

平成 25 年度 光化学オキシダント調査検討会(第 4 回)資料

平成 26 年 2 月 28 日

光化学オキシダント調査検討会 報告書

～光化学オキシダントの解析と対策へ向けた指標の提言～

(案)

平成 26 年 3 月 (予定)

光化学オキシダント調査検討会



## 緒言

平成 26 年 3 月  
光化学オキシダント調査検討会  
座長 秋元 肇

DRAFT

## 目次

<b>1 検討会の目的</b> .....	<b>1</b>
1.1 はじめに .....	1
1.2 「平成 23 年度検討会報告書」との関係 .....	3
<b>2 光化学オキシダントと前駆体物質の経年変化の概要</b> .....	<b>6</b>
2.1 光化学オキシダント .....	6
2.1.1 「平成 23 年度検討会報告書」の解析結果の概要 .....	6
2.1.2 光化学オキシダントの平均的な濃度の経年変化 .....	7
2.1.3 高濃度域の光化学オキシダントの経年変化 .....	8
2.1.4 光化学オキシダントの経年変化とその要因 .....	9
2.2 前駆体物質の状況 .....	10
2.2.1 前駆体物質濃度の規制等の状況 .....	10
2.2.2 前駆体物質排出量の経年変化 .....	11
2.2.3 前駆体物質濃度の経年変化 .....	15
(1) 窒素酸化物濃度 .....	15
(2) 非メタン炭化水素の濃度 .....	15
(3) VOC 成分組成 .....	15
2.2.4 光化学オキシダントと気象の関係 .....	18
<b>3 解析の概要と条件設定</b> .....	<b>19</b>
3.1 解析の概要 .....	19
3.1.1 光化学オキシダントの現象解明に係る解析 .....	19
(1) 光化学オキシダントの平均的な濃度の上昇 .....	19
(2) 高濃度域の光化学オキシダントの改善 .....	19
(3) 日最高 8 時間値の解析 .....	19
(4) 光化学オキシダント濃度の積算濃度等の状況 .....	20
3.1.2 光化学オキシダントの環境改善効果を適切に示す指標づくり .....	21
3.1.3 解析の概要 .....	22
3.2 解析の条件設定 .....	23
3.2.1 優先解析地域の設定 .....	23
3.2.2 解析期間と季節区分の設定 .....	25
3.2.3 解析対象物質 .....	26
3.2.4 使用するデータ .....	27
3.2.5 統計指標の算定手順 .....	29
(1) 光化学オキシダントの 1 時間値に基づく統計処理 .....	29

(2) 光化学オキシダントの 8 時間値に基づく統計処理 .....	29
3.3 解析結果についての留意点 .....	32
3.3.1 光化学オキシダントの測定法の変更 .....	32
3.3.2 光化学オキシダントの校正法の変更 .....	34
3.3.3 ポテンシャルオゾンの解析における留意点 .....	36
(1) 一次排出 NO <sub>2</sub> の扱い .....	36
(2) 窒素酸化物の測定値のトレーサビリティ .....	41
(3) 二酸化窒素の測定法と測定値について .....	41
3.3.4 「8 時間値」の算出時の留意点 .....	43
3.3.5 「8 時間値」と「1 時間値」の関係 .....	43
<b>4 光化学オキシダントの解析結果 .....</b>	<b>45</b>
4.1 光化学オキシダントの解析の概要 .....	45
4.2 光化学オキシダントの経年変化 .....	47
4.2.1 概要 .....	47
4.2.2 長期的な濃度変動の傾向の確認 .....	48
(1) 光化学オキシダントの平均的な濃度の経年変化 .....	48
(2) 高濃度域の光化学オキシダントの経年変化 .....	50
(3) 長期的な濃度変動の傾向の確認(まとめ) .....	54
4.2.3 光化学オキシダントの平均的な濃度の上昇要因の検討 .....	55
(1) オキシダントの平均的な濃度を上昇させる要因 .....	55
(2) 検討方法 .....	56
(3) 光化学オキシダントの平均的な濃度のランク別測定局数の経年変化 .....	57
(4) ポテンシャルオゾンを用いた評価 .....	63
(5) 光化学オキシダント等の平均的な濃度と前駆体物質の関係 .....	76
(6) 季節別濃度の経年変化 .....	83
(7) 光化学オキシダントの平均的な濃度上昇の要因(まとめ) .....	88
4.2.4 高濃度域の光化学オキシダントが改善した要因の検討 .....	92
(1) 高濃度域の光化学オキシダントが改善した要因として考えられる要因 .....	92
(2) 検討方法 .....	94
(3) 高濃度域の光化学オキシダントの濃度ランク別測定局数の経年変化 .....	95
(4) ポテンシャルオゾンを用いた解析 .....	102
(5) 高濃度域の光化学オキシダント等と前駆体物質の関係 .....	112
(6) 高濃度域の光化学オキシダントの改善の要因(まとめ) .....	125
4.3 光化学オキシダントの 8 時間値による解析 .....	127
4.3.1 海外の光化学オキシダント評価 .....	127
4.3.2 光化学オキシダントの日最高 8 時間値の経年変化 .....	129

(1) 年統計値の域内最高値の経年変化.....	129
(2) 日最高 8 時間値の年間統計値の経年変化.....	131
(3) 日最高 8 時間値の年間 99 パーセンタイル値の濃度ランク別測定局数.....	135
4.3.3 ポテンシャルオゾンを用いた解析.....	141
(1) 高濃度域のポテンシャルオゾンの経年変化.....	141
(2) 日最高 8 時間値の年間 99 パーセンタイル値の濃度ランク別測定局数.....	145
4.3.4 「8 時間値」と「1 時間値」の経年変化の比較.....	151
4.3.5 「8 時間値」の解析のまとめ.....	153
4.4 光化学オキシダント濃度が基準値以上となった時間数と積算濃度.....	155
4.4.1 光化学オキシダント濃度が基準値以上となった時間数.....	155
(1) 概要.....	155
(2) 光化学オキシダント濃度が基準値以上となった時間数の経年変化.....	155
(3) 光化学オキシダント濃度が基準値以上となった時間数(まとめ).....	155
4.4.2 光化学オキシダント濃度が基準値以上となった場合の積算濃度.....	157
(1) 概要.....	157
(2) 光化学オキシダント濃度が基準値以上となる場合の積算濃度の経年変化.....	157
(3) 光化学オキシダント濃度が基準値以上となった場合の積算濃度(まとめ).....	157
4.5 光化学オキシダントの解析結果のまとめ.....	159
<b>5 光化学オキシダントの環境改善効果を適切に示す指標の検討.....</b>	<b>162</b>
5.1 解析の統計値と評価指標の検討.....	162
5.1.1 解析の統計値.....	162
5.1.2 年々変動の軽減方法.....	163
光化学オキシダント等の.....	164
5.1.3 平均的な濃度に着目した指標の検討.....	164
5.1.4 高濃度域の光化学オキシダント等に着目した指標の検討.....	167
5.1.5 日最高 8 時間値に着目した指標の検討.....	169
5.1.6 出現頻度や積算濃度に着目した指標の検討.....	172
5.1.7 解析の統計値と評価指標の検討のまとめ.....	173
5.2 光化学オキシダントの日最高 8 時間値を用いた外れ値の扱いの検討.....	174
5.2.1 概要.....	174
5.2.2 外れ値の評価方法.....	176
5.2.3 外れ値を検討する上での注意点.....	177
(1) 外れ値の除外と高濃度イベントの関係.....	177
(2) 外れ値を判定する濃度の算出期間.....	180
5.2.4 時間的な観点から見た外れ値の検討.....	181
(1) 外れ値を検討する指標と判定基準の算定期間と判定手順.....	181

時間的な観点から見た .....	183
(2) 外れ値の検討結果.....	183
(3) 年間統計値と暖候期統計値の関係.....	187
5.2.5 空間的な観点から見た外れ値の検討.....	188
5.2.6 統計指標の外れ値を用いた検討のまとめ.....	189
5.3 日最高 8 時間と既存指標の関係.....	190
5.3.1 埼玉県を例とした 8 時間値と 1 時間値の関係.....	190
5.3.2 各地域の 8 時間値と 1 時間値の関係.....	192
5.3.3 日最高 8 時間値と昼の最高 1 時間値の関係(月平均濃度).....	196
5.4 日最高 8 時間値が閾値以上となる局数.....	199
5.5 光化学オキシダントの環境改善効果を適切に示す指標の検討結果のまとめ.....	201
<b>6 光化学オキシダントの環境改善効果を適切に示す指標の提言 .....</b>	<b>202</b>
<b>7 まとめ.....</b>	<b>203</b>
7.1 光化学オキシダントの解析結果.....	203
7.1.1 光化学オキシダントの平均的な濃度の上昇に係る検討結果(まとめ).....	203
7.1.2 高濃度域の光化学オキシダントの改善状況に係る検討結果(まとめ).....	205
7.1.3 「8 時間値」を用いた検討結果(まとめ).....	205
7.1.4 光化学オキシダントのデータ解析結果に関する考察.....	205
7.2 光化学オキシダントの環境改善効果を適切に示す指標の検討.....	206
7.3 光化学オキシダントの環境改善効果を適切に示す指標の提言.....	207
7.4 本解析結果の留意点.....	207
<b>8 参考文献.....</b>	<b>209</b>
<b>9 光化学オキシダント調査検討会名簿.....</b>	<b>211</b>
<b>10 検討会の開催状況.....</b>	<b>212</b>
10.1 平成 24 年度光化学オキシダント調査検討会.....	212
10.2 平成 25 年度光化学オキシダント調査検討会.....	212

## 略語と化学式

### 化学式

CH<sub>4</sub> - methane - メタン  
HCHO - formaldehyde - ホルムアルデヒド  
KI - potassium iodide - ヨウ化カリウム  
NO - nitric oxide - 一酸化窒素  
NO<sub>2</sub> - nitrogen dioxide - 二酸化窒素  
NO<sub>x</sub> - nitrogen oxide - 窒素酸化物  
O<sub>2</sub> - oxygen - 酸素  
O<sub>3</sub> - ozone - オゾン  
OH - hydroxyl radical - ヒドロキシルラジカル  
Ox - Photochemical Oxidant - 光化学オキシダント

### 略語

BVOC - Biogenic Volatile Organic Compounds - 植物起源揮発性有機化合物  
EPA - Environmental Protection Agency - 環境保護庁  
HC - Hydrocarbons - 炭化水素  
JATOP - Japan Auto-Oil Program - 大気環境改善を目指した自動車業界と石油業界の共同研究プログラム  
JEI-DB - JATOP Emission Inventory-Data Base - JATOP の公開排出量インベントリ  
NMHC - Non-Methane Hydrocarbons - 非メタン炭化水素  
NMVOC - Non-Methane Volatile Organic Compounds - 非メタン揮発性有機化合物  
PAN - Peroxyacetyl nitrate - ペルオキシアセチルナイトレート  
PO - Potential Ozone - ポテンシャルオゾン  
PM - Particulate Matter - 粒子状物質  
PM<sub>2.5</sub> - Particulate Matter 2.5 - 微小粒子状物質  
ppb - parts per billion - 10 億分率  
ppm - parts per million - 100 万分率  
PRTR - Pollutant Release and Transfer Register - 化学物質排出移動量届出制度  
REAS - Regional Emission Inventory in Asia  
THC - Total Hydrocarbons - 全炭化水素  
UV - Ultraviolet - 紫外線  
VOC - Volatile Organic Compounds - 揮発性有機化合物  
WMO - World Meteorological Organization - 世界気象機関

【用語の使用について :光化学オキシダント、オキシダント及びオゾン】

我が国においては、大気汚染に係る環境基準項目の一つとして「光化学オキシダント」が定められている。環境基準の告示において、光化学オキシダントとは、「オゾン、パーオキシアセチルナイトレート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、二酸化窒素を除く。)」とされている。光化学オキシダントの大部分はオゾン(O<sub>3</sub>)である。光化学オキシダントの測定値に対するオゾン以外の成分の寄与は極めて小さいことから、光化学オキシダントの測定法にはオゾンを測定対象とする紫外線吸収法及び化学発光法も含まれている。

本報告書では「光化学オキシダント(Ox)」という用語を基本として使用しているが、オキシダント、オゾンという用語についてもここでは同様の意味として取り扱っている(化学反応に関する説明等でオゾン(O<sub>3</sub>)を明記している場合を除く)。これらは、引用している論文や資料等の表記に従い、オキシダント、オゾンを分けて表記をしている。

「例;オキシダント自動計測器の動的校正マニュアル」

【用語の使用について :NMHC、VOC 及び NMVOC】

NO<sub>x</sub> 以外の光化学オキシダントの前駆体物質については、NMHC、VOC 及び NMVOC といった捉え方がなされている。

炭化水素のうち光化学的な活性が低いメタン(CH<sub>4</sub>)を除いたものの総称が NMHC (Non-Methane hydrocarbons)である。大気汚染の常時監視測定局では NMHC の 1 時間値の連続測定が行われている。

測定技術上、NMHC の自動測定器はアルデヒド類などの含酸素化合物に対して感度が低い。これら含酸素化合物を含めた揮発性有機化合物全体を VOC (Volatile Organic Compounds)と呼ぶ(若松、篠崎,2001)。(大気汚染防止法に基づく VOC 規制においては、VOC のうち光化学オキシダント及び浮遊粒子状物質の生成原因とならないメタン等の物質は規制対象外とされている。)また、VOC のうち CH<sub>4</sub> を除外した総称を NMVOC (Non-Methane Volatile Organic Compounds)と呼ぶ(国立環境研究所,2001)。

本報告書では、引用している論文や資料等の表記に従い、NMHC、VOC、NMVOC を分けて表記をしている。

## 1 検討会の目的

### 1.1 はじめに

光化学オキシダントについては、窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )や揮発性有機化合物(VOC)の削減対策が実施されたにもかかわらず、近年、その濃度は漸増傾向にあり、平成 23 年度の環境基準達成局数(達成率)は一般環境大気測定局で 6 局(0.5%)ときわめて低い水準であり、依然として注意報の発令がみられる状況である。特に、光化学オキシダント注意報発令地域は九州・四国や日本海側などで広域化の傾向にあり、越境大気汚染が懸念されている。

環境省では、平成 23 年 8 月に「光化学オキシダント調査検討会」を設置し、VOC 対策を含むこれまでの施策の進捗の確認及び光化学オキシダント濃度の上昇要因等に関する新たな科学的知見の収集を図るとともに、今後、必要とされる対策を見据えた調査研究のあり方について検討を行い、平成 24 年 3 月に「光化学オキシダント調査検討会 報告書 - 今後の対策を見すえた調査研究のあり方について - 平成 24 年 3 月 光化学オキシダント調査検討会」(以下、「平成 23 年度検討会報告書」という。)をとりまとめた。

この検討会報告書では、光化学オキシダントの評価の指標として用いている「環境基準達成率」、「光化学オキシダント注意報発令日数」及び「昼間の日最高 1 時間値の年平均値」などだけでは、光化学オキシダントの濃度上昇等に係る原因究明や対策効果を適切に評価することは困難であり、光化学オキシダントの環境改善効果を適切に評価できる統計的に頑健性のある新たな指標の設定とともに、地域、前駆体物質濃度及び気象条件等に着目した多角的な解析が必要であることを確認した。

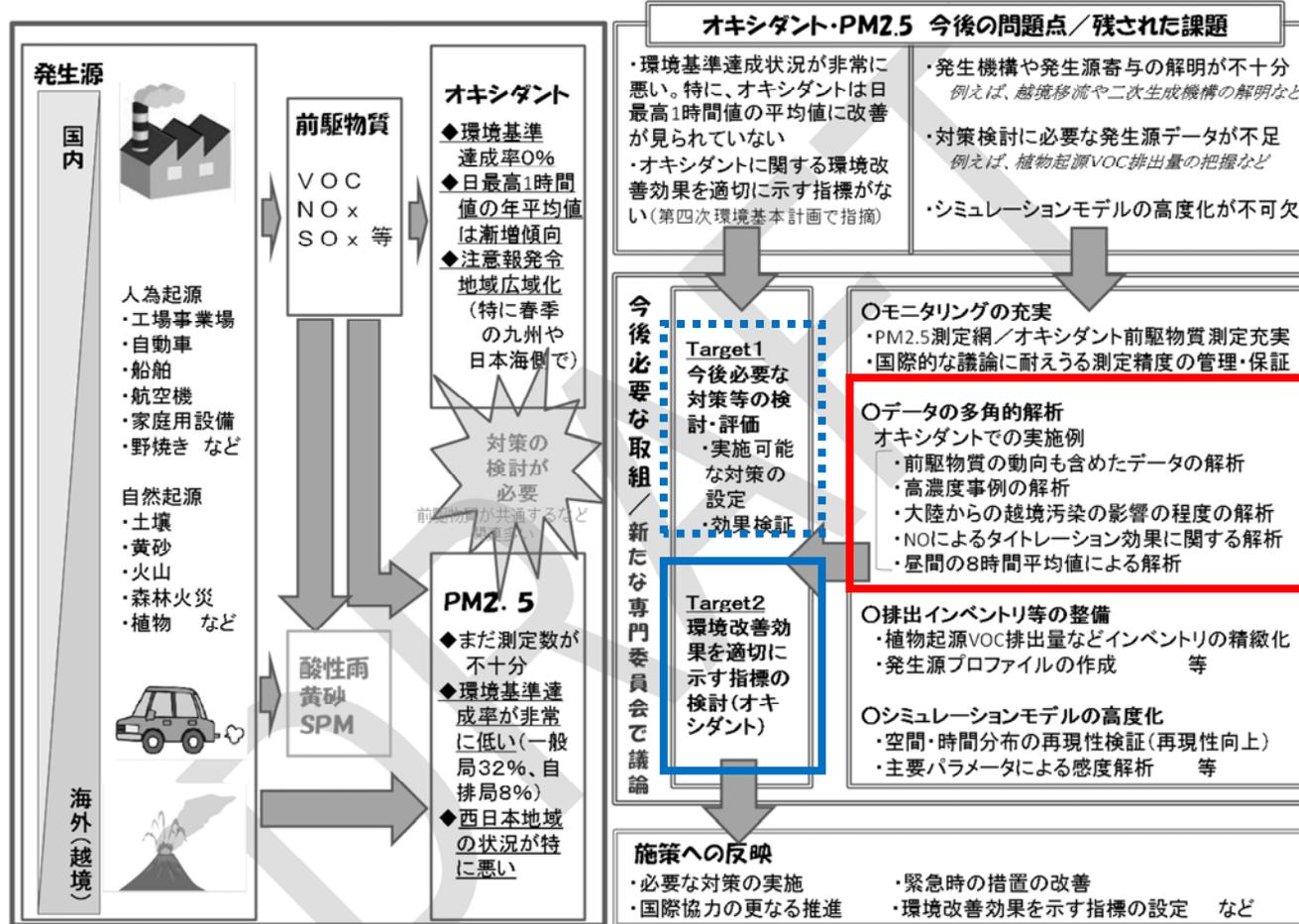
一方、環境省は、中央環境審議会大気環境部会 揮発性有機化合物排出抑制専門委員会等で「光化学オキシダント及び微小粒子状物質(PM<sub>2.5</sub>)等の総合的な対策の推進」(図 1-1)を整理した。

この委員会では、光化学オキシダントの問題点として、環境基準の達成状況が非常に悪く、日最高 1 時間値の平均値に改善がみられないことと、オキシダントに関する環境改善効果を適切に示す指標がないことが示され、残された課題として、発生機構や発生源寄与の解明が不十分であることが指摘され、これらの問題・課題の解決には、今後、必要な対策等の検討・評価、環境改善効果を適切に示す指標の検討を目的としたデータの多角的な解析が必要であるとされた。

本検討会では、これらの点に留意しながら、光化学オキシダント等のモニタリングデータの多角的な解析による現象の解明と、「環境改善効果を適切に示す指標」づくりを目的に解析を行った。

本報告書は、平成 24～25 年度の光化学オキシダント調査検討会で実施したこれらの検討結果をとりまとめたものである。

## 光化学オキシダント及び微小粒子状物質(PM2.5)等の総合的な対策の推進



(出典)中央環境審議会大気環境部会 揮発性有機化合物排出抑制専門委員会資料

図 1-1 光化学オキシダント及び微小粒子状物質(PM2.5)等の総合的な対策の推進

## 1.2 「平成 23 年度検討会報告書」との関係

「平成 23 年度検討会報告書」では、「第 6 章 今後の課題及び調査研究のあり方」のなかで、「調査研究から対策効果への評価への道筋」を下枠内のように整理し、主要課題と今後の調査のあり方をとりまとめている。

本検討は今後有効な光化学オキシダント対策の立案に必要な調査研究のあり方をとりまとめるものである。そのため、光化学オキシダント生成や環境濃度に寄与する排出源に関する対策効果の評価手法に関する事項までを射程とし、これにより今後行われる対策の検討や決定への基盤となる情報提供を行うこととする。

対策効果を評価するためには、光化学オキシダント濃度に関する現象解明をさらに進めることが必須となる。

この現象解明は、モニタリングデータの多角的な解析と、モニタリングデータを様々な活用したシミュレーションにより行う。また、シミュレーションのためには、排出インベントリとシミュレーションモデルを合わせた「モデリングシステム」の高度化が必要で、これによりこれまでの排出インベントリ実績に基づくオキシダント濃度等の再現性の検証や、排出インベントリの不確実性にも対応した対策効果の評価が可能となる。

また、モニタリングデータの解析やシミュレーションを活用した検討を行う際には、現象解明のため有効な知見を得る観点から、地域別にデータ整理や各種解析を行うこととする。

モデリングシステム

シミュレーションモデル及び排出インベントリの組み合わせを一つのシステムとして定義したもの。

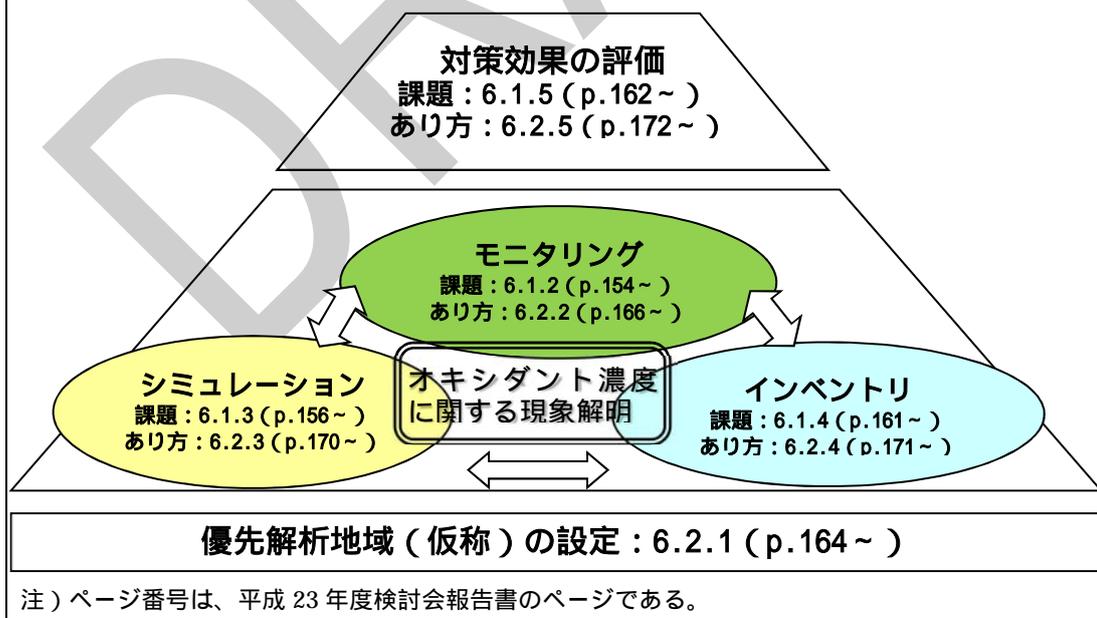


図 1-2 「調査研究から対策効果への評価への道筋」(「平成 23 年度検討会報告」より抜粋)

この中では、今後の光化学オキシダント対策効果を評価するための現象解明には、モニタリングデータの多角的解析と、それらを活用したシミュレーションと排出インベントリを合わせたモデリングシステムの精緻化が必要であるとしている。図 1-3 はこの主旨に従って、「平成 23 年度検討会報告書」で示された「今後の光化学オキシダント対策の評価フロー(例)」(平成 23 年度検討会報告書、173 ページ)を見直し、「モニタリングとの連携」、「排出インベントリの精緻化」や「対策の検討・評価」に関する項目を明示的に付け加えた「今後のオキシダント対策の評価フロー」である。

本検討会では、平成 24 年度以降、図 1-3 の評価フローの中の「モニタリングデータを活用した解析」を行うとともに、この解析を通じて、今後のオキシダント濃度変動の解析に用いるべき統計的頑健性(堅牢性)をもつオキシダント評価指標についても検討した。本報告書はこれらの結果をとりまとめたものである。

なお、評価フローの中のシミュレーションの精度検証や、シミュレーションによる対策の検討・評価等については来年度以降の検討項目である。

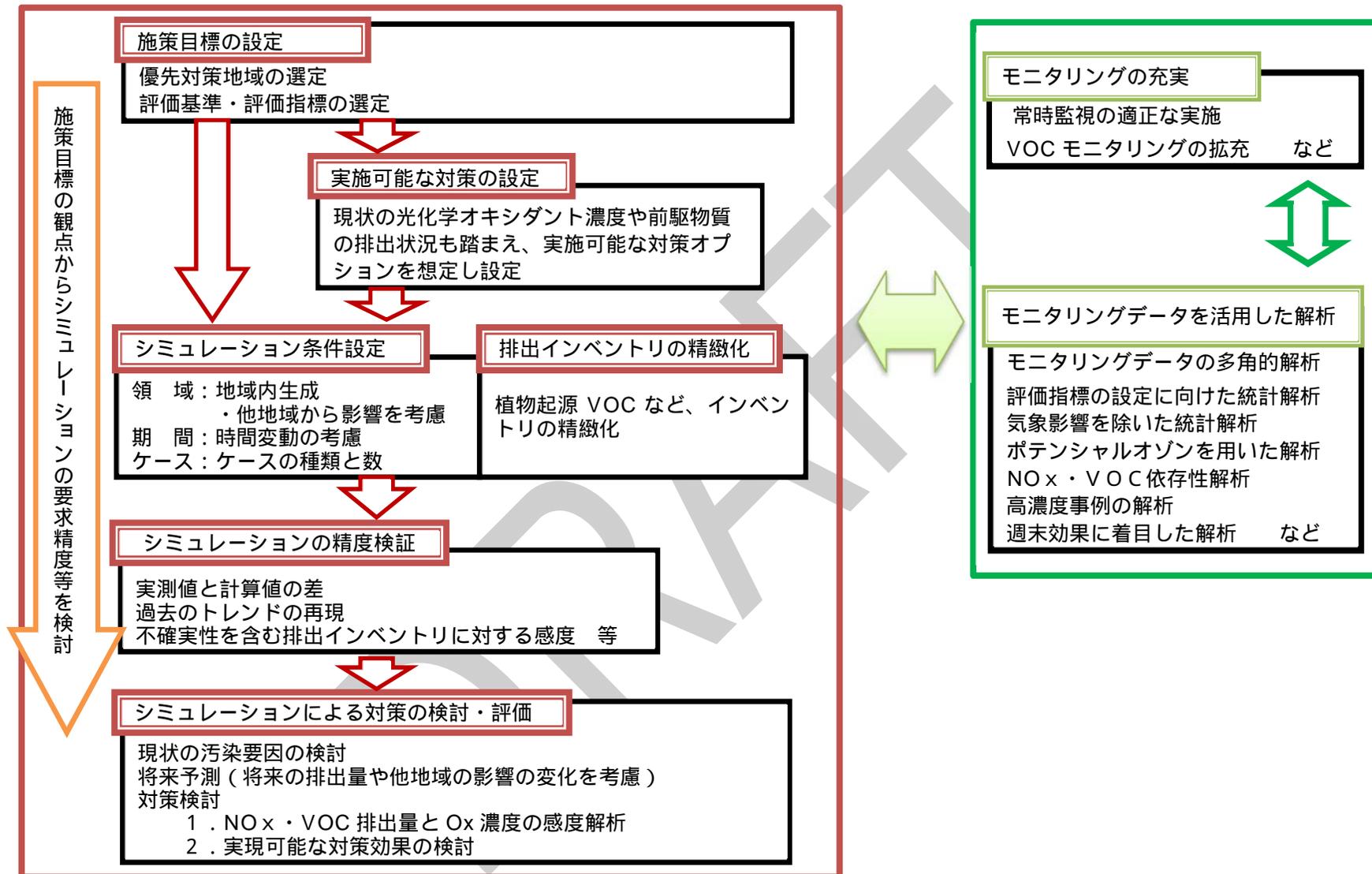


図 1-3 今後のオキシダント対策の評価フロー

## 2 光化学オキシダントと前駆体物質の経年変化の概要

### 2.1 光化学オキシダント

#### 2.1.1 「平成 23 年度検討会報告書」の解析結果の概要

「平成 23 年度検討会報告書」の解析結果は表 2-1 のように整理できる。この結果、以下の傾向が明らかとなった。

- 春季の月平均値、60 ppb 以上の出現状況、光化学オキシダントが高濃度になりやすい気象条件の日の中濃度域の出現傾向など、平均的な濃度は経年的に上昇する傾向がみられた。
- 光化学オキシダント濃度が 120 ppb 以上となる日の出現状況や、光化学オキシダントが高濃度になりやすい気象条件の日の高濃度域の出現傾向など、高濃度域の光化学オキシダントについては、地域により低減傾向が見られた。
- 一方で、これらの統計値は年々変動が大きいいため、傾向が明瞭でない事例がみられるなど、環境改善傾向を示す指標としては、より適切な統計値を用いる必要があることも明らかとなった。

表 2-1 平成 23 年度検討会報告書で整理された光化学オキシダント濃度の傾向

整理された項目		関東	東海	阪神	九州	
昼間の日最高 1 時間 値の月平均 平成 19 年度以降の 傾向	春季	やや上昇傾向	上昇傾向	上昇傾向	上昇傾向が顕著	
	夏季	横ばい 年々変動が大	上昇傾向	地域により相違	微増傾向	
濃度ランク別出現頻度 (平成 19 年度以降の 傾向)	60 ppb 以上の出現	春季	増加	増加	増加	
		夏季	横ばい	増加	横ばい または増加	横ばい
	120ppb 以上の出現	春季	年々変動が大きく明瞭な傾向なし	平成 19 年度から微増	京都で増加	頻度が高い年は大陸からの大規模な越境汚染が発生
		夏季	年々変動が大きく明瞭な傾向なし	平成 18 年度から減少	平成 16~19 年度に増加、それ以降は減少	-
光化学オキシダントが高濃度になりやすい気象条件の日の濃度推移	中濃度域	横ばい~上昇傾向	横ばい~上昇傾向	大阪府・奈良県は横ばい 京都府は上昇	やや上昇傾向	
	高濃度域	平成 17~18 年度頃から低下傾向	平成 16 年度から横ばい	平成 16~17 年度から横ばいまたは低下傾向	平成 17 年度頃から横ばい~やや低下傾向	
	98 パーセントイル値	NOx 排出規制に加え、VOC 排出抑制精度等の前駆体物質削減対策が進められたことにより高濃度域の Ox が改善していることが示唆				
前駆体物質との関係	前駆体物質の濃度低下との類似性	高濃度 Ox の推移が概ね一致	高濃度 Ox の推移が概ね横ばい	高濃度 Ox の推移が概ね一致	高濃度 Ox の推移が概ね一致	
	前駆体物質の削減による Ox 濃度低減効果	Ox 低減効果を示唆	Ox 低減効果は不明瞭	Ox 低減効果を示唆	-	

(注)「平成 23 年度光化学オキシダント調査検討会報告書」を基に整理。

### 2.1.2 光化学オキシダントの平均的な濃度の経年変化

「平成 23 年度検討会報告書」では、平成 12～22 年度の解析から、光化学オキシダントの平均濃度の経年的変化として、春季の上昇傾向、夏季は年々変動が大きい横ばいから上昇であること、光化学オキシダントが高濃度になりやすい気象条件の日の濃度推移は中濃度域で横ばいから上昇傾向であることが報告されている。

年間の平均濃度のこれらの傾向を確認するために、平成 2～23 年度の 22 年度間のデータを用いて、各地域の年平均値の傾向を整理した。

各地域の年平均値は、測定局毎に日別の昼間(5～20時)の平均値を求めた後、測定局別の年平均値を算出し、この結果を地域毎に平均することで、地域内の平均的な濃度の状況を把握した。この結果を図 2-1 に示す。この図にみられるように、昼間の平均濃度は、各地域とも 22 年間の長きにわたり上昇傾向にあることが明確に確認できた。一方で、年々変動が大きく、数年～10 年程度の短期的な傾向は把握しにくいこともあった。

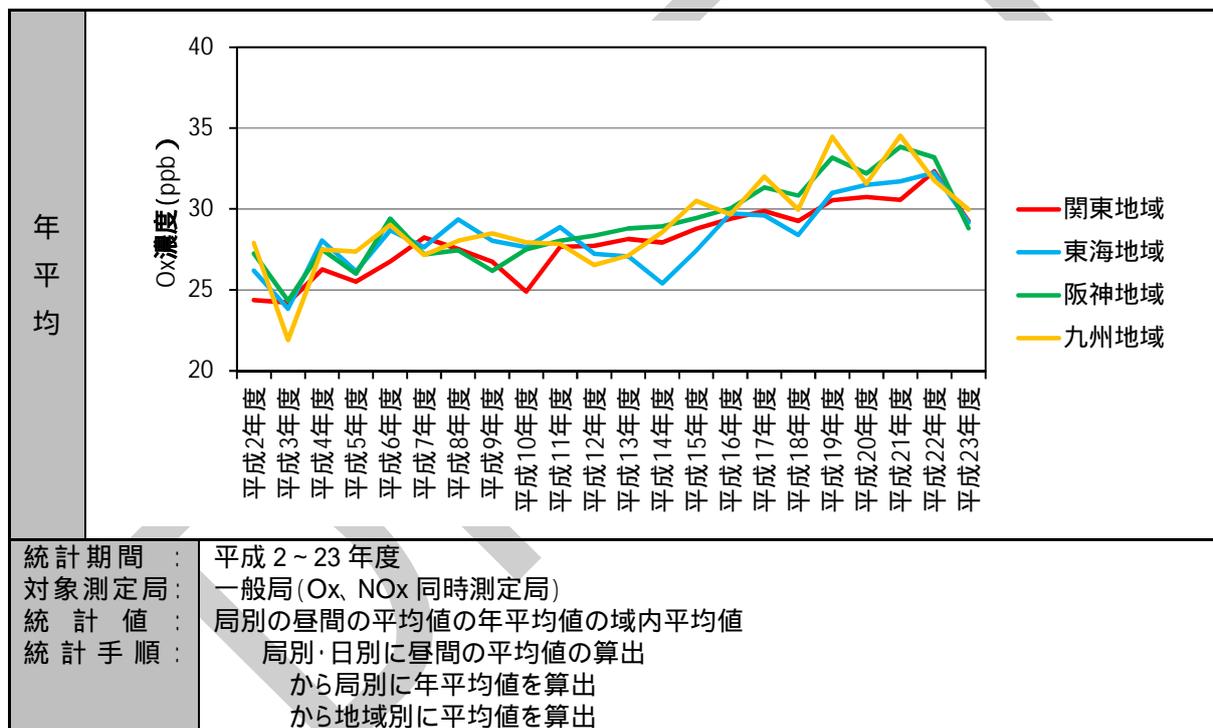


図 2-1 光化学オキシダントの平均的な濃度の経年変化(年度別)

### 2.1.3 高濃度域の光化学オキシダントの経年変化

「平成 23 年度検討会報告書」では、平成 12～22 年度の解析から、高濃度域の光化学オキシダント濃度の夏季の経年的変化として、「濃度ランク別出現頻度で 120 ppb 以上の出現は、関東では年変動が大きく明瞭な傾向がないものの、東海・阪神では減少がみられた。」「光化学オキシダントが高濃度になりやすい気象条件の日の高濃度域の傾向に横ばいから低下傾向がみられ、98 パーセンタイル値の解析により前駆体物質削減対策が進められたことにより高濃度域の光化学オキシダントが改善していることが示唆された。」と報告されている。

本検討会では、これらの傾向を確認するために、平成 2～23 年度の 22 年間の各地域の昼間の最高 1 時間値の年間 98 パーセンタイル値について経年変化の傾向を整理した。各地域の高濃度域の光化学オキシダントの状況は、測定局毎に日別の昼間(5～20 時)の最高 1 時間値を求めた後、測定局別の年間 98 パーセンタイル値を算出し、この結果から地域毎に最高値を求めることで、地域内の高濃度域の光化学オキシダントの状況を把握した。この結果を図 2-2 に示す。この図にみられるように、高濃度域の光化学オキシダントの状況は、年々変動が大きいものの、関東で平成 15 年度以降、東海で平成 19 年度以降、阪神で平成 20 年度以降に低下傾向が見られ、九州は平成 22 年度に濃度の低下はあるもののそれ以前は上昇から横ばいの傾向がみられ、「平成 23 年度検討会報告書」の結論が確認された。

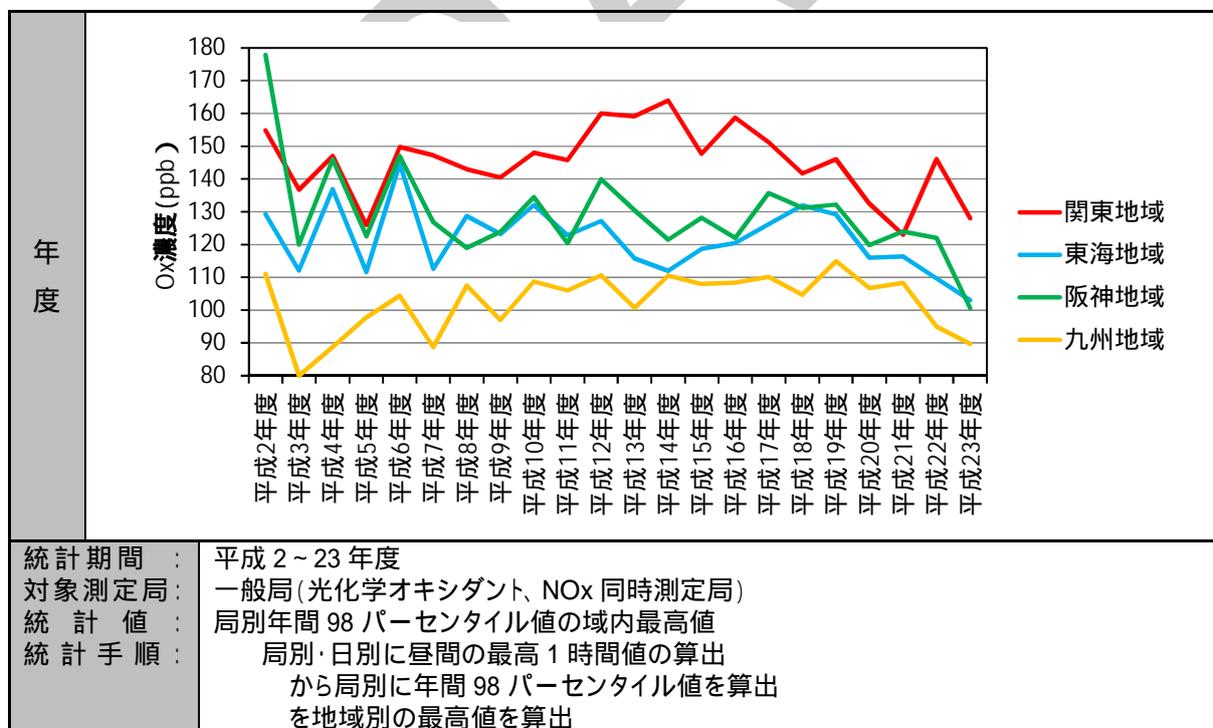


図 2-2 高濃度域の光化学オキシダントの経年変化(年度別)

## 2.1.4 光化学オキシダントの経年変化とその要因

光化学オキシダントの長期的な濃度変動の主な要因としては、「平成 23 年度検討会報告書」を踏まえると、以下のように整理される。本検討会では、このような整理を念頭に置きつつ、さらに多角的な解析を進めた。

### ● 前駆体物質排出量の減少に伴う高濃度域の光化学オキシダントの改善

従来から進められてきた NO<sub>x</sub>、VOC 排出規制により、大気中前駆体物質濃度が低減し、局地的な光化学オキシダントの生成が抑制された結果として高濃度域の光化学オキシダントが改善している可能性が示唆される。

ただし、光化学オキシダントの生成には NO<sub>x</sub>、VOC 濃度が複雑に影響し、VOC の組成も変化していることから、NO<sub>x</sub>、VOC 排出量変化に伴うオキシダント生成への影響に関してはなお詳しい検討が必要である。

参考)「平成 23 年度光化学オキシダント調査検討会報告」p103～105、p115

### ● タイトレーション効果の低下

一酸化窒素(NO)はオゾンと反応して二酸化窒素になり、同量のオゾンを減少させる。この効果は NO タイトレーション効果と呼ばれているが、窒素酸化物の排出量の低下により、NO によるオゾン消失量が減少し、結果としてオゾン濃度を上昇させた可能性がある。

参考)「平成 23 年度光化学オキシダント調査検討会報告」p131～139、p152

### ● 越境汚染の影響

近年、東アジア大陸の NO<sub>x</sub>、VOC 排出量が増加し続けており、大陸におけるオキシダント生成の増加が、越境汚染を増加させ、国内濃度を上昇させた可能性がある。特に、中濃度域のオゾン濃度の長期的増加傾向は越境大気汚染の影響の可能性を示唆している。

参考)「平成 23 年度光化学オキシダント調査検討会報告」p142～151、p152

## 2.2 前駆体物質の状況

### 2.2.1 前駆体物質濃度の規制等の状況

前駆体物質の窒素酸化物と揮発性有機化合物は、国や地方自治体の法・条例等によりさまざまな対策が実施されている。表 2-2 に前駆体物質の濃度に影響する主な対策の開始年度を示す。なお、ばい煙発生施設の主な対策は、本解析の対象期間以前から大気汚染防止法その他、自治体が定める条例や要綱により実施されているため、表 2-2 に記載していない。

自動車対策の主要な施策としては、単体規制、自動車 NO<sub>x</sub>・PM 法に基づく取り組み(車種規制など)がある。

単体規制は、全国を対象とした規制であり、短期規制(ガソリン車 = 平成 4 年規制、ディーゼル車 = 平成 5、6 年規制)、長期規制(ガソリン車 = 平成 6、7 年規制、ディーゼル車 = 平成 9、10、11 年規制)が進められた。その後、新短期規制(ガソリン車 = 平成 12、13、14 年規制、ディーゼル車 = 平成 14、15、16 年規制)、新長期規制(ガソリン車・ディーゼル車 = 平成 17 年規制、軽自動車のみ平成 19 年)、ポスト新長期規制(平成 21 年規制)が実施されている。さらに、オフロード特殊自動車についても平成 19、20 年度から排ガス規制が行われた。

一方、自動車から排出される窒素酸化物による大気汚染が著しい地域では、二酸化窒素の環境基準の確保を図るため「自動車から排出される窒素酸化物の特定地域における総量の削減等に関する特別措置法」(自動車 NO<sub>x</sub> 法)に基づいて、自動車の交通が集中している地域で、これまでの措置によって環境基準の確保が困難であると認められる地域を特定地域として指定し、同法に基づく施策が実施された。同法は平成 4 年 6 月に公布され、平成 4 年 12 月から施行され、これに基づいて特定地域を有する埼玉県、千葉県、東京都、神奈川県、大阪府及び兵庫県は、平成 5 年度に総量削減計画が策定され、これに基づいて車種規制、物流対策、人流対策などの施策が総合的かつ計画的に実施された。なお、車種規制に関する規定は平成 5 年 12 月から施行された。

その後、窒素酸化物に対する従来の対策をさらに強化するとともに、自動車交通から生ずる粒子状物質の削減を図るために、自動車 NO<sub>x</sub> 法が改正された(「自動車から排出される窒素酸化物及び粒子状物質の特定地域における総量の削減等に関する特別措置法」(自動車 NO<sub>x</sub>・PM 法)。この改正法に基づき、自動車交通が集中し、従来の措置だけでは二酸化窒素及び浮遊粒子状物質に係る大気環境基準の確保が困難である地域が、対策地域として指定された。この対策地域を含む自治体は、従来から指定されていた埼玉県、千葉県、東京都、神奈川県、大阪府及び兵庫県に、愛知県と三重県が加わった。自動車 NO<sub>x</sub>・PM 法に基づき、新たに車種規制が実施され、平成 14 年 10 月より特定地域内では排出基準に適合していない自動車の登録はできなくなった。

VOC 対策では、自治体によっては以前から炭化水素系物質に係る排出規制が条例などにより行われていた。大気汚染防止法が改正され、平成 18 年 4 月より VOC の排出

規制が全国的に開始された。大気汚染防止法では、指定施設は排出濃度の基準が定められ、指定施設以外も自主的な取り組みによる排出削減を求めている。この他、VOC 規制とは異なるが、平成 13 年 4 月より PRTR 制度により化学物質の排出量等の把握が開始された。

表 2-2 前駆体物質の濃度に影響する主な対策の開始年度

規制等			H2	H3	H4	H5	H6	H7	H8	H9	H10	H11	H12	H13	H14	H15	H16	H17	H18	H19	H20	H21	H22	H23		
自動車	自動車 NOx・ PM 法	車種規制 (6 自治体)																								
		車種規制 (8 自治体)																								
	単体 規制	短期規制																								
		長期規制																								
		新短期規制																								
		新長期規制																								
		ポスト新長期規制																								
	オフロード特殊車規制																									
VOC 規制(大防法)																										
PRTR 届出制度																										

### 2.2.2 前駆体物質排出量の経年変化

前駆体物質排出量の経年変化を把握するために、国内排出量の動向を整理した。この結果を図 2-3 及び図 2-4 に示す。この結果は、REAS2.1 (Regional Emission inventory in Asia version 2.1)<sup>1</sup>で公開される日本の排出量のうち NOx と NMVOC を集計した結果である。この排出量は、JEI-DB (JATOP Emission Inventory-Data Base)、海洋政策研究財団のデータベース、環境省 VOC 排出インベントリデータを用いて作成された排出量である。

全国的な窒素酸化物排出量の動向は図 2-3 のとおりであり、自動車の排出量の減少は平成 16 年頃から始まった。工場・事業場関連(発電及び熱供給、製造業等)は横ばい、民生はやや低下する傾向であった。

全国的な揮発性有機化合物排出量の動向を図 2-4 と図 2-5 に示す。図 2-4 は JEI-DB の集計結果であり、図 2-5 は「揮発性有機化合物(VOC)排出インベントリ(平成 25 年 3 月、環境省)」より作成した。なお、図 2-4 と図 2-5 の総排出量に差が見られる。これは、対象とする発生源が異なっており、環境省の推計値は固定蒸発起源のみを対象としており、JEI-DB では、これらと合わせて自動車などの移動発生源などからの排出が含まれているためである。VOC は、溶剤、塗装、自動車からの排出が多く、削減も大き

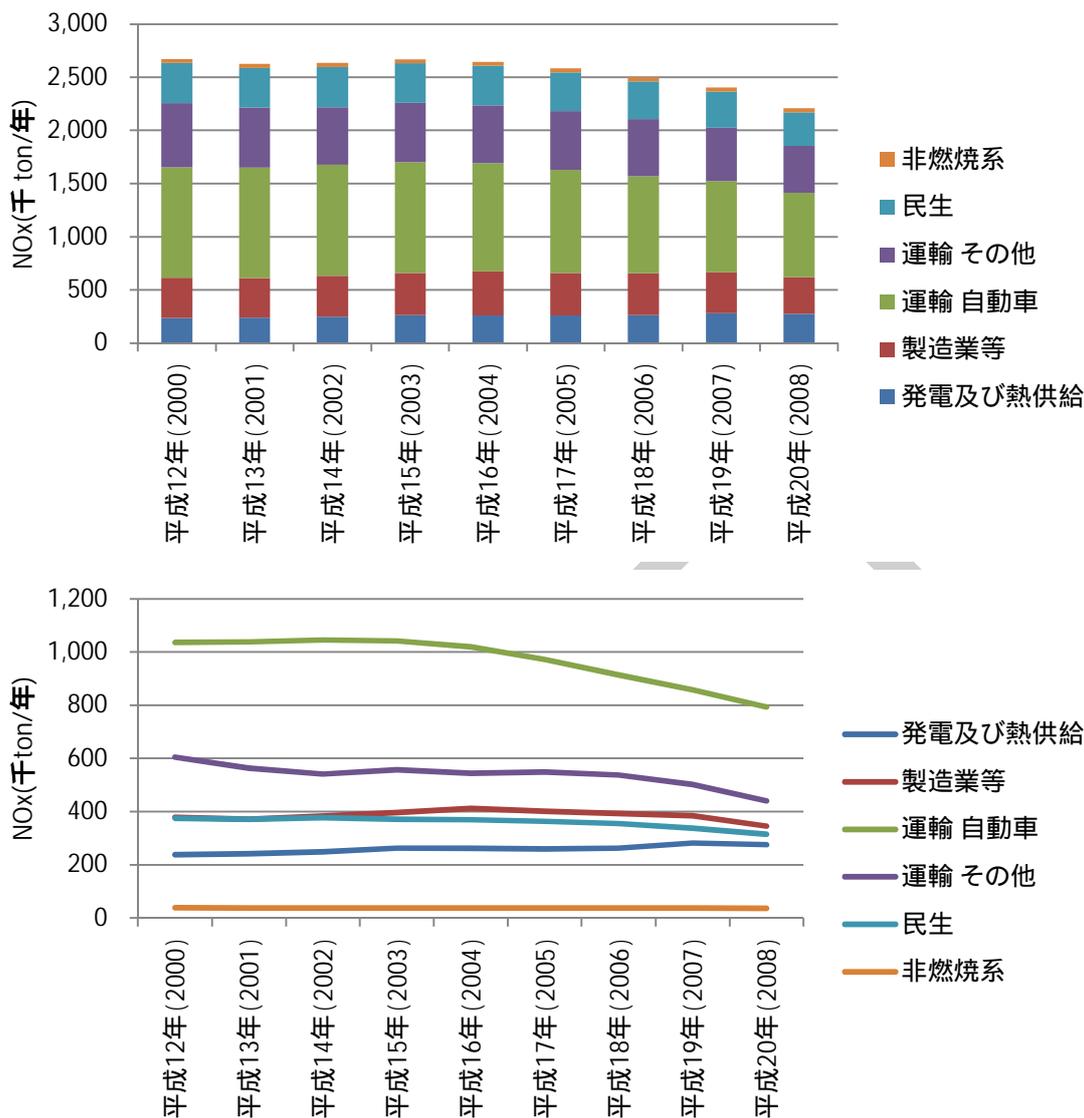
<sup>1</sup> Kurokawa, J., Ohara, T., Morikawa, T., Hanayama, S., Greet, J.-M., Fukui, T., Kawashima, K. and Akimoto, H.: Emissions of air pollutants and greenhouse gases over Asian regions during 2000-2008: Regional Emission inventory in ASia (REAS) version 2, Atmos. Chem. Phys., 13, 11019-11058.

