

福岡市における光化学オキシダントの 長期的な推移と高濃度要因の推定

副田大介・中島亜矢子・辻井温子・島田友梨

福岡市保健環境研究所環境科学課

Long-term Trends and Factors Contributing to High Concentrations of Photochemical Oxidants in Fukuoka City

Daisuke SOEDA, Ayako NAKASHIMA, Atsuko TSUJII and Yuri SHIMADA

Environmental Science Section, Fukuoka City Institute of Health and Environment

Summary

We analyzed photochemical oxidant (Ox) data obtained from permanent monitoring stations installed throughout Fukuoka Prefecture, including Fukuoka City, and attempted to estimate the factors contributing to the increase in Ox in the city. A cluster analysis was conducted for 41 stations in the prefecture using data from FY2008 to FY2020. The results were classified into five regions, suggesting differences in nitric oxide (NOx) titration effects and the influence of advection in each region. Based on the analysis of the weekend effect on high Ox concentration days, we predicted that the reduction of volatile organic compounds (VOCs) in urban areas and the reduction of NOx in the suburbs would be effective in reducing Ox concentrations in Fukuoka City. Based on these results, Shiyakusho Station (urban area) and Kashii Station (suburban area) were selected, and the partial least squares (PLS) regression model was used to estimate the factors that increased Ox concentrations in April, May, July, and August. The results showed that non-methane hydrocarbon (NMHC) and NOx contributed to the increase in daytime Ox concentrations at Shiyakusho and Kashii stations, respectively, suggesting that the optimal countermeasures for each area differed in the PLS regression model. This study suggests that, as a countermeasure for Ox pollution in the city, an effective strategy is to expand the NOx-limited area throughout the city by reducing NOx concentrations at the suburban level in parallel with the reduction of VOC concentrations in urban areas.

Key Words : 光化学オキシダント Photochemical Oxidant, クラスター解析 Cluster Analysis, 週末効果 Weekend Effect, オゾン生成レジーム Ozone Formation Regime, PLS 回帰 Partial Least Square Regression

1 はじめに

光化学オキシダント（以下、「Ox」とする。）は、窒素酸化物（以下、「NOx」とする。）や揮発性有機化合物（以下、「VOC」とする。）から光化学反応によって生成する、オゾンを主成分とする酸化性物質である。福岡市において Ox の環境基準達成率は、全国と同様に極めて低い状況であり、2022 年度の環境基準達成率は 0 であった¹⁾。NOx や VOC の削減対策によって、Ox 前駆物質の濃度が減少しているにも関わらず、本市での Ox 年平均値は 1980 年度から 2000 年度にかけて長期的な増加傾向にある²⁾。直近では 2019 年 5 月 23 日に福岡市・北

九州市など福岡県の広い範囲で光化学オキシダント注意報が発令されるなど、依然として 120 ppb を超えるような高濃度事例も観測されている。

この原因として、オゾン消失を伴う NO タイトレーション効果の低下や越境移流による Ox 濃度の増加²⁾ 等が考えられるが、地域によって発生源や移流による影響が異なるため、地域的な Ox 汚染状況の把握とその要因の明確化が求められる。

地域的な大気汚染物質の汚染状況を把握する手法としてクラスター分析がある。千葉県ではクラスター分析による大気常時監視測定局の分類で、都市域のクラスターで NO タイトレーション効果の影響が大きいことを報告

している³⁾。また、金らはボックスモデルの計算領域を決定するために、兵庫県及び大阪府における一般大気測定局（兵庫：74局、大阪：32局）をクラスター分析により3つのクラスターに分類し、各クラスターをモデルの計算領域として設定した⁴⁾。このように、多数の測定局のデータがある場合に、汚染状況の類似性から測定局をグループ化することは、地域の汚染状況に即した解析を行う上で有効である。

また、前駆物質の減少とは対照的に Ox 濃度が改善されない理由の一つとして、オゾンの生成濃度が前駆物質に対して非線形的に変化することが挙げられる。この非線形的な変化はオゾン生成レジームで表すことができ、Fig. 1 にそのモデル図を示す（井上⁵⁾ のオゾン濃度等値線を引用）。オゾン濃度と NOx 、 VOC 濃度との非線

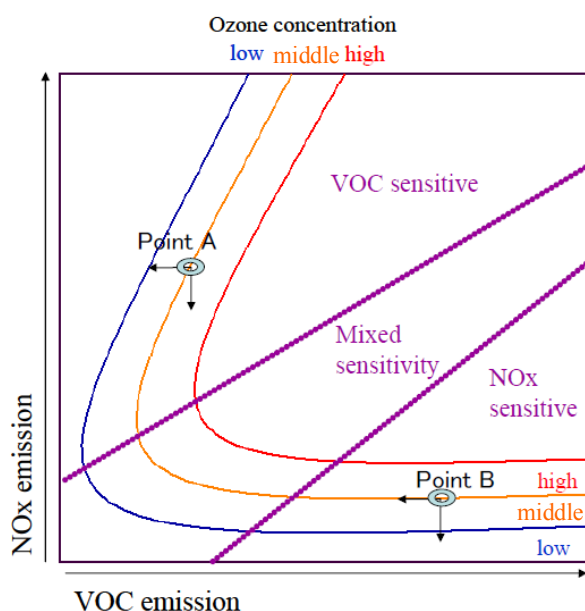


Fig.1 The schematic diagram of ozone concentration sensitivity to NOx and VOC emissions

形的な関係は、 VOC 律速領域 (VOC sensitive) と NOx 律速領域 (NOx sensitive) の2種類に大別される。 VOC 律速領域 (Fig. 1 点 A) では、オゾン濃度は VOC 濃度の削減で減少するが、 NOx 濃度の削減ではほとんど減少しないか、又は逆に増加する。 NOx 律速領域 (Fig. 1 点 B) では、オゾン濃度は NOx 濃度の削減で減少するが、 VOC 濃度の削減ではほとんど減少しない。従って、ある地点のオゾン生成レジームを捉え、 VOC 律速か NOx 律速かを把握することは、 NOx 又は VOC 濃度のどちらかを削減することが Ox 濃度低減に効果的かを予測することに繋がるため、 Ox 対策上有効である⁶⁾。

