排出量を算出することが可能である。本研究では、セスキテルペンからの有機二次粒子生成が考慮されている CMAQ の AEROS5 モジュールに対応させるため、セスキテルペンの排出量を別個に推計できるように改良を加えて使用した。

2.1.5 日本国内自動車排出量

日本国内の自動車排出量推計には、The Japan Auto-Oil Program (JATOP) の広域自動車排出量推計モデルを使用した。このモデルでは、走行時排出量、始動時排出量、蒸発排出量 (Running loss、Hot soak loss、Diurnal breathing loss)、巻き上げ粉じん、タイヤ摩耗排出量が推計される。推計対象物質は SO₂、NO_x、全炭化水素 (THC)、CO、NH₃、SPM である。排出量は時間別、平日休日別、月別に推計される。自動車 NO_x・PM 法による車両代替の促進や、8 都県市ディーゼル車規制による後処理装置の装着が考慮されている。また、故障車や改造車のように、通常の自動車よりも排出量が格段に多い、いわゆるハイエミッターからの高排出量も考慮されている。

走行時の排出量は、基本的に排出係数に走行量を乗じて求められる。走行量には、平成 11 年の道路交通センサスデータを使用した。このデータには、幹線道路 1 本 1 本の走行量データが収録されており、デジタル道路地図上の道路と対応付けることで、地理情報システム (GIS) を用いてあらゆる解像度に切り出すことができる。ただし、道路交通センサスは全ての道路を網羅していないため、自動車の全走行量総量を集計した国土交通省の自動車輸送統計調査とは差異が生じる。この自動車輸送統計調査と道路交通センサスとの走行量総量の差を、道路交通センサス対象外の細街路の走行量と見なし、幹線道路周辺に割り当てた。また、平成 11 年から他の年への年次補正にも、自動車輸送統計調査を用いた。始動時排出量などは、走行量ではなく保有台数に依存する。自動車検査登録情報協会による市町村別保有台数データをデジタル地図上に割り付け、走行量と同様に GIS であらゆる解像度に切り出し可能とした。本研究では、走行量と保有台数を全日本で 2 次メッシュ (約 10×10 km)、関東地方で 3 次メッシュ単位に切り出し、メッシュ別に排出量を推計した。例として、推計された NO_x の排出量分布を Fig. 2.3 に示す。日本全国の分布では、東京、名古屋、大阪といった都市部を中心に、排出量が高くなっている。また、関東地方の分布で

は、高速道路を中心に排出量が高い様子が伺える。日本領域では2次メッシュ、関東領域では3次メッシュのデータを使用し、領域内の各メッシュへと面積按分した。

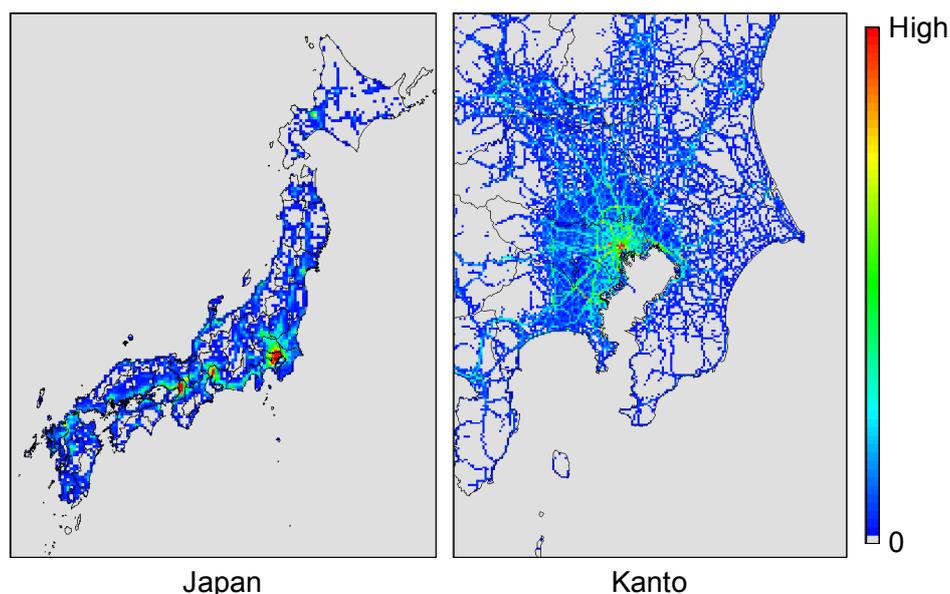


Fig. 2.3. Distributions of estimated vehicle NOx emissions.

NOx、THC、SPMの排出量は、それぞれNOとNO₂、SAPRC99のVOC成分、個別粒子成分に組成分解した後、CMAQに入力する。NOx排出量に対するNO₂の比率はガソリン車で2%、ディーゼル車で13%としたが、新しいディーゼル車については、酸化触媒の装着を想定し、NO₂の比率を44%とした。THCはメタンを除いた上でSAPRC99のVOC成分に分解され、THCとして同定されない含酸素化合物が追加される。SPMは粗大粒子と微小粒子に分解され、微小粒子はさらに元素状炭素(EC)、有機炭素(OC)、SO₄²⁻、NO₃⁻、その他の成分に分解される。VOCとSPMの組成分解には、Japan Clean Air Program(JCAP)IIの組成分解データ(森川, 2008)を使用した。自動車排気中のSPMは全て微小粒子と仮定される。

2.1.6 日本国内自動車以外排出量

日本国内の自動車以外の人為起源からの排出量推計には、The Georeference-Based Emission Activity Modeling System (G-BEAMS) (Nansai et al., 2004) を用いた。G-BEAMS は、国立環境研究所と JATOP が共同で開発している排出量推計システムである。推計対象物質は SO₂、NO_x、非メタン炭化水素 (NMVOC)、CO、NH₃、SPM、PM_{2.5} である。年間排出量を推計した後、部門毎に設定されている分配係数を乗じて月別、時間別排出量に分解した。自動車の排出量推計は、メッシュ別に切り出した走行量や保有台数から排出量を推計するボトムアップ手法を採用しているのに対し、G-BEAMS は、エネルギー消費量などの活動量が得られる都道府県などの広い単位でまず排出量を推計し、メッシュ別の人口や GDP など、各部門の活動状況を表現し、かつより細かい解像度を有する代用データを用いて、排出量をメッシュに割り当てるトップダウン手法を採用している。本研究では、最終的な解像度を全日本で 2 次メッシュ、関東地方で 3 次メッシュとした。前者は日本領域、後者は関東領域で用い、領域内の各メッシュへと面積按分した。

環境省は、日本国内の揮発性有機化合物排出量インベントリを整備している。G-BEAMS で推計された VOC 排出量総量は、環境省のインベントリにおける排出量総量に合うように補正した。ただし、環境省のインベントリには含まれているが、G-BEAMS には含まれていない部門の排出量は、その空間分布と時間変動が不明であるため無視した。大規模煙源と船舶については、East Asian Air Pollutant Emissions Grid Database (EAGrid-2000) (Kannari et al., 2007) に準ずるデータを使用した。個々の大規模煙源に対して、煙突高さや吐出速度などの情報が得られており、これらの情報から排煙の上昇を算出した。組成分解には、JCAP II の組成分解データ (森川, 2008) を使用した。

例として、大規模煙源と船舶を含む自動車以外の NO_x 排出量分布を Fig. 2.4 に示す。日本全国の分布では、東京、名古屋、大阪といった都市部をはじめ、

工業地帯のある瀬戸内海などの沿岸で排出量が高くなっている。関東地方の分布では、東京都心部で排出量が高く、沿岸部には大規模煙源による高排出量が点在している。成田空港や羽田空港を離発着する航空機の排出量も見受けられる。図中で明らかなように、現状では船舶の排出量は内海に限られており、外航中の排出量は考慮されていない。

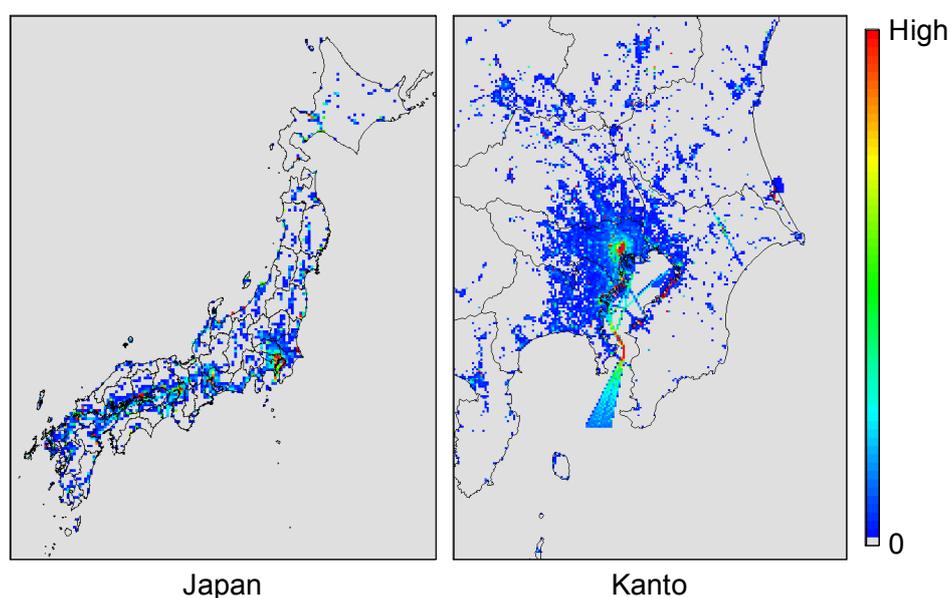


Fig. 2.4. Distributions of estimated anthropogenic NOx emissions except for vehicles.

2.1.7 日本以外の人為起源排出量

日本以外の人為発生源と船舶からの排出量には、Regional Emission inventory in Asia (REAS、Ohara et al., 2007) ver.1.11 を使用した。REAS の詳細については、2.2.4 で後述する。東アジア領域全域と日本領域の日本列島外において、解像度 0.5 度単位の年間一律の排出量を各メッシュに面積按分して与え、時間的な変動は考慮しなかった。日本以外のバイオマスバーニングによる排出量は、本研究では考慮しなかった。

2.2 半球～領域スケール 3次元大気シミュレーション

半球～領域スケールの3次元大気シミュレーションの枠組みの構成を Fig. 2.5 に示す。領域気象モデルの WRF に化学輸送計算がオンラインで組み込まれた領域気象・化学輸送オンライン結合モデルの WRF/chem で気象場と化学輸送の計算が同時に行われる。境界濃度を全球化学輸送モデルの CHASER から提供することにより、領域スケールに対する全球スケールの輸送の影響が考慮される。

2.1 で述べた領域～都市スケールのシミュレーションよりも単純な構成となっており、都市部の詳細な汚染物質濃度分布を計算するには解像度が不十分であるが、半球規模の輸送を考慮しながら数十 km の範囲の平均的な汚染物質濃度を再現することを想定した構成となっている。本研究では、各要素を結びつけるために、図中に灰色で示した各種ツールの開発を行った。対象領域と、枠組みの各要素の詳細について以下に述べる。

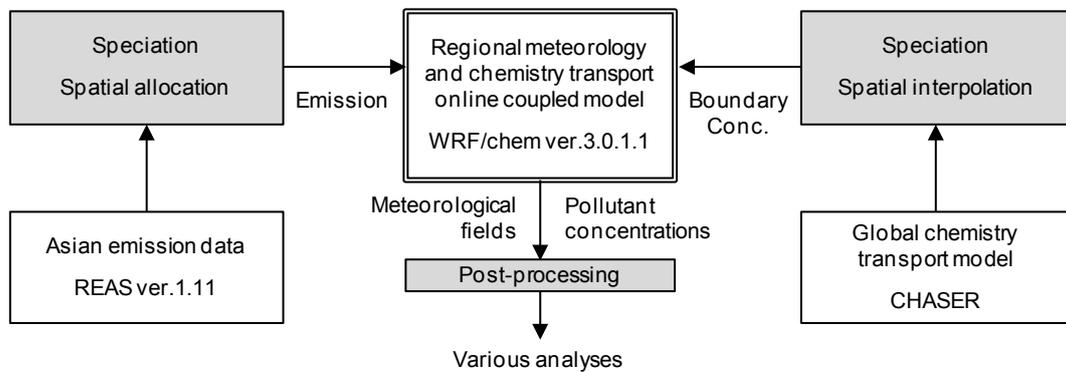


Fig. 2.5. Schematic of the three-dimensional air quality simulation framework for the hemispheric to regional scale.

2.2.1 対象領域

WRF/chem が対象とする領域を Fig. 2.6 に示す。日本、韓国、北朝鮮、台湾、モンゴルと、中国東沿岸の主要部が含まれている。水平座標系はランベルト正角円錐座標系で、領域の中心は北緯 36 度、東経 127.5 度に位置する。グリッド

の大きさは 54×54 km で、グリッド数は東西 $100 \times$ 南北 80 である。鉛直座標系は σ -P 座標系で、最上部は 5047 hPa である。鉛直層数は 25 層で、全ての層の高さは全球モデルと一致している。

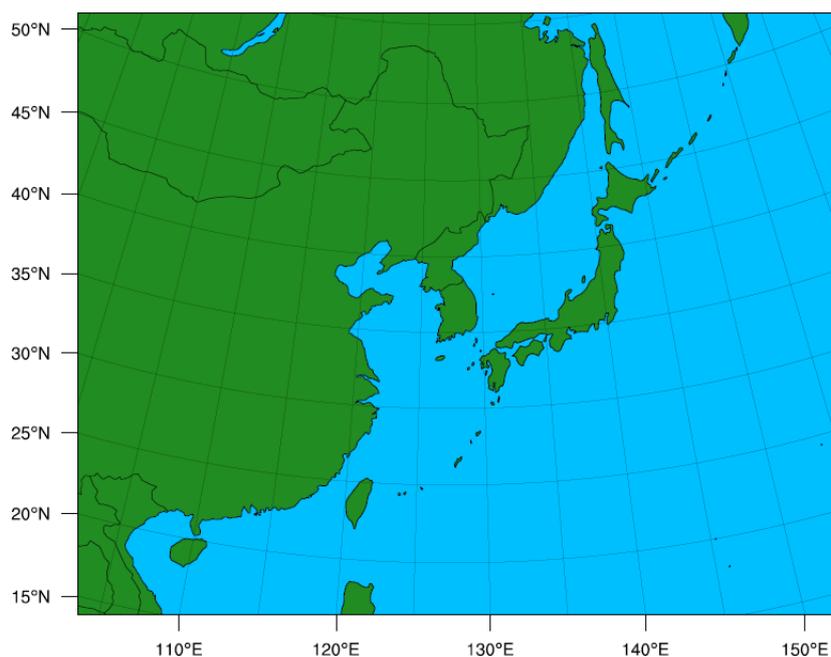


Fig. 2.6. Target domain of the WRF/chem simulation.

2.2.2 領域気象・化学輸送オンライン結合モデル

気象場と化学輸送の計算には、WRF/chem (Grell et al., 2005) ver. 3.0.1.1 を用いた。WRF/chem は、2.1.3 で述べた領域気象モデルの WRF に化学輸送計算が組み込まれた領域気象・化学輸送オンライン結合モデルである。気象場と化学輸送の計算が同時に行われ、エアロゾルと気象の相互作用なども表現可能である。WRF/chem と同様に、2.1.2 で述べた領域化学輸送モデルの CMAQ も、化学輸送計算に広く用いられている。しかし、Lin et al. (2009) や Lam and Fu (2009) は、全球モデルの計算結果を境界濃度として CMAQ の計算に直接使用した場合に、成層圏下部からオゾン (O_3) が過大に下降し、地表面 O_3 の大幅な過大評価

を引き起こすという問題点を指摘している。この問題は特に、CMAQ の計算負荷を減らすために気象モデルの鉛直層を間引いた場合に大きく現れる。CMAQ は気象モデルで別途計算された気象場を用いて化学輸送を計算するオフラインモデルであるため、鉛直輸送計算が気象モデルと整合していないことが一要因として考えられる。一方、オンラインモデルの WRF/chem では、気象場と化学輸送の計算に同じ鉛直層構造と計算スキームが用いられ、整合性が確保される。半球～領域スケールのシミュレーションでは、地表面 O₃ の大幅な過大評価を避けるため、鉛直輸送計算における気象場と化学輸送の整合性を重視し、WRF/chem を選択した。

WRF/chem の計算に用いたオプション、スキーム、入力データを Table 2.4 に示す。解像度 2.5 度、6 時間毎の NCEP/NCAR 再解析データ (Kistler et al., 2001) を初期・境界条件と同化に用いた。生物起源排出量は、Guenther et al. (1994) のスキームによりモデル内で算出される。化学反応メカニズムには、Regional Acid Deposition Model (RADM) 2 (Stockwell et al., 1990) を使用した。RADM2 の対象ガス成分を Table 2.5 に示す。排出量と境界濃度は全て RADM2 の成分に分解して用いた。

Table 2.4. Numerical options, modules and data used in the WRF/Chem simulation.

| Process | Option | Setting |
|--------------------|---------------------------|--------------------------------|
| Meteorology | Microphysics | WRF Single-Moment 3-class |
| | Longwave radiation | Rapid Radiative Transfer Model |
| | Shortwave radiation | Dudhia |
| | Surface layer | MM5 similarity |
| | Land surface | Noah Land Surface Model |
| | Planetary Boundary layer | Yonsei University |
| | Cumulus | Grell 3d ensemble cumulus |
| | Analyses data | NCEP/NCAR global reanalysis |
| | Grid nudging coefficients | 1.0×10^{-4} |
| | Landuse data | USGS |
| | Chemistry | Chemical mechanism |
| Photolysis | | Fast-J |
| Biogenic emissions | | Gunther simple |

Table 2.5. Gaseous species treated in RADM2.

| Name | Description | Name | Description |
|------|---|------|--|
| so2 | Sulfur dioxide | hc8 | Alkanes with HO rate constant greater than 6.8×10^{-12} |
| sulf | Sulfuric acid | eth | Ethane |
| no2 | Nitrogen dioxide | co | Carbon monoxide |
| no | Nitric oxide | ol2 | Ethene |
| o3 | Ozone | olt | Terminal alkenes |
| hno3 | Nitric acid | oli | Internal alkenes |
| h2o2 | Hydrogen peroxide | tol | Toluene and less reactive aromatics |
| ald | Acetaldehyde and higher aldehydes | xyl | Xylene and more reactive aromatics |
| hcho | Formaldehyde | aco3 | Acetylperoxy radical |
| op1 | Methyl hydrogen peroxide | tpan | H(CO)CH=CHCO3NO2 |
| op2 | Higher organic peroxides | hono | Nitrous acid |
| paa | Peroxyacetic acid | hno4 | Pernitric acid |
| ora1 | Formic acid | ket | Ketones |
| ora2 | Acetic acid and higher acids | gly | Glyoxal |
| nh3 | Ammonia | mgly | Methylglyoxal |
| n2o5 | Nitrogen pentoxide | dcb | Unsaturated Dicarbonyl |
| no3 | Nitrogen trioxide | onit | Organic nitrate |
| pan | Peroxyacetyl nitrate and higher PANs | osl | Cresol and other hydroxy substituted aromatics |
| hc3 | Alkanes with HO rate constant between 2.7×10^{-13} and 3.4×10^{-12} | iso | Isoprene |
| hc5 | Alkanes with HO rate constant between 3.4×10^{-12} and 6.8×10^{-12} | ho | Hydroxy radical |
| | | ho2 | Hydroperoxy radical |

2.2.3 全球化学輸送モデル

WRF/chem の対象領域の境界濃度には、全球化学輸送モデルの CHASER (Sudo et al., 2002) によるシミュレーションの計算結果を用いた。CHASER によるシミュレーションの詳細については、Sudo et al. (2002)、Sudo et al. (2007) に述べられている。水平解像度は T42 (2.8×2.8 度) で、鉛直層数は地表面から高度 40km までを含む 32 層である。気象場の初期条件と同化には、NCEP/NCAR の再解析データ (Kistler et al., 2001) が用いられている。1996~2005 年間の排出量は、全球排出量データベースの EDGAR-HYDE 1.4 (Van Aardenne et al., 2001; Olivier and Berdowski, 2001) と EDGAR 32FT2000 (Olivier et al., 2005) を基に、各年別の値が与えられている。2000 年以降のアメリカとアジアからの排出量は、それぞれ U.S. EPA (2007)、U.S. EPA (2006) と REAS で報告されている傾向に合うように調整されている。

CHASER の各グリッドにおける O_3 の日濃度とその他の成分の月平均濃度の計

算値を、WRF/chem の対象領域の境界に内挿した。CMAQ を使用した他の研究 (Kurokawa et al., 2009a; Lin et al., 2009; Lam and Fu, 2009) では、特に成層圏下部について、全球モデルの結果に何らかの補正を加えた上で、領域モデルの境界濃度に使用している。一方、本研究では補正は施さず、成層圏下部含めて CHASER の計算結果をそのまま使用した。

2.2.4 アジア各国の人為起源排出量

アジア各国における人為起源の排出量には、REAS ver. 1.11 (Ohara et al., 2007) を使用した。REAS は、アジア各国の過去～現在～将来にわたる排出量の推計・予測を行った初の排出量インベントリである。推計対象物質は、NO_x、SO₂、CO、Black Carbon (BC)、Organic Carbon (OC)、CO₂、N₂O、NH₃、CH₄、NMVOC である。対象国は中国、日本、韓国、北朝鮮、モンゴル、台湾、ブルネイ、カンボジア、インドネシア、ラオス、マレーシア、ミャンマー、フィリピン、シンガポール、タイ、ベトナム、バングラデシュ、ブータン、インド、ネパール、パキスタン、スリランカ、アフガニスタン、モルジブのアジア諸国で、解像度は 0.5 度である。例として、2000 年における NO_x 排出量分布を Fig. 2.7 に示す。日本をはじめ、朝鮮半島、中国、台湾、インドからの排出量が多い様子がわかる。主要航路の船舶からの排出量も含まれている。

過去に関しては、1980 年から 2003 年まで、毎年の排出量が推計されている。将来については、Reference case (REF)、Policy success case (PSC)、Policy failure case (PFC) の 3 種類のシナリオにおける 2010 年と 2020 年の排出量が予測されている。2004～2009 年の間については、2003 年と 2010 年の排出量から補間したデータが用意されている。年間排出量のみ公開されており、無償でダウンロード可能である。

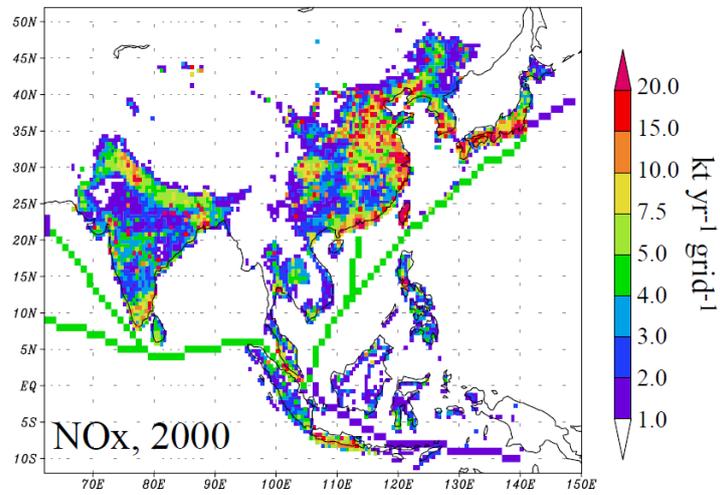


Fig. 2.7. Distribution of NO_x emissions in 2000 estimated in REAS.

第3章、第4章では、1996～2005年の各年の排出量を使用した。時間変動は考慮せず、0.5度単位の年間一律の排出量を WRF/chem の各グリッドに面積按分して与えた。バイオマスバーニングの排出量は、本研究では考慮しなかった。

第 3 章 1996～2005 年の日本国内地表面オゾンに対する東アジア外からの輸送の影響

3.1 はじめに

地表面オゾン (O_3) は人の健康や生態系に対して有害であり、呼吸器系や循環器系に疾患を生じさせる (WHO, 2006)。また、植物の成長を阻害し、農産物の収穫量を減少させる (Wang and Mauzerall, 2004)。 O_3 は大気汚染物質であるだけでなく、気候にも影響を及ぼす。産業革命以降の対流圏 O_3 による放射強制力は、各種の温室効果気体の中で 3 番目に高い値となっている (Forster et al., 2007)。農作物や森林による炭素吸収能力を阻害することにより、大気中の二酸化炭素濃度にも間接的に影響しうる (Sitch et al., 2007)。よって、地表面 O_3 濃度の低減は、大気質の改善と気候変動の抑制の両方の観点から、有益であると言える。

第 1 章で述べたように、日本国内では、 O_3 の主要な前駆物質である窒素酸化物 (NO_x) や非メタン炭化水素 (NMHC) の濃度が厳しい排気規制により低減される一方、 O_3 の濃度は徐々に増加している (環境省, 2010)。主要な前駆物質が減少しているにもかかわらず、 O_3 濃度が増加している理由を解明するために、いくつかの研究が行われている。Kurokawa et al. (2009a) は、1981～2005 年の春季を対象とした 3 次元大気シミュレーションを実行した。Regional Emission Inventory in Asia (REAS) (Ohara et al., 2007) の各年別の排出量を使用したケースと、排出量を 2000 年に固定したケースの計算を行い、前者の方が境界層 O_3 濃度の増加傾向をより良く再現することから、境界層 O_3 濃度の増加が東アジア、特に中国における人為起源からの前駆物質排出量の増加によって引き起こされていると推察した。Tanimoto et al. (2009) は、日本の都市部から遠く離れた山間部における O_3 濃度の増加傾向を観測により明らかにし、遠方からの越境輸送の影響を示唆した。しかし、越境輸送以外の要因も地表面 O_3 濃度の増加傾向に寄与しうる。吉門ら (2004) は、近年の気象条件の変化が地表面 O_3 濃度の増加

傾向に影響している可能性を示している。また、Chatani et al. (2011) は、厳しい排気規制により NO 排出量が大幅に削減され、NO による O₃ の化学的消費が減少したため、首都圏の地表面 O₃ 濃度が増加している可能性について言及している。

地表面近くの O₃ の大気中寿命は夏季で 1~2 週間、冬季で 1~2 ヶ月と長く、ある大陸上の汚染地域で生成された O₃ は、他の大陸へ輸送されうる (Akimoto, 2003)。Vingarzan (2004) は、北半球の中緯度を半球規模で輸送されるバックグラウンド O₃ 濃度の増加傾向を示した。このバックグラウンド O₃ 濃度の増加も、日本の地表面 O₃ 濃度の増加に寄与している可能性がある。そこで本研究では、1996~2005 年の日本国内地表面 O₃ 濃度の年々変動と長期傾向に対する東アジア外からの輸送の影響について、2.2 で述べた半球~領域スケールの 3 次元大気シミュレーションにより明らかにすることを目的とした。領域モデルの対象領域には、東アジア諸国の主要地域が含まれている。その境界濃度を全球モデルから提供し、境界濃度の空間的、時間的な変化が対象領域内の地表面 O₃ 濃度に及ぼす影響について解析を行った。

過去の研究では、日本に対する半球規模の O₃ の輸送の影響を調べるために、全球モデルが用いられている。例えば、Wild et al. (2004) は、カリフォルニア大学 Irvine 校の全球モデルの Frontier Research System for Global Change (FRSGC) 版を用い、ユーラシア大陸を越える汚染物質の輸送が日本の大気質に及ぼす影響について解析を行っている。彼らは、ヨーロッパや北アメリカから排出される前駆物質が日本の大気質に影響しているという結果を示した。ただし、全球モデルの短所の一つとして、解像度が粗く、都市や郊外の大気質を表現するには不十分である点が挙げられる。本研究では、全球モデルよりも細かい解像度で領域規模の大気質を表現するために、2.2 で述べた全球モデルと領域モデルを結合させたシミュレーションの枠組みを構築した。国内の過去の研究 (Yamaji et al., 2006; Yamaji et al., 2008; Kurokawa et al., 2009a) でも、全球モデルの計算結果

が領域モデルの境界濃度として用いられている。モデル相互比較プロジェクトである MICS-Asia II でも、全球モデルの計算結果から作成された境界濃度データが提供されている (Carmichael et al., 2008)。しかし、それらの研究では月平均値を境界濃度として使用するのが通例であり、年変動も考慮されていない。一方、本研究では、Takigawa et al. (2007) と同様に、境界濃度の日々変動や年々変動を考慮している。本研究のもう一つの特徴は、日本の地表面 O_3 濃度の長期傾向を解析するために、領域モデルで 10 年間という長期間のシミュレーションを実行した点である。Kurokawa et al. (2009a) は、1981~2005 年までの 25 年を対象にした長期間のシミュレーションを実行しているが、季節は春季に限られている。本研究では全ての季節を網羅し、春季だけではなく他の季節における地表面 O_3 濃度に対する影響についても解析を行った。

計算条件と評価に用いた観測データについて 3.2 で述べる。シミュレーションによる濃度再現性については 3.3 で議論する。シミュレーションによる計算結果から、1996~2005 年の日本国内の地表面 O_3 濃度の年々変動に対する東アジア外からの輸送の影響を 3.4 で解析する。また、1996~2005 年の日本国内の地表面 O_3 濃度の長期傾向に対する東アジア外からの輸送の影響を 3.5 で解析する。得られた知見を 3.6 にまとめる。

3.2 解析方法

3.2.1 計算条件

本研究では、2.2 で述べた半球~領域スケールの 3 次元大気シミュレーションを用いた。シミュレーションの対象期間は 1996~2005 年の 10 年間とした。東アジア外からの輸送の影響を評価するために、Table 3.1 に示す BXX、B00 の 2 ケースの計算を実行した。BXX ケースでは、各年の境界濃度を使用した。一方、B00 ケースでは、2000 年以外を対象とした計算でも 2000 年の境界濃度を使用した。BXX ケースと B00 ケースの計算結果の差を、2000 年に対する東アジア外か

らの輸送の変動の影響と解釈した。

Table 3.1. Years of boundary concentrations, emissions, and meteorological fields used in the simulation cases performed in this study.

| Cases | Boundary concentrations | Emissions | Meteorological fields |
|-------|-------------------------|-----------|-----------------------|
| BXX | Each year | Each year | Each year |
| B00 | 2000 | Each year | Each year |

3.2.2 観測データ

日本の国設および地方行政の常時監視局で観測された年、月平均濃度のデータベースはウェブサイト（国立環境研究所, 2010）で公開されている。本研究では、1996～2005年の10年間継続して光化学オキシダント（Ox）の観測を行っていた一般局1,045局の観測データを使用した。国や地方行政は、環境基準の達成状況の評価を目的として、常時監視局を設けている。よってほとんどの局は、Fig. 3.1に示すように汚染物質濃度が高い沿岸の都市部に位置している。このデータベースでは、Oxの濃度は昼間平均値と昼間最大値という形で整理されている。昼間は午前5時から午後8時までに相当する。厳密には、OxにはH₂O₂やPANなどの反応成分も含まれるが、実際にはO₃のみ同定可能な観測装置も認証され、一部の局で使用されている。国は、過去の観測データから、O₃以外の微量成分がOx濃度に及ぼす影響は小さいことを示し、Ox濃度をO₃の濃度と読み替えても差し支えないという見解を出している。本研究においても、OxとO₃の濃度の違いは無視した。1,045局平均（以下、日本都市部と称する）の昼間平均濃度の観測値と計算値を、主に評価に使用した。

Acid Deposition Monitoring Network in East Asia (EANET) は、主に後背地における汚染物質濃度の連続観測を行っている。2000～2005年のEANETの10地点における地表面O₃濃度の観測値を、日本の後背地におけるシミュレーションの

再現性を評価するために使用した。EANET の観測地点の位置を Fig. 3.1 に示す。北海道から沖縄までの離島や列島内の後背地に散在している。

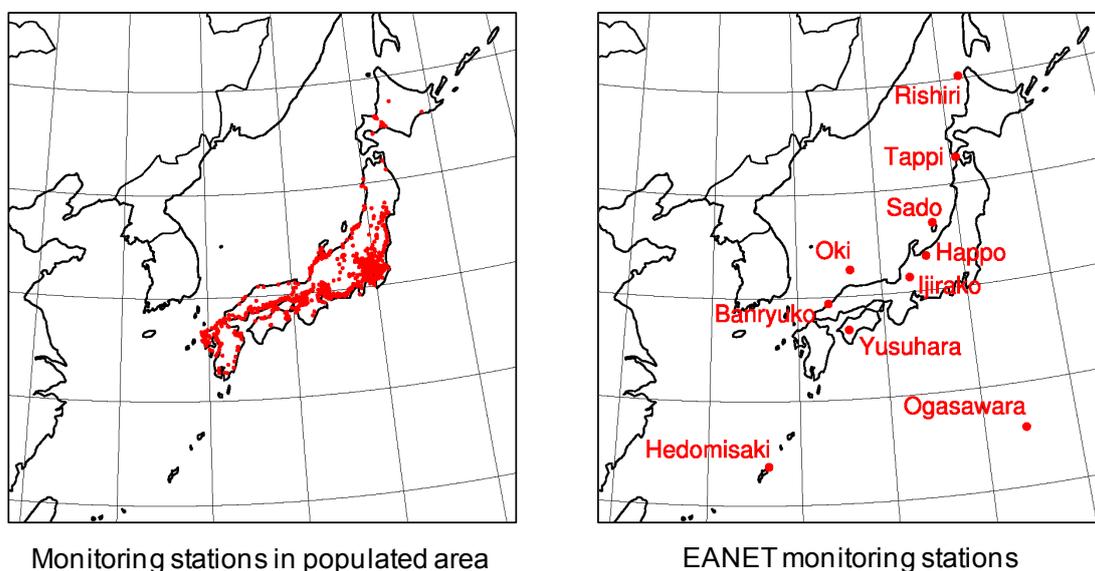


Fig. 3.1 Location maps of monitoring stations in populated area and EANET monitoring stations in Japan which were used in this study.