かった。環境省調査でも塗料の削減が大きくみられた。

揮発性有機化合物は植物から排出されることも知られている。「EAGrid2000-Japan<sup>2</sup>」では植物起源の VOC 排出量(平成 12 年度(2000 年度)推計結果)を整理している。これによると日本における植物起源 VOC 排出量は 175 万トン/年と算出されている。この値は近年の主要な人為起源の VOC 排出量より多くなっている。「EAGrid2000-Japan」の値は平成 12 年度(2000 年度)であり、近年の排出量については不明であるが、光化学反応の観点からは、植物起源 VOC の重要性が、近年、より大きくなっているものと考えられる。

---

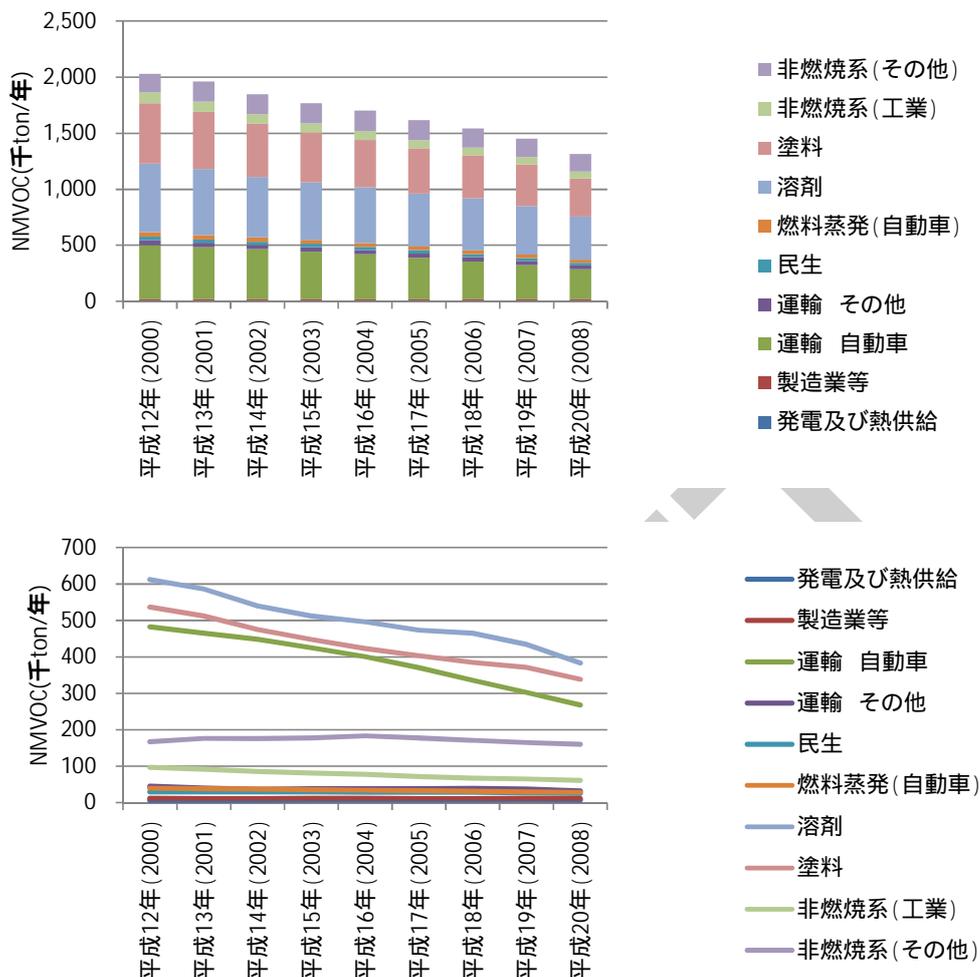
<sup>2</sup> Kannari, A.; Tonooka, Y.; Baba, T.; Murano, K.(2007); Development of multiple-species 1 km×1 km resolution hourly basis emissions inventory for Japan, Atmos. Environ. 41, 3428-3439



下記の分類を集計した。

- 発電及び熱供給; Power plants : Electricity and heat production
- 製造業等; Industry : Gas production, Mining and quarrying, Construction, Manufacturing, Fertilizer production
- 運輸(自動車); Road : transport Passenger cars, transport Busses, transport Light trucks, transport Heavy truck, transport Motorcycles, transport Other vehicles
- 運輸(その他); Other: transport Domestic navigation, transport Railway, etc.
- 民生; Domestic : Agriculture and forestry, Fishing, Residential, Commerce and public service, Waste incineration, Small incineration
- 非燃烧系; Non-Combustion : Industry, Soil

図 2-3 窒素酸化物排出量の経年変化(REAS2.1 の日本の排出量を集計)



下記の分類を集計した。

- 発電及び熱供給; Power plants : Electricity and heat production
- 製造業等; Industry : Gas production, Mining and quarrying, Construction, Manufacturing, Fertilizer production
- 運輸(自動車); Road : transport Passenger cars, transport Busses, transport Light trucks, transport Heavy truck, transport Motorcycles, transport Other vehicles
- 運輸(その他); Other: transport Domestic navigation, transport Railway, etc.
- 民生; Domestic : Agriculture and forestry, Fishing, Residential, Commerce and public service, Waste incineration, Small incineration
- 燃料蒸発(自動車); Non-Combustion :Evaporative emissions from vehicles
- 溶剤; Non-Combustion :Solvent
- 塗装; Non-Combustion :Paint
- 非燃焼系(工業); Non-Combustion :Industry
- 非燃焼系(その他); Non-Combustion :Others

図 2-4 NMVOC 排出量の経年変化(REAS 2.1 の日本の排出量を集計)

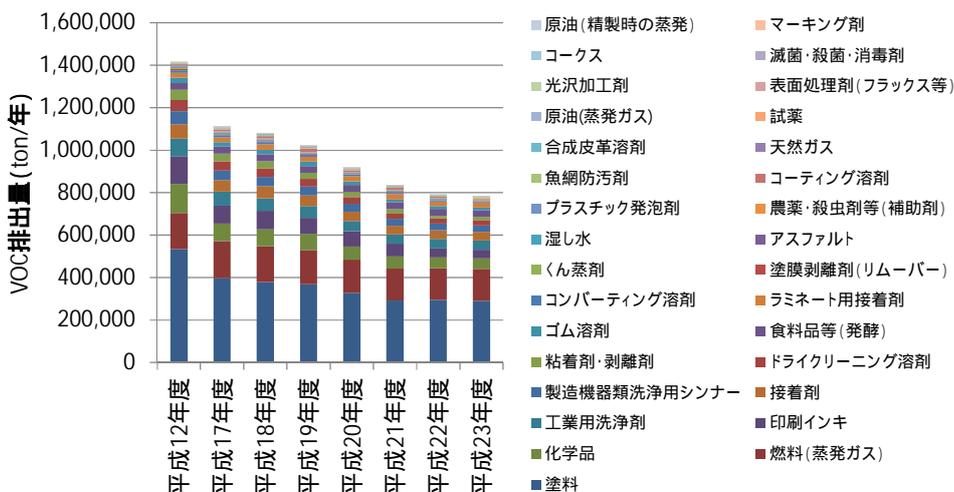


図 2-5 発生源品目別 VOC 排出量の推計結果(環境省 VOC 排出インベントリ)

### 2.2.3 前駆体物質濃度の経年変化

#### (1) 窒素酸化物濃度

光化学オキシダントの前駆体物質である窒素酸化物について、平均濃度の経年変化を把握するために、一般局の窒素酸化物の年平均値の域内平均値を算定した。この結果を図 2-6 に示す。

窒素酸化物濃度の年平均値は、関東で平成 10 年頃までは横ばいであったが、その後、低下した。阪神地域も関東と同じような傾向にあった。東海は、平成 14 年度頃まで横ばいで、その後に低下傾向がみられた。九州は、平成 2 年頃は、他の地域より濃度は低かったが、平成 9 年頃より濃度の低下が見られ、平成 22 年度では他の地域との濃度差は小さくなった。

#### (2) 非メタン炭化水素の濃度

光化学オキシダントの前駆体物質である VOC の経年変化を把握するために、一般局の非メタン炭化水素の年平均値の域内平均値を算定した。この結果を図 2-7 に示す。非メタン炭化水素の年平均値は、いずれの地域においても経年的に濃度が低下する傾向がみられた。

#### (3) VOC 成分組成

大気中の VOC 成分の測定は、環境省が VOC モニタリング調査を平成 17 年度から実施してきた。この調査は全国 53 地点で、月 1 回キャニスターによる 24 時間採取を行い、測定成分は 20 成分となっている。分析成分は限られるものの、芳香族、パラフィン類、ケトン類などで濃度の低下がみられた。関東の平成 17 年度以降の成分濃度の経年変化の例として埼玉県調査例を整理した。埼玉県は平成 17 年度から VOC 成分

調査を実施しているが、地点・測定日数、採取時間は年度により異なっている。騎西・鴻巣地点の夏季の VOC 成分の経年変化を整理した。年々変動はあるものの、パラフィン類、芳香族などでの低下が見られている。

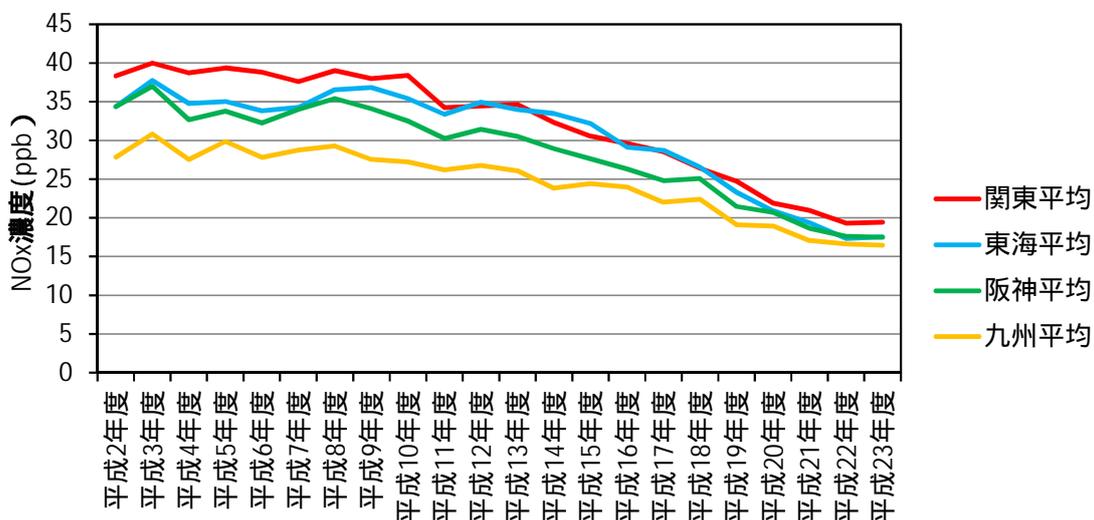


図 2-6 窒素酸化物の年平均値の域内平均値の経年変化(一般局)

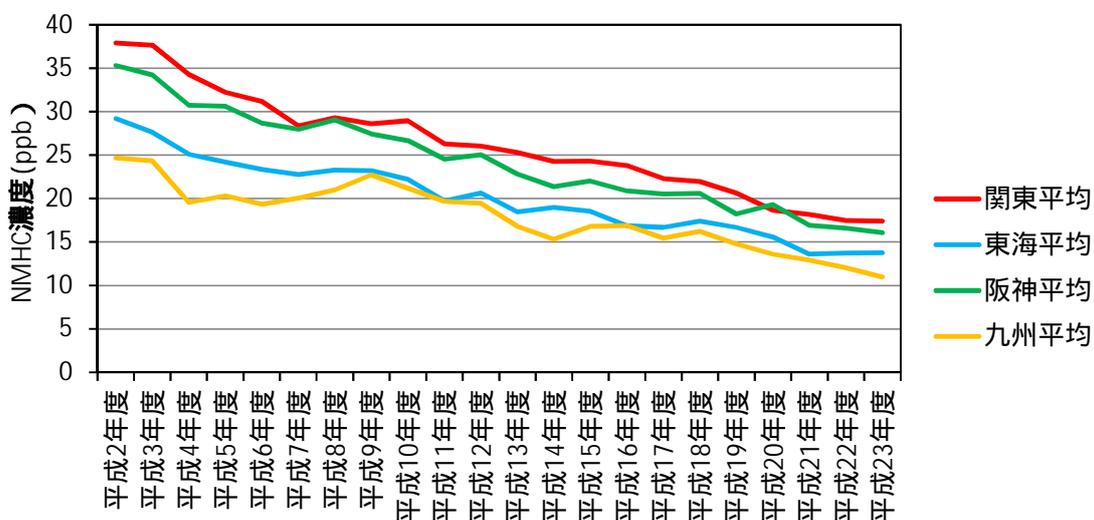


図 2-7 非メタン炭化水素の年平均値の域内平均値の経年変化(一般局)

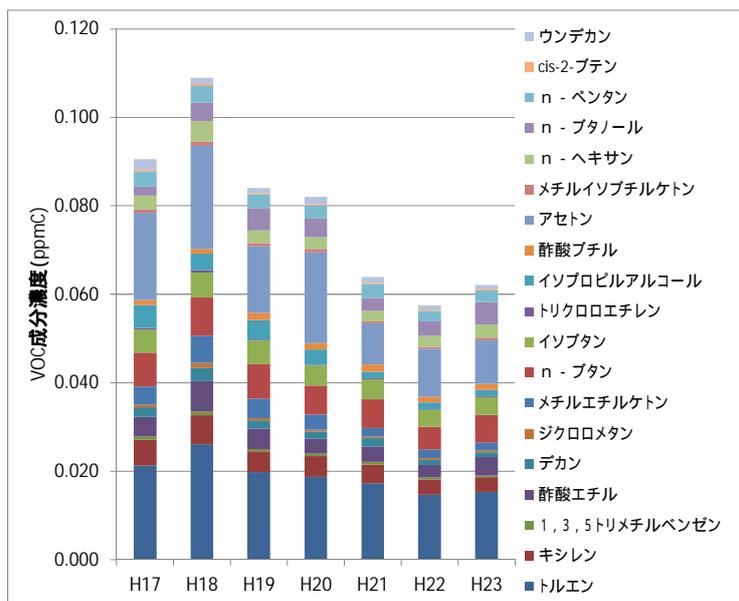
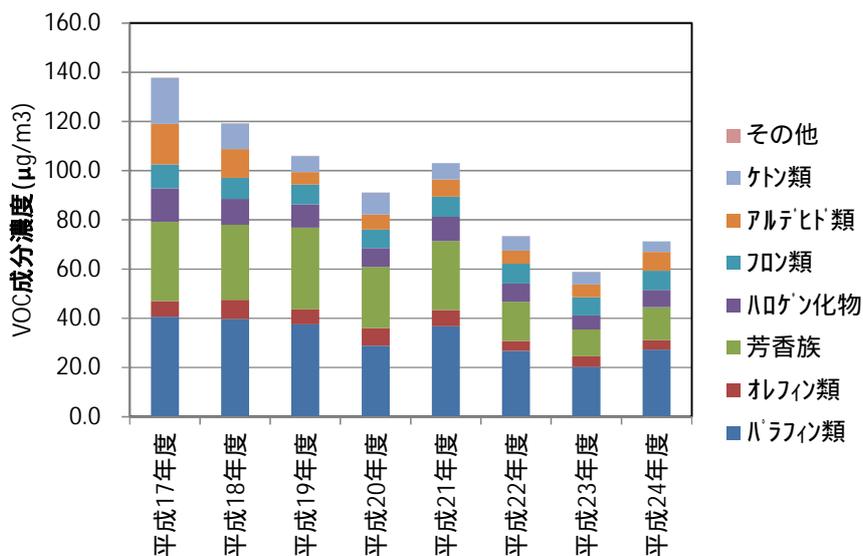


図 2-8 VOC 成分別濃度の全国平均値の経年変化(環境省 VOC モニタリング調査より作成)



地点と測定日は下記の通り

平成 17 年度(騎西)	7/21,7/29,8/4
平成 18 年度(鴻巣)	8/3,8/24,8/29,8/30,9/5
平成 19 年度(鴻巣)	7/9,8/7,9/12
平成 20 年度(鴻巣)	8/7,8/20,9/4
平成 21 年度(鴻巣)	7/7,8/10,9/16
平成 22 年度(鴻巣)	7/7,8/10,9/16
平成 23 年度(鴻巣)	7/6,8/4,9/6
平成 24 年度(鴻巣)	7/4,8/7,9/5

図 2-9 炭化水素類組成調査結果(埼玉県調査結果より作成)

## 2.2.4 光化学オキシダントと気象の関係

光化学オキシダントは、大気中の揮発性有機化合物と窒素酸化物が、太陽光を受けて、光化学反応により生成される。このため光化学オキシダントの高濃度の発生は、日射量(紫外線量)、気温、風など気象条件と大きく関係する。

「平成 23 年度検討会報告」によれば、春季と夏季の関東、東海、阪神では、光化学オキシダントの昼間の最高 1 時間値の月平均値と全天日射量には強い相関が見られ、日平均気温についても相関がみられた。九州の春季は光化学オキシダント濃度と全天日射量に強い相関が見られたものの、夏季は逆相関となり、他の地域とは傾向が異なっていた。このように、光化学オキシダントの日内変動は、その地域、その時刻の気象条件と大きく関わりがあり、高濃度発生の大きな要因となっている。

一方、長期的な濃度上昇と気候変動の関係も考えられる。紫外線量や気温上昇との関係が指摘される例も見られるものの、定量的な評価はされていない。

例えば、紫外線量が増加すると光化学反応が進み、光化学オキシダント濃度が上昇する可能性がある。札幌、つくば、那覇における紅斑紫外線年積算値の推移から、長期的には緩やかな増加傾向を示している。この紅斑紫外線量の増加傾向は、エアロゾル量や天気傾向の変化が原因である可能性があるとされている報告も見られる<sup>3</sup>。この紫外線量の増加が光化学オキシダント濃度上昇の一因となっている可能性は否定できないが、その定量的な評価はなされていない。

また、気温との関係については、暖候期の光化学オキシダント高濃度発生頻度と日最高気温平均値の間に正の相関関係があるという報告がある<sup>4</sup>が、実際の観測結果では、気温と光化学オキシダント濃度の変動傾向は一致していないとの報告もある<sup>5</sup>。

以上のとおり、気象の影響については短期的な影響と長期的な影響を分けて検討する必要がある。本解析では、長期的な気象の年々変動の影響を3年平均等により平滑化し、傾向を把握しやすくするなどの工夫により、年々変動の影響を取り除き解析を行った。

<sup>3</sup>気象庁(2011b); 大気・海洋環境観測報告第 11 号(2009 年観測成果), <http://www.data.kishou.go.jp/obs-env/cdrom/report2009k.html> (平成 26 年 2 月 21 日アクセス)

<sup>4</sup> Wakamatsu, S., Ohara, T., Uno, I.; Recent trends in precursor concentrations and oxidant distributions in the Tokyo and Osaka areas, *Atmos. Env.*, 30, 715-521 (1996)

<sup>5</sup>大原利真, 坂田智之, 光化学オキシダントの全国的な経年変動に関する解析, *大気環境学会誌*, vol. 38, p. 47-54 (2003)

### 3 解析の概要と条件設定

#### 3.1 解析の概要

##### 3.1.1 光化学オキシダントの現象解明に係る解析

光化学オキシダントは、地域内生成の変化、越境汚染の影響などの多様な要因により平均的な濃度上昇が起きていると考えられている。一方で、前駆体物質の排出削減対策により高濃度域の光化学オキシダントが改善する傾向も示唆されている。本解析は、これらのオキシダントが示す現象を理解することを目的に、多角的な解析を行った。

##### (1) 光化学オキシダントの平均的な濃度の上昇

光化学オキシダントの平均的な濃度の上昇に対し、「平成 23 年度検討会報告書」では以下の要因をあげられた。

- 前駆体物質排出量の減少に伴う光化学オキシダント生成の変化
- タイトレーション効果の低下
- 越境汚染の影響

これらの要因のいずれが大きく影響しているかを検討するために、地域別濃度、濃度ランク別測定局数、ポテンシャルオゾンによる解析、季節別濃度、前駆体物質との関係について統計・解析を実施した。

##### (2) 高濃度域の光化学オキシダントの改善

高濃度域の光化学オキシダントの傾向に対して、「平成 23 年度検討会報告書」で以下の可能性が示唆された。

- 前駆体物質の排出削減対策による高濃度域の光化学オキシダントの改善の可能性

この状況を検討するために、地域別濃度、濃度ランク別測定局数、ポテンシャルオゾンによる解析、季節別濃度、前駆体物質との関係について統計・解析を実施した。

##### (3) 日最高 8 時間値の解析

国際的な指標のひとつである 8 時間値を用いて、国内のオキシダントの状況が把握できるかなどを検討した。

(4) 光化学オキシダント濃度の積算濃度等の状況

光化学オキシダントが比較的高濃度となり、この状況が長時間にわたり継続した場合、光化学オキシダントに暴露される量は大きくなり、健康などへの影響が懸念させる。そのため、光化学オキシダントが高い濃度で継続するような時間(継続時間)や、濃度の時間積算値など暴露量を評価する指標についても検討する必要がある。そこで、光化学オキシダントの高い濃度が長時間継続したかを評価する方法として、基準となる濃度を設定し、それ以上の濃度となる時間数を評価する方法を用いて、光化学オキシダント濃度の1時間値が基準値以上となった時間数と基準値以上となった濃度の積算値(積算濃度)について検討を行った。

DRAFT

### 3.1.2 光化学オキシダントの環境改善効果を適切に示す指標づくり

光化学オキシダントの環境基準は表 3-1 に示す通り「1 時間値 0.06 ppm 以下であること。」と定められていることから、1 時間の平均値(1 時間値)により環境基準の達成状況が評価される。しかし、光化学オキシダントの生成はその時の気象の影響を受け、1 時間値は短時間の気象変化に大きく左右される。また、高濃度域の光化学オキシダントの状況を評価する指標として「光化学オキシダント注意報発令日数」は参考になるが、その発令基準は表 3-2 のとおりで、濃度だけでなく気象条件も加味される。一方、これまでの解析により、1 時間値の年間統計値は年々変動が大きいことが明らかとなっている。以上のことから、光化学オキシダントの 1 時間値やその年間統計値、注意報等の発令日数などによって改善効果を把握することは難しいと考えられ、「環境改善効果を適切に示す指標」として適していない。

光化学オキシダントの「環境改善効果を適切に示す指標」は、気象の年々変動に大きく左右されず、高濃度発生状況も反映できる頑健性のある評価指標を採用する必要がある。また、この指標は、今後、行政が施策評価、検討のために用いることが想定されるため、行政的な目標や指標、統計量としての安定性、わかりやすさなども考慮して、適切に選択しなければならない。本解析では、これらの点に留意しながら、光化学オキシダントの「環境改善効果を適切に示す指標」づくりに向けた解析も実施した。

表 3-1 光化学オキシダントに係る環境基準

物質	環境上の条件	設定年月日
光化学オキシダント(Ox)	1 時間値が 0.06ppm 以下であること。	昭和 48 年 5 月 8 日告示

表 3-2 光化学オキシダントに係る注意報等の発令基準

種類	環境上の条件
光化学スモッグ注意報	光化学オキシダント濃度の 1 時間値が 0.12ppm 以上で、気象条件からみて、その状態が継続すると認められる場合に、大気汚染防止法第 23 条第 1 項の規定により都道府県知事等が発令。
光化学スモッグ警報	各都道府県等が独自に要綱等で定めているもので、一般的には、光化学オキシダント濃度の 1 時間値が 0.24ppm 以上で、気象条件からみて、その状態が継続すると認められる場合に都道府県知事等が発令。

(注)環境省大気汚染物質広域監視システム(<http://soramame.taiki.go.jp/index/setsume/tyuihou.html>)より整理

### 3.1.3 解析の概要

解析項目を表 3-3 に整理した。

表 3-3 解析の項目と目的

目的	日統計	期間統計	地域統計	Ox	PO	NOx	NMHC	概要	
基礎データの整理及び既存知見の検証	昼間の平均値	年平均	域内平均			-	-	・光化学オキシダントの平均濃度の上昇 ・前駆体物質と光化学オキシダントの関係 ・長距離輸送とタイトレーションの影響 ・光化学オキシダント濃度の季節差	
			域内 98% 値			-	-		
			域内 50% 値			-	-		
			域内 2% 値			-	-		
		春季 (4~5月)	域内平均			-	-		
		夏季 (7~8月)	域内平均			-	-		
	昼間の最高1時間値	年 98% 値	域内最高			-	-	・高濃度域の光化学オキシダントの改善	
			域内平均			-	-		
			域内 98% 値			-	-		
			域内 50% 値			-	-		
域内 2% 値					-	-			
日平均値	年平均値	域内平均	-	-			・前駆体物質の状況 ・光化学オキシダントとの関係		
光化学オキシダントの環境改善効果を適切に示す指標について検討	日最高8時間値	年最高	域内最高			-	-	・8時間値の特性 ・指標の検討	
		年 99% 値 年 98% 値 年 97% 値 年 96% 値 年 90% 値	域内最高			-	-		
			域内平均			-	-		
						-	-		
	日最高8時間値	月	域内最高		-	-	-		
			域内平均		-	-	-		
	日最高8時間値の年間99%値が基準値以上のとなる局数			域内合計		-	-		-
	1時間値が基準値以上の時間数			域内平均		-	-		-
1時間値が基準値以上の積算濃度			域内平均		-	-	-		

## 3.2 解析の条件設定

### 3.2.1 優先解析地域の設定

「平成 23 年度検討会報告書」では、地域毎に光化学オキシダントの現象解明を行うことが有効であるとして、国内各地域のうち重点的に解析する地域を選択して現象解明などを行うとした。本解析では、この検討結果に基づき、重点的に解析する地域(以下、優先解析地域という。)を設定した。表 3-4 に設定した地域、特徴と選定理由、解析対象とした自治体などを示した。

解析では、光化学オキシダント等の大気汚染常時監視局(一般局)の測定値(1 時間値)を基礎データとした。このデータは国立環境研究所が統一した形式でデータ整備しており、国立環境研究所「環境数値データベース」大気環境時間値データファイル(1 時間値)として公開している。公開しているデータは、平成 2~20 年度までは全国 21 都府県、平成 21 年度からは全国 47 都道府県のデータが整理されている。本解析では、このデータファイルのうち、平成 2~23 年度(22 年間)のすべての期間でデータがそろった自治体データを対象とした。

なお、横浜市については、別途データを入手し、時間値データを整理した。

表 3-4 優先解析地域

名称	対象地域	特徴、設定理由	対象都府県
関東地域	東京都・埼玉県を中心とする関東地域	注意報発令レベル非超過割合(測定局数の割合)が最も低く、対策が最も求められる地域である。また、ここ5年間、平均濃度(中濃度域)は上昇する一方で高濃度域は減少傾向も見られ、解析により現象解明に資する知見が期待できる。	茨城県 栃木県 群馬県 埼玉県 千葉県 東京都 神奈川県 山梨県
東海地域	愛知県を中心とする東海地域	岐阜県、静岡県及び愛知県では注意報発令レベル非超過割合(測定局数の割合)が、平成15年度に約8割であったが平成21年度は約3割と大きく低下しており原因解明が必要である。	愛知県 三重県
阪神地域	大阪を中心とする阪神地域	最近10年間を通した注意報発令レベル非超過割合(測定局数の割合)が関東地域に次いで低い。 大阪市内を中心に平坦地が広がる地域の中に多くの測定局があり、データが豊富である。また、瀬戸内気候の影響を受け季節や時間帯により風の傾向が明確で、モニタリングデータの解析に適している。	京都府 大阪府 兵庫県 奈良県 和歌山県
九州地域	福岡を中心とする九州地域	東アジア大陸に近く、越境汚染の影響を検証するのに適している。	福岡県 山口県

### 3.2.2 解析期間と季節区分の設定

「平成 23 年度検討会報告書」では、平成 12～21 年度(入手できる場合は、22 年度まで)のデータを用いた解析を行った。自動車 NOx 対策(自動車 NOx 法、単体規制、条例等)は平成 12 年度以前より実施されており、自動車排出ガスに起因する窒素酸化物の濃度は、平成 12 年度以前に大きく変化していると考えられる。前駆体物質と光化学オキシダントの関係を捉えるには、「平成 23 年度検討会報告書」で設定した期間では十分といえないため、解析期間を平成 2～23 年度(1990～2011 年度)として、長期的な変化を把握できるようにした。

期間統計は年度統計を基本とした。ただし、越境汚染等は、季節により影響が大きく変化することが考えられることから、春(4～5 月)と夏(7～8 月)とした季節別の統計期間も設定した。

表 3-5 季節区分

項目		期間
期間		平成 2～23 年度(1990～2011 年度)
季節	春	4～5 月
	夏	7～8 月

### 3.2.3 解析対象物質

解析対象とする物質は、光化学オキシダント(Ox)とした。光化学オキシダントは窒素酸化物と揮発性有機化合物を前駆体物質とした生成物であることから、窒素酸化物 NOx (NO + NO<sub>2</sub>)、非メタン炭化水素 NMHC も解析対象とした。解析対象物質を表 3-6 に整理した。

光化学オキシダントは、窒素酸化物によるタイトレーションが生じることが知られており、光化学オキシダントのみの解析ではその特性を十分理解することはできない。タイトレーションの影響を除外して、光化学オキシダントの対策効果の有無を検討するためには、タイトレーションでは変化しないポテンシャルオゾン(PO)を解析する必要がある。そこで、本解析では、窒素酸化物と光化学オキシダント濃度から算出されるポテンシャルオゾンを解析対象とした。なお、ポテンシャルオゾンは、一次排出の NO<sub>2</sub> 濃度の評価方法に課題があるとされ、年度や地域による差などを考慮すべきとされている。しかし、本検討会で一次排出分の NO<sub>2</sub> 比率を扱うことは困難である。一次排出 NO<sub>2</sub> は「平成 23 年度検討会報告書」と同様に「 = 0.1 」として、ポテンシャルオゾンを求めた。

表 3-6 解析対象物質

対象物質	理由
光化学オキシダント(Ox)	解析対象物質
ポテンシャルオゾン PO $[PO] = [O_3] + [NO_2] - \quad \times [NOx]$ = 0.1 (一次排出の NO <sub>2</sub> 比率)	タイトレーション効果を考慮した評価の検討
窒素酸化物(NOx = NO + NO <sub>2</sub> ) 非メタン炭化水素(NMHC)	Ox 生成の前駆体物質

### 3.2.4 使用するデータ

本解析で用いたデータを表 3-7 に示す。解析は、国立環境研究所の環境情報データベース(大気環境測定データファイル)の 1 時間値を用いた。

1 時間値には、測定管理者等がスクリーニングを行った確定値とスクリーニング前の速報値がある。大気環境測定データファイルは、機器の異常などによる異常値を除外した測定データ(確定値)である。解析は、国立環境研究所が収集・整理した平成 2～23 年度の確定値を用いた。

解析では、光化学オキシダントとポテンシャルオゾンと比較するために、窒素酸化物と光化学オキシダントを同時に測定する一般局を用いて解析した。解析に用いた測定局数は図 3-1 に示す。

表 3-7 解析に用いる基礎データ

データ	入手先
大気汚染常時監視測定データ (Ox、NOx、NMHC など)	大気環境時間値データファイル(国立環境研究所) 平成 2～20 年度まで時間値で提供される都府県は以下のとおりである。 茨城県、栃木県、群馬県、埼玉県、千葉県、東京都、神奈川県、山梨県、愛知県、三重県、京都府、大阪府、兵庫県、奈良県、和歌山県、島根県、岡山県、広島県、山口県、徳島県、福岡県 平成 21 年度以降は、47 都道府県の毎時データが公開されている。

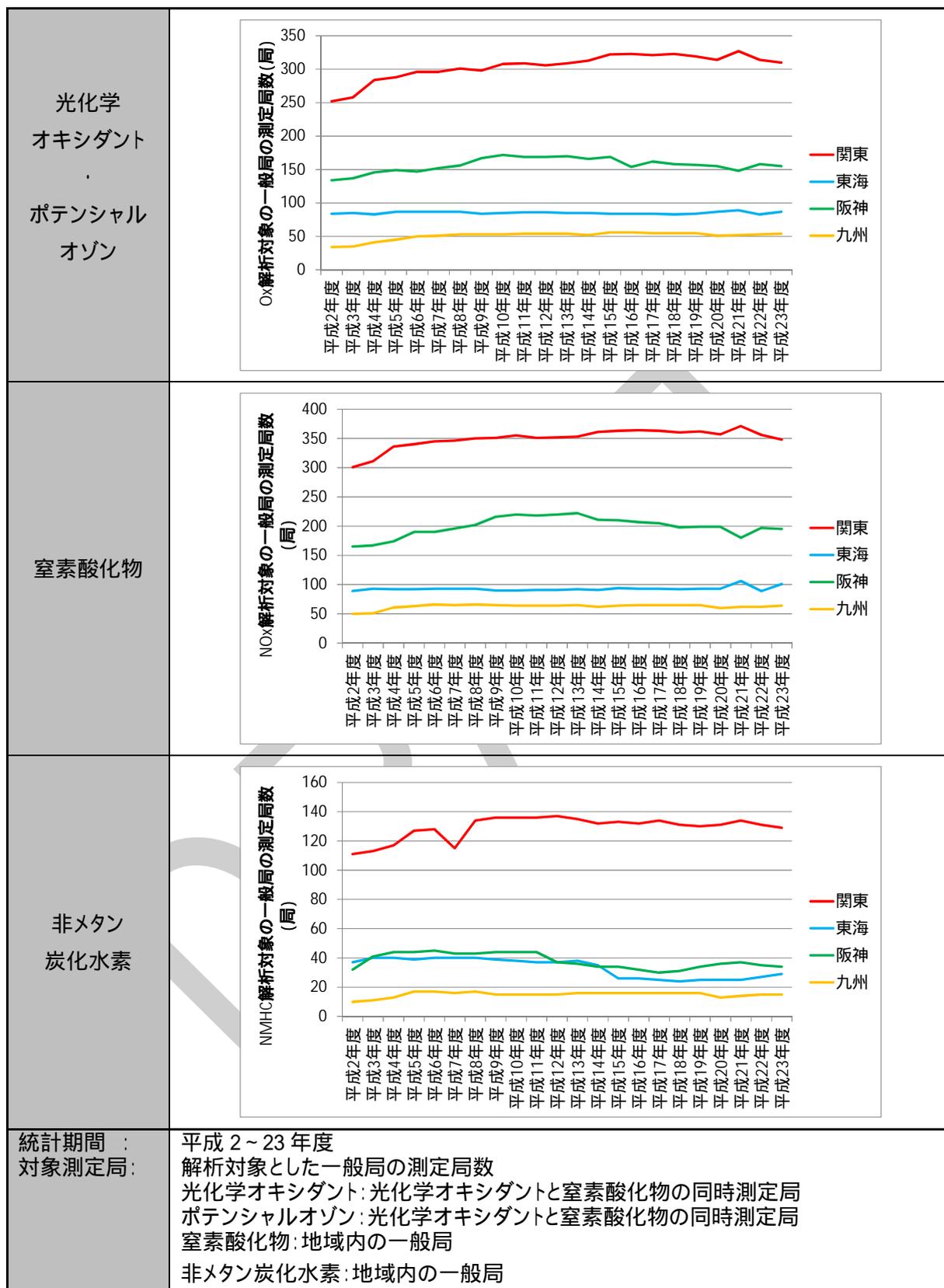


図 3-1 解析対象測定局の推移

### 3.2.5 統計指標の算定手順

本解析では、優先解析地域毎の特徴を整理するために、図 3-2 及び図 3-3 の手順で統計処理を行った。全体のデータの流れは図 3-4 に示すとおりである。

「光化学オキシダントの 1 時間値に基づく統計処理」では、年々変動の大きさを含め検討するため、一旦、年度別に統計を行った。解析をする中で、3 年の移動平均が有効であることが分かってきた。このため、この解析では、年度統計値算出後に、3 年の移動平均を行った。

一方、「光化学オキシダントの 8 時間値に基づく統計処理」では、1 時間値に基づく統計処理により 3 年移動平均の有効性がわかったことから、今後、行政等による解析・検討の際の利便性や測定局別の評価への利用を考慮して、測定局別の年度統計値を 3 年移動平均し、地域統計を行った。

#### (1) 光化学オキシダントの 1 時間値に基づく統計処理

光化学オキシダントの 1 時間値を基礎データとした解析では、図 3-2 に示す手順で統計処理を行った。

1. 各年度の測定局別 1 時間値を基礎データとした。( - 1)
2. 測定局別 1 時間値から測定局別日別値(日最高値、日平均値、昼間の平均値、昼間の最高 1 時間値など)を算出した。( )
3. 測定局別に期間統計値(年平均値、季節平均値など)を算出した。( - 1)
4. 測定局別期間統計値から地域別統計値(地域平均値、地域内最高値、地域内 98 パーセンタイル値など)を算出した。( - 1)
5. 地域別統計値の 3 年移動平均値を算出した。( - 2)

#### (2) 光化学オキシダントの 8 時間値に基づく統計処理

光化学オキシダントの 8 時間値を基礎データとした解析では、図 3-3 に示す手順で統計処理を行った。

1. 各年度の測定局別 1 時間値を基礎データとした。( - 1)
2. 各年度の測定局別 8 時間値(8 時間の移動平均値)を算出した。( - 2)
3. 測定局別 8 時間値から測定局別日別値(日最高値、日平均値など)を算出した。( )
4. 測定局別に期間統計値(年平均値、季節平均値など)を算出した。( - 1)
5. 測定局別の期間統計値の 3 年移動平均を算出した。( - 2)
6. 測定局別統計値の 3 年移動平均値から地域別統計値を算出した。( - 1)

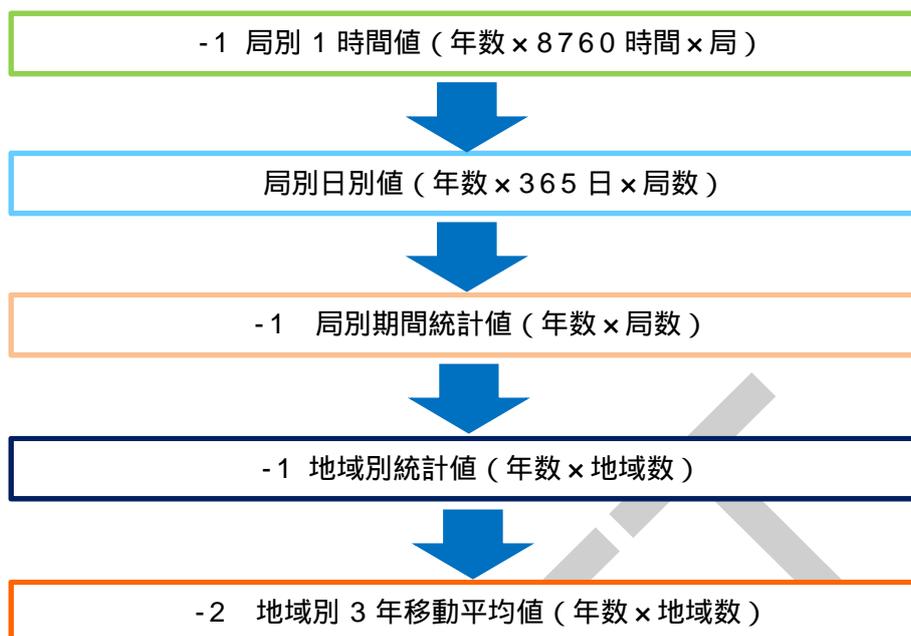


図 3-2 統計処理の手順(1 時間値の統計)



図 3-3 統計処理の手順(8 時間値の日最高値)

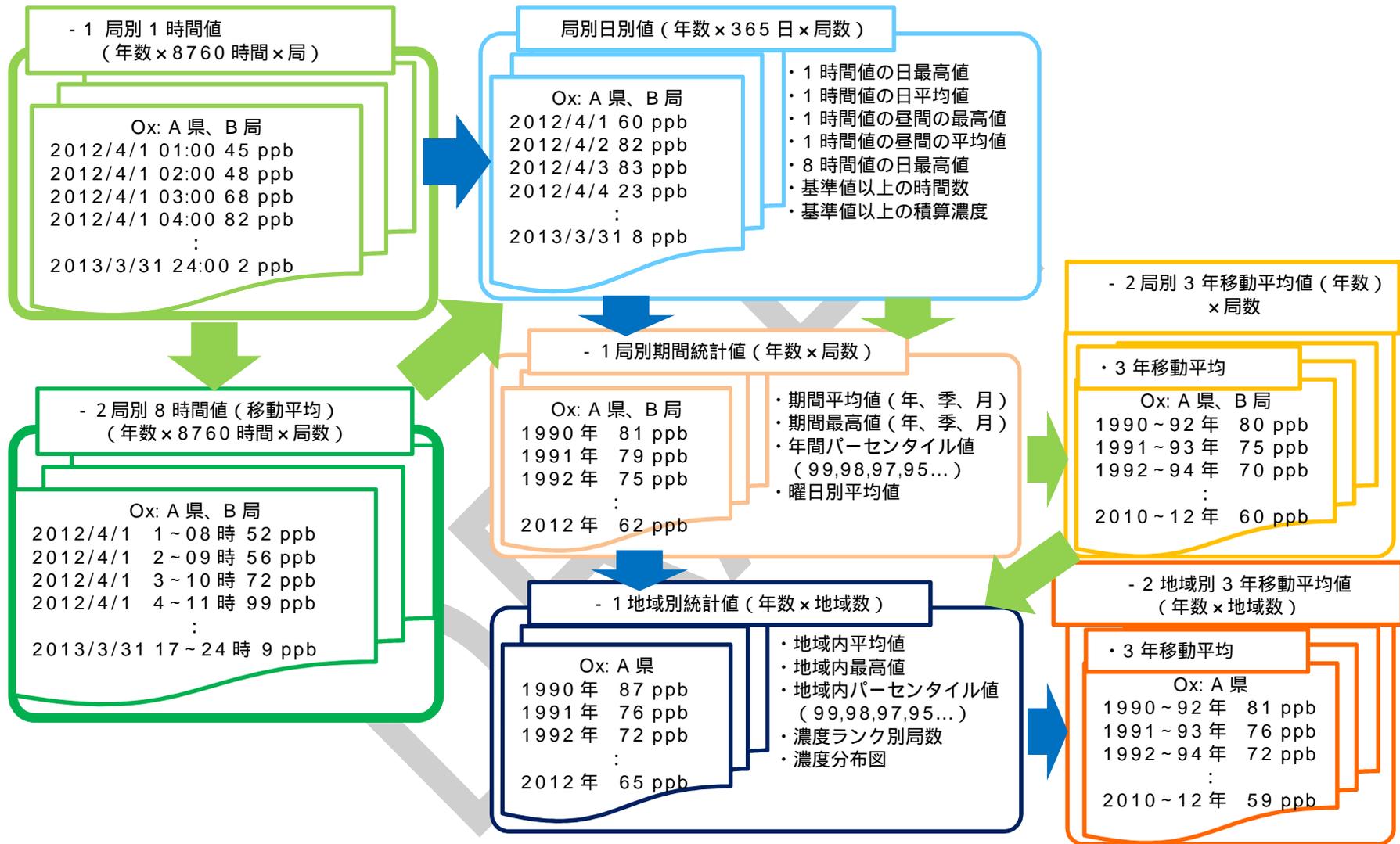


図 3-4 光化学オキシダントの統計処理手順

### 3.3 解析結果についての留意点

#### 3.3.1 光化学オキシダントの測定法の変更

光化学オキシダントの測定方法は、吸光光度法、電量法、紫外線吸収法、化学発光法がある。平成 23 年度現在、光化学オキシダント測定局のうち 95%が紫外線吸収法を採用している。平成 12 年度では、吸光光度法が 82%を占めており、測定法は経年的に変化をしている。

吸光光度法(KI 法)と紫外線吸収法(UV 法)での濃度差が生じる可能性として、KI 法がオキシダント(二酸化窒素を除く酸化性物質)を測定し、UV 法では  $O_3$  を測定している点である。「オキシダントのほとんどがオゾンであること」とされ、測定方法としては問題がないとされる。一方、KI 法は、測定原理上は酸化性及び還元性物質の影響を受けやすいことが知られ、窒素酸化物が正の干渉として働くことがあるとされる。この他、KI 法の測定器は向流吸尿管の汚れによる感度低下の可能性もある。

これらの点について、京都市の並行観測などの結果では、1 時間値は概ね UV 法より KI 法で濃度が高くなる傾向があり、特に低濃度域でその傾向が顕著であった。日平均値でも同様の傾向があったが、長期的な評価をする上では問題ないレベルであった。測定法の切り替えにより平均濃度に対しては影響があったといえるが、長期的な濃度変動やトレンドを解析・検討するにあたっては影響が少ないとしている<sup>6</sup>。

東京都は、並行試験は行っていないが、統計的な解析により、KI 法から UV 法への測定法切替えの影響は、無視しえないものの、その程度は小さいことから、近年の光化学オキシダント濃度上昇の主原因ではないものと考えられるとしている<sup>7</sup>。

KI 法から UV 法への変更前後で、昼間の光化学オキシダント濃度の年平均値は、関東(一都七県)の平均で 13%程度高くなったとの報告<sup>8</sup>もある。測定法の変更に伴うデータの変化は、KI 法の向流吸尿管の保守状況や動的校正の時期や頻度、大気汚染の状況、局舎の温度管理等で異なったものと考えられるとしている。

吸光光度法(KI 法)の光化学オキシダント濃度は窒素酸化物の干渉が報告されている<sup>9</sup>。この報告によると、KI 法に基づく光化学オキシダント濃度は、一酸化窒素( $NO$ )と二酸化窒素( $NO_2$ )が同程度に干渉があるとされ、 $NO_x$  の干渉率は平均で 3.7%と見積もられている。昼間の光化学オキシダントの年平均値は窒素酸化物の干渉により 3 ppb 程度過大評価されたとしている。

<sup>6</sup> 吉井克英, 小枝雅之, 安井朗, 京都市における光化学オキシダント濃度の経年的な濃度変動傾向及び光化学オキシダント自動測定機の測定法変更に伴う測定データへの影響の検討, 平成 22 年度 京都市衛生環境研究所年報 第 77 号

<sup>7</sup> 東京都; 光化学オキシダント対策検討会報告書, 2005

<sup>8</sup> 阿相敏明, 湿式法から乾式法への変更で評価の変わる関東地域における光化学オキシダント濃度, 全国環境研会誌, Vol. 31, No. 2 (2006)

<sup>9</sup> 板野泰之, 浅山淳, 斎藤良幸, 坂東博, 竹中規訓, 森義明, 都市大気中の光化学オキシダント測定値に対する  $NO_x$  の影響の実態とその補正法, 環境科学会誌 18(2), p115-122 (2005)

表 3-8 光化学オキシダント自動測定器の測定方法

名称	方法
吸光光度法	オキシダントを含む試料大気を中性よう化カリウム溶液に通じると、よう化カリウムが酸化されてよう素を遊離し、よう化カリウム溶液中では黄褐色に発色する。この発色液の 365nm 付近における吸光度を測定することにより、試料大気中のオキシダント濃度を測定する方法である。
紫外線吸収法	試料大気に波長 254nm 付近の紫外線を照射し、オゾンによって吸収される紫外線の量を測定することにより、試料大気中のオゾン濃度(光化学オキシダント濃度)を測定する方法である。

(注)この他の測定法に、電量法、化学発光法があるが、現在、大気汚染常時監視局で採用されている例はない。

DRAFT

### 3.3.2 光化学オキシダントの校正法の変更

「平成 23 年度検討会報告書」で指摘したように、光化学オキシダント濃度の測定は平成 18 年に JIS が改正され、校正法は KI 法から UV 法(紫外線吸収法)に変更された。これを受け、環境省では平成 21 年度に「大気環境常時監視マニュアル(第 6 版) 平成 22 年 3 月環境省」を改正した。

マニュアルの変更に伴って、全国的にトレーサビリティを考慮した統一的な精度管理体制が整備された。平成 22 年度から順次、地域ブロックごとに二次標準器、自治体ごとに三次標準器が設置され、UV 法による校正が定期的に行われるようになっていく。平成 22 年度は旧校正法による測定値と新校正法による測定値の両方が存在する状況になっていた。また、平成 23 年度データは概ね新校正法によるデータとなった。

「平成 22 年度光化学オキシダント自動測定器精度管理業務報告書」(環境省)、「平成 23 年度光化学オキシダント自動測定器精度管理業務報告書」(環境省)から優先解析地域内の自治体の新校正法への対応時期を整理した。この結果を表 3-9 に示す。校正法前後での感度差の平均は 1.0458 となっていた。これは、新しい校正法適用以前の濃度が平均で 4.6% 高く確定されていることとなる。

一方、自治体標準器の校正開始時期は表 3-9 のとおりであるが、この結果が測定局濃度に反映されるまでは時間差があると考えられる。本調査で収集した資料では、測定局への反映時期までは把握できなかった。

以上のことから、平成 22 年度以前の測定値は、新校正法適用後の濃度よりも高い濃度となっていることが考えられるものの、測定値への反映の正確な時期の把握や、把握した感度差が過去の測定データに継続的に適用可能かどうかなどの課題がある。

校正法の切り替えに伴って、濃度の経年的な変化傾向を大きく変えるものではないと思われるが、その影響は無視できない。校正前後で測定値の連続性を維持するために、なんらかの補正が必要となり、現在、その補正方法について検討が進められている。

平成 23 年度のデータは、新校正法によるデータとなっており、校正法の変更に伴う濃度値の扱いが未確定であることなどを考慮すると、現状では参考値として扱うことが妥当であると考えられる。

以上のことから、本解析では、統計データを以下の通り扱った。

光化学オキシダントの校正法の切り替えに伴う濃度の補正は行わない。

平成 23 年度及び平成 21～23 年度の 3 年移動平均等の統計値は参考値として掲載する。

表 3-9 優先解析地域内の主な自治体校正時期(精度管理報告書より整理)

自治体	校正開始時期
埼玉県	平成 22 年 4 月
東京都	平成 22 年 8 月
神奈川県	平成 22 年 4 月
横浜市	平成 22 年 4 月
川崎市	平成 22 年 4 月
千葉県	平成 22 年 4 月
群馬県	平成 22 年 10 月
栃木県	平成 23 年 2 月
山梨県	平成 23 年 1 月
茨城県	平成 23 年 1 月
愛知県	平成 22 年 3 月
三重県	平成 23 年 3 月
名古屋市	平成 23 年 2 月
岡崎市	平成 22 年 12 月
兵庫県	平成 22 年 4 月
姫路市等	平成 22 年 4 月
奈良県・奈良市	平成 22 年 4 月
尼崎市	平成 22 年 4 月
神戸市	平成 22 年 5 月
大阪府	平成 22 年 10 月
京都市	平成 22 年 11 月
滋賀県	平成 23 年 1 月
堺市等	平成 23 年 1 月
明石市等	平成 23 年 2 月
京都府	平成 23 年 2 月
東大阪市等	平成 23 年 2 月
大阪市	平成 23 年 3 月
山口県	平成 22 年 11 月
福岡県	平成 22 年 3 月
北九州市	平成 22 年 11 月
福岡市	平成 22 年 9 月
大牟田市	平成 23 年 1 月

(注)「平成 22 年度光化学オキシダント自動測定器精度管理業務報告書(環境省)」、「平成 23 年度光化学オキシダント自動測定器精度管理業務報告書(環境省)」より整理

### 3.3.3 ポテンシャルオゾンの解析における留意点

#### (1) 一次排出 NO<sub>2</sub> の扱い

##### ア. 一次排出 NO<sub>2</sub> 比率( )に関する課題

本報告書では、ポテンシャルオゾン濃度[PO]の算出方法は、オキシダント濃度[O<sub>3</sub>]、二酸化窒素濃度 [NO<sub>2</sub>]、窒素酸化物濃度[NO<sub>x</sub>]を用いて次式で定義した。

$$[PO] = [O_3] + [NO_2] - \quad \times [NO_x] \quad = 0.1 \text{ (一次排出の NO}_2 \text{ 比率)}$$

は、平成 23 年度検討会報告書に従い、日本で推定されてきた一般的な値である「0.1」を使用した。

は、一次排出の NO<sub>2</sub> 比率を表すものであり、地域差や年度による差があると考えられている。新短期規制以降のディーゼル車への酸化触媒の装着により自動車排ガス中の二酸化窒素濃度比率が増加していること<sup>10</sup>が指摘されている。自動車の代替により新短期規制以降のディーゼル車が徐々に増えるため、は年度により変化することが考えられる。また、自動車 NO<sub>x</sub>・PM 法の対象地域とそれ以外では、車種規制等の有無により自動車代替のスピードが異なる。このため、最新規制車の導入に地域差が生じ、にも地域差が生じる可能性もある。

##### イ. の推計例

を解析した事例としては、の値に対する感度解析事例や、レーザー誘起蛍光法を活用したポテンシャルオゾンの連続測定装置を用いたの推計例があり、その内容は以下に示すとおりである。

C 型共同研究(平成 19~21 年度)では、の影響を検討し = 0.1 と = 0.0 としてポテンシャルオゾンの年平均値を比較したところ、その変動パターンに顕著な違いが認められなかった<sup>11</sup>としている。また、測定局データを用いて値を検討し、近傍の 2 測定局のポテンシャルオゾンは等しいとして、決定係数が極大となるを求めたところ = 0.09 となった例を示している。

この他、レーザー誘起蛍光法を活用したポテンシャルオゾンの連続測定装置を用いた実大気の観測<sup>12</sup>によると、都市郊外(東京都八王子市)での 2011 年 11 月 17 日の観測で、NO<sub>x</sub> 濃度が大きく変化し、発生源排気の影響を受けたと考えられた時間帯のデータの解析により、NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> 比 = 0.12 が得られ、ポテンシャルオゾン 34 ppbv の空

<sup>10</sup> 森川ら、JATOP の将来自動車排出量推計と大気環境への影響について、JARI Research Journal 20121204 など

<sup>11</sup> 光化学オキシダントと粒子状物質等の汚染特性解明に関する研究、国立環境研究所報告 第 203 号

<sup>12</sup> 松本潤、レーザー誘起蛍光法に基づく大気中ポテンシャルオゾンの測定、大気環境学会誌 第 48 巻、第 1 号、(2013)

気塊に NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> 比を 0.12 の発生源が影響した様子を捕捉した事例を示している。

感度解析として  $\alpha = 0.2$  としてポテンシャルオゾンを計算し、年平均値を求めた結果を図 3-5 に示す。 $\alpha = 0.1$  と  $0.2$  として算出したポテンシャルオゾンと比較したところ、関東では  $\alpha = 0.1$  で平成 16~18 年度頃からみられた低下傾向が、 $\alpha = 0.2$  では緩やかな低下になっていた。九州の濃度の上昇の傾きはやや異なるものの概ね同じ傾向であった。東海は、 $\alpha = 0.1$  では平成 16~18 年度で低下がみられたが、 $\alpha = 0.2$  では横ばいとなり、経年変化の傾向に違いがみられた。 $\alpha$  を大きくすると  $[NO_2] - \alpha \times [NO_x]$  が 0 に近づくため、オキシダント濃度の変化傾向の性格が強くなるようになったと考えられる。