オゾン生成レジームを推定する手法には、主に二つの手法が用いられている。一つは、実測値を用いずにシミュレーションを基にした感度解析を行う方法である。九

州では山村らが 2018 年夏季の高濃度日を対象に感度解析を行い、 NOx と VOC 削減の効果に地域的な違いがあることを指摘している⁷⁾。しかし、化学輸送モデルに基づくこの手法は、排出量データを推定するためのイベントリ整理にかかる時間から、現時点と排出量データが反映された時点とのタイムラグが生じるため、目的によっては排出量データ更新後の推計に限界がある⁸⁾。一方で、実測値を基にオゾン生成レジームを推定する方法として、神成が提唱した Ox 濃度の週日から週末にかけての変動、いわゆる週末効果を利用した手法がある。 Ox 濃度のパーセンタイル点に沿って、週日から週末にかけての変化を調査し、特定のパーセンタイル点で週末におけるオゾン濃度の上昇又は低下が逆転する現象を発見し、この反転現象が VOC 律速と NOx 律速の違いに対応することを報告している⁹⁾。週末効果の反転現象には、低パーセンタイル点（オゾン濃度が低い日）で VOC 律速寄り、高パーセンタイル点（オゾン濃度が高い日）で NOx 律速寄りという特徴があるとともに、 NOx や VOC の発生源地域で VOC 律速寄り、遠隔地域で NOx 律速寄りという空間的な特徴があることが言われている¹⁰⁾。つまり、任意の地点におけるオゾン生成レジームを推定するためには、オゾン濃度等値線上で NOx 、 VOC 濃度を比較することがデータ解析の指針として提案される⁶⁾。しかしながら、この手法に基づく報告は関東・関西地域に限定されており、前駆物質の汚染状況や越境移流の影響が異なる九州地域での解析はまだ行われていない。

また、ある変数が変動する要因を、複数の変数の中から見つける手法に多変量解析がある。PLS (Partial Least Square) 回帰は多変量解析の手法の一つであり、分析化学の一分野として 1970 年代に誕生した計量化学 (ケモメトリックス) という分野で広く利用されてきた^{11, 12)}。PLS 回帰は、複数の説明変数と目的変数の間の関係をモデル化するために用いられ、特に、説明変数間の多重共線性が問題となる場合に有効である。この手法では、変数間の相関を利用して、説明変数の新たな次元 (主成分) を生成し、主成分を用いて目的変数を予測する。同様に多重共線性を回避する手法として主成分回帰があるが、主成分回帰が目的変数とは無関係に、主成分の分散が最大になるように主成分を抽出するのに対し、PLS 回帰は目的変数と主成分の共分散が最大になるように抽出するため、一般に予測精度が主成分回帰よりも高いと言われている¹²⁾。PLS 回帰は大気環境分野での活用例は見られないが、気温と日射の関係等、一般的に相関性が高い気象データの場合でも、そのまま回帰式を構築する方法として有効であると考えられる。PLS 回帰では、目的変数への寄与が大きい説明変数を抽出することができるため、これをオゾン生成レジームの推定と組み合わせ

ることで結果の妥当性を評価できるものと考えられる。

以上のことから本研究では、まず、クラスター分析により、Ox 汚染状況の類似性から測定局をグループ化し、県内の地域特性を把握する。次に、実測値を基に県内のオゾン生成レジームを推定し、VOC 律速領域と NOx 律速領域の区別を試みた。また、PLS 回帰を用いて、本市における高濃度要因を地点間で比較し、得られた結果からオゾン生成レジームの推定結果の妥当性を検証した。

2 研究方法

2.1 解析地点及び使用データ

解析地点は、福岡県内の大気常時監視測定局のうち、期間中に継続した Ox 測定データのあった 41 局及び地域汚染の影響が少ない長崎県の対馬局とした。Ox 測定の継続性としては、1 日 20 時間以上測定した日数が年間 250 日以上ある年が 9 年以上あることを条件として抽出した。また本市の Ox 測定局のうち、都市部の代表局として市役所局、郊外部の代表局として香椎局を選定した。市役所局は、本市の中心地である天神に位置する一般環境大気測定局である。用途区分は商業地域であり、周辺には多くの商業施設が立ち並ぶとともに、交通の要所となっている。香椎局は、市役所局から東に約 10 km の場所に位置する一般環境大気測定局である。用途区分は住居専用地域であり、周辺には住宅が多い。大気汚染物質の測定データは、選定局の Ox, NOx, 非メタン炭化水素（メタンを除く VOC の総称。以下、「NMHC」とする。）濃度の 1 時間値を使用した（ただし NMHC 濃度は一部の測定局のみで測定している）。気象データは各地域の測定局又は管区气象台から取得した。本市内の測定局、糸島局、太宰府局、宗像局は福岡管区气象台データ、北九州市内の測定局、苅田局、豊前局は北九州局データ、久留米市内の測定局、大牟田市内の測定局、筑後小郡局、柳川局は佐賀管区气象台データ、直方局、田川局は飯塚管区气象台データの 1 時間値を使用した。なお、850 hPa 比湿については、朝 9 時の高層気象データを 1 日の代表値として用いた。

2.2 解析期間

福岡県内の Ox 濃度の長期的な推移を調べるにあたり、解析期間が長く、かつ測定局数を確保できる、2008～2020 年度を対象期間とした。解析期間の 13 年間において、異常気象等の突発的要因の影響を小さくし、かつ一定のデータ数を確保して解析するため、2008～2011 年度を A 期、2012～2015 年度を B 期、2016～2020 年度を C 期としてそれぞれの期間（A 期、B 期は 4 年間、C 期は 5 年

間）に区切った。

2.3 解析手法

2.3.1 クラスター分析

本報では、階層別クラスターリングの代表的な手法の一つである ward 法を使用し、距離にはユークリッド距離を用いた。使用データは、環境省の方法¹³⁾に従い、測定局の Ox 濃度 1 時間値データから、Ox 日最高 8 時間平均値（以下、「MDA8」とする。）を求め、この年間 99 パーセンタイル値を算出し、各年度の濃度とした。MDA8 の年間 99 パーセンタイル値（以下、「MDA8-99」とする。）は、年度内で 4 番目に高い値に相当するため、極めて高い濃度の値を外れ値として除いたうえで、高濃度を抽出する指標である。なお、この濃度の 3 年移動平均値を求めたものが新指標とされ、長期的な推移を把握し、環境改善効果を検証する上で有効とされている¹³⁾。

2.3.2 クラスターごとの濃度変化

A-C 期の Ox 濃度を解析するにあたっては、暖候期（4～9 月）における昼間（5～20 時）平均値を使用した。Ox 濃度が高くなりやすい暖候期に限定することで、Ox の高濃度域の濃度変動に着目した。また、同じ時間帯での解析により、他の測定項目や他の期間との比較を行った。

ポテンシャルオゾン（以下、「PO」とする。）、NOx についても同様に解析した。Ox 濃度の増加の一因として、NOx 濃度の低下により、NO タイトレーション効果減少による影響が指摘されている¹⁴⁾。NO タイトレーション効果とは、Ox の主成分であるオゾンが NO と反応することで、オゾンが消失し、それに伴い Ox 濃度が減少することを示す。本報では、NO タイトレーション効果の影響を考慮するため、PO の濃度変化についても解析を行った。NO タイトレーション効果の影響が増減しても、PO は変化しないため、NO タイトレーション効果の影響を無視した Ox 濃度を知ることができる¹⁴⁾。PO の算出は、(1) のとおりに行った。 α は発生源における NO₂/NOx 比を表すが、一般的に日本においては 0.1 が採用されているため^{14)~16)}、本報でもこれを採用した。

$$[\text{PO}] = [\text{Ox}] + [\text{NO}_2] - \alpha \times [\text{NOx}] \quad (1)$$