3.3 シミュレーションによる地表面オゾン濃度の再現性

3.3.1 地表面オゾン濃度の水平分布

BXX ケースで計算された、1996～2005 年の全期間および季節別平均の地表面 O_3 濃度と風速場の水平分布を Fig. 3.2 に示す。全期間の濃度分布では、中国、台湾、朝鮮半島と日本の大部分が高濃度領域に覆われている。濃度分布には明確な季節変動が認められる。春季 (MAM) には、日本は主に大陸からの西風もしくは北西風を受けている。高濃度領域が黄海や東シナ海を覆っており、風下へと広がっている。沿岸では、陸上と海上で明確な濃度の違いが見られる。陸上では海上よりも沈着速度が高いこと、沿岸部に多く存在する発生源から排出される NO により O_3 が化学的に消費されること、陸上と海上の大気安定度の違い、などが影響しているものと思われる。夏季 (JJA) には、太平洋高気圧からの南

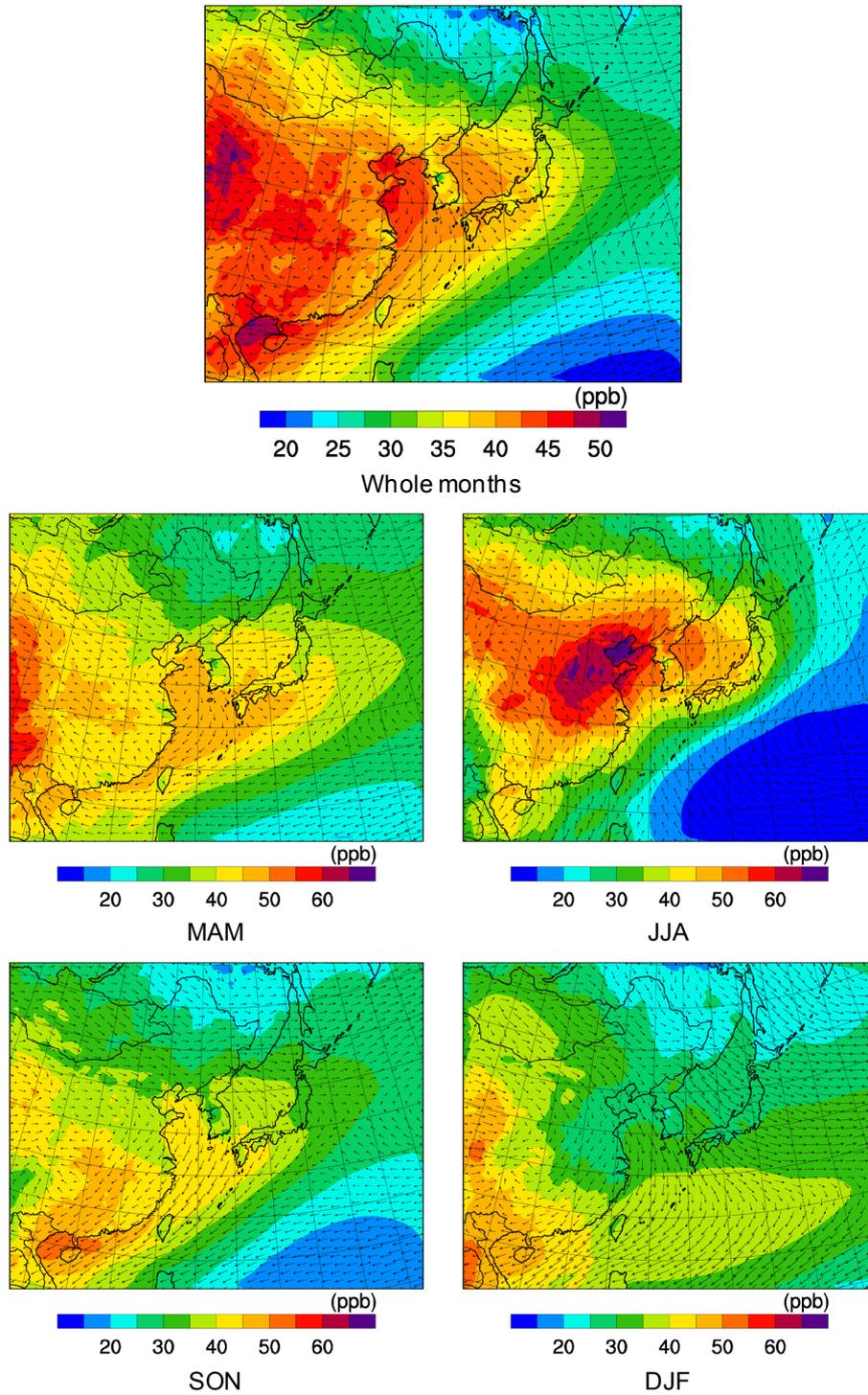


Fig. 3.2 Horizontal distributions of simulated yearly and seasonal surface ozone and wind fields averaged during 1996-2005 in BXX case.

風が、清浄な空気を南海上から日本へ輸送している。一方、中国北東部には高

濃度領域があり、日本にも広がっている。この高濃度領域と、南海上の低濃度領域の狭間で、日本では濃度勾配が大きくなっている。秋季 (SON) の分布は春季と類似しているが、やや違いも見られる。中国北東部から南部への輸送がより顕著であり、南部では濃度が春季よりも高く、北部では低くなっている。冬季 (DJF) には、日本はシベリア高気圧からの清浄な北西風を受けている。また、寒冷で安定した大気の下で、沿岸都市部では排出された NO による化学的な消費により、O₃ の濃度が低くなっている。

Kurokawa et al. (2009a) は、計算された春季の境界層 O₃ 濃度の水平分布において、中国北部と日本が高濃度領域に覆われている特徴を示した。陸上と海上の濃度の違いはそれほど顕著ではないが、地表面 O₃ ではなく、高度 1km までの境界層 O₃ を対象にしているのが要因の一つと考えられる。Lin et al. (2009) は、計算された 2001 年 6 月の O₃ 濃度分布において、高濃度領域が中国北東部に存在する特徴を示した。Zhu et al. (2004) も、計算された夏季の O₃ 濃度の水平分布が北緯 35~45 度、東経 70~130 度の高濃度領域を有する特徴を示した。本研究でも、これらの研究と同様の水平分布が得られている。

日本における地表面 O₃ 濃度の季節変動については後述するが、中国における季節変動について簡単に考察する。地表面 O₃ 濃度の長期変動の観測結果は数例報告されている。Wang et al. (2009) は香港の Hok Tsui で 1994~2007 年の間地表面 O₃ 濃度の連続観測を行い、濃度が 10 月に最大となる月変動を明らかにした。一方、中国東部の Linan では 5 月、中国北部の Shangdianzi では 6 月に濃度が最大となる月変動が、それぞれ Xu et al. (2008) と Lin et al. (2008) によって示されている。本研究で得られた地表面 O₃ 濃度の水平分布は、中国北部と南部の季節変動の違いを再現しているが、北部の夏季の濃度最大値は過大評価であると考えられる。この問題点については 3.3.4 で後述する。

3.3.2 日本都市部の地表面オゾン濃度の月変動

1996～2005年の各月の日本都市部における地表面O₃濃度の観測値と計算値をFig. 3.3に示す。青線とマーカーは昼間平均濃度の観測値、赤線はWRF/chemによるBXXケースの昼間平均濃度の計算値、緑線はBXXケースの日平均濃度の計算値、紫線はCHASERによる日平均濃度の計算値を表している。観測値と計算値には、春に高く初冬に低い規則的な変動が見られる。CHASERは解像度が粗いため、大幅な過大評価となっている。より細かい解像度のWRF/chemにより、計算値が観測値に近づいている。しかし、1996、1997、1999、2002、2003年に見られる秋のピークの出現は定性的には再現されているものの、夏から初冬にかけての濃度計算値の絶対値は過大評価となっている。

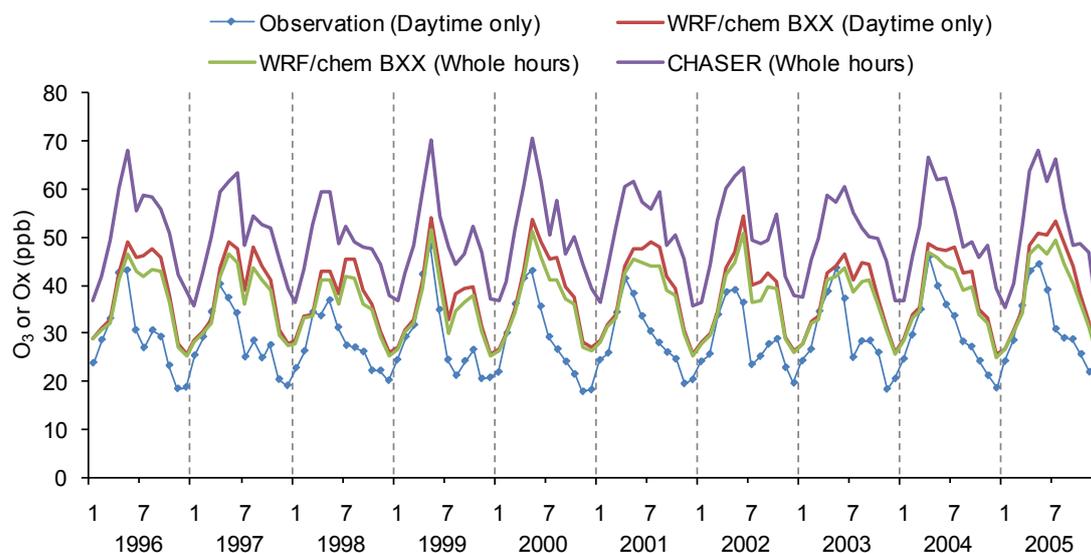


Fig. 3.3 Observed and simulated concentration of surface ozone over Japanese populated area in each month during 1996-2005.

日本都市部における1996～2005年の各月平均の地表面O₃濃度の観測値と、BXXケースの計算値をFig. 3.4に示す。1月から4月までは、観測値とWRF/chemによる計算値がほぼ一致している。5月に濃度が最大となる月変動も再現されて

いる。しかし、観測値に見られる 5 月以降の濃度低下が計算値の方では不十分であり、過大評価が 12 月まで続いている。この傾向は CHASER よりも WRF/chem の方により強く見られる。よって、領域スケールの O₃ 生成や輸送が夏や秋に過大になっていることが推測される。

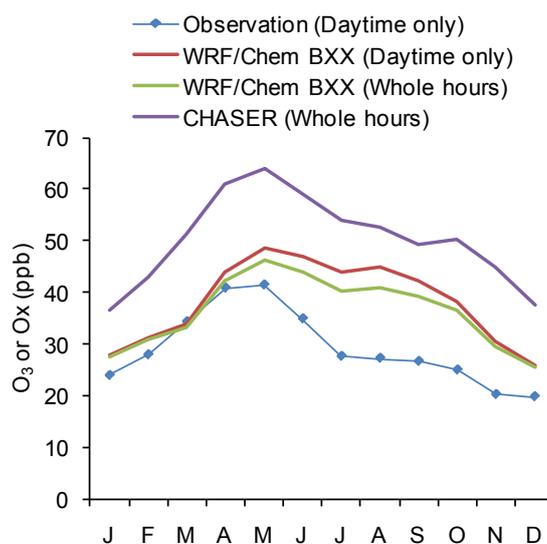


Fig. 3.4 Monthly variations of observed and simulated concentration of surface ozone averaged during 1996-2005 over Japanese populated area.

3.3.3 日本の後背地における地表面オゾン濃度の月変動

EANET の 10 地点における 2000~2005 年の各月平均の地表面 O₃ 濃度の観測値と BXX ケースの計算値を Fig. 3.5 に示す。濃度絶対値は観測値と計算値で同等であるが、季節変動が異なっている。全ての地点において、観測値は春季に最大、夏季に最小となっている。ほとんどの地点において、秋にもう一つのピークが見られる。南海上の小笠原や辺戸岬では夏の濃度の落ち込みが再現されているが、それ以外の地点では夏季の計算値に落ち込みはほとんど見られない。夏季の地表面 O₃ 濃度の過大評価は都市部に限った問題ではなく、後背地を含めた日本全体における課題であると言える。

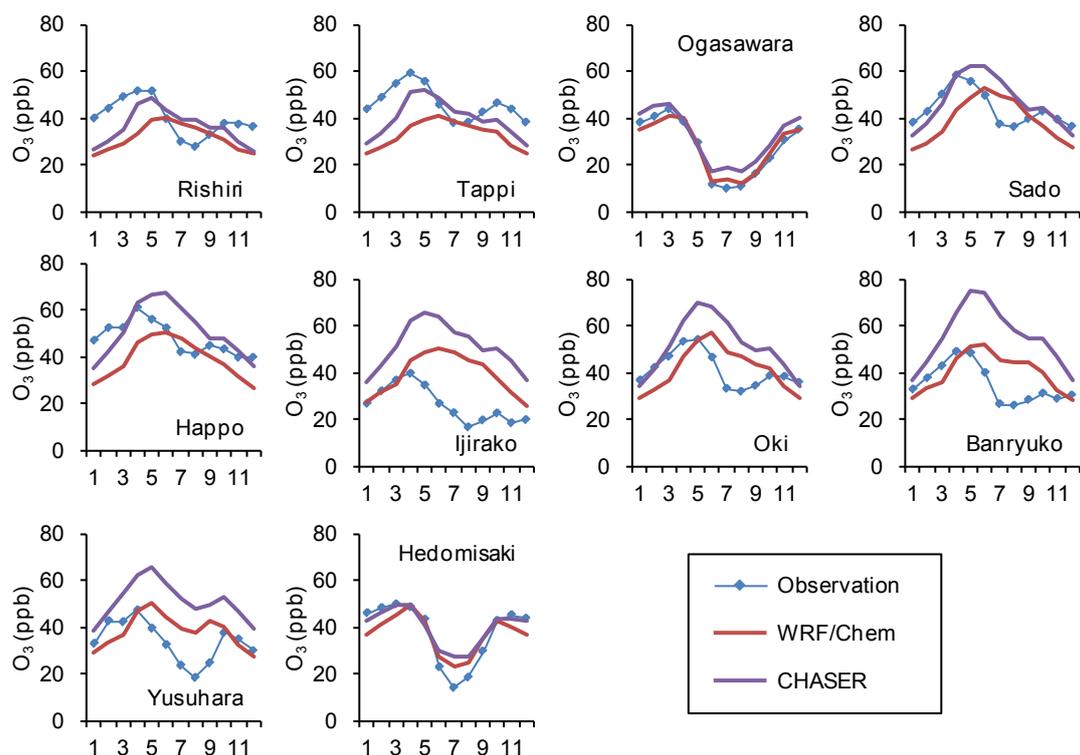


Fig. 3.5. Monthly variations of observed and simulated concentration of surface ozone in the BXX case averaged during 2000-2005 at each of ten EANET monitoring stations.

3.3.4 地表面オゾン濃度再現性の考察

本研究と同様に、他の先行研究も東アジアにおける夏季の O_3 濃度の過大評価を報告している。例えば、Holloway et al. (2007) は、全球化学輸送モデル MOZART が春季を除く日本の地表面 O_3 濃度の月平均値を過大評価する傾向にあることを示した。その結果を受けて、Lin et al. (2009) は、MOZART による O_3 濃度の計算値を夏季には最大 40% 減少させた値を境界濃度として、WRF と CMAQ でシミュレーションを行った。それでもなお、地表面 O_3 濃度の計算値は観測値に近づいたものの、夏の濃度の落ち込みは完全には再現されなかった。

Fig. 3.2 に示した夏季の地表面 O_3 濃度計算値の水平分布に見られたように、中国北東部周辺の高濃度領域と南海上の低濃度領域との狭間で、日本上の濃度勾配が急になっていることから、両領域の境目が少し移動するだけで計算値が大

大きく変化し得る。したがって、風速場の再現性が重要な鍵を握っていると言える。また、中国の高濃度領域の濃度計算値が夏季には 60ppb 近くに達しているが、高濃度領域内に位置する Shangdianzi における観測値は 40ppb 以下である (Lin et al., 2008)。よって、夏季の高濃度領域の濃度計算値は過大評価であり、その領域からの輸送の影響を受ける日本においても過大評価になっていると考えられる。Fig. 3.5 に示したように、高濃度領域から離れた南海上の小笠原や辺戸岬では、夏季の濃度の落ち込みが再現されている。中国北東部周辺の高濃度領域の過大評価が解消され、その影響が相対的に小さくなれば、より多くの地点においても夏季の濃度の落ち込みが再現できるようになると期待される。

それでは、中国北東部の高濃度領域における過大評価の原因は何であろうか？ 考えられる理由の一つは、排出量インベントリに含まれる不確実性である。Kurokawa et al. (2009b) は、NO₂ カラム濃度の衛星観測データを用いたインバースマデリングにより、NO_x 排出量の逆推定を行った。その結果から、1996 年、1999 年の夏季においては、中国東部で REAS の NO_x 排出量が過大評価であり、北京周辺では 2002 年においても過大評価となっている可能性を示した。また、本研究では REAS の年間一律の排出量を使用したか、実際には、冬季の暖房などの影響により、排出量は冬季に高く夏季に低い季節変動を有することが想定される。排出量の季節変動の無視が、夏季の排出量の過大評価を招いている可能性も考えられる。

一方、化学輸送モデルに組み込まれている化学反応メカニズムが、東アジアの大気中で起こっている光化学反応を十分に再現できていない可能性もある。第 1 章で述べたように、NO による HO₂ から OH への還元が、O₃ の増大を引き起こす原因となる。しかし、Hofzumahaus et al. (2009) は、中国の珠江デルタで OH と HO₂ 濃度の集中観測を行い、現状の化学輸送モデルに組み込まれている化学反応メカニズムでは考慮されていない、HO₂ から OH への未知の反応経路の存在を示唆した。もしそのような反応経路が存在するならば、NO による HO₂ の還

元は相対的に減少し、結果的に O₃ の生成は抑制されると考えられる。

これらの排出量や光化学反応の不確実性が、夏季の中国北東部における地表面 O₃ 濃度の過大評価を引き起こしていることが推測される。

3.4 地表面オゾン濃度の年々変動に対する東アジア外からの輸送の影響

本節では、日本の地表面 O₃ 濃度の年々変動に対する、東アジア外からの輸送の影響について述べる。年間および季節別に平均した、日本都市部における地表面 O₃ 濃度の観測値、BXX、B00 両ケースの計算値のアノマリーを Fig. 3.6 に示す。アノマリーは、1996～2005 年の平均値に対する差として算出した。BXX ケースと同義で比較できるように、B00 ケースのアノマリーの算出には BXX ケースの平均値を用いた。DJF には前年の 12 月が含まれているが、1995 年の 12 月は対象期間外であるため、1996 年の値は存在しない。

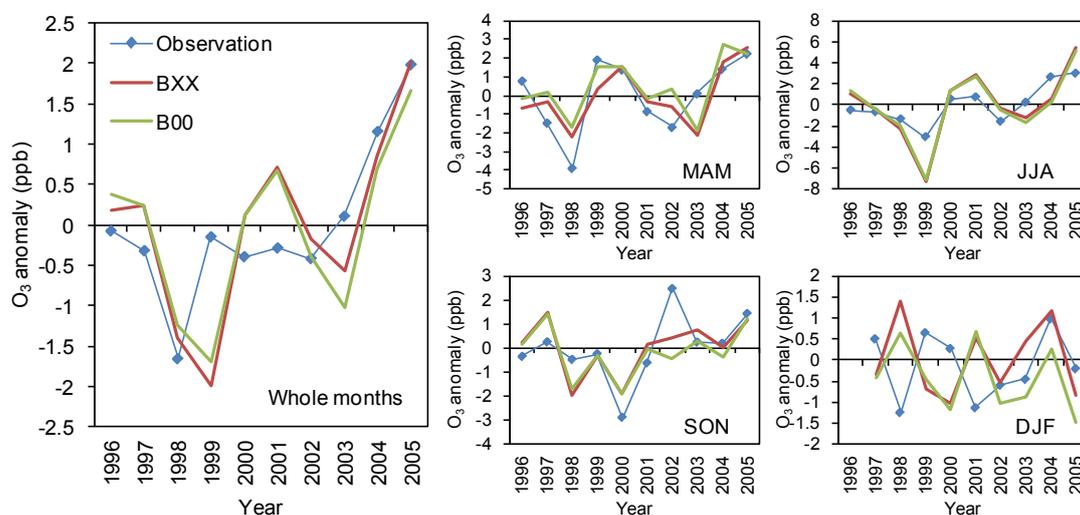


Fig. 3.6 Yearly and seasonal anomalies of observed and simulated daytime average concentration of surface ozone in BXX and B00 cases over Japanese populated area.

年間平均の観測値のアノマリーは 1998 年に落ち込み、2002 年から 2005 年にかけては増加している。1999 年や 2003 年を除き、計算値のアノマリーは観測値

の傾向をよく再現している。季節別のアノマリーについても、冬季や一部の年を除いて再現性は良好である。濃度の絶対値が過大評価である夏季には変動幅もやや大きめになっているが、シミュレーションは濃度の年々変動を概ね良好に再現する能力を有していると言える。BXX ケースと B00 ケースの差は、年々変動の幅に比べると小さい。年々変動に対する東アジア外からの輸送の影響は小さく、年々変動は主に東アジア内での気象条件の影響を受けていると考えられる。

ここで、アノマリーの大きな年を取り上げ、その要因について簡単に考察する。地表面 O₃ の濃度が高い春季、夏季、秋季の 2005 年、冬季の 2004 年を「High」、濃度が低い春季の 1998 年、夏季の 1999 年、秋季の 2000 年、冬季の 2005 年を「Low」として、「High」と「Low」の年における BXX ケースの地表面 O₃ 濃度と風速場の計算値、および「High」と「Low」の年の差の水平分布を Fig. 3.7 に示す。

春季には、「High」の年に東シナ海上の高濃度がより顕著に現れている。「High」と「Low」の年の差は、日本の南西海上で大きくなっている。「High」の年には、日本列島と南西海上は大陸からの西または北西風を受けているが、「Low」の年には明確ではない。また、「Low」の年には、対象領域の南東隅から北東に向きを変えて進む比較的清浄な大気の流れが、日本列島のより近くを通っている。これらの現象は、既に Kurokawa et al. (2009a) によって述べられている。かれらは、このような風速場の違いが東海上の海面気圧のアノマリーによって引き起こされていることを示し、ENSO との関連性も示唆している。

他の季節の水平分布には春季とは異なる特徴が見られる。夏季には、「High」の年に中国北東部の高濃度領域が日本海へとせり出し、「High」と「Low」の差が日本海上と本州沿岸で大きく出現している。日本海上は「Low」の年には南風を受けているが、「High」の年には風向が西寄りになっている。秋季には、「High」の年に北日本が大陸からの西風を受け、「High」と「Low」の違いが大きくなっ

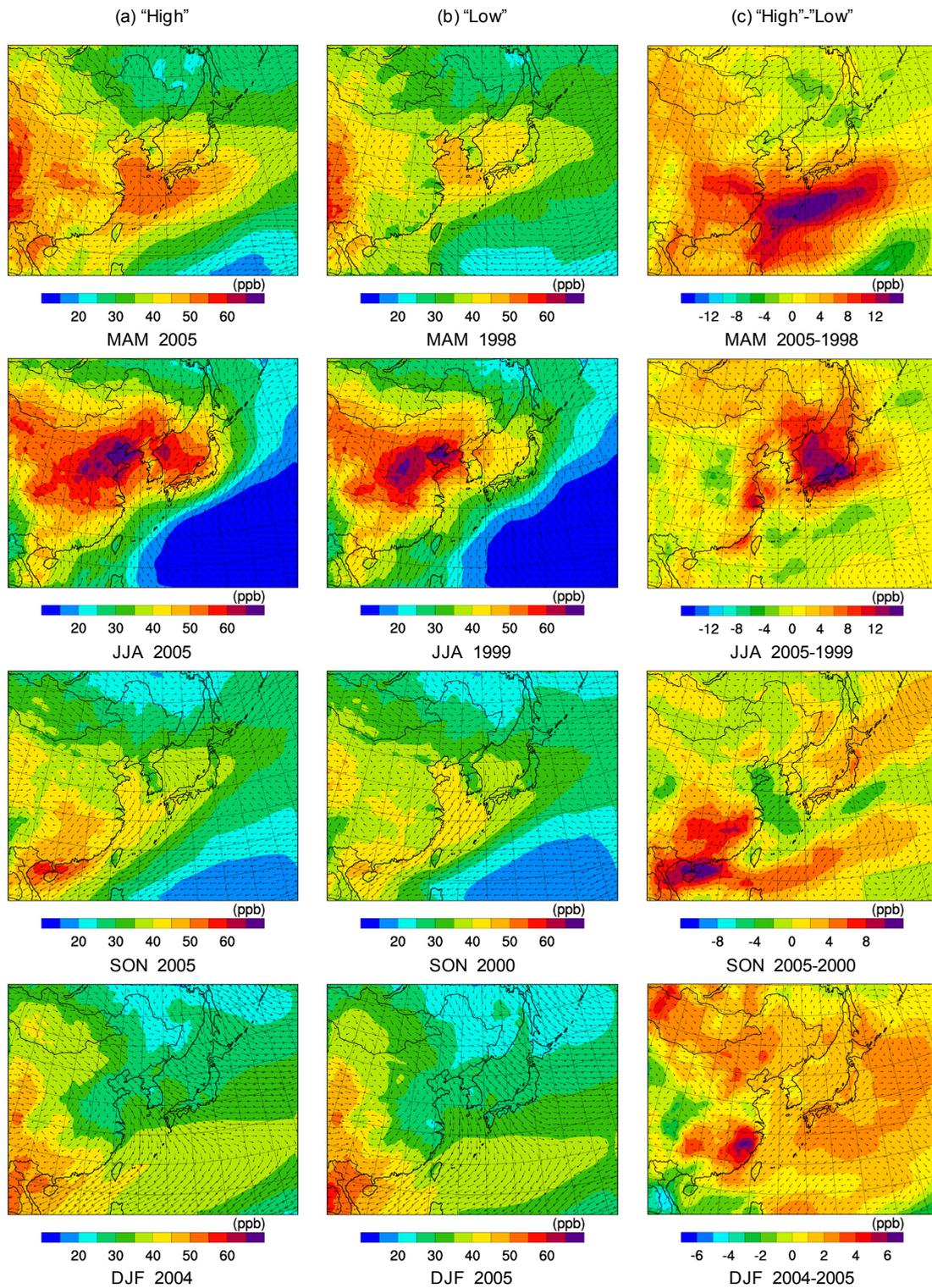


Fig. 3.7. Distributions of surface ozone and wind fields in "High" years (a), "Low" years (b), and those of differences in surface ozone and wind fields between "High" and "Low" years (c) in MAM, JJA, SON, and DJF in BXX case.

ている。冬季には、ほぼ対象領域全体で「High」と「Low」の差が正となっているが、風速場には明確な違いが見られず、風以外の気象条件の違いを受けていると思われる。

ここで強調すべき点は、「High」と「Low」の年の差が、境界から離れた内側で大きく現れていることである。この分布の特徴からも、年々変動に対する東アジア外からの輸送の影響はそれほど小さくなく、東アジア内の影響をより強く受けていると言える。さまざまな物理化学的現象が年々変動に影響していると考えられるが、中でも大陸からの西風が年々変動を引き起こす大きな要因になっている。年による風速場の違いは、Kurokawa et al. (2009a) が述べているように ENSO などの影響を受けている可能性もあるが、その解明のためにはさらなる研究が必要である。

3.5 地表面オゾン濃度の長期傾向に対する東アジア外からの輸送の影響

本節では、日本の地表面 O₃ 濃度の長期傾向に対する、東アジア外からの輸送の影響について述べる。年間および季節別に平均した、日本都市部における地表面 O₃ 濃度の観測値と、BXX ケースの計算値のアノマリーを Fig. 3.8 に示す。また、東アジア外からの輸送の影響に相当する BXX ケースと B00 ケースの計算値の差のアノマリーも Fig. 3.8 に示す。それぞれの値はマーカーで示し、年々変動の影響を平準化した長期傾向を表現するために、回帰直線も図中に示した。1998 年は、他の年と比べて観測値、計算値ともに低い値となっている。1998 年は世紀内でも最大と言われる ENSO の影響を受けている可能性があり (Chandra et al., 1998)、その影響を除くために、回帰直線を算出する際には 1998 年の値を除外した。

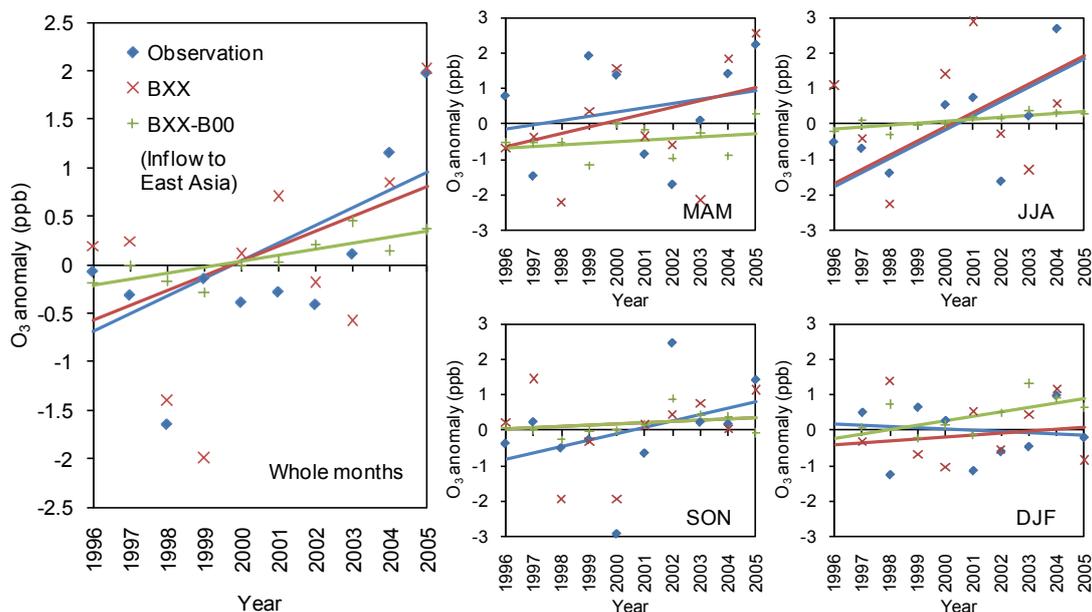


Fig. 3.8 Yearly and seasonal anomalies of observed and simulated daytime average concentration of surface ozone in BXX case, and differences in anomalies between BXX and B00 cases (shown as BXX-B00) over Japanese populated area. Each value is represented by a marker, and regression lines are drawn.