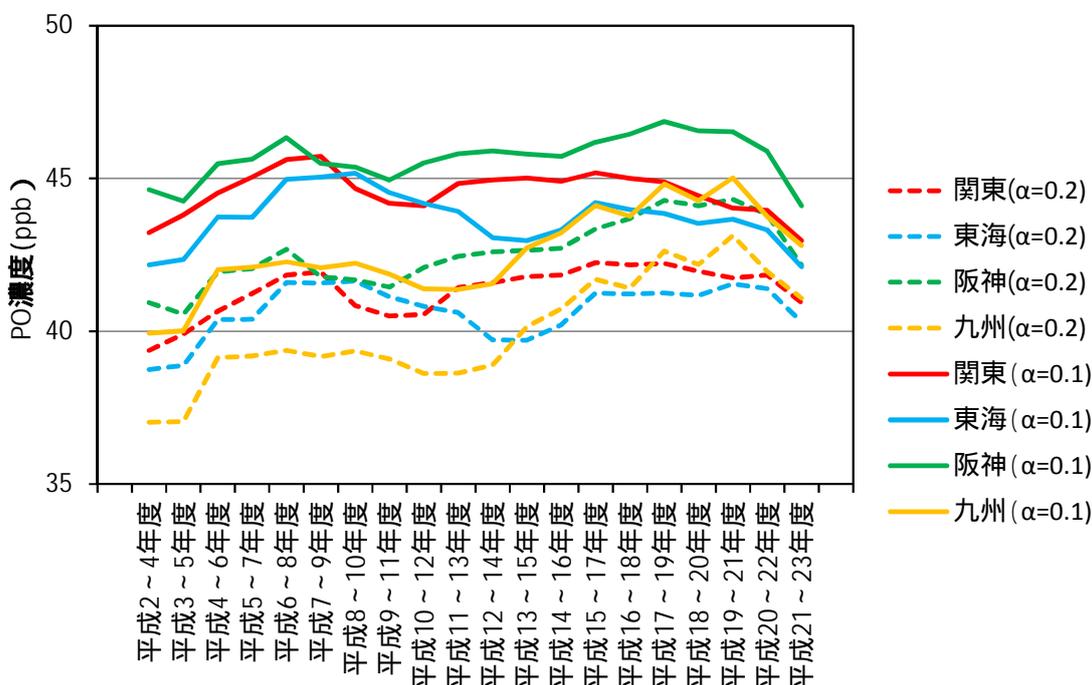


図 3-5 異なる一次排出 NO<sub>2</sub> 比率(  $\alpha = 0.1, 0.2$ )で評価したポテンシャルオゾン濃度の傾向の変化(3 年移動平均)

#### ウ. 環境濃度からみた NO<sub>2</sub> 濃度比率と排ガス中の NO<sub>2</sub> 比率の状況

NO<sub>2</sub> 比率の経年変化を検討するために、大気中の窒素酸化物のうち二酸化窒素が占める割合(NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>(モル比))の経年変化を整理した。一般局の状況を図 3-6、自排局を図 3-7 に示す。これらの図は、全国の測定局のうち、NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> ランク別の測定局数比率、平均 NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>、NO<sub>x</sub> 年平均値の変化を示している。一般局、自排局とも、NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> 比率の平均値は、経年的に高くなる傾向がある。NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> の平均値は、一般局で平成 2 年度は 62%であったものが、平成 22 年度には 76%と 14%の増加が見られた。自動車排ガスの影響を強く受けている自排局の状況では、平成 2 年度は 40%であった比率は、平成 22 年度には 56%と 16%の増加が見られた。一般局では、

NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> 比率が 80%以上の局数の増加が顕著であり、平成 22 年度には全体の 31%となった。自排局ではNO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>比率が60%以上となる局数の増加が顕著に見られ、平成 22 年度には自排局全体の 36%が該当した。測定値の状況を整理すると、大気中の NO<sub>x</sub> 中の NO<sub>2</sub> 比率は増加する傾向がみられ、一次排出 NO<sub>2</sub> 比率の増加が示唆される結果であった。

一方、排ガス中の NO<sub>2</sub> の調査として JATOP の調査例<sup>13</sup>がある。これによるとディーゼル車では排気後処理装置の装着により排気中の NO<sub>2</sub> 比率が増加する傾向が知られており、新短期、新長期規制適合車の調査では NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> 比率は 34.2%から 59.4%であった。後処理装置のない長期規制車では 12.8%であった。これらを参考に、JEI-DB 作成時の NO<sub>2</sub> と NO の比率を表 3-10 に示す。これに基づき自動車から排出される NO<sub>x</sub> 排出量のうち NO<sub>2</sub> 比率は図 3-8 のとおりであり、関東・東海・阪神で NO<sub>2</sub> 排出量は増加、九州で横ばいであったが、NO<sub>2</sub> 比率は各地域ともに経年的に上昇する傾向がみられた。

## エ. 本解析における の扱い

NO<sub>2</sub> 濃度の測定法については、後述のとおり、吸光光度法から化学発光法への切り替えが進んでおり、平成 23 年度には 9 割弱の測定局が化学発光法に切り替わってきている。化学発光法の二酸化窒素濃度は、窒素酸化物と一酸化窒素濃度の差により求められるものであるが、この測定法の窒素酸化物濃度には硝酸や亜硝酸などの物質が含まれている可能性があり、実大気中の二酸化窒素濃度よりも過大評価している恐れがある。この影響は郊外の測定局で表れやすいと考えられるものの、この影響の定量化は、現段階でむずかしく、ポテンシャルオゾンの経年変化に不確実性を与える要因の一つとなっている。

以上のとおり、NO<sub>2</sub> の大気濃度や排出量に経年的な変化があり、 は不確実な要素がある。ポテンシャルオゾンを求める際には の正確な値が重要であるが、本調査において を求めることは困難であるので、本調査では = 0.1 としてポテンシャルオゾンを求め解析を行った。

<sup>13</sup>大気改善研究 PM2.5 広域大気シミュレーション用 発生源組成プロファイル(VOC, PM および NO<sub>x</sub>)、JATOP 技術報告書(平成 24 年 3 月)、一般財団法人 石油エネルギー技術センター

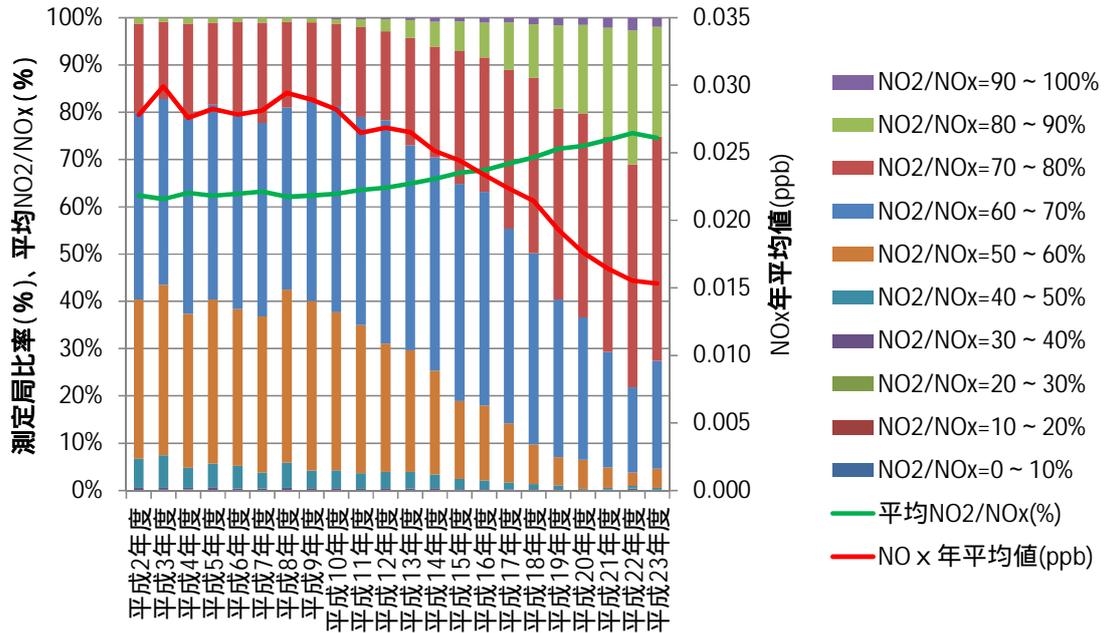


図 3-6 年平均値の NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>(モル比)と NO<sub>x</sub> 年平均値の経年変化(一般局)

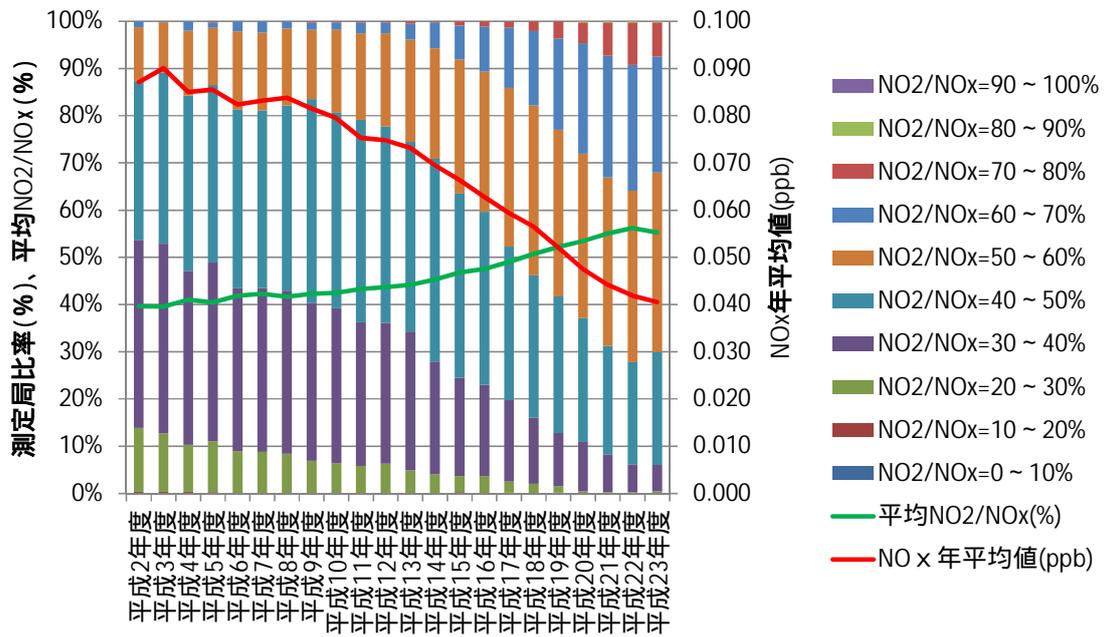


図 3-7 年平均値の NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>(モル比)と NO<sub>x</sub> 年平均値の経年変化(自排局)

表 3-10 排ガス中の NO<sub>2</sub> と NO の比率(JEI-DB の設定)

発生源	NO <sub>2</sub> 比率 (%)	NO 比率 (%)
ガソリン自動車(走行時および始動時)	2	98
ディーゼル自動車(走行時、長期規制まで)	10	90
ディーゼル自動車(走行時、新短期以降)	40	60
ディーゼル自動車(始動時)	10	90
産業・農業機械(ガソリン)	2	98
産業・農業・建設機械(ディーゼル)	10	90
航空機	2	98
船舶	10	90
大規模煙源	5	95
群小(業務・家庭)	5	95
小型焼却炉	44	56
野焼き	10	90

(出典)大気改善研究 PM2.5 広域大気シミュレーション用 発生源組成プロファイル(VOC、PM および NO<sub>x</sub>)、JATOP 技術報告書(平成 24 年 3 月)、一般財団法人 石油エネルギー技術センター

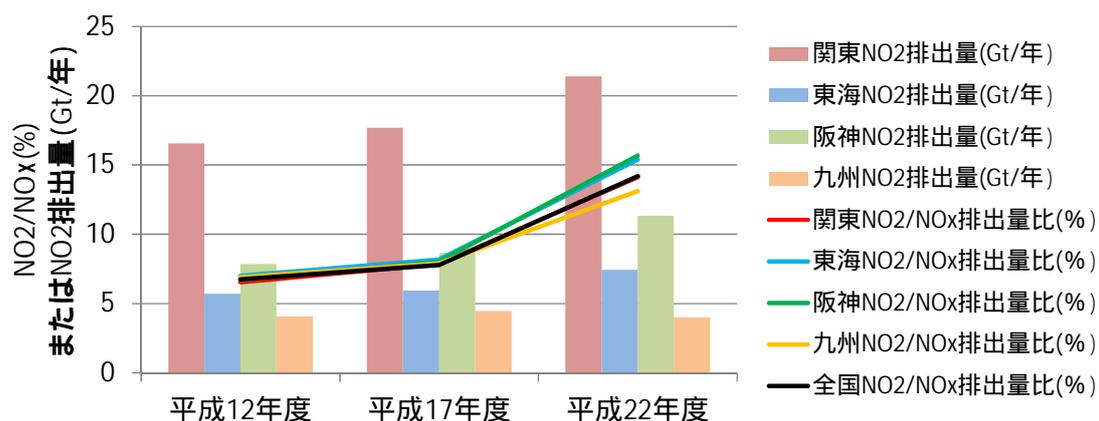


図 3-8 自動車排出量での NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> 比と NO<sub>2</sub> 排出量(JEI-DB より作成)

## (2) 窒素酸化物の測定値のトレーサビリティ

ポテンシャルオゾン濃度は、光化学オキシダント濃度と窒素酸化物濃度により算出する。オキシダント濃度の測定は、全国的にトレーサビリティを考慮した統一的な精度管理体制が整備された。一方、窒素酸化物は、トレーサビリティを考慮した統一的な精度管理体制が構築されていない。窒素酸化物測定方法は、化学発光法と吸光光度法があり、その測定法及び校正法は「環境大気常時監視マニュアル(第6版)」(平成 22 年 3 月、環境省)に示されている。吸光光度法の校正は、亜硝酸ナトリウム溶剤を用いた目盛校正用等価液による方法と校正ガスによる目盛校正方法がある。一方、化学発光法の校正は、一酸化窒素標準ガスによる動的校正による目盛校正と、二酸化窒素標準ガスによるコンバータ効率の確認が行われる。千葉県調査によると窒素酸化物の校正についても課題があることがわかってきており、現在調査が進められているところである<sup>14</sup>。

二酸化窒素及び窒素酸化物濃度は、ポテンシャルオゾン濃度を求める重要な要素であり、これらの値が地域や年度により違いを生じると、効果を適切に示す指標としての評価が難しくなる。ポテンシャルオゾン及び窒素酸化物は、一次排出 NO<sub>2</sub> 比率 に係る課題と窒素酸化物の校正法に係る課題を踏まえて、解析を進める必要がある。

## (3) 二酸化窒素の測定法と測定値について

窒素酸化物の自動測定器の測定法は、吸光光度法と化学発光法がある。吸光光度法は、従来から標準方法として定められている測定法で、大気中の試料を吸収液に通じさせ、その発光液の吸光度を測定することにより二酸化窒素を測定する。

現在、窒素酸化物の測定局のうち9割弱(平成 23 年度現在)で化学発光法が採用されている。この方法は、化学発光により一酸化窒素と窒素酸化物を測定し、この差を二酸化窒素とする方法である。窒素酸化物には、硝酸、亜硝酸等が含まれており、化学発光法による二酸化窒素は、原理的に吸光光度法よりも値が高くなる恐れがある。

この影響は、一酸化窒素から二酸化窒素への反応が進んだ郊外の測定局で表れやすいと考えられるものの、この影響の定量化は、現段階でむずかしく、ポテンシャルオゾンの経年変化に不確実性を与える要因の一つとなっている。

<sup>14</sup>千葉県環境研究センター 平成 23 年度期間評価結果報告

表 3-11 窒素酸化物(一酸化窒素・二酸化窒素)の測定法

測定法	内容
吸光光度法	<p>試料大気を吸収液(N-1-ナフチルエチレンジアミン・二塩酸塩、スファニル酸及び酢酸の混合液)に通じると、大気中の二酸化窒素はジアゾ化スルファニル酸塩として吸収され、N-1-ナフチルエチレンジアミンとのカップリング反応により桃色に発色する。この発色液の 545nm における吸光度を測定することにより試料大気中の二酸化窒素濃度を測定する方法である。なお、一酸化窒素はこれらの試薬(ザルツマン試薬)を直接反応しないが、二酸化窒素を吸収した後の試料大気を硫酸酸性にした過マンガン酸カリウムの酸化液を通じて二酸化窒素に酸化した後、同様の測定を行うことにより、試料大気中の窒素酸化物を測定することができる。</p>
化学発光法	<p>試料大気にオゾンを反応させると、一酸化窒素から励起状態の二酸化窒素が生じ、これが基底状態に戻るときに光を発する(化学発光)。この化学発光の強度を測定することにより、試料大気中の一酸化窒素の濃度を測定することができる。一方、試料大気をコンバータと呼ばれる変換器に通じて二酸化窒素を一酸化窒素に変換したうえで化学発光の強度を測定すると、試料大気中の窒素酸化物(一酸化窒素+二酸化窒素)の濃度が測定できる。これらの測定値の差をとることによって、試料大気中の二酸化窒素の濃度を測定する方法である。</p>

### 3.3.4 「8 時間値」の算出時の留意点

国内の多くの測定値は、前 1 時間の平均濃度を当該時刻の濃度としている。例えば、15 時の濃度は 14 時 00 分～15 時 00 分の平均濃度としている。これに従い、本調査の 8 時間値については、前 8 時間の 1 時間値の平均値を当該時刻の 8 時間値として扱った。例えば、15 時の 8 時間値は、8、9、10、11、12、13、14、15 時の 1 時間値の平均値とした。(測定時間としては 7 時 00 分～15 時 00 分となる。)

一方、米国 EPA では、1 時間値は、後 1 時間の平均値を当該時刻の濃度としており、15 時の濃度は 15 時 00 分～16 時 00 分の平均濃度となる。8 時間値も後 8 時間の 1 時間値の平均値であり、15 時の 8 時間値は、15、16、17、18、19、20、21、22 時の 1 時間値の平均値(測定時間は 15 時 00 分～23 時 00 分)としている<sup>15、16</sup>。

本解析は、8 時間値等の特性を把握し、「環境改善効果を適切に示す指標」づくりをすることが目的であるため、光化学オキシダントの 8 時間値の統計処理の方法の検討は行わなかった。

本解析では、前述のとおり前 8 時間値を当該時刻の濃度として扱うこととした。

### 3.3.5 「8 時間値」と「1 時間値」の関係

8 時間値は、1 時間値の平均値であることから、8 時間値を求める際に用いた 1 時間値を 8 時間値が上回るとは数学的にありえない。

しかしながら、この 8 時間値を用いた日最高値と 1 時間値の昼間の最高値を比較する場合、日界(0 時)と 1 時間値の評価時間帯の関係から日最高 8 時間値が昼間の 1 時間値の最高値を上回ることが発生する。

光化学オキシダントは、図 3-9 に示すとおり光化学生成が卓越する昼間に濃度が高くなる。この場合は、日最高値は、時刻ずれはするものの昼間の時間帯に出現するため、日最高 8 時間値は昼間の 1 時間値の最高値を下回る。一方、図 3-10 のように光化学オキシダントが夜間に濃度が高くなる例もみられる。この場合、昼間の 1 時間値の最高値は、評価時間帯ではなく、8 時間値も日界を超えて前日の測定値を含む 1 時間値の平均値となるため、日最高 8 時間値が昼間の 1 時間値の最高値を超える事例が発生する。

<sup>15</sup> 8-hr Ozone National Ambient Air Quality Standard (NAAQS) Implementation, EPA, July,2002

<sup>16</sup> Calculating 8-Hour Ozone Design Values, L. O. McCluney, AQS Conference, June 19,2007

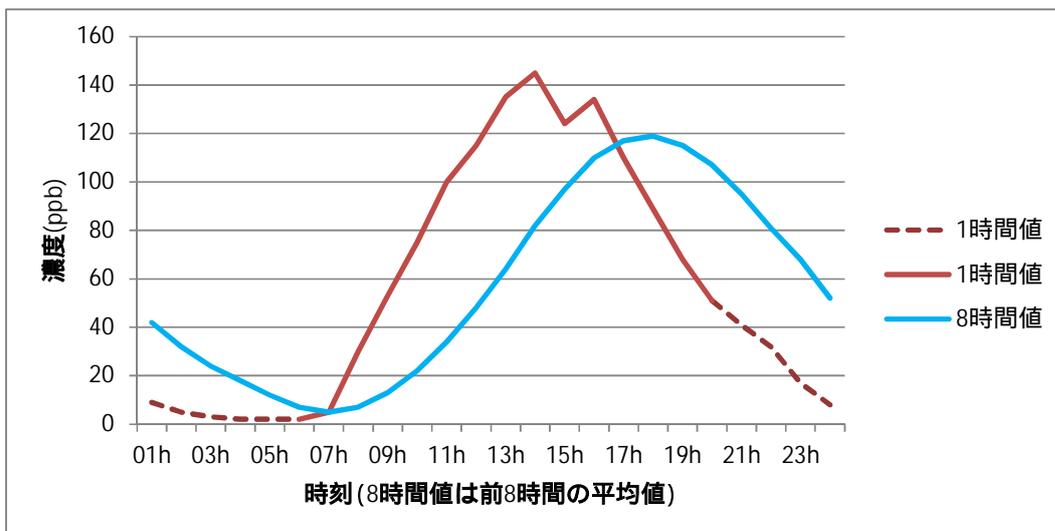


図 3-9 8 時間値と 1 時間値の日変化(昼間に濃度最高値が出現する事例)

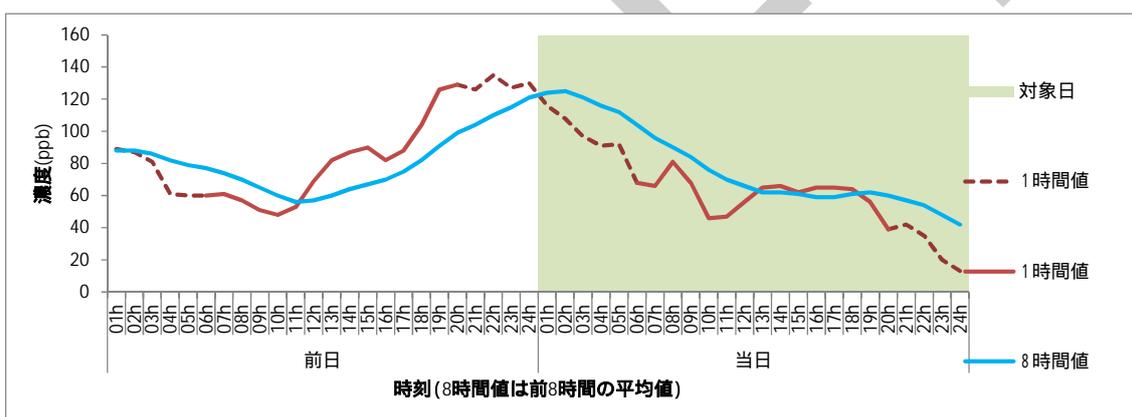


図 3-10 8 時間値と 1 時間値の日変化(夜間に濃度最高値が出現する事例)

## 4 光化学オキシダントの解析結果

### 4.1 光化学オキシダントの解析の概要

「平成 23 年度検討会報告書」の成果を踏まえて、平均的な濃度の上昇の現象解明と、高濃度域の光化学オキシダントの改善を確認し、統計的な安定で頑健な指標を検討するために表 4-1 に示す解析を行った。

光化学オキシダントの環境基準は 1 時間値が 0.06 ppm 以下であることとなっており、行政機関の統計では、光化学オキシダントの特性を考慮して、昼間(5~20 時)の時間帯での統計がなされている。本解析では、データの利便性やこれまでのデータとの比較を容易にするために、1 時間値の解析については、昼間(5~20 時)の時間帯の測定値を用いて解析を行った。

DRAFT

表 4-1 解析の概要

目的	日統計	期間統計	地域統計	Ox	PO	NOx	NMHC	概要
基礎データの整理 既存知見の検証	昼間の 平均値	年平均	域内平均			-	-	・光化学オキシダントの平均濃度の上昇 ・前駆体物質と光化学オキシダントの関係 ・光化学オキシダント濃度の季節差
			域内最高			-	-	
			域内 98% 値			-	-	
			域内 50% 値			-	-	
			域内 2% 値			-	-	
		春季 4~5 月	域内平均			-	-	
	夏季 7~8 月	域内平均			-	-		
	昼間の 最高 1 時間値	年 98% 値	域内最高			-	-	・高濃度域の光化学オキシダントの改善
			域内平均			-	-	
			域内 98% 値			-	-	
			域内 50% 値			-	-	
			域内 2% 値			-	-	
	日平均値	年平均値	域内平均	-	-			・前駆体物質の状況 ・光化学オキシダントとの関係
光化学オキシダントの環境改善効果を適切に示す指標について検討	日最高 8 時間値	年最高	域内最高			-	-	・8 時間値の特性 ・指標の検討
		年 99% 値 年 98% 値 年 97% 値 年 96% 値 年 90% 値	域内最高			-	-	
			域内平均			-	-	
			域内最高			-	-	
	日最高 8 時間値	月	域内最高			-	-	
			域内平均			-	-	
	日最高 8 時間値の年間 99% 値が基準値以上となる局数		域内合計			-	-	
	1 時間値が基準値以上の時間数		域内平均			-	-	
1 時間値が基準値以上の積算濃度		域内平均			-	-		

## 4.2 光化学オキシダントの経年変化

### 4.2.1 概要

「平成 23 年度検討報告」では、優先解析地域内の都府県毎に平成 12～21 年度(一部、平成 22 年度)の光化学オキシダント濃度の経年傾向を整理し、表 4-2 の点を報告した。この結果、光化学オキシダント濃度の長期的な傾向として、平均的な濃度については上昇傾向が見られ、高濃度域の光化学オキシダントについては改善の傾向がみられた。

本解析では、「平成 23 年度検討報告」の結果を確認するために、平成 2～23 年度の解析により優先解析地域における光化学オキシダントの長期的な傾向を把握した。

光化学オキシダントの平均的な濃度の傾向を把握するために、昼間(5～20 時)の 1 時間値の平均値(昼間の平均値)の年平均値の経年傾向を整理した。

高濃度域の光化学オキシダントの傾向を把握するために、昼間(5～20 時)の 1 時間値の最高値(昼間の最高 1 時間値)の年間 98 パーセントイル値の経年変化を整理した。

ここでの昼間の時間帯は 5～20 時とした。この時間帯は、国や自治体が光化学オキシダントの濃度の整理に用いているものと同じである。

表 4-2 光化学オキシダント濃度の長期的な傾向

	傾向	解析方法
光化学オキシダントの平均的な濃度の傾向把握	平均濃度の経年的な上昇	昼間(5～20 時)の平均値の年平均値の経年変化
高濃度域の光化学オキシダントの傾向把握	高濃度域の出現は経年的に横ばいから低下傾向	昼間(5～20 時)の最高値の年間 98 パーセントイル値の経年変化

#### 4.2.2 長期的な濃度変動の傾向の確認

##### (1) 光化学オキシダントの平均的な濃度の経年変化

「平成 23 年度検討会報告書」では、平成 12～22 年度の解析から、光化学オキシダント濃度の平均的な濃度の経年的変化として、「春季の上昇傾向」、「夏季は年々変動が大きい横ばいから上昇であること」、「光化学オキシダントが高濃度になりやすい気象条件の日の濃度推移は中濃度域で横ばいから上昇傾向であること」を報告した。

これらの傾向を踏まえ、年間の平均的な濃度の状況を確認するために、平成 2～23 年度における各地域の年平均値の傾向を整理した。

各地域の年平均値は次のように算出した。測定局毎に日別の昼間(5～20 時)の平均値を求めた後、測定局別の年平均値を算出した。この結果を地域毎に平均することで、地域内の平均的な濃度の状況を把握した。この結果を図 4-1 に示す。平均的な濃度は、長期的にも各地域ともに濃度の経年的な上昇を確認できた。年々変動が見られ、数年～10 年程度の短期的な傾向は把握しにくい点もみられた。

年々変動の軽減を目的として、この結果の 3 年移動平均を行った。この結果を図 4-2 に示す。3 年移動平均により年々変動の傾向が軽減され、各地域とも長期的に平均濃度の上昇が確認できた。「平成 23 年度検討会報告書」にみられた平成 12 年度以降の濃度上昇の傾向は、関東、阪神ではそれ以前から、東海は平成 13～15 年度頃から、九州は平成 12～14 年度頃からあったことが分かる。

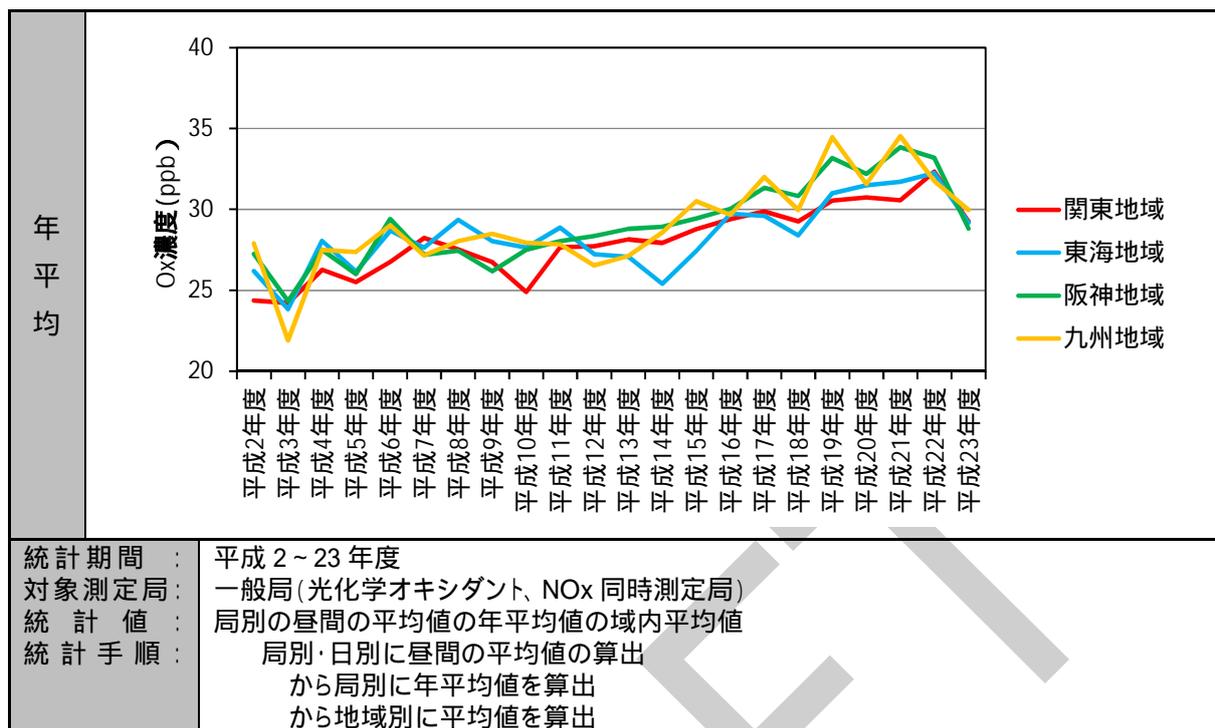


図 4-1 光化学オキシダントの平均的な濃度の経年変化(年度別)

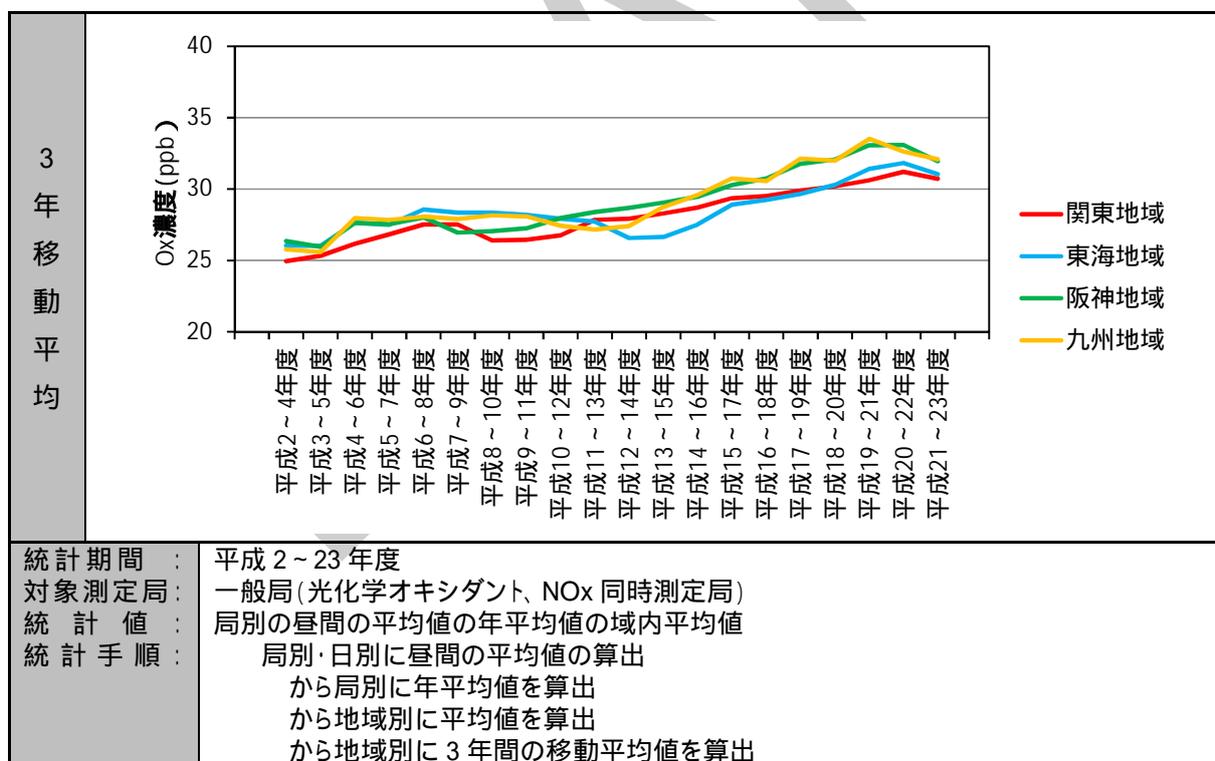


図 4-2 光化学オキシダントの平均的な濃度の経年変化(3年移動平均)

## (2) 高濃度域の光化学オキシダントの経年変化

「平成 23 年度検討会報告書」では、平成 12～22 年度の解析から、高濃度域の光化学オキシダント濃度の夏季の経年的変化として、以下のようにまとめられている。

- 濃度ランク別出現頻度では 120 ppb 以上の出現は、関東では年変動が大きく明瞭な傾向がないものの、東海・阪神では減少がみられた。
- 光化学オキシダントが高濃度になりやすい気象条件の日の濃度推移は高濃度域で横ばいから低下傾向が見られ、98 パーセンタイル値の解析により前駆体物質削減対策が進められたことにより高濃度域の光化学オキシダントが改善していることが示唆された。

これらの傾向を踏まえ、高濃度域の光化学オキシダントの改善を確認するために、平成 2～23 年度における各地域の昼間の最高 1 時間値の年間 98 パーセンタイル値について経年変化の傾向を整理した。なお、高濃度域の傾向を検討する上で、年間 98 パーセンタイル値を選定した。この理由は、他の物質の高濃度の評価に 98 パーセンタイル値が採用されていること、「平成 23 年度検討会報告書」では 98 パーセンタイル値により高濃度域の濃度の経年変化を検討したことである。

### ア. 測定局別年間 98 パーセンタイル値の域内最高値の経年変化

地域内で生じる光化学オキシダントの最高濃度の経年的変化の有無を確認するために、測定局別の年間 98 パーセンタイル値の域内最高値の経年変化を整理した。

各地域の高濃度域の光化学オキシダントの状況は次のように整理した。測定局毎に日別の昼間(5～20 時)の最高 1 時間値を求めた後、測定局別の年間 98 パーセンタイル値を算出した。この結果から地域毎に最高値を求めることで、地域内の高濃度域の光化学オキシダントの状況を把握した。この結果を図 4-3 に示す。高濃度域の光化学オキシダントの状況は、年々変動は大きいものの、関東で平成 15 年度以降、東海で平成 19 年度以降、阪神で平成 20 年度以降で濃度の低下傾向が見られ、九州は平成 22 年度に濃度の低下はあるもののそれ以前は上昇から横ばいの傾向がみられた。

しかしながら、年度統計の経年変化では年々年変動が大きく、その傾向を理解することは難しい。そこで、年々変動の軽減を目的に、この結果に 3 年移動平均を施した。この結果を図 4-4 に示す。この結果、関東は平成 13～15 年度以降、東海と阪神で平成 18～20 年度以降で濃度の低下がみられた。九州は平成 2～4 年度から平成 19～21 年度まで上昇する傾向が明らかとなった。

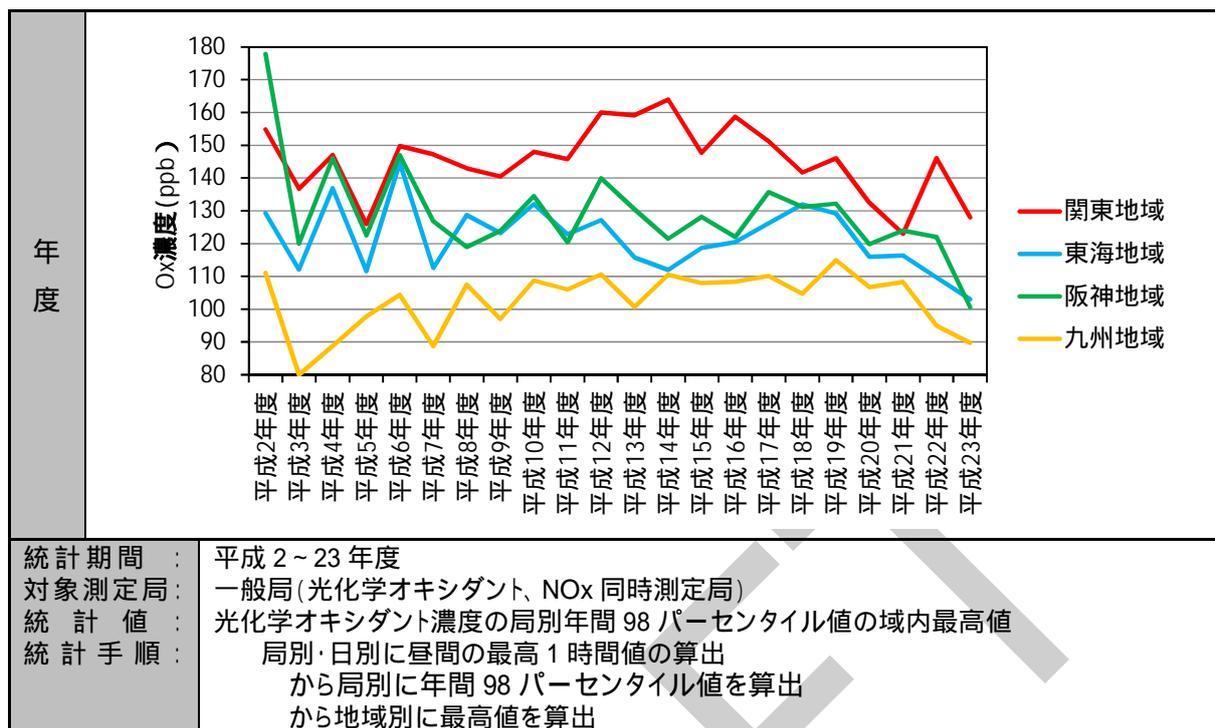


図 4-3 高濃度域の光化学オキシダントの経年変化(年度別)

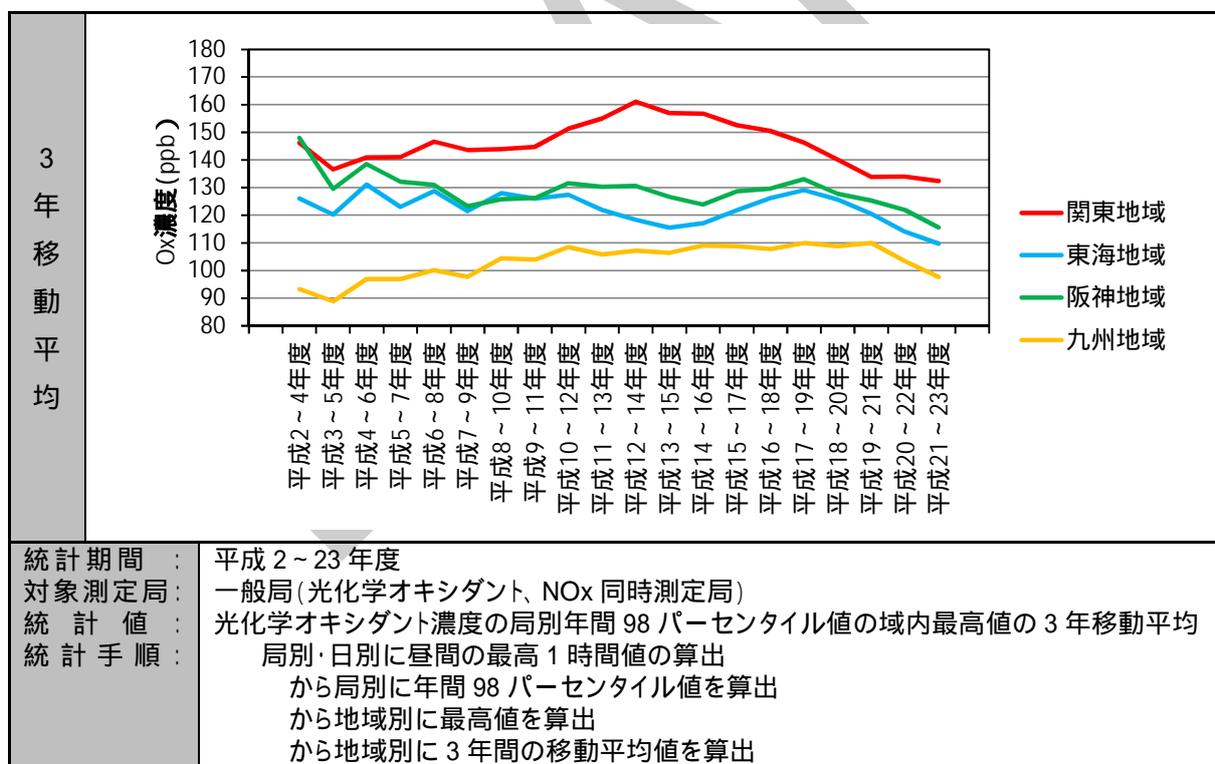


図 4-4 高濃度域の光化学オキシダントの経年変化(3年移動平均)

#### イ. 測定局別年間 98 パーセンタイル値の域内平均値の経年変化

地域内で生じる高濃度域の光化学オキシダントの地域内平均値に、経年的な変化があるかを確認するために、測定局別の年間 98 パーセンタイル値の域内平均値の経年変化を整理した。

各地域の高濃度域の光化学オキシダントの状況は次のように整理した。測定局毎に日別の昼間(5~20 時)の最高 1 時間値を求めた後、測定局別の年間 98 パーセンタイル値を算出した。この結果から地域内の平均値を求めることで、地域内の高濃度域の光化学オキシダントの状況を把握した。この結果を図 4-5 に示す。高濃度域の光化学オキシダントの状況は、年々変動は大きいものの、関東で平成 17 年度以降、阪神で平成 19 年度以降で濃度の低下傾向が見られ、東海では平成 21 年度まで上昇傾向、九州は平成 19 年度に大きな上昇が見られるが、それ以降は横ばいの傾向がみられた。

この統計でも年々変動が大きく、その傾向を把握することは難しい。そこで、年々変動の軽減を目的に、この結果に 3 年移動平均を施した。この結果を図 4-6 に示す。この結果、関東では平成 10~12 年度から上昇し、平成 16~18 年度をピークに、その後は低下する傾向がみられた。阪神では平成 14~16 年度頃から上昇がみられ、平成 18~20 年度頃から横ばい、その後やや低下する傾向がみられた。東海は平成 14~16 年度頃から平成 20~22 年度まで上昇、九州は平成 13~15 年度頃から平成 19~21 年度まで上昇する傾向が明らかとなった。

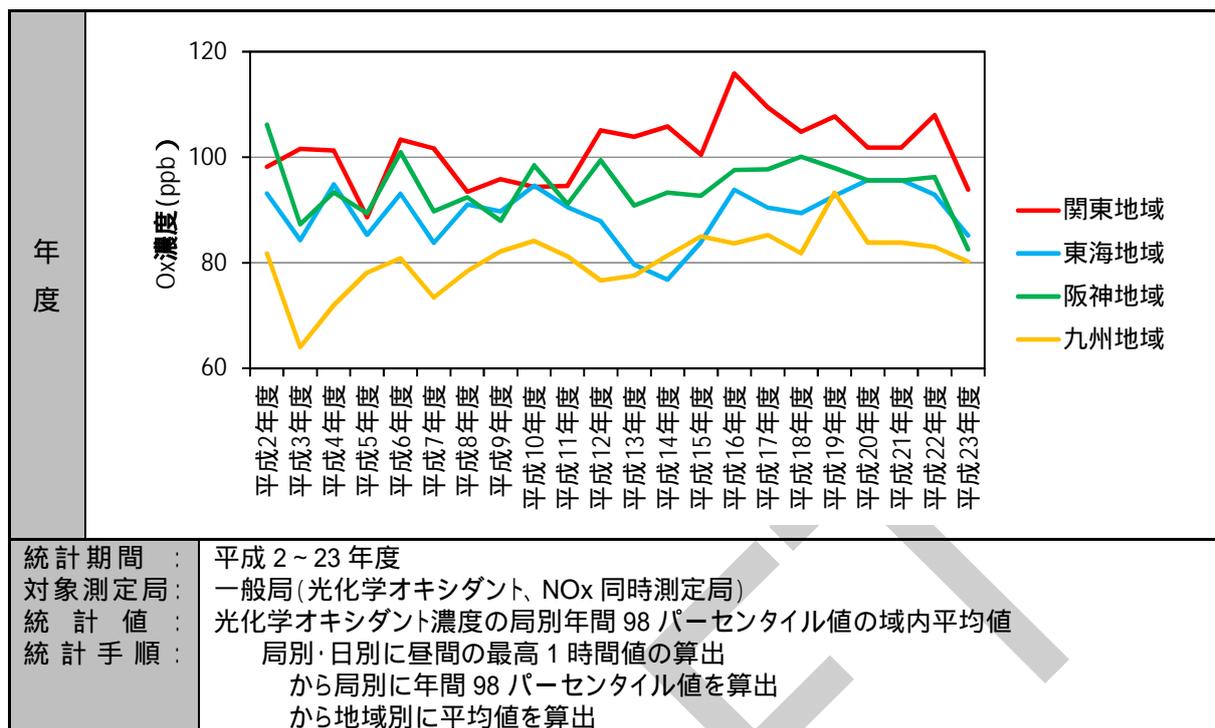


図 4-5 高濃度域の光化学オキシダントの経年変化(年度別)

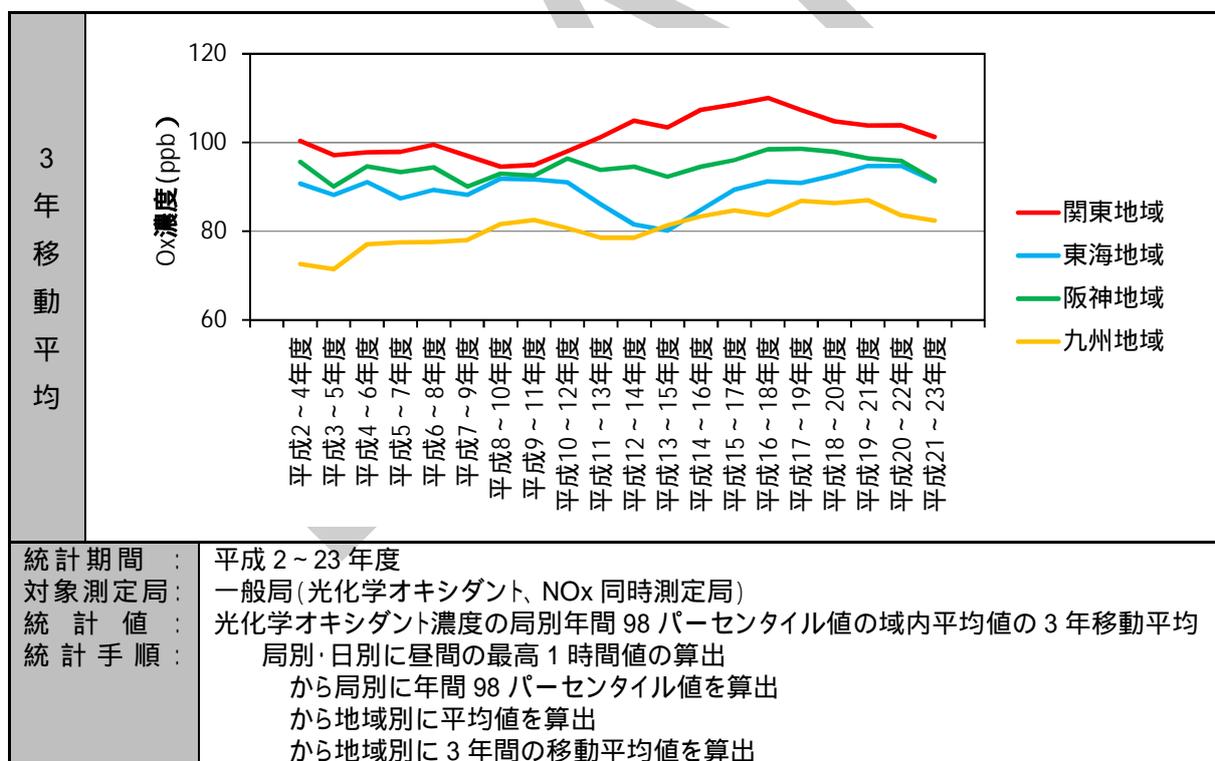


図 4-6 高濃度域の光化学オキシダントの経年変化(3 年移動平均)

(3) 長期的な濃度変動の傾向の確認(まとめ)

平成 2~23 年度の解析により、光化学オキシダントの平均的な濃度の傾向と高濃度域の光化学オキシダントの傾向は以下のとおりであった。

ア. 光化学オキシダントの平均的な濃度の傾向

- 光化学オキシダントの平均的な濃度の傾向を把握するために、昼間の平均値の年平均値の経年変化を解析したところ、各地域とも経年的に濃度が上昇する傾向がみられた。
- 光化学オキシダントの平均的な濃度の経年変化を検討する上で、年々変動を軽減し経年変化を把握しやすくする方法として、3 年移動平均が有効であることを確認した。

イ. 高濃度域の光化学オキシダントの傾向

- 光化学オキシダントの高濃度の傾向を把握するために、昼間の最高 1 時間値の年間 98 パーセンタイル値の経年変化を解析したところ、地域によって改善の傾向がみられた。この傾向は、「平成 23 年度検討会報告書」で報告された「光化学オキシダントの高濃度になりやすい気象条件の日において、光化学オキシダントの昼間の濃度の 98 パーセンタイル値の解析結果」と傾向が一致した。
- 昼間の最高 1 時間値の年間 98 パーセンタイル値の域内最高値(図 4-4)は、関東は平成 13~15 以降、東海と阪神で平成 18~20 年度以降で濃度の低下がみられた。
- 昼間の最高 1 時間値の年間 98 パーセンタイル値の域内平均値(図 4-6)は、関東は平成 17~19 年度から低下、阪神で平成 18~20 年度から横ばいから低下する傾向がみられた。東海と九州は経年的な上昇がみられた。
- 高濃度の経年変化を検討する上で、年々変動を軽減し経年変化を把握しやすくする方法として 3 年移動平均が有効であることを確認した。

#### 4.2.3 光化学オキシダントの平均的な濃度の上昇要因の検討

##### (1) オキシダントの平均的な濃度を上昇させる要因

「4.2.2(1)光化学オキシダントの平均的な濃度の経年変化エラー! 参照元が見つかりません。」の解析の結果、光化学オキシダントの地域の平均的な濃度は上昇傾向であることを確認できた。この平均的な濃度の上昇の主な要因として、以下が考えられる。

- 前駆体物質排出量の減少に伴う光化学オキシダント生成の変化
- タイトレーション効果の低下
- 越境汚染の影響

本解析は、測定データに基づく解析であり、複雑な組成や反応を考慮して検討が必要な「前駆体物質排出量の減少に伴う光化学オキシダント生成の変化」を他の要因と切り分けて検討することは困難であり、この検討はシミュレーションなどを用いた解析が必要となる。本解析では、測定データから解析が可能と考えられる「タイトレーション効果の低下」及び「越境汚染の影響」について切り分けた解析を行い、その影響について検討した。