2.3.3 オゾン生成レジームの推定

県内で NMHC, NOx 両方を測定している 6 測定局（江川局、北九州局、祖原局、香椎局、筑後小郡局、国設大牟田局）を対象とした。週日（月～金曜）と日曜の Ox 濃度を比較するため、以下のとおり神成の報告^{9, 10)}を参考にした。週日と日曜の Ox 日最高 1 時間値を、10 パーセンタイルごとに区切り、それぞれ平均値を算出したのち、日曜 Ox/週日 Ox 比を区間ごとに求めた。なお、土曜については、週日と NMHC, NOx 濃度があまり変わらな

かったため、解析対象から除外した。また、同じ区間ごとに、昼間の平均 NMHC 濃度と NOx 濃度から、NMHC/NOx 比を算出した。平均値や比率の算出には、A-C 期の暖候期における各濃度データの 1 時間値を用いた。

Ox 高濃度日に限定したオゾン生成レジームの推定には、県内測定局を対象に、90~100 パーセンタイル区間での Ox 昼間平均値や Ox 日最高 1 時間値、NOx 濃度、全天日射量の日曜/週日比を算出した。

2.3.4 PLS 回帰

本報では、Ox 濃度の日内変化を解析するにあたり、日内変化量（以下、「 ΔOx 」とする。）に着目した指標を用いた。解析地点は、都市部の代表局として市役所局、郊外部の代表局として香椎局を選定した。Ox 日最高 1 時間値（以下、「 Oxmax 」とする。）は深夜から早朝付近にかけての Ox 濃度である Ox ベース濃度（以下、「 Oxbase 」とする。）と ΔOx の影響を受けると考えられる。そのため、本報では（2）に示すように Oxmax と Oxbase との差分を ΔOx の指標とする方法^{16, 17)}を採用した。

$$\Delta\text{Ox} = \text{Oxmax} - \text{Oxbase} \quad (2)$$

ΔOx : Ox 日内変化量

Oxmax : 解析地点の Ox 日最高 1 時間値

Oxbase : 解析地点の 3~6 時の 3 時間 Ox 平均濃度（ベース濃度）

Ox の地域生成を捉えるため Ox 日内変化量である ΔOx を目的変数とし、説明変数には、 Oxbase や対馬局の Oxmax 、前駆物質濃度、気象データを用いた。 ΔOx の季節的な傾向の違いを捉えるため、本市の高濃度月（4~5 月）及び低濃度月（7~8 月）を解析期間として設定し、前駆物質である NOx と NMHC 濃度は、Ox 生成に関わる指標として朝 6~9 時の 3 時間平均濃度が使用される¹⁶⁾ことから、本報でもこれを用いた。市役所局は NMHC を測定していないため、市役所局から近く、2008 年から継続した測定データがある千鳥橋局の NMHC 濃度を用いた。なお、市役所局の NOx 濃度と千鳥橋局の NMHC 濃度について、相関 ($R=0.61$) があることを確認している。また気象データについては全天日射量、日平均気温、日最高気温、6~15 時の気温差、日平均風速、850 hPa 比湿を解析対象とした。

PLS 回帰を用いた予測では、入力データのオートスケール（各説明変数の平均を 0、標準偏差を 1 にする）を行い、説明変数のスケールの違いに起因するバイアスを排除した上で、wold 法を適用し、最適な主成分数を求めた。wold 法は、得られた予測誤差の減少が顕著でなくなった時点での主成分数を最適な主成分数と捉える手法で

ある。

また出力された PLS モデルから重要な変数を選択する方法として、回帰係数の p 値と VIP（変数重要度）値の両方を評価する方法を採用した。具体的には、 p 値が 0.05 未満の成分を統計的に有意なものと定義し、さらに VIP 値が 1 を超える成分を高濃度要因と判断した。

2.3.5 PLS 回帰予測値の精度評価

予測値の精度を評価するために、多くの研究で用いられている一個抜き交差検証法を採用した。この方法では、データセットからある 1 日分の測定値を除外し、残りの日数の測定値でモデルを構築して、除外した 1 日分の測定値を予測する。このプロセスをデータセット内の全ての日に対して繰り返し、予測値と実測値との誤差や決定係数を通じて、モデルの精度を評価した。

なお、全ての解析は、統計解析環境 R4.3.2¹⁸⁾ 及びそのパッケージである tidyverse¹⁹⁾、dplyr²⁰⁾、jpnndistrict²¹⁾、rmapshaper²²⁾、sf²³⁾、ggplot2²⁴⁾、mdatools²⁵⁾ を使用して実施した。

3 研究結果及び考察

3.1 クラスタ分析

クラスタ分析の結果、福岡県内の測定局は 5 つのクラスターに分類できた。また、クラスターの分布を基にした地域区分を Fig. 2 に示す。地域は、福岡地域、北九州地域、久留米地域、大牟田地域、その他地域に分けられ、地域ごとに 1 種又は 2 種のクラスターが固まって分布していた。各地域で類似した MDA8-99 の推移を示し、また同じ地域内でも地点によっては濃度推移が異なる地点があるということを示唆している。Fig. 3 に各クラスターの MDA8-99 の推移を、Fig. 4 に A-C 期の暖候期に