年間平均および季節別の地表面 O_3 濃度の観測値の回帰直線の傾きは冬季を除いて正となっており、日本都市部における地表面 O_3 濃度の増加傾向を表している。年間平均と春季、夏季の BXX ケースの計算値の回帰直線は、観測値の回帰直線にほぼ一致している。シミュレーションは日本都市部の地表面 O_3 濃度の年々変動だけではなく、長期傾向も再現する能力を有していると言える。BXX ケースと B00 ケースの差の回帰直線も、年間平均および全ての季節において傾きは正となっている。よって、日本都市部の地表面 O_3 濃度の増加傾向のうち、ある程度は東アジア外からの輸送が寄与していることが考えられる。

ここで、回帰直線の傾きを、地表面 O_3 濃度の増加率と定義する。年間平均および季節別の日本都市部における観測値、BXX ケースの計算値、BXX ケースと B00 ケースの計算値の差の増加率を Fig. 3.9 に示す。年間平均の観測値の増加率

は 0.18 ppb/year、BXX ケースの計算値の増加率は 0.15 ppb/year となっている。BXX ケースと B00 ケースの計算値の差の増加率は 0.06 ppb/year であり、地表面 O₃ 濃度の増加率の約 3 割は、東アジア外からの輸送の影響を受けていると考えることができる。観測値の増加率は夏季に最も高く、冬季には負の値となっている。BXX ケースの計算値の増加率にも、概ね観測値と同様の季節変動が見られる。一方、BXX ケースと B00 ケースの計算値の差の増加率は傾向が異なり、冬季に最も高く、他の季節は同等の値となっている。冬季は光化学反応が活発ではなく、O₃ が大気中をより長い間輸送されるため、境界からの輸送の影響を受けやすいことが一因として考えられる。

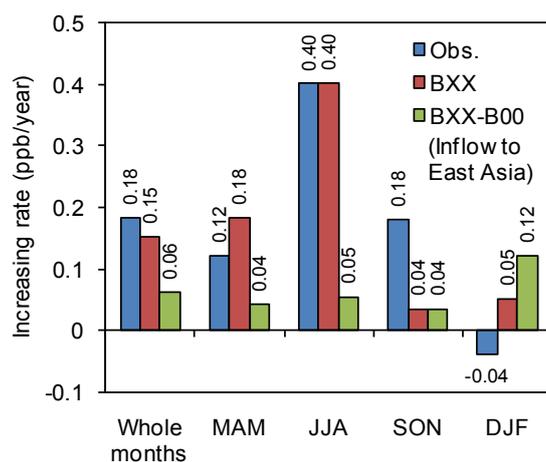


Fig. 3.9 Increasing rates of observed and simulated concentration of surface ozone for whole months and each season over Japanese populated area in BXX case. Increasing rates of differences in simulated concentration of surface ozone between BXX and B00 cases (represented as BXX-B00) are also included.

BXX ケースと B00 ケースの計算値の差の増加率を対象領域全域について算出し、1996～2005 年の平均風速場の水平分布と併せて Fig. 3.10 に示す。BXX ケースと B00 ケースの計算値の差の増加率は、ほぼ全域で正の値となっている。東

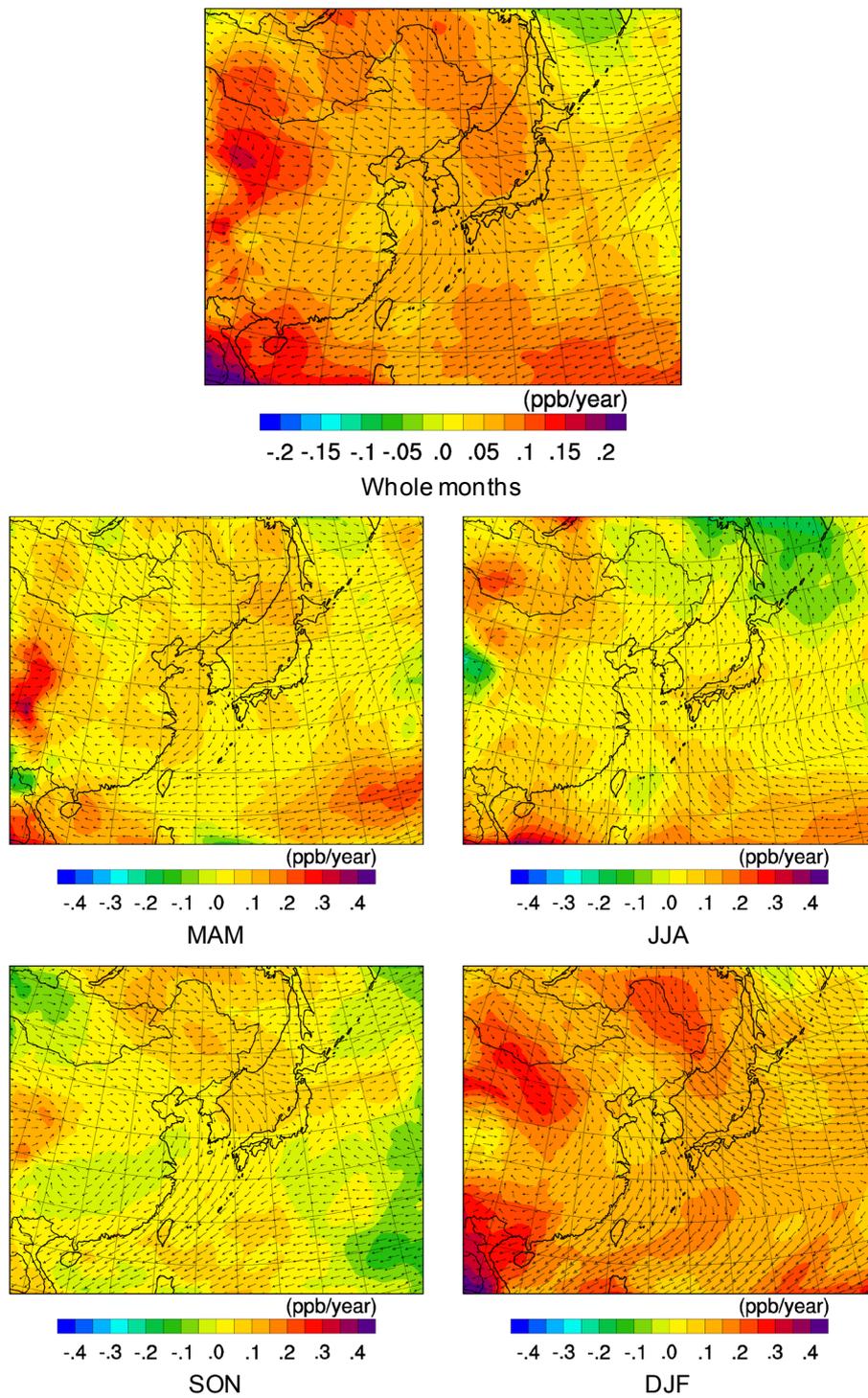


Fig. 3.10. Distributions of increasing rates of differences in simulated surface ozone between the BXX and B00 cases for whole months and each season. Average wind fields during 1996-2005 are also shown.

アジア外からの輸送は、東アジア全域において地表面 O_3 濃度を増加させていると言える。季節別には、日本の風上に位置する夏季の南東方向と夏季以外の北西方向の境界近傍で増加率が高く、風向に沿って日本へと拡散している様子が見られる。特に冬季には北西境界近傍の増加率が高いことから、Fig. 3.9 に示した増加率の季節による違いは、日本の風上境界外から輸送される O_3 の増加率の季節による違いも反映したものであると言える。東アジア外から輸送される O_3 の増加率が季節や方角によって異なる要因については、全球モデルによる解析が求められる。

同様に、BXX ケースの計算値の増加率を対象領域全域について算出し、1996～2005 年の平均風速場の水平分布と併せて Fig. 3.11 に示す。BXX ケースの地表面 O_3 濃度の計算値の増加率も、対象領域の大部分において正の値となっている。しかしながら、その分布は Fig. 3.10 に示した BXX ケースと B00 ケースの計算値の差の分布とは異なっている。地表面 O_3 濃度の増加率の空間的な違いは、対象領域内の影響を反映していると考えられる。BXX ケースの計算値の増加率は中国南部で高い。この地域は、中国東部や南部沿岸の都市部からの輸送の影響を強く受けている上、比較的温暖な気象条件の下で、中国北部よりも光化学反応が活発であることが要因として考えられる。Wang et al. (2009) は、香港の Hok Tsui における 1994～2007 年間の地表面 O_3 濃度観測値の増加率について 0.58 ppb/year という高い値を示している。Fig. 3.10 より、本研究で得られた香港周辺の増加率も 0.5 ppb/year 前後となっており、Wang et al. (2009) と同等の値となっている。

BXX ケースの地表面 O_3 濃度計算値の増加率の水平分布は、光化学反応の時間スケールの影響を受けていると思われる。夏季には光化学反応が活発で速く、都市部の近隣で増加率が高くなっている。春季と秋季には、増加率の高い領域が大陸から日本にまで到達している。一方、冬季の日本での増加率は負となっているが、都市部で排出される NO 排出量の増加により O_3 が化学的に消費され

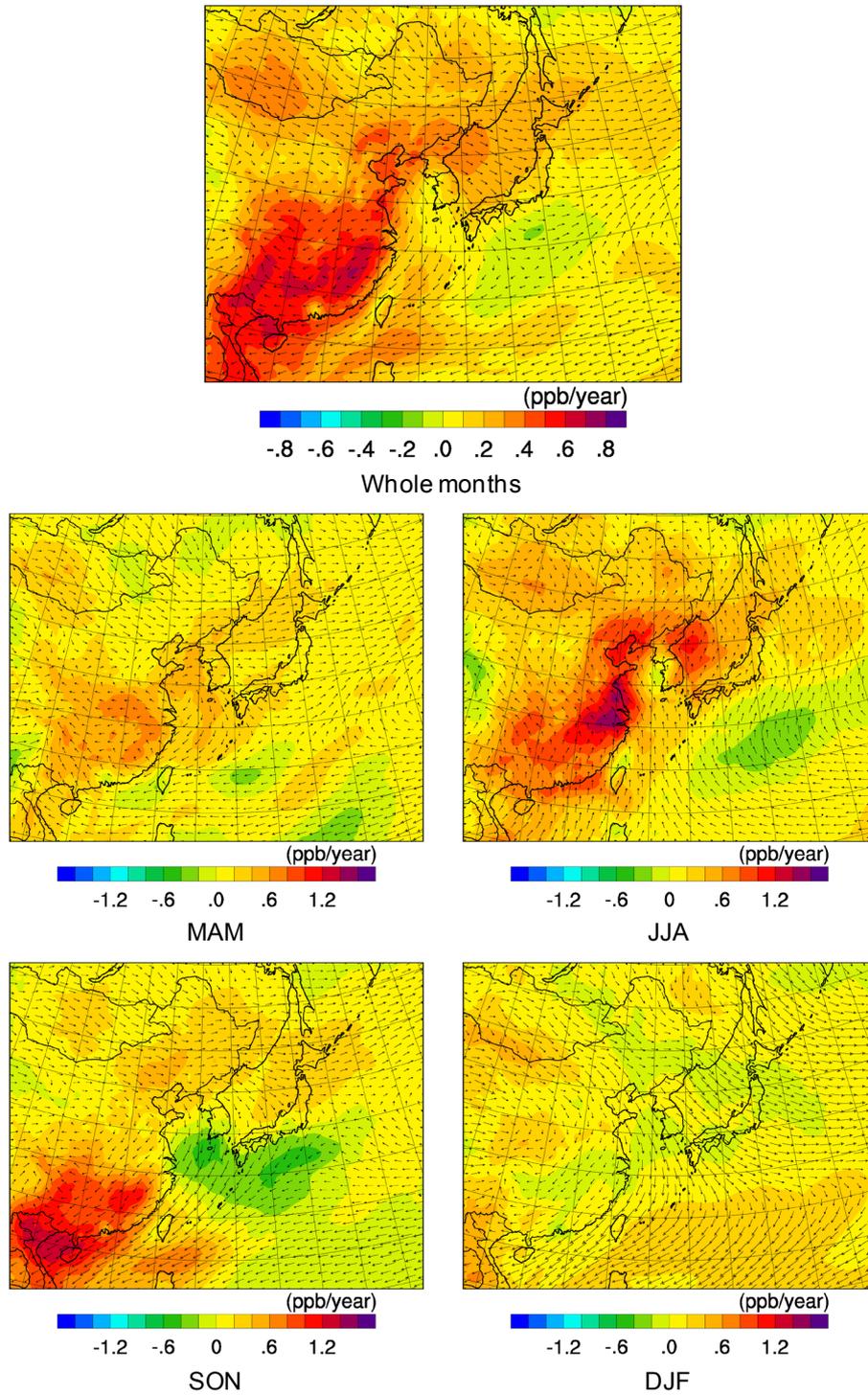


Fig. 3.11. Distributions of increasing rates of simulated surface ozone in the BXX case for whole months and each season. Average wind fields during 1996-2005 are also shown.

やすくなっているためであると思われる。そのさらに風下の南海上において、増加率が正に転じている。

地表面 O_3 濃度の増加率が高い地域と、前駆物質排出量が高い地域は必ずしも一致しているわけではない。よって、地表面 O_3 濃度の増加傾向は、前駆物質排出量の増加だけではなく、気象条件の変化の影響も必然的に受ける。仮に、気象条件が長期的に変化しているとするれば、地表面 O_3 濃度の長期傾向にも影響を及ぼすと考えられる。地表面 O_3 濃度に対する気象条件の影響については、第 4 章でも検討する。

3.6 まとめ

1996～2005 年間の日本国内地表面 O_3 濃度の年々変動と長期傾向に対する東アジア外からの輸送の影響について、全球および領域化学輸送モデルを結合させた 3 次元大気シミュレーションにより検討を行った。シミュレーションは、地表面 O_3 濃度の規則的な月変動傾向を再現したが、夏季から初冬季にかけての濃度絶対値は過大評価であった。その理由として、中国北東部における O_3 生成が過大である可能性が示唆された。排出量および光化学反応の観点から、過大評価の要因についてさらに研究を行う必要がある。

シミュレーションは、日本都市部の地表面 O_3 濃度の年々変動をよく再現した。東アジア外からの輸送の影響は、年々変動の幅に比べて小さかった。年間を通して、特に大陸からの西風が年々変動を引き起こす有力な要因であると考えられた。また、日本都市部における地表面 O_3 濃度の年々変動だけではなく、長期傾向についても、シミュレーションでよく再現された。東アジア外からの輸送が、1996～2005 年間の地表面 O_3 濃度の増加率に 3 割程度寄与していることが示唆された。東アジア外からの輸送の影響は光化学反応が活発ではない冬季に大きく、他の季節には同等であった。

東アジア外からの輸送の影響を除いた増加傾向の残り 7 割については、本研

究の結果のみから、全てを排出量の影響と断定することはできない。気象条件や NO 排出量などの他の要因と切り分けるためには、さらなる研究が必要である。仮に増加傾向をいくつかの要因に切り分けられるとすれば、3 割の寄与を有する東アジア外からの輸送の影響は、決して無視することができない要因であると言える。

複数モデルによる将来予測結果によれば、バックグラウンド O₃ 濃度は今後とも増加することが見込まれており (Dentener et al., 2006)、日本国内の地表面 O₃ 濃度の今後の傾向にも影響し続けると思われる。全球規模の大気改善を目指した国際的な取り組みは、地域の大気質改善に対しても重要な意義があり、同時に気候変動の緩和にも寄与すると言える。

第 4 章 1996～2005 年の日本国内地表面オゾンに対する東アジア 排出量と気象条件の影響

4.1 はじめに

第 1 章で述べたように、日本国内の地表面オゾン (O_3) 濃度は徐々に増加を続けている (環境省, 2010)。その理由を解明するために、第 3 章では東アジア外からの輸送の影響について解析を行い、日本都市部における地表面 O_3 の年平均濃度の増加傾向に対し、東アジア外からの輸送が約 3 割の寄与を有している可能性を明らかにした。一方、増加傾向に対するその他の要因については、諸説が報告されている。

最も有力な要因として、中国をはじめとする東アジア諸国からの越境輸送の増加が注目されている。これらの発展途上国の急速な経済発展に伴い、前駆物質の排出量が増大し、 O_3 の生成と日本への越境輸送を増加させているとして、強く懸念されている。特に 2007 年春季には、九州や本州日本海側で高濃度の地表面 O_3 が観測され、史上初となる大分県や新潟県をはじめ、多くの都道府県で光化学オキシダント注意報が発令された。その要因についてシミュレーション (黒川ら, 2008; 板橋ら, 2009) や観測データの解析 (早崎ら, 2008) が行われ、中国からの越境輸送が主要因であるとの報告 (大原ら, 2008) が数多くなされている。高濃度エピソードに限らず、Kurokawa et al. (2009) はシミュレーションの結果から、日本国内の春季の境界層 O_3 濃度の長期増加傾向は東アジア諸国、特に中国の前駆物質排出量の増加に起因すると述べている。

しかし、越境輸送が主要因とするならば、前駆物質が排出されてから日本へ輸送されるまでの経路や、 O_3 生成反応に関連する日射量や気温などの気象条件の影響も受けることが想定される。Kurokawa et al. (2009) は、日本国内の春季の境界層 O_3 濃度の年々変動は、東海上の海面気圧の年々変動に伴う風速場の違いに起因していることを明らかにした。第 3 章においても、各季節における地表面 O_3 濃度の年々変動は、少なくとも風速場の違いの影響を受けていると推察

した。もしその気象条件が長期的に変化しているとすれば、 O_3 の越境輸送に対して、さらには国内での O_3 生成と輸送に対しても、何らかの長期的な影響を及ぼしていることが考えられる。吉門 (2004) は、関東地方における過去の気象場を解析した結果から、近年の晴天日の増加や局地風の変化傾向を明らかにし、それらが地表面 O_3 濃度の増加要因の一つに数え得るとした。他の地域においても、このような気象条件の影響が地表面 O_3 濃度の長期傾向に現れている可能性が考えられる。

そこで本研究では、日本国内の地表面 O_3 濃度の長期傾向に対する東アジア排出量と気象条件の影響について、感度解析により検討を行った。

4.2 計算条件

本研究では、第 3 章と同様に、2.1 で述べた半球～領域スケールの 3 次元大気シミュレーションを用いた。シミュレーションの対象期間は 1996～2005 年の 10 年間とし、Table 4.1 に示す M00、E00 の 2 ケースの計算を実行した。M00 ケースでは、東アジア排出量の変化の影響を評価するために、気象データを 2000 年に固定し、各年の排出量データを使用した。また、E00 ケースでは、気象条件の変化の影響を評価するために、排出量データを 2000 年に固定し、各年の気象データを使用した。第 3 章で述べた B00 ケースは東アジア排出量と気象条件の両方の変化を考慮したケース、BXX ケースはさらに東アジア外からの輸送を含む全ての変化を考慮したケースとして位置づけられる。本章では両ケースの計算結果も使用する。

Table 4.1. Years of boundary concentrations, emissions, and meteorological fields used in the simulation cases performed in this study.

| Cases | Boundary concentrations | Emissions | Meteorological fields |
|-------|-------------------------|-----------|-----------------------|
| M00 | 2000 | Each year | 2000 |
| E00 | 2000 | 2000 | Each year |

4.3 地表面オゾン濃度の長期傾向に対する東アジア排出量の影響

東アジア排出量の変化が地表面 O_3 濃度に及ぼす影響は、排出量のみを変化させた M00 ケースの 2000 年に対する各年の計算値の差として現れる。一方、排出量を固定し各年の気象場を使用した E00 ケースと、各年の排出量と気象場を使用した B00 ケースの計算値の差も、東アジア排出量の変化の影響に相当する。前者は 2000 年の気象場、後者は各年の気象場における東アジア排出量の変化の影響として解釈される。これらの 2 通りの手法により、日本都市部の地表面 O_3 の年間平均および季節別平均濃度に対する東アジア排出量の変化の影響を算出し、Fig. 4.1 に示した。東アジア排出量の変化により、地表面 O_3 の年間平均濃度は徐々に増加し、特に 2000 年以降の増加が顕著である。季節別に見ると、春季と夏季には濃度増加が大きいが、秋季の濃度増加は比較的小さく、冬季には濃度がほぼ横ばいとなっている。各年の気象場の違いが濃度増加傾向に及ぼす影響はそれほど大きくない。東アジア排出量の変化は、各年の気象場の違いにかかわらず、春季と夏季を中心に、日本国内の地表面 O_3 濃度を増加させていると言える。シミュレーションで使用している REAS では、1996～2005 年の日本国内の前駆物質排出量はほぼ一定であることから、日本以外の前駆物質排出量の増加の影響が現れていると考えられる。

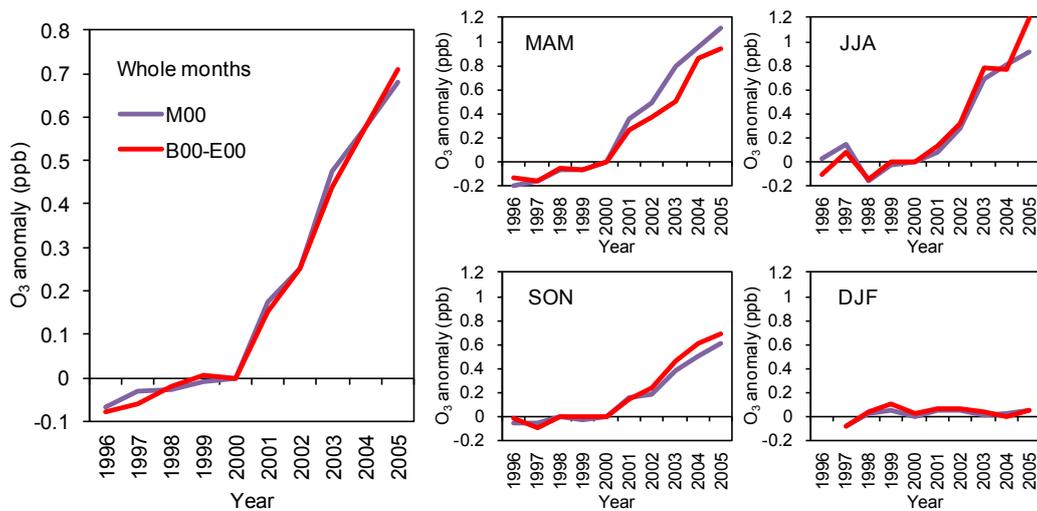


Fig. 4.1. Simulated influences of variations in East Asia emissions on the trends of annual and seasonal daytime average concentrations of surface ozone over Japanese populated area. (M00: Influences under the meteorological field of the year 2000; B00-E00: Influences under the meteorological field of the respective year)

空間的な濃度増加傾向の違いを見るために、M00 ケースの 2005 年における地表面 O_3 年間平均および季節別平均濃度の 2000 年に対する増分を算出した。その増分と風速場の水平分布を Fig. 4.2 に示す。東アジア排出量の変化による年間平均濃度の増加は、黄海上と中国中南部で顕著であり、日本にもその影響が広がっている。季節別に見ると、春季には中国中南部と黄海、東シナ海上で増加が大きく、大陸からの西風に乗って、日本にも影響している。夏季には中国北部における増加が顕著であるが、風向が南寄りであるため、春季よりも日本への影響は小さい。秋季には春季と同様の傾向が見られるが、北東風の影響により、日本よりも中国南西部での増加が大きくなっている。冬季には、中国北部では NO_x 排出量の増加による O_3 の化学的消費により濃度が減少しているが、日本への影響はほとんど見られない。このように、年間一律の排出量を使用しているにもかかわらず、各季節の気象条件の違いにより、濃度の増減傾向にも季節別の特徴が現れている。

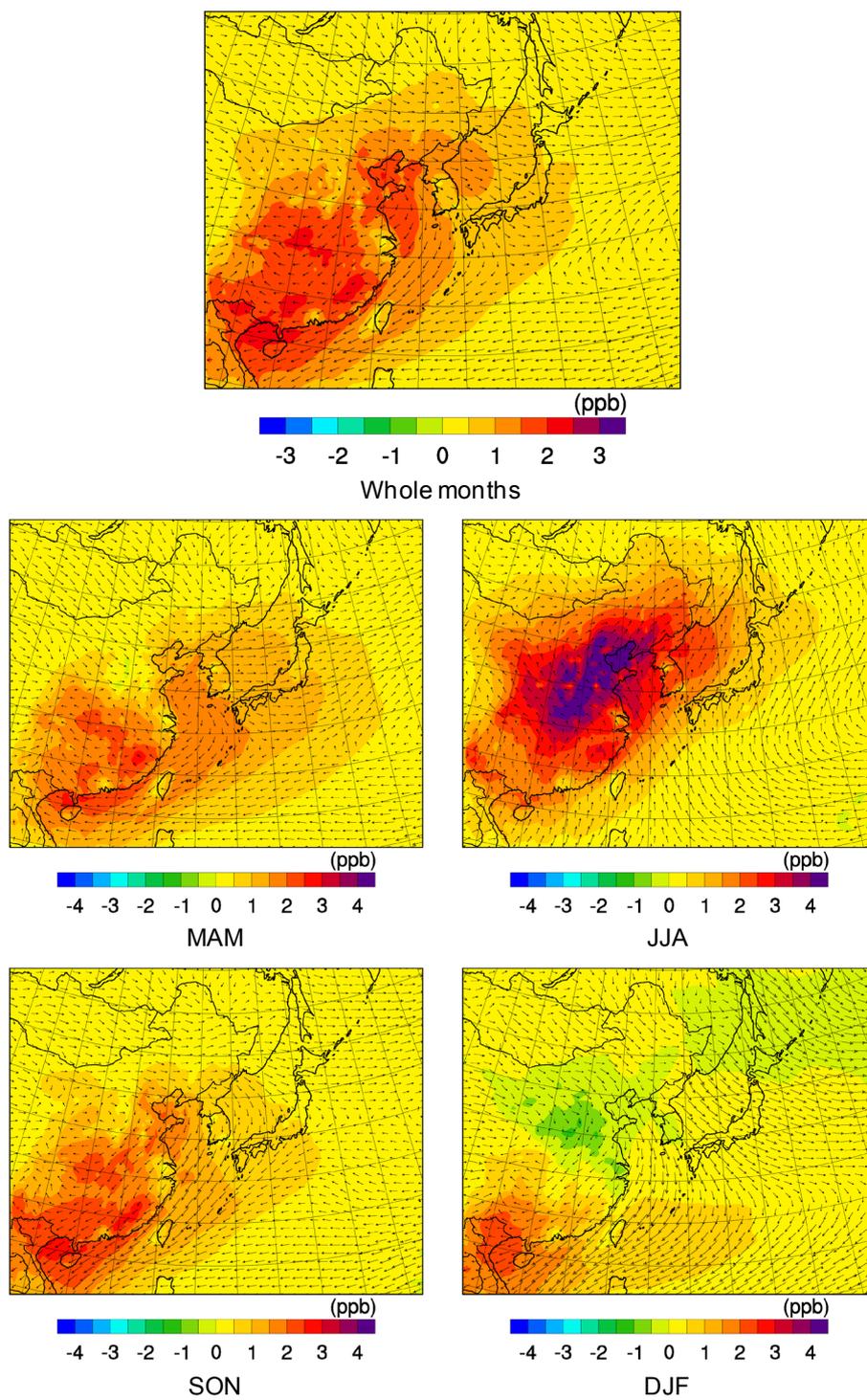


Fig. 4.2. Horizontal distributions of changes in simulated annual and seasonal surface ozone concentrations during 2000-2005 in M00 case. Yearly and seasonal wind fields are also shown.

第3章と同様に、Fig. 4.1 に示した計算値の回帰直線の傾きから、東アジア排出量に起因する日本都市部の地表面 O_3 濃度の増加率を算出した。第3章と整合させるため、1998年の値は回帰直線の傾きの計算から除外した。日本都市部の地表面 O_3 年間平均および季節別平均濃度観測値の増加率、BXX ケースの計算値の増加率と、第3章で述べた東アジア外からの輸送に起因する増加率(BXX-B00)、2000年の気象場における東アジア排出量に起因する増加率(M00)、各年の気象場における東アジア排出量に起因する増加率(B00-E00)を Fig. 4.3 に並べて示した。東アジア排出量に起因する年間平均濃度(M00)の増加率は0.09 ppb/yearで、観測値の増加率に対して5割、全ての影響を考慮したBXX ケースの計算値の増加率に対して6割の寄与という結果になった。季節別に見ると、春季の東アジア排出量に起因する増加率は観測値やBXX ケースの計算値の増加率に近く、東アジア排出量が地表面 O_3 濃度の増加傾向の主要因となっている。一方、夏季については、東アジア排出量に起因する増加率が観測値やBXX ケースの計算値の増加率に対して1/4程度の値に留まっている。秋季には、東アジア排出量に起因する増加率が観測値の増加率に対して5割程度の値となっている。冬季については、東アジア排出量に起因する濃度増加はほとんど見られない。

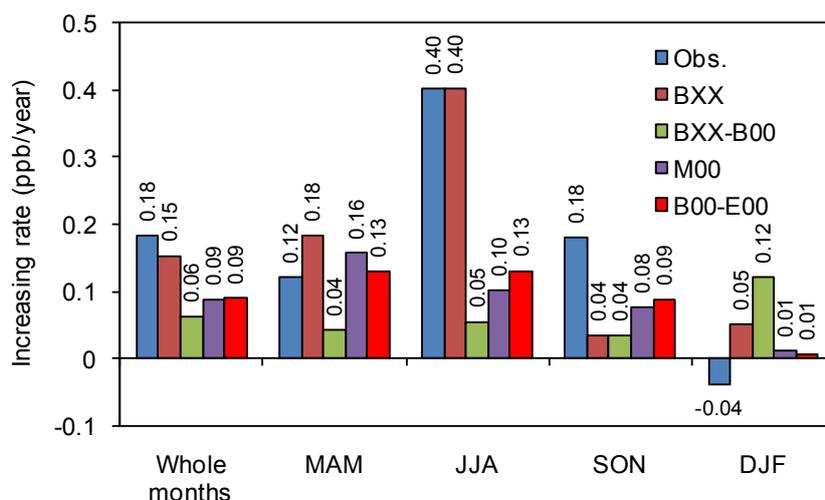


Fig. 4.3. Increasing rates of observed and simulated daytime average concentrations of surface ozone in BXX case, and those caused by inflow to East Asia (BXX-B00), East Asia emissions under the meteorological field of the year 2000 (M00), and East Asia emissions under the meteorological field of the respective year (B00-E00) over Japanese populated area.