表 4-3 オキシダントの平均的な濃度の主な上昇要因

要因	内容
前駆体物質排出量の減少に伴う光化学オキシダント生成の変化	NO <sub>x</sub> 排出規制や VOC 排出抑制対策等により、大気中の前駆体物質の濃度は経年的に変化しており、また、大気環境中の VOC 成分組成についても変化していることが考えられる。オキシダント生成は複雑な反応機構により生成されるため、それぞれの前駆体物質で排出量減少の程度が異なることにより、平均的な濃度が変化している恐れがある。なお、本解析の方法では、この要因とこの他の要因と切り分けて検討することは、困難である。
タイトレーション効果の低下	一酸化窒素(NO)は、オゾン(O <sub>3</sub> )と反応し二酸化窒素(NO <sub>2</sub> )となりオゾンを減少させる効果がある(タイトレーション効果)。窒素酸化物の環境中の濃度は NO <sub>x</sub> 排出規制等により経年的に低下していることから、タイトレーション効果が弱まりにより、オゾンの消失量が減少し、結果としてオゾンの平均的な濃度を上昇させる可能性がある。
越境汚染の影響	東アジアは越境汚染を引き起こす大気汚染物質の大きな発生源と考えられており、我が国の光化学オキシダント濃度に与える東アジアからの影響については様々な研究が行われている。これによれば、オゾン濃度の経年的な上昇はアジアの排出量増加に支配されていると考えられている。中国を中心とする東アジアの前駆体物質排出量は急激な増加をしていることから、これらによる越境汚染が国内のオキシダント濃度に影響を与えていると考えられる。

(注)「平成 23 年度検討会報告書」より整理

(2) 検討方法

「4.2.2(1)光化学オキシダントの平均的な濃度の経年変化」に示した通り、各地域の光化学オキシダントの平均的な濃度は、図 4-7 のとおり経年的に上昇する傾向がみられた。この要因を検討するために、光化学オキシダント濃度とポテンシャルオゾン濃度の経年変化を解析した。また、年々変動の軽減を目的として、3 年間の移動平均を行った。光化学オキシダントの平均的な濃度を上昇には、様々なパターンが考えられる。例えば、以下のようなパターンがあり、これらが組み合わさったパターンも考えられる。

- ・ 地域全体の濃度が上昇する。
- ・ 平均的な濃度が高い地域の濃度が上昇する。
- ・ 平均的な濃度が低い地域の濃度が上昇する。

「平成 23 年度検討会報告書」では、「濃度ランク別出現頻度の推移」から春季に 60 ppb 以上のランクの頻度が増加しており、「光化学オキシダントが高濃度になりやすい気象条件の日の濃度の推移」から、中間濃度域では濃度が横ばいから上昇傾向があることを確認した。

本解析では、平均的な濃度の各年度の濃度ランク別測定局数(度数分布)や度数分布から得られる各パーセンタイル値などにより、各濃度域の経年変化の特徴を整理して、平均的な濃度の上昇要因について検討した。

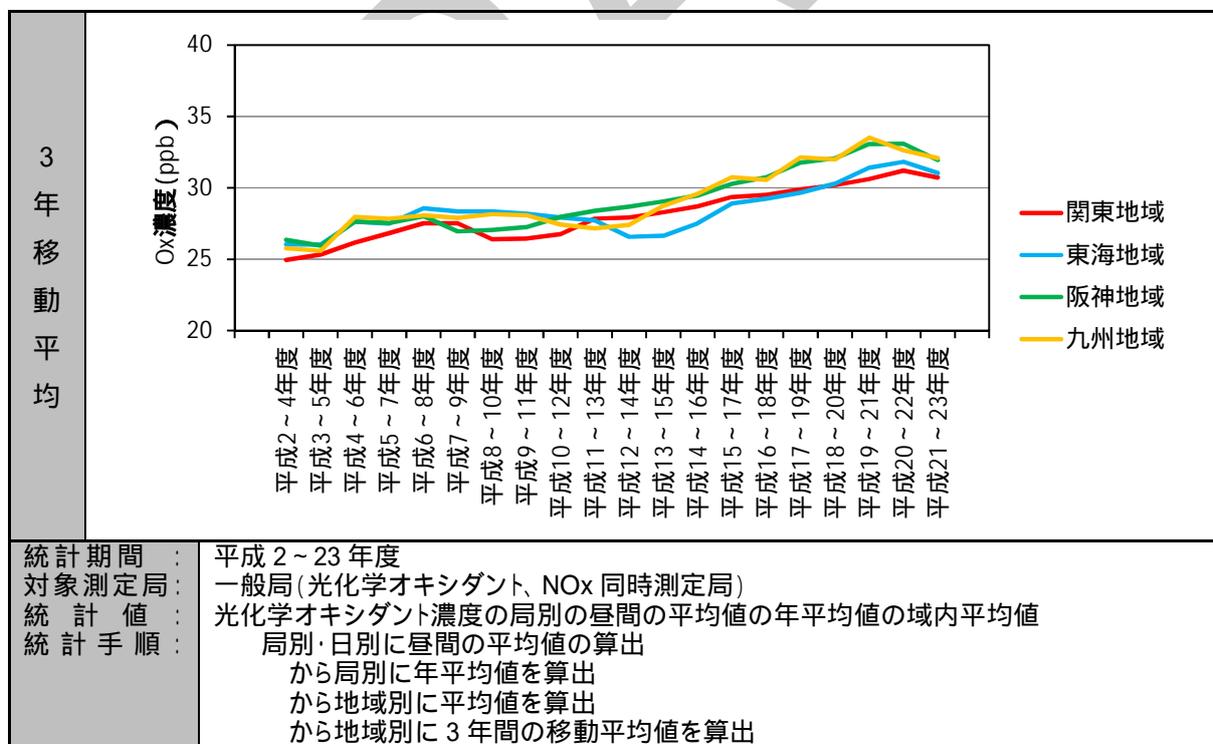


図 4-7 光化学オキシダントの平均的な濃度の経年変化(3 年移動平均)

### (3) 光化学オキシダントの平均的な濃度のランク別測定局数の経年変化

#### ア. 濃度ランク別測定局数比率の経年変化

光化学オキシダントの平均的な濃度(昼間の平均値の年平均値)の濃度ランク別測定局数を整理したところ図 4-8 となった。図では、ランク別測定局数を詳細に解析するために 5 ppb 毎に濃度ランクを設定した。

関東では、平成 8～10 年度頃から 25 ppb 未満のランクの局数比率は減少し、30 ppb 以上の局数比率が増加する傾向がみられた。東海は平成 12～14 年度頃から、阪神は平成 7～9 年度頃から、九州は平成 11～13 年度頃から同様の傾向がみられた。

濃度が 35 ppb 以上の出現局数比率は、関東では平成 11～14 年度頃から横ばいとなり、東海も平成 15～17 年度頃から横ばいとなる傾向がみられた。一方、阪神と九州では、35 ppb 以上の測定局数は増加する傾向がみられた。

#### イ. 濃度別測定局数の度数分布の経年変化

「濃度ランク別測定局数比率の経年変化」を詳しく検討するために、平成 2～4 年度、平成 11～13 年度、平成 20～22 年度の濃度ランク別測定局数の度数分布を作成した。この結果を図 4-9 に示す。年度毎に測定局の総数が変化することから、各断面の総測定局数に対する比率を用いて整理した。

関東の濃度が低いランクの測定局数の傾向は、平成 2～4 年度に 5～10 ppb のランクに出現した測定局は、平成 20～22 年度になると出現がなくなり、出現する最低ランクは 15～20 ppb へシフトした。一方、濃度が高いランクの測定局数の傾向は、平成 2～4 年度から平成 20～22 年度まで 40～45 ppb で変化がなく、30～40 ppb の測定局数が経年的に増加した。

東海も概ね関東と同様の傾向がみられた。阪神と九州は、濃度が低いランクの測定局数の傾向は関東と同様であったが、濃度が高いランクの測定局数の出現傾向は異なり、濃度が高いランクへのシフトがみられた。

#### ウ. 地域内の濃度上位局と下位局の濃度変化

地域内の濃度ランク別測定局数の解析結果から、低濃度域と高濃度域での測定局数の経年変化の傾向が地域毎に異なっていることが明らかとなった。

そこで、頻度分布の濃度上位、中位、下位となる局の濃度の変化を把握したところ、図 4-10 となった。濃度上位局の濃度として、域内上位 2%目にあたる濃度(域内 98 パーセンタイル値、中位濃度として中央値(域内 50 パーセンタイル値)、下位濃度として域内下位 2%目にあたる濃度(域内 2%パーセンタイル値)の経年変化を整理した。また、濃度差として 98 パーセンタイル値と 2 パーセンタイル値の差も示している。

関東は、域内の濃度上位局の濃度は経年的に横ばいで、濃度下位局の濃度が上昇し、域内の測定局間の濃度差は小さくなる傾向がみられた。東海は、上位局の濃度

は横ばいで、下位局の濃度は、平成 17～19 年度から上昇がみられた。阪神は上位局と下位局の両方で濃度の上昇が見られ、下位局の濃度上昇率が上位局を上回った。九州も阪神と同様に上位局と下位局で濃度の上昇がみられたものの、平成 18～20 年度までは同程度の上昇率となったため濃度差の経年変化は小さかった。平成 19～21 年度からは上位局の濃度が横ばいに近くなったが、下位局は上昇したため濃度差が小さくなってきている。

#### エ. 光化学オキシダント濃度の空間分布の経年変化

濃度ランク別の測定局数の推移から濃度の低い局が少なくなり、中程度の濃度ランクの局が増加していることが分かった。この傾向と、地域内での濃度分布の変化の関係について検討した。濃度ランク別測定局数を確認した平成 2～4、11～13、20～22 年度の 3 年移動平均濃度について濃度分布図を作成した。この結果を図 4-11 に示す。

濃度ランク別測定局数の変化が大きい平成 11～13 年度と平成 20～22 年度の分布を比較すると、関東では、工場事業場や自動車などの発生源が集中し窒素酸化物の排出量が多い東京湾周辺地域においては、これまでは光化学オキシダント濃度が比較的低かったが、濃度上昇が顕著にみられた。光化学オキシダント濃度が比較的高い測定局の数は増加するものの、濃度上位の局の濃度がさらに高くなる様子は見られない。東海は、名古屋市及びその周辺地域において、光化学オキシダントの濃度が比較的lowだったが、この地域での濃度の上昇が顕著に見られた。一方、濃度が比較的高かった三重県北勢地域で濃度は低下したものの、愛知県東部では濃度の上昇がみられた。阪神は、濃度が 20～25 ppb 程度の比較的低い局は、平成 20～22 年度にはほとんどなくなり、地域全体で濃度が上昇する傾向がみられた。九州は、平成 11～13 年度で 20～25 ppb と比較的濃度が低かった局が、平成 20～22 年度にはほとんど出現がなくなり、地域全体の濃度が上昇する傾向がみられた。

#### オ. まとめ

各地域とも平均的な濃度の上昇がみられたが、その背景は地域により異なっていた。

- 関東と東海は、光化学オキシダントの平均的な濃度の上位局の濃度は横ばいで、下位局の濃度が上昇することにより、平均濃度が上昇する結果となった。
- 阪神と九州は、地域全体で光化学オキシダントの平均的な濃度の上昇が見られ、平均濃度が上昇する結果となった。

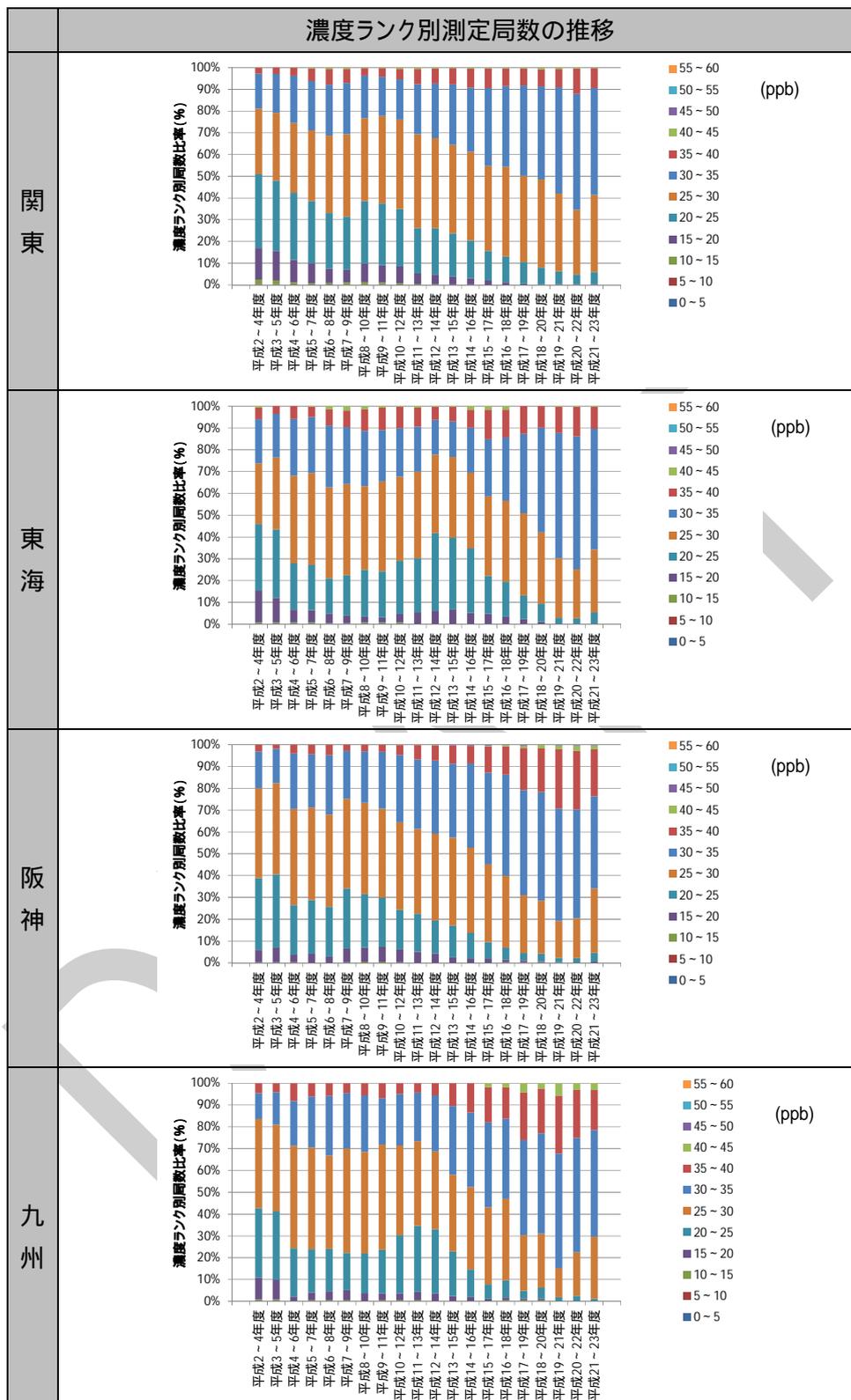


図 4-8 光化学オキシダントの年平均濃度ランク別測定局数比率の経年変化(3 年移動平均)

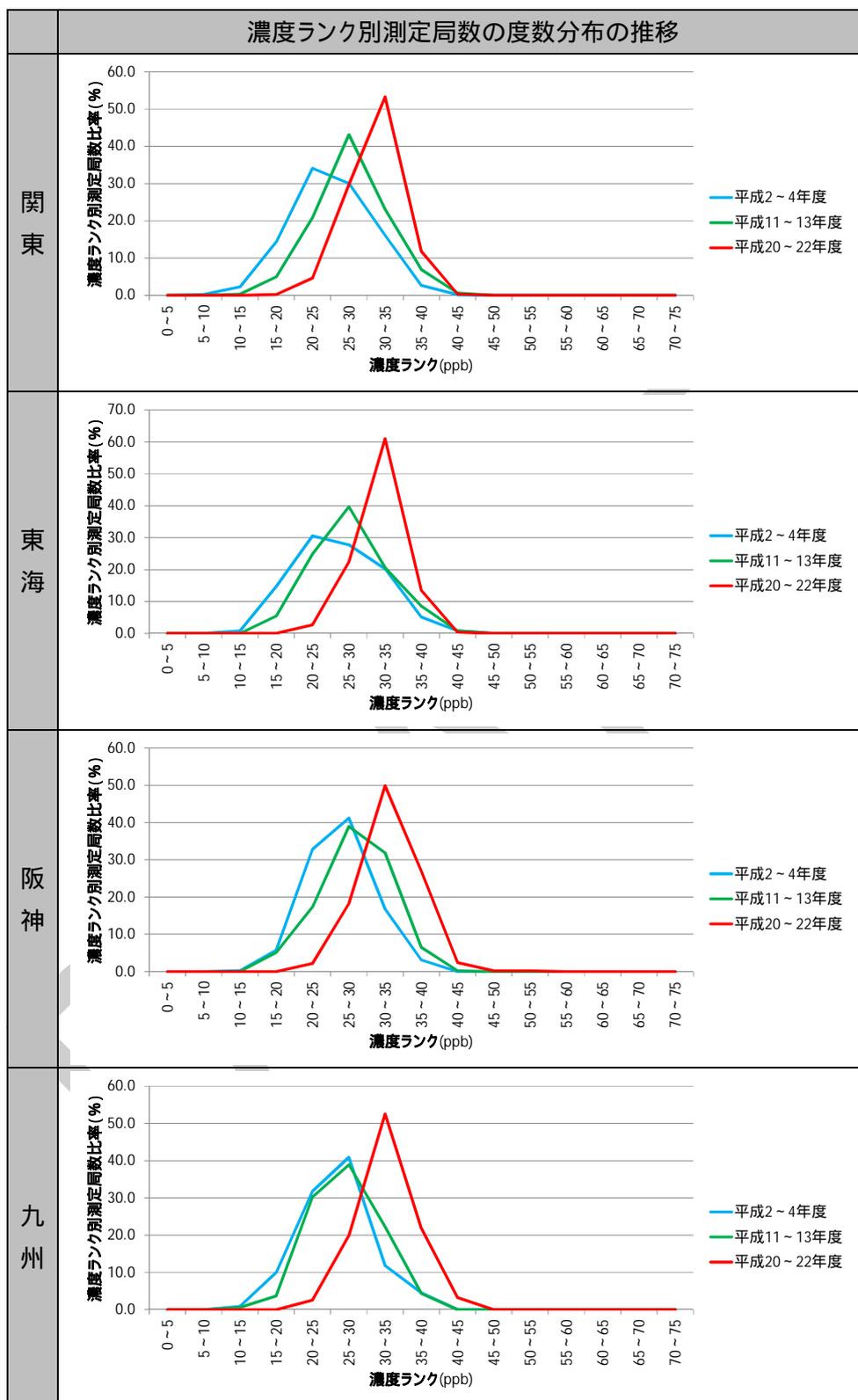


図 4-9 光化学オキシダントの年平均濃度ランク別測定局数比率の経年変化

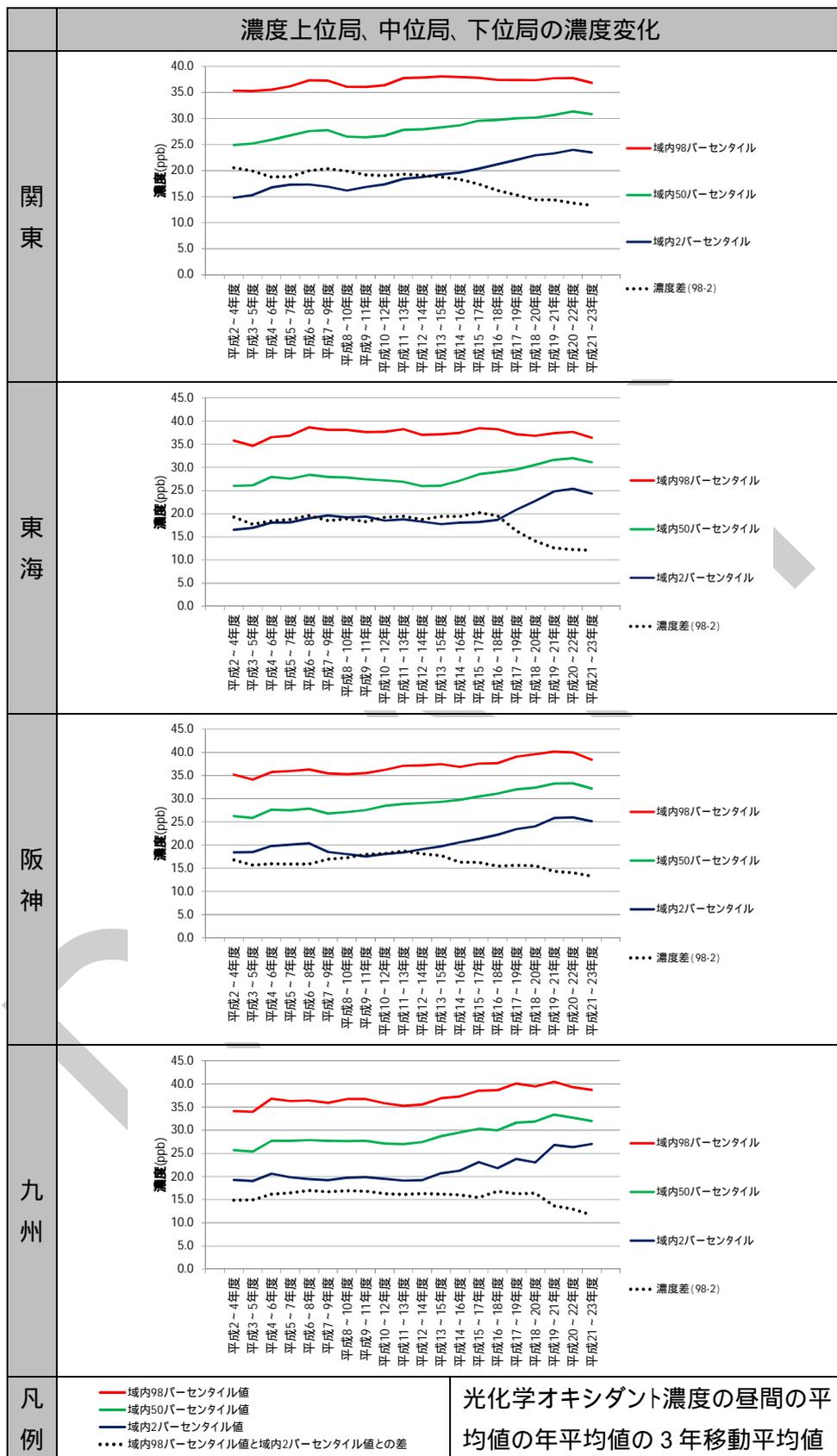


図 4-10 光化学オキシダントの地域内の上位、中位、下位局の濃度の経年変化(3年移動平均)

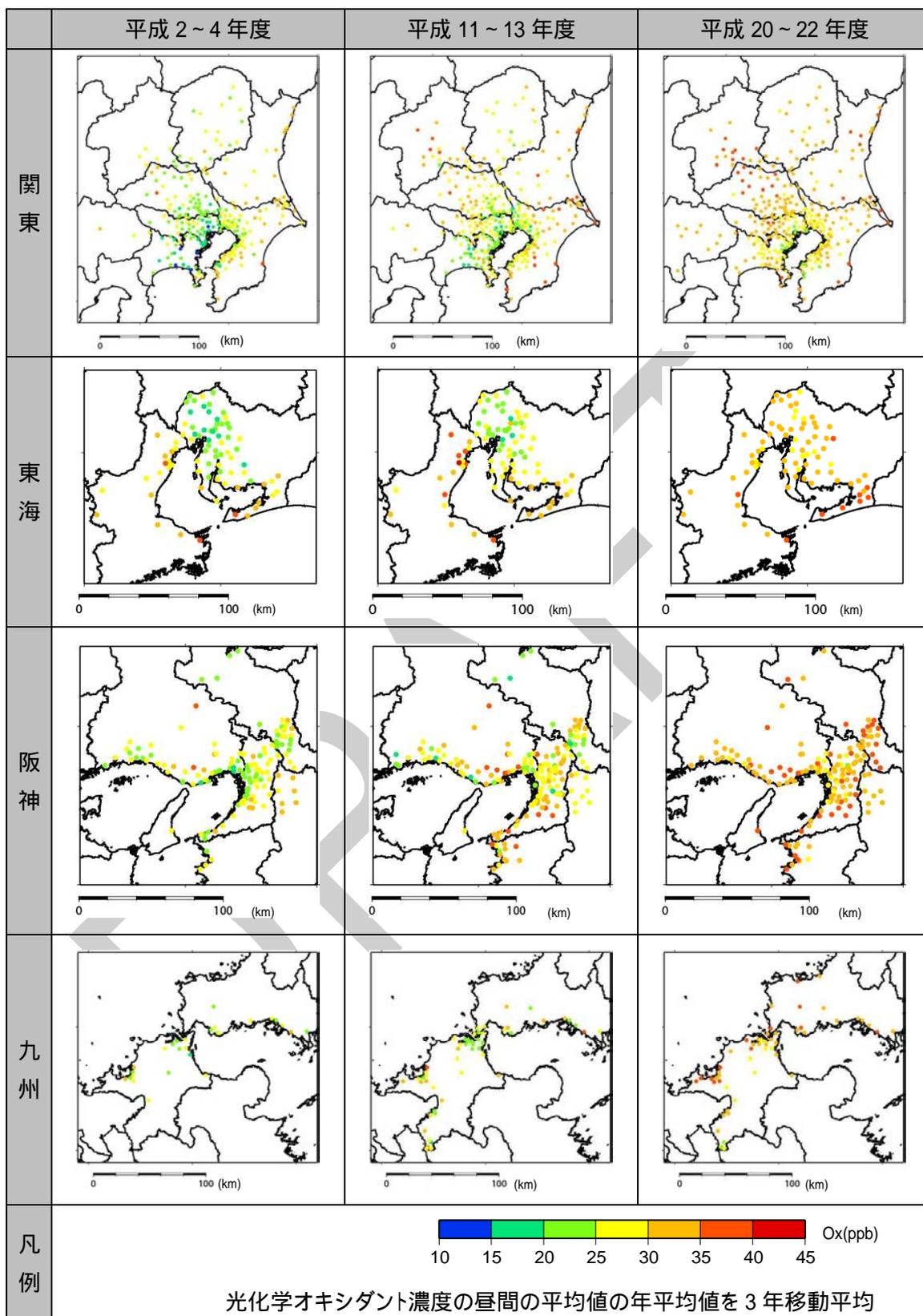


図 4-11 光化学オキシダントの平均的な濃度分布(3 年移動平均)

(4) ポテンシャルオゾンを用いた評価

光化学オキシダントの解析により、地域により濃度を上昇させる背景は異なっていた。光化学オキシダントとポテンシャルオゾンの地域内の濃度上位局と下位局が同じように濃度が上昇する場合、越境汚染などにより他の地域からの移流による濃度上昇が強く影響していることが考えられる。一方、光化学オキシダントの濃度が上昇しているにもかかわらずポテンシャルオゾンの濃度が横ばいである状況や、NO によるタイトレーションによって光化学オキシダント濃度が低かった局が、NO の濃度低下に伴い濃度上昇するような場合は、タイトレーション効果の低下の影響が大きく見られていることが考えられる。なお、前駆体物質排出量の減少に伴う光化学生成の変化による影響を解析するは、モニタリングデータの解析のみでは、複雑な反応過程を持つ光化学オキシダント生成の変化の影響を検討することは困難であることから、ここでは「タイトレーション効果の低下」と「越境汚染の影響」の影響をポテンシャルオゾンの解析により、定性的な検討を行った。

一酸化窒素(NO)はオゾン(O<sub>3</sub>)と反応し、二酸化窒素(NO<sub>2</sub>)と酸素(O<sub>2</sub>)になるためオゾン(O<sub>3</sub>)を減少させる。この「NO + O<sub>3</sub> → NO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>」の反応によってオゾン濃度が減少する効果を、ここでは「NOタイトレーション(titration)効果」と呼ぶこととする。オゾン濃度の変動要因について、オゾン濃度だけに注目した場合、オゾンの生成そのものによるものか、NO によるタイトレーションに起因するかを判断することは困難である。

ポテンシャルオゾン(PO)は一酸化窒素(NO)によるタイトレーションでは変化せず、過酸化ラジカルと一酸化窒素(NO)の反応によるオゾンの正味の生成やオゾンの他地域からの移流の影響などがあつた場合は増加する。このことから、光化学オキシダント濃度の変化量( Ox)とポテンシャルオゾン濃度の変化量( PO)より以下のことが推定できる。

Ox に比べ PO が小	NO によるタイトレーション効果の影響が大きい
Ox と PO の差が小	地域内生成または他地域からの移流により実質的に光化学オキシダント増加

ポテンシャルオゾン濃度の算出は、「平成 23 年度検討会報告書」と同様に次式により算出した。値は日本で推定されてきた一般的な値である「0.1」を使用した。

$$[PO] = [O_3] + [NO_2] - \alpha \times [NO_x] \dots\dots\dots (1)$$

: 発生源における NO<sub>x</sub> 濃度に対する NO<sub>2</sub> 濃度の比率( α = 0.1)

光化学オキシダントの濃度上昇要因の検討のためにポテンシャルオゾンを用いて解析を行った。

## ア. ポテンシャルオゾンの平均的な濃度の経年変化

### i) ポテンシャルオゾンの経年変化

優先解析地域毎のポテンシャルオゾンの経年変化について、昼間の平均値の年平均値の経年変化を整理した。この結果を図 4-12 に示す。参考に、前節で示した光化学オキシダントの経年変化も示している。

関東は、平成 16～18 年度頃まで横ばい傾向がみられ、その後、やや低下する傾向がみられた。東海は、平成 15～17 年度以降に横ばいからやや低下する傾向がみられた。阪神は平成 17～19 年度頃まで濃度の上昇傾向がみられたがその後は横ばいから低下する傾向がみられた。九州は、平成 12～14 年度以降で濃度の上昇がみられた。

### ii) 光化学オキシダントとポテンシャルオゾンの変化量

この図から、光化学オキシダントとポテンシャルオゾンの変化量( Ox、 PO)を算出した。この結果を図 4-13 に示す。「平成 23 年度検討会報告書」では、ポテンシャルオゾンの解析例として 1990～1994 年度(平成 2～6 年度)と 2001～2005 年度(平成 13～17 年度)の変化量の事例を示した。図 4-12 に見られるように光化学オキシダントとポテンシャルオゾン平均的な濃度の変化は、九州は平成 11～13 年度頃より後で濃度の上昇が見られ、この時期以降はそれ以前と同様に他の地域も光化学オキシダントの上昇が見られることから、変化量として平成 11～13 年度と平成 20～22 年度の差を整理した。大陸に近い地域ほど Ox と PO は値が大きく、西日本で越境汚染の影響が大きくなっていることが示唆される。また、いずれの地域でも Ox は PO を上回っており、タイトレーション効果の低下による濃度上昇が考えられるものの、九州はややその差が小さく、タイトレーション効果の低下の影響は他の地域よりも小さいと考えられる。

Ox = 平成 20～22 年度と平成 11～13 年度とのオキシダント濃度の差

PO = 平成 20～22 年度と平成 11～13 年度とのポテンシャルオゾン濃度の差

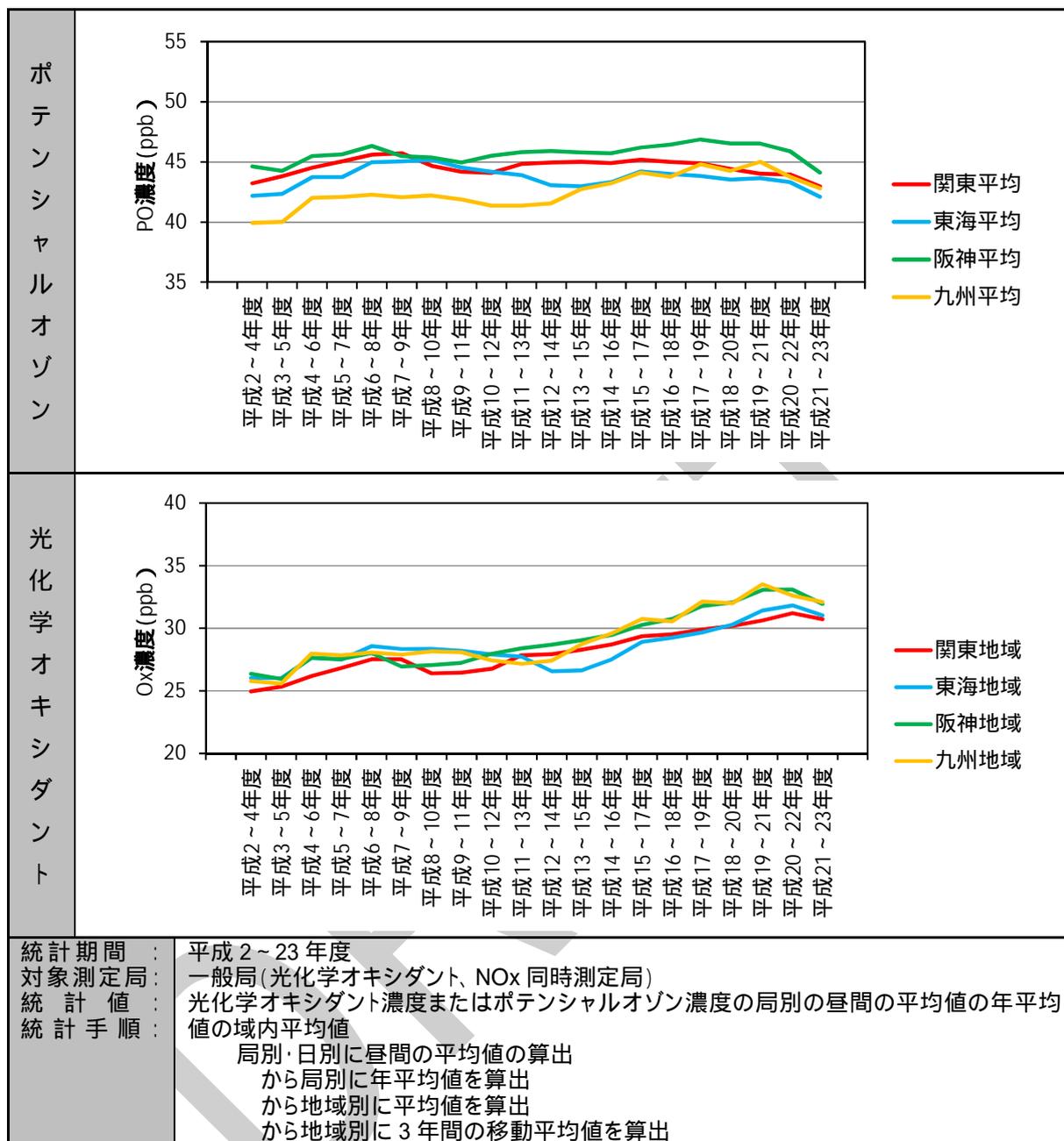
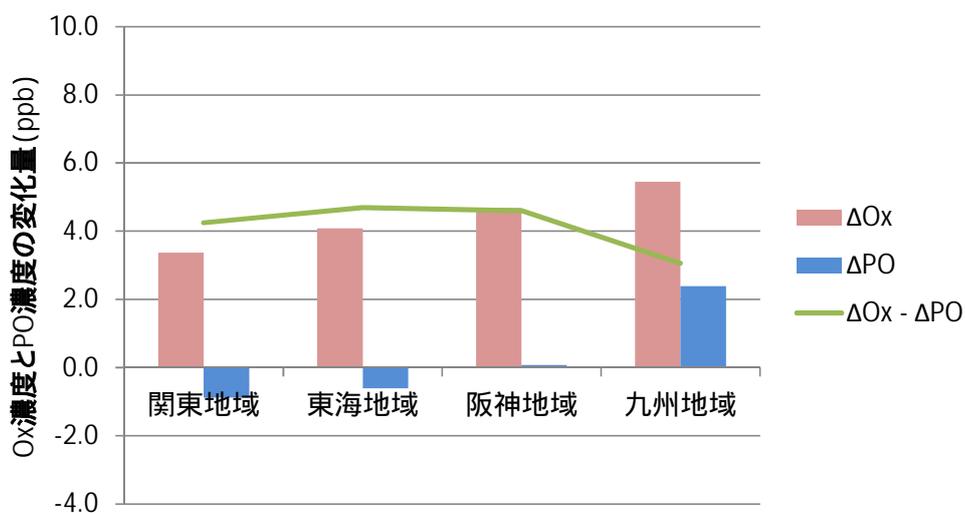


図 4-12 平均的な濃度の経年変化(3 年移動平均、光化学オキシダントとポテンシャルオゾン)



Ox = 平成 20～22 年度と平成 11～13 年度とのオキシダント濃度の差

PO = 平成 20～22 年度と平成 11～13 年度とのポテンシャルオゾン濃度の差

図 4-13 地域別光化学オキシダント濃度及びポテンシャルオゾン濃度の変化量(平成 20～22 年度と平成 11～13 年度との差)

イ. 光化学オキシダントとポテンシャルオゾンの変化率( Ox、 PO)の経年変化

前節では、約 10 年間での Ox と PO の変化量( Ox と PO)について検討した。光化学オキシダントとポテンシャルオゾンの変化量が経年的な変化をしている可能性がある。そこで、これらの変化量の経年変化を把握し、光化学オキシダントの平均的な濃度の上昇の要因を検討するために、光化学オキシダントとポテンシャルオゾンの年度当たりの変化率( Ox と PO と記す)について検討を行った。濃度変化率 Ox と PO は、対象となる年度の前後 3 年間のデータ(すなわち 7 年度分のデータ)から一次回帰式を求め、その傾きを変化率 Ox(ppb/年)及び PO(ppb/年))とした。

光化学オキシダント濃度の変化率

$$\delta Ox = \frac{\frac{1}{7} \sum_{i=Y-3}^{Y+3} (Ox_i - \overline{Ox}) (Y_i - \bar{Y})}{\frac{1}{7} \sum_{i=Y-3}^{Y+3} (Ox_i - \overline{Ox})^2}$$

ポテンシャルオゾン濃度の変化率

$$\delta PO = \frac{\frac{1}{7} \sum_{i=Y-3}^{Y+3} (PO_i - \overline{PO}) (Y_i - \bar{Y})}{\frac{1}{7} \sum_{i=Y-3}^{Y+3} (PO_i - \overline{PO})^2}$$

Y<sub>i</sub>: 年度

Ox<sub>i</sub>: Y<sub>i</sub> 年度の Ox 濃度

PO<sub>i</sub>: Y<sub>i</sub> 年度の PO 濃度

$\overline{Ox}$ : Y<sub>i</sub> 年度とその前後 3 年度間(7 年度間)の Ox の平均値

$\overline{PO}$ : Y<sub>i</sub> 年度とその前後 3 年度間(7 年度間)の PO の平均値

この結果を図 4-14 に示す。図には Ox と PO の経年変化と、 Ox と PO の差も示している。

関東と阪神は、平成 4~10 年度頃まで Ox と PO に差が見られなかったが、その後は変化率の差が大きくなった。東海は平成 9~15 年度頃まで、九州は平成 11~17 年度頃までは Ox と PO に差が見られなかったが、その後は差が大きくなった。なお、平成 16~22 年度での Ox と PO の差は、九州よりも東海のほうが値は大きかった。

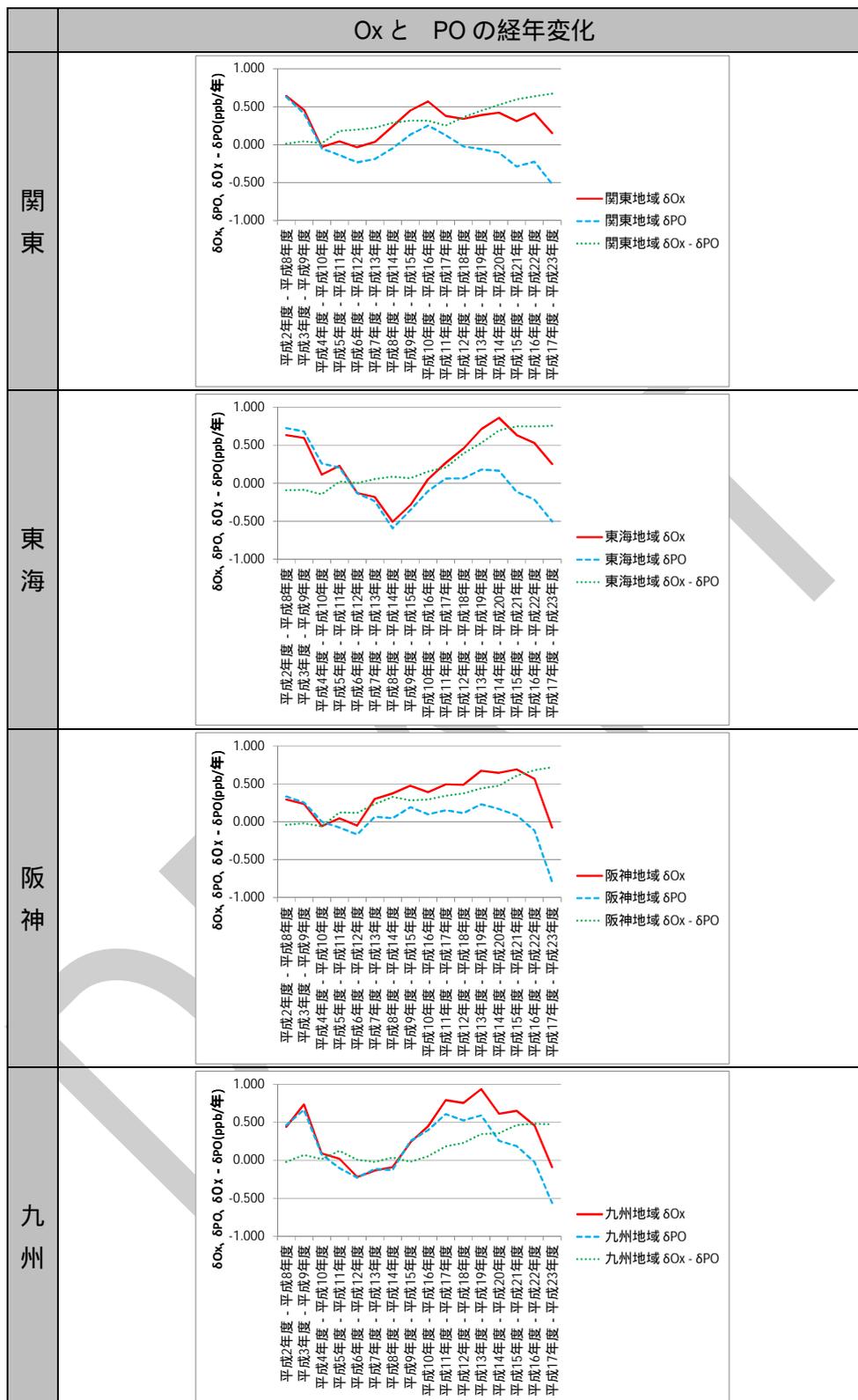


図 4-14 光化学オキシダントとポテンシャルオゾンの変化率 ( Ox と PO ) の経年変化

#### ウ. ポテンシャルオゾンの平均的な濃度のランク別測定局数の経年変化

##### i) ポテンシャルオゾン濃度ランク別測定局数比率の経年変化

タイトレーションの影響を受けないポテンシャルオゾンを用いて、平均的な濃度(昼間の平均値の年平均値)の濃度ランク別測定局数を整理したところ図 4-15 となった。図では、ランク別測定局数を詳細に解析するために 5 ppb 毎に濃度ランクを設定した。

関東では、濃度が 50 ppb 以上のランクの局数比率は平成 7～9 年度頃から減少する傾向が見られ、40 ppb 未満のランクは平成 15～17 年度頃から比率がやや増加した。

東海は、濃度が 50 ppb 以上のランクの局数比率は平成 15～17 年度頃から減少する傾向が見られ、40 ppb 未満のランクは平成 12～14 年度頃から比率は横ばいとなっていた。

阪神は、濃度が 50 ppb 以上のランクの局数比率は平成 17～19 年度頃まで横ばいであったが、その後減少傾向が見られ、40 ppb 未満のランクは平成 13～15 年度頃から比率は減少する傾向がみられた。

九州は、濃度が 50 ppb 以上のランクの局数比率は平成 19～21 年度頃まで増加がみられ、45 ppb 以上のランクは平成 13～15 年度から局数比率が増加する傾向がみられた。40 ppb 未満のランクは平成 13～15 年度頃から比率は減少する傾向がみられ、平成 15～17 年度頃からは横ばいとなっていた。

##### ii) ポテンシャルオゾン濃度別測定局数の度数分布の経年変化

「ポテンシャルオゾン濃度ランク別測定局数比率の経年変化」を詳しく検討するために、平成 2～4 年度、平成 11～13 年度、平成 20～22 年度の濃度ランク別測定局数の度数分布を作成した。この結果を図 4-16 に示す。年度毎に測定局の総数が変化することから、各断面の総測定局数に対する比率を用いて整理した。

関東と東海のポテンシャルオゾンは、濃度が高いランクの局数は減少したが、光化学オキシダントに比べると度数分布の変化は小さい。

阪神は、平成 11～13 年度までは度数に変化が少なかったが、平成 20～22 年度で、濃度ランクが低い局と高い局で局数が減少し、中濃度ランクの局数が増加した。

九州は、低い濃度ランクの局が中濃度にシフトし、平成 20～22 年度には濃度が高いランクの局数が増加した。

##### iii) 地域内の濃度上位局と下位局の濃度変化

地域内の濃度ランク別測定局数の解析結果から、低濃度域と高濃度域での測定局数の経年変化の傾向が地域毎に異なっていることが明らかとなった。

そこで、頻度分布の濃度上位、中位、下位となる局の濃度の変化を把握したところ、図 4-17 となった。濃度上位局の濃度として、域内上位 2%目にあたる濃度(域内 98

パーセンタイル値、中位濃度として中央値(域内 50 パーセンタイル値)、下位濃度として域内下位 2%目にあたる濃度(域内 2 パーセンタイル値)の経年変化を整理した。また、濃度差として 98 パーセンタイル値と 2 パーセンタイル値の差も示している。

関東は、域内の濃度上位局の濃度は平成 8～10 年度頃から経年的に低下した。濃度下位局の濃度は平成 18～20 年度頃から横ばいの傾向がみられた。中位局の濃度は平成 16～18 年度頃から低下する傾向がみられた。

東海は、濃度上位局の濃度は平成 10～12 年度頃から横ばいで平成 20～22 年度にやや低下した。濃度下位局は低下の傾向がみられたが、平成 19～21 年度頃からやや上昇し、中位局の濃度は平成 16～17 年度から横ばいとなっていた。

阪神は、濃度上位局で平成 14～16 年度から横ばい傾向で、同じころから濃度下位局は上昇傾向がみられた。中位局の濃度は横ばいの傾向がみられた。

九州は、平成 12～14 年度から平成 19～21 年度に濃度上位局で濃度の上昇がみられ、下位局で経年的に濃度の上昇がみられた。中位局の濃度も平成 12～14 年度から上昇する傾向がみられた。

#### iv) ポテンシャルオゾンの空間分布の経年変化

濃度ランク別の測定局数の推移から関東・東海で測定局数の度数分布に変化が少なく、九州は濃度が高い側にシフトする傾向がみられた。ポテンシャルオゾンの空間分布に変化があるかどうかを確認するために、平成 2～4、11～13、20～22 年度の 3 年移動平均濃度について濃度の空間分布図を作成した。この結果を図 4-18 に示す。

平成 11～13 年度と平成 20～22 年度の分布を比較すると、関東では、平均的な濃度が高かった東京都や神奈川県で濃度の低下、埼玉県と栃木県などで濃度の上昇、千葉県では濃度が低下するなど地域差がみられた。東海は臨海部の濃度は低下したものの、名古屋では濃度が上昇し、愛知県と岐阜県境では濃度の低下がみられた。

阪神については、大阪府で濃度は低下したが、京都府で濃度の上昇がみられた。

九州は北九州市付近で濃度の上昇がみられた。



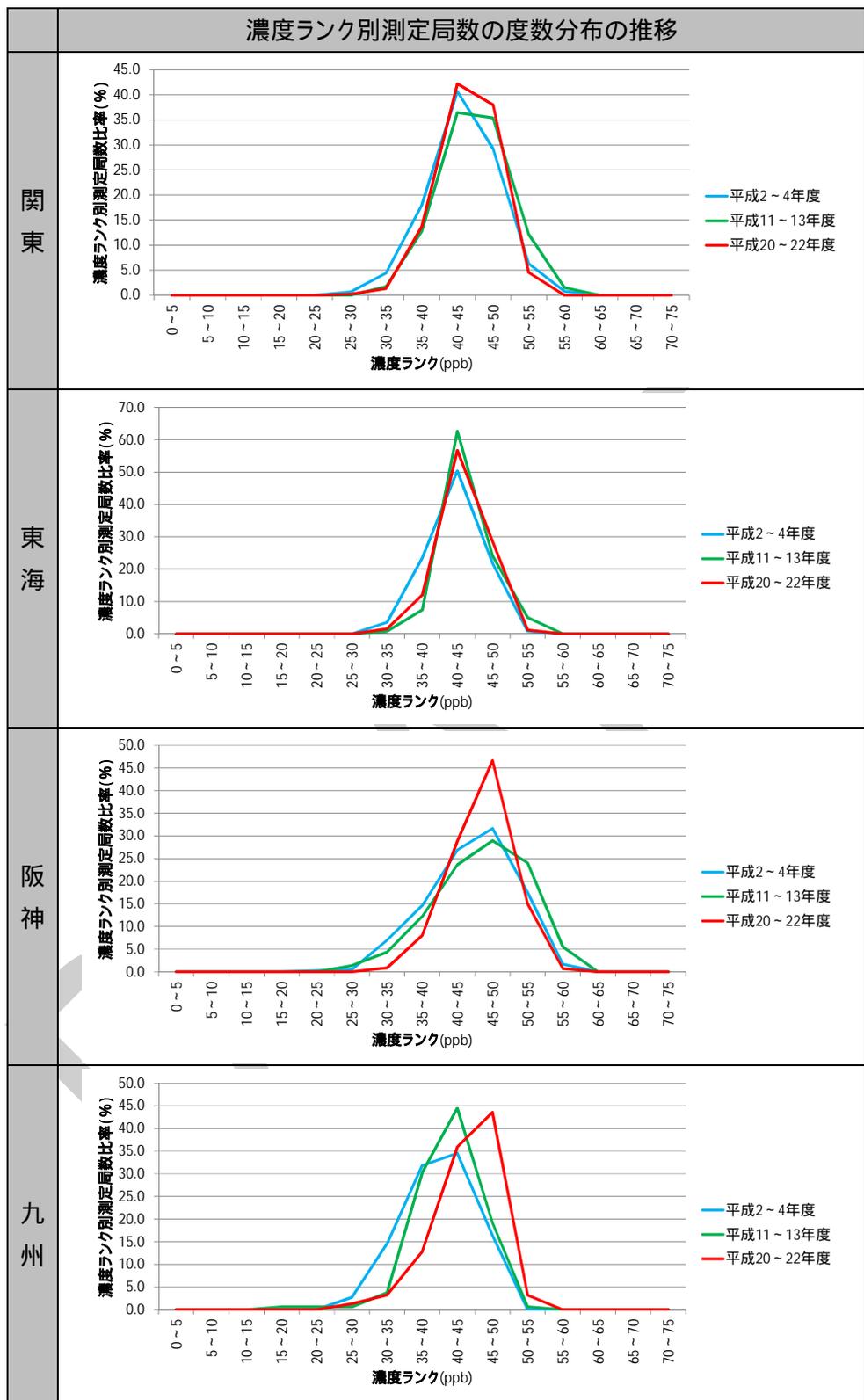


図 4-16 ポテンシャルオゾンの年平均濃度ランク別測定局数比率の経年変化

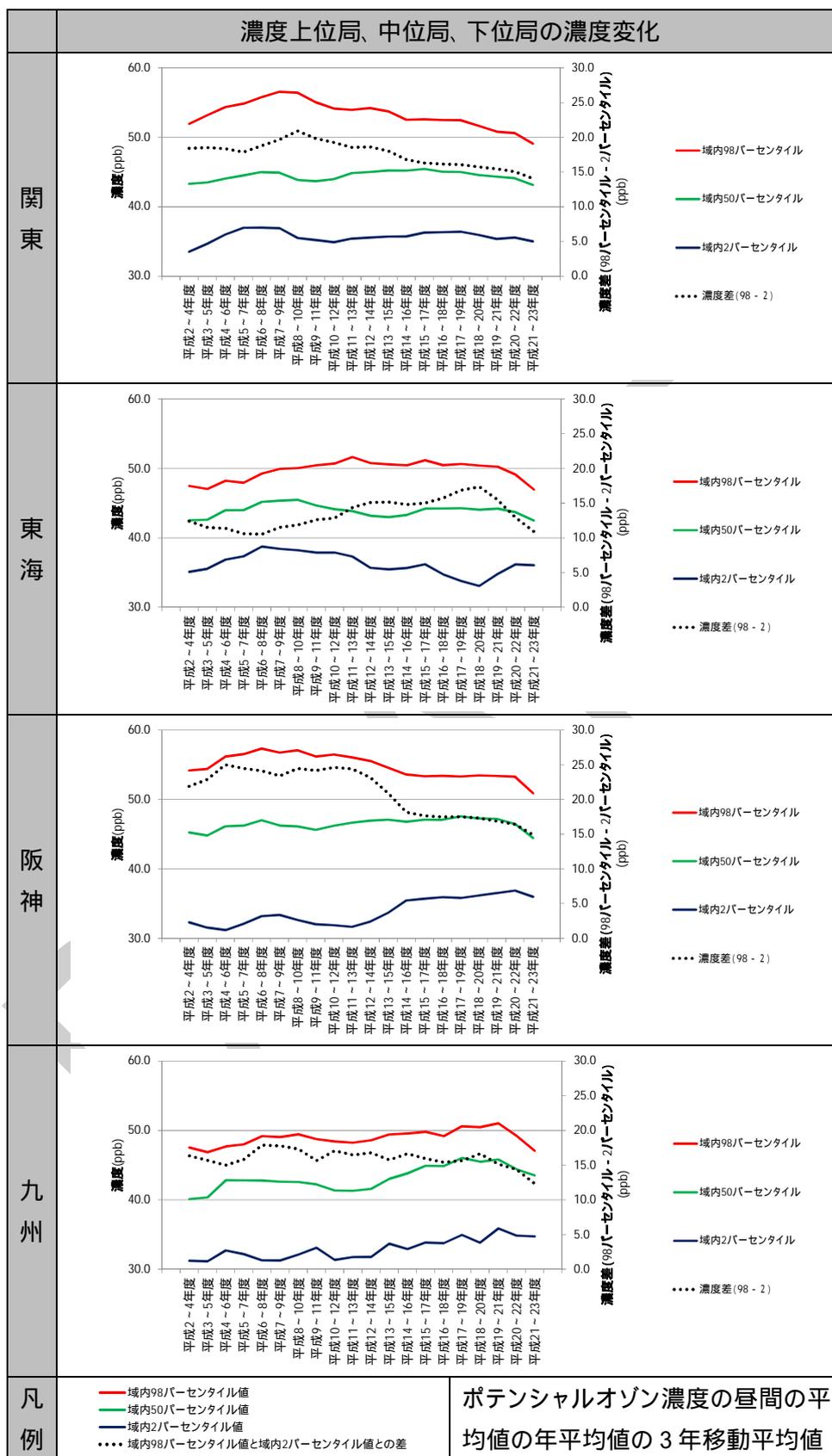


図 4-17 ポテンシャルオゾンの地域内の濃度上位、中位、下位局の濃度の経年変化(3年移動平均)