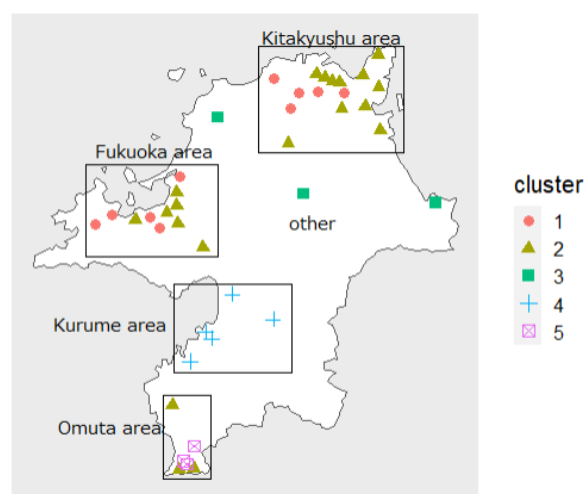


Fig. 2 Regional classification based on the distribution of clusters

おける Ox, PO, NOx 昼間平均値を示す。これらの結果から、県内 5 つの地域特性を考察した。

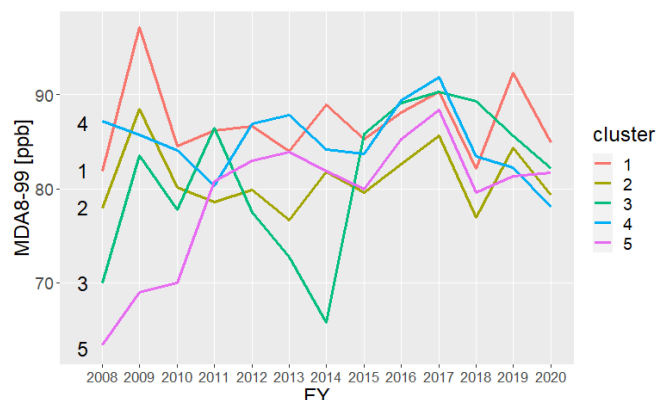


Fig. 3 MDA8-99 concentration trends for clusters

1) 福岡地域・北九州地域

クラスター1, 2 が分布した。Ox 昼間平均値は異なる濃度を示したが、PO 昼間平均値は同程度だった。福岡地域及び北九州地域は、県の北部に位置し、玄界灘に面しており、越境移流の影響が大きい春季は、日中の海風で Ox 濃度が高くなりやすい地域である。また、県内でも交通量の多い高速道路や国道が通る地域である。このような気象場や発生源の類似性から同程度の PO 濃度を示していると考えられた。

また、クラスター2 の NOx 昼間平均値が期間を通して最も高く、期間中、クラスター2 の Ox 昼間平均値はクラスター1 よりも低かった。つまり、クラスター2 は NO タイトレーション効果の影響を強く受けていると考えられた。また、両クラスターは A 期から C 期にかけて、NOx 昼間平均値が減少し、Ox 昼間平均値が増加しているた

め、NO タイトレーション効果の減少により、Ox 昼間平均値が増加したと考えられた。

2) 久留米地域

クラスター4 のみが分布し、久留米地域一帯で同程度の MDA8-99 が推移していた。MDA8-99 は期間中、横ばいで推移していた。PO 昼間平均値についても A-C 期にかけて変動はなかったが、Ox 昼間平均値については、A 期から増加傾向が見られた。この理由としては、クラスター1, 2 と同様に、NO タイトレーション効果の減少による影響と考えられた。

3) 大牟田地域

クラスター2, 5 が分布した。いずれのクラスターも、県内で MDA8-99 が低く推移しているクラスターであった。2008～2010 年度ではクラスター2, 5 の間に MDA8-99 の較差が 10～20 ppb 程度あったが、クラスター5 の濃度上昇により 2011 年度以降はクラスター2 と同程度になった。クラスター5 では同時期に PO 昼間平均値の顕著な増加があったため、MDA8-99 及び Ox 昼間平均値の濃度上昇は地域生成量の増加又は他地域からの移流(以下、「地域移流」とする。)や越境移流の影響の増加によるものと考えられた。

4) その他地域

クラスター3 のみが分布した。MDA8-99 が 2011～2014 年度にかけて大きく減少し、その後また増加した。福岡県北部を東西にかけて広い範囲で存在しており、Ox 昼間平均値、PO 昼間平均値及び MDA8-99 が同じように推移したことから、地域生成よりも地域移流や越境移流による影響が強い可能性が示唆された。

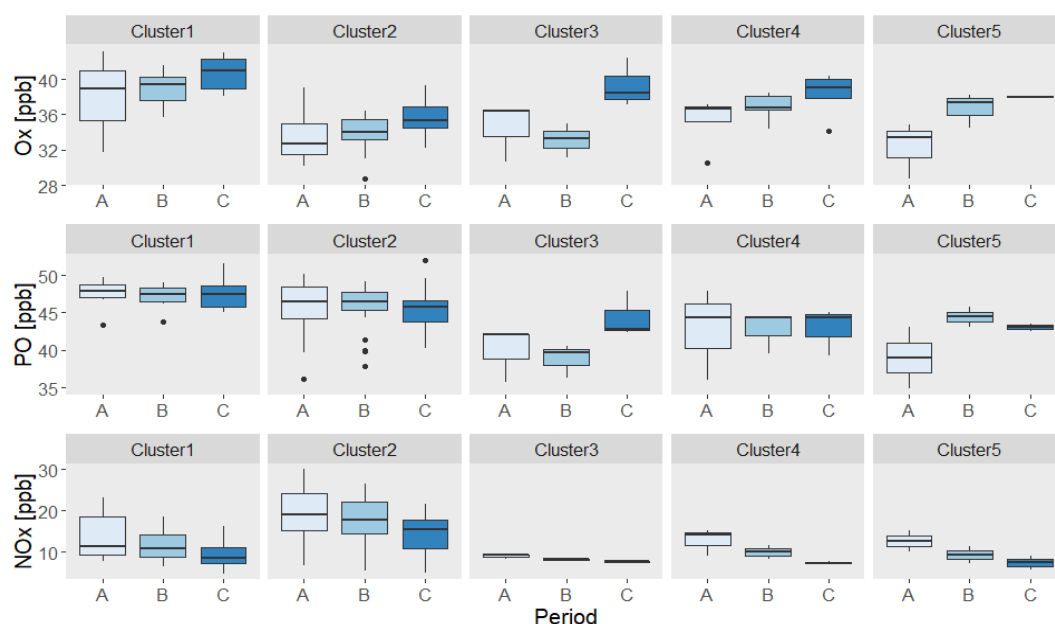


Fig. 4 Daytime average values of Ox, PO, and NOx during the warm season from Period A to Period C

3.2 週末効果

3.2.1 既報の手法によるオゾン生成レジームの推定

地域ごとにオゾン生成レジームの違いがあるかどうか検証するため, 週末効果の影響を調べた. 県内で NMHC,

NO_x の両方を測定している 6 局でパーセンタイルごとの NMHC/NO_x 比及び O_x 日最高 1 時間値の日曜/週日比を算出した結果を Fig. 5 に示す. 既報^{9, 26)} のように, 高パーセンタイル (オゾン濃度が高い日) にかけて日曜/週日比が 1 を下回り, NO_x 律速領域になっているというわ

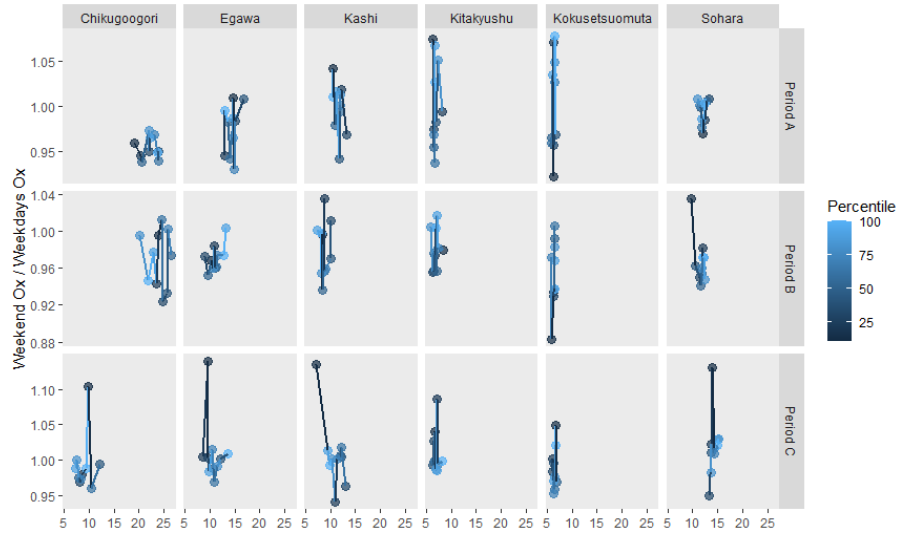


Fig. 5 Estimation of ozone production regime for six stations in Fukuoka Prefecture