以上の結果から、東アジア排出量は、日本都市部の地表面 O_3 年間平均濃度の増加傾向に対して半分程度の寄与を有し、東アジア外からの輸送の影響と合わせると、増加傾向の大部分を説明づけられると言える。特に春季には、増加傾向の大半が東アジア排出量に起因すると考えられる。一方、濃度観測値の増加傾向が最も大きい夏季には、東アジア排出量の寄与は 1/4 程度に留まり、東アジア外からの輸送を合わせても、増加傾向の半分程度しか説明づけることができない。東アジア外からの輸送と東アジア排出量以外の要因が地表面 O_3 濃度の増加傾向に寄与していることが示唆される。

4.4 地表面オゾン濃度に対する東アジア内気象条件の影響

地表面 O_3 濃度に対する東アジア内の気象条件の変化の影響は、気象条件のみを変化させた E00 ケースの計算値の年々変動として現れる。1996～2005 年の日

本都市部における地表面 O_3 年間平均および季節別平均濃度の観測値と、排出量のみを変化させた M00 ケース、気象条件のみを変化させた E00 ケースの計算値のアノマリーを Fig. 4.4 に示す。アノマリーは 1996～2005 年の平均値に対する差として算出したが、第 3 章と整合させるため、M00 ケース、E00 ケースのアノマリーの算出には BXX ケースの平均値を用いた。M00 ケースの計算値に見られる東アジア排出量に起因する増加傾向は、観測値の年々変動の幅と比較すると格段に小さい。一方、気象条件のみを変化させた E00 ケースの計算値には、観測値と同等の年々変動が現われている。従って、日本都市部の地表面 O_3 濃度の年々変動は、主に東アジア内の気象条件の年々変動に起因すると考えられる。各年の気象条件のうち、風向が西寄りで大陸からの輸送の影響を受けやすい年に濃度が高くなる傾向については、第 3 章で述べた通りである。

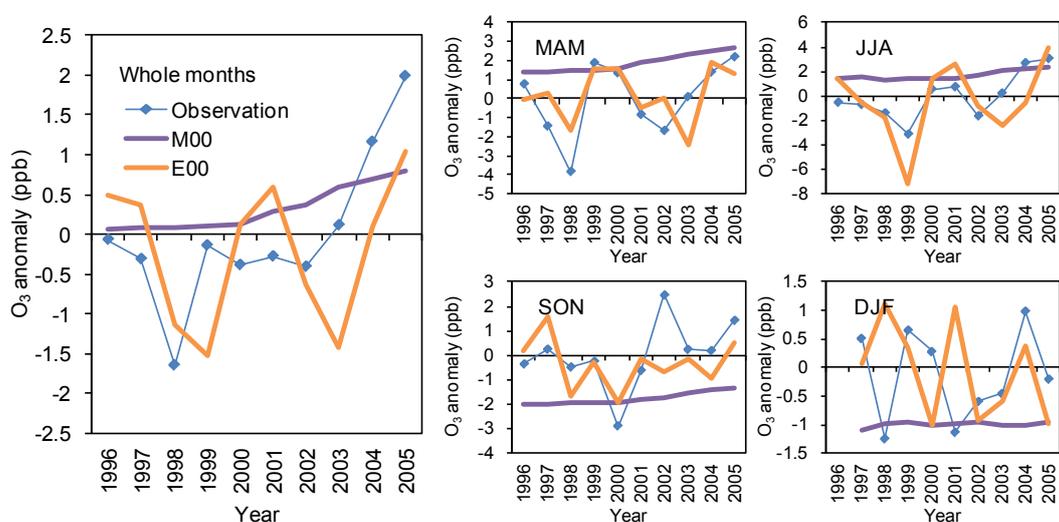


Fig. 4.4. Annual and seasonal anomalies of observed and simulated daytime average concentrations of surface ozone in M00 and E00 cases over Japanese populated area.

Fig. 4.4 に示した E00 ケースの計算値から、長期的な傾向を見出すのは難しい。そこで、これまでと同様に、E00 ケースの計算値の回帰直線の傾きから、気象条件に起因する日本都市部の地表面 O_3 年間平均および季節別平均濃度の増加率を

算出した。Fig. 4.3 に示した各要因による増加率に、気象条件に起因する日本都市部の地表面 O₃ 濃度の増加率 (E00) を追加し、Fig. 4.5 に示す。なお、東アジア排出量に起因する増加率は、気象場の年が違っててもほぼ同等であるため、2000年の気象場における増加率 (M00) のみを示している。気象条件に起因する年間平均濃度の増加率はほぼゼロになっているが、季節別に見れば、気象条件による長期傾向への影響が見られる。その正負が相殺されて、年間平均濃度には影響が現れていない結果となっている。気象条件の影響が最も大きく現れているのが夏季である。気象条件に起因する増加率は、東アジア外からの輸送や東アジア排出量に起因する増加率を上回る 0.22 ppb/year という高い値を有し、観測値や BXX ケースの計算値に対して半分以上の寄与となっている。一方、秋季や冬季には、気象条件による影響が負の値として現われており、その絶対値の大きさは東アジア外からの輸送や東アジア排出量に起因する増加率に匹敵する。ただし、秋季と冬季については、全ての影響を考慮した BXX ケースによる観測値の再現性がよくないため、気象条件が実大気でも大きな影響を有しているかどうかについては、更なる検討が必要である。秋季の E00 ケースの増加率が負となっているのは、Fig. 4.4 に見られるように、2002 年の高濃度の過小評価に依るところが大きい。2002 年の高濃度の再現性が向上すれば、気象条件の影響も違って現われてくると思われる。冬季についても、年々変動の再現性が良くないことから、実大気における影響については判断が難しい。ただ、これらの季節においては、気象条件に起因する増加率の絶対値が大きいことから、濃度再現性が向上すれば、気象条件に起因する増加率も変化し、年間平均濃度の長期傾向に対して気象条件の影響が現われてくる可能性もある。

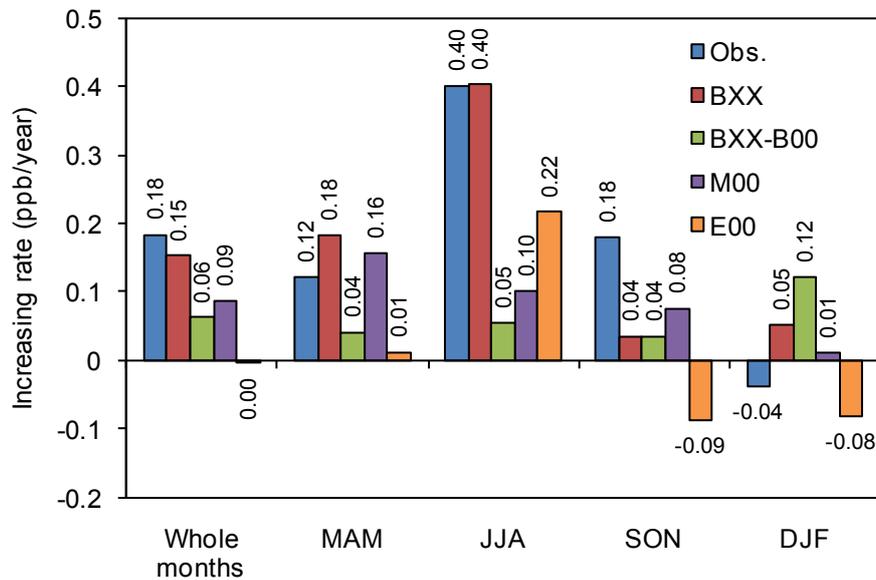


Fig. 4.5. Increasing rates of observed and simulated daytime average concentrations of surface ozone in BXX case, and those caused by inflow to East Asia (BXX-B00), East Asia emissions (M00), and variations in the meteorological fields (E00) over Japanese populated area.

ここで、東アジア外からの輸送に起因する BXX ケースと B00 ケースの差の増加率、東アジア領域内の排出量に起因する M00 ケースの増加率、東アジア領域内の気象条件に起因する E00 ケースの増加率を合算した値が、全ての影響を考慮した BXX ケースの増加率にほぼ一致する。したがって、地表面 O_3 濃度の増加傾向に対し、これらの 3 要因は線形に影響を及ぼしていると言える。

気象条件に起因する地表面 O_3 年間平均および季節別平均濃度の増加率の空間的な違いを見るために、対象領域全域について増加率を算出した。その増加率と、1996~2005 年の平均風速場の水平分布を Fig. 4.6 に示す。気象条件に起因する日本都市部の地表面 O_3 年間平均濃度の増加率はゼロに近かったが、増加率の分布を見ると、日本海側で正、太平洋側で負の値となっており、それらが相殺された結果であると思われる。日本以外では、気象条件に起因する増加率が

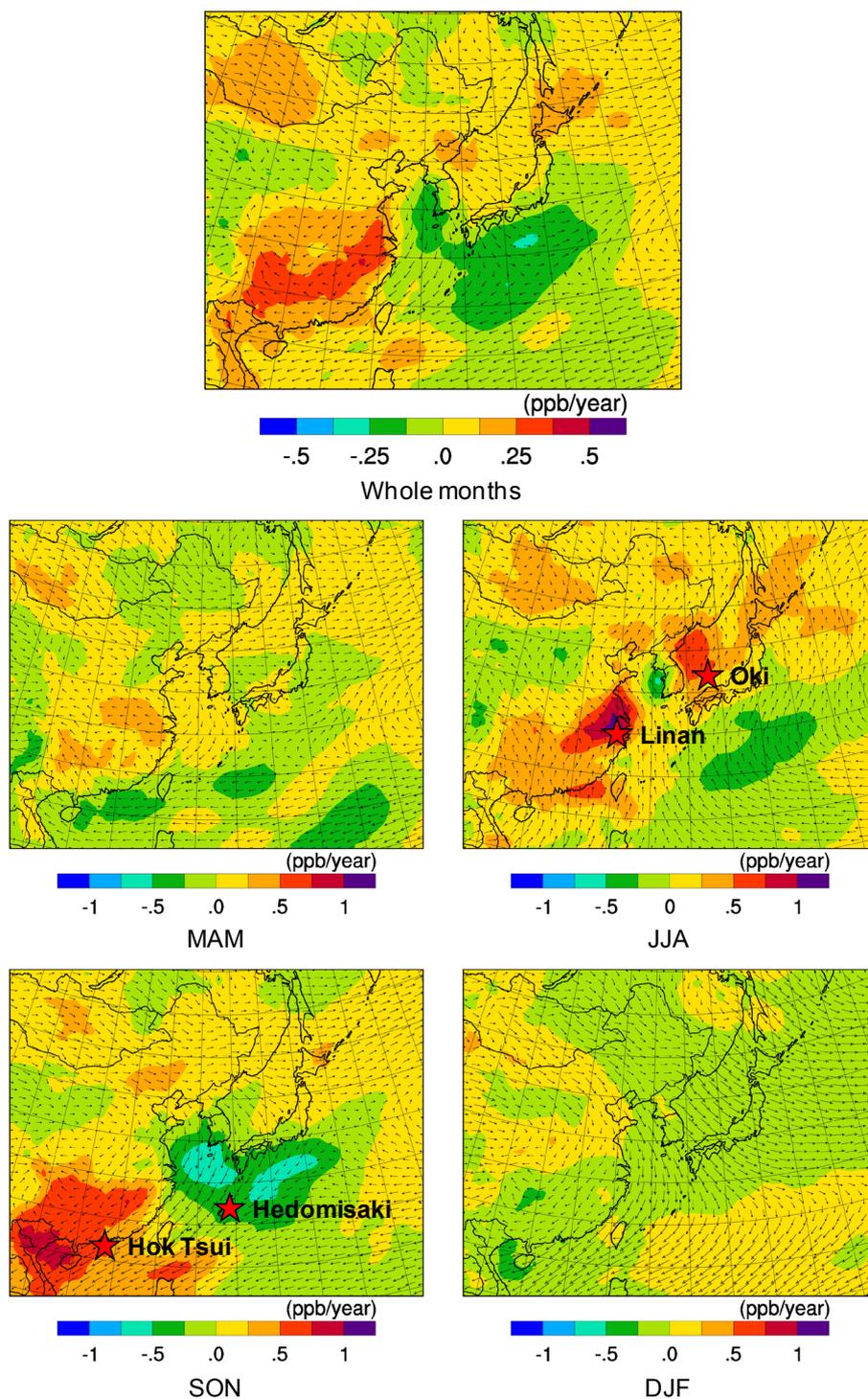


Fig. 4.6. Distributions of increasing rates of simulated surface ozone in the E00 case. Average wind fields during 1996-2005 are also shown.

きく現われている地域が存在する。中国南部の沿岸からやや離れた地域で正、

太平洋上で負の影響が顕著に見られる。季節別に見ると、春季と冬季には、増加率の空間的な違いはそれほど見られない。一方、夏季の日本海上と上海周辺、秋季の中国南部では気象条件に起因する増加率が高く、秋季の太平洋と東シナ海上では減少傾向が顕著に見られる。

ここで、夏季における濃度増加率が高い、Fig. 4.6 に星印で示した隠岐と Linan に着目する。夏季の両地点における E00 ケースの 1996～2005 年の地表面 O₃ 濃度計算値の推移と、風速、風向、気温、日射量の観測値を Fig. 4.7 を示す。風向以外は 1996～2005 年の平均値に対するアノマリーとして表している。隠岐では、1998～1999 年に地表面 O₃ 濃度が低下した後は平均値前後で推移し、2000 年や 2005 年にやや濃度が高くなっている。前述の通り、これらの年の風向は南～西で、風速も比較的高い。一方、気温や日射量には濃度変動に対応した変化は見られない。この結果から、大陸から輸送されやすい条件の年に濃度が高くなると言えるが、その頻度が近年増える傾向があるのかどうかは判断が難しい。Linan では 1999 年に濃度が低下して以降、比較的単調な増加傾向が見られる。風向は 10 年間を通して南～東で、風速には濃度に対応した変動は見られない。一方、気温や日射量には濃度と強い関連性が見られ、濃度と同様に気温や日射量も 1999 年以降上昇を続けている。この結果から、日射量の増加と、それに伴う気温の上昇から、光化学反応が活発になり、O₃ の生成が増加していると考えることができる。ただ、2005 年には濃度の上昇傾向が一段落していることから、今後もこの傾向が続くかどうかは、対象期間を広げて評価していく必要がある。

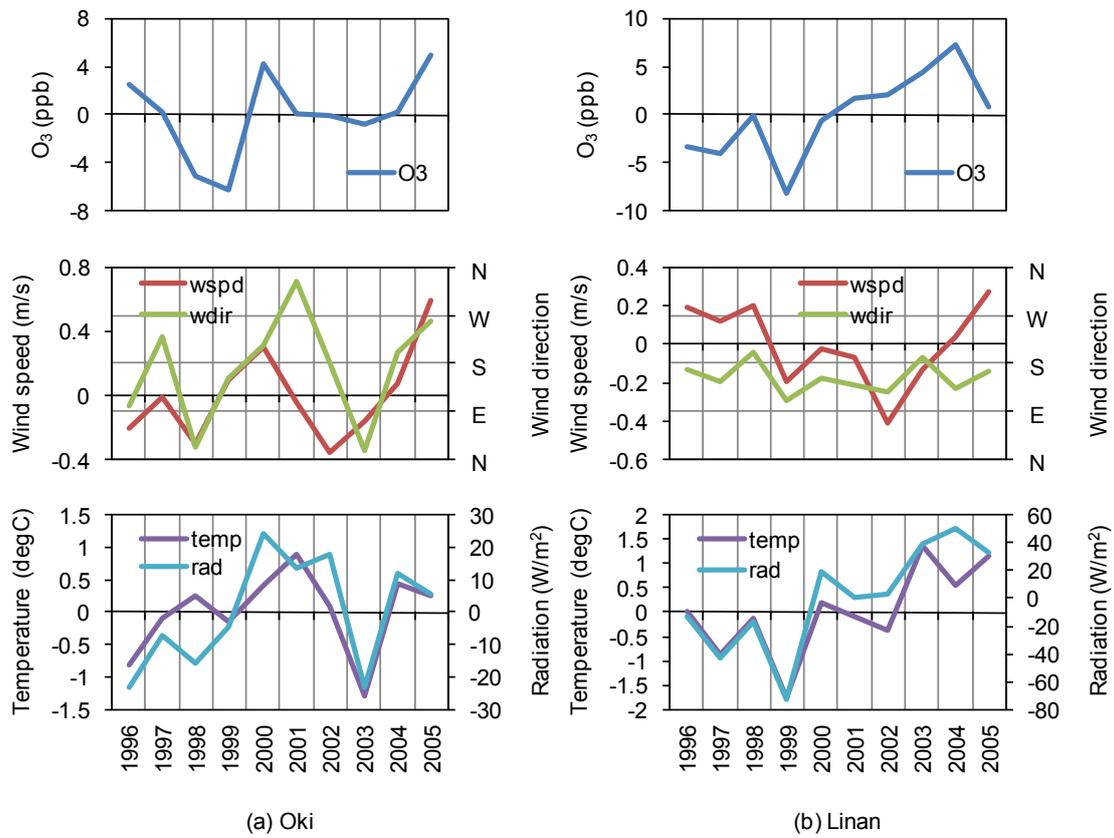


Fig. 4.7. Variations of surface ozone concentration, wind speed, wind direction, temperature, and solar radiation at Oki and Linan in JJA simulated in the E00 case.

また、Fig. 4.6 に星印で示した、秋季において濃度増加率が負となっている辺戸岬と、濃度の顕著の増加が見られる中国南部の Hok Tsui に着目する。秋季の両地点における E00 ケースの 1996~2005 年の地表面 O₃ 濃度計算値の推移と、風速、風向、気温、日射量の観測値を Fig. 4.8 を示す。辺戸岬では 1997 年、2002 年に濃度が特異的に高く、その他の年は比較的低くなっている。風向は高濃度の年に若干北寄りになってはいるものの、期間を通してほぼ北北東となっている。風速は年によって違っているが、濃度との関連は見られない。気温や日射量についても年々変動が見られるものの、濃度との関連性を見出すのは困難である。Hok Tsui では、2001 年以降、濃度が比較的高めになっている。風向は辺戸岬と同様に期間を通して北北東で、年による変動はほとんど見られない。風

速と濃度との関連性も不明確である。日射量に関しては、夏季の Linan と同様に上昇傾向にあるようにも見えるが、気温との関連性は見られない。秋季については、風向は比較的不変であるものの、何らかの複合的な影響により地表面 O_3 濃度が気象条件の影響を受けて変動していると考えられる。

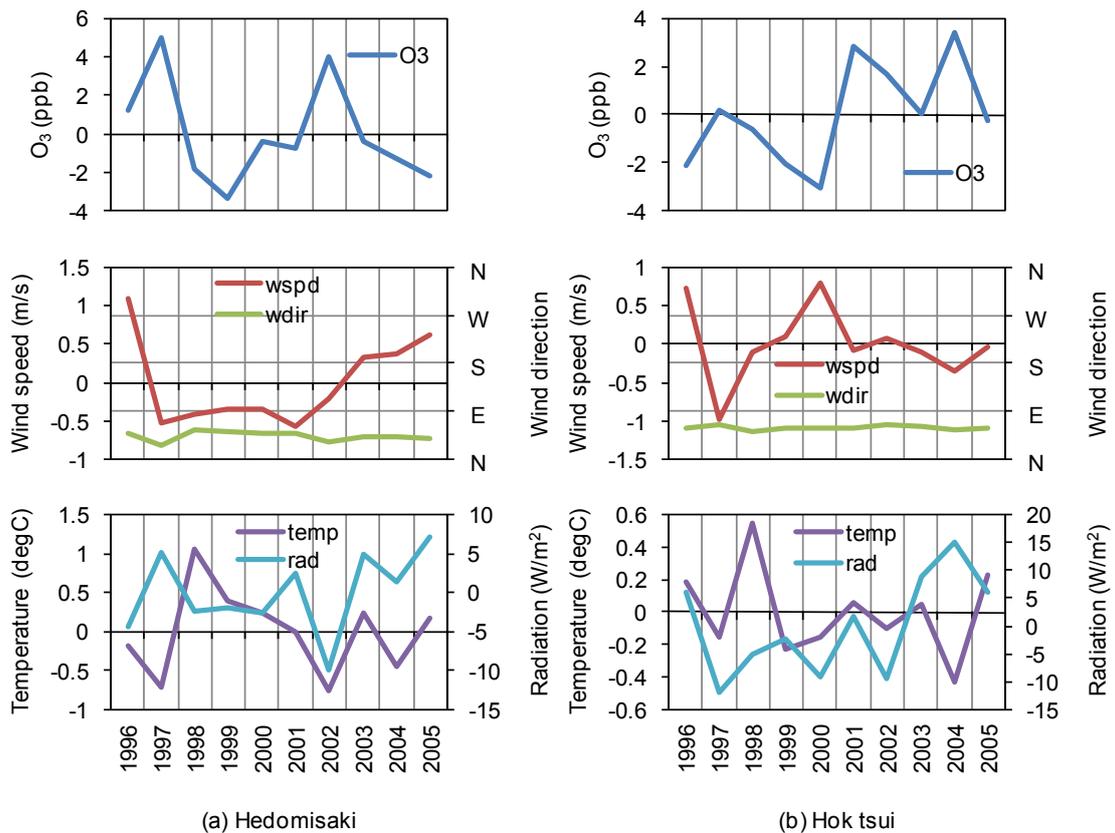


Fig. 4.8. Variations of surface ozone concentration, wind speed, wind direction, temperature, and solar radiation at Hedomisaki and Hok Tsui in SON simulated in the E00 case.

4.5 まとめ

1996～2005年の地表面 O_3 濃度に対する東アジア排出量と気象条件の影響について、感度解析により検討を行った。東アジア排出量の変化により、日本国内

の地表面 O_3 濃度は増加し、特に 2000 年以降の増加が顕著であるという結果が得られた。日本国内では前駆物質の排出量はほぼ一定である。冬季を除き、中国を中心に排出量による濃度増加が顕著に見られ、その影響を日本も受けしていると考えられる。東アジア排出量に起因する日本都市部の地表面 O_3 年間平均濃度の増加率は 0.09 ppb/year で、観測値の増加傾向に対して約 5 割の寄与であった。季節別には、春季の濃度増加傾向は東アジア排出量の変化でほぼ説明づけられたが、夏季には東アジア排出量と東アジア外からの輸送を合わせても、観測値の増加傾向の半分程度しか説明づけることはできなかった。

気象条件の変化については、日本都市部の地表面 O_3 年間平均濃度の増加傾向に対する影響はほとんど見られなかったが、季節別には影響が現れ、特に夏季については、東アジア外からの輸送や東アジア排出量の影響を上回り、観測値の増加傾向に対して半分以上の影響が見られた。その原因として、大陸からの輸送を受けやすい年に濃度が高くなることは見出せたが、それが長期的に増加する傾向にあるのかは不明であった。日本以外でも気象条件の変化による濃度変化が見られ、中国上海周辺の夏季の濃度増加については、気温や日射量の上昇との明確な関連性が見られた。

第 3 章と本章では、1996～2005 年の 10 年間の地表面 O_3 濃度の観測値や計算値の変化から回帰直線を求め、その傾きを増加率として議論を行った。しかし、気象条件に起因する年々変動が大きいため、回帰直線は特異的な年の気象条件の影響を引きずっている可能性がある。気象条件に何らかの長期傾向が存在するかどうか、それにより地表面 O_3 濃度が変化しているのかどうか、さらに明確にするためには、対象期間を広げて評価する必要があると考えられる。一方、第 3 章で議論した東アジア外からの輸送と、本章で議論した東アジア排出量に起因する地表面 O_3 濃度の増加傾向は、気象条件の年々変動の影響を相殺する形で算出したものであり、ある程度確実な傾向であると考えられる。それを踏まえて、両者に起因する増加率を相対的に比較すると、東アジア排出量の影響が

最も大きいものの、それに対して東アジア外からの輸送の影響も無視することはできない。地表面 O_3 濃度の低減のためには、東アジアだけではなく、全球的な取り組みが必要である。

第 3 章と本章で使用した東アジア排出量の REAS (Ohara et al., 2007) では、日本国内の排出量が比較的一定と推計されている。しかし、さまざまな排気規制の導入により、汚染物質の排出量は削減されていると考えられ、第 1 章で述べたように、 O_3 以外の物質については実際に汚染物質濃度も低下してきている。日本国内の排出量と都市大気に及ぼす影響に関しては、次章以降でさらに解析を行う。

第5章 日本の都心部の汚染大気における大気化学プロセスの役割

5.1 はじめに

日本の大気質は改善されてきているが、第1章で述べたように、二酸化窒素 (NO_2)、オゾン (O_3)、微小粒子状物質 ($\text{PM}_{2.5}$) についてはまだ課題は残されている。これらの汚染物質に関わる不確実性のうち、第3章、第4章では、 O_3 に対する東アジア外から輸送と、東アジア内の排出量の気象場の影響について解析を行った。本章では、もう一つの不確実性として、都市大気の大気化学反応プロセスの不確実性に焦点を当てて、解析した内容について述べる。

NO_2 、 O_3 、 $\text{PM}_{2.5}$ の大部分は、光化学反応を経て大気中で二次的に生成される。二次成分の濃度は前駆物質の排出量に非線形に応答する (Meng et al., 1997)。よって、二次成分の濃度低減策を検討するには、複雑な光化学反応が組み込まれた化学輸送モデルによる3次元大気シミュレーションが不可欠である。ただし、シミュレーションの信頼性を示すためには、光化学反応に起因する前駆物質排出量と二次成分濃度の間の非線形性をシミュレーションが再現できるかどうか、検証しておくことが望ましい。シミュレーションとの比較検証には、通常 NO_2 や O_3 などの主要規制物質の濃度観測データが用いられるが、より詳細な検証が求められる。

観測装置や技術の進歩により、さまざまな微量成分の同定が可能になってきているが、それでもなお大気中に存在する多くの成分は同定されていない状況にあり、そのような未同定の成分が光化学反応にどのように影響しているかを明らかにする必要がある。そこで、未同定の成分を含む全ての成分が光化学反応に及ぼす影響を表す重要な指標として、全 OH 反応性が注目されている。大気中の多くの成分は、OH ラジカルと反応し変質する。OH ラジカルと反応する大気中の成分 i の濃度を $[n_i]$ 、OH ラジカルの濃度を $[\text{OH}]$ 、成分 i と OH ラジカルとの反応速度定数を k_i とすると、成分 i と OH ラジカルの反応による OH ラジカルの濃度減衰速度は (1) 式で表される。

$$-\frac{d[\text{OH}]}{dt} = k_i[\text{OH}][n_i] \quad (1)$$

(1) 式を変形し、(2) 式で表される成分 i による OH ラジカル濃度の減衰比率を、OH 反応性と定義する。

$$-\frac{1}{[\text{OH}]} \frac{d[\text{OH}]}{dt} = k_i[n_i] \quad (2)$$

この OH 反応性を、(3) 式のように OH ラジカルと反応する大気中全ての成分について足し合わせたものを、全 OH 反応性と定義する。

$$-\frac{1}{[\text{OH}]} \frac{d[\text{OH}]}{dt} = \sum k_i[n_i] \quad (3)$$

左辺は大気中の OH ラジカル濃度の減衰比率、右辺は OH ラジカルと反応する大気中全ての成分の濃度と反応速度定数の和になっている。この関係から、左辺の OH ラジカル濃度の減衰比率を直接観測することができれば、右辺の OH ラジカルと反応する成分が大気中にどのぐらい存在するかを推定できることになる。また、Fig. 1.6 に示したように、OH は光化学反応の中心に位置するラジカルであり、その反応性は光化学反応と二次生成の強さを反映している。よって、実大気中の全 OH 反応性の観測値とシミュレーションによる計算値との比較は、シミュレーションによる光化学反応の再現性を検証する有効な手段として考えることができる。

全 OH 反応性を直接観測する技術は Sadanaga et al. (2004b, 2005b) によって開発された。Yoshino et al. (2006) はこの技術を用い、東京都心部から西に約 30km 離れた東京都八王子市において、全 OH 反応性の観測を行った。また、各種微量成分の濃度も併せて観測し、(2) 式右辺のように、個別成分の濃度と反応速度定数からも OH 反応性を算出した。その結果、(3) 式右辺に相当する各種成分濃度と反応速度定数から算出した OH 反応性の積み上げ値は、(3) 式左辺に相当する直接観測された全 OH 反応性を常に下回ることが明らかになった。こ

の OH 反応性の直接観測値と積み上げ値との差は、未同定の成分の濃度と反応速度定数の和に相当し、OH ラジカルのミッシングシンクと呼ばれている。このミッシングシンクが、何らかの形で大気中の光化学反応や二次生成にも影響を及ぼしていることが考えられる。

本研究では、前駆物質の排出が多い東京都心部においてミッシングシンクがどの程度存在するかを明らかにすることと、全 OH 反応性の観点からシミュレーションによる光化学反応の再現性を評価するためのデータを取得することを目的として、東京都心部において 2007 年夏に集中観測を行い、全 OH 反応性と各種成分濃度を観測した。この観測期間を対象に、領域化学輸送モデルによるシミュレーションを実行した。領域化学輸送モデルでは、光化学反応と反応成分が CB4 (Gery et al., 1989) や SAPRC99 (Carter, 2000) などの化学反応メカニズムと呼ばれる手法に従って集約されている。化学反応メカニズムは、大気中の光化学反応と反応成分の全てを代表するものであるため、ミッシングシンクは集約された成分のいずれかに含まれるべきものである。本研究では、まず、シミュレーションを光化学反応の観点から検証するために、ミッシングシンクを含む全 OH 反応性の観測値をシミュレーションが再現できるかどうか、評価を行った。さらに、ミッシングシンクが光化学反応や二次成分に及ぼす影響についても、感度解析により検討を行った。

全 OH 反応性の直接観測は他の国々でも行われている。Di Carlo et al. (2004) は、ミシガン州北部の森林で全 OH 反応性の直接観測を行った。アジア地域から太平洋上への汚染物質の輸送に焦点を当てた INTEX-B 集中観測では、Mao et al. (2009) が全 OH 反応性の空中観測を行っている。都市部では、ニューヨーク (Ren et al., 2003)、メキシコシティ (Shirley et al., 2006)、ドイツのマインツ (Sinha et al., 2008)、中国の広州 (Hofzumahaus et al., 2009) で全 OH 反応性の直接観測が行われている。これらの先行研究の大部分で、ミッシングシンクの存在が示唆されており、単純な定常状態の計算やボックスモデルを用いて、観測

結果の解析が行われている。しかし、3次元大気シミュレーションの計算値との比較評価を行った研究例は見当たらない。

一方、3次元大気シミュレーションの側では、各種成分の濃度計算値と計算値をOH反応性に換算し、その再現性の評価が行われている。Steiner et al. (2008)とStroud et al. (2008)は、それぞれカリフォルニア州中央部とカナダを対象にシミュレーションを実行し、OH反応性の観点から再現性の検証を行っている。ただし、これらの研究では、各種成分濃度の観測値と計算値をOH反応性に換算しているのみで、全OH反応性の直接観測値は用いておらず、ミッシングシンクについては言及されていない。本研究は、シミュレーションによるOH反応性の計算値を、ミッシングシンクを含む全OH反応性の直接観測値を用いて比較・評価を行い、再現性を検証した上で、ミッシングシンクが及ぼす影響について検討したものである。

本研究の解析方法を5.2、集中観測の概要を5.3で紹介する。シミュレーションによるOH反応性の再現性は5.4で検証する。ミッシングシンクに関する感度解析については5.5で議論する。得られた知見を5.6にまとめる。

5.2 解析方法

本研究では、2.1で述べた領域～都市スケールの3次元大気シミュレーションを使用した。使用した化学反応メカニズムはSAPRC99 (Carter, 2000)である。集中観測で観測された個別成分と、SAPRC99でOHラジカルと反応する成分との対応関係をTable 5.1に示す。SAPRC99の各成分の定義については、Table 2.2を参照されたい。観測された個別成分は、SAPRC99の成分のいずれかに当てはまる。これらの成分はTable 5.1に示すように、AVOC、BVOC、OVOCという成分群に集約する。しかし、SAPRC99の成分の中には、観測された個別成分が一つも当てはまらないものも存在する。これらの成分を、本研究ではOHに対するミッシングシンクとして取り扱う。

Table 5.1. Relationships among species group, SAPRC99 species and individual species measured in the observation campaign in this study.