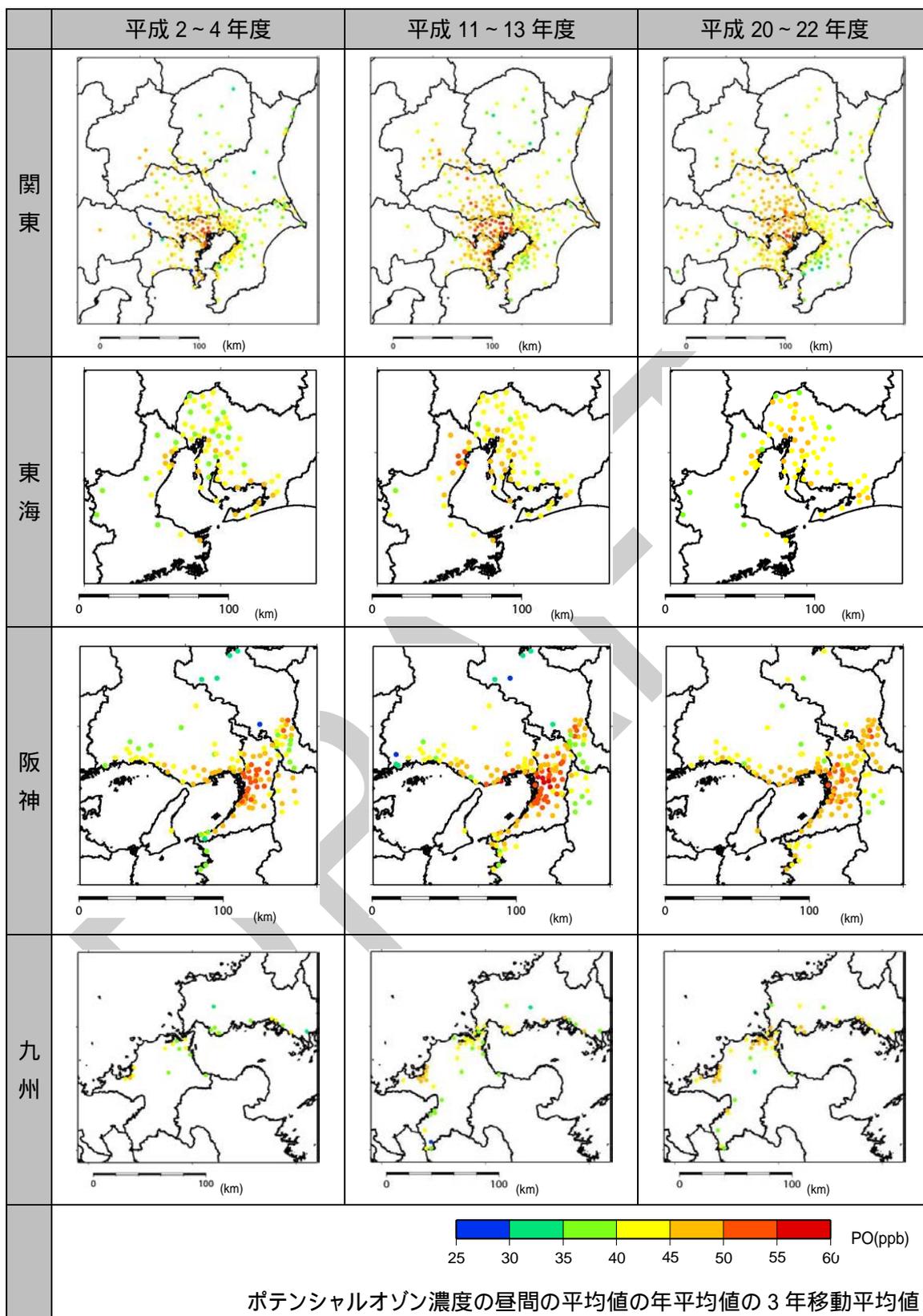


図 4-18 ポテンシャルオゾンの平均的な濃度分布

## エ. まとめ

光化学オキシダントの平均的な濃度を上昇の要因を検討するためにポテンシャルオゾンを用いた解析により検討を行った。この結果は、以下のようにまとめられる。

- 図 4-12 にみられるようにポテンシャルオゾンの平均的な濃度は、関東と東海の東日本では平成 16～18 年度頃から濃度の低下がみられるようになった。一方、阪神と九州では、経年的な濃度の上昇が見られ、濃度の上昇率は日本の西側の地域ほど大きくなる傾向がみられた。
- 図 4-16 や図 4-17 で見られたように、関東の地域内の濃度上位局は濃度の低下がみられ、下位局は濃度が上昇した。九州は、上位局も下位局ともに濃度の上昇がみられた。
- 図 4-14 の光化学オキシダント濃度及びポテンシャルオゾン濃度の変化率(Ox と PO)の経年変化の解析から、オキシダントとポテンシャルオゾンの濃度変化率は、関東と阪神で平成 4～9 年度頃まで、東海は平成 9～15 年度頃、平成 11～17 年度頃までは Ox と PO に差が見られなかったが、その後は差が大きくなった。

九州のオキシダント濃度の上昇が見られはじめた平成 11～13 年度と、その 10 年後(平成 20～22 年度)の濃度の変化量(Ox と PO)を解析したところ図 4-13 のとおりとなり、Ox と PO の差が他の地域に比べ小さいことから、九州は実質的な Ox 濃度の上昇があったことが示唆された。Ox と PO は大陸に近い日本の西の地域ほど値が大きくなっていった。また、これらの地域では越境汚染の影響が強く表れていることが示唆された。

(5) 光化学オキシダント等の平均的な濃度と前駆体物質の関係

窒素酸化物と非メタン炭化水素の経年変化に光化学オキシダント濃度の経年変化を重ね、これらの関係について検討した。ここでは、窒素酸化物と非メタン炭化水素の一般環境局の年平均値が、これらの排出量の経年変化と比例していると考え、光化学オキシダント濃度と比較した。前駆体物質と光化学オキシダントの昼間の平均値の関係を図 4-19 に示す。光化学オキシダントとポテンシャルオゾンの濃度変化量は、要因検討のために重要な指標であることから、平成 2~4 年度に対する濃度差を求め、経年変化を検討した。また、各地域の主な都府県別の経年変化を図 4-20 から図 4-24 に示す。関東の光化学オキシダント濃度は、平成 8~10 年頃から上昇が見られ、ポテンシャルオゾンとの濃度に差が生じる時期も同時期であった。この時期以降、光化学オキシダントとポテンシャルオゾンの濃度差が広がった。窒素酸化物は、平成 8~10 年頃まで横ばいとなっていたが、その後は低下した。窒素酸化物の濃度変化とオキシダント等の変化時期は一致していた。関東の窒素酸化物の濃度変化がみられた平成 8~10 年度ごろは、埼玉県、千葉県、東京都、神奈川県で平成 5 年度ごろから始まった自動車 NOx に基づく対策に続き、全国的な規制である長期規制によりディーゼル排ガス規制が強化された時期となる。関東の都県別状況を見ると、窒素酸化物の変化時期は東京都、埼玉県、茨城県で概ね一致したが、濃度の低下量は東京都が最も大きく、埼玉県、栃木県の順であった。窒素酸化物の低下量が大きな東京都ではポテンシャルオゾンの傾向は、低下する傾向を示し、光化学オキシダントとの濃度差も大きくなった。また、栃木県はオキシダントとポテンシャルオゾンとの濃度差が平成 17~19 年度頃から見られるようになり、関東の地域内でも傾向が異なっていた。

東海の光化学オキシダントの濃度上昇時期は平成 13~15 年度頃で、この時期からポテンシャルオゾンとの濃度差が見られるようになった。窒素酸化物は平成 13~15 年度まで横ばいでその後低下傾向を示しているが、関東と同様に窒素酸化物の低下が始まる時期と光化学オキシダント等の変化の時期は一致している。東海の窒素酸化物の濃度変化がみられた平成 13~15 年度ごろは、全国的な規制である長期規制によりディーゼル排ガス規制が強化された後に、自動車 NOx・PM 法に基づく自動車排ガス対策が始まった時期と一致する。

阪神の光化学オキシダント濃度は、関東と同様に、平成 8~10 年頃から上昇が見られ、ポテンシャルオゾンとの濃度に差が生じる時期も同時期であった。この時期以降、光化学オキシダントとポテンシャルオゾンの濃度差が広がった。窒素酸化物は平成 8~10 年頃まで横ばいとなっていたが、その後は低下した。窒素酸化物の濃度変化とオキシダント等の変化時期は一致していた。

阪神の窒素酸化物の濃度変化がみられた平成 8~10 年度ごろは、大阪府と兵庫県で平成 5 年度ごろから始まった自動車 NOx 法に基づく対策に続き、全国的な規制である長期規制によりディーゼル排ガス規制が強化された時期となる。

阪神の府別状況を見ると、大阪府と京都府で窒素酸化物の濃度低下が始まる時期に差が見られ、自動車 NOx 法対象地域を含む大阪府は平成 8～10 年度頃まで横ばいでその後低下、自動車 NOx 法対象地域でない京都府では平成 10～12 年度頃まで横ばいが続いた。光化学オキシダントとポテンシャルオゾンとの濃度差が生じる時期も差がみられた。

九州の光化学オキシダントは、平成 12～14 年度頃から濃度の上昇が見られ、他の地域と同様にその時期からポテンシャルオゾンとの濃度差が生じ始めた。窒素酸化物はそれ以前の平成 8～10 年度頃から低下が見られ、他の地域とは傾向が異なっていた。

九州の窒素酸化物の濃度変化がみられた平成 8～10 年度ごろは、全国的な規制である長期規制によりディーゼル排ガス規制が強化された時期となる。

DRAFT

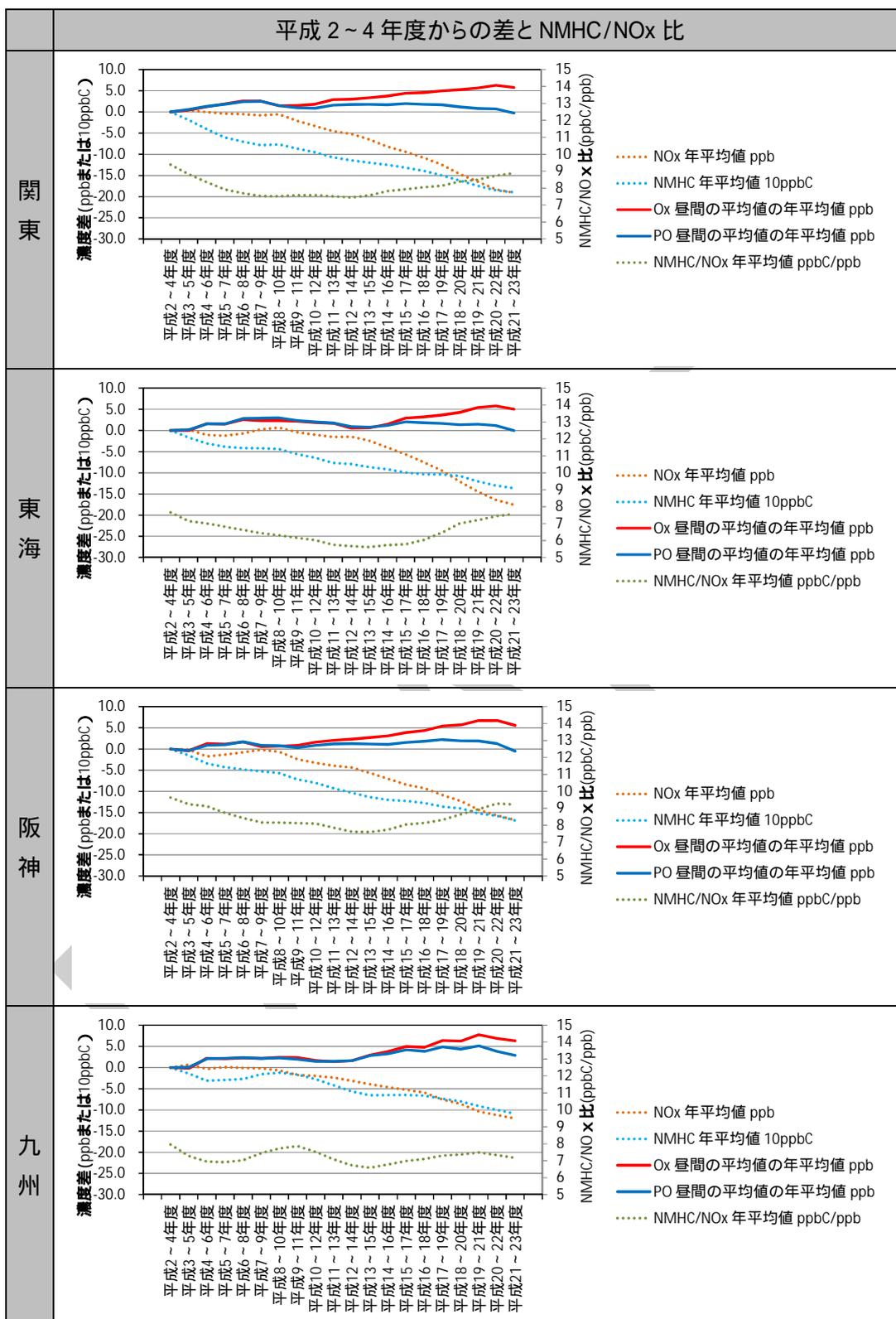


図 4-19 前駆体物質(年平均値)と光化学オキシダント(昼間の平均値)の関係(3年平均)

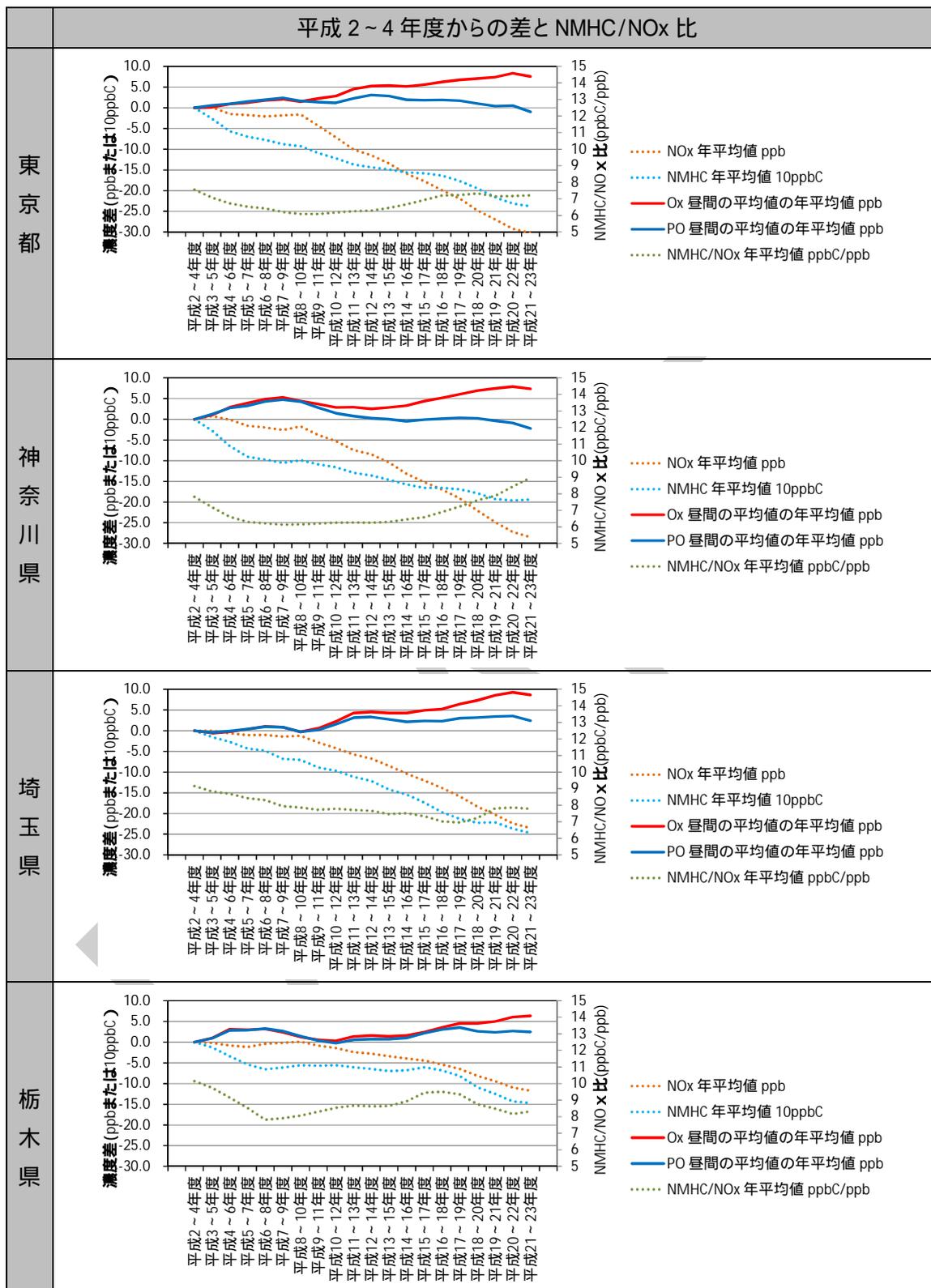


図 4-20 前駆体物質(年平均値)と光化学オキシダント(昼間の平均値)の関係(3年平均、関東)

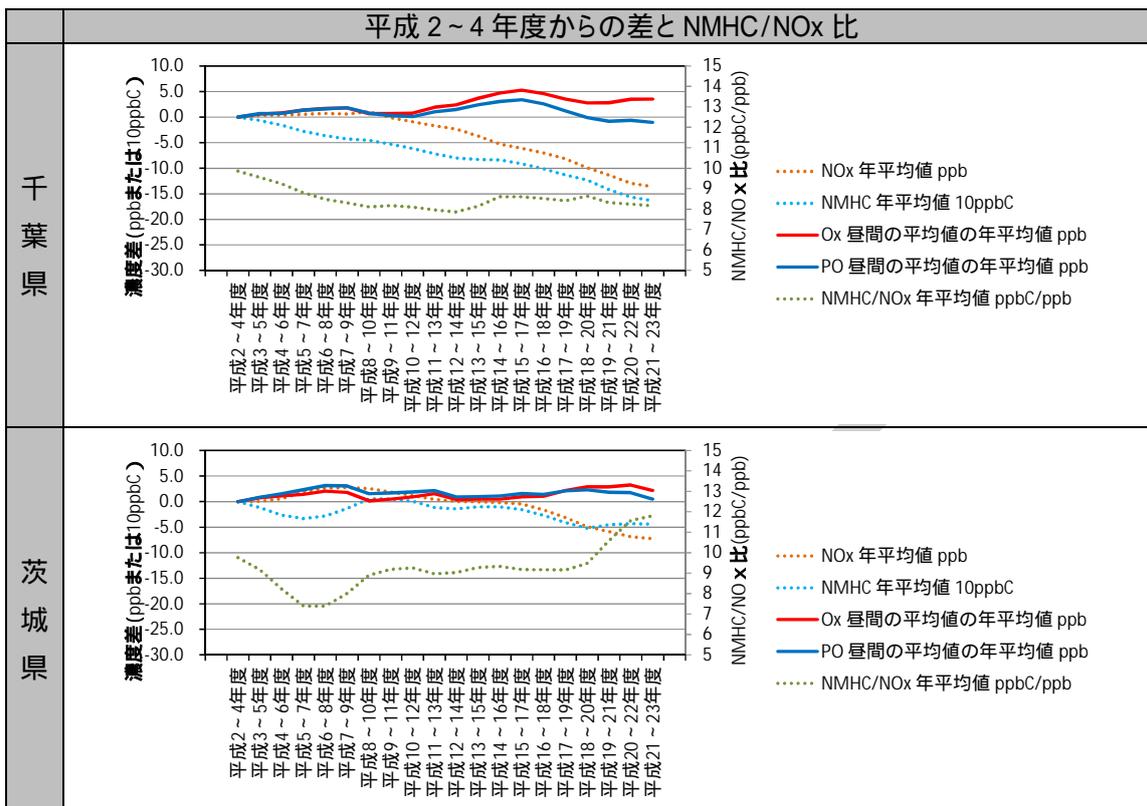


図 4-21 前駆体物質(年平均値)と光化学オキシダント(昼間の平均値)の関係(3年平均、関東)

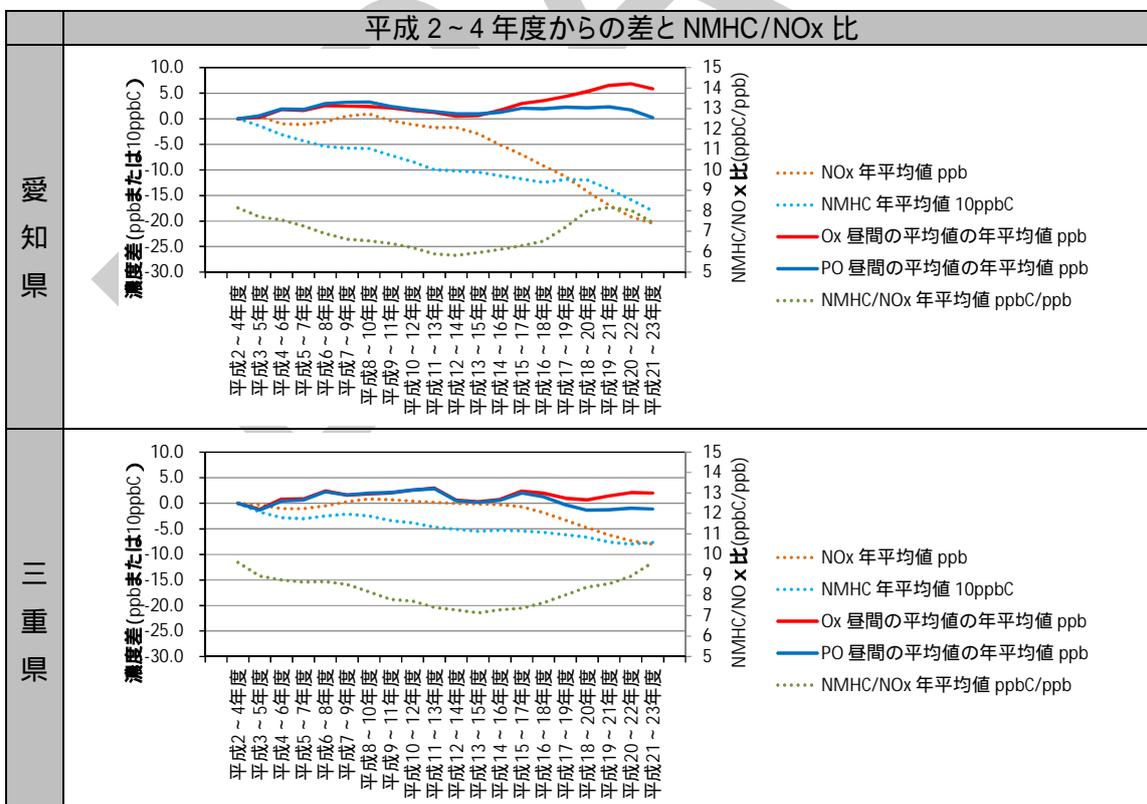


図 4-22 前駆体物質(年平均値)と光化学オキシダント(昼間の平均値)の関係(3年平均、東海)

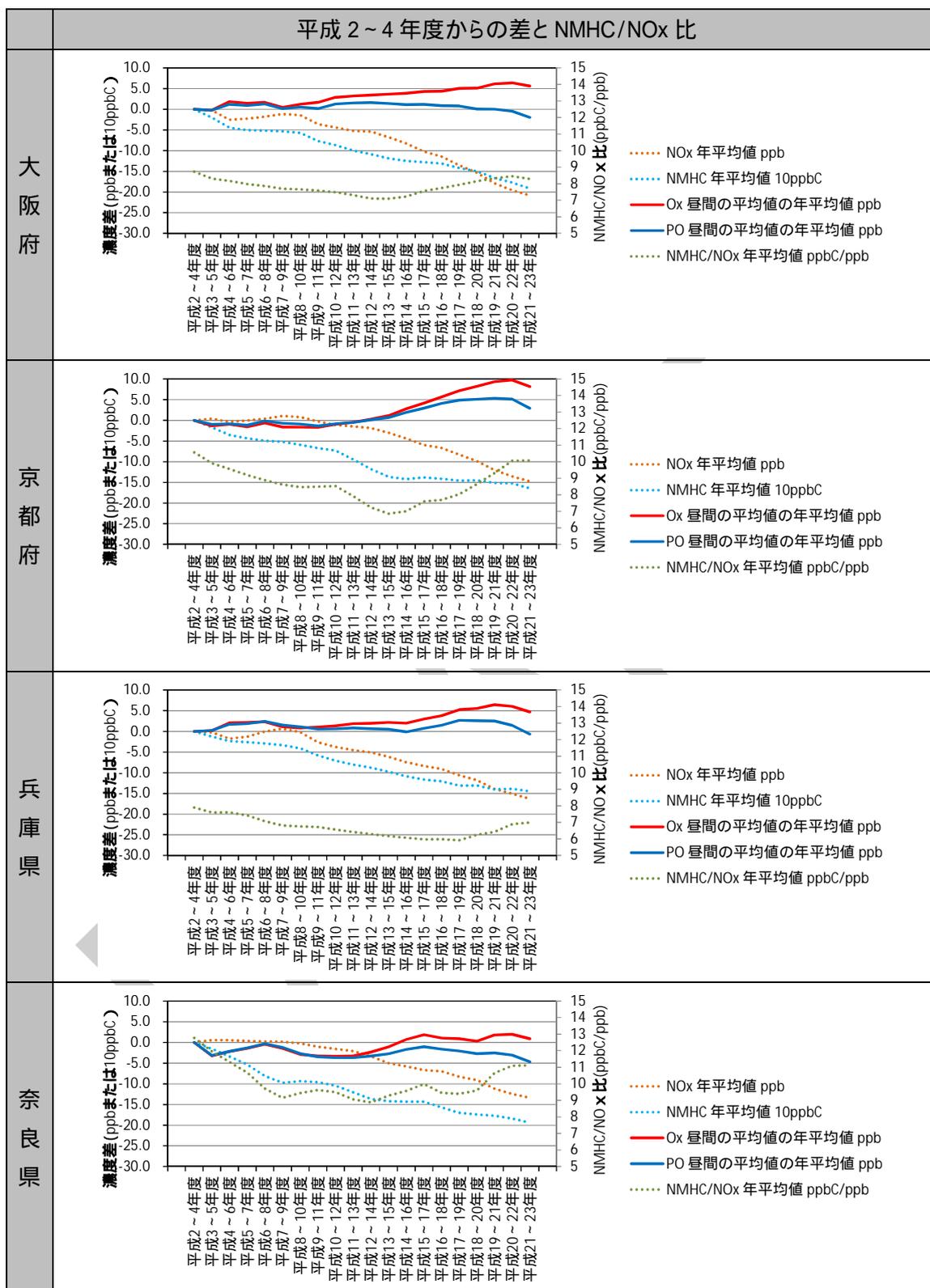


図 4-23 前駆体物質(年平均値)と光化学オキシダント(昼間の平均値)の関係(3年平均、阪神)

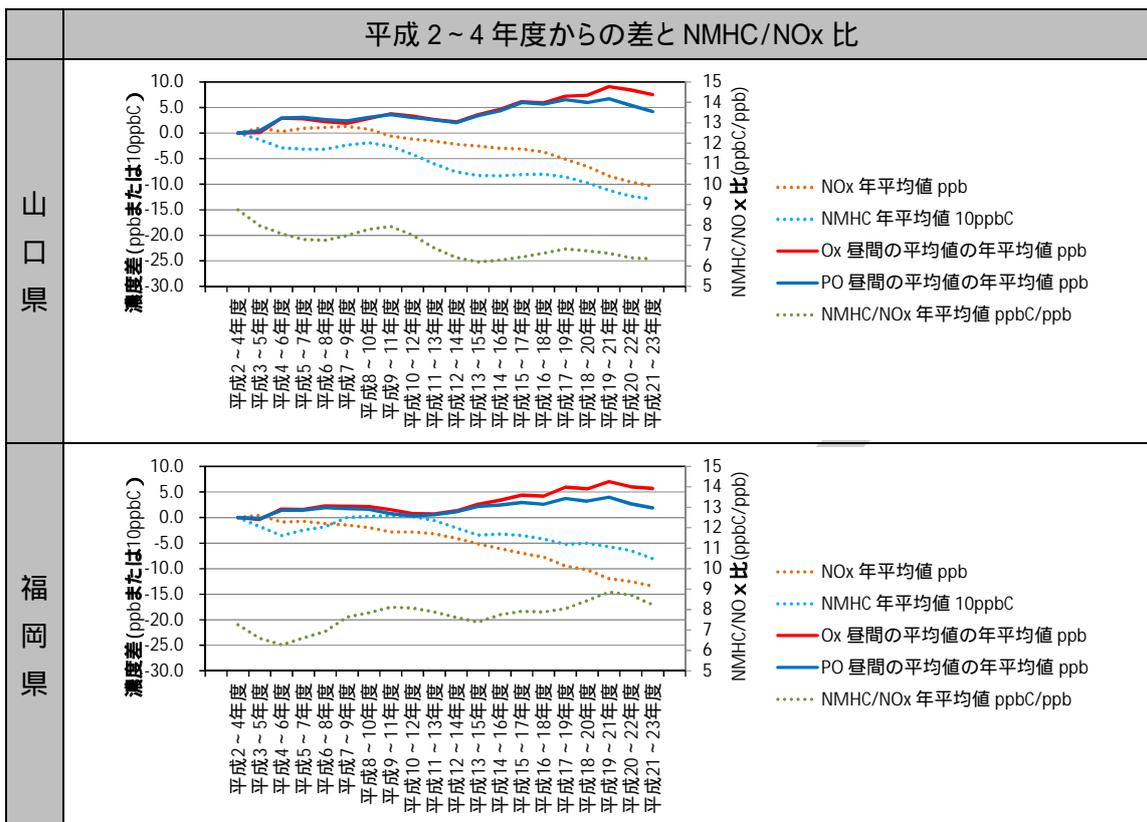


図 4-24 前駆体物質(年平均値)と光化学オキシダント(昼間の平均値)の関係(3年平均、九州)

#### (6) 季節別濃度の経年変化

平均的な濃度の上昇の要因のうち、越境汚染は春季に卓越し、地域内の光化学オキシダント生成は夏季に卓越すると考えられる。春季は、移動性高気圧や低気圧の移動に伴って、汚染物質を含む空気塊が移流し、大陸で発生した光化学オキシダントが日本に到達することによって、国内で高濃度汚染を発生することがある。夏季は、日本を太平洋高気圧が覆うことで、越境汚染は発生しにくくなる一方で、国内の汚染物質による光化学反応が卓越することにより、高濃度が出現しやすくなる特徴がある。

これらの特徴が顕著となる春と夏の光化学オキシダントの状況を以下に整理した。ここで、春は 4～5 月、夏は 7～8 月を統計期間として設定した。

#### ア. 季節別光化学オキシダントとポテンシャルオゾンの平均的な濃度の経年変化

4～5 月(春)、7～8 月(夏)として、各季節の平均的な濃度の経年変化を整理した。この結果を図 4-25 及び図 4-26 に示す。また、平成 19～21 年度と平成 11～13 年度の差(Ox と PO)を季節別・地域別に比較した。この結果を図 4-27 に示す。

4～5 月(春)の光化学オキシダントは、各地域共に濃度が上昇する傾向がみられ、特に九州地域での濃度上昇が大きくなっている。ポテンシャルオゾンで見るとその傾向は顕著であった。この傾向はオキシダントとポテンシャルオゾンの平成 19～21 年度と平成 11～13 年度の差(Ox と PO)にも表れており、大陸に近い西日本で Ox と PO が共に大きくなっていた。

一方、7～8 月(夏)は、関東と阪神の光化学オキシダント濃度は平成 16～18 年度頃から横ばいの傾向がみられ、ポテンシャルオゾン濃度は平成 18～20 年度頃から低下傾向がみられた。東海の光化学オキシダント濃度は平成 14～16 年度頃から濃度の上昇がみられたものの、ポテンシャルオゾン濃度は平成 15～17 年度以降横ばい、平成 19～21 年度ごろから低下傾向がみられた。九州の光化学オキシダント濃度とポテンシャルオゾン濃度は平成 15～17 年度頃まで上昇する傾向がみられ、それ以降は、光化学オキシダント濃度でやや上昇傾向となり、ポテンシャルオゾン濃度で横ばいからやや低下する傾向がみられた。

#### イ. 季節別濃度ランク別測定局数比率の度数分布

図 4-28 に季節別光化学オキシダント濃度のランク別測定局数比率を示す。同様に、図 4-29 にポテンシャルオゾンのランク別測定局数比率を示す。

関東は、春の光化学オキシダントは比較的幅広い濃度範囲に測定局が分布したが、平成 20～22 年度には 45～50 ppb のランクに局が集中した。ポテンシャルオゾンは平成 11～13 年度から平成 20～22 年度にかけては最多頻度の濃度ランクは変化が見られず、一層集中が進んだ。夏季のオキシダントは最多局数ランク以上の濃度ランクの局数が増加した。ポテンシャルオゾンで見ると高い濃度ランクの測定局数は減少がみられた。

九州は春に光化学オキシダントとポテンシャルオゾンの両方で度数分布は高い側へシフトがみられた。夏は、高い側の濃度ランクは変化が少なく、春とは傾向が異なっていた。

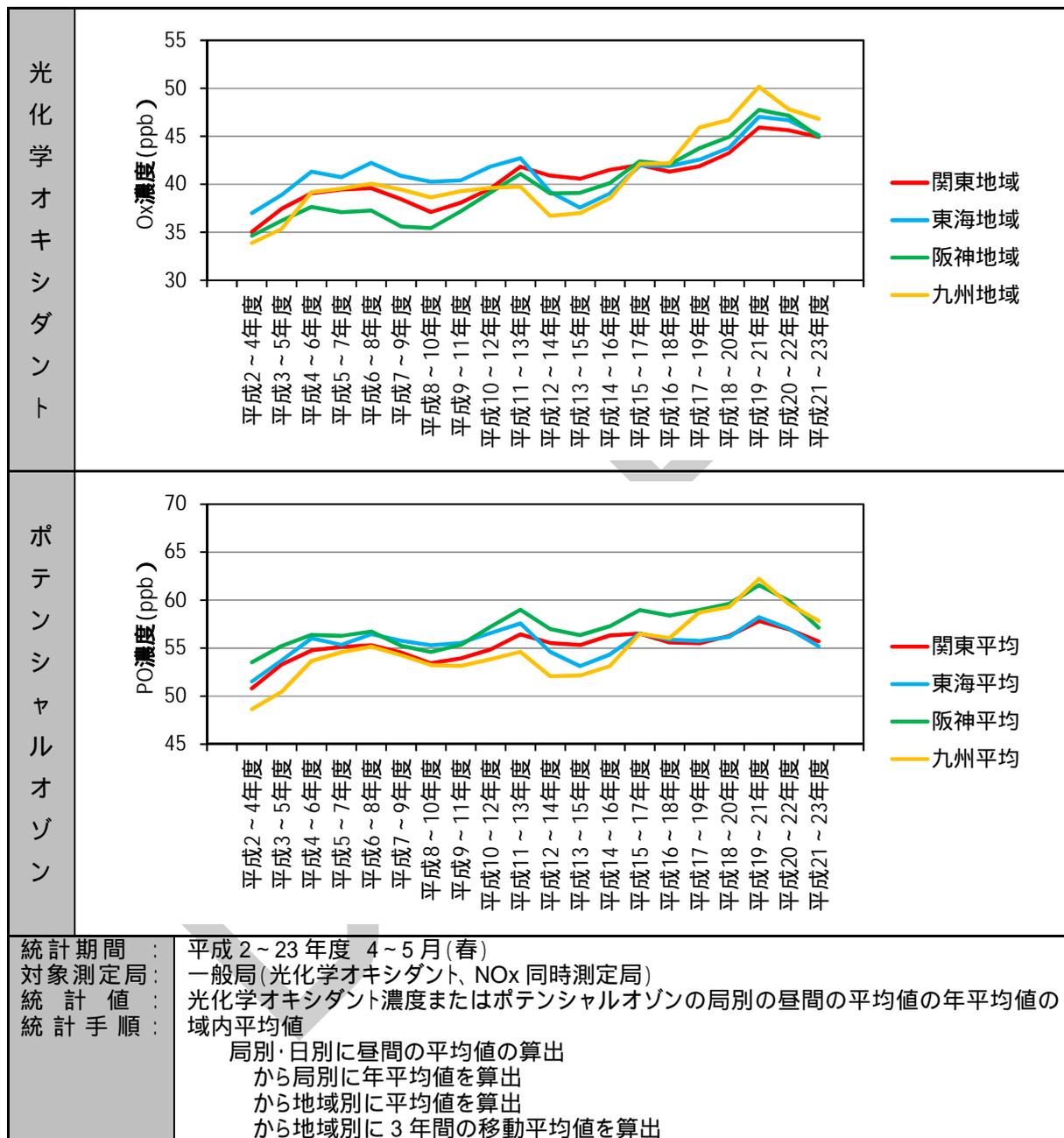


図 4-25 春季の光化学オキシダントとポテンシャルオゾンの平均的な濃度の経年変化

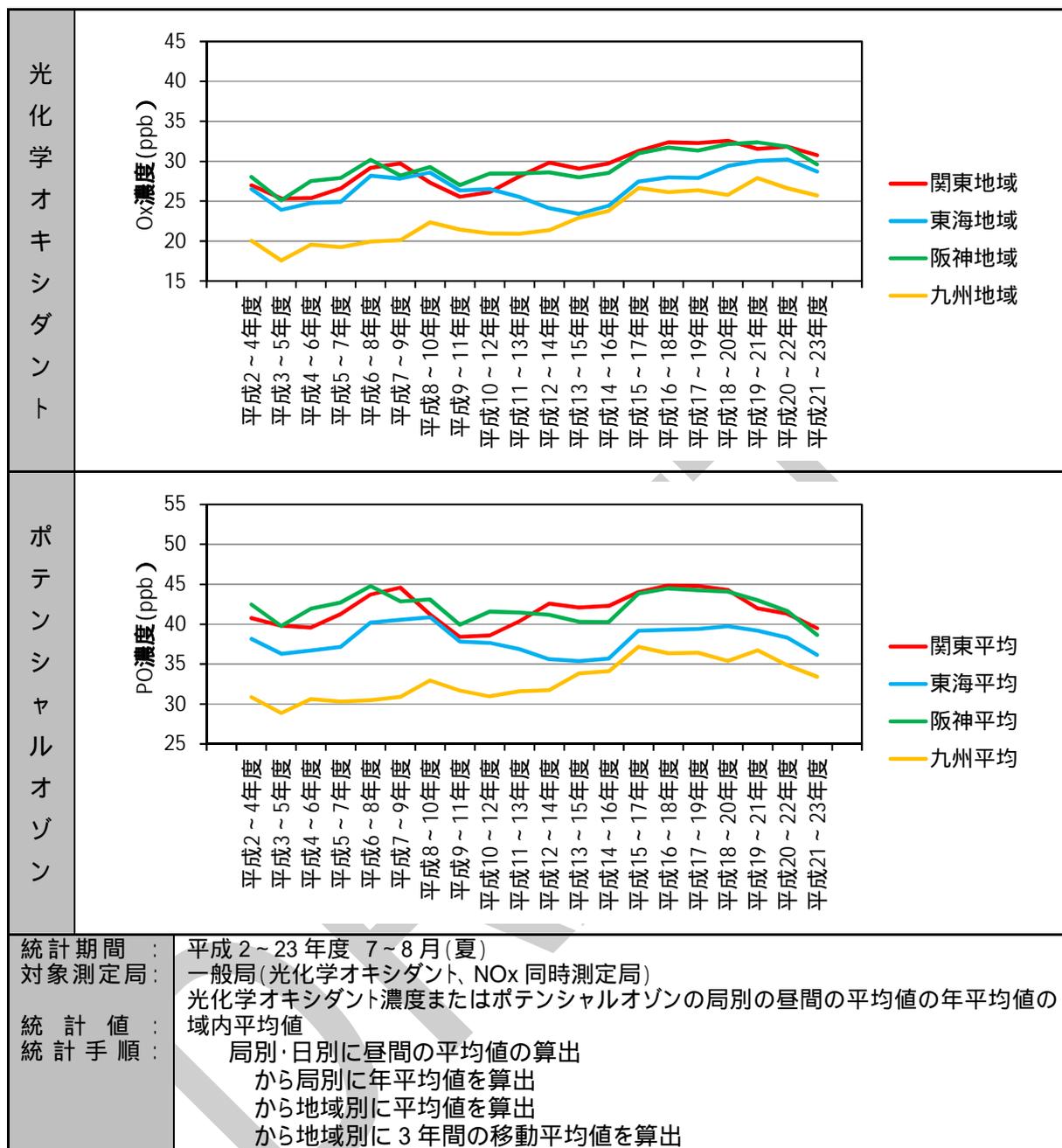


図 4-26 夏季の光化学オキシダントとポテンシャルオゾンの平均的な濃度の経年変化

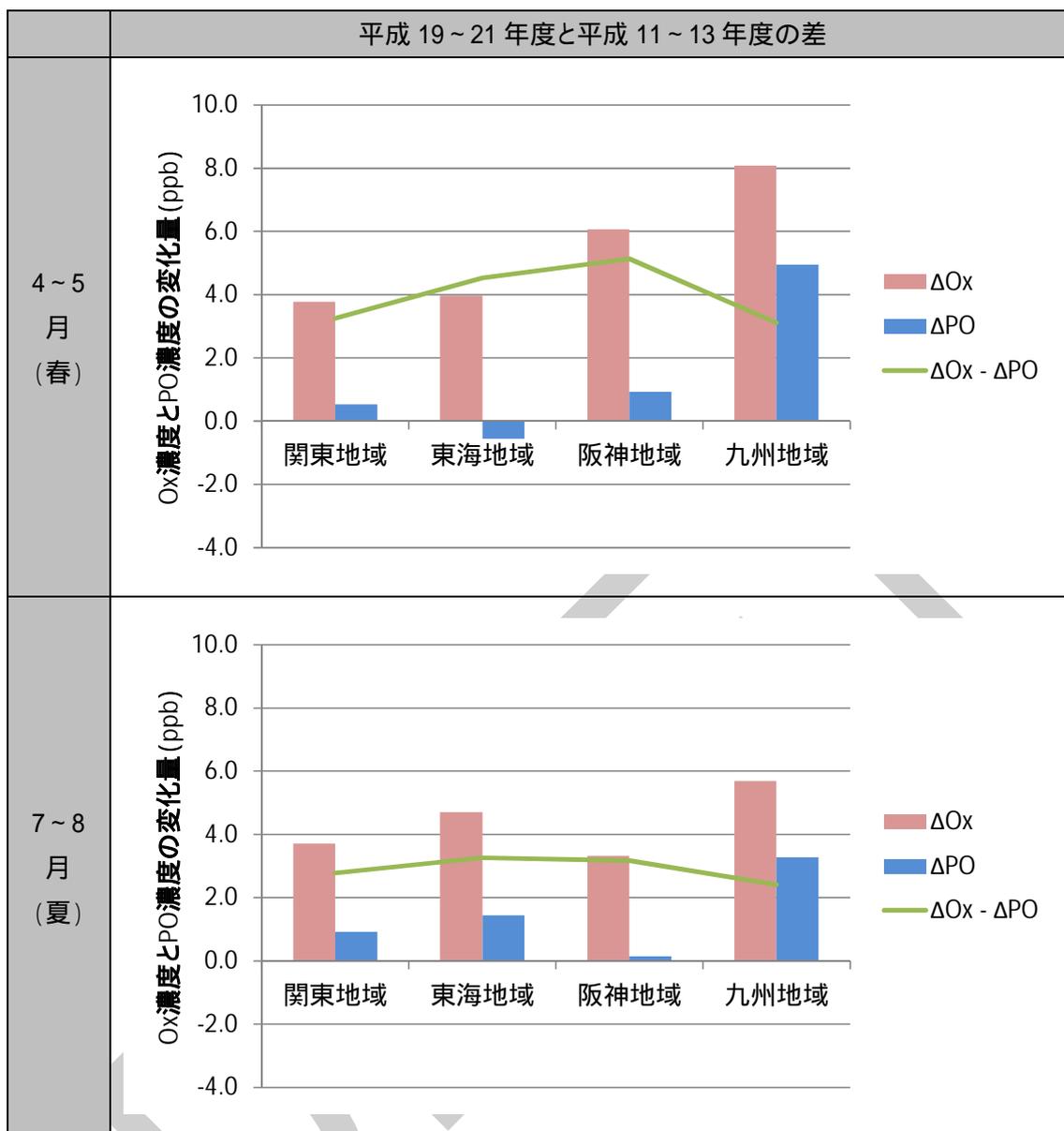


図 4-27 季節別の  $O_x$  と  $P_O$  の比較(平成 20 ~ 22 年度と平成 11 ~ 13 年度の差)

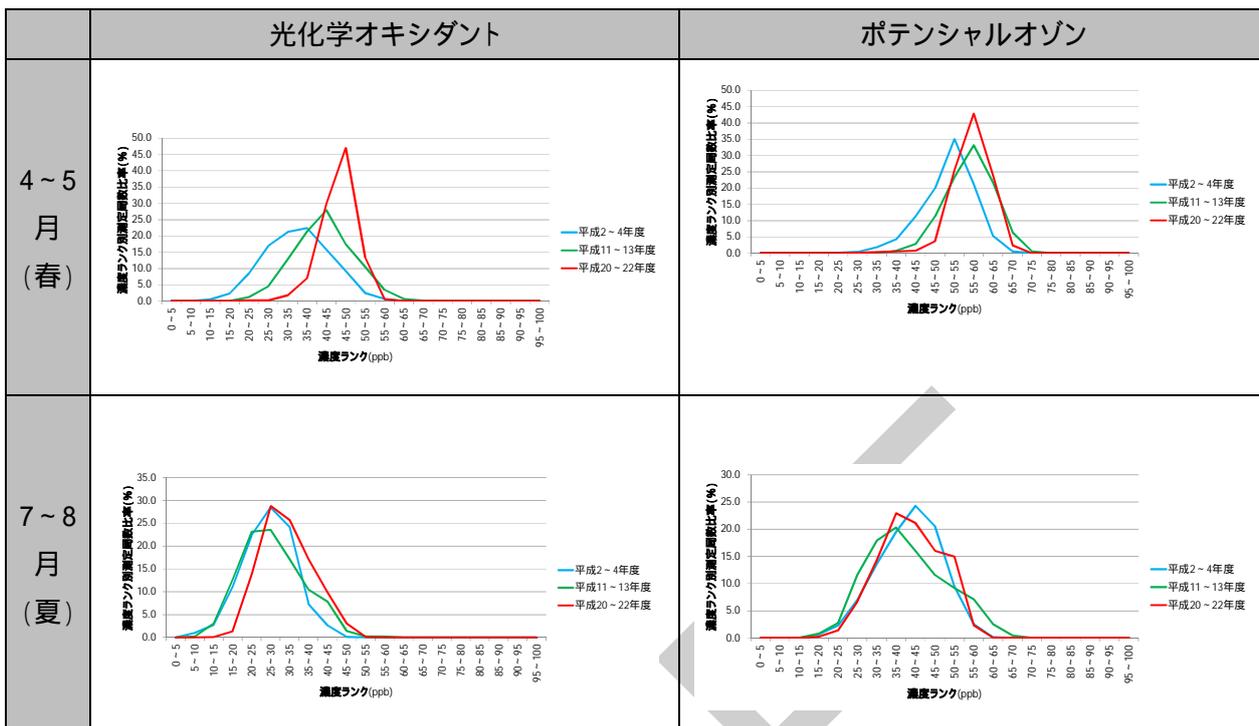


図 4-28 光化学オキシダントとポテンシャルオゾンの季節別の平均的な濃度の経年変化(関東)

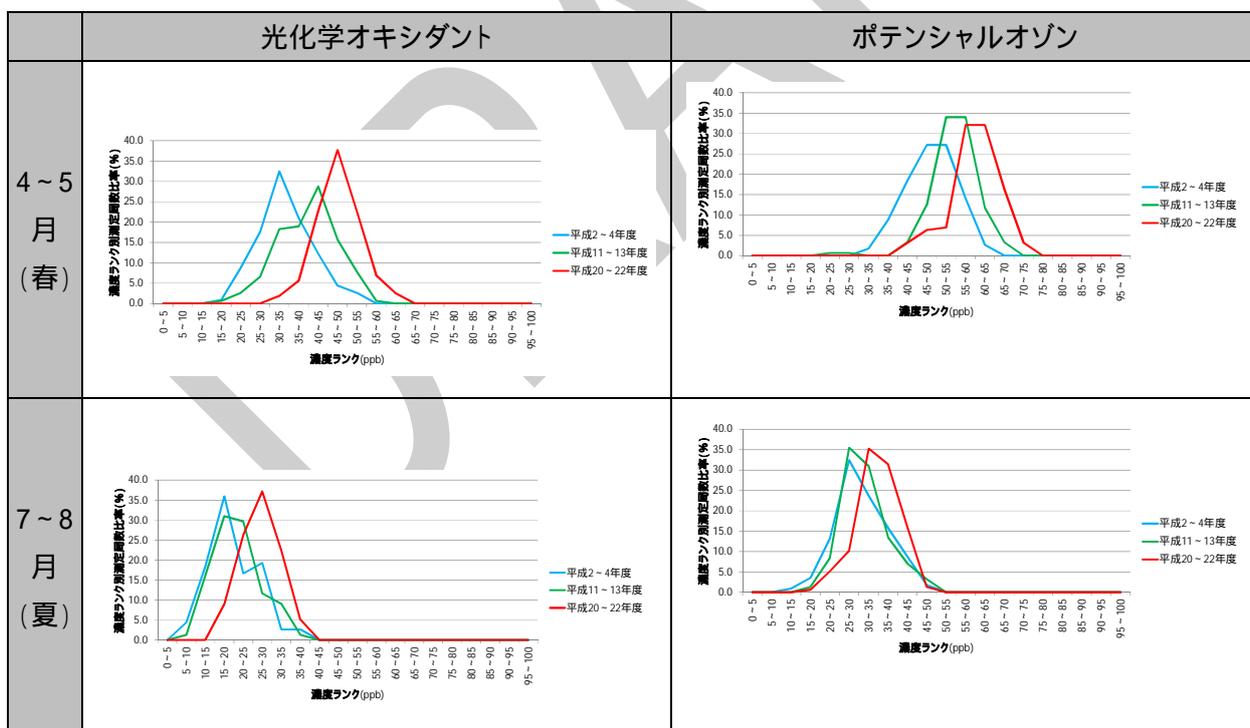


図 4-29 光化学オキシダントとポテンシャルオゾンの季節別の平均的な濃度の経年変化(九州)

(7) 光化学オキシダントの平均的な濃度上昇の要因(まとめ)

昼間の平均値の年平均値は長期的に濃度の上昇がみられた。この要因を検討するために、濃度ランク別測定局数比率やポテンシャルオゾンなどを用いて解析を行った。この結果、以下のようにまとめられる。