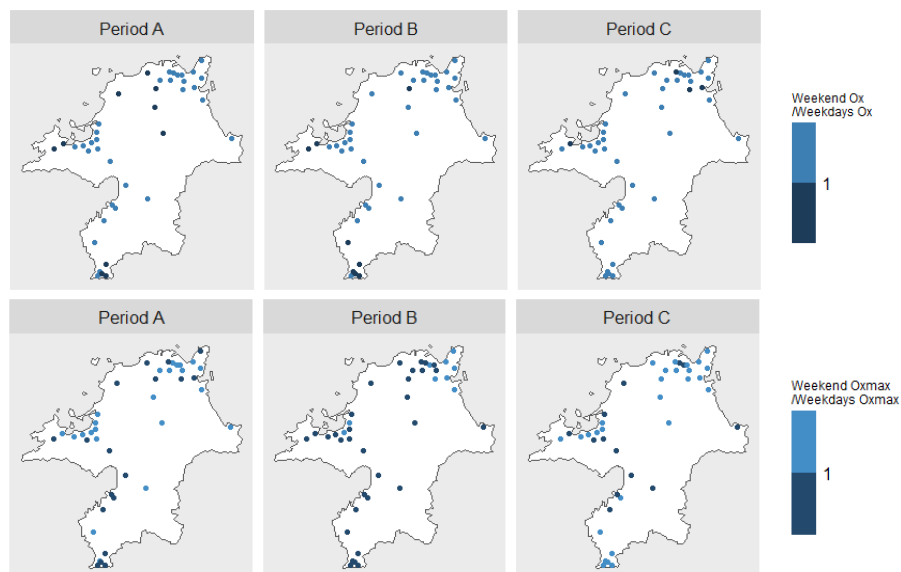


Fig. 6 Weekend effects of the O₃ daytime average and O₃ daily maximum one-hour concentrations on the 90th-100th percentile points in Fukuoka Prefecture

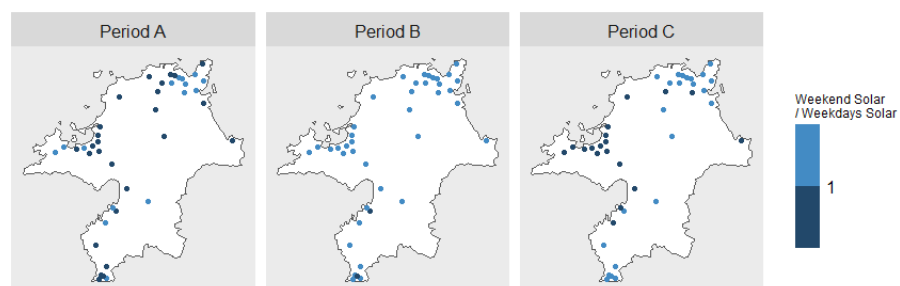


Fig. 7 Weekend/weekdays ratio of global solar radiation at the 90th-100th percentile points in Fukuoka Prefecture

けではなく、パーセンタイルによる一貫した特徴が見いだせず、レジーム判定ができなかった。既報は、関東・関西⁹⁾、静岡²⁶⁾でのレジーム推定であり、Ox 日最高 1 時間値が地域生成の影響を受けているが、福岡県では Ox 日最高 1 時間値に与える移流の影響が大きく、このようにレジームの推定ができなかったと考えられた。

3.2.2 Ox 高濃度日に限定したオゾン生成レジームの推定

次に、90～100 パーセンタイル区間での Ox 昼間平均値及び Ox 日最高 1 時間値の日曜/週日比について、Fig. 6 に示す。3.2.1 のレジーム推定では、パーセンタイルによる一貫した特徴こそ見いだせなかったが、Ox 高濃度日だけを抽出すると、地点や期間によって日曜/週日比に傾向があることが確認された。Ox 昼間平均値では期を通して半数以上の地点で日曜/週日比が 1 を超えた（週末濃度増加）が、日最高 1 時間値では 1 を超えた測定局が特に B 期で少なかった。更に日最高 1 時間値が日曜に増えた測定局は福岡・北九州地域に集中しており、それ以外の多くの地点で日曜に減少した。中西らは、1993～2003 年度における 4～9 月の常時監視測定局のデータを用い、Ox 濃度の日曜/週日比の平均化時間による傾向の違いを示しており、昼間平均値ではほとんどの地域で日曜に増加しているが、日最高 1 時間値では日曜に増加する地域は主に東京と埼玉の一部に限られ、その他の多くの地域では日曜に減少していると報告している²⁷⁾。また、神成は、1990～1993 年度の 95～100 パーセンタイル区間における Ox 日最高 1 時間値の日曜/週日比を算出しており、関東地方の臨海部を中心に、Ox 日最高 1 時間値が日曜に増加する現象を報告している⁹⁾。これらの報告を踏まえると、少なくとも 1990 年度から 2003 年度にかけて、臨海部を中心に Ox 日最高 1 時間値が日曜に増加する傾向が顕著であった。この傾向は、臨海部を中心とした地域が VOC 律速の領域であることを示唆している。本報でも 90～100 パーセンタイル区間に限定すると、NOx 濃度が高い福岡・北九州地域の都心部において関東地方の臨海部と同様の傾向が確認されたことから、福岡・北九州地域の都心部を中心に VOC 律速である可能性が示唆された。

3.2.3 オゾン生成レジームと全天日射量の関係

福岡県におけるレジームの変化を捉えるため、90～100 パーセンタイル区間における全天日射量の日曜/週日比を Fig. 7 に示す。B 期は県内のほとんどの地域で日曜に全天日射量が高かった。日射量が高いと、強い紫外線下で硝酸生成がより速やかに進むことで NOx がより早く除去されると言われている⁶⁾。日曜に NOx 排出量が減少することを踏まえると、発生源から近い地点で NOx 濃度が低くなり、レジーム上の NOx 律速になると推察され