| Major species group | SAPRC99 species | Measured species |
|---------------------|--|--|
| NO ₂ | NO ₂ | NO ₂ |
| NO | NO | NO |
| O ₃ | O ₃ | O ₃ |
| CO | CO | CO |
| SO ₂ | SO ₂ | SO ₂ |
| AVOC | ALK1 | ethane |
| | ALK2 | acetylene, propane |
| | ALK3 | isobutane, n-butane, 2,2-dimethylbutane |
| | ALK4 | 2,3-dimethylbutane, isopentane, n-pentane, cyclopentane, 2-methylpentane, 3-methylpentane, n-hexane, methylcyclopentane, 2,4-dimethylpentane, 2,2,4-trimethylpentane |
| | ALK5 | cyclohexane, 2-methylhexane, 2,3-dimethylpentane, 3-methylhexane, n-heptane, methylcyclohexane, 2,3,4-trimethylpentane, 2-methylheptane, 3-methylheptane, n-octane, n-nonane |
| | ETHENE | Ethene |
| | OLE1 | propylene, 1-butene, 3-methyl-1-butene, 1-pentene, 4-methyl-1-pentene |
| | OLE2 | butadiene, trans-2-butene, cis-2-butene, trans-2-pentene, cis-2-pentene, 2-methyl-2-butene, cyclopentene, 2-methyl-1-pentene, trans-2-hexene, cis-2-hexene, styrene |
| | ARO1 | 0.295×benzene, toluene, ethylbenzene, iso-propylbenzene, n-propylbenzene |
| | ARO2 | p,m-xylene, o-xylene, 1,3,5-trimethylbenzene, 1,2,4-trimethylbenzene |
| BVOC | ISOPRENE | Isoprene |
| | TRP1 | α-pinene, camphene, β-pinene, limonene |
| OVOC | MEOH | methanol |
| | HCHO | formaldehyde |
| | CCHO | acetaldehyde |
| | ACET | acetone |
| Missing sinks | NO ₃ , HNO ₃ , HONO, HO ₂ , HNO ₄ , HO ₂ H, COOH, ROOH, RNO ₃ , MEK, PROD ₂ , CCO_OOH, RCO_OH, PHEN, HCOOH, RCHO, GLY, MGLY, CRES, BALD, METHACRO, MVK, ISOPROD, DCB ₁ , DCB ₂ , DCB ₃ | |

5.3 集中観測の概要

東京都心部で行われた集中観測について、その概要を述べる。詳細については、中嶋ら（2009）によって述べられている。

集中観測は、2007年8月21～29日の間、東京都心部に近い東京都江東区東陽町にある東京都環境科学研究所で実施され、OH反応性と各種個別成分濃度の観測は8月21、22、23、26、27日に行われた。風向は期間を通して概ね南寄り、8月23日のみ北西であった。風向の違いの影響を避けるため、南風が支配的であった8月21、22、26、27日の4日間の観測データを使用した。大気を反応管内に導入し、レーザーを反応管内に照射してOHラジカルを人為的に生成させ、反応管内のOHラジカル濃度の変化をレーザー誘起ポンププローブ法で計測した。また、主要規制成分(NO_2 、 NO 、 O_3 、 CO 、 SO_2)と、各種の炭化水素や含酸素化合物の濃度観測が行われた。観測された全ての個別成分とSAPRC99の成分との対応関係をTable 5.1に示す。Table 5.1に示す成分は、OHラジカルだけではなく NO_3 、 O_3 などの成分とも反応するが、反応管内では人為的に生成されたOHラジカルの濃度が高く排他的に反応するため、他の成分との反応による干渉は無視できる。

例として、8月21日に直接観測されたOH反応性と、各種個別成分濃度と反応速度定数から算出されたOH反応性の積み上げ値との比較をFig. 5.1に示す。反応速度定数には、 NO_2+OH の反応を除き、既存のデータベース(Atkinson, 1994, 1997; Atkinson et al., 1997; Calvert et al., 2000; Sander et al., 2003)を使用した。 NO_2+OH の反応速度定数には不確実性が大きい。Sadanaga et al. (2004a)は、主要データベース間の NO_2+OH の反応速度定数の違いについて指摘し、OH反応性の評価に対する重要性を示した。そして、Sadanaga et al. (2005a)は、大気圧下での NO_2+OH 反応速度定数の実測を行った。本研究ではその実測値を使用した。OH反応性の直接計測値は積み上げ値よりも概ね高く、東京都心部の大気中にもミッシングシンクが存在することが示唆された。

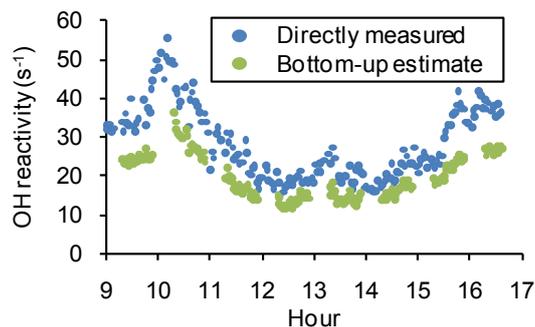


Fig. 5.1. The total OH reactivity measured directly, and the bottom-up estimate of OH reactivity of the individual species measured on 21 August.

観測期間平均の OH 反応性の内訳を Fig. 5.2 に示す。NO₂ と AVOC の寄与が大きいが、ミッシングシンクの寄与はそれらを上回っている。ミッシングシンクは東京都心部の光化学反応と二次生成に対して重要な役割を担っていることが示唆される。

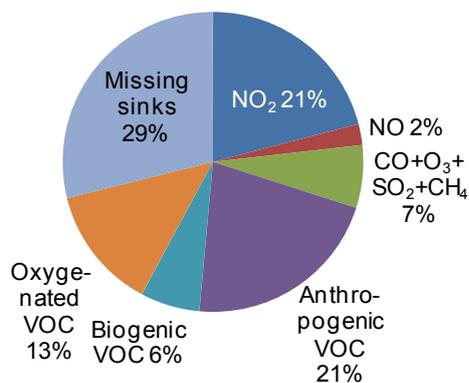


Fig. 5.2. Contribution of species groups to directly measured OH reactivity which is averaged over the target period.

OH 反応性の直接観測値や各種個別成分の濃度観測値、さらには反応速度定数にも不確実性が含まれている。しかし、Yoshino et al. (2006) は、冬にはミッシ

ングシンクがほぼゼロとなる季節変動などから、ミッシングシンクは不確実性に起因するものではなく、光化学反応の強さを反映したものであると結論づけている。また、ミッシングシンクが例え不確実性に起因するものであっても、それが汚染物質濃度に及ぼす影響は、シミュレーションの結果を比較・検証する際に考慮すべき不確実性の一種として、評価に値するものである。

5.4 3次元大気シミュレーションの計算結果

集中観測が行われた2007年8月21、22、26、27日を含む期間を対象に、3次元大気シミュレーションを実行した。対象期間平均のSAPRC99各成分濃度の観測値に対する計算値の比率をFig. 5.3(赤棒グラフ)に示す。ほとんど全てのVOC成分について、観測値に対する比率が1.0を大きく下回っている。その最も有力な要因は、排出量インベントリに含まれる不確実性である。日本では、全VOC排出量に対して溶剤の使用の寄与が最も大きい(Kannari et al., 2007)が、その排出量の推計には大きな不確実性があり、空間的、時間的な分布にも不明な点が多い。特にVOC成分について、排出量インベントリの改良に向けたさらなる研究が必要である。その他、対象期間中の気象条件も過小評価の要因として考えられる。対象期間を通して風向はほぼ南であったが、観測地点は東京湾から数km北に位置しており、観測地点の南側に主要な発生源は存在しないため、遠方の発生源の影響を受けている可能性が高く、輸送経路を正確に再現できているかどうか重要である。東京湾岸部での汚染物質の分布は海陸風循環やヒートアイランド現象の影響を強く受けていることが知られており(Yoshikado, 1992)、それらの現象によって引き起こされる複雑な流れの再現性に問題がある可能性もある。

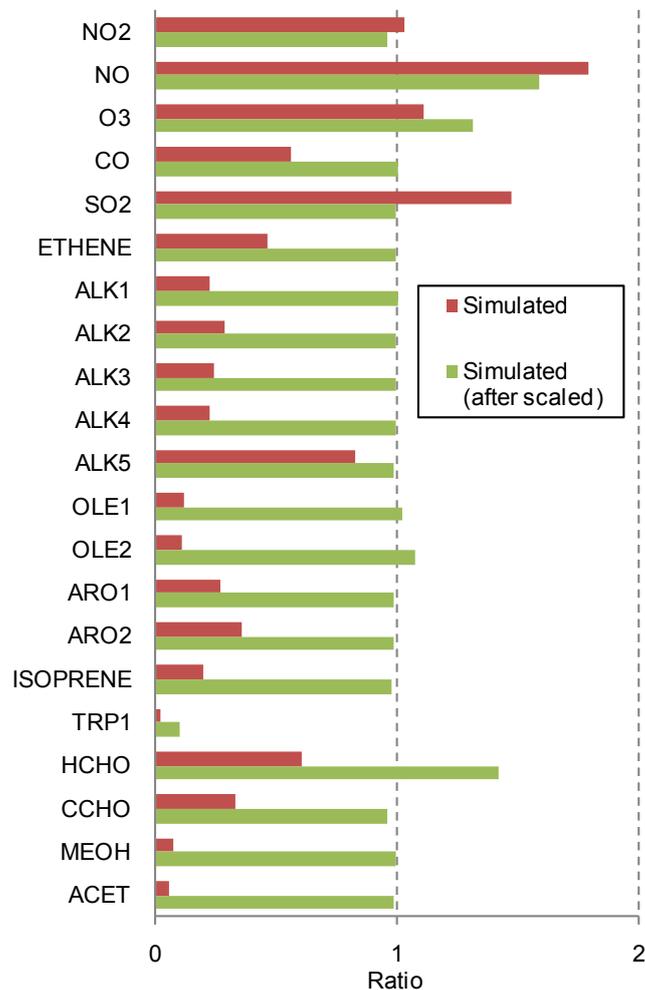


Fig. 5.3. Ratios of simulated to measured concentrations of SAPRC99 species which are averaged over the target period before and after application of scaling factors.

ここで、上述したシミュレーション上の問題点が解決された後の状態を想定する。観測値と計算値を近づけるために、SAPRC99 各成分の排出量と境界濃度にそれぞれ倍率を乗じた。倍率は、Fig. 5.3 に示した観測値（赤棒グラフ）に対する計算値の比率の逆数とした。NO と NO₂ については、NO_x 排出量中の NO と NO₂ 比率を変えないように、NO_x (NO+NO₂) について算出された倍率を乗じた。O₃ は直接排出がないため、境界濃度だけに倍率を乗じた。倍率を乗じた計算結果から、観測値に対する計算値の比率を再度算出し、倍率を乗じた計算を

繰り返すことより、シミュレーションによる濃度計算値を観測値に近づけた。ただし、TRP1（テルペン類）は主に生物起源であり、都心部における濃度再現性から設定された倍率を対象領域内一律に乘じると、郊外で大幅な過大評価となる可能性があるため、TRP1 は対象外とした。倍率を乗じた後の各成分の濃度観測値に対する計算値の比率（after scaled）を Fig. 5.3（緑棒グラフ）に示す。O₃ と HCHO は主に二次生成成分であるため、比率を 1.0 に近づけることは困難であった。NO の比率も 1.0 を大きく上回っている。対象期間中の NO 濃度が低く、NO_x に占める割合も小さかったため、NO_x について算出された倍率は、NO の濃度を近づけるには不十分であった。それ以外の成分については、濃度観測値に対する計算値の比率がほぼ 1.0 となった。

倍率を乗じる前後の、各成分群の濃度 1 時間値の計算値と観測値の時系列比較を Fig. 5.4 に示す。倍率を乗じる前でも、主要規制成分の濃度絶対値と変動は比較的よく再現されているが、AVOC、BVOC、OVOC は大幅な過小評価となっている。倍率を乗じることにより、これらの成分群についても計算値が観測値に近づいている。

次に、倍率を乗じる前後の全 OH 反応性 1 時間値の計算値と観測値の時系列比較を Fig. 5.5 に示す。全 OH 反応性の計算値は、SAPRC99 各成分の濃度計算値と、SAPRC99 で設定されている OH との反応速度定数を用いて算出した。全 OH 反応性の観測値には朝方と夕方に高く、日中には低くなる時間変動が見られる。倍率を乗じる前の全 OH 反応性の計算値にも同様の時間変動が見られるが、絶対値は大幅な過小評価となっている。倍率を乗じることにより、全 OH 反応性の計算値も観測値に近づいている。

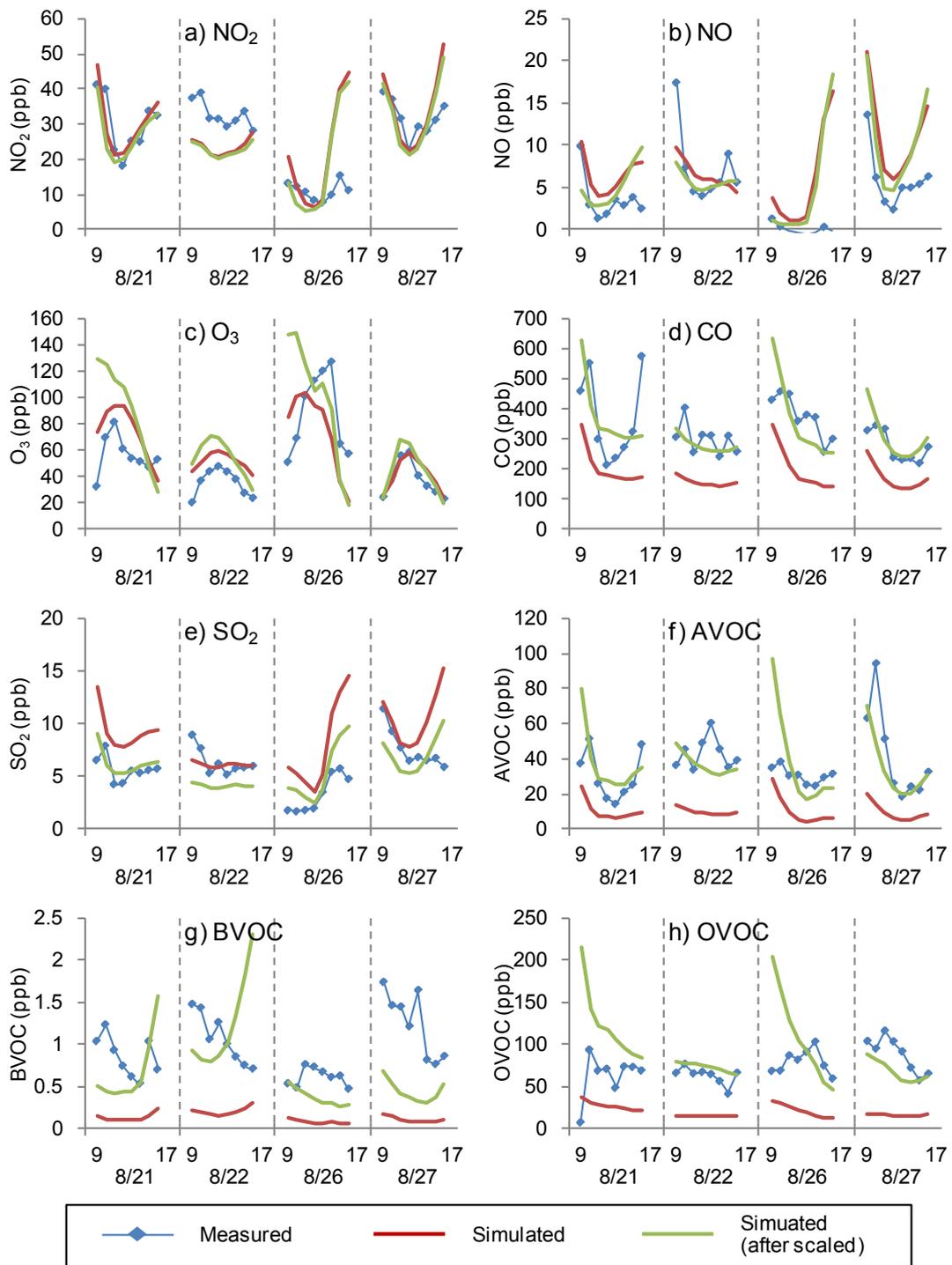


Fig. 5.4. Time series of measured and simulated concentrations of species groups before and after application of scaling factors.

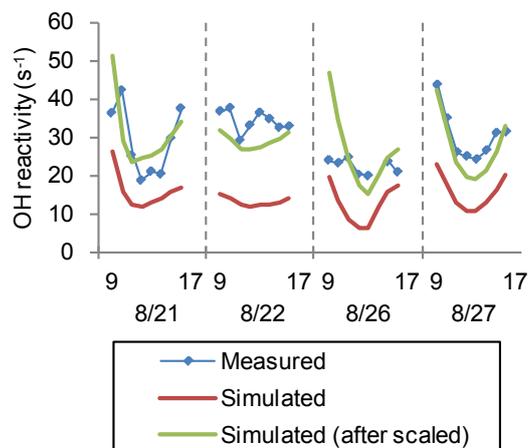


Fig. 5.5 Time series of measured and simulated total OH reactivity before and after application of scaling factors.

倍率を乗じる前後の対象期間平均の成分群別 OH 反応性の観測値と計算値の比較を Fig. 5.6 に示す。主要規制成分については、OH 反応性の観測値と計算値が概ね一致している。しかし、倍率の適用前は、AVOC、BVOC、OVOC の OH 反応性が大幅な過小評価となっている。これらの成分群の OH 反応性の過小評価が、全 OH 反応性の過小評価の主な原因となっている。倍率を乗じることにより、全 OH 反応性の計算値が観測値に近づいている。しかしながら、全 OH 反応性に対する成分別寄与については検討を要する。

Fig. 5.3 に示したように、倍率を乗じた後は AVOC 各成分濃度の計算値と観測値はよく一致していることから、AVOC の OH 反応性の計算値と観測値も一致するはずである。しかし実際には、AVOC の OH 反応性の計算値は観測値よりも高い値となっている。これは、SAPRC99 で設定されている OH との反応速度定数が、観測された個別成分の反応速度定数よりも高いことを示している。その理由として、OH との反応速度定数が高く、集中観測で観測されていない成分の存在が、SAPRC99 で仮定されていることが考えられる。もしそのような成分が実大気中に存在するとすれば、それらは全 OH 反応性の観測値にミッシングシン

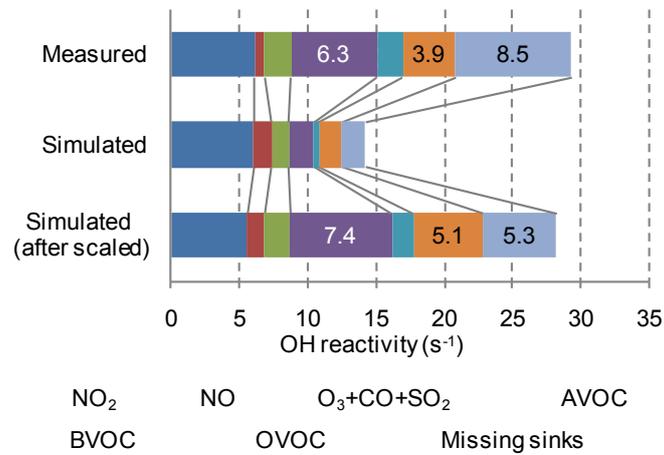


Fig. 5.6. Measured and simulated OH reactivity of species groups which is averaged over the target period before and after application of scaling factors. Contribution of species groups except for missing sinks in measured OH reactivity is obtained from measured concentrations of species and their reaction rate coefficients. OH reactivity of missing sinks in measured OH reactivity is obtained by subtracting sum of OH reactivity of species groups from directly measured OH reactivity.

クとして含まれていることになる。また、その場合には、AVOCのOH反応性だけではなく、AVOCの濃度計算値も観測値を上回っている必要がある。AVOCに含まれている可能性のあるミッシングシンクの影響については、次節でさらに検討を行う。その他の原因として、東京都心部の光化学反応が、SAPRC99の想定と違っている可能性も考えられる。SAPRC99では、複数の個別成分を集約する際に、個々の成分の反応速度定数を存在比率で重み付けして設定しているが、その個別成分比率の想定値が、東京都心部の実大気の状態とは異なる可能性がある。

OVOCのOH反応性の計算値は観測値よりも高くなっているが、二次生成の影響により、倍率を乗じた後もHCHOの計算値が観測値に合致していないのが原因である。HCHO濃度の計算値と観測値が一致すれば、OVOCのOH反応性

の観測値と計算値も一致する。ミッシングシンクの OH 反応性の計算値 (5.3 s^{-1}) は観測値 (8.5 s^{-1}) よりも低くなっている。ほぼ全ての成分濃度の計算値と観測値が一致する状態において、シミュレーションはミッシングシンクの OH 反応性の約 60%は表現するが、残りの 40%は表現されていないことになる。次節では、モデルで表現されていないミッシングシンクの OH 反応性 (約 3.0 s^{-1}) による影響について検討した結果について述べる。

5.5 OH ミッシングシンクの感度解析

前節で述べた通り、濃度計算値と観測値がほぼ一致した状態においても、ミッシングシンクの OH 反応性の計算値は、直接観測値を約 3.0 s^{-1} 下回っていた。再現されていないミッシングシンクの候補として、未知の二次成分と未同定の一次排出成分の 2 種類が考えられる。排出量と境界濃度に倍率を乗じた後の計算を基準ケースとし、未知の二次成分と未同定の一次排出成分が大気中の光化学反応と二次生成に及ぼす影響について、感度解析で検討を行った。

5.5.1 未知の二次成分の影響

未知の二次成分による影響の評価は、反応経路や反応速度も未知であるため厳密には不可能である。しかし、ここでは未知の二次成分が既知の二次成分と類似した性質を有すると仮定し、Table 5.1 でミッシングシンクに分類した SAPRC99 の成分のうち主要なものを、既知の二次成分として取り上げる。対象期間平均のミッシングシンクの OH 反応性の計算値に対する寄与を SAPRC99 の成分別に Fig. 5.7 に示す。RCHO は炭素数 3 以上のアルデヒド、DCB1 は芳香族炭化水素からの反応生成物のうちラジカルへの光分解が顕著でないもの、PROD2 はケトンなどの含酸素生成物のうち OH との反応速度定数が $5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 以上のものに相当する。ミッシングシンクの OH 反応性の計算値に対し、RCHO が 30%、DCB1 が 10%、PROD2 が 8%の寄与を有し、主要な二次成

分となっている。未知の二次成分がこれらの主要二次成分と類似した性質を有すると仮定し、その光化学反応や二次生成に及ぼす影響について解析を行った。chg-RCHO、chg-DCB1、chg-PROD2 の3 ケースを設定し、それぞれ RCHO、DCB1、PROD2 の濃度を増加させ、OH 反応性を増加させるために、それらが生成する反応の収率に倍率を乗じた計算を行った。収率の増加と OH 反応性の増加の関係は線形であると仮定し、OH 反応性が 3.0 s^{-1} 増加するように、RCHO、DCB1、PROD2 の収率に対する倍率をそれぞれ 4.6/1.6、3.6/0.6、3.4/0.4 に設定した。

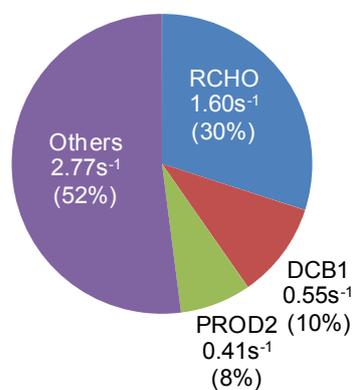


Fig. 5.7 Contribution of SAPRC99 species to simulated OH reactivity of missing sinks which is averaged over the target period in the base case.

chg-RCHO、chg-DCB1、chg-PROD2 ケースにおける対象期間平均の OH 反応性計算値と成分群別内訳を Fig. 5.8 に示す。増加させた RCHO、DCB1、PROD2 から、OH と反応する別の成分が生成するため、OH 反応性は実際には 3.0 s^{-1} 以上増加している。基準ケースに対し、chg-RCHO、chg-DCB1、chg-PROD2 ケースにおける NO_2 、 O_3 、OH と、二次粒子成分の SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、人為起源の二次有機粒子 (ASOA)、生物起源の二次有機粒子 (BSOA) の対象期間平均濃度の変化率を Fig. 5.9 に示す。また、その他の SAPRC99 の個別成分の濃度変化率を Fig. 5.10 に示す。 O_3 はいずれのケースでもやや増加しているが、変化率はケ

ースによって異なる。OH は、増加した RCHO、DCB1、PROD2 によって消費され、濃度が減少している。結果として、OH による各成分の酸化が抑制され、主な酸化生成物である SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、ASOA、BSOA が減少している。OH による酸化に加え、 SO_4^{2-} は液相での SO_2 と H_2O_2 の反応、 NO_3^- は O_3 による NO_2 から NO_3 や N_2O_5 への酸化と H_2O との不均一反応、ASOA や BSOA は O_3 や NO_3 による前駆物質の酸化によっても生成する。 O_3 と同様に、 H_2O_2 や NO_3 も全てのケースで増加しているが、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、ASOA、BSOA は減少している。よって、OH による酸化が他の物質による酸化よりも優勢であると言える。 NH_4^+ は SO_4^{2-} や NO_3^- の対となる陽イオンであり、 SO_4^{2-} や NO_3^- の減少に伴って減少している。 NO_2 は主に $\text{NO}+\text{O}_3$ の反応で生成し、OH により酸化される。 O_3 が増加し、OH が減少しているため、 NO_2 が増加するはずであるが、実際には NO_2 は chg-RCHO ケースで減少し、chg-DCB1 と chg-PROD2 ケースで若干増加している程度である。ペルオキシアシルラジカルが $\text{RCHO}+\text{OH}$ の反応で生成し、 NO_2 との反応でペルオキシアシルナイトレート (PAN) に変化する。特に chg-RCHO ケースでは、PAN

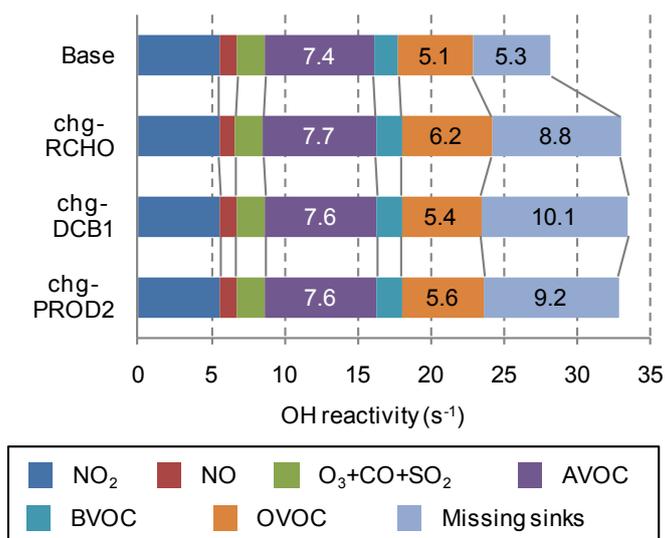


Fig. 5.8. Simulated OH reactivity of species groups which is averaged over the target period in the base, chg-RCHO, chg-DCB1 and chg-PROD2 cases.

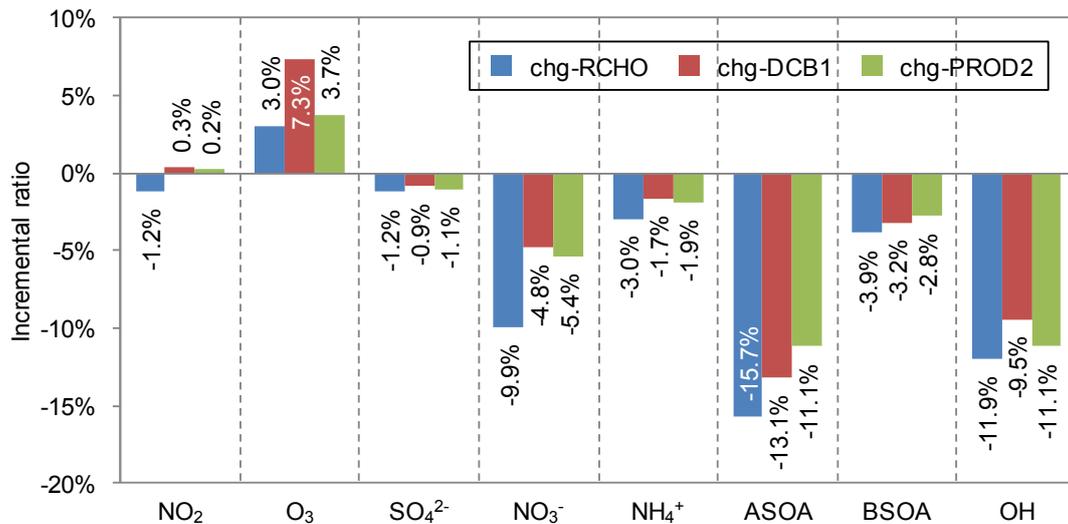


Fig. 5.9 Incremental ratios of concentrations of NO₂, O₃, OH and secondary aerosol components in the chg-RCHO, chg-DCB1 and chg-PROD2 cases compared to those in the base case, which are averaged over the target period.

の生成が NO₂ の増加を抑制していると考えられる。

以上の感度解析結果から、ミッシングシンクが RCHO、DCB1、PROD2 と類似した未知の二次成分であるならば、二次粒子成分の生成を抑制し、オゾンの生成を促進する影響を有すると思われる。

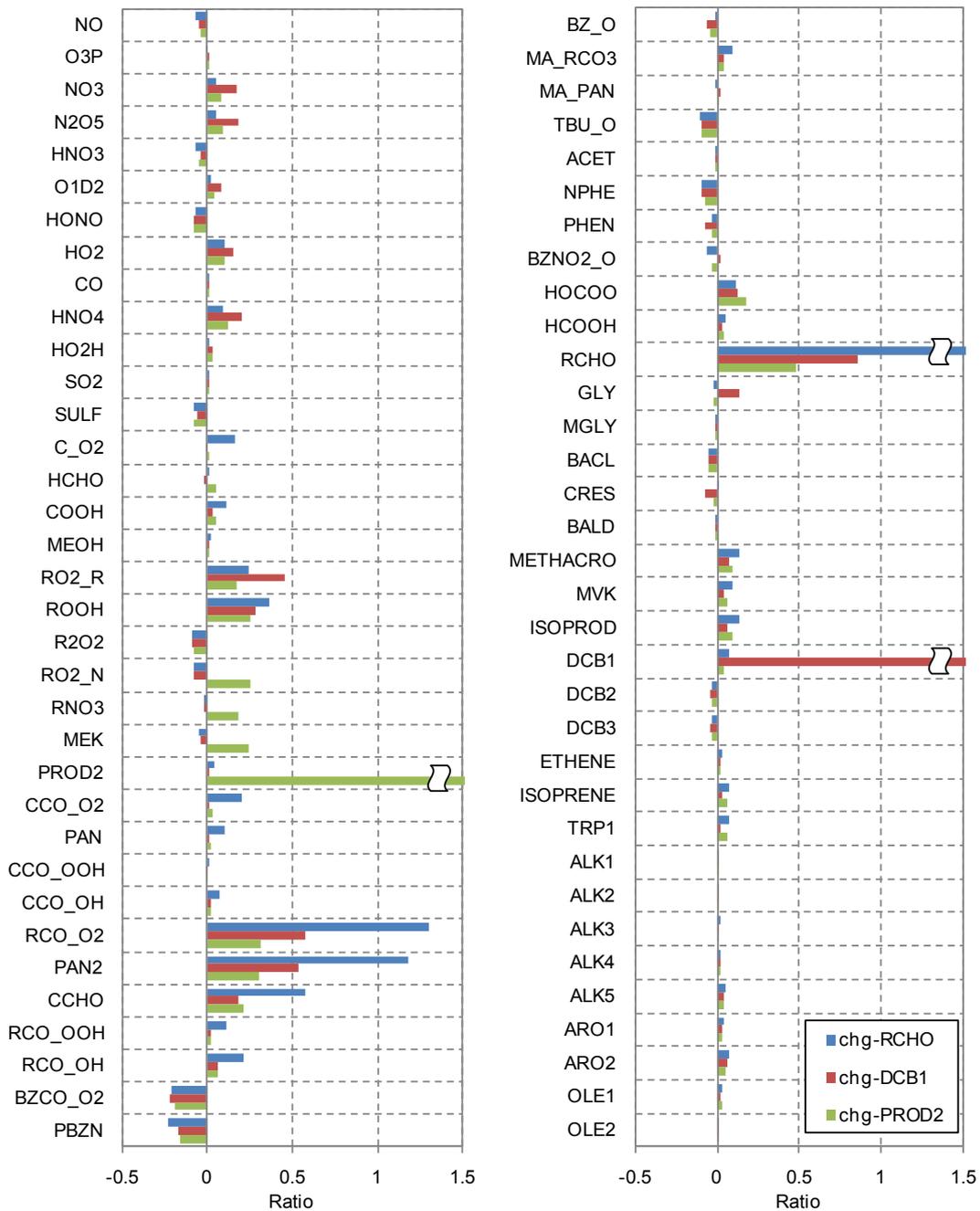


Fig. 5.10. Incremental ratios of concentrations of individual SAPRC99 species in the chg-RCHO, chg-DCB1 and chg-PROD2 cases compared to those in the base case, which are averaged over the target period.