**【光化学オキシダントとポテンシャルオゾンの平均的な濃度の経年変化】**

- 光化学オキシダントの平均的な濃度の傾向を把握するために、昼間の平均値の年平均値の経年変化を解析したところ、各地域とも経年的に濃度が上昇する傾向がみられた。(図 4-7)
- ポテンシャルオゾンの平均的な濃度は、関東と東海の東日本では平成 16～18 年度頃から濃度の低下がみられるようになった。一方、阪神と九州では、経年的な濃度の上昇が見られ、濃度の上昇率は日本の西側の地域ほど大きくなる傾向がみられたが、平成 20～22 年度ごろからすべての地域で濃度の低下傾向が表れている。(図 4-12)

**【光化学オキシダントの平均的な濃度の上昇要因の検討】**

- 光化学オキシダントの平均的な濃度を経年的に上昇させた大きな要因として「前駆体物質排出量の減少に伴う光化学オキシダント生成の変化」、「タイトレーション効果の低下」、「越境汚染の影響」が考えられた(55 ページ)。この要因を検証するために、濃度ランク別測定局数の状況、地域内の濃度上位局・下位局等の経年変化、ポテンシャルオゾンの解析、前駆体物質との関係を解析した。
- 関東の光化学オキシダントの平均的な濃度の状況は、図 4-9 及び図 4-10 に示すとおり、地域内の濃度下位局で濃度の上昇が見られ、上位局の濃度は横ばいであった。図 4-19 のとおり、窒素酸化物の濃度の低下が始まった平成 8～9 年頃から、光化学オキシダント濃度の上昇が見られるようになり、ポテンシャルオゾンは横ばいから低下する傾向がみられた。また、光化学オキシダントとポテンシャルオゾンの変化量の差もこの時期から見られるようになり、その差は大きくなっていった。一方、図 4-25 及び図 4-26 の季節別の平均濃度の解析により、春季の光化学オキシダントとポテンシャルオゾンは濃度の上昇が見られたものの、夏季の光化学オキシダントとポテンシャルオゾン濃度は平成 16～18 年度頃から横ばい、平成 18～20 年度頃から低下する傾向がみられ、季節によって平均濃度の改善も見られた。
- 東海は、図 4-9 及び図 4-10 に示すとおり、関東と同様に地域内の濃度下位局で濃度上昇が見られ、上位局濃度は横ばいとなっていた。図 4-19 のとおり、窒素酸化物の濃度の低下が始まった時期は関東とは異なるものの、窒素酸化物濃度の低下が始まった平成 13～15 年頃から、光化学オキシダント濃度の上

昇が見られるようになり、ポテンシャルオゾンは横ばいから低下する傾向がみられた。また、光化学オキシダントとポテンシャルオゾンの変化量の差もこの時期から見られるようになり、その差は大きくなっていった。図 4-25 及び図 4-26 の季節別の平均濃度の解析により、春季の光化学オキシダントとポテンシャルオゾンは濃度の上昇が見られ、夏季の光化学オキシダントは増加、ポテンシャルオゾン濃度は横ばいからやや低下する傾向がみられた。

- 阪神は、図 4-9 及び図 4-10 に示すとおり、地域内の濃度下位局と上位局で共に濃度上昇が見られた。図 4-19 のとおり、窒素酸化物の濃度の低下が始まった平成 8~9 年頃から、光化学オキシダント濃度の上昇が見られるようになった。ポテンシャルオゾンはやや増加する傾向がみられた。また、光化学オキシダントとポテンシャルオゾンの変化量の差もこの時期から見られるようになり、その差は大きくなっていった。図 4-25 及び図 4-26 の季節別の平均濃度の解析により、春季の光化学オキシダントとポテンシャルオゾンは濃度の上昇が見られ、夏季の光化学オキシダントとポテンシャルオゾン濃度は横ばいか低下する傾向がみられた。
- 九州は、図 4-9 及び図 4-10 に示すとおり、地域内の濃度下位局と上位局で共に濃度上昇が見られた。図 4-13 や図 4-19 にみられるように、光化学オキシダントとポテンシャルオゾンの変化量の差が小さく、地域全体の光化学オキシダント濃度が実質的に上昇したことが、平均的な濃度の上昇の大きな要因の一つとなった。また、図 4-25 及び図 4-27 にみられるように、春季にその傾向が大きかった。図 4-13 や図 4-19 の光化学オキシダントとポテンシャルオゾンの変化量の解析から、他の地域よりも変化は小さいもののタイトレーション効果の低下もみられた。

#### 【まとめ】

- ポテンシャルオゾンの平均的な濃度の上昇よりも光化学オキシダントの平均的な濃度の上昇の方が顕著であったことから、光化学オキシダントの平均的な濃度の上昇には、タイトレーション効果の低下が大きく影響していることが示唆された。
- 九州などの日本の西側の地域で、ポテンシャルオゾンの平均的な濃度が上昇していたことから、実質的な光化学オキシダント濃度の増加が示唆された。その要因は、光化学生成の変化による影響と越境汚染の影響を切り分けることはできないものの、ポテンシャルオゾンの経年的な濃度上昇が西日本ほど大きかったこと、春季にポテンシャルオゾン濃度の上昇量が大きかったことから、ポテンシャルオゾン及び光化学オキシダントの濃度上昇には、越境汚染の影響が大きく関与している可能性が示唆された。

- なお、夏季の都市部でのポテンシャルオゾン濃度に顕著な上昇が認められないことから、光化学生成による変化が光化学オキシダントの上昇に関係することを支持する結果とはなっていない。
- 関東と東海は、窒素酸化物濃度の低下が始まる時期から光化学オキシダントの濃度の上昇が見られた。この時期から、光化学オキシダントとポテンシャルオゾンの変化量に差が見られるようになり、その差は経年的に拡大した。光化学オキシダントの域内の上位局の濃度は横ばいであるものの、下位局の濃度は上昇していた。また、ポテンシャルオゾンは低下または横ばいとなっていた。以上のことから、これらの地域では、光化学オキシダントの平均的な濃度が上昇した要因の一つとして、「タイトレーション効果の低下」の影響が大きくなったことが示唆された。
- 阪神は、窒素酸化物濃度の低下が始まる時期から光化学オキシダントの濃度の上昇が見られた。この時期から、光化学オキシダントとポテンシャルオゾンの変化量に差が見られるようになり、その差は経年的に拡大した。関東と東海とは異なり、光化学オキシダントの域内の上位局と下位局の濃度が共に上昇する傾向も見られた。また、ポテンシャルオゾンは横ばいからやや上昇する傾向が見られた。日本の西側の地域であるほど、光化学オキシダント濃度の変化量は大きくなる傾向が見られた。以上のことから、阪神では、域内の窒素酸化物濃度の低下に伴うタイトレーション効果の低下と、越境汚染の影響の両方が、平均的な濃度の上昇に関係していることが示唆された。
- 九州は、光化学オキシダントとポテンシャルオゾンの平均的な濃度は上昇しており、域内の上位局と下位局も上昇が見られた。光化学オキシダントとポテンシャルオゾンの変化量も差が小さいことから地域内のオキシダント濃度が実質的に上昇したことが確認できた。日本の西側の地域であるほど、光化学オキシダント濃度の変化量は大きくなる傾向が見られ、その傾向は九州で顕著であった。一方、光化学オキシダントとポテンシャルオゾンの変化量の関係は、他の地域よりも小さいもののその差が見られた。以上のことから九州の光化学オキシダント濃度の上昇には、タイトレーションの低下も見られたものの、越境汚染の影響が大きく関係したことが示唆された。
- 本解析の結果、関東、東海、阪神では光化学オキシダントの平均的な濃度の上昇には「タイトレーション効果の低下」が大きく関係していることが示唆された。一方、九州においては、越境汚染の影響が大きく関係していることが示唆された。
- 本解析では、光化学オキシダントの平均的な濃度の上昇に、「タイトレーション効果の低下」と「越境汚染の影響」が関係していることが示唆された。光化学オキシダントの増加要因としては「前駆体物質排出量の減少に伴う光化学オキシダント生成の変化」も考えられるが、これらの影響を評価することは、測定値に基

づく解析だけでは困難であった。平均的な濃度を上昇させる要因別の影響の定量化は、測定値に基づく解析だけでは不十分であり、シミュレーション等に基づく解析が必要となる。

DRAFT

#### 4.2.4 高濃度域の光化学オキシダントが改善した要因の検討

##### (1) 高濃度域の光化学オキシダントが改善した要因として考えられる要因

「4.2.2(2) 高濃度域の光化学オキシダントの経年変化」の解析の結果、高濃度域の光化学オキシダントは地域により改善する傾向がみられた。

また、「平成 23 年度検討報告」においても「気象条件を統一した統計により高濃度域の光化学オキシダントは改善がみられた」と報告されている。この報告では、「従来より進められてきた NOx 排出規制に加え、VOC 排出抑制制度等の前駆体物質の排出削減対策が進められてきたことにより高濃度域の光化学オキシダントが改善している可能性が示唆される」とした。

本解析では、優先解析地域での高濃度域の光化学オキシダントの改善傾向の状況とその要因を検討する解析を行った。高濃度の抽出としては、日別に算出した昼間(5～20時)の1時間値の最高値から年間の98パーセンタイル値を求め、地域毎に統計した。

表 4-4 高濃度域の光化学オキシダントの改善要因

要因	内容
<p><b>NOx・VOC 排出削減対策による効果</b></p>	<p>光化学オキシダントが高濃度になりやすい気象条件の日における光化学オキシダントの昼間の濃度の98パーセンタイル値は、平成17～18年度付近を境に濃度の推移に変化がみられ、これまでの上昇または横ばい傾向が低下傾向に転じている地域が多く存在する。この傾向は前駆体物質濃度でも見られ、特に東京や大阪における非メタン炭化水素濃度はこの年度付近を境に低下に転じているのが明瞭であり、その他の地域も概ね低下傾向を示している。また、窒素酸化物も近年は低下傾向を示している。</p> <p>VOC 排出抑制制度は平成18年度より施行されており、光化学オキシダントや非メタン炭化水素濃度のトレンド変化がみられた年度と概ね一致する。</p> <p>このことから、近年見られる高濃度域の光化学オキシダントの出現頻度が低下している状況は、従来より進められてきた大気汚染防止法等によるNOx 排出規制の対策に加え、VOC 排出抑制制度など前駆体物質の削減対策が進められたことにより発現したものであることが示唆される。</p> <p>(平成23年度検討会報告書より抜粋)</p>

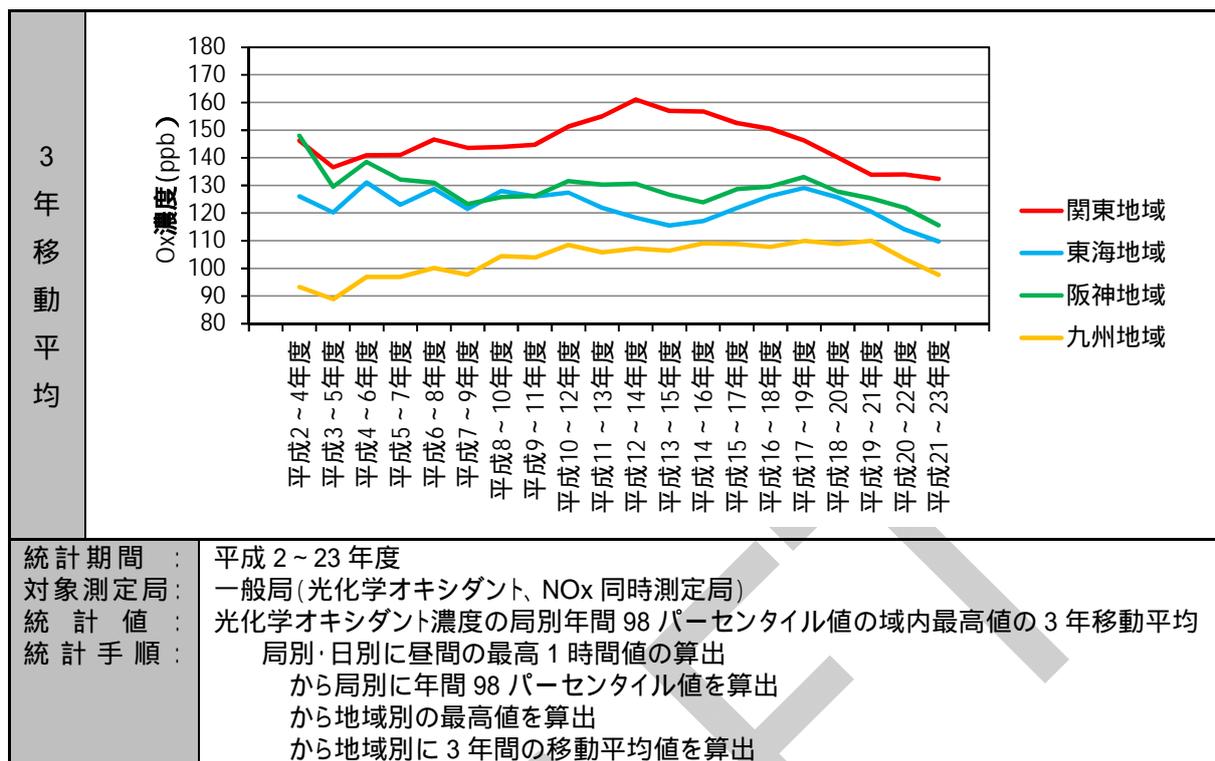


図 4-30 高濃度域の光化学オキシダントの経年変化(3 年移動平均、域内最高値)

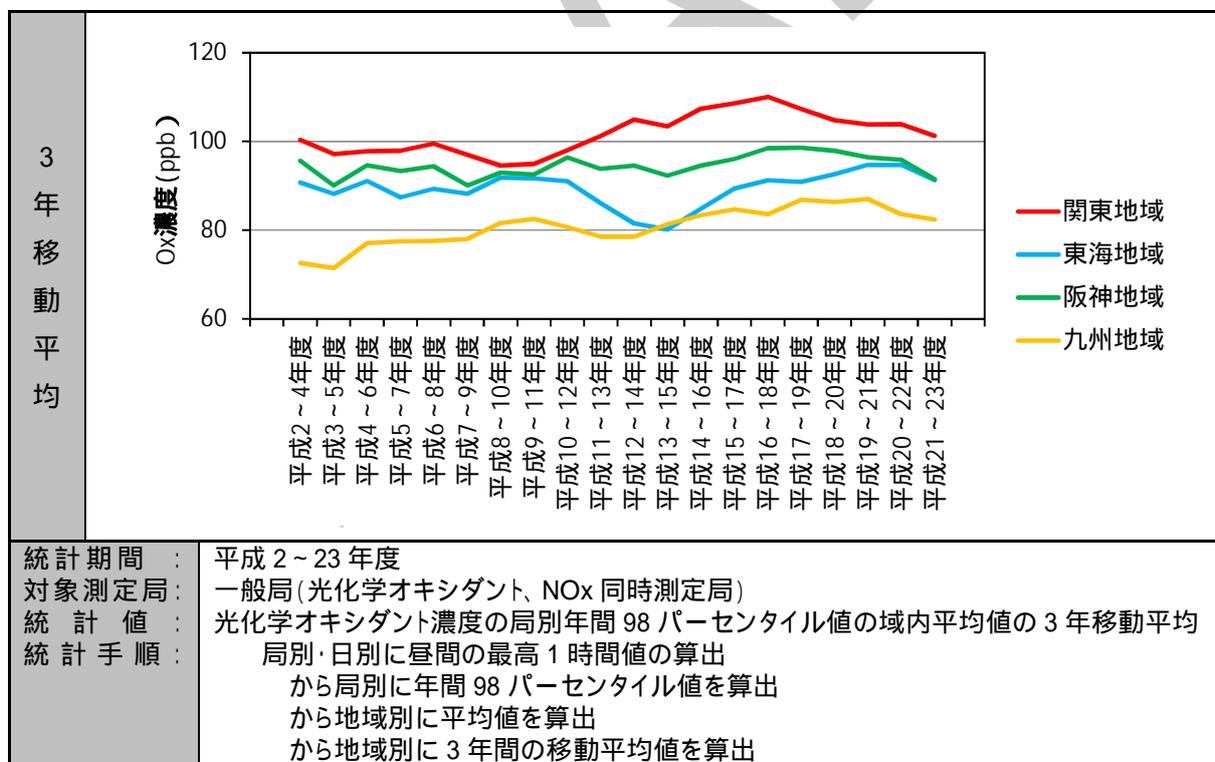


図 4-31 高濃度域の光化学オキシダントの経年変化(3 年移動平均、域内平均値)

(2) 検討方法

高濃度域の光化学オキシダントの変化傾向を示す指標としては、昼間の最高 1 時間値の年最高値、年間 99、98、97 パーセンタイル値などが考えられる。また、地域で発生する高濃度を示す指標としては、域内最高値、域内測定局濃度の 99、98 パーセンタイル値が考えられる。実際には、年間統計と地域統計を組み合わせた指標を地域の高濃度域の変化傾向を示す代表値とする必要がある。

国内で特に高い濃度が発生する関東を例に、これらの指標の経年変化を整理した。この結果を図 4-32 に示す。いずれの指標も 3 年の移動平均した結果である。年最高値は、域内最高値や濃度上位の数%を除外した値(すなわちパーセンタイル値)とした場合でも年変動に比較的大きな傾向がみられた。年間 99 パーセンタイル値ではやや年々変動が残る傾向がみられ、年間 98 パーセンタイル値では、安定的な経年変化が見られるようになっていた。

一方、二酸化窒素や浮遊粒子状物質の高濃度を評価する際には、上位 2%を除外した年間 98%値や 2%除外値を採用して、安定的な指標として経年変化等を検討している。

以上のとおり、何らかの方法で高濃度域の濃度上位値を除外することにより指標の安定化を図ることができるが、本解析では、他の物質での状況を参考に、光化学オキシダント等の年間 98 パーセンタイル値の域内最高値と域内平均値を、高濃度域の経年変化を示す指標として用い、以降の解析を進めることとした。

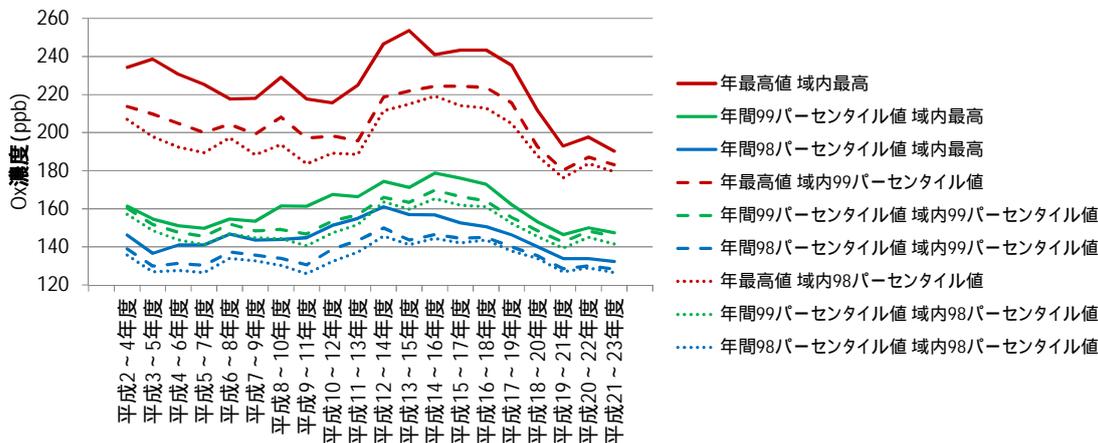


図 4-32 高濃度域の光化学オキシダントの経年変化を示す指標

### (3) 高濃度域の光化学オキシダントの濃度ランク別測定局数の経年変化

#### ア. 濃度ランク別測定局数比率の経年変化

高濃度域の光化学オキシダント(昼間の最高 1 時間値の年間 98 パーセンタイル値)の濃度ランク別測定局数を整理したところ図 4-33 の結果となった。

関東は、120 ppb を超える局数は平成 17～19 年度から減少する傾向が見られ、80～100 ppb の局数が増加した。

東海は、120 ppb を超える局数は平成 17～19 年度から減少する傾向がみられ、90～110 ppb の局数が増加、平成 14～16 年度以降で 90 ppb 以下の局数が減少する傾向がみられた。

阪神は、120 ppb を超える局数は平成 17～19 年度から減少する傾向が見られ、90～100 ppb の局が増加した。90 ppb 以上の局数は減少する傾向がみられた。

九州は、120 ppb を超える局はなかったが、90 ppb を超える局は平成 19～21 年度まで増加する傾向が見られ、70 ppb 以下の局は平成 13～15 年度頃から減少する傾向がみられた。

#### イ. 濃度ランク別測定局数の度数分布の経年変化

「濃度ランク別測定局数比率の経年変化」を詳しく検討するために、平成 2～4 年度、平成 11～13 年度、平成 20～22 年度の濃度ランク別測定局数の度数分布を作成した。この結果を図 4-34 に示す。年度毎に地域内の測定局の総数が変化することから、各断面の総測定局数に対する比率を用いて整理した。

関東は、平成 20～22 年度には濃度の上位局と下位の局数が減少し、90～100 ppb のランク付近に出現局が集中するようになった。

東海は、平成 20～22 年度に 130 ppb 以上の高濃度局の出現が無くなったものの、下位局が中位ランクにシフトし、100～110 ppb 付近に出現局が集中するようになった。

阪神は、平成 20～22 年度に上位局と下位局の出現が減少し、中位ランクに出現が集中するようになった。

九州は他の地域と異なり濃度が上位の測定局数で増加の傾向が見られ、最多頻度ランクの濃度上昇がみられた。

#### ウ. 地域内の濃度上位局と下位局の濃度変化

地域内の濃度ランク別測定局数の解析結果から、低濃度域と高濃度域での測定局数の経年変化が地域により異なることが明らかとなった。

そこで、度数分布の濃度上位、中位、下位となる局の濃度変化を把握したところ、図 4-35 となった。濃度上位局の濃度として域内上位 2% 目に当たる濃度(域内測定局濃度の 98 パーセンタイル値)、中位濃度として中央値(域内の測定局濃度の 50 パーセンタイル値)、下位の濃度として域内濃度の下位 2% に当たる濃度(域内 2 パーセンタ

イル値)の経年変化を整理した。また、上位局と下位局の濃度差として 98 パーセンタイル値と 2 パーセンタイル値の差も示した。参考に域内最高値についても示している。

関東は、域内の濃度上位局の濃度は、平成 12～14 年度から平成 16～18 年度まで横ばいで、それ以降低下する傾向がみられた。下位局の濃度は、平成 16～18 年度以降は横ばいとなっていた。また、中位局の濃度は平成 16～18 年度まで濃度の上昇がみられたその後は低下した。

東海は、域内の濃度上位局の濃度は、平成 16～18 年度をピークにしてそれ以降は低下傾向がみられたものの、下位局は同時期より濃度の上昇が見られ、中位局も上昇した。

阪神は、域内の濃度上位局の濃度は、平成 16～18 年度頃まで横ばいの傾向が見られ、その後は低下傾向がみられた。下位局は経年的に上昇傾向が見られ、中位濃度は、平成 16～18 年度頃から横ばいであった。

九州は、域内の濃度上位局の濃度は、経年的な上昇傾向がみられたが平成 17～19 年度頃から横ばいからやや低下する傾向となった。中位局は平成 13～15 年度から平成 19～21 年度にかけて上昇する傾向が見られ、下位局は平成 13～15 年度から上昇傾向が続いている。

上位と下位局の濃度差は、各地域とも差が小さくなる傾向がみられた。

## エ. 光化学オキシダント濃度の空間分布の経年変化

濃度ランク別の測定局数の推移から、関東・東海・阪神で濃度上位局の濃度が低下、下位局の濃度は横ばいまたは上昇する傾向が見られ、九州は、上位局の濃度は上昇から横ばい、下位局の濃度は上昇する傾向がみられた。

この傾向と、地域内の濃度分布の変化の関係を検討するために、平成 2～4 年度、平成 11～13 年度、平成 20～22 年度の濃度分布を整理した。濃度分布は、測定局毎に昼間の最高 1 時間値の年間 98 パーセンタイル値を 3 年移動平均した結果を用いた。この結果を図 4-36 に示す。

関東は、平成 11～13 年度から平成 20～22 年度にかけて、東京都、埼玉県、群馬県にみられた高濃度域の光化学オキシダントの改善が見られ、千葉県も濃度の低下がみられた。平成 11～13 年度に濃度が低かった神奈川県、栃木県、茨城県は濃度の上昇がみられた。

東海は、平成 11～13 年度から平成 20～22 年度にかけて、濃度が比較的低い傾向のあった愛知県で濃度の上昇が見られ、三重県は北勢地域での濃度の低下がみられた。地域全体の濃度レベルが一定となる傾向がみられた。

阪神は、平成 11～13 年度から平成 20～22 年度にかけて、濃度が高かった大阪府南部で濃度の低下が見られ、大阪府北部から京都府にかけては濃度の上昇がみられた。

九州は、平成 11～13 年度から平成 20～22 年度にかけて、地域全体で濃度の上昇が見られ、80～100 ppb の局が多くなった。

上位局と下位局の濃度差は、各地域とも差が小さくなる傾向は濃度分布にも見られ、高濃度局は濃度が低下、低濃度局は濃度が上昇する傾向が各地域でも見られ、地域内の濃度が一様に近づく傾向があった。

DRAFT

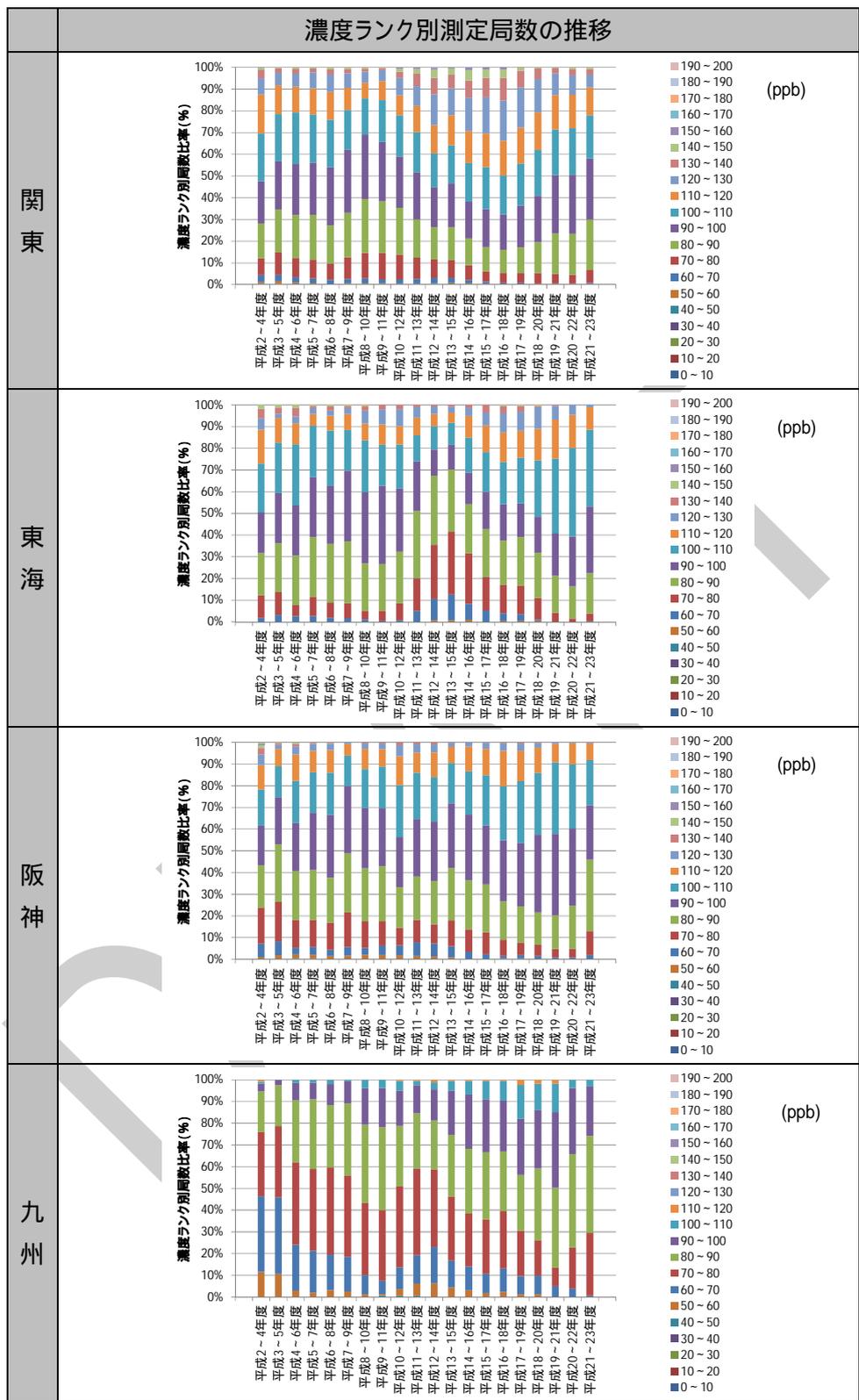


図 4-33 高濃度域の光化学オキシダント(昼間の最高1時間値の年間98パーセンタイル値)の濃度ランク別測定局数比率の経年変化

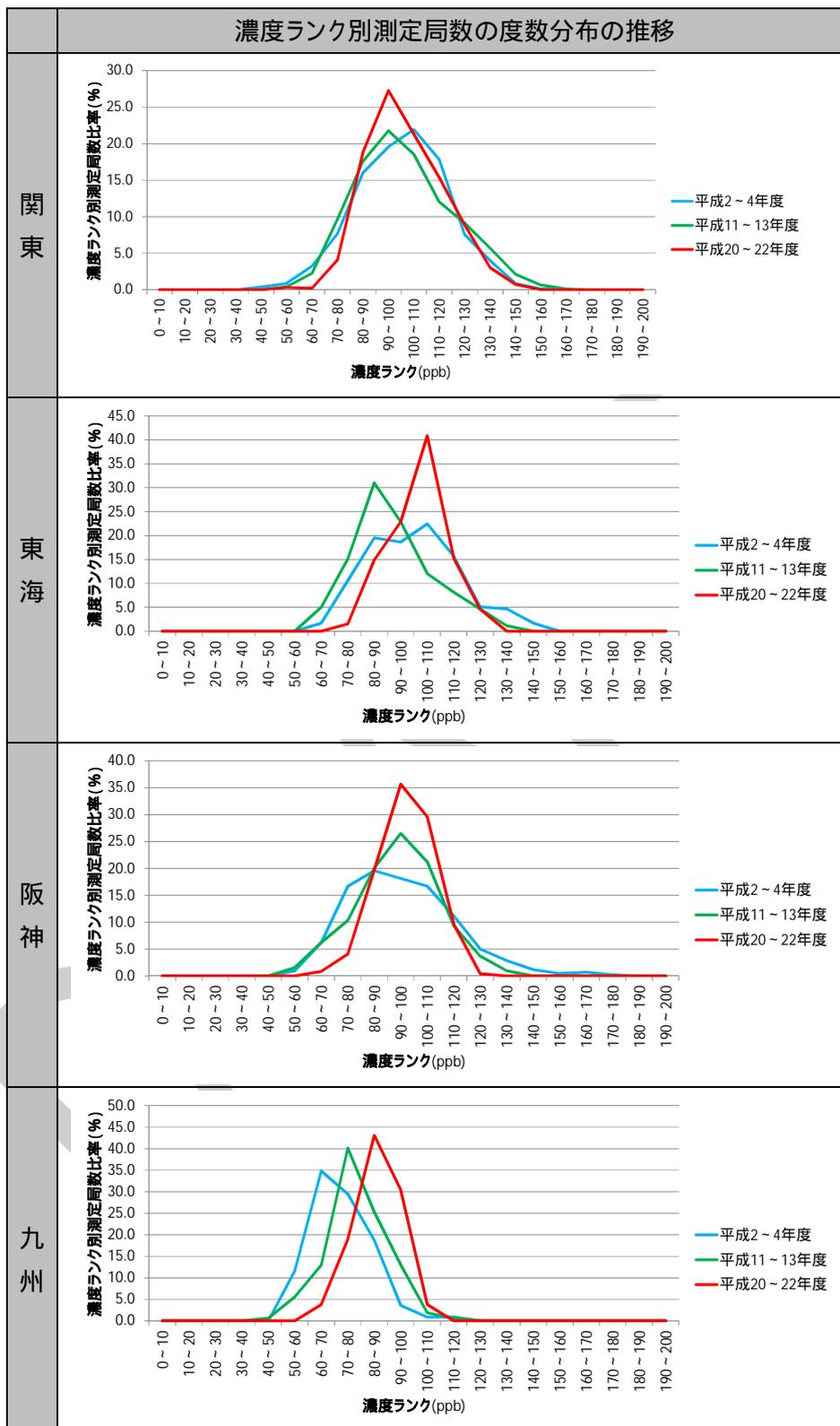


図 4-34 高濃度域の光化学オキシダント(昼間の最高1時間値の年間98パーセンタイル値)の濃度ランク別測定局数比率の経年変化

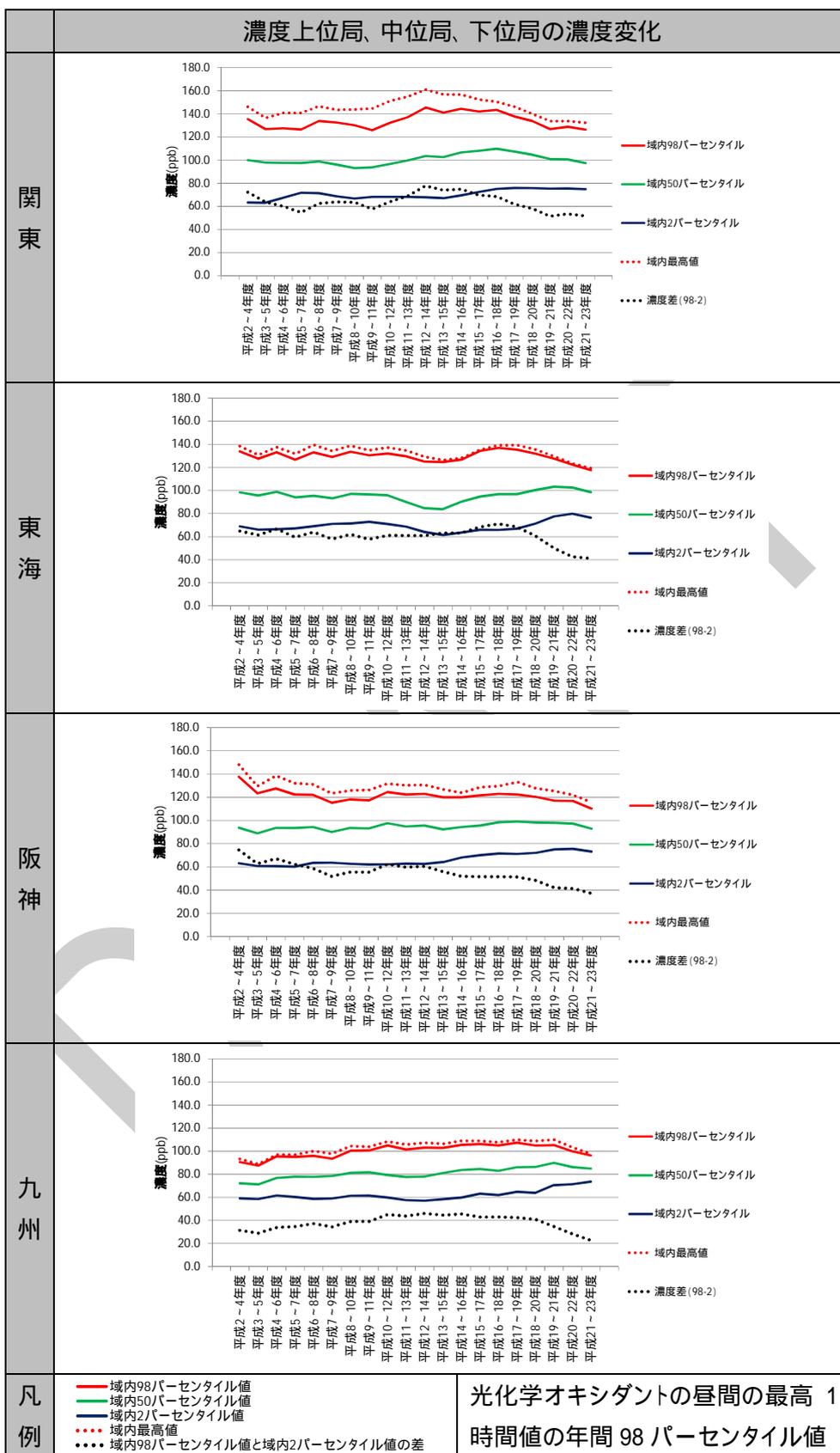


図 4-35 高濃度域の光化学オキシダントの地域内の濃度上位、中位、下位局の濃度の経年変化

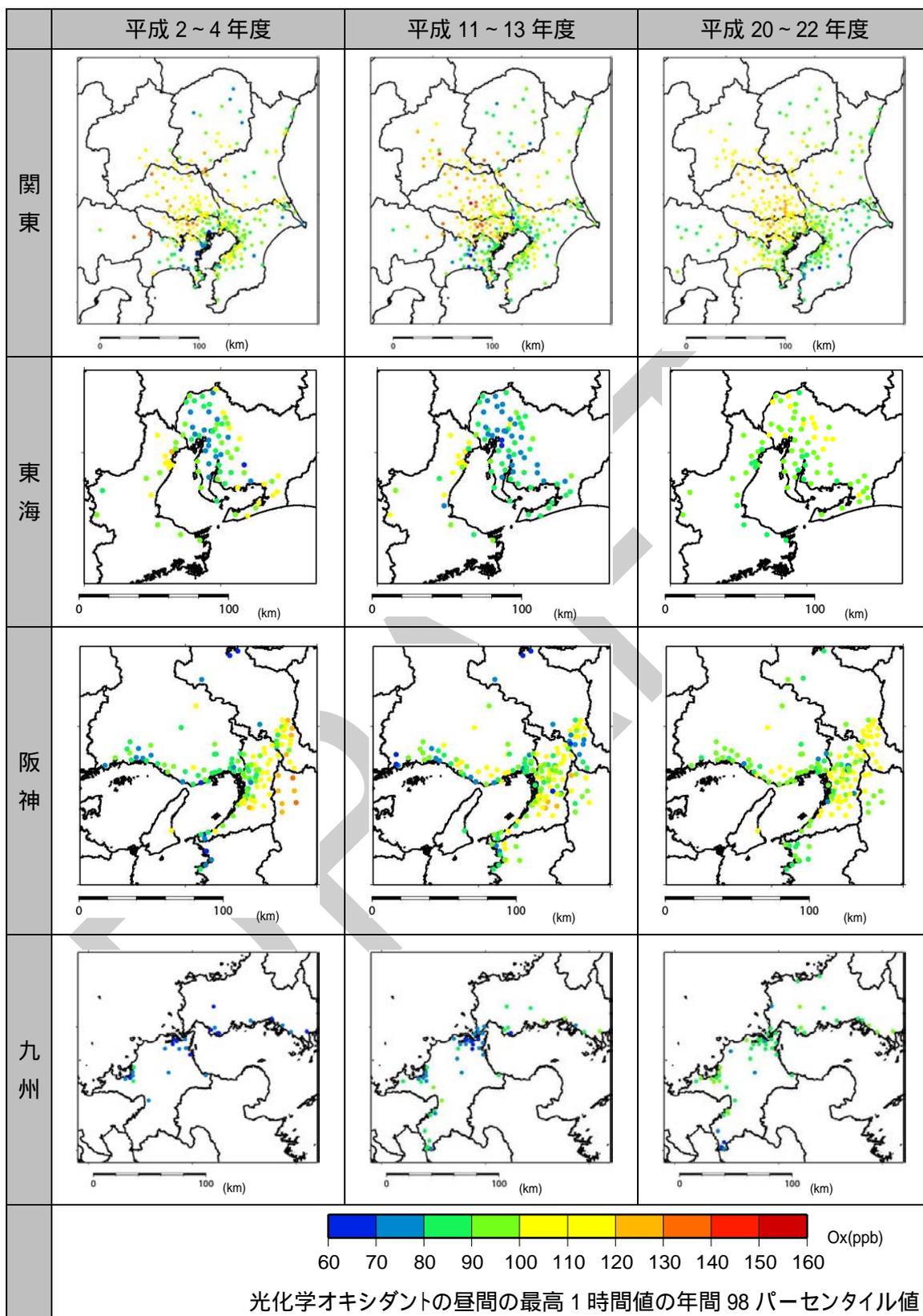


図 4-36 高濃度域の光化学オキシダント(昼間の最高 1 時間値の年間 98 パーセントイル値)の濃度分布

#### (4) ポテンシャルオゾンを用いた解析

光化学オキシダントが高濃度となる状況で、タイトレーション効果の低下や越境汚染の影響を検討するために、ポテンシャルオゾンを用いた検討を行った。ポテンシャルオゾンの算出は、「4.2.3(4)ポテンシャルオゾンを用いた評価」と同じとした。

##### ア. 高濃度域のポテンシャルオゾンの経年変化

優先解析地域毎のポテンシャルオゾンの経年変化について、昼間の最高 1 時間値の年間 98 パーセンタイル値を整理した。この結果を図 4-37 と図 4-38 に示す。図 4-37 は、各測定局の年間 98 パーセンタイル値の地域内の最高値の経年変化を示し、図 4-38 は各測定局の年間 98 パーセンタイル値の地域内の平均値の経年変化を示す。

ポテンシャルオゾンの年間 98 パーセンタイル値の域内最高値の傾向は、関東では平成 12～14 年度をピークにそれ以降は低下傾向がみられた。東海と阪神は、平成 17～19 年度以降で低下の傾向がみられた。九州は経年的に上昇する傾向が見られ、平成 19～21 年度にやや低下がみられた。これらの傾向は光化学オキシダントの傾向と概ね一致していた。

ポテンシャルオゾンの年間 98 パーセンタイル値の域内平均値の傾向は、関東と阪神で平成 17～19 年度で低下する傾向が見られ、東海は平成 14～16 年度以降で上昇傾向、九州は平成 19～21 年度まで上昇傾向がみられた。なお、平成 20～22 年度ごろから、いずれの地域においてもポテンシャルオゾンは低下傾向がみられた。

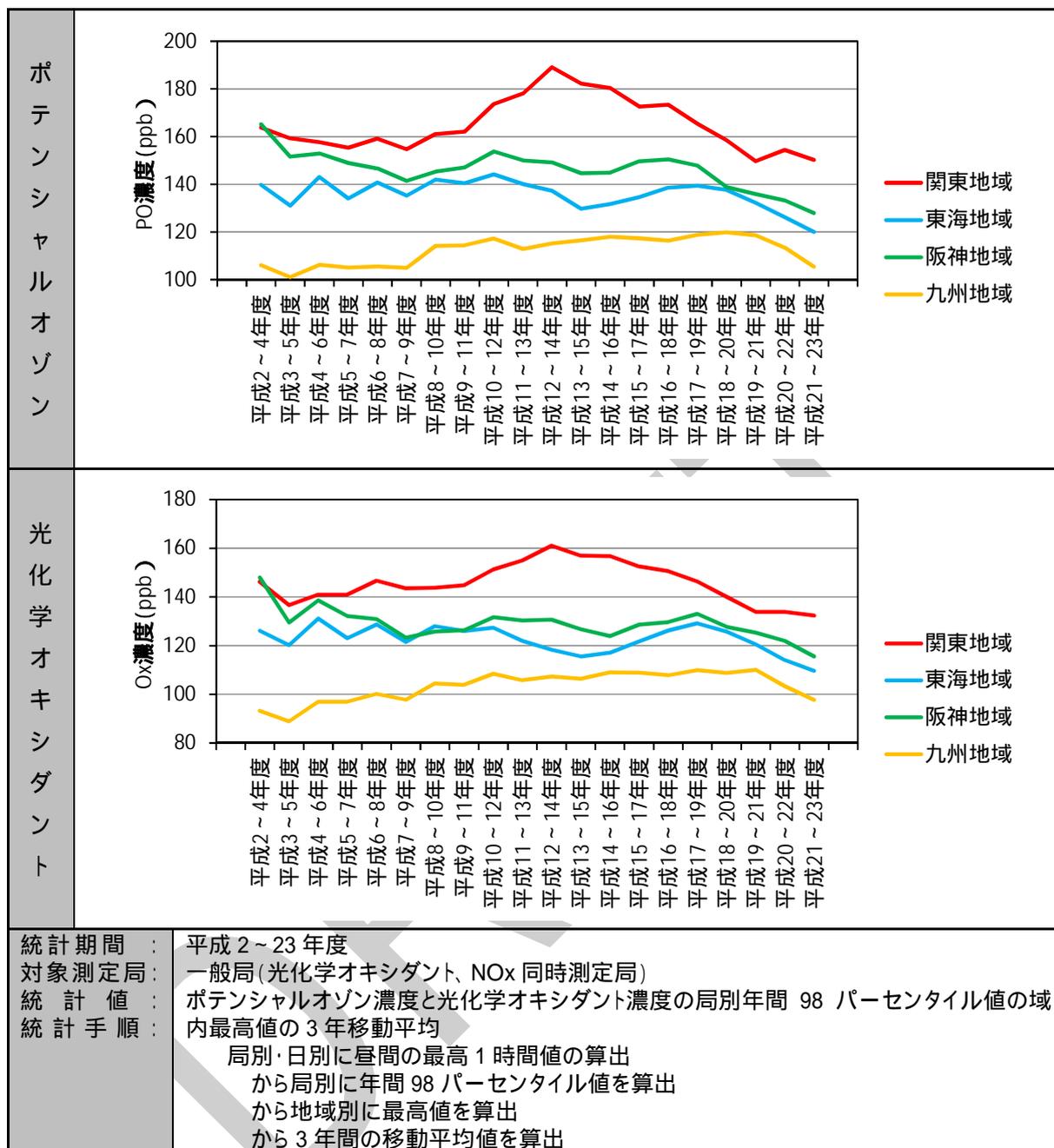


図 4-37 高濃度域のポテンシャルオゾン及び光化学オキシダントの経年変化(3 年移動平均、域内最高値)

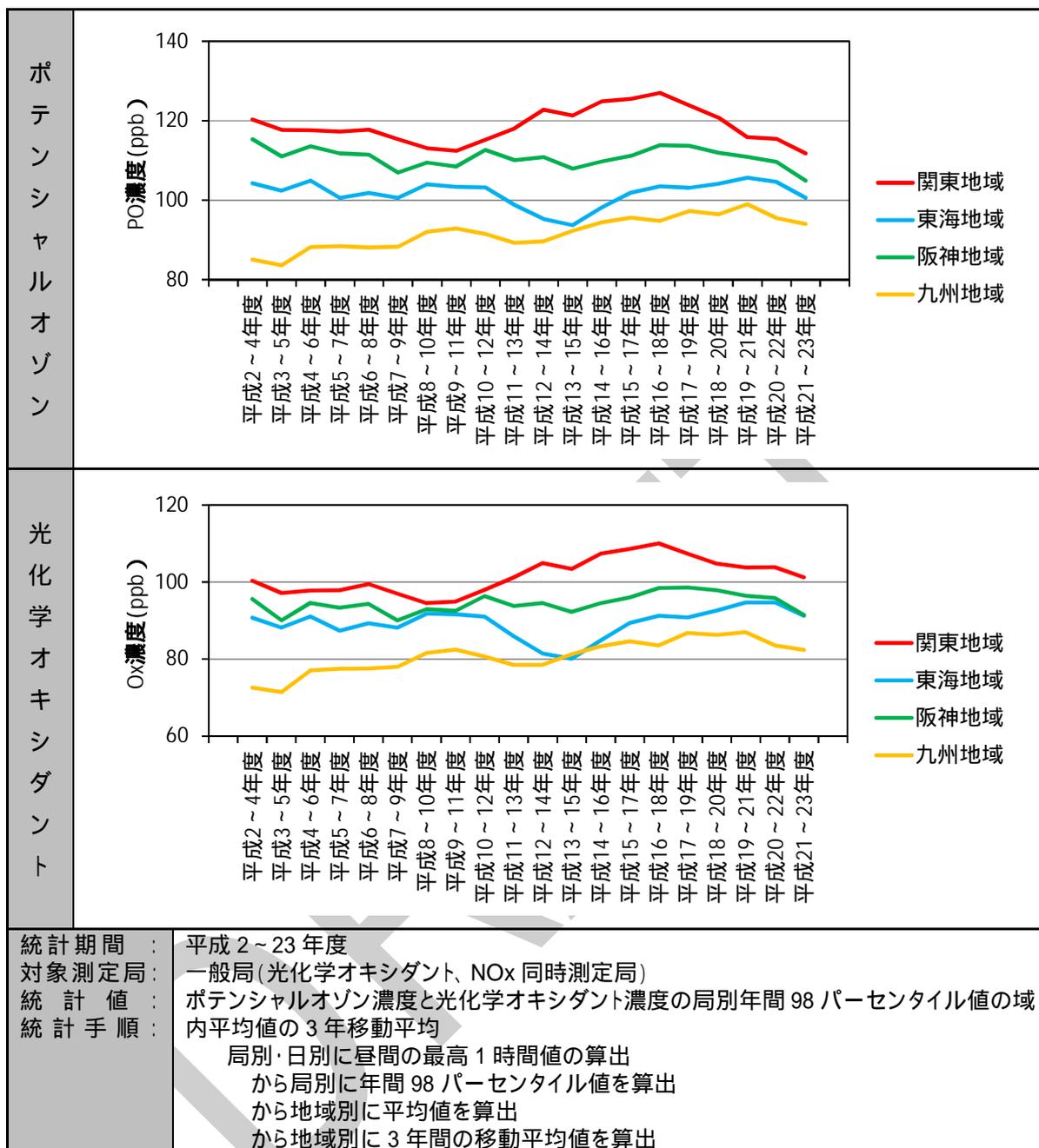


図 4-38 高濃度域のポテンシャルオゾン及び光化学オキシダントの経年変化(3 年移動平均、域内平均値)

## イ. 高濃度域のポテンシャルオゾンのランク別測定局数の経年変化

### i) ポテンシャルオゾン濃度ランク別測定局数比率の経年変化

タイトレーションの影響を受けないポテンシャルオゾンを用いて、高濃度域のポテンシャルオゾン(昼間の最高 1 時間値の年間 98 パーセンタイル値)の濃度ランク別測定局数を整理したところ、図 4-39 の結果となった。図ではランク別測定局数の状況を詳細に解析するために 10 ppb 毎にランクを設定した。

関東は、140 ppb を超える局数は平成 17～19 年度から減少する傾向が見られ、90～120 ppb の局数が増加した。

東海は、120 ppb を超える局数は平成 19～21 年度から減少する傾向がみられ、100～120 ppb の局数が増加し、平成 14～16 年度以降で 90 ppb 以下の局数が減少する傾向がみられた。

阪神は、120 ppb を超える局数は平成 18～20 年度から減少する傾向が見られ、90 ppb 以下の局数は減少する傾向がみられた。

九州は、100 ppb を超える局は平成 19～21 年度まで増加する傾向が見られ、90 ppb 以下の局は平成 12～14 年度頃から減少する傾向がみられた。

### ii) ポテンシャルオゾン濃度ランク別測定局数の度数分布の経年変化

「ポテンシャルオゾン濃度ランク別測定局数比率の経年変化」を詳しく検討するために、平成 2～4 年度、平成 11～13 年度、平成 20～22 年度の濃度ランク別測定局数の度数分布を作成した。この結果を図 4-40 に示す。年度毎に測定局の総数が異なるため、各断面の総測定局数に対する比率とした。

関東は、平成 20～22 年度に濃度の高いランクの局数は減少が見られ、平成 2～4 年度と同程度となった。中位のランクは、平成 20～22 年度で平成 2～4 年度より濃度は低下した。

東海は、平成 20～22 年度に濃度の高いランクの局数は減少がみられた。全体的な度数分布は、平成 2～4 年度と平成 20～22 年度は同様な分布形状となった。

阪神は、平成 20～22 年度に濃度の高いランクと低いランクの局数は減少し、中位のランクの局数が増加した。

九州は、平成 20～22 年度にかけて、低い濃度ランクから高いランクへのシフトがみられた。

### iii) 地域内の濃度上位局と下位局の経年変化

域内の濃度ランク別測定局数の解析結果から、年間 98 パーセンタイル値の低濃度域と高濃度域での測定局数の経年変化がみられた。

そこで、度数分布の濃度上位、中位、下位となる局の濃度の経年変化を把握したところ図 4-41 となった。濃度上位局の濃度として域内上位 2% 目に当たる濃度(域内測

定局濃度の 98 パーセンタイル値)、中位濃度として中央値(域内の測定局濃度の 50 パーセンタイル値)、下位の濃度として域内濃度の下位 2%に当たる濃度(域内 2 パーセンタイル値)の経年変化を整理した。また、上位局と下位局の濃度差として 98 パーセンタイル値と 2 パーセンタイル値の差も示した。参考に域内最高値についても示している。

関東は、域内の濃度上位局の濃度は、平成 12～14 年度から平成 16～18 年度まで横ばいから低下する傾向が見られ、それ以降は低下する傾向がみられた。下位局の濃度は、概ね横ばいとなっていた。また、中位局の濃度は平成 16～18 年度まで濃度の上昇がみられたが、その後は低下した。

東海は、域内の濃度上位局の濃度は、平成 17～19 年度をピークにしてそれ以降は低下する傾向がみられたものの、下位局は同時期より濃度の上昇が見られ、中位局も上昇した。