た。Ox 日最高 1 時間値、NOx 及び全天日射量の日曜/週日比を比べた結果を Fig. 8 に示す。B 期全天日射量の日曜/週日比は、A 期や C 期に比べて有意に高く、日曜における NOx 減少率が一番高いのは B 期であることから、NOx 発生源である福岡・北九州地域の都心部に近い地点で VOC 律速から NOx 律速へのレジームの反転が起こったのではないかと考えられた。

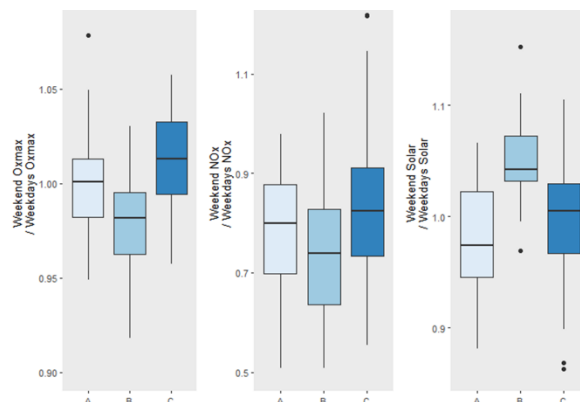


Fig. 8 Boxplots of the weekend/weekdays ratios of Ox, NOx, and global solar radiation (90th-100th percentiles)

3.3 PLS 回帰

3.3.1 解析対象期間の選択

香椎局における Ox 日最高 1 時間値パーセンタイル区間別の月分布を Fig. 9 に示す。90～100 パーセンタイル区間では 4・5 月の占める割合が大きく、0～10 パーセンタイル区間では 7・8 月が占める割合が大きかった。これは、越境移流による影響の違いに起因すると考えられる。これより、季節的な影響を考慮し、対象期間を 4・5 月、7・8 月とした。

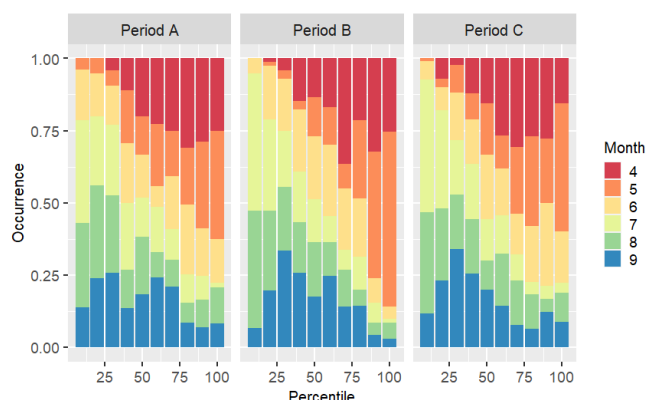


Fig. 9 Monthly distribution of the Ox daily maximum one-hour value by percentile interval at Kashii Station

3.3.2 予測値の精度評価

PLS 回帰による検証結果を Fig. 10 に示す。4・5 月の予測精度は、香椎局 (Fig. 10 (A)) では、 R^2 は 0.80, RMSE (二乗平均平方根誤差) は 8.56 ppb, 市役所局 (Fig.

10 (B)) では、 R^2 は0.72, RMSE は8.39ppbであった。 R^2 及びRMSEの値は、測定局間で大きな差は見られなかった。一方で、7・8月の予測精度は、香椎局 (Fig. 10 (C)) では、 R^2 は0.51, RMSE は12.07 ppb, 市役所局 (Fig. 10 (D)) では、 R^2 は0.45, RMSE は10.47 ppbと4・5月よりも予測精度が悪かった。測定局間で大きな差はないため、季節的な高濃度要因の違いに起因すると考えられた。

Fig. 11 にサンプル日ごとの予測値と実測値の推移を示す。4・5月は、香椎局 (Fig. 11 (A)) , 市役所局 (Fig.

11 (B)) とともに全体的に精度良く予測できており、顕著な過大・過小評価は見られなかったのに対し、7・8月は予測値の濃度範囲が狭く、低濃度側及び高濃度側を予測できていなかった。今回の解析では、夏季に特徴的な高濃度要因を網羅できていない可能性が示唆された。

3.3.3 高濃度要因の推定

季節別、測定局別の各予測モデルにおいて、各説明変数のモデル構築への寄与度を示すVIP値を指標に、モデル構築に重要な変数を調べた (Table 1) 。判定には、VIP値が1を超え、Coefficient値が統計的に有意だったもの

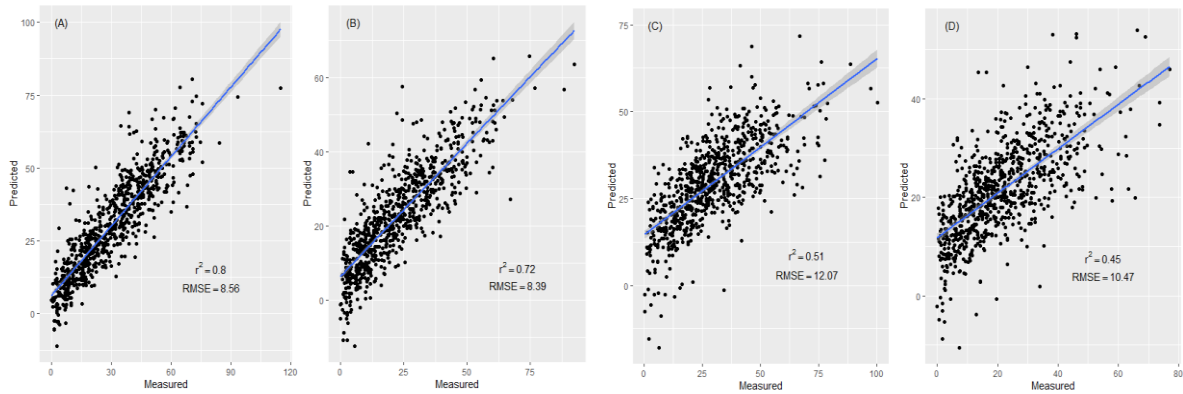


Fig. 10 Relationship between predicted and measured values by PLS regression (scatter diagram)

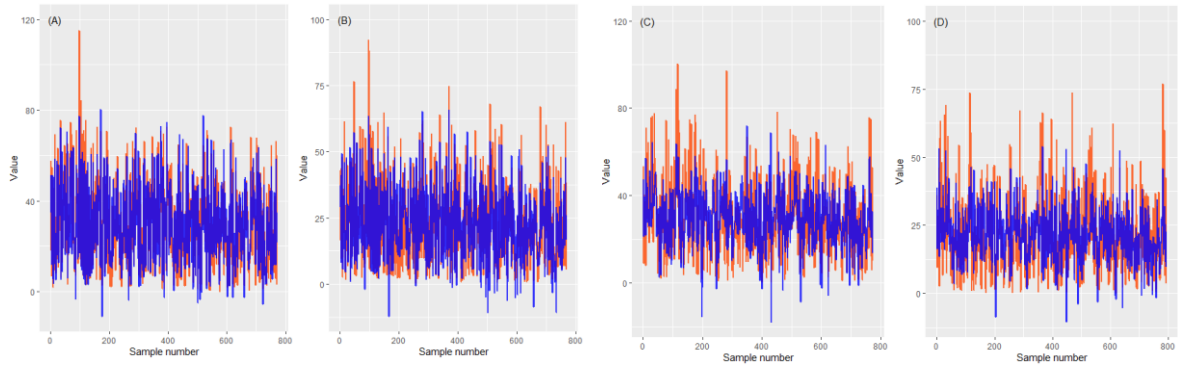


Fig. 11 Relationship between predicted and measured values by PLS regression (line graph)