5.5.2 未同定の一次排出成分の影響

基準ケースにおける対象期間平均の AVOC の OH 反応性計算値に対する SAPRC99 成分の寄与を Fig. 5.11 に示す。ALK5、OLE2、ARO2 がそれぞれ 4%、16%、18%を占めている。ALK5 は飽和炭化水素、OLE2 は不飽和炭化水素、ARO2 は芳香族化合物のうち、分子量が比較的大きく、OH との反応速度定数が高い成分である。Fig. 5.6 で、SAPRC99 の AVOC の反応速度定数が、観測された個別成分の積み上げ値よりも高いことを示した。もし AVOC の中にミッシングシンクが存在するとすれば、ALK5、OLE2、ARO2 に相当する比較的高い反応速度定数を有すると考えられる、そこで、chg-ALK5、chg-OLE2、chg-ARO2 の 3 ケースを設定し、それぞれ ALK5、OLE2、ARO2 の排出量と境界濃度に倍率を乗じた計算を行った。排出量や境界濃度の増加と OH 反応性の増加との関係は線形であると仮定し、OH 反応性を 3.0 s^{-1} 増加させるため、倍率はそれぞれ 3.3/0.3、4.2/1.2、4.3/1.3 に設定した。

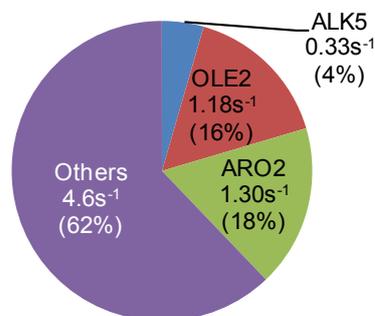


Fig. 5.11 Contribution of SAPRC species to the simulated OH reactivity of AVOC which is averaged over the target period in the base case.

chg-ALK5、chg-OLE2、chg-ARO2 ケースにおける対象期間平均の OH 反応性計算値と成分群別内訳を Fig. 5.12 に示す。AVOC の OH 反応性は chg-OLE2、

chg-ARO2 ケースではほぼ 3.0 s^{-1} 増加しているが、chg-ALK5 計算ケースでは 3.0 s^{-1} 以上の増加が見られる。OVOC とミッシングシンクの OH 反応性は、AVOC の増加による二次成分の増加により、全てのケースにおいて増加しており、全 OH 反応性が 3.0 s^{-1} 以上増加する要因になっている。基準ケースに対し、chg-ALK5、chg-OLE2、chg-ARO2 ケースにおける NO_2 、 O_3 、二次粒子成分の対象期間平均濃度の変化率を Fig. 5.13 に示す。また、その他の SAPRC99 の個別成分の濃度変化率を Fig. 5.14 に示す。前述した chg-RCHO、chg-DCB1、chg-PROD2 ケースに比べて、成分によって濃度変化率が大きく現れている。 O_3 はやや増加しているが、変化率は 3 ケース間で異なっている。OH は chg-ALK5 ケースでは ALK5 の増加により減少している。その結果、OH による消費が減少し、AVOC の OH 反応性の増加が 3.0 s^{-1} を上回る結果となっている。一方、chg-OLE2 と chg-ARO2 ケースでは、OH がやや増加している。Fig. 5.14 に示したように、多くの成分濃度が増加しているため、OH の増加の原因を特定するのは難しい。光化学反応による OLE2 と ARO2 からの生成物が OH の増加に寄与していると考えられる。 SO_4^{2-} の変化は OH と H_2O_2 の変化で説明づけられるが、 NO_2 と NO_3^- に関しては複雑である。chg-ALK5 ケースでは、 O_3 が増加し $\text{NO} + \text{O}_3$ の反応による NO_2 の生成が促進される一方、OH の減少により NO_2 から NO_3^- への酸化が抑制される。よって、 NO_2 は増加するものの、有機窒素化合物の生成が NO_2 の増加を抑制する。一方、chg-OLE2 と chg-ARO2 ケースでは、OH の増加により NO_2 から NO_3^- への酸化が促進される。ただし、chg-OLE2 ケースでは、PAN の生成が NO_3^- への酸化を上回り、 NO_3^- が減少している。chg-ALK5 と chg-ARO2 ケースについては、SAPRC99 が ALK5 と ARO2 からの SOA 生成を考慮しているため、ASOA が顕著に増加している。SOA の生成は、粒子相の有機成分の濃度が多いほど促進される (Odum et al., 1996, Schell et al., 2001)。よって、ASOA の増加により、BSOA も増加している。

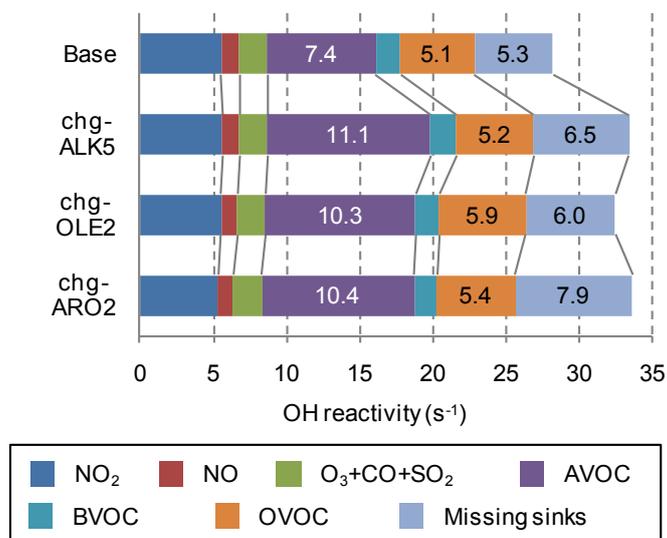


Fig. 5.12. Simulated OH reactivity of species groups which is averaged over the target period in the base, chg-ALK5, chg-OLE2 and chg-ARO2 cases.

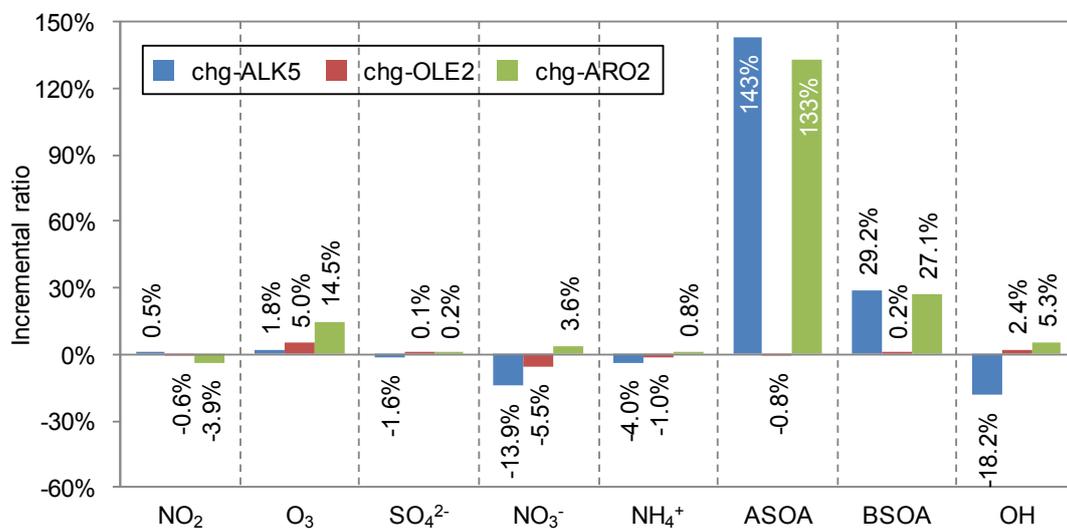


Fig. 5.13. Incremental ratios of concentrations of NO₂, O₃, OH and secondary aerosol components in the chg-ALK5, chg-OLE2 and chg-ARO2 cases compared to those in the base case, which are averaged over the target period.

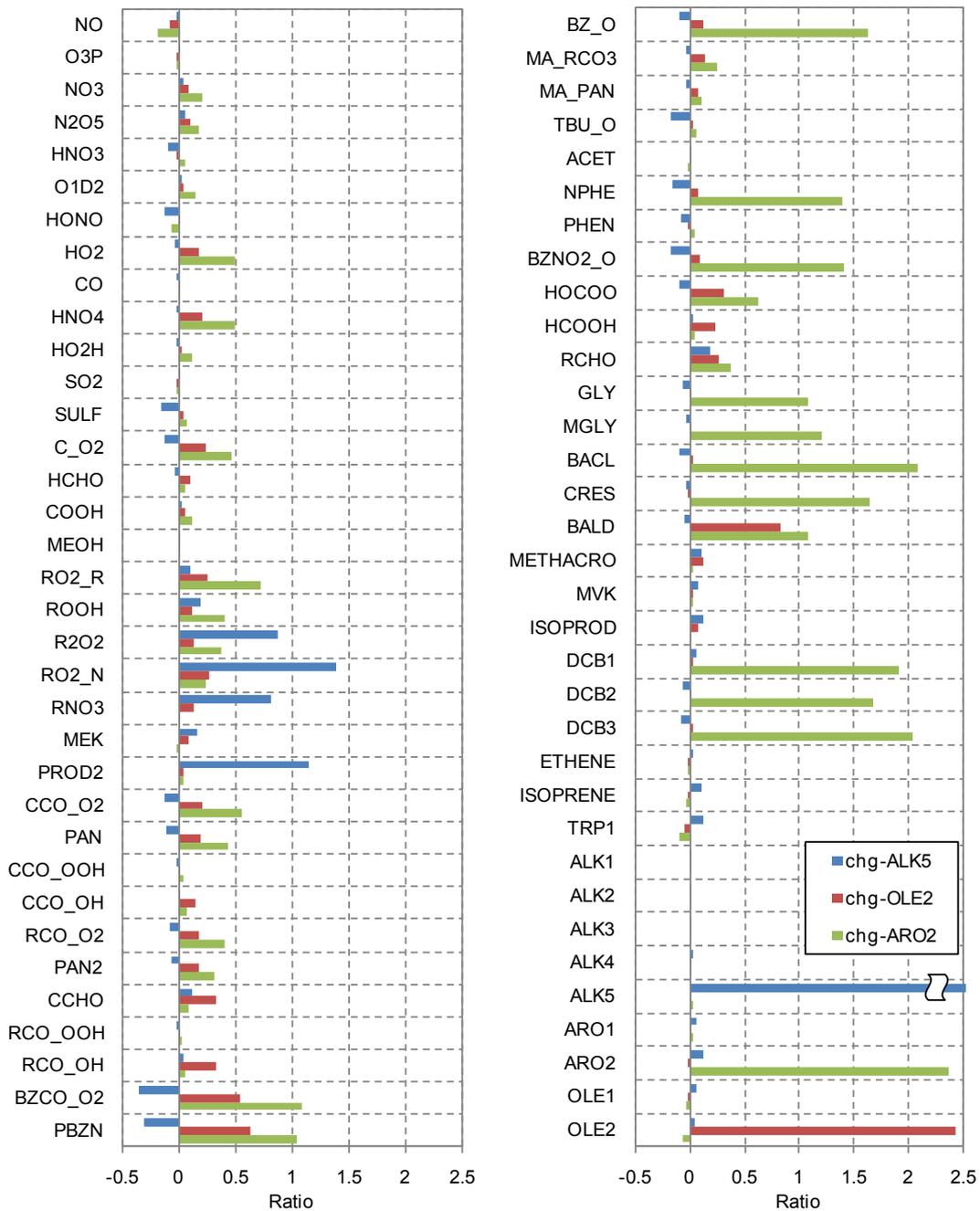


Fig. 5.14 Incremental ratios of concentrations of individual SAPRC99 species in the chg-ALK5, chg-OLE2 and chg-ARO2 cases compared to those in the base case, which are averaged over the target period.

以上の結果から、ミッシングシンクが未同定の一次排出成分であった場合、

その影響は多様である。成分によっては OH による酸化を抑制するものもあり、促進するものもある。未同定の一次排出成分は、SOA の前駆物質であれば SOA の生成を顕著に増加させ、O₃ については、いずれの場合においても増加させる効果を持つ。多くの 3 次元大気シミュレーションは、SOA の大幅な過小評価の課題を抱えている (Volkamer et al., 2006)。本研究の結果は、ASOA の前駆物質として重要な役割を担う未同定の一次排出成分が、現状のシミュレーションによる SOA の過小評価の一要因となっている可能性を示唆する。

5.6 まとめ

2007 年夏に東京都心部で全 OH 反応性と各種成分濃度の集中観測を実施した。その期間を対象に、3 次元大気シミュレーションを適用した。AVOC、BVOC、OVOC とミッシングシンクの過小評価により、全 OH 反応性の計算値は大幅な過小評価となった。その改善のためには、排出量インベントリの改良が必要である。VOC の個別成分の中には、ある特定の発生源の影響を反映しているものもあり、発生源を特定するための有力な情報になりうる。Fig. 5.3 に示したように、個別成分濃度の観測値に対する計算値の比率は成分によって大きく異なっている。成分別の比率の違いから、過小評価あるいは過大評価になっている発生源を推定できる可能性がある。レセプターモデルも活用しさらなる解析が望まれる。しかしながら、そういった解析を行うためのデータが限られている。発生源における VOC 排出量の個別成分データや、大気中における VOC の個別成分観測データが不足している。排出量インベントリの改良に資するため、異なる地点や期間における観測データを蓄積する必要がある。

排出量や境界濃度に倍率を乗じた後、ほとんどの成分について濃度観測値と計算値の間に良い一致が得られた。しかし、ミッシングシンクの OH 反応性は過小評価であった。この結果は、主要規制物質についてシミュレーションの濃度再現性が検証されていたとしても、光化学反応の再現性という観点では十分

ではない可能性を示唆している。感度解析の結果から、ミッシングシンクの過小評価分は二次粒子成分の生成を抑制し、 O_3 の生成を促進するが、SOAの前駆物質が含まれている場合は、SOAの生成を大幅に増加させる効果を有する可能性が示された。

感度解析における各成分濃度の変化幅は、3次元大気シミュレーションに含まれる光化学反応の観点からの不確実性を見なすことができる。不確実性を小さくするために、ミッシングシンクに相当する成分をできる限り同定し、その反応経路と反応速度を見いだすことが求められる。未同定の成分をできる限り同定するために、計測装置や技術のさらなる進歩が望まれる。

第 6 章 日本の都心部の大気質に対する将来の国内人為起源排出量と越境輸送の影響

6.1 はじめに

日本国内の大気質は徐々に改善されてきているが、二酸化窒素 (NO_2)、オゾン (O_3)、微小粒子状物質 ($\text{PM}_{2.5}$) に関しては、環境基準を満たしていない地域が存在し、課題が残されている。これらの汚染物質に関する不確実性として、第 3 章、第 4 章では O_3 に対する東アジア外から輸送と東アジア内の排出量の気象場の影響、第 5 章では都市大気の大気化学反応プロセスの不確実性について解析を行った。それらの内容を踏まえた上で、残存課題について環境基準を達成するための方策を検討するためには、将来大気質の予測が必要である。

日本国内では、一次排出物質の濃度低減は進んでいるものの、二次生成物質の濃度低減が十分ではない状況にある。Minoura et al. (2006) は、既存の厳しい排気規制にもかかわらず、東京都心部における NO_2 、 O_3 、二次粒子成分の濃度低減幅が小さい傾向を、連続観測の結果から明らかにしている。これらの物質は典型的な二次生成物質であり、大気中での光化学反応を介して相互に影響している (Meng et al., 1997)。濃度低減のための効果的な対策を立案するためには、前駆物質の排出量と大気中濃度との非線形な関係を考慮する必要がある。複雑な光化学反応が組み込まれた 3 次元大気シミュレーションモデルが開発されており、粒子状物質を含む二次生成物質の濃度と前駆物質の排出量との非線形性を表現するために不可欠なツールとなっている。Chatani et al. (2009) は、3 次元大気シミュレーションによる感度解析を行い、ある物質の排出量が変化すると、他の多くの物質の大気中濃度が非線形に影響を受けることを示している。

過去にも 3 次元大気シミュレーションを日本に適用した研究例は多数存在する。近年の例を挙げると、Yamaji et al. (2008) は、日本を含む東アジアにおける将来の地表面 O_3 濃度の予測を行った。その結果、3 種類の将来排出量シナリオのいずれにおいても、日本国内の地表面 O_3 濃度は 2000 年から 2020 年にかけて

て上昇すると予測された。Kurokawa et al. (2009a) は、日本の春季の境界層 O₃ 濃度に対する気象場の変動の影響を解析し、濃度の年々変動は太平洋上の風速場と気圧の変動の影響を受けているが、日本国内の O₃ 濃度の漸増は東アジア各国、特に中国の排出量の増加により説明づけられるとした。これらの研究では長距離輸送を主な対象としており、シミュレーションでは 80×80km という粗い解像度を用いている。一方、本研究では都市部で観測される高濃度の大気汚染を対象としている。粗い解像度で都市部の汚染物質の高濃度分布を再現するのは難しい。汚染物質の長距離輸送を考慮すると同時に、数 km 前後の高解像度が必要になる。日本国内を対象にそのような高解像度のシミュレーションを実行した例 (Sartelet et al., 2007; Matsui et al., 2009) は限られている。高解像度のシミュレーションに適したデータベースの不足が、制約の一つになっていると考えられる。

本研究では、2.1 で述べた領域～都市スケールの 3 次元大気シミュレーションの枠組みを適用し、将来の人為起源排出量と長距離輸送が東京都心部の大気質に及ぼす影響を予測した。国連の定義によれば、東京都心部を含む首都圏は世界最大のメガシティに掲げられている (United Nations, 2008)。ほとんどの汚染物質について、東京の大気質は日本国内で最も悪く、将来大気質の予測結果は日本、特に東京都心部の大気改善のための効果的な方策の立案に資する有益な情報になりうる。さらに、発展途上国で急速に増えている他のメガシティの大気質の将来の方向性を予測する上でも重要な情報になりうる。

6.2 では、シミュレーションによる東京都心部の汚染物質濃度の再現性を評価する。6.3 では、将来の人為起源排出量と長距離輸送が東京都心部の大気質に及ぼす影響について、シミュレーションで予測した結果について述べる。得られた知見を 6.4 にまとめる。

6.2 東京都心部の汚染物質濃度の再現性

本研究では、 NO_2 と $\text{PM}_{2.5}$ の大気環境基準が日平均濃度に対して設定されていることから、 NO_2 と $\text{PM}_{2.5}$ の日平均濃度をシミュレーションで正確に計算することを第一の目的としており、1 時間値の再現については今後の課題とする。本節では、2.1 で述べた領域～都市スケールの 3 次元大気シミュレーションを実行し、東京都心部における NO_2 と $\text{PM}_{2.5}$ の日平均濃度と月平均濃度の再現性を評価した内容について述べる。ただし、 $\text{PM}_{2.5}$ の濃度観測データは不足しているため、 $\text{PM}_{2.5}$ の代わりとしてほぼ PM_7 に相当する浮遊粒子状物質 (SPM) の濃度再現性を評価した。光化学オキシダントの環境基準は濃度 1 時間値に対して設定されているが、1 時間値の再現性評価は今後の課題とする。ここでは、 NO_2 との強い関連性を示すために、 O_3 についても日平均濃度と月平均濃度の再現性評価を行った。なお、光化学オキシダントと O_3 の違いは無視した。シミュレーションの対象期間は、 NO_2 の濃度が比較的高い 2005 年の 4 月、6 月、11 月の 3 ヶ月とした。

東京 23 区内に存在する 26 地点の一般環境大気測定局 (以下、一般局) における日平均濃度観測値と計算値から、相関係数、Mean Normalized Bias (MNB)、Mean Normalized Error (MNE) を算出した。東アジア、日本、関東領域の計算結果から算出した相関係数と MNB、MNE を Table 6.1 に示す。これらの統計的指標と、濃度観測値と計算値の水平分布の比較、時系列比較、相関について以下に述べる。

Table 6.1. Correlation coefficient, MNB and MNE calculated from observed and simulated daily concentrations at 26 monitoring stations located in Tokyo's twenty-three special wards.

| Species | Month | Domain | Correlation coefficient | MNB | MNE |
|-----------------|----------|-----------|-------------------------|---------------|--------------|
| NO ₂ | April | East Asia | 0.463 | -30.0% | 35.0% |
| | | Japan | <u>0.737</u> | <u>-29.5%</u> | <u>32.5%</u> |
| | | Kanto | <u>0.741</u> | -29.7% | 33.0% |
| | June | East Asia | 0.345 | -24.6% | 34.1% |
| | | Japan | 0.577 | <u>-17.4%</u> | <u>29.1%</u> |
| | | Kanto | <u>0.665</u> | -23.1% | 30.2% |
| | November | East Asia | 0.521 | -16.7% | 24.5% |
| | | Japan | 0.805 | -6.73% | <u>14.8%</u> |
| | | Kanto | <u>0.833</u> | <u>-6.52%</u> | 15.2% |
| O ₃ | April | East Asia | 0.457 | +41.6% | 44.9% |
| | | Japan | 0.720 | +32.1% | 34.5% |
| | | Kanto | <u>0.727</u> | <u>+30.4%</u> | <u>33.0%</u> |
| | June | East Asia | 0.496 | +67.5% | 73.6% |
| | | Japan | 0.581 | <u>+33.1%</u> | 49.4% |
| | | Kanto | <u>0.692</u> | +36.4% | <u>47.3%</u> |
| | November | East Asia | 0.329 | +139% | 142% |
| | | Japan | 0.510 | +95.0% | 102% |
| | | Kanto | <u>0.532</u> | <u>+87.1%</u> | <u>94.2%</u> |
| SPM | April | East Asia | 0.702 | <u>-51.1%</u> | <u>51.3%</u> |
| | | Japan | <u>0.706</u> | -55.9% | 56.0% |
| | | Kanto | 0.701 | -55.7% | 55.7% |
| | June | East Asia | 0.490 | <u>-58.5%</u> | <u>58.7%</u> |
| | | Japan | <u>0.507</u> | -58.6% | 58.7% |
| | | Kanto | 0.460 | -61.0% | 61.2% |
| | November | East Asia | 0.793 | -45.3% | 46.0% |
| | | Japan | <u>0.847</u> | -37.6% | 39.1% |
| | | Kanto | 0.842 | <u>-37.2%</u> | <u>38.5%</u> |

Note: Underlined values indicate the highest value among the three domains.

6.2.1 濃度水平分布

関東領域におけるNO₂月平均濃度の観測値と計算値の水平分布をFig. 6.1に示す。一般局における濃度観測値は4×4 kmのメッシュに割り当てられ、灰色のメッシュには一般局が存在しないことを表している。観測値は東京都心部で高くなっており、計算値はその分布を良く再現している。また、11月には高濃度

領域が都心部の南西に広がっている分布形状が再現されているが、4月、6月には東京の周辺部で濃度がやや過小評価となっている。東京の周辺部におけるNO_x 排出量が過小評価になっている可能性がある。計算値は船舶の影響により東京湾上でも高くなっているが、海上に一般局が存在しないため、その妥当性は不明である。

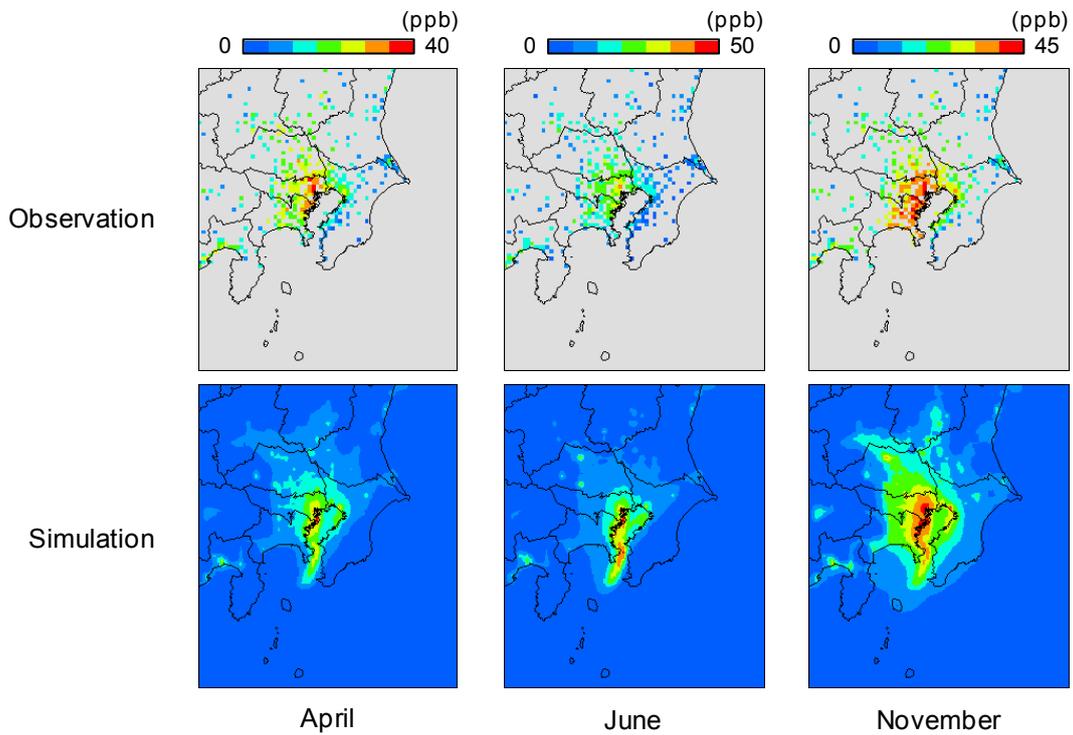


Fig. 6.1. Horizontal distributions of monthly observed and simulated concentrations of NO₂ in the Kanto domain in April, June and November in 2005. Observed concentrations at monitoring stations are allocated to corresponding 4 x 4 km grid cells. Grid cells in gray represent no available station there.

関東領域における O₃ 月平均濃度の観測値と計算値の水平分布を Fig. 6.2 に示す。分布形状には NO₂ とは全く逆の特徴が見られる。濃度計算値は東京都心部と東京湾上で低く、周辺地域では高くなっている。このような分布形状は、O₃

の濃度が NO による化学的な消費の影響を強く受けていることを表している。観測値にも定性的には同様の特徴が見られる。境界近くでは、4月と6月には濃度計算値が 60ppb に達しているが、一般局は主に都市部に設置されていることから、その妥当性を判断するのは難しい。東京周辺部では11月に過大評価となっており、NO₂の水平分布にも見た通り、東京周辺部の NO_x 排出量が過小評価となっている可能性が示唆される。

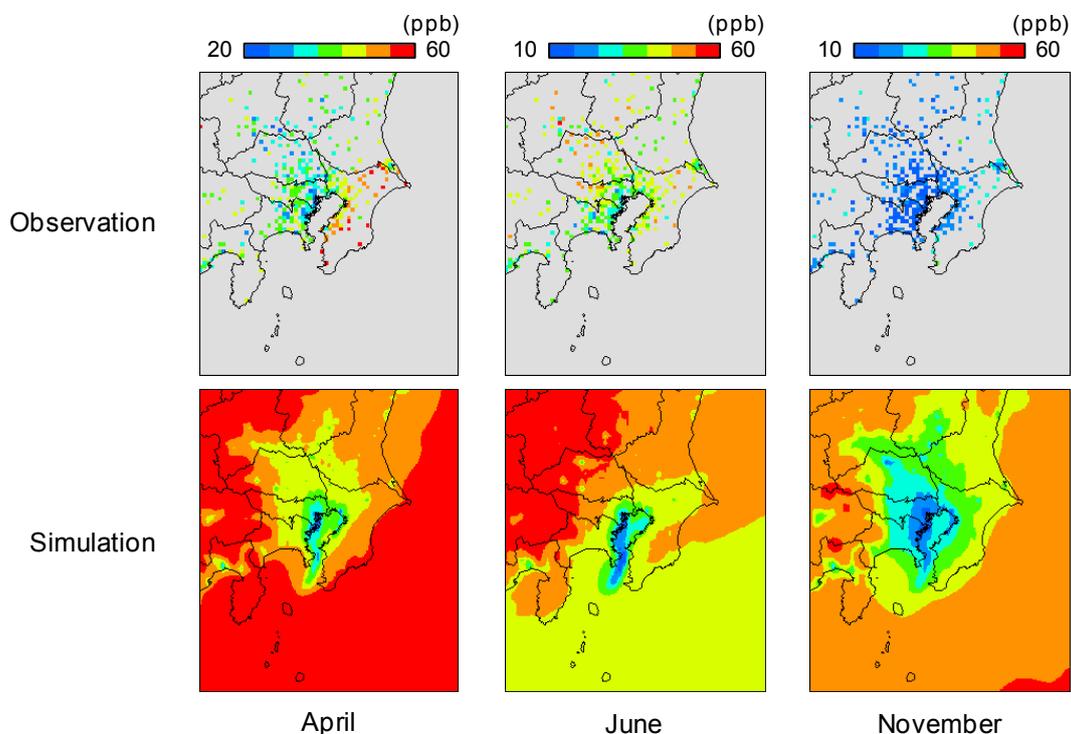


Fig. 6.2. Horizontal distributions of monthly observed and simulated concentrations of O₃ in the Kanto domain in April, June and November in 2005.