阪神は、域内の濃度上位局の濃度は、平成 16～18 年度頃まで横ばいの傾向が見られ、その後は低下する傾向がみられた。下位局は経年的に上昇傾向が見られ、中位濃度は、平成 16～18 年度頃から横ばいであった。

九州は、域内の濃度上位局の濃度は、経年的な上昇傾向がみられたが平成 17～19 年度頃から横ばいからやや低下する傾向となった。中位局は平成 11～13 年度から平成 19～21 年度にかけて上昇する傾向が見られ、下位局は横ばい傾向であったが平成 19～21 年度から上昇傾向となった。

上位と下位局の濃度差は、各地域とも差が小さくなる傾向がみられた。

#### iv) ポテンシャルオゾンの空間分布の経年変化

濃度ランク別の測定局数の推移から、関東・東海・阪神で濃度上位局の濃度が低下、下位局の濃度は横ばいまたは上昇する傾向が見られ、九州は、上位局の濃度は上昇から横ばい、下位局の濃度は横ばいから上昇する傾向がみられた。

この傾向と、地域内の濃度分布の変化の関係を検討するために、平成 2～4 年度、平成 11～13 年度、平成 20～22 年度の濃度分布を整理した。濃度分布は、測定局毎にポテンシャルオゾンの昼間の最高 1 時間値の年間 98 パーセンタイル値を 3 年移動平均した結果を用いた。この結果を図 4-42 に示す。

関東は、平成 11～13 年度から平成 20～22 年度にかけて、東京都、埼玉県、群馬県にみられた高濃度域のポテンシャルオゾンに改善が見られ、千葉県も濃度の低下がみられた。神奈川県、栃木県、茨城県は濃度の上昇がみられた。

東海は、平成 11～13 年度から平成 20～22 年度にかけて、濃度が比較的低い傾向のあった愛知県で濃度の上昇が見られ、三重県は北勢地域での濃度の低下がみられた。

阪神は、平成 11～13 年度から平成 20～22 年度にかけて、濃度が高かった大阪府

南部で濃度の低下が見られ、大阪府北部から京都府にかけては濃度の上昇がみられた。

九州は、平成 11～13 年度から平成 20～22 年度にかけて、地域全体で濃度の上昇がみられた。

DRAFT

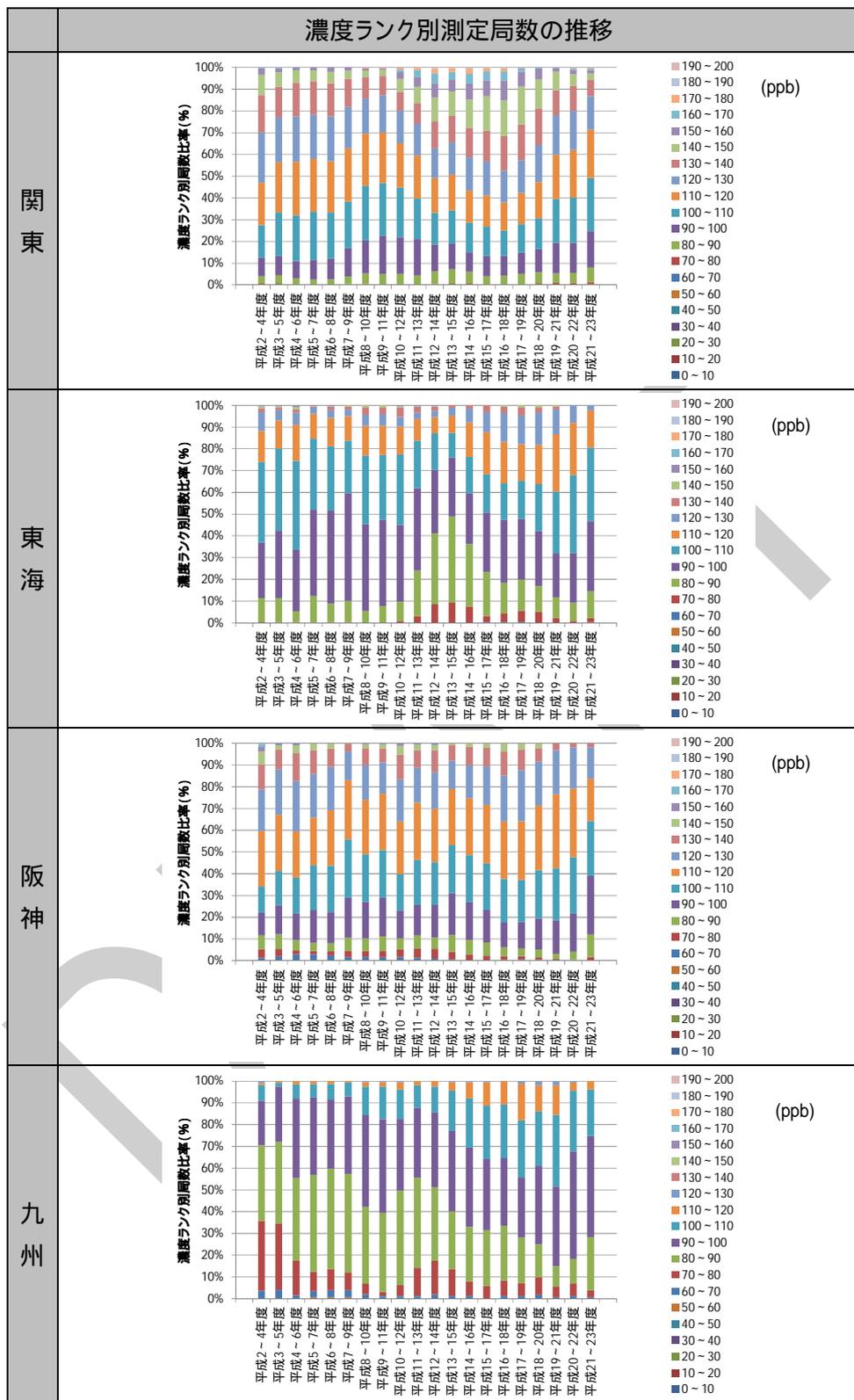


図 4-39 高濃度域のポテンシャルオゾン(昼間の最高1時間値の年間98パーセンタイル値)の濃度ランク別測定局数比率の経年変化

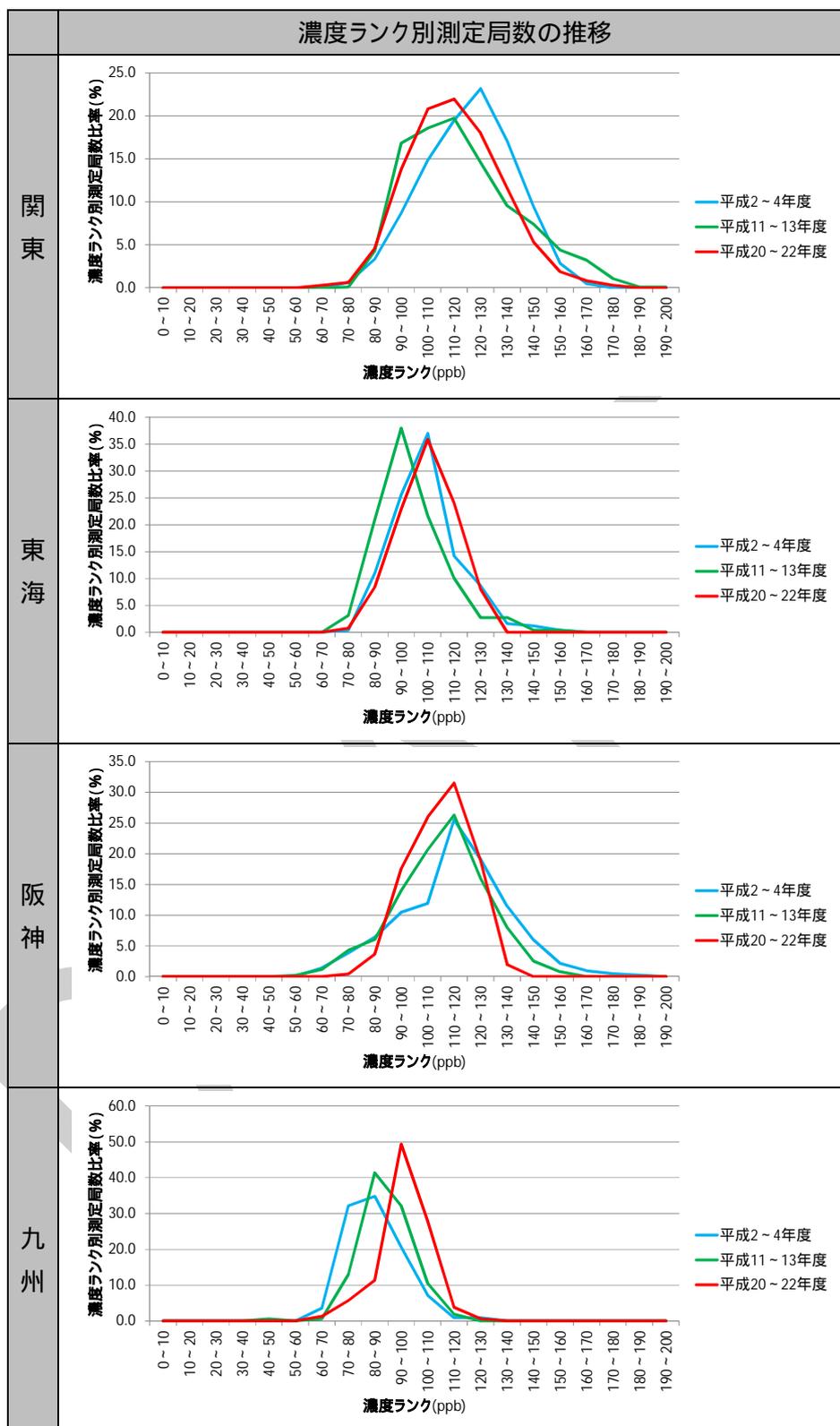


図 4-40 高濃度域のポテンシャルオゾン(昼間の最高1時間値の年間98パーセンタイル値)の濃度ランク別測定局数比率の経年変化

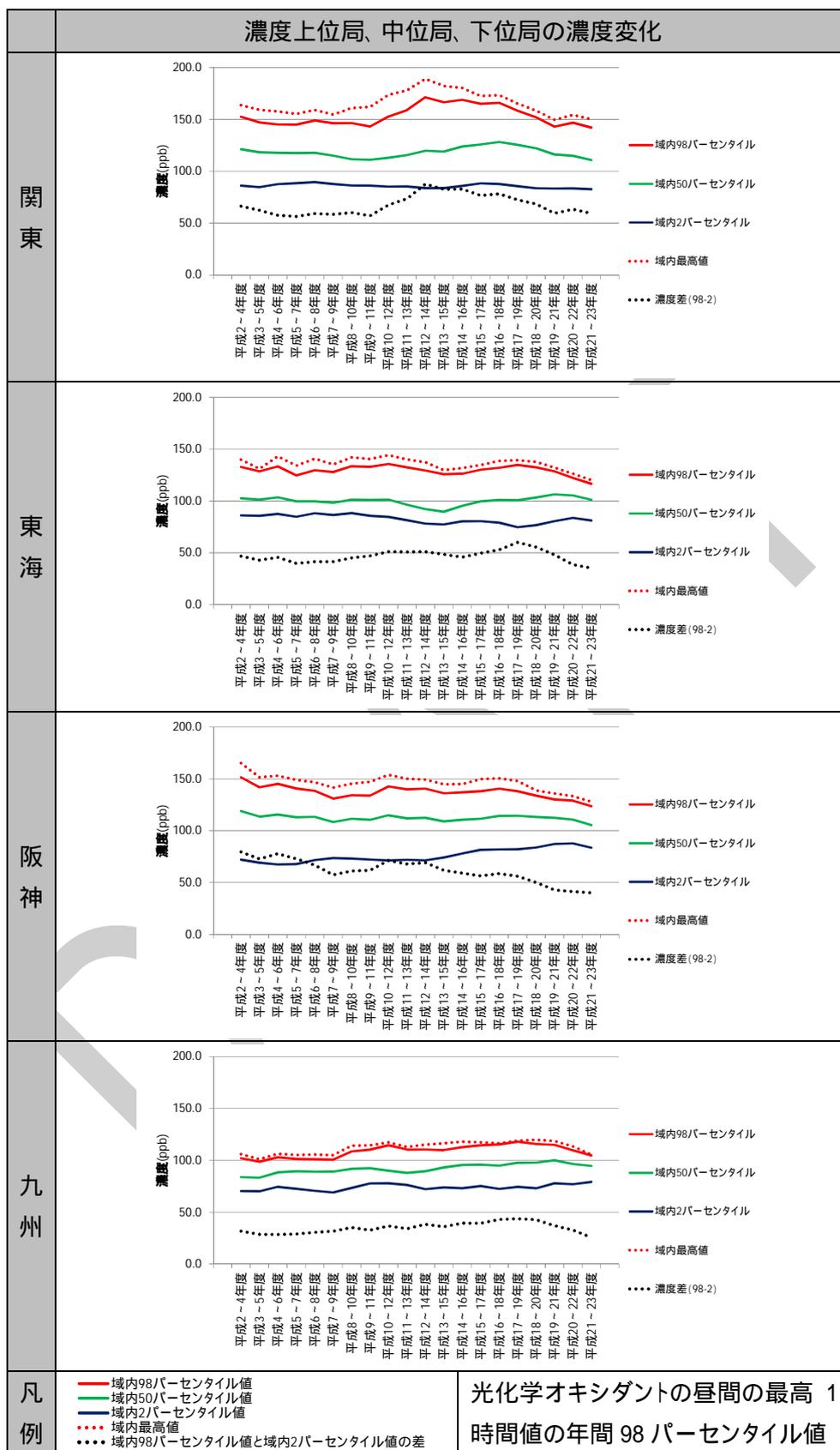


図 4-41 高濃度域のポテンシャルオゾンの地域内の濃度上位、中位、下位局の濃度の経年変化

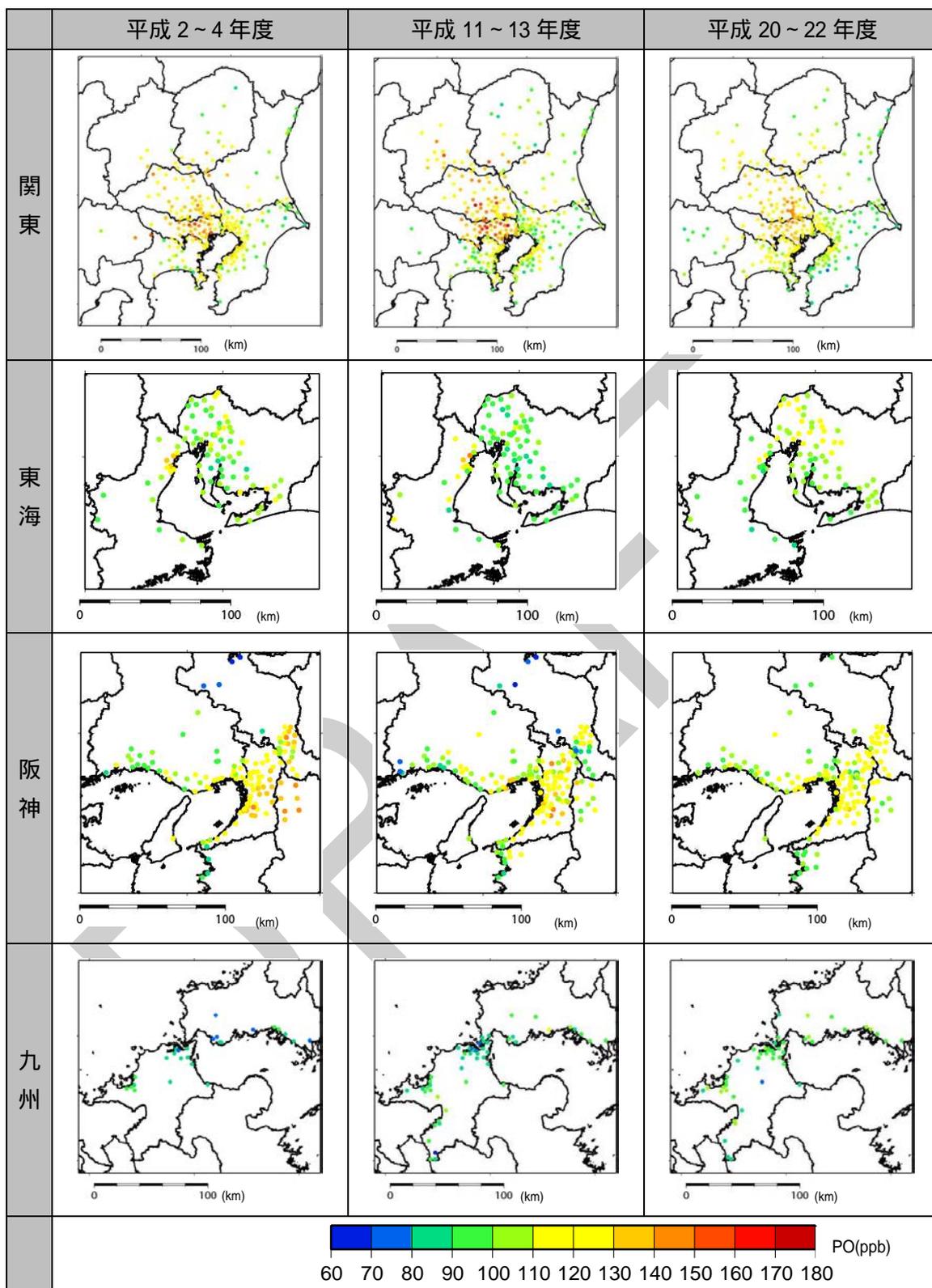


図 4-42 高濃度域のポテンシャルオゾン(昼間の最高1時間値の年間98パーセンタイル値)の濃度分布

(5) 高濃度域の光化学オキシダント等と前駆体物質の関係

高濃度域の光化学オキシダント等(昼間の最高 1 時間値の年間 98 パーセンタイル値の域内最高値と域内平均値)と前駆体物質の関係を整理した結果を図 4-43 と 図 4-44 に示す。都府県別の状況のうち前駆体物質と光化学オキシダント等の域内最高値との関係を図 4-45 ~ 図 4-49 に示す。前駆体物質と光化学オキシダント等の域内平均値との関係及び図 4-50 ~ 図 4-54 に示す。

関東では、光化学オキシダントの年間 98 パーセンタイル値の域内平均値は、平成 9 ~ 11 年度頃まで低下し、その後は濃度の上昇がみられた。濃度の上昇は平成 16 ~ 18 年度まで続き、その後は低下した。光化学オキシダントとポテンシャルオゾンの差は、平成 6 ~ 8 年度から始まるが、その差は平成 16 ~ 18 年度頃まで変化が同程度となっていた。平成 16 ~ 18 年度頃から差が大きくなった。前駆体物質は、窒素酸化物は平成 8 ~ 9 年度頃から低下しこの時期は光化学オキシダント等の濃度上昇時期と概ね一致する。非メタン炭化水素は平成 17 ~ 19 年度頃から傾きに変化が見られ、高濃度の改善時期とも一致した。都府県別にみると、東京都はオキシダントの濃度上昇は窒素酸化物の濃度低下時期と概ね一致した。また光化学オキシダントとポテンシャルオゾンの濃度が低下し、濃度差が見られる時期は平成 17 ~ 19 年度頃であり、非メタン炭化水素の濃度低下時期と一致した。栃木県は光化学オキシダントとポテンシャルオゾンに差がほとんど見られなかった。埼玉県は、東京都との類似性がみられた。光化学オキシダントの年間 98 パーセンタイル値の域内最高値は、平成 12 ~ 14 年度をピークに上昇から低下となり、平成 17 ~ 19 年度頃から低下率がやや大きくなった。

東海では、光化学オキシダントの昼間の最高 1 時間値の年間 98 パーセンタイル値の域内平均値は平成 10 ~ 12 年度頃まで概ね横ばいで、その後一旦低下がみられた。平成 13 ~ 15 年度から濃度の上昇が見られ、この時期は窒素酸化物の濃度変化の時期と一致した。一方、光化学オキシダントとポテンシャルオゾンの域内最高値は平成 17 ~ 19 年度頃をピークに低下する傾向となった。

阪神では、光化学オキシダントとポテンシャルオゾンは、平成 13 ~ 15 年度から濃度が上昇したものの平成 16 ~ 18 年度頃に頭打ちとなり、その後低下がみられた。府別には、大阪府は平成 16 ~ 18 年度からオキシダントとポテンシャルオゾンで濃度の低下がみられた。京都府は平成 16 ~ 18 年度まで濃度の上昇がみられたが、その後横ばいからやや低下する傾向となった。光化学オキシダントの域内最高値は、平成 17 ~ 19 年度をピークに低下となり、ポテンシャルオゾンは平成 17 ~ 19 年度以降に低下傾向がみられた。

九州は、光化学オキシダントとポテンシャルオゾンは、平成 19 ~ 21 年度まで濃度の上昇が見られ、光化学オキシダントとポテンシャルオゾンの差は見られず、前駆体物質との関係は弱かった。光化学オキシダントとポテンシャルオゾンの域内最高値は、緩やかな上昇傾向となっていたが、平成 20 ~ 22 年度以降に低下する傾向がみられた。



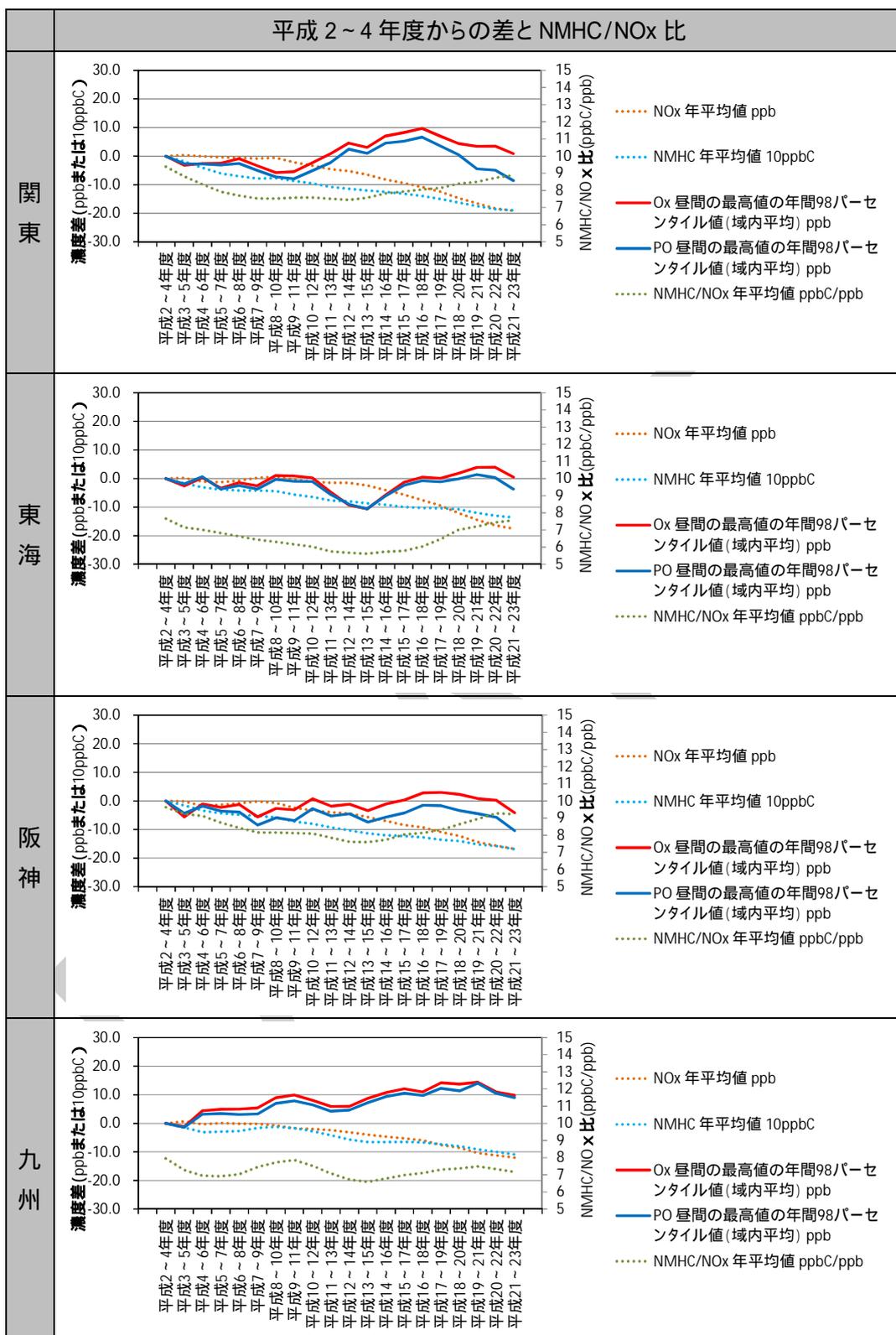


図 4-44 前駆体物質(年平均値)と光化学オキシダント及びポテンシャルオゾン(昼間の最高1時間値)の年間98パーセントイル値の域内平均値)の関係(3年平均、地域別)

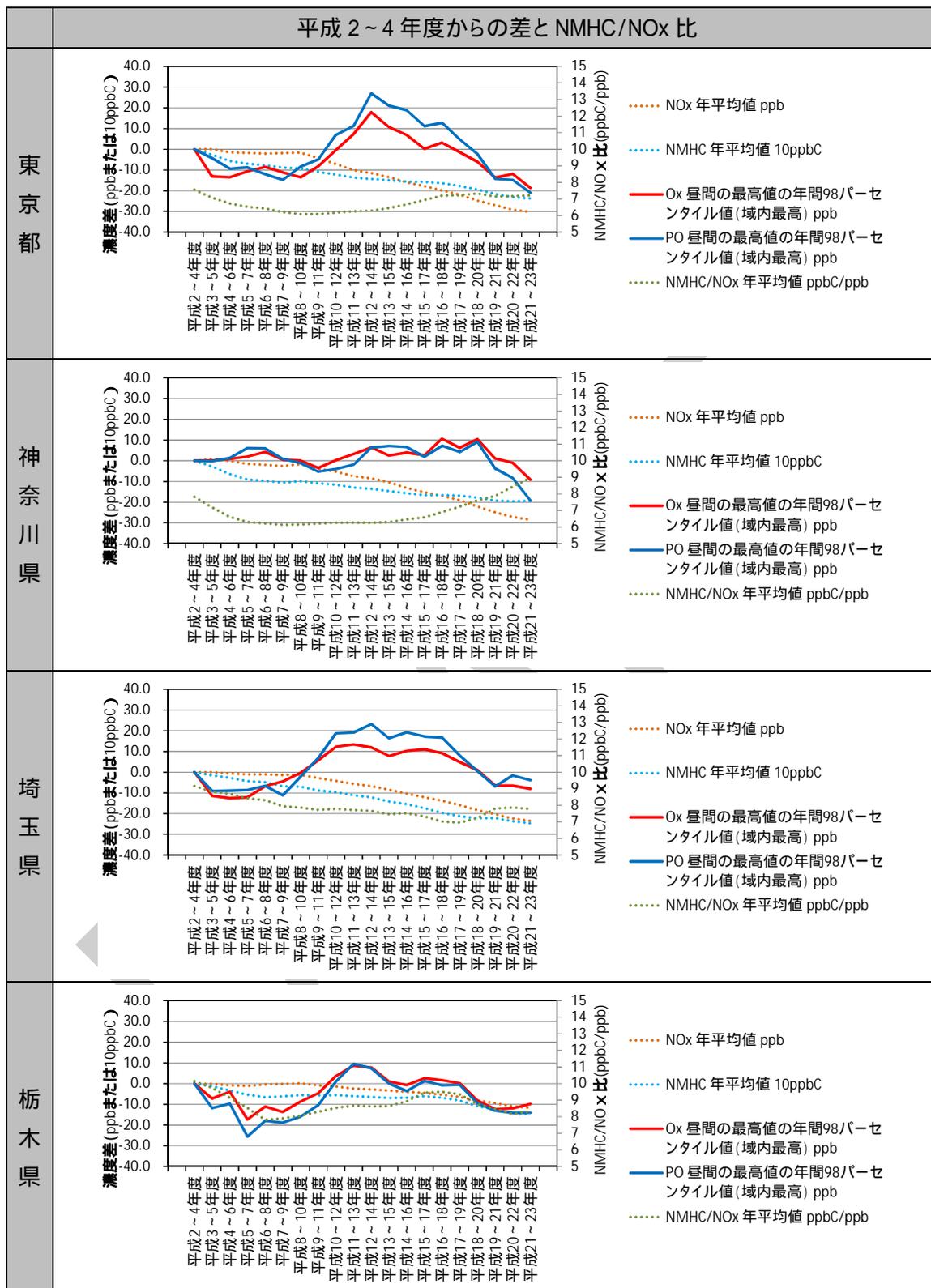


図 4-45 前駆体物質(年平均值)と光化学オキシダント及びポテンシャルオゾン(昼間の最高1時間値の年間98パーセントイル値の域内最高値)の関係(3年平均、関東)

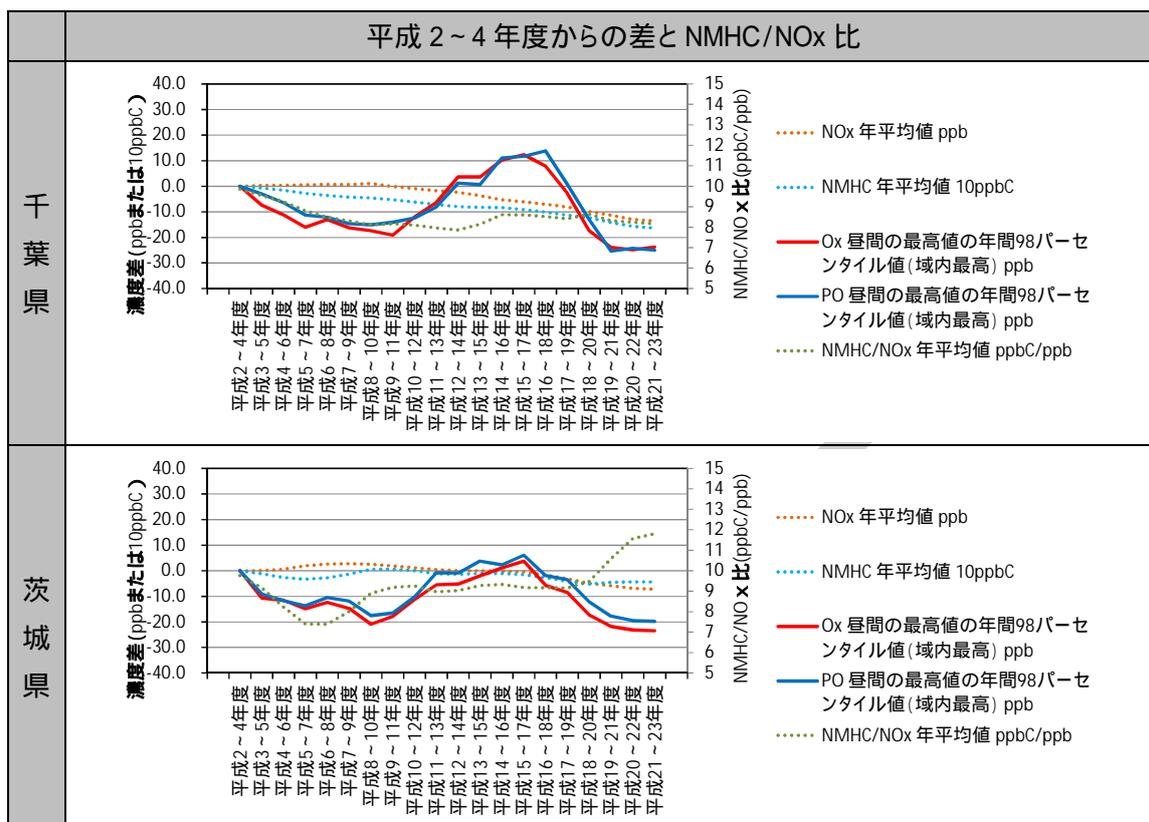


図 4-46 前駆体物質(年平均値)と光化学オキシダント及びポテンシャルオゾン(昼間の最高1時間値の年間98パーセントイル値の域内最高値)の関係(3年平均、関東)

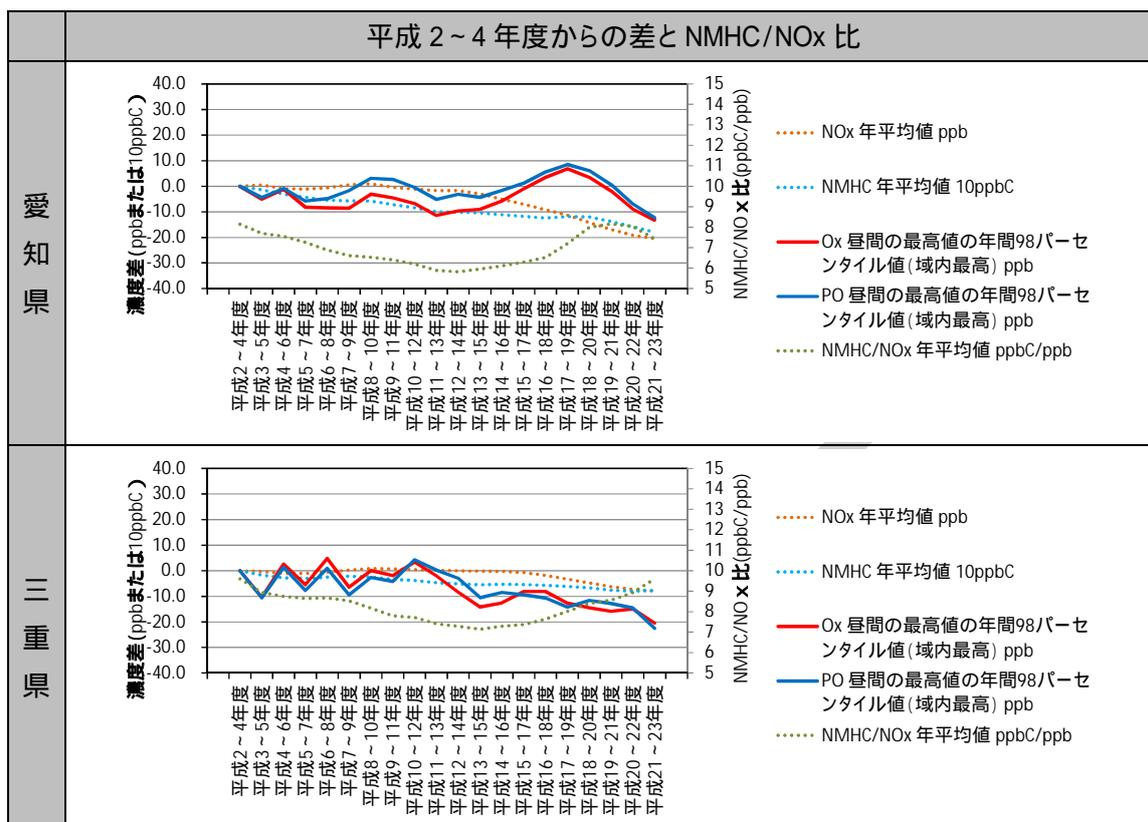


図 4-47 前駆体物質(年平均値)と光化学オキシダント及びポテンシャルオゾン(昼間の最高1時間値の年間98パーセントイル値の域内最高値)の関係(3年平均、東海)

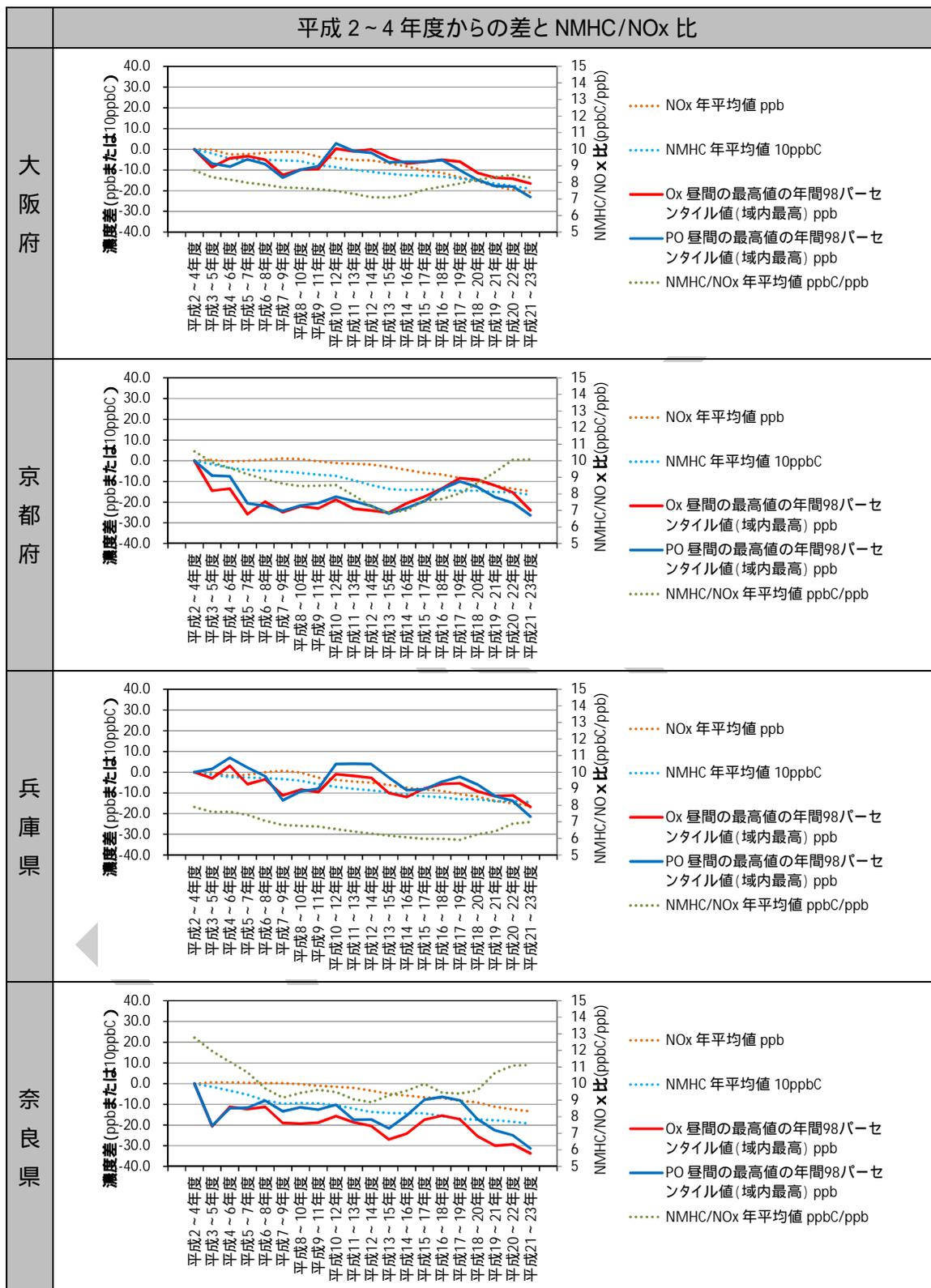


図 4-48 前駆体物質(年平均值)と光化学オキシダント及びポテンシャルオゾン(昼間の最高1時間値の年間98パーセントイル値の域内最高値)の関係(3年平均、阪神)

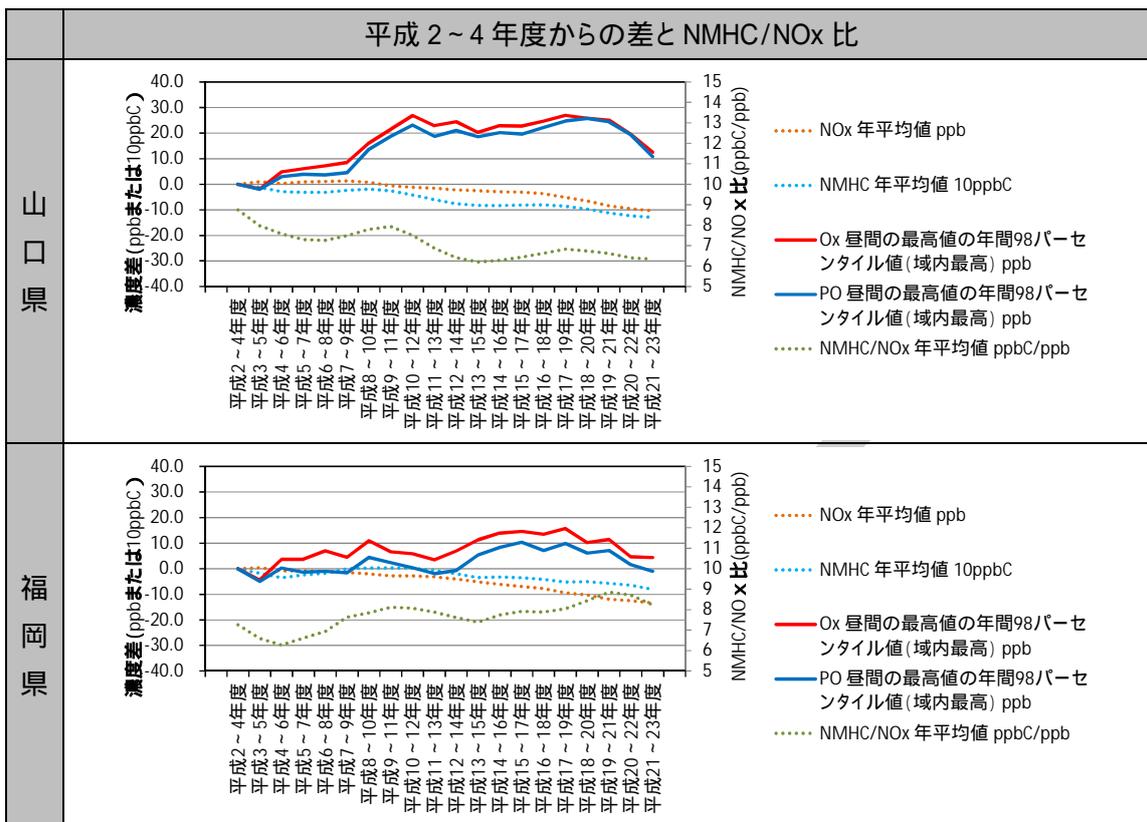


図 4-49 前駆体物質(年平均值)と光化学オキシダント及びポテンシャルオゾン(昼間の最高1時間値の年間98パーセントイル値の域内最高値)の関係(3年平均、九州)

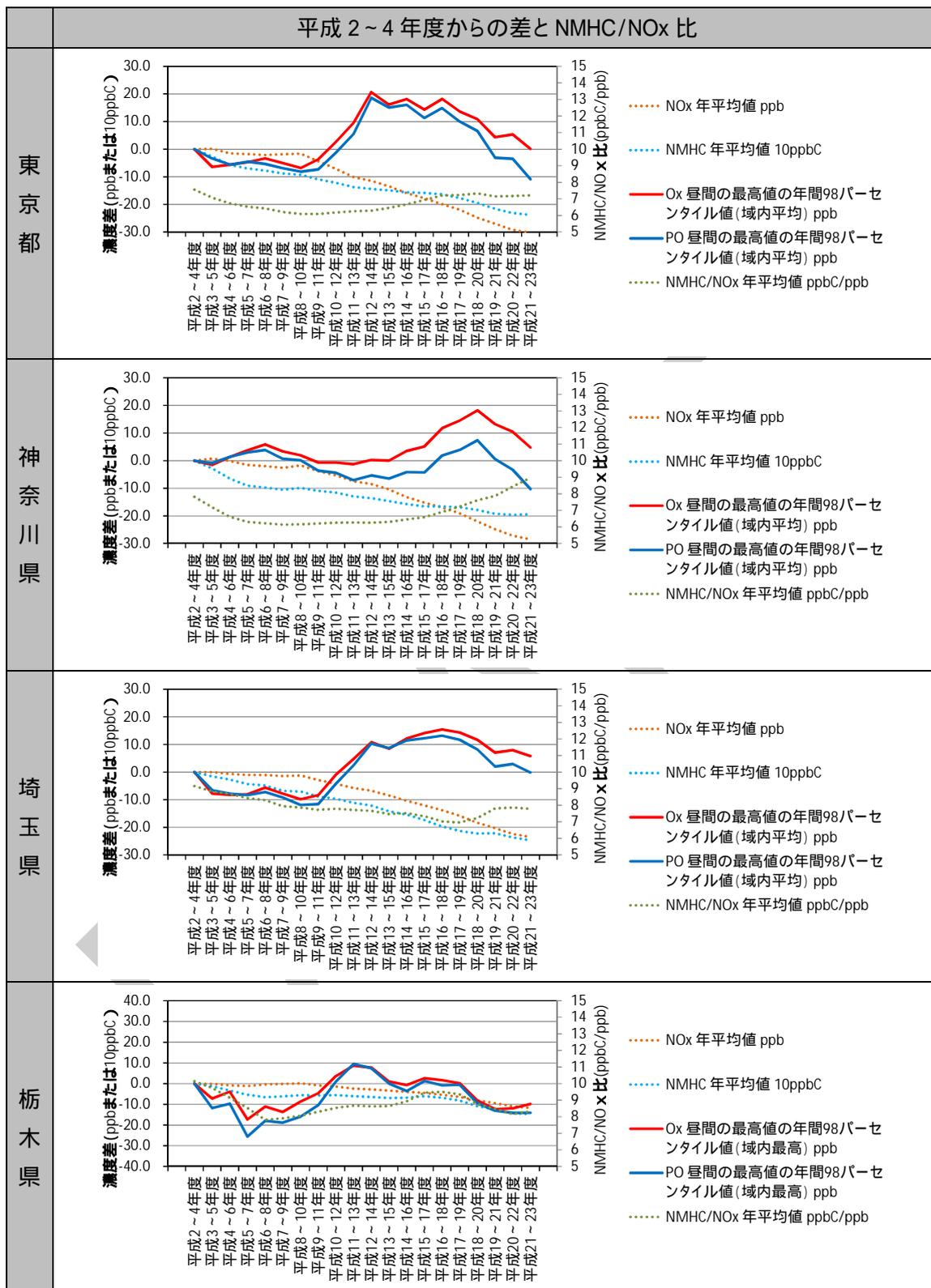


図 4-50 前駆体物質(年平均値)と光化学オキシダント及びポテンシャルオゾン(昼間の最高1時間値の年間98パーセンタイル値の域内平均値)の関係(3年平均)

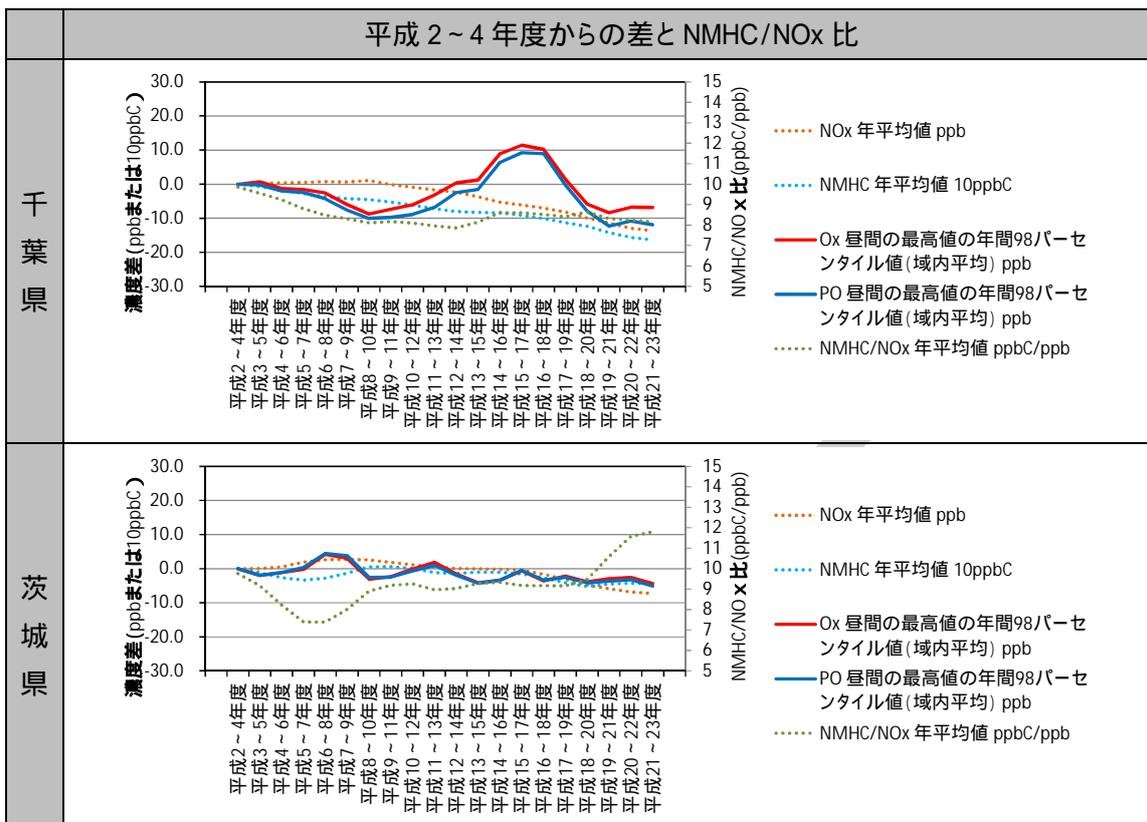


図 4-51 前駆体物質(年平均値)と光化学オキシダント及びポテンシャルオゾン(昼間の最高1時間値の年間98パーセンタイル値の域内平均値)の関係(3年平均、関東)

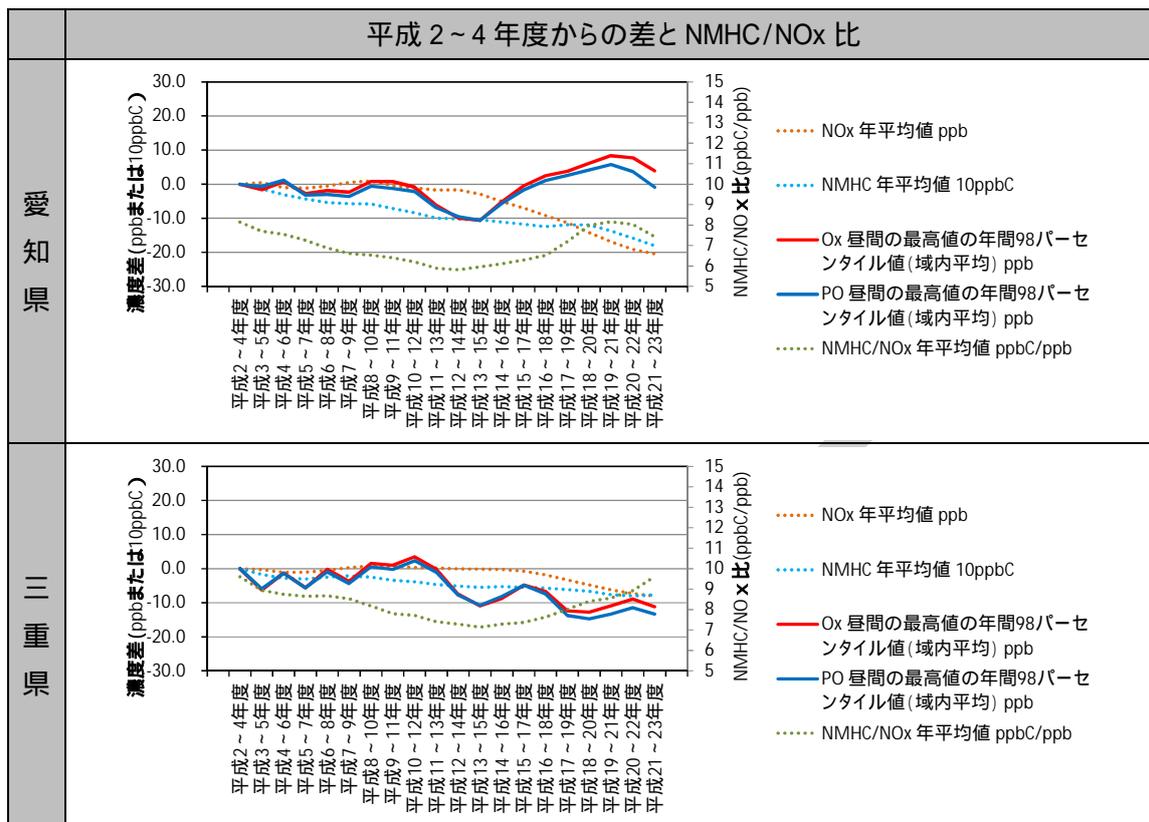


図 4-52 前駆体物質(年平均値)と光化学オキシダント及びポテンシャルオゾン(昼間の最高1時間値の年間98パーセンタイル値の域内平均値)の関係(3年平均、東海)