Table 1 Contribution of each factor to PLS model construction

Factor	April, May				July, August			
	Kashii		Shiyakusho		Kashii		Shiyakusho	
	Coefficient	VIP	Coefficient	VIP	Coefficient	VIP	Coefficient	VIP
Global solar radiation [MJ/m ²]	0.22*	0.99	0.19*	1.00	0.23*	1.20	0.21*	1.22
850hPa specific humidity [g/g]	0.01	0.67	-0.02	0.69	-0.04	0.74	-0.09*	0.79
Temperature difference [°C]	0.05*	1.14	0.09*	1.17	0.01	1.10	0.07	1.16
Average Temperature [°C]	-0.03	0.44	-0.02	0.42	-0.03	0.73	-0.05	0.69
Maximum Temperature [°C]	0.07*	0.70	0.07*	0.68	0.09*	0.90	0.10*	0.90
Wind speed [m/s]	-0.01	0.94	0.02	0.91	-0.17*	0.91	-0.13*	0.78
NOx [ppb]	0.14*	1.18	-0.01	0.75	0.15*	1.05	0.00	0.69
NMHC [ppbC]	-0.02	0.76	0.1*	1.05	0.10*	0.78	0.14*	1.05
Oxbase [ppb]	-0.59*	1.53	-0.59*	1.56	-0.38*	1.10	-0.36*	1.04
Tsushima Oxmax [ppb]	0.45*	1.18	0.45*	1.26	0.47*	1.32	0.48*	1.41

* indicate significant coefficient at p<0.05.

VIPs >1.00 are shown in bold.

のうち、Coefficient 値が正の変数が ΔO_x に正の寄与、負の変数が ΔO_x に負の寄与があった変数であるとした。4・5月の香椎局では、正に寄与するものは、対馬局の O_{xmax} 、6～15 時気温差及び NO_x が、負に寄与するものは、 O_{xbase} が抽出された。4・5月の市役所局では、正に寄与するものは、対馬局の O_{xmax} 、全天日射量、6～15 時気温差及び $NMHC$ が抽出され、負に寄与するものは、 O_{xbase} が抽出された。4・5月の両測定局に共通して寄与する変数は、対馬局の O_{xmax} 、6～15 時気温差及び O_{xbase} が挙げられた。春季において対馬局の O_x 濃度が高い日は、本市への越境移流が起こっている可能性が高く、また、6～15 時気温差が大きいことで、混合層が発達し、地上と上空の O_x 濃度が均一化されることによって、日中にかけて O_x 濃度が増加すると考えられた。なお、 O_{xbase} に関しては、負に寄与する変数として抽出されたが、これは (2) 式の定義上、 ΔO_x とはパーセンタイル区間ごとに負の相関があるためであり、 O_x 高濃度要因への直接的な因果関係はないと考えられたため、以降の解析では特に言及しなかった。前駆物質で正に寄与する変数には、香椎局の NO_x と市役所局の $NMHC$ が挙げられ、測定局間で寄与する物質が異なる結果となった。これは、3.2.2 において、香椎局（郊外部）は NO_x 律速（A 期を除く）、市役所局（都心部）は VOC 律速であることと整合性のある結果であった。いずれの Coefficient 値も 0～0.2 の間で、対馬局の O_{xmax} よりも小さい値であるが、地域生成による上乗せが起こっている可能性が示唆された。

また、7・8月で、VIP 値が 1 を超え、Coefficient 値が有意だったもののうち正に寄与するものは、香椎局では対馬局の O_{xmax} 、全天日射量、 NO_x が抽出され、市役所局では対馬局の O_{xmax} 、全天日射量、 $NMHC$ が抽出された。4・5月同様に、7・8月についても対馬局の O_{xmax} の寄与が大きいことから、本市への越境移流が起こっている可能性が示唆されたが、4・5月と異なり、6～15 時気温差の寄与はなかった。また、前駆物質については、香椎局では NO_x 、市役所局では $NMHC$ の正の寄与があり、気象データでは唯一、全天日射量が正に寄与していた。今回の結果からは、4・5月と 7・8月で寄与する前駆物質の違いは見られなかった。

3.3.4 対策可能性の検討

本市の ΔO_x に対する寄与が測定局、季節共通して高かったのは、対馬局の O_{xmax} 、全天日射量であった。測定局の違いとしては、市役所局は $NMHC$ の寄与が高く、香椎局は NO_x の寄与が高いことが示唆され、3.3.2 でのレジームの推定と整合性のある結果が得られた。

以上より、本市の O_x 濃度が日中増加する要因としては、越境移流、日射が強い条件下での前駆物質からの地

域生成である可能性が示唆された。これより、本市の O_x 濃度低減の指針の一つとして、地域生成による上乗せを少なくすることが有効と考えられた。都心部で VOC 律速、郊外部で NO_x 律速である可能性を踏まえると、都心部を中心に VOC 濃度を削減しながら、 NO_x 濃度も郊外部レベルまで下げることによって、市内全域で NO_x 律速領域、つまり、 NO_x 削減有効域を広げていき、 NO_x 濃度低減を続けていくことが O_x 対策上有効であると推察された。

4 結論

本市の O_x 汚染状況と対策の可能性を検討するため、クラスター分析による本市の汚染状況の把握や、週末効果によるレジーム推定及び PLS 回帰を用いた高濃度要因の推定を行った。本市は NO_x 濃度により、都心部と郊外部で 2 つのクラスターが分布していた。 $O_{xmax90\sim 100}$ パーセンタイル区間における週末効果を調査した結果、 NO_x 濃度が高い都心部を中心に週末の O_{xmax} 増加、郊外部では週末の O_{xmax} 減少が確認され、都心部ではオゾン生成レジームが VOC 律速、郊外部では NO_x 律速であることが示唆された。さらに、都心部の代表局として市役所局、郊外部の代表局として香椎局を選定し、4・5月及び 7・8月における高濃度要因を PLS 回帰により推定したところ、越境移流や日射が強い条件下での前駆物質からの地域生成である可能性が示唆され、レジームの推定どおり、市役所局で $NMHC$ （メタンを除く VOC の総称）、香椎局で NO_x の正の寄与があった。これより、本市の O_x 濃度低減の指針の一つとしては、地域生成による上乗せを少なくすることが考えられる。都心部を中心に VOC 濃度を削減しながら、 NO_x 濃度も郊外部レベルまで下げることによって、市内全域で NO_x 律速領域、つまり、 NO_x 削減有効域を広げていき、 NO_x 濃度低減を続けていくことが O_x 対策上有効であると推察された。