関東領域における SPM 月平均濃度の観測値と計算値の水平分布を Fig. 6.3 に示す。観測値の分布では、高濃度領域が東京都心部に集中しているのではなく、排出量が比較的少ない北部へと広がっている。この分布形状は、東京都心部から多く排出される前駆物質から、風下へと輸送される間に二次粒子成分が生成

される影響を反映しているものと考えられる。同様の分布形状は計算値にも定性的には見られるものの、濃度絶対値は特に 6 月において大幅な過小評価となっている。その考えられる要因については後述する。

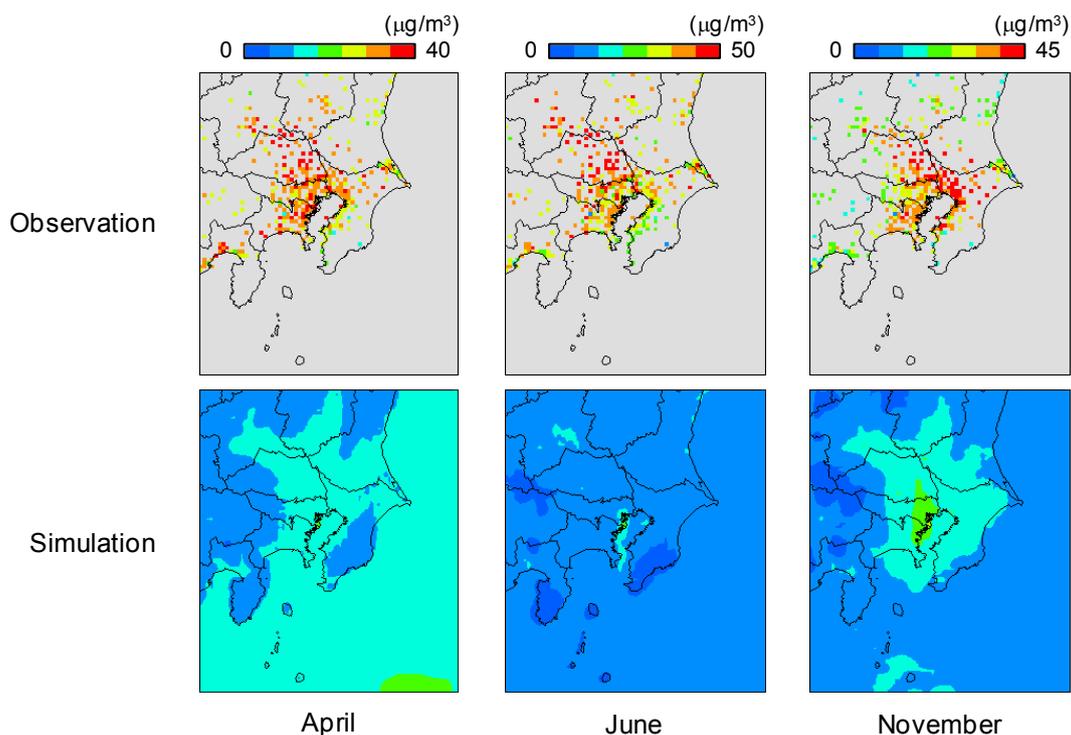


Fig. 6.3. Horizontal distributions of monthly observed and simulated concentrations of SPM in the Kanto domain in April, June and November in 2005.

6.2.2 濃度時系列比較

東京 23 区内 26 一般局平均の NO_2 、 O_3 、SPM 日平均濃度の観測値と計算値の時系列比較を Fig. 6.4 に示す。計算値については、東アジア、日本、関東領域の 3 種類の値を示している。計算値は観測値に見られる日々変動を良く再現している。 NO_2 の濃度はやや過小評価である一方、 O_3 の濃度は過大評価である。その傾向は東アジア領域の計算値に強いが、日本、関東領域の計算値は、高解像度化により計算値が観測値へと効果的に近づき、相関係数、MNB、MNE が向上し

ている。明らかに、解像度を高めることにより、NOによる化学的な消費がより良く再現されていると言える。しかしながら、11月にはNO₂の再現性が比較的良好であるものの、O₃は大幅な過大評価になっている。領域外からのO₃の輸送の精度を向上させる必要がある。また、NO₂の過小評価とO₃の過大評価が互いに関連しているように見える。もしNOとO₃によるNO₂の生成がさらに進めば、再現性が向上することが期待される。自動車以外の排出量推計に用いているG-BEAMSでは、まず都道府県などの広い単位で排出量を推計し、何らかの指標を用いて細かいメッシュへと分解するトップダウン手法を採用している。その

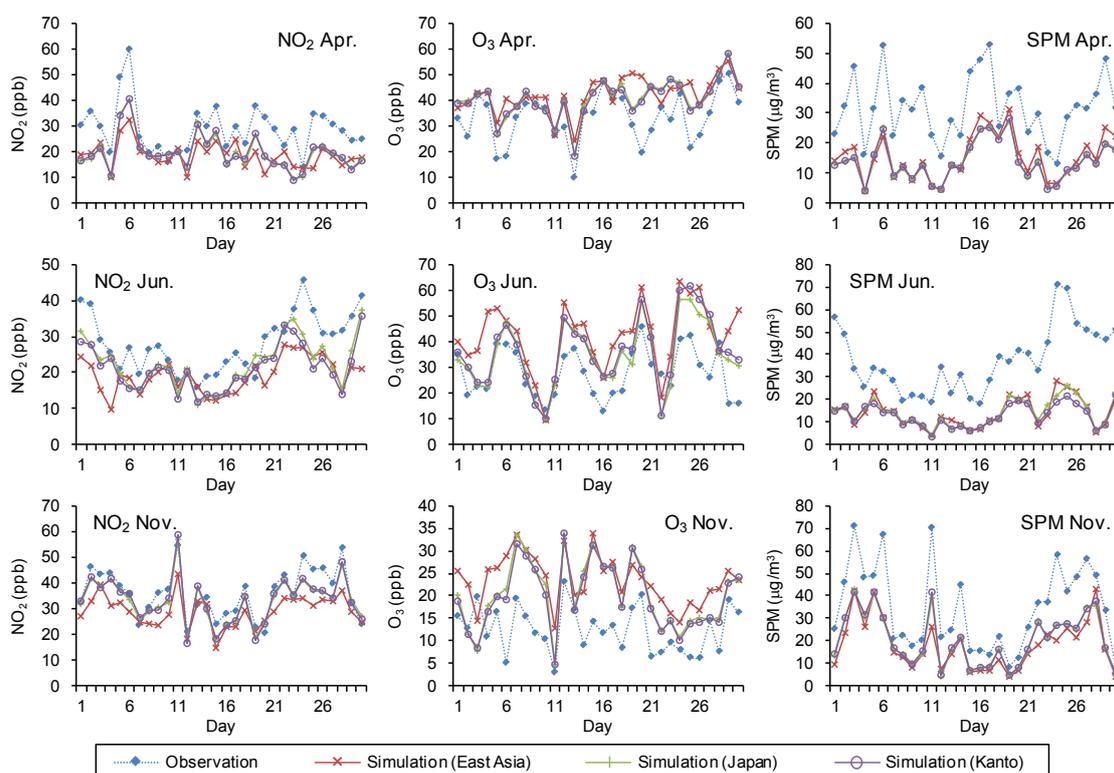


Fig. 6.4 Temporal variations in daily observed and simulated concentrations of NO₂, O₃ and SPM, which are averaged over 26 monitoring stations located in Tokyo's twenty-three special wards. Simulated concentrations in East Asia, Japan and Kanto domains are separately shown.

際、適切な指標を用いなければ、より社会的活動が活発な都市部に排出量が多く割り当てられる傾向がある。NO の排出量をより周辺部に拡散させられれば、NO による O₃ の化学的消費と NO₂ の生成が効率的に進み、NO₂ と O₃ の濃度水平分布の再現性も向上すると考えられる。

現状では、SPM の濃度再現性に問題が残されている。MNB の絶対値は MNE にほぼ一致し、東京 23 区内において常に濃度が過小評価であることを表している。さらに、4 月と 6 月には、解像度を高くしても、再現性の向上には寄与していない。一般的に、11 月には汚染物質濃度は安定した大気の影響を強く受けるが、4 月や 6 月には光化学反応の影響が強く現れてくると考えられる。安定した大気の下での高濃度は比較的良く再現できる一方、4 月や 6 月の過小評価については、東京都心部周辺の二次生成の再現性に問題がある可能性がある。また、SPM の観測値の方にも問題が含まれている可能性も考えられる。多くの一般局では、β線吸収法により SPM の濃度が観測されているが、水蒸気や半揮発性成分の凝縮や蒸発の影響を受けることが知られている。そのような観測の際の干渉が、特に湿度の高い 6 月に再現性が最も悪い原因になっている可能性もある。さらに、6 月には降雨量が多いことから、降雨量や湿性沈着の再現性が SPM の再現性に影響している可能性も考えられる。

2005 年当時、東京 23 区内では唯一、東京都心部から北東へ 10km ほど離れた綾瀬一般局で、SPM と PM_{2.5} の両方の濃度観測が行われていた。綾瀬一般局における SPM と PM_{2.5} の日平均濃度の観測値と計算値の時系列比較を Fig. 6.5 に示す。SPM と PM_{2.5} の観測値には明らかな差が見られる。SPM に対する PM_{2.5} の平均的な比率は約 70% である。一方、SPM と PM_{2.5} の計算値にはほとんど差が見られない。したがって、SPM の過小評価は、SPM から PM_{2.5} を差し引いた粗大粒子の過小評価が一因であると言える。粗大粒子は土壌、海塩、花粉など、主に機械的な破碎などによって排出されるものであり、そのような粗大粒子の排出量が過小評価になっていると考えられる。よって、PM_{2.5} の濃度再現性は SPM

よりは良いと期待されるが、その確認のためには、新たな環境基準の設定を受けて今後充実が見込まれる PM_{2.5} の濃度観測データが必要となる。

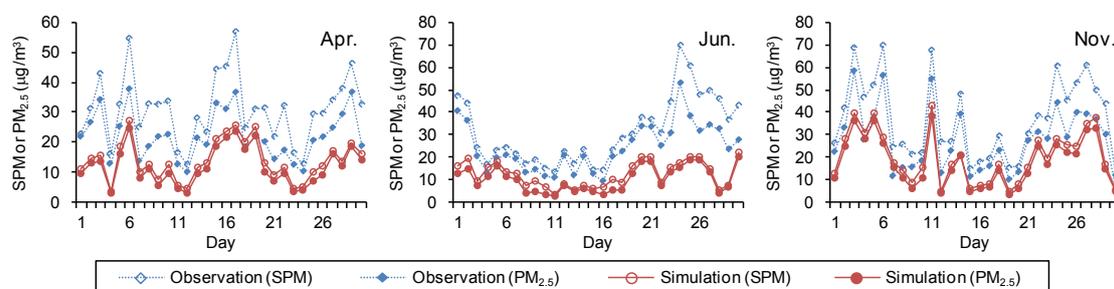


Fig. 6.5 Time series variations in daily observed and simulated concentrations of SPM and PM_{2.5} at Ayase monitoring station, where simultaneous observations of SPM and PM_{2.5} were made in the target months. Simulated concentrations in the Kanto domains are shown.

6.2.3 観測値と計算値の相関

東京 23 区内の 26 一般局における NO₂、O₃、SPM 日平均濃度の観測値と計算値の相関と回帰直線を Fig. 6.6 に示す。図中に示した計算値は、関東領域で得られたものである。東アジア領域、日本領域も含めた相関係数については、Table 6.1 に示している。NO₂ の濃度計算値と観測値との相関は、特に 11 月において高い。しかし、4 月や 6 月の回帰直線の傾きは小さく、高濃度の再現性が不十分であると言える。相関係数は関東領域で最も高く、東アジア領域で最も低い。解像度を高くすることにより、相関性の向上に寄与している。O₃ については、6 月には回帰直線の傾きがほぼ 1.0 になっているが、4 月や 11 月には傾きが小さく、切片の値が大きくなっていることから、低濃度の再現性に問題があることを表している。相関係数は関東領域で最も高く、東アジア領域で最も低い。NO₂ と同様に、高解像度が O₃ の相関性の向上に寄与している。一方、SPM 濃度の観測値と計算値の相関には、根本的な問題がある。回帰直線の傾きが小さく、特に 6

月には傾きが 0.16 で、相関係数も 3 ヶ月の中で最も低い。したがって、やはり観測値が高湿度などの外的要因の影響を受けている可能性が考えられる。

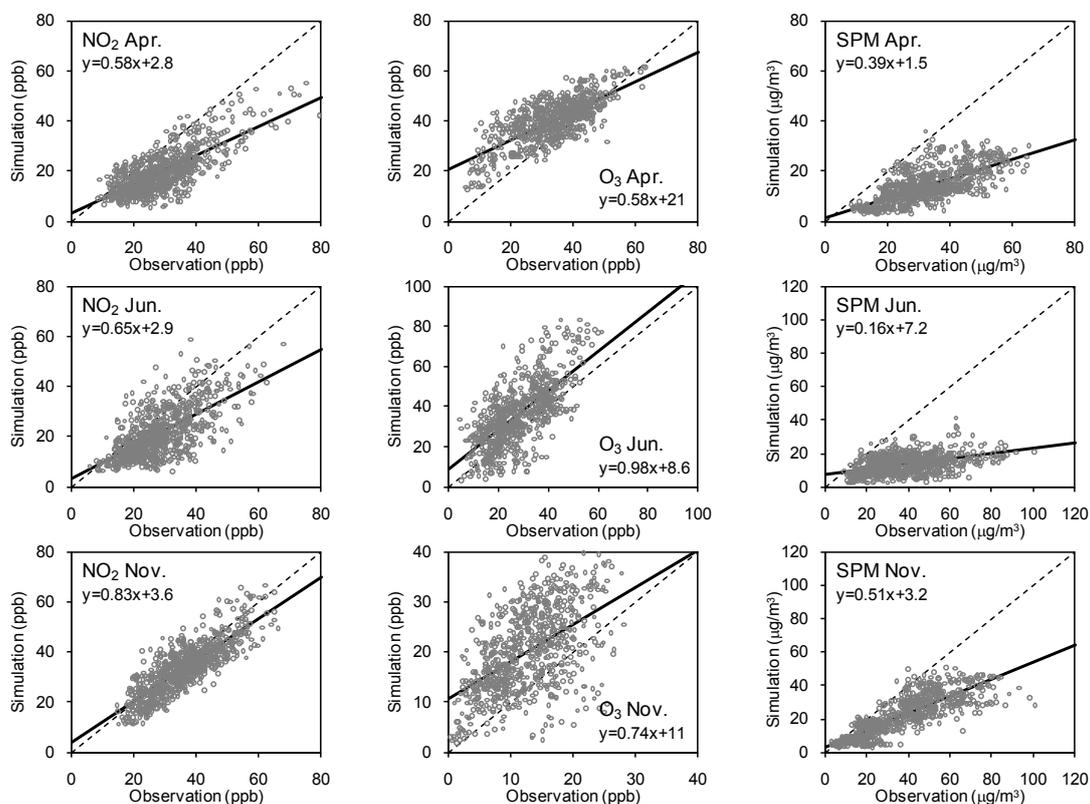


Fig. 6.6 Correlations and regression lines between daily observed and simulated concentrations of NO₂, O₃ and SPM at 26 monitoring stations located in Tokyo's twenty-three special wards. Simulated concentrations in the Kanto region are shown.

以上の濃度水平分布、時系列比較、相関と統計的指標から、領域～都市の高解像度の 3 次元大気シミュレーションの枠組みは、東京都心部における汚染物質濃度をより正確に計算するのに有効であると言えるが、SPM の再現性には課題が残されている。

6.3 将来予測

本節では、東京都心部の将来の大気質を予測する 2 種類の実験について述べる。2005 年 4 月、6 月、11 月における東京 23 区内平均の月平均濃度を、結果を評価するために用いる。本節で示す排出量は、東京 23 区を囲む関東地方の自動車 NOx・PM 法規制地域内の 4 月、6 月、11 月の値を平均したものである。各計算ケースで使用した排出量データを Table 6.2 に示す。

Table 6.2 Years and scenarios of emissions used in the case studies.

| Case | Vehicle emissions in Japan | Other anthropogenic emissions in Japan | Emissions out of Japan |
|--------|----------------------------|--|------------------------|
| All-05 | 2005 | 2005 | 2005 |
| Veh-15 | 2015 | 2005 | 2005 |
| Veh-20 | 2020 | 2005 | 2005 |
| All-20 | 2020 | 2020 | 2005 |
| REF-20 | 2020 | 2020 | 2020 (REF) |
| PSC-20 | 2020 | 2020 | 2020 (PSC) |
| PFC-20 | 2020 | 2020 | 2020 (PFC) |

6.3.1 将来の日本国内人為起源排出量の影響

日本国内では厳しい排気規制が既に課せられているが、新車への代替に時間がかかるため、規制の効果が大気質にはすぐには現れない。したがって、さらに厳しい排気規制が必要かどうかを検討するためには、まず既存の排気規制により排出量が今後どこまで減少し、大気質がどこまで改善するかを予測する必要がある。排気規制は自動車だけではなく、自動車以外の人為起源に対しても課せられている。本実験では、Table 6.2 に示す 4 ケース (All-05、Veh-15、Veh-20、All-20) の計算を行い、既存の排気規制が将来の東京都心部の大気質に及ぼす影響を予測した。All-05 ケースでは 2005 年の排出量を使用する。Veh-15、Veh-20 ケースでは、それぞれ 2015 年、2020 年の自動車排出量推計結果を用い、既存の自動車排気規制の影響を評価する。将来の自動車排出量を推計する際には、新車への代替により各年における車齢の分布が一定に保たれると仮定した。将来

の自動車保有台数の変化や走行量の変化などは考慮していない。All-20 ケースでは、自動車排気規制に加え、自動車以外の人為起源に課せられている排気規制による 2020 年時点での排出量削減率が用いられている。本実験では、アジア各国の排出量の変化は考慮していない。

関東地方の自動車 NOx・PM 法規制地域における NOx、NMVOC、PM_{2.5} 排出量推計結果を Fig. 6.7 に示す。NOx 排出量は、All-05 ケースに対し Veh-15、Veh-20、All-20 ケースでそれぞれ 30.6%、34.3%、44.5%削減されている。自動車と建設・産業・農業機械に相当するオフロード車の寄与が小さくなり、All-20 ケースでは大規模煙源の寄与が最大となっている。NMVOC 排出量は、All-05 ケースに対し Veh-15、Veh-20、All-20 ケースでそれぞれ 10.2%、10.6%、18.1%削減されている。溶剤の使用を含む蒸発発生源からの排出量が All-20 ケースでは減少するものの、最大の寄与となっている。生物起源 VOC 排出量の寄与が比較的小さいが、東京都心部周辺では植生が少ないためであると考えられる。PM_{2.5} 排出量は、All-05 ケースに対し Veh-15、Veh-20、All-20 ケースでそれぞれ 33.4%、34.8%、41.7%削減されている。自動車排気の寄与は無視できるほど小さくなり、All-20 ケースでは巻き上げ粉塵とタイヤ摩耗の寄与が最も大きくなっている。

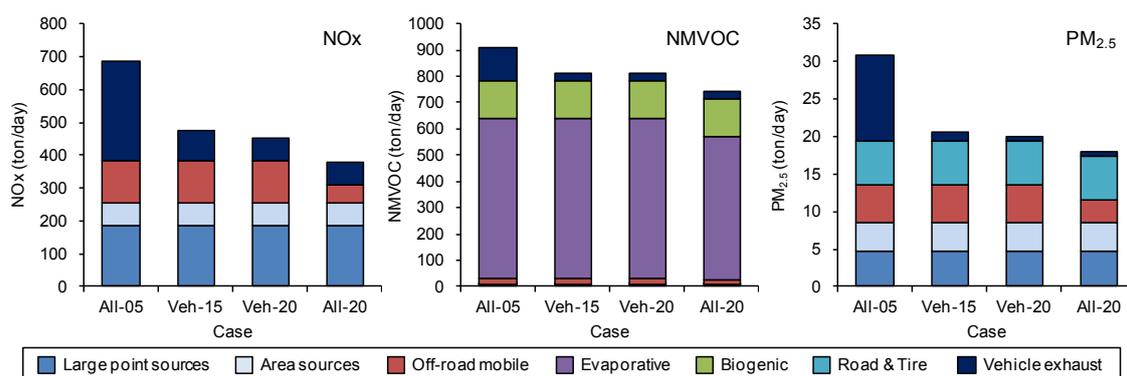


Fig. 6.7 NOx, NMVOC and SPM emissions estimated for Cases All-05, Veh-15, Veh-20 and All-20 in the specified area for the Automobile NOx-PM law in the Kanto domain.

All-05、Veh-15、Veh-20、All-20 ケースにおける 4 月、6 月、11 月の東京 23 区平均の NO_2 、 O_3 、 $\text{PM}_{2.5}$ 月平均濃度計算値を Fig. 6.8 に示す。上の図は濃度絶対値、下の図は All-05 ケースに対する濃度の変化率を示している。 NO_2 の濃度は All-05 ケースに対して All-20 ケースでは 31.6~41.2%減少している。 NO_2 濃度の減少幅は、Fig. 6.7 に示した NO_x 排出量の削減幅と同等となっている。日本国内では、第 1 章で述べた通り、 NO 濃度は減少してきたが、 NO_2 濃度の減少は小幅に留まっていた。この現象は NO_x の大気中での反応に起因すると考えられている。 NO_x は大部分が NO として排出され、大気中で O_3 と反応し、 NO_2 へと変化する。 O_3 に対して NO が十分に多い状態では、 NO_2 への変化は NO ではなく O_3 の存在量に依存する。本実験の結果から、過去には NO_2 の生成が O_3 依存であったものが、将来には NO_x 排出量の削減により O_3 に対する NO の量が減少し、 NO_2 への変化が NO の存在量に依存する領域へと移るため、 NO_2 が効果的に低減される可能性を示唆している。 NO に依存する領域では、 NO_2 生成の減少は O_3 の化学的消費の減少を意味する。したがって 11 月には、All-05 ケースに対して All-20 ケースでは O_3 濃度が 56.4%も大幅に増加する結果となっている。従来の 11 月の O_3 濃度は NO による化学的な消費により低く抑えられているものであり、 O_3 濃度の上昇は O_3 生成の増加ではなくバックグラウンドの状態への回帰であると理解される。 O_3 濃度の上昇は 4 月や 6 月にはそれほど顕著ではない。11 月と比べると光化学反応が活発で、 NO_x と NMVOC 排出量の削減により、 O_3 の生成が抑えられるためであると考えられる。 $\text{PM}_{2.5}$ の濃度は All-05 ケースに対して All-20 ケースでは 14.7~21.9%減少している。 $\text{PM}_{2.5}$ の濃度の低減幅は、Fig. 6.7 に示した $\text{PM}_{2.5}$ の排出量の削減幅よりも小さい。一次排出成分に比べて二次生成成分の低減が小さく、かつ日本以外から輸送される $\text{PM}_{2.5}$ の寄与も大きいためであると考えられる。

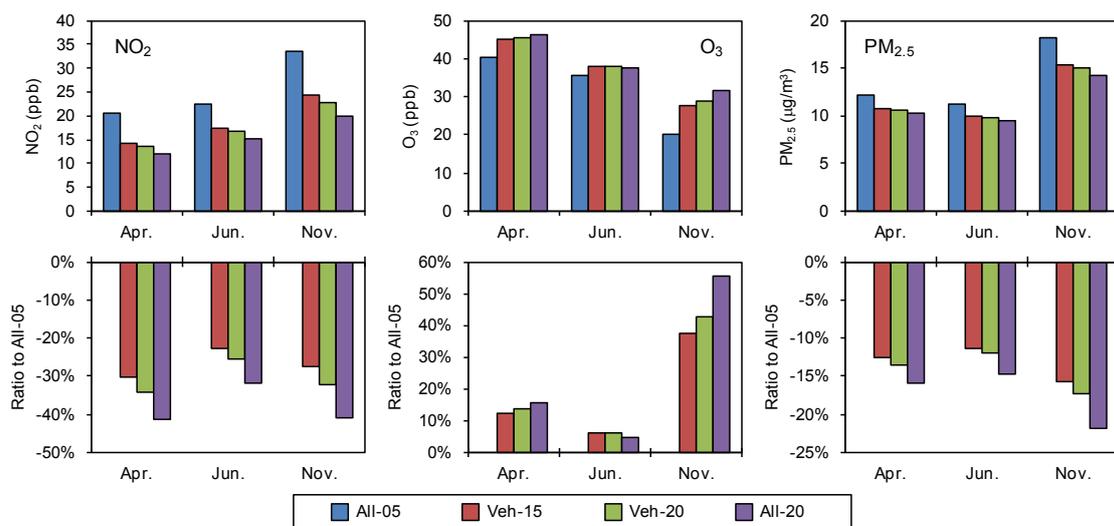


Fig. 6.8 Calculated average monthly concentrations of NO₂, O₃ and PM_{2.5} over Tokyo's twenty-three special wards in April, June and November in Cases All-05, Veh-15, Veh-20 and All-20. Upper figures show absolute concentrations, while lower figures show the rate of change in the concentrations in each case with respect to that in Case All-05.

6.3.2 将来の東アジア排出量の影響

Fig.6.8 に示した 4 ケースでは日本以外の東アジア各国の排出量は全て 2005 年の値を使用した。しかし、近年の急速な経済発展の流れを受けて、東アジア各国の排出量は大きく変わっていくと予想される。日本の大気質改善の方策を検討するためには、将来の日本以外からの汚染物質の輸送の影響を予測する必要がある。日本以外の人為起源排出量データに用いている REAS (Ohara et al., 2007) では、将来の東アジア各国からの排出量について、Reference (REF)、Policy Succeed Case (PSC)、Policy Failed Case (PFC) の 3 種類のシナリオが用意されている。そこで、Table 6.2 に示した All-20、REF-20、PSC-20、PFC-20 の 4 ケースの計算を実行し、将来の東アジア各国からの排出量が東京都心部の大気質に及ぼす影響を予測した。REF-20、PSC-20、PFC-20 ケースでは、それぞれ REAS の REF、PSC、PFC シナリオの排出量データが用いられる。日本国内の排出量デ

一夕は全て 2020 年の値を使用している。

All-20、REF-20、PSC-20、PFC-20 ケースにおける 4 月、6 月、11 月の東京 23 区平均の NO₂、O₃、PM_{2.5} 月平均濃度計算値を Fig. 6.9 に示す。上の図は濃度絶対値、下の図は All-20 ケースに対する濃度の変化率を示している。NO₂ の濃度計算値は 4 ケースでほぼ同じ値となっており、東アジア各国の排出量の影響はほとんど受けないことを表している。その理由の一つは、大気中での NO_x の寿命が短いためである。NO₂ が日本国外から東京都心部に直接輸送される影響はほぼ無視することができる。もう一つの理由は、前述した NO₂ 生成の依存性の変化である。NO₂ の生成が O₃ に依存するならば、O₃ の変化の影響を受けて NO₂ も変化するが、2020 年には NO₂ の生成が O₃ ではなく NO に依存する領域へと移るため、O₃ が増減しても NO₂ の濃度は変化しないことが考えられる。一方、O₃ と PM_{2.5} は大気中寿命が比較的長く、東京都心部の濃度に対する東アジア各国の排出量の影響が見られている。REF-20 ケースでは、O₃ 濃度は 1.4~2.2%増加し、PM_{2.5} 濃度は 4.0~9.4%減少している。両物質の濃度は、PFC-20 ケースでは増加し、11 月の O₃ を除き PSC-20 ケースでは減少している。将来の東アジア各国の排出量の動向が、東京都心部の O₃ や PM_{2.5} の濃度の動向にも影響すると予想される。

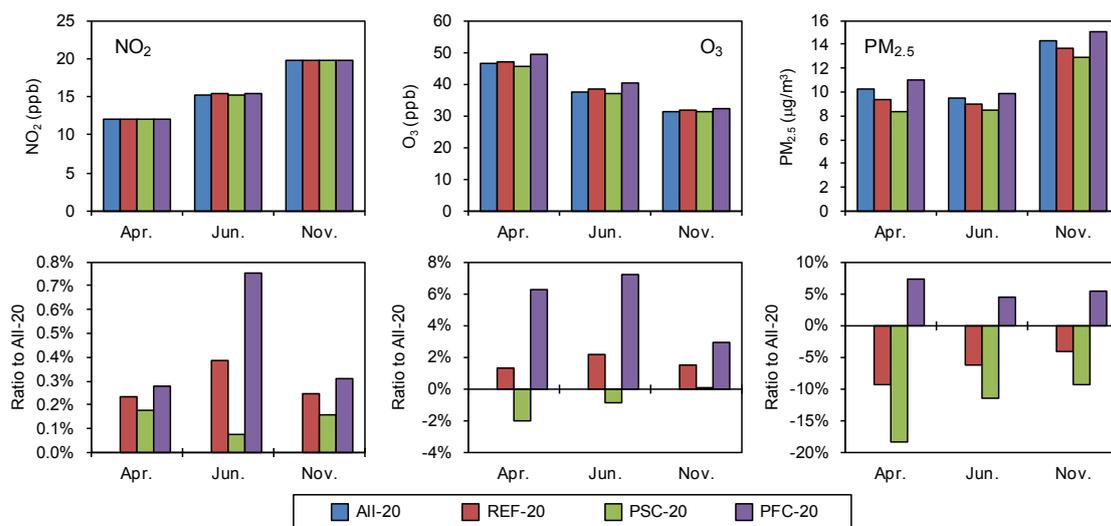


Fig. 6.9 Calculated average monthly concentrations of NO₂, O₃ and PM_{2.5} over Tokyo's twenty-three special wards in April, June and November in Cases All-20, REF-20, PSC-20 and PFC-20. Upper figures show absolute concentrations, while lower figures show the rate of change in the concentrations in each case with respect to that in Case All-20.

ここで留意すべきは、Fig. 6.8 に示した将来の日本国内の排出量変化の影響が、Fig. 6.9 に示した将来の東アジア各国の排出量変化の影響よりも大きいということである。特に11月のO₃濃度は、NOによる化学的消費の減少により大幅に上昇している。第1章で述べた通り、日本国内ではO₃の前駆物質の濃度は徐々に低下しているにもかかわらず、O₃の濃度は徐々に増加している。その理由はいくつか考えられるが、NO_xの排出量削減が、NOによるO₃の化学的消費を減少させ、O₃濃度の上昇を招いている可能性も考えられる。

6.4 まとめ

NO₂、O₃、SPMについて、2.1で述べた領域～都市スケールの高解像度3次元大気シミュレーションによる濃度再現性を評価した。解像度を高めることにより、NO₂とO₃濃度の再現性が向上した。一方、SPMの濃度は大幅な過小評価で

あり、その改善が求められる。ただし、SPM の過小評価は粗大粒子の過小評価が一因となっており、PM_{2.5} の濃度再現性は SPM よりは良いと考えられる。

将来の日本国内の人為起源排出量と越境輸送による東京都心部の大気質への影響を評価する 2 種類の将来予測を行った。将来の人為起源排出量は、既存の排気規制により大幅に削減されると予測され、その結果として NO₂ と PM_{2.5} の濃度が減少すると予測された。一方、NO 排出量の減少により NO による O₃ の化学的消費が減少するため、O₃ 濃度は増加すると予測された。将来の越境輸送の変化は東京都心部の大気質の動向に影響すると予測されたが、その影響の大きさは将来の日本国内の排出量変化の影響よりも小さかった。

本研究により、2.1 で述べた領域～都市スケールの高解像度 3 次元大気シミュレーションが、二次生成成分の動向を予測する有効なツールであることが明らかになった。しかし、光化学反応の再現性は第 5 章で述べたように十分とは言えず、より詳細な再現性検証と精度向上が求められる。PM_{2.5} については、観測データの不足により、再現性の検証にも限界があるのが現状であるが、新しい大気環境基準の設定により、PM_{2.5} 濃度観測データも充実していくことが期待される。

本研究で述べた 3 次元大気シミュレーションは一般に公開されており、日本や周辺諸国のさまざまな大気研究に適用できる他、政策決定者にとっても、特に二次生成物質の濃度低減のための方策を検討するために有効なツールであると言える。

第7章 結言

7.1 本研究の科学的意義

本研究では、二酸化窒素 (NO_2)、オゾン (O_3)、微小粒子状物質 ($\text{PM}_{2.5}$) を対象に、日本国内の大気質の更なる改善に向けた残存課題の解決に資する知見を得るため、半球～領域スケールと領域～都市スケールの2種類の3次元大気シミュレーションの枠組みを構築し、半球～領域～都市の空間スケールにわたる汚染物質の輸送と、光化学反応の影響について解析を行った上で、将来国内排出量と越境輸送の影響について予測を行った。本研究のアプローチと得られた知見の科学的意義について述べる。

2.1で述べた領域～都市スケールの大気シミュレーションは、都市大気汚染の改善策を検討するために構築を始めたものである。日本国内の大気質が徐々に改善されるにつれて、近傍の発生源に加え、汚染物質の長距離輸送の重要性が認識されるようになり、その影響を考慮するために、シミュレーションの対象範囲を東アジアにまで拡大させてきた。しかし、オゾン (O_3) などの比較的長寿命の物質に関しては、さらに広範囲の影響を考慮する必要性が生じていた。そこで本研究では、対象とするスケールを新たに半球規模の輸送にまで拡大した。同様の取り組みは先行研究でも行われていたが、本研究のように10年もの長期間にわたる半球規模の輸送の日々変動を考慮した例は類を見ない。その結果、日本国内の地表面 O_3 濃度の増加傾向に対し、東アジア外からの半球規模の輸送が3割程度寄与していることが明らかとなった。このような半球規模の輸送の影響は従来の研究では考慮されていなかったが、決して無視できるものではないことが示唆された。日本国内の更なる大気質の改善には、半球規模での取り組みも必要であることを示すものである。

対象とするスケールの拡大とともに、元来から対象としてきた都市大気については、大気中における複雑な光化学反応に伴う影響を考慮する必要性が高まってきた。これは、一次排出物質による大気汚染の改善が進む一方、前駆物質

の排出量が削減されてきたにもかかわらず、二次生成物質濃度の低減が進まず、その要因を解明する必要性が生じたためである。そこで本研究では、新たに OH 反応性という指標に着目した。従来から大気中の OH 反応性の観測は行われてきたが、それをシミュレーションによる光化学反応の再現性を評価する指標として用いるとともに、観測からその存在が示唆されていた OH ミッシングシンクの影響をシミュレーションにより明らかにしたという例は他に見られない。その結果として、シミュレーションで広く用いられている化学反応メカニズムが大気中の光化学反応の一部を再現できていない可能性や、OH ミッシングシンクの存在が従来のシミュレーションが直面している SOA の過小評価の改善に寄与する可能性など、新たな知見を得ることが出来た。

東京は世界最大のメガシティに位置づけられる。近年、主に発展途上国において、人口が 1000 万人を超えるメガシティが急速に増加しているが、それらのメガシティと東京との大きな違いは、東京では汚染物質の排出量が削減傾向にあるということである。発展途上国のメガシティでは、汚染物質の排出量の増加により大気汚染が深刻な問題となっているが、方法論については各国の事情を考慮する必要があるものの、大気汚染の改善のためには汚染物質の排出を抑制すべきという方向性は明確である。一方、汚染物質の排出量の削減が進む東京でも大気質に関わる課題が全て解決されているわけではなく、 O_3 濃度が増加するなどの問題が残されている。このような現在から将来にかけて東京が直面する問題は、現在急速に増えているメガシティの大気質が今後たどる軌跡を考える上でも貴重な先例になり得るものである。その上で、本研究で行った将来予測の結果は、越境輸送の相対的な影響度は高まるものの、現状の日本国内での対策が浸透していけば、更なる大気質の改善が望めることを示している。ただし、 O_3 については例外であり、前駆物質の排出量の削減により、濃度が増加することもあり得る。しかし、 O_3 の増加は大気質の悪化というよりは、バックグラウンドレベルへの回帰と理解すべきであり、バックグラウンドの濃度をど

のように減少させていくかがより重要になってくると言える。

7.2 今後の課題

上述の通り、本研究の科学的意義は大きいと思われるが、いくつかの課題も見出された。一つは、半球～領域～都市の統一的な 3 次元大気シミュレーションの枠組み構築である。本研究では、半球～領域スケールと領域～都市スケールの 2 種類のシミュレーションの枠組みを構築したが、両者を統合させることは不可能であった。これは、前者では鉛直輸送計算の整合性を確保するために WRF/chem、後者では大気中の諸現象について数々のモデル手法を選択できる柔軟性と実績の観点から CMAQ を選択しており、両スケールで異なるモデルを使用しているのが一つの要因である。それぞれ一長一短があり、どちらかのモデルを置き換えても必ず再現性が向上するとは限らない。元来、領域大気質モデルは都市大気汚染を解析するために開発されてきたものである (Scheffe and Morris, 1993)。気象モデルで計算された気象場を使用するようになったのは比較的近年の話で、それまでは気象データは観測値から作成されていた。その後、物質輸送の整合性を確保するために気象モデルが使われ、より広範囲な影響を考慮するために対象領域が拡大され、気象と化学輸送の相互作用を考慮するために気象・化学輸送オンライン結合モデルの開発へと発展してきた。一方、全球化学輸送モデルは、大気汚染の解析のために開発されたものではなく、気候との相互作用が開発当初から意識されている。両者の開発経緯の違いから、両者を完全に結合させるために越えなければならない壁がまだ存在しているように思われる。輸送、排出、沈着、光化学反応など、領域スケールの大気現象を全て考慮した CMAQ のようなモデルは「one-atmosphere」モデルと呼ばれるが、地球上のあらゆる大気現象を考慮するためには、まだ開発の余地が残されていると言える。

また、シミュレーションによる濃度再現性の向上は常に課題として挙げられ

る。本研究でも明らかになったように、現状のシミュレーションでは O_3 が夏季に過大評価となる傾向がある。また、その前駆物質である VOC の観測データは限られており、計算値との十分な比較検証が行われていない状況にある。今後は二次生成物質の重要性が高まることが考えられることから、大気中の複雑な光化学反応に関与する多くの物質について、十分な再現性検証と、乖離がある場合にはその解決策を見出していくことが望まれる。特に、シミュレーションを用いて将来予測を行う場合、限られた物質の現状の濃度再現性が良好であっても、それだけでは将来予測の信頼性までは担保されない（井上ら, 2010）。大気中の汚染物質濃度に変化を及ぼすさまざまな現象がシミュレーションで忠実に再現できているかを評価すると同時に、実際の過去の濃度変化をシミュレーションで再現できるかを評価する（茶谷ら, 2008）ことは、将来予測の信頼を高める一つの手段として取り組んでいくべき課題である。

第 3 章、第 4 章では、1996～2005 年までの 10 年間を対象に、日本国内の地表面 O_3 濃度の長期傾向について解析した。回帰直線の傾きから濃度増加率を算出して評価に用いたが、気象条件に起因する年々変動が大きく、濃度増加率が長期傾向を反映しているものなのか、あるいは 10 年間の特異的な年の影響を引きずっているのか、判断するのは困難であった。長期傾向をもう少し明確に示すためには、解析の対象とする期間をさらに延ばす必要があると考えられる。現在、地球温暖化が大きな問題となっているが、 CO_2 のような長寿命の温室効果物質だけではなく、 O_3 などの Short-Lived Climate Forcers (SLCF) の影響に対する関心が高まりつつある。今後の SLCF の影響を予測する上でも、過去の SLCF と気候変動との相互影響をさらに明らかにすることが望まれる。

長期傾向と同時に、シミュレーションによる短時間の高濃度現象の再現性も重要である。特に、光化学オキシダントの環境基準は濃度 1 時間値に対して設定されており、高濃度の 1 時間値の正確な再現が必要となる。汚染物質濃度は時々刻々の気象条件や光化学反応だけではなく、発生源の日内活動パターンの

変動によっても変化する。本論文では日～年単位の濃度平均値について解析を行ったが、濃度 1 時間値の再現性評価と精度向上、さらには濃度 1 時間値に対する各種因子の影響解明が求められる。

アメリカでは、新しい大気環境政策を導入する前に、3次元大気シミュレーションでその効果を評価することを義務づける枠組みが確立されている。一方、日本国内には同様の枠組みは存在せず、二次生成物質の重要性が認識されてきた近年になって、政策立案にシミュレーションの結果も参考にしようという機運が生まれつつある。しかしながら、シミュレーションの結果だけが独り歩きし、汚染物質の生成や濃度変化の要因解明は不十分な傾向にある。本研究により、現状のシミュレーションでどのような解析ができ、シミュレーションの能力はどの程度かを明らかにすることができたが、上述の課題も多く残されており、今後の益々の研究の発展が求められる。

謝辞

大気水圏科学系の須藤健悟准教授より、自身で開発されている全球化学輸送モデル CHASER の計算結果の提供を受けたのをきっかけに、全球スケールの大気研究に対する関心を持つようになり、博士後期課程に入学するに至りました。入学後も、研究の方向性や具体的な進め方に関して丁寧に指導して頂き、本博士論文を完成させることができました。ここに厚く御礼申し上げます。また、須藤准教授をはじめ、同じく大気水圏科学系の柴田隆教授、甲斐憲次教授、持田陸宏准教授には、本博士論文の内容を審査して頂き、貴重な助言を数多く頂きました。深く感謝致します。さらに、須藤研究室の皆様には、研究室のミーティングなどにおいて、本研究内容に関していろいろと議論して頂き、研究の質を高めることができました。

本博士論文の 2.1、第 5 章、第 6 章の内容は、契約研究員として参画している石油産業活性化センターが実施する自動車と石油の共同研究 (JATOP) の一環であり、経済産業省の委託事業として実施されたものです。興味深い研究を遂行する機会を与えて頂いた経済産業省、石油産業活性化センターと、私自身の勤務先で契約研究員の派遣元である豊田中央研究所、共同研究に参画しているトヨタ自動車をはじめとする自動車工業会および石油連盟各社の関係者の方々に深く感謝致します。

第 5 章の内容は、JATOP と首都大学東京、東京都環境科学研究所との共同研究として実施されたものであり、従来の研究を大気化学の分野まで拡張させるべく、首都大学東京の梶井克純教授、加藤俊吾准教授、中嶋吉弘助教、東京都環境科学研究所の石井康一郎氏の多大なる御協力を頂きました。ここに御礼申し上げます。

最後に、勤務先および本専攻での大気研究遂行の土台を築いて頂いた、修士課程時の指導教官である現中部大学の笠原三紀夫教授、京都大学の東野達教授、山本浩平助教に感謝致します。

参考文献

- Akimoto, H.: Global Air Quality and Pollution, *Science*, 302, 1716-1719, 2003.
- Atkinson, R.: Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds, *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph*, 2, 1-216, 1994.
- Atkinson, R.: Gas-phase tropospheric chemistry of volatile organic compounds, 1. Alkanes and alkenes, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 26, 215-290, 1997.
- Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Hampson, R. F., Kerr, J. A., Rossi, M. J., and Troe, J.: Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Supplement VI - IUPAC subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 26, 1329-1499, 1997.
- Byun, D.W., and Schere, K.L.: Review of the governing equations, computational algorithms, and other components of the Models-3 Community Multiscale Air Quality (CMAQ) modeling system overview, *Applied Mechanics Reviews*, 59, 51-77, 2006.
- Calvert, J. G., Derwent, R. G., Orlando, J. J., Tyndall, G. S., and Wallington, T. J.: Mechanisms of Atmospheric Oxidation of the Alkanes, Oxford University Press, New York, 1008 pp., 2000.
- Carmichael, G.R., Sakurai, T., Streets, D., Hozumi, Y., Ueda, H., Park, S.U., Fung, C., Han, Z., Kajino, M., Engardt, M., Bennet, C., Hayami, H., Sartelet, K., Holloway, T., Wang, Z., Kannari, A., Fu, J., Matsuda, K., Thongboonchoo, N., and Amann, M.: MICS-Asia II: The model intercomparison study for Asia Phase II methodology and overview of findings, *Atmos. Environ.*, 42, 3468-3490, 2008.
- Carter, W. P. L.: Implementation of the SAPRC-99 chemical mechanism into the models-3 framework, Report to the United States Environmental Protection Agency, <http://www.cert.ucr.edu/~carter/pubs/s99mod3.pdf>, 2000.
- Chandra, S., Ziemke, J.R., Min, W., and Read, W.G.: Effects of 1997-1998 El Nino on

- tropospheric ozone and water vapor, *Geophys. Res. Lett.*, 25, 3867-3870, 1998.
- 茶谷聡, 森川多津子, 芦崎翠, 平井洋, 國見均: 複数年連続大気シミュレーションによる汚染物質濃度変動要因の解析, 自動車技術会論文集, 357-362, 2008.
- Chatani, S., Shimo, N., Matsunaga, S., Kajii, Y., Kato, S., Nakashima, Y., Miyazaki, K., Ishii, K., and Ueno, H.: Sensitivity analyses of OH missing sinks over Tokyo metropolitan area in the summer of 2007, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 8975-8986, 2009.
- Chatani, S., Morikawa, T., Nakatsuka, S., Matsunaga, S., and Minoura H.: Development of a framework for high-resolution, three-dimensional regional air quality simulation framework and its application to predicting future air quality over Japan, *Atmos. Environ.*, 45, 1383-1393, 2011.
- 中央環境審議会大気環境部会微小粒子状物質環境基準専門委員会報告, 2009.
- Dentener, F., Stevenson, D., Ellingsen, K., Van Noije, T., Schultz, M., Amann, M., Atherton, C., Bell, N., Bergmann, D., Bey, I., Bouwman, L., Butler, T., Cofala, J., Collins, B., Drevet, J., Doherty, R., Eickhout, B., Eskes, H., Fiore, A., Gauss, M., Hauglustaine, D., Horowitz, L., Isaksen, I.S.A., Josse, B., Lawrence, M., Krol, M., Lamarque, J.F., Montanaro, V., Muller, J.F., Peuch, V.H., Pitari, G., Pyle, J., Rast, S., Rodriguez, J., Sanderson, M., Savage, N.H., Shindell, D., Strahan, S., Szopa, S., Sudo, K., Vandingenen, R., Wild, O., and Zeng, G.: The global atmospheric environment for the next generation, *Environ. Sci. Technol.*, 40, 3586-3594, 2006.
- Di Carlo, P., Brune, W. H., Martinez, M., Harder, H., Leshner, R., Ren, X., Thornberry, T., Carroll, M. A., Young, V., Shepson, P. B., Riemer, D., Apel, E., and Campbell, C.: Missing OH reactivity in a forest: Evidence for unknown reactive biogenic VOCs, *Science*, 304, 722-725, 2004.
- Forster, P., Ramaswamy, V., Artaxo, P., Berntsen, T., Betts, R., Fahey, D.W., Haywood, J., Lean, J., Lowe, D.C., Myhre, G., Nganga, J., Prinn, R., Raga, G., Schulz, M., and Van Dorland, R.: Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing, in:

- Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2007.
- Gery, M. W., Whitten, G. Z., Killus, J. P., and Dodge, M. C.: A photochemical kinetics mechanism for urban and regional scale computer modelling, *J. Geophys. Res.*, 94, 12925-12956, 1989.
- Grell, G.A., Peckham, S.E., Schmitz, R., McKeen, S.A., Frost, G., Skamarock, W.C., and Eder, B.: Fully coupled “online” chemistry within the WRF model, *Atmos. Environ.*, 39, 6957-6975, 2005.
- Guenther, A., Zimmerman, P., and Wildermuth, M.: Natural volatile organic compound emission rate estimates for U.S. woodland landscapes, *Atmos. Environ.*, 28, 1197-1210, 1994.
- Guenther, A., Karl, T., Harley, P., Wiedinmyer, C., Palmer, P.I., and Geron, C.: Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature), *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 3181-3210, 2006.
- 早崎将光, 大原利眞, 黒川純一, 鶴野伊津志, 清水厚: 2007年5月8-9日に発生した広域的な光化学オゾン汚染: 観測データ解析, *大気環境学会誌*, 43, 225-237, 2008.
- Hofzumahaus, A., Rohrer, F., Lu, K., Bohn, B., Brauers, T., Chang, C.-C., Fuchs, H., Holland, F., Kita, K., Kondo, Y., Li, X., Lou, S., Shao, M., Zeng, L., Wahner, A., and Zhang, Y.: Amplified trace gas removal in the troposphere, *Science*, 324, 1702-1704, 2009.
- Holloway, T., Sakurai, T., Han, Z., Ehlers, S., Spak, S.N., Horowitz, L.W., Carmichael, G.R., Streets, D.G., Hozumi, Y., Ueda, H., Park, S.U., Fung, C., Kajino, M., Thongboonchoo, N., Engardt, M., Bennet, C., Hayami, H., Sartelet, K., Wang, Z.,

- Matsuda, K., and Amann, M.: MICS-Asia II: Impact of global emissions on regional air quality in Asia, *Atmos. Environ.*, 42, 3543-3561.
- 井上和也, 安田龍介, 吉門洋, 東野晴行: 関東地方における夏季地表オゾン濃度の NO_x, VOC 排出量に対する感度の地理分布 第 I 報 大小 2 種類の植物起源 VOC 排出量推定値を入力した場合の数値シミュレーションによる推定, 大気環境学会誌, 45, 183-194, 2010.
- 板橋秀一, 弓本桂也, 鶴野伊津志, 大原利眞, 黒川純一, 清水厚, 山本重一, 大石興弘, 岩本眞二: 2007 年春季に発生した東アジア域スケールの広域的越境汚染の化学輸送モデル CMAQ による解析, 大気環境学会誌, 44, 175-185, 2009.
- 環境省: 平成 20 年度大気汚染状況について, 2010.
- Kannari, A., Tonooka, Y., Baba, T., and Murano, K.: Development of multiple-species 1 km x 1 km resolution hourly basis emissions inventory for Japan, *Atmos. Environ.*, 41, 3428-3439, 2007.
- Kannari, A., and Ohara, T.: Theoretical implication of reversals of the ozone weekend effect systematically observed in Japan, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 6765-6776, 2010.
- Kistler, R., Kalnay, E., Collins, W., Saha, S., White, G., Woollen, J., Chelliah, M., Ebisuzaki, W., Kanamitsu, M., Kousky, V., van den Dool, H., Jenne, R., and Fiorino, M.: The NCEP-NCAR 50-Year Reanalysis: Monthly Means CD-ROM and Documentation, *Bull. Amer. Meteor. Soc.*, 82, 247-267, 2001.
- 国立環境研究所: <http://www.nies.go.jp/igreen/index.html>, 2010.
- 黒川純一, 大原利眞, 早崎将光, 鶴野伊津志: ネスト版 RAMS/CMAQ 連携モデルによる 2007 年 5 月 8, 9 日に発生した広域的な光化学オゾン汚染の解析, 大気環境学会誌, 43, 209-224, 2008.
- Kurokawa, J., Ohara, T., Uno, I., Hayasaki, M., and Tanimoto, H.: Influence of meteorological variability on interannual variations of springtime boundary layer ozone over Japan during 1981-2005, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 6287-6304, 2009a.

- Kurokawa, J., Yumimoto, K., Uno, I., and Ohara, T.: Adjoint inverse modeling of NO_x emissions over eastern China using satellite observations of NO₂ vertical column densities, *Atmos. Environ.*, 43, 1878-1887, 2009b.
- Lam, Y.F., and Fu, J.S.: A novel downscaling technique for the linkage of global and regional air quality modeling, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 9169-9185, 2009.
- Lin, M., Holloway, T., Oki, T., Streets, D.G., and Richter, A.: Multi-scale model analysis of boundary layer ozone over East Asia, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 3277-3301, 2009.
- Lin, W., Xu, X., Zhang, X., and Tang, J.: Contributions of pollutants from North China Plain to surface ozone at the Shangdianzi GAW Station, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 5889-5898, 2008.
- Mao, J., Ren, X., Brune, W. H., Olson, J. R., Crawford, J. H., Fried, A., Huey, L. G., Cohen, R. C., Heikes, B., Singh, H. B., Blake, D. R., Sachse, G. W., Diskin, G. S., Hall, S. R., and Shetter, R. E.: Airborne measurement of OH reactivity during INTEX-B, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 163-173, 2009.
- Matsui, H., Koike, M., Takegawa, N., Kondo, Y., Griffin, R.J., Miyazaki, Y., Yokouchi, Y., and Ohara, T.: Secondary organic aerosol formation in urban air: Temporal variations and possible contributions from unidentified hydrocarbons, *J. Geophys. Res.*, 114, D04201, doi:10.1029/2008JD010164, 2009.
- Meng, Z., Dabdub, D., and Seinfeld, J. H.: Chemical coupling between atmospheric ozone and particulate matter, *Science*, 277, 116-119, 1997.
- Minoura, H., Takahashi, K., Chow, J.C., and Watson, J.G.: Multi-year trend in fine and coarse particle mass, carbon, and ions in downtown Tokyo, Japan, *Atmos. Environ.*, 40, 2478-2487, 2006.
- 森川多津子: 広域大気質予測モデルにおける粒子状物質 (PM) 濃度予測のための発生源データ, *エアロゾル研究*, 23, 181-186, 2008.
- 中嶋吉弘, 松田裕明, 井出滋雄, 宮崎洸治, 山崎晃司, 岡崎創, 長田拓也, 田島洋

- 介, Suthawaree, J., 加藤俊吾, 下紳郎, 松永壮, Apel, E., Greenberg, J., Guenther, A., 上野広行, 佐々木啓行, 星純也, 吉野彩子, 横田久司, 石井康一郎, 梶井克純: OH ラジカル寿命観測による都市大気質の診断Ⅱ－東京都心部における総合観測－, 大気環境学会誌, 44, 33-41, 2009.
- Nansai, K., Suzuki, N., Tanabe, K., Kobayashi, S., and Moriguchi, Y.: Design of Georeference-Based Emission Activity Modeling System (G-BEAMS) for Japanese emission inventory management, in: Proceedings of the 13th International Emission Inventory Conference in Clearwater, Florida, United States of America, 7-10 June, 2004.
- Odum, J. R., Hoffmann, T., Bowman, F., Collins, D., Flagan, R. C., and Seinfeld, J. H.: Gas/particle partitioning and secondary organic aerosol yields, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 2580–2585, 1996.
- Ohara, T., Akimoto, H., Kurokawa, J., Horii, N., Yamaji, K., Yan, X., and Hayasaka, T.: An asian emission inventory of anthropogenic emission sources for the period 1980-2020, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 4419-4444, 2007.
- 大原利眞, 鶴野伊津志, 黒川純一, 早崎将光, 清水厚: 2007年5月8, 9日に発生した広域的な光化学オゾン汚染－オーバービュー－, 大気環境学会誌, 43, 198-208, 2008.
- Olivier, J.G.J., and Berdowski, J.J.M.: Global emissions sources and sinks, in: The Climate System, Berdowski, J., Guicherit, R. and Heij, B.J. (eds.), A.A. Balkema Publishers/Swets & Zeitlinger Publishers, Lisse, The Netherlands, 33-78, 2001.
- Olivier, J.G.J., Van Aardenne, J.A., Dentener, F., Ganzeveld, L., and Peters J.A.H.W.: Recent trends in global greenhouse gas emissions: regional trends and spatial distribution of key sources, in: Non-CO2 Greenhouse Gases (NCGG-4), Millpress, Rotterdam, 325-330, 2005.
- Ren, X. R., Harder, H., Martinez, M., Leshner, R. L., Oligier, A., Shirley, T., Adams, J.,

- Simpas, J. B., and Brune, W. H.: HO_x concentrations and OH reactivity observations in New York City during PMTACS-NY2001, *Atmos. Environ.*, 37, 3627-3637, 2003.
- Sadanaga, Y., Yoshino, A., Kato, S., Yoshioka, A., Watanabe, K., Miyakawa, Y., Hayashi, I., Ichikawa, M., Matsumoto, J., Nishiyama, A., Akiyama, N., Kanaya, Y., and Kajii, Y.: The importance of NO₂ and volatile organic compounds in the urban air from the viewpoint of the OH reactivity, *Geophys. Res. Lett.*, 31, L08102, doi:10.1029/2004GL019661, 2004a.
- Sadanaga, Y., Yoshino, A., Watanabe, K., Yoshioka, A., Wakazono, Y., Kanaya, Y., and Kajii, Y.: Development of a measurement system of OH reactivity in the atmosphere by using a laser-induced pump and probe technique, *Rev. Sci. Instrum.*, 75, 2648-2655, 2004b.
- Sadanaga, Y., Kondo, S., Hashimoto, K., and Kajii, Y.: Measurement of the rate coefficient for the OH+NO₂ reaction under the atmospheric pressure: Its humidity dependence, *Chem. Phys. Lett.*, 419, 474-478, 2005a.
- Sadanaga, Y., Yoshino, A., Kato, S., and Kajii, Y.: Measurements of OH reactivity and photochemical ozone production in the urban atmosphere, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 8847-8852, 2005b.
- Sander, S. P., Friedl, R. R., Golden, D. M., Kurylo, M. J., Huie, R. E., Orkin, V. L., Moortgat, G. K., Ravishankara, A. R., Kolb, C. E., Molina, M. J., and Finlayson-Pitts, B. J.: Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies, Evaluation No. 14, JPL Publication 02-25, 2003.
- Sartelet, K.N., Hayami, H., and Sportisse, B.: Dominant aerosol processes during high-pollution episodes over Greater Tokyo, *J. Geophys. Res.*, 112, D14214, doi:10.1029/2006JD007885, 2007.
- Scheffe, R.D., and Morris, R.E.: A review of the development and application of the urban airshed model, *Atmos. Environ.*, 27, 23-39, 1993.

- Schell, B., Ackermann, I. J., Hass, H., Binkowski, F. S., and Ebel, A.: Modeling the formation of secondary organic aerosol within a comprehensive air quality model system, *J. Geophys. Res.*, 106, 28275–28293, 2001.
- Shirley, T. R., Brune, W. H., Ren, X., Mao, J., Leshner, R., Cardenas, B., Volkamer, R., Molina, L. T., Molina, M. J., Lamb, B., Velasco, E., Jobson, T., and Alexander, M.: Atmospheric oxidation in the Mexico City Metropolitan Area (MCMA) during April 2003, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 2753-2765, 2006.
- Sinha, V., Williams, J., Crowley, J. N., and Lelieveld, J.: The Comparative Reactivity Method - a new tool to measure total OH Reactivity in ambient air, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 2213-2227, 2008.
- Sitch, S., Cox, P. M., Collins, W. J., and Huntingford, C.: Indirect radiative forcing of climate change through ozone effects on the land-carbon sink, *Nature*, 448, 791-794, 2007.
- Skamarock, W.C., Klemp, J.B., Dudhia, J., Gill, D.O., Barker, D.M., Duda, M.G., Huang, X.-Y., Wang, W., and Powers, J.G.: A description of the Advanced Research WRF Version 3, NCAR/TN-475+STR, 2008.
- Steiner, A. L., Cohen, R. C., Harley, R. A., Tonse, S., Millet, D. B., Schade, G. W., and Goldstein, A. H.: VOC reactivity in central California: comparing an air quality model to ground-based measurements, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 351-368, 2008.
- Stockwell, W.R., Middleton, P., Chang, J.S., and Tang, X.: The second generation regional acid deposition model chemical mechanism for regional air quality modeling, *J. Geophys. Res.*, 95, 16343-16367, 1990.
- Stroud, C. A., Morneau, G., Makar, P. A., Moran, M. D., Gong, W., Pabla, B., Zhang, J., Bouchet, V. S., Fox, D., Venkatesh, S., Wang, D., and Dann, T.: OH-reactivity of volatile organic compounds at urban and rural sites across Canada: Evaluation of air quality model predictions using speciated VOC measurements, *Atmos. Environ.*, 42,

7746-7756, 2008.

Sudo, K., Takahashi, M., Kurokawa, J., and Akimoto, H.: CHASER: A global chemical model of the troposphere 1. Model description, *J. Geophys. Res.*, 107, 4339, doi:10.1029/2001JD001113, 2002.

Sudo, K., and Akimoto H.: Global source attribution of tropospheric ozone: Long-range transport from various, source regions, *J. Geophys. Res.*, 112, D12302, doi:10.1029/2006JD007992, 2007.

Takigawa, M., Niwano, M., Akimoto, H., and Takahashi, M.: Development of a One-way Nested Global-regional Air Quality Forecasting Model, *SOLA*, 3, 81-84, 2007.

Tanimoto, J., Ohara, T., and Uno, I.: Asian anthropogenic emissions and decadal trends in springtime tropospheric ozone over Japan: 1998-2007, *Geophys. Res. Lett.*, 36, L23802, doi:10.1029/2009GL041382, 2009.

United Nations, Department of Economic and Social Affairs, Population Division: World Urbanization Prospects: The 2007 Revision. <http://www.un.org/esa/population/publications/wup2007/2007wup.htm>, 2008.

U.S. EPA: Air emissions summary through 2005, http://www.epa.gov/airtrends/2006/emissions_summary_2005.html, 2006.

U.S. EPA: Inventory of U.S. greenhouse gas emissions and sinks: 1990-2005, EPA430-R-07-002, 2007.

Van Aardenne, J.A., Dentener, F.J., Olivier, J.G.J., Klein Goldewijk, C.G.M., and Lelieveld, J.: A 1 x 1 degree resolution dataset of historical anthropogenic trace gas emissions for the period 1890-1990, *Global Biogeochem. Cy.*, 15, 909-928, 2001.

Vingarzan, R.: A review of surface ozone background levels and trends, *Atmos. Environ.*, 38, 3431-3442, 2004.

Volkamer, R., Jimenez, J. L., San Martini, F., Dzepina, K., Zhang, Q., Salcedo, D.,

- Molina, L. T., Worsnop, D. R., and Molina, M.J.: Secondary organic aerosol formation from anthropogenic air pollution: Rapid and higher than expected, *Geophys. Res. Lett.*, 33, L17811, doi:10.1029/2006GL026899, 2006.
- Wakamatsu, S., Uno, I., Ueda, H., Uehara, K., and Tateishi, H.: Observational study of stratospheric ozone intrusions into the lower troposphere, *Atmos. Environ.*, 23, 1815-1826, 1989.
- Wang, T., Wei, X.L., Ding, A.J., Poon, C.N., Lam, K.S., Li, Y.S., Chan, L.Y., and Anson, M.: Increasing surface ozone concentrations in the background atmosphere of Southern China, 1994-2007, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 6217-6227, 2009.
- Wang, X., and Mauzerall, D.L.: Characterizing distributions of surface ozone and its impact on grain production in China, Japan and South Korea: 1990 and 2020, *Atmos. Environ.*, 38, 4383-4402, 2004.
- WHO: Air quality guidelines. Global update 2005. Particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide, WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark, 2006.
- Wild, O., and Akimoto, H.: Intercontinental transport of ozone and its precursors in a three-dimensional global CTM, *J. Geophys. Res.*, 106, 27729-27744, 2001.
- Wild, O., Pochanart, P., and Akimoto, H.: Trans-Eurasian transport of ozone and its precursors, *J. Geophys. Res.*, 109, D11302, doi:10.1029/2003JD004501, 2004.
- Xu, X., Lin, W., Wang, T., Yan, P., Tang, J., Meng, Z., and Wang, Y.: Long-term trend of surface ozone at a regional background station in eastern China 1991-2006: enhanced variability, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 2595-2607, 2008.
- Yamaji, K., Ohara, T., Uno, I., Tanimoto, H., Kurokawa, J., and Akimoto, H.: Analysis of the seasonal variation of ozone in the boundary layer in East Asia using the Community Multi-scale Air Quality model: What controls surface ozone levels over Japan?, *Atmos. Environ.*, 40, 1856-1868, 2006.

- Yamaji, K., Ohara, T., Uno, I., Kurokawa, J., Pochanart, P., and Akimoto, H.: Future prediction of surface ozone over east Asia using Models-3 Community Multiscale Air Quality Modeling System and Regional Emission Inventory in Asia, *J. Geophys. Res.*, 113, D08306, doi:10.1029/2007JD008663, 2008.
- Yoshikado, H.: Numerical study of the daytime urban effect and its interaction with the sea breeze, *J. Appl. Meteorol.*, 31, 1146-1164, 1992.
- 吉門洋: 近年の光化学オキシダント濃度変化の一要因, 大気環境学会誌, 39, 188-199, 2004.
- Yoshino, A., Sadanaga, Y., Watanabe, K., Kato, S., Miyakawa, Y., Matsumoto, J., and Kajii, K.: Measurement of total OH reactivity by laser-induced pump and probe technique - comprehensive observations in the urban atmosphere of Tokyo, *Atmos. Environ.*, 40, 7869-7881, 2006.
- Zhu, B., Akimoto, H., Wang, Z., Sudo, K., Tang, J., and Uno, I.: Why does surface ozone peak in summertime at Waliguan?, *Geophys. Res. Lett.*, 31, L17104, doi:10.1029/2004GL020609, 2004.