謝辞

本研究を行うにあたり、ご助言及びご指導いただいた福岡大学林政彦教授並びに行政関係者の皆様に御礼申し上げます。

文献

- 1) 福岡市環境局：福岡市大気測定結果報告書令和 4 年度（2022 年度）版
- 2) 山崎誠：福岡市における光化学オキシダントの経年変

- 動 (第 1 報), 福岡市保健環境研究所報, 28, 93~96, 2002
- 3) 根本創紀: 千葉県における光化学オキシダントの長期変動と特徴, 令和 3 年度千葉県環境研究センター年報, 21, 171~185, 2021
 - 4) 金道龍, 他: 大阪・兵庫地域における光化学オキシダント濃度と一次原因物質排出量の関係に関する研究, 大気環境学会誌, 36 (3), 156~165, 2001
 - 5) 井上和也, 他: 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 (5), 183~194, 2010
 - 6) 神成陽容, 大原利眞: オゾン生成レジームに関する法則—オゾン低減戦略のための理論として—, 大気環境学会誌, 48 (2), 110~111, 2013
 - 7) 山村由貴, 他: 福岡県における地域汚染由来の高濃度オゾンに対する NO_x, VOC 排出量削減の効果, 全国環境研会誌, 45 (4), 51~61, 2020
 - 8) 弓本桂也: 物質輸送とデータ同化—化学輸送モデルと観測の融合—, 大気環境学会誌, 51 (2), 97~102, 2016
 - 9) 神成陽容: 関東・関西地域における光化学オキシダント濃度の週末効果に関する解析 第 1 報 二種類の週末効果反転現象の発見, 大気環境学会誌, 41 (4), 209~219, 2006
 - 10) 神成陽容: 関東・関西地域における光化学オキシダント濃度の週末効果に関する解析 第 2 報 ダイナミックに変化するオゾン生成レジームの検証, 大気環境学会誌, 41 (4), 220~233, 2006
 - 11) 相島鐵郎: ケモメトリックス—新しい分析化学, 丸善 (東京), 1992
 - 12) 相島鐵郎: 近赤外分光法におけるケモメトリックスの利用, 日本食品工業学会誌, 38 (2), 166~174, 1991
 - 13) 環水大大発第 1602171 号: 光化学オキシダントの環境改善効果を適切に示すための指標に係る測定値の取り扱いについて, 平成 28 年 2 月 17 日
 - 14) 光化学オキシダント調査検討会: 平成 24 年 3 月光化学オキシダント調査検討会報告書
 - 15) 武直子, 他: ポテンシャルオゾンを用いた O_x の異常値スクリーニング方法の検討, 大気環境学会誌, 45 (6), 264~270, 2010
 - 16) 坂本祥一, 他: 関東平野部における気象要因を考慮した近年の光化学オキシダント濃度変化の解析, 大気環境学会誌, 57 (5), 109~118, 2022
 - 17) 上野広行, 他: 関東地方の夏季高濃度 O_x の長期的濃度変動要因の検討と前駆物質濃度削減効果の予測評価, 大気環境学会誌, 50 (6), 257~265, 2015
 - 18) R Core Team: R: A Language and Environment for Statistical Computing, R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria, 2023 < <https://www.R-project.org/> > (令和 6 年 4 月 4 日閲覧)
 - 19) Hadley Wickham, et al: Welcome to the tidyverse, Journal of Open Source Software, 4 (43), 1686, 2019 < <https://doi.org/10.21105/joss.01686> > (令和 6 年 4 月 4 日閲覧)
 - 20) Hadley Wickham, et al: dplyr: A Grammar of Data Manipulation, R package version 1.1.4, 2023 < <https://CRAN.R-project.org/package=dplyr> > (令和 6 年 4 月 4 日閲覧)
 - 21) 瓜生真也: jpndistrict: Create Japanese Administration Area and Office Maps, 2017 < <https://github.com/uribo/jpndistrict> > (令和 6 年 4 月 4 日閲覧)
 - 22) Andy Teucher, Kenton Russell: rmapshaper: Client for 'mapshaper' for 'Geospatial' Operations, R package version 0.5.0, 2023 < <https://CRAN.R-project.org/package=rmapshaper> > (令和 6 年 4 月 4 日閲覧)
 - 23) Edzer Pebesma: Simple Features for R: Standardized Support for Spatial Vector Data, The R Journal, 10 (1), 439~446, 2018 < <https://doi.org/10.32614/RJ-2018-009> > (令和 6 年 4 月 4 日閲覧)
 - 24) Hadley Wickham: ggplot2: Elegant Graphics for Data Analysis, Springer-Verlag New York, 2016 < <https://ggplot2.tidyverse.org/> > (令和 6 年 4 月 4 日閲覧)
 - 25) Sergey Kucheryavskiy: mdatoools - R package for chemometrics, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 198, 2020 < <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2020.103937> > (令和 6 年 4 月 4 日閲覧)
 - 26) 小田祐一, 結城茜: 静岡県における光化学オキシダントの濃度推移とオゾン感度レジーム, 令和 2 年度静岡県環境衛生科学研究所報告, 63, 59~64, 2020
 - 27) 中西準子, 他: 詳細リスク評価書シリーズ 24 オゾン—光化学オキシダント—, 丸善 (東京), 2009

要約

福岡市を含む福岡県全域に設置された常時監視測定局により得られる光化学オキシダント (O_x) のデータを解析し, 本市の O_x 増加に寄与する要因の推定を試みた. 2008 年度から 2020 年度まで

のデータを用いて、県内 41 箇所の測定局を対象にクラスター分析を実施した結果、5 つの地域に分類され、各地の NO タイトレーション効果の違いや移流の影響の違いを示唆する結果が得られた。Ox 高濃度日における週末効果を利用した分析から、本市では都心部での揮発性有機化合物（VOC）の削減、郊外での NOx 削減が Ox 濃度低減に効果的である可能性が示唆された。この結果に基づき、市役所局（都心部）と香椎局（郊外部）を選定し、PLS 回帰モデルを用いて 4・5 月及び 7・8 月の Ox 増加要因を推定した。その結果、日中の Ox 濃度増加に寄与する要因として、市役所局と香椎局では、NMHC と NOx がそれぞれ寄与を示し、PLS 回帰モデルにおいても地域ごとに最適な対策が異なることが示唆された。本研究により、本市の Ox 対策としては、都心部における VOC の濃度低減と並行して、NOx の濃度を郊外部レベルまで低減させることにより、市内全域での NOx 律速領域の拡大が有効であると推察された。