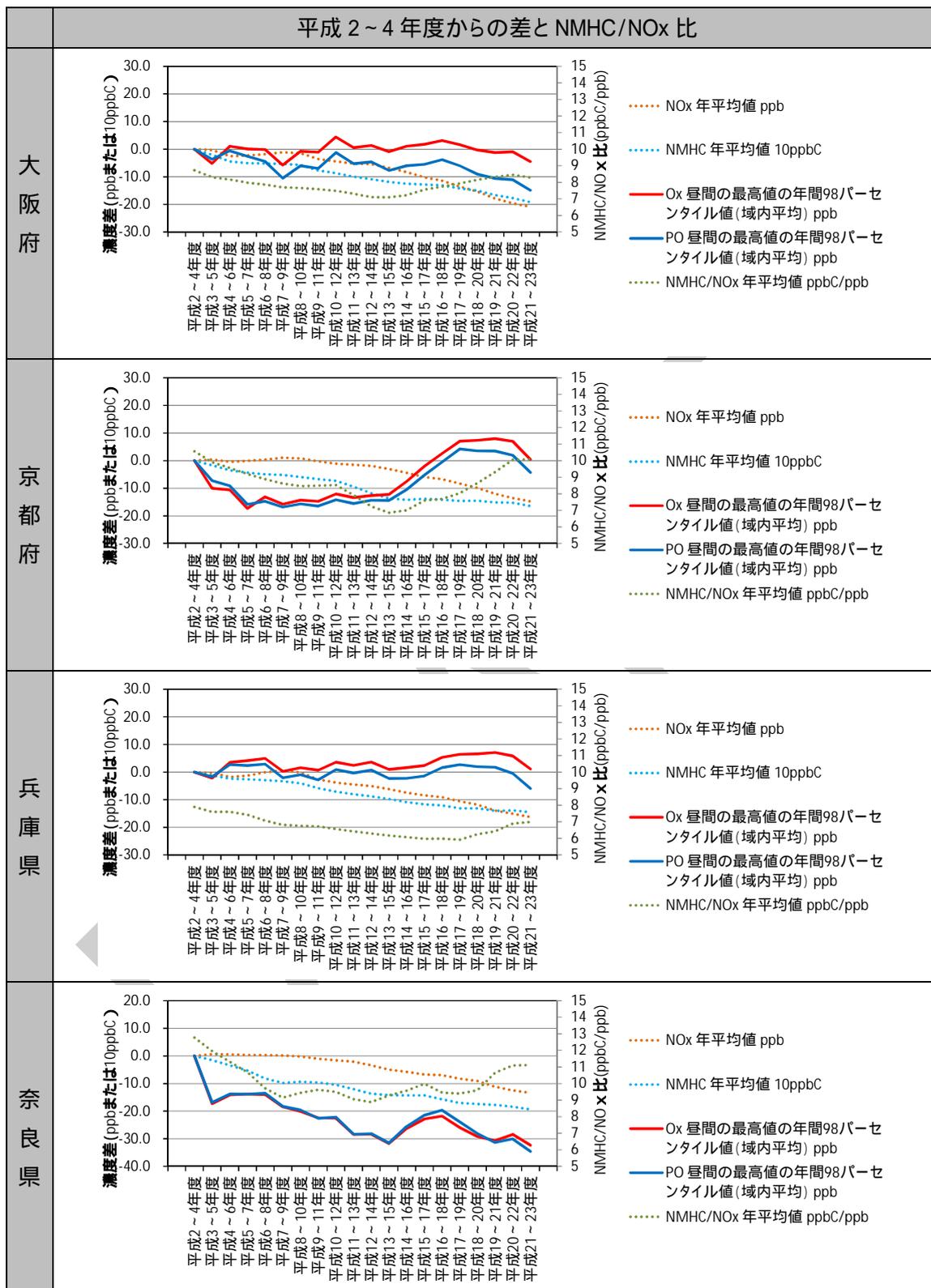


図 4-53 前駆体物質(年平均値)と光化学オキシダント及びポテンシャルオゾン(昼間の最高1時間値の年間98パーセントイル値の域内平均値)の関係(3年平均、阪神)

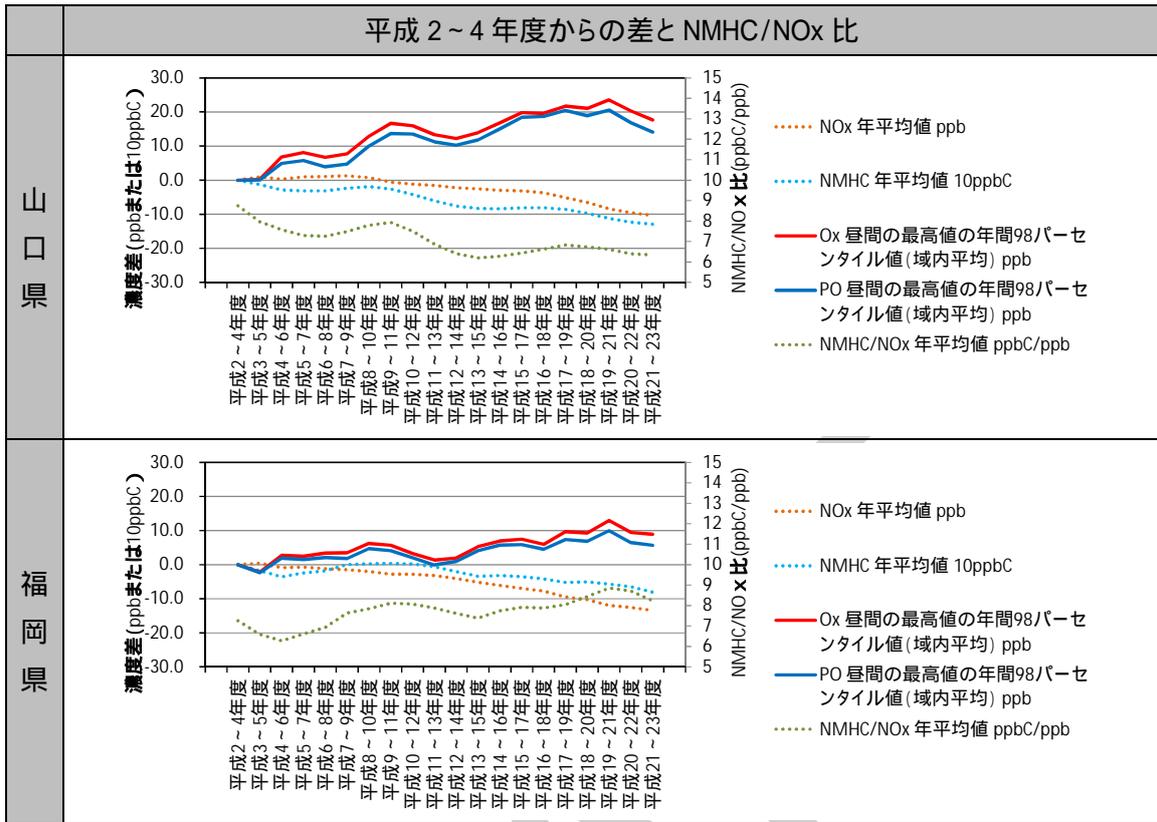


図 4-54 前駆体物質(年平均値)と光化学オキシダント及びポテンシャルオゾン(昼間の最高1時間値の年間98パーセントイル値の域内平均値)の関係(3年平均、九州)

(6) 高濃度域の光化学オキシダントの改善の要因(まとめ)

高濃度域の光化学オキシダントの近年の状況は、地域によって改善の傾向がみられるようになった。この要因を検討するために、光化学オキシダントの濃度ランク別測定局数比率やポテンシャルオゾンなどを用いて解析を行った。この結果、以下のとおりであった。

**【高濃度域の光化学オキシダントの状況】**

- 気象状況や前駆体物質濃度の状況などにより、光化学生成による光化学オキシダントの高濃度の出現地点は地域内で変化することが考えられる。このような地域内で生じる可能性がある高濃度が改善しているか否かを把握するためには、高濃度域の光化学オキシダント濃度の域内最高値の状況を経年的に捉える必要である。一方、域外からの移流や光化学生成の変化により地域全体で濃度が変化するような高濃度の経年的な変化を把握するためには、高濃度域の光化学オキシダント濃度の域内平均値を把握することが適当と考えられる。
- 図 4-30 にみられるように、局所的に生じる高濃度の経年的な動向を把握するために、光化学オキシダントの昼間の最高 1 時間値の年間 98 パーセンタイル値の域内最高値を解析した。この結果、関東は平成 13～15 年度ごろから、東海と阪神で平成 18～20 年度ごろから濃度の改善がみられることを確認した。九州は、長期的に濃度の上昇が見られ、平成 14～16 年度以降は横ばいとなっていた。
- 図 4-31 にみられるように、地域全体が高濃度となる状況の経年的な動向を把握するために、光化学オキシダントの昼間の最高 1 時間値の年間 98 パーセンタイル値の域内平均値を解析した。この結果、関東で平成 17～19 年度頃から濃度の低下傾向、阪神では平成 17～19 年度頃から濃度のやや低下する傾向がみられた。東海は平成 14～16 年度頃から濃度の上昇がみられ、九州は長期的な濃度上昇がみられた。

**【高濃度域の光化学オキシダントの改善状況の検討】**

- 図 4-33 にみられるように関東、東海、阪神の光化学オキシダントの年間 98 パーセンタイル値が 120 ppb を超える局数は平成 17～19 年度頃から減少していた。九州は、120 ppb を超える局はなかったが、90 ppb を超える局数は増加する傾向がみられた。
- 光化学オキシダントの昼間の最高 1 時間値の年間 98 パーセンタイル値の濃度ランク別測定局数の状況(図 4-34)や地域内の濃度上位、中位、下位局の濃度の経年変化(図 4-35 にみられるように、地域内の年間 98 パーセンタイル値の上位局濃度は、関東、東海で低下する傾向がみられ、阪神でもやや低下する傾向がみられた。関東は中位局濃度の低下がみられたが、東海・阪神は中

位・下位局の濃度が上昇した。九州は、上位局濃度はやや上昇が見られ、低・中位局の濃度も上昇した。

- 図 4-36 に示した光化学オキシダントの年間 98 パーセンタイル値の濃度分布図を確認したところ、東海は濃度が低かった地域が中位局濃度となり、年間 98 パーセンタイル値の平均値を上昇させたと考えられる。
- 図 4-43 の前駆体物質と高濃度域の光化学オキシダント等の関係で示した通り、前駆体物質のうち窒素酸化物は、光化学オキシダント濃度が改善する以前より低下が見られ、非メタン炭化水素濃度は VOC 排出抑制対策が始まった平成 18 年度頃から濃度が低下する傾向が見られた。図 4-43 や図 4-35 のとおり、関東、東海及び阪神の光化学オキシダントの年間 98 パーセンタイル値の域内最高値や上位局濃度は、VOC 排出抑制対策が始まった平成 18 年度頃より濃度の改善が見られるようになったことから、前駆体物質排出抑制対策の効果が示唆された。
- 一方、九州は、光化学オキシダントの年間 98 パーセンタイル値の域内平均や域内の上位・中位・下位局の濃度、高濃度域のポテンシャルオゾンの状況は経年的な濃度上昇を示しており、越境汚染の影響が示唆された。しかしながら、域内最高値は横ばい傾向が見られ、国内の前駆体物質排出抑制策の効果の可能性が示唆される結果となっていた。

#### 【まとめ】

- 植物起源 VOC の排出量は不確実性が大きいものの、総 VOC 排出量のうち多くを占めているとされる一方で、関東・東海・阪神における光化学オキシダントの昼間の最高 1 時間値の年間 98 パーセンタイル値の域内最高値や、関東、阪神の域内平均値で見られるように、人為起源 VOC の排出抑制効果により高濃度域の光化学オキシダントの状況が改善されたことが示唆された。一方、東海の年間 98 パーセンタイル値の域内平均値や九州の域内最高値と域内平均値では、濃度の上昇が見られた。
- 関東・東海・阪神は、VOC 排出抑制対策が始まった平成 18 年度ごろから高濃度域の光化学オキシダントの改善が見られた。一方、九州は長期に濃度が上昇していたが、同じ時期から横ばいとなる傾向も見られた。
- 本解析の結果、高濃度域の光化学オキシダントの改善は、前駆体物質排出抑制の効果が示唆されたものの、その効果の定量化までは至らず、定性的な傾向を示すことにとどまった。今後は、シミュレーションを用いた解析を進めることにより、排出抑制効果を明らかにするとともに、効果の定量化を図っていく必要がある。

### 4.3 光化学オキシダントの 8 時間値による解析

#### 4.3.1 海外の光化学オキシダント評価

光化学オキシダントの汚染の程度を把握し評価する指標を設定する場合、濃度の平均化時間の設定が重要となる。光化学オキシダントの国際的な評価指標として 8 時間値がある。WHO(世界保健機構)は、2005 年に光化学オキシダントの評価指標として 8 時間値を採用し、ガイドライン値を設定した<sup>17</sup>。また、米国 EPA(環境保護庁)で 2008 年に設定された米国の環境基準は、代表値算定の最小単位としては 8 時間値を採用した<sup>18</sup>。米国 EPA は 8 時間値による評価の利点として、最新のオゾンの健康影響に関する研究成果を検証し、「低濃度暴露においては、8 時間値の方がそれより短い時間の平均値と比較して健康影響との関係が明確である」、「8 時間値を用いた基準を達成できれば、より短時間の暴露に由来する健康リスクも低下させることができる」ことを示した<sup>19</sup>。

大泉ら(2013)<sup>20</sup>は、日本のオゾン濃度の評価に適切な代表値を検討する一環として、8 時間値による方法を検討し、WHO 及び米国 EPA の基準による評価を報告した。この結果、光化学オキシダントの現状把握及び対策の効果を評価するためには、高濃度発生状況を反映しつつ、短期的な気象変化の影響を軽減した、頑健性の高い代表値の獲得が重要であり、その意味では、WHO 及び米国 EPA の基準も考慮すると、上位数%を除外した 8 時間値の年最高値あるいは日最高 8 時間値の年最高値の導入が検討されるべきとしている。

表 4-5 代表的なオゾン汚染の評価

機関等	評価値	評価基準値
WHO 基準の場合	日最高 8 時間値の年間最高値	50 ppb
EPA 基準の場合	日最高 8 時間値の年間第 4 位値の 3 年平均	75 ppb

本解析では、国際的な指標の一つである 8 時間値についてデータを整理し、その傾向についてまとめた。なお、前節までの検討で、濃度の経年的な傾向を把握するためには 3 年の移動平均が有効であることが確認できたことから日最高 8 時間値の年間統計値に対して 3 年移動平均を行い評価した。

なお、8 時間値では、はじめに、測定局毎の 1 時間値から 8 時間の移動平均値(ここでは前 8 時間値の平均値とした)を求め、8 時間値の年間データを作成した。この 8 時間値

<sup>17</sup> World Health Organization (WHO) Regional Office for Europe: Air Quality Guideline Global Update 2005, pp.324-326, WHO Regional Office for Europe, Copenhagen (2006)

<sup>18</sup> United States Environmental Protection Agency: Technical Transfer Network, National Ambient Air Quality Standards (NAAQS), Ozone (O<sub>3</sub>) standards

<sup>19</sup> Ambient Air Quality Standards for Ozone; Final Rule (2008)

<sup>20</sup>大泉 毅, 秋元 肇, 金谷 有剛, 永島 達也, 桜井 達也, 大原 利真, 佐藤 啓市, 我が国の光化学オゾン汚染の 8 時間平均値による評価, 大気環境学会誌, Vol. 48 (2013) No. 4 p. 181-187

年間データを用いて、8 時間値の日最高値を求めた。8 時間値の日最高値から年間統計(年平均値、年間パーセンタイル値等)を求め、測定局毎に 3 年間の移動平均値を求めた。この結果から地域統計(域内平均値、最高値、パーセンタイル値)を求め傾向を整理した。

DRAFT

#### 4.3.2 光化学オキシダントの日最高 8 時間値の経年変化

##### (1) 年統計値の域内最高値の経年変化

光化学オキシダントの 8 時間値の日最高値(日最高 8 時間値)の年最高値、年間 99 パーセンタイル値を局別に 3 年移動平均し、その結果から優先解析地域毎の最高値、平均値を求めた。この結果を図 4-55 に示す。

関東では、年最高値の域内最高値は平成 14～16 年度にピークがあり、それ以降は濃度が低下する傾向がみられた。年間 99 パーセンタイル値の域内最高値は、平成 17～19 年度頃まで横ばいで、その後、低下傾向となった。年間 99 パーセンタイル値の域内平均値は平成 16～18 年度まで上昇傾向にあったが、その後、低下傾向になった。

東海では、年最高値の域内最高値は平成 18～20 年度頃まで横ばいで、その後は低下傾向となった。年間 99 パーセンタイル値の域内最高値は、平成 17～19 年度頃まで濃度の上昇がみられたが、その後は低下傾向となった。年間 99 パーセンタイル値の域内平均値は平成 14～16 年度から上昇傾向となっている。

阪神では、年最高値の域内最高値は平成 18～20 年度頃から低下傾向がみられた。年間 99 パーセンタイル値の域内最高値は、平成 17～19 年度頃まで上昇がみられ、その後は低下傾向となった。年間 99 パーセンタイル値の域内平均値は平成 14～16 年度から上昇傾向となっている。

九州では、年最高値は平成 19～21 年度頃まで上昇傾向であった。年間 99 パーセンタイル値の域内最高値は、平成 19～21 年度頃まで上昇傾向がみられた。年間 99 パーセンタイル値の域内平均値は平成 19～21 年度頃まで上昇傾向となっていた。

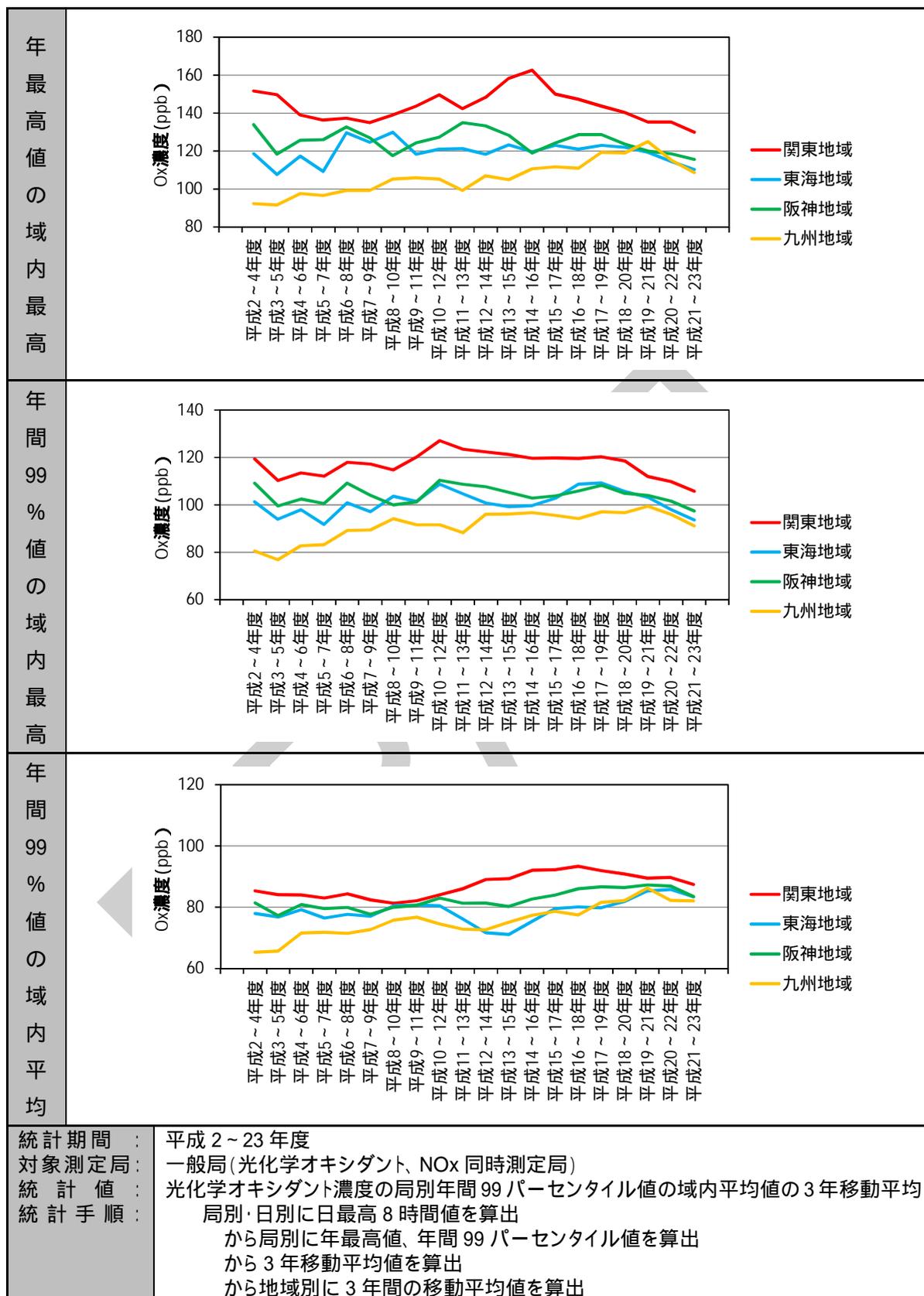


図 4-55 光化学オキシダントの日最高 8 時間値の統計値の経年変化(3 年移動平均)

## (2) 日最高 8 時間値の年間統計値の経年変化

### ア. 日最高 8 時間値の年間統計値(3 年移動平均値)の域内最高値の解析

測定局毎に年最高値、年間 90、96、97、98、99 パーセンタイル値を求め、3 年間平均を求めたのち、域内最高値を算出した。この結果を図 4-56 に示す。

関東の年最高値の域内最高値と年間 99 パーセンタイル値の域内最高値の経年変化は経年的な傾向が異なっており、年最高値は平成 14～16 年度をピークとして濃度が低下する傾向がみられ、年間 99 パーセンタイル値は平成 13～15 年度から平成 17～19 年度にかけて横ばいとなり、その後、濃度は低下する傾向がみられた。高濃度日の上位 1% (4 日程度分の高濃度日) を除外した濃度では、平成 17～19 年度までは横ばいで濃度変化が見られなかったものが、平成 18 年度頃から濃度が低下する傾向がみられた。他のパーセンタイル値でも同様の傾向が見られる。ただし、除外する高濃度日が多くなると、濃度低下が始まる年度が、後の年度に移る傾向がみられた。

東海と阪神では、最高値と年間パーセンタイル値との差は小さかった。年間パーセンタイル値の経年変化の傾向は、関東と同様に、平成 18 年度の頃から低下する傾向がみられた。

九州では、年最高値の域内最高値と域内パーセンタイル値は変化傾向も同様であった。年間 99 パーセンタイル値の域内最高値は平成 12～14 年度頃から横ばいが続き、年間 97、98 パーセンタイル値でやや濃度上昇がみられた。

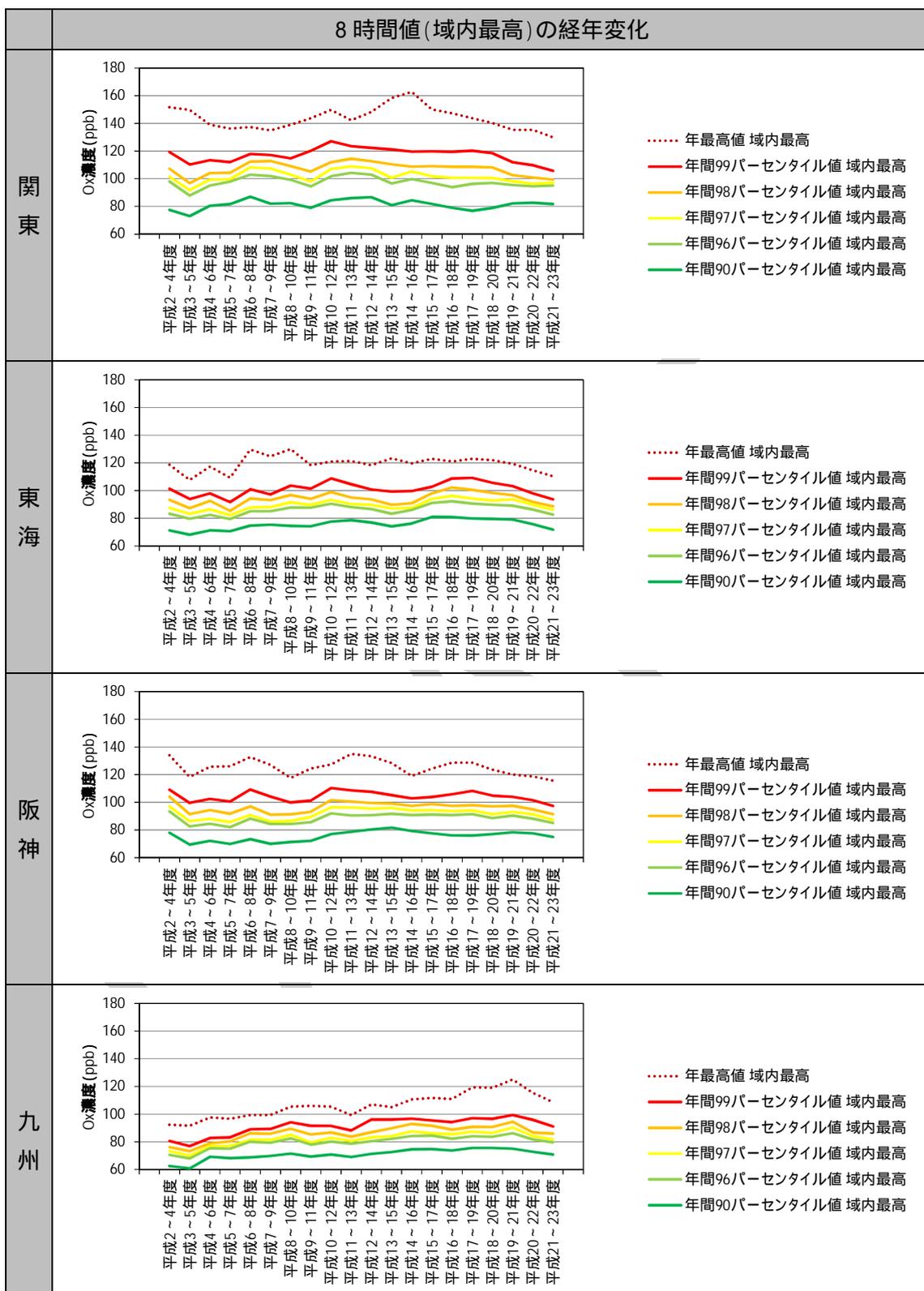


図 4-56 光化学オキシダントの日最高 8 時間値の年統計の経年変化(3 年移動平均)

イ. 日最高 8 時間値の年間統計値の域内平均値の解析

測定局毎に年統計値(年最高値、年間 99、98、97、96、90 パーセンタイル値)を算出した後、3 年間の平均を求め、地域毎に平均値を計算した。この結果を図 4-57 に示す。

関東では、年最高値の域内平均値は平成 16～18 年度より後で濃度が低下する傾向がみられた。99、98 パーセンタイル値についても同様であったが、97、96 パーセンタイル値からは平成 15～17 年度以降は概ね横ばいとなった。

東海では、関東とは異なりいずれも平成 13～15 年度より後で濃度が上昇する傾向であった。

阪神では、年最高値の域内最高値の年間 99 パーセンタイル値は平成 16～18 年度頃から横ばい傾向で、98、97、96 パーセンタイル値は平成 13～15 年度より後で濃度の上昇がみられた。

九州では、平成 12～14 年度より後でいずれの指標についても濃度の上昇傾向がみられ、平成 19～21 年度をピークにやや改善がみられた。

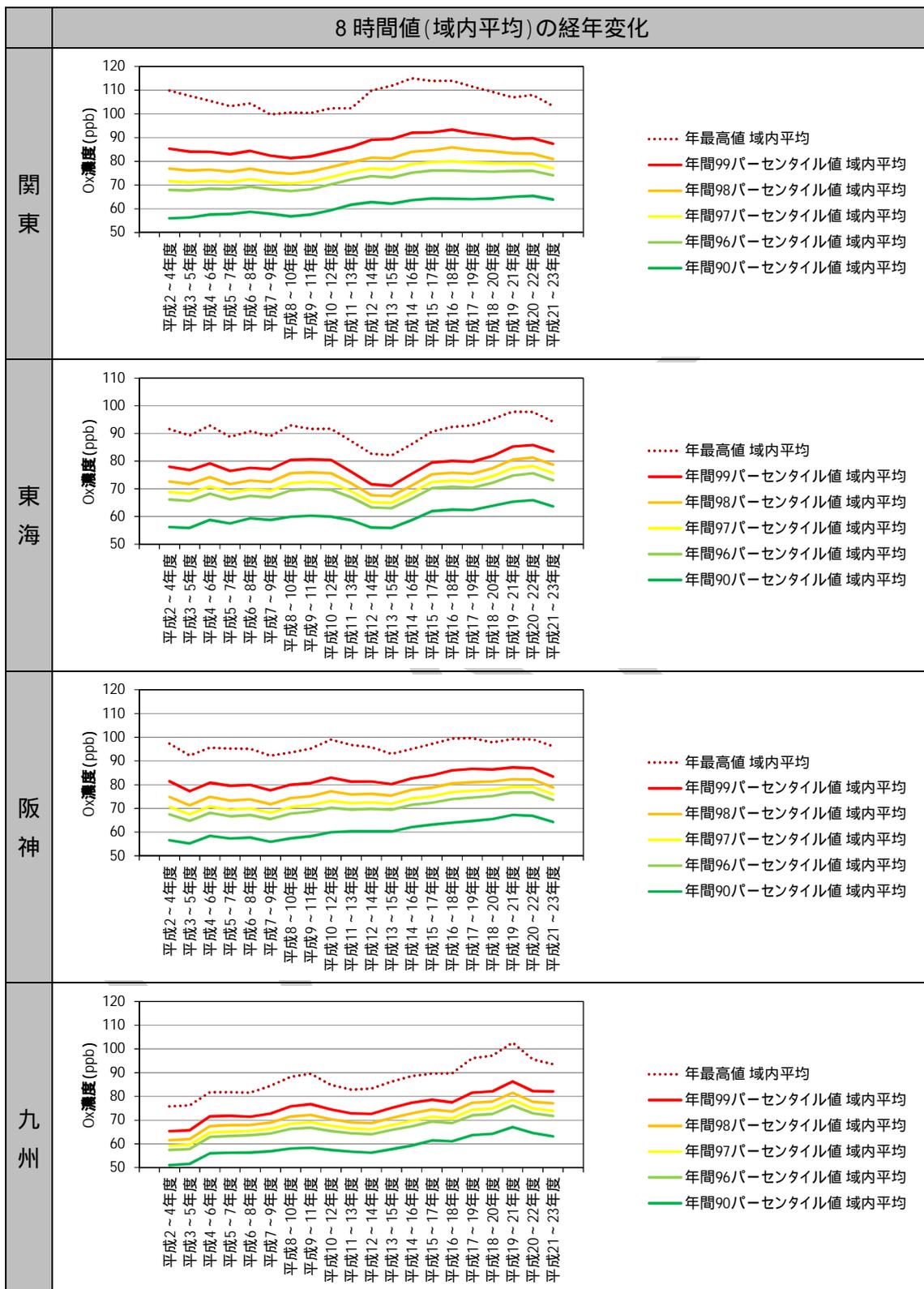


図 4-57 光化学オキシダントの日最高 8 時間値の年統計の域内平均値の経年変化(3 年移動平均)

(3) 日最高 8 時間値の年間 99 パーセンタイル値の濃度ランク別測定局数

ア. 濃度ランク別測定局数比率の経年変化

高濃度域の光化学オキシダント(日最高 8 時間値の年間 99 パーセンタイル値)の濃度ランク別測定局数を整理したところ図 4-58 の結果となった。

関東では、100 ppb を超える局数には平成 17～19 年度から減少する傾向が見られ、80～90 ppb の局数が増加した。

東海では、90 ppb を超える局数は平成 17～19 年度から横ばいで、80～90 ppb の局数は平成 17～19 年度頃から増加した。

阪神では、100 ppb を超える局数は平成 17～19 年度から減少し 80～90 ppb の局数が増加した。

九州では、80 ppb を超える局数は平成 19～21 年度まで上昇傾向がみられた。

イ. 濃度ランク別測定局数の度数分布の経年変化

「濃度ランク別測定局数比率の経年変化」を詳しく検討するために、平成 2～4 年度、平成 11～13 年度、平成 20～22 年度の濃度ランク別測定局数の度数分布を作成した。この結果を図 4-59 に示す。年度毎に地域内の測定局の総数が変化することから、各断面の総測定局数に対する比率を用いて整理した。

関東では、平成 20～22 年度には最多局数のランク以下では局数の減少が見られ、これ以上のランクでは局数が増加した。濃度上位局の局数は減少した。

東海では、平成 20～22 年度に 100 ppb 以上の高濃度局の出現が無くなったものの、下位局が中位ランクにシフトし、80～90 ppb 付近に出現局が集中するようになった。

阪神では、平成 20～22 年度に上位局と下位局の出現が減少し、中位ランクに出現が集中するようになった。

九州では他の地域とことなり、濃度が高いランクの局数が増加傾向し、最多頻度ランクの濃度上昇がみられた。

ウ. 地域内の濃度上位局と下位局の濃度変化

地域内の濃度ランク別測定局数の解析結果から、低濃度域と高濃度域での測定局数の経年変化が地域により異なっていた。

そこで、濃度上位局の濃度として域内上位 2%目に当たる濃度(域内測定局濃度の 98 パーセンタイル値)、中位濃度として中央値(域内の測定局濃度の 50 パーセンタイル値)、下位の濃度として域内濃度の下位 2%に当たる濃度(域内 2 パーセンタイル値)の経年変化を整理することにより、低濃度域と高濃度域の測定局濃度の経年変化を把握した。

この結果を図 4-60 に示す。図中には参考として、上位局と下位局の濃度差として 98 パーセンタイル値と 2 パーセンタイル値の差も示している。

関東では、域内の濃度上位局の濃度に、平成 12～14 年度から平成 16～18 年度まで緩やかな低下傾向が見られ、それ以降は低下する傾向がみられた。下位局の濃度は、上昇傾向が見られ、中位局の濃度は平成 16～18 年度から濃度が低下した。

東海では、域内の濃度上位局の濃度に、平成 19～21 年度まで横ばいの傾向がみられ、それ以降は低下傾向がみられた。下位局の濃度は、上位局の低下と同じ時期から濃度の上昇が見られ、中位局も上昇する傾向がみられた。

阪神では、域内の濃度上位局の濃度に、平成 17～19 年度頃から低下傾向がみられた。下位局と中位局濃度は経年的に上昇傾向がみられた。

九州では、域内の濃度上位局の濃度に、経年的な上昇傾向がみられた。中位局と下位局の濃度は上昇する傾向が続いていた。

各地域とも、上位と下位局の濃度差は小さくなる傾向がみられた。

## エ. 光化学オキシダント濃度の空間分布の経年変化

濃度ランク別の測定局数の推移から、関東・阪神では濃度上位局の濃度が低下し、下位局の濃度は横ばいまたは上昇する傾向がみられた。東海では上位局が横ばい、下位局は上昇した。九州では、上位局と下位局で共に濃度の上昇がみられた。

この傾向と、地域内の濃度分布の変化の関係を検討するために、平成 2～4 年度、平成 11～13 年度、平成 20～22 年度の濃度分布を整理した。濃度分布は、測定局毎に日最高 8 時間値の年間 99 パーセンタイル値の 3 年移動平均した結果を用いた。この結果を図 4-61 に示す。

関東では、平成 11～13 年度に東京都や埼玉県、群馬県などで見られた局所的な高濃度は、平成 20～22 年度にかけて見られなくなったものの、地域全体では濃度の上昇傾向がみられ、域内での濃度差が小さくなる傾向がみられた。

東海では、平成 11～13 年度から平成 20～22 年度にかけて、三重県での濃度の低下、愛知県での濃度上昇がみられた。

阪神では、平成 11～13 年度から平成 20～22 年度にかけて、濃度が高かった大阪府南部で濃度の低下が見られ、大阪府北部から京都府にかけては濃度の上昇がみられた。

九州では、平成 11～13 年度から平成 20～22 年度にかけて、地域全体で濃度の上昇が見られ、80～100 ppb の局数が多くなった。

各地域とも、光化学オキシダント濃度の上位局と下位局の濃度差は小さくなる傾向がみられ、地域内の濃度が同じレベルに近づく傾向がみられた。

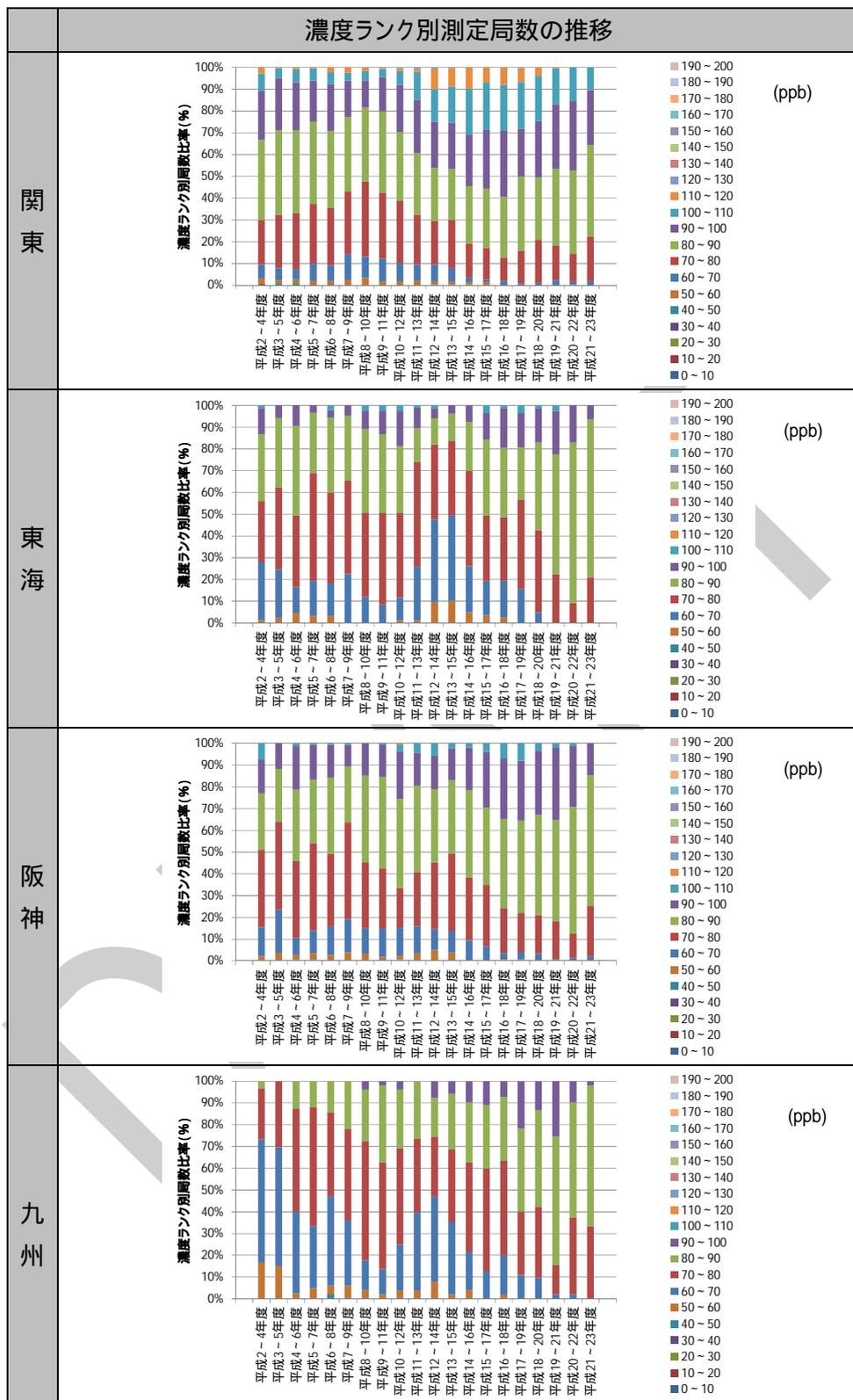


図 4-58 日最高 8 時間値の年間 99 パーセンタイル値の濃度ランク別測定局数比率の経年変化(3 年移動平均)

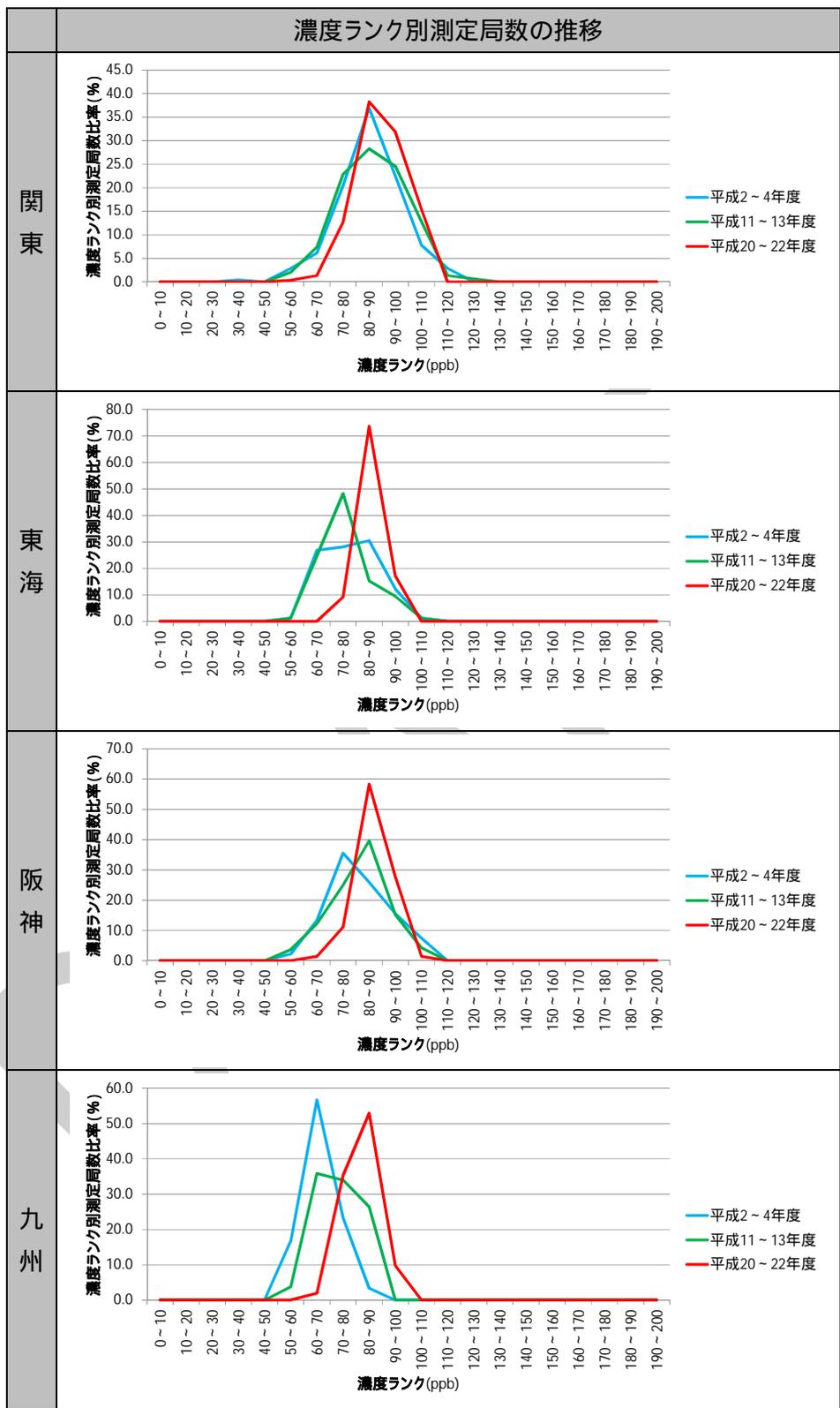


図 4-59 日最高8時間値の年間99パーセンタイル値ランク別測定局数比率の経年変化(3年移動平均)

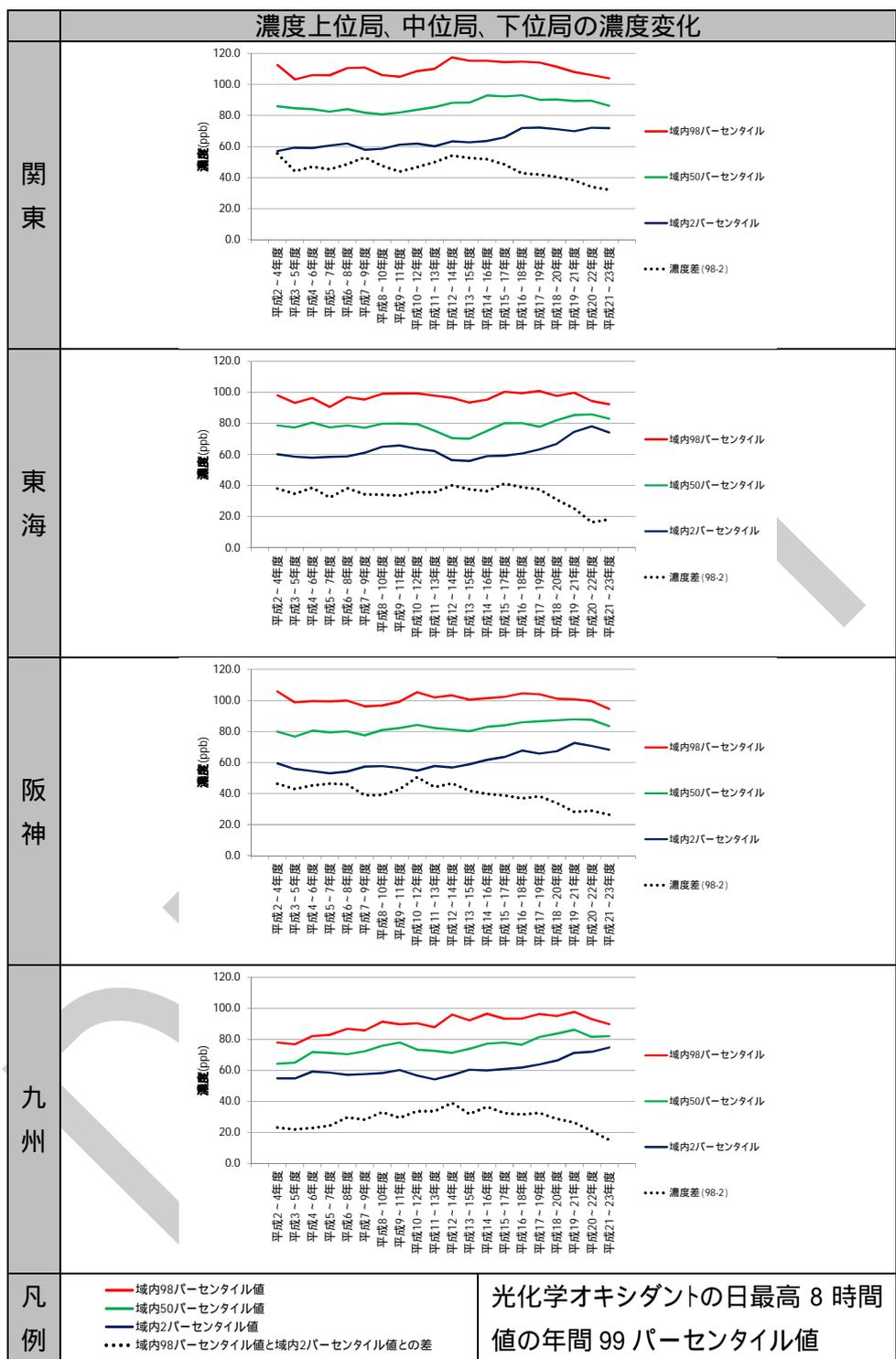


図 4-60 光化学オキシダント(日最高 8 時間値)の地域内の上位、中位、下位局の濃度の経年変化(3 年移動平均)

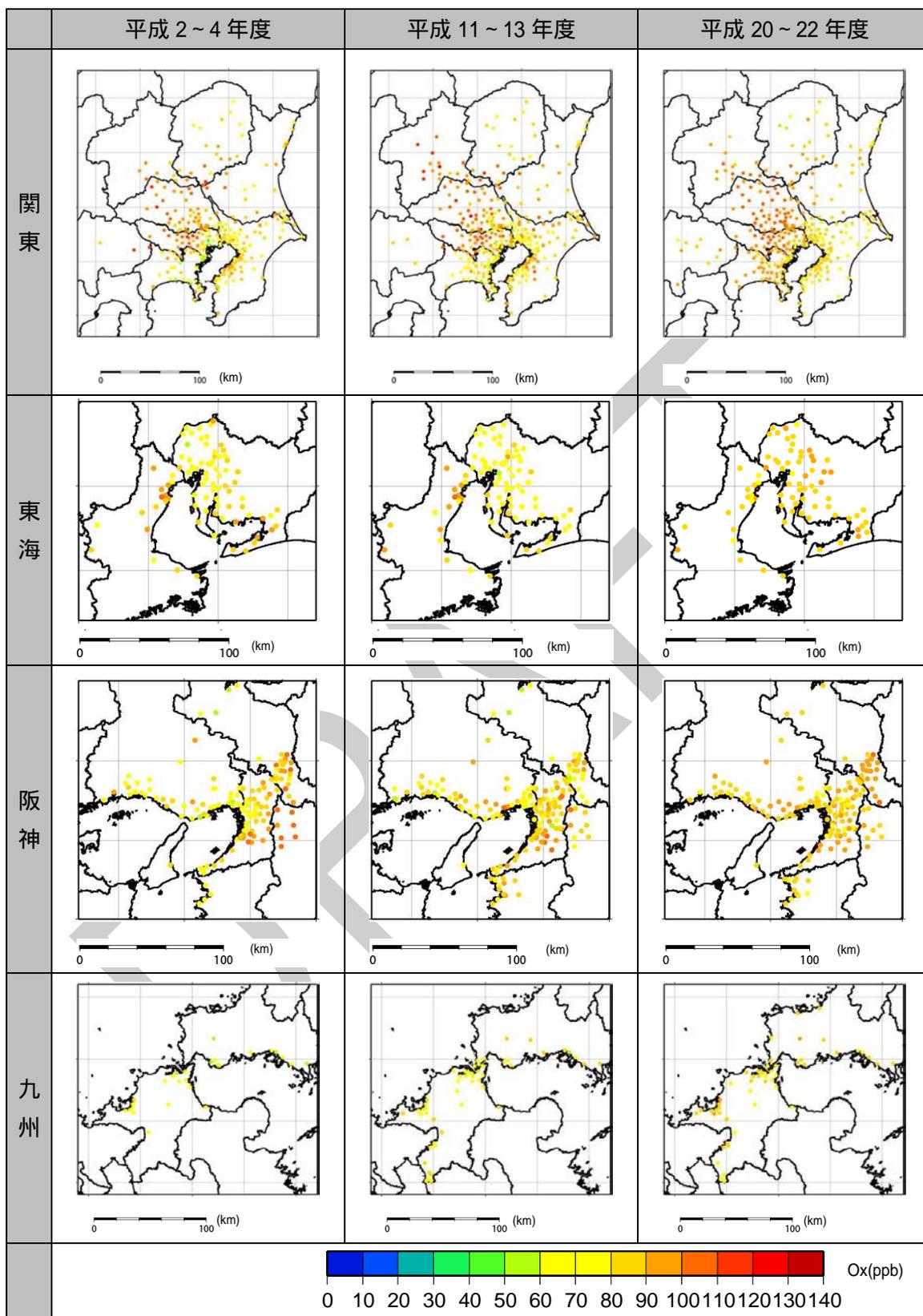


図 4-61 高濃度域の光化学オキシダント(日最高 8 時間値の年間 99 パーセントイル値)の濃度分布  
(3 年移動平均)

#### 4.3.3 ポテンシャルオゾンを用いた解析

高濃度域の光化学オキシダントにおいて、タイトレーション効果の低下や越境汚染の影響を検討するために、ポテンシャルオゾンを用いた検討を行った。ポテンシャルオゾンの算出は、「4.2.3(4)ポテンシャルオゾンを用いた評価」と同じとした。

##### (1) 高濃度域のポテンシャルオゾンの経年変化

###### ア. ポテンシャルオゾンの日最高 8 時間値の年間統計値の域内最高値の解析

優先解析地域毎のポテンシャルオゾンの経年変化について、日最高 8 時間値の年間統計値の域内最高値を整理した。この結果を図 4-62 に示す。

関東のポテンシャルオゾンの年最高値の域内最高値と年間 99 パーセンタイル値の域内最高値の経年変化は傾向が異なり、年最高値は平成 14～16 年度をピークとして濃度の低下を示し、年間 99 パーセンタイル値は平成 10～12 年度から低下する傾向であった。年間 99 パーセンタイル値にみられた傾向は年間 90～98 パーセンタイル値にもみられた。

東海のポテンシャルオゾンの年最高値と年間 99 パーセンタイル値には、平成 17～19 年度頃から低下の傾向が見られ、年間 98 パーセンタイル値では平成 16～18 年度頃から低下傾向がみられた。

阪神のポテンシャルオゾンの年最高値は平成 17～19 年度から低下し、平成 20～22 年度に一旦上昇する傾向があった。年間 99 パーセンタイル値は、平成 17～19 年度まで横ばいで、その後低下した。

九州のポテンシャルオゾンの年最高値は平成 19～21 年度まで経年的に上昇傾向がみられた。年間 99 パーセンタイル値も同様に上昇傾向があるが平成 18～20 年度付近では横ばいであった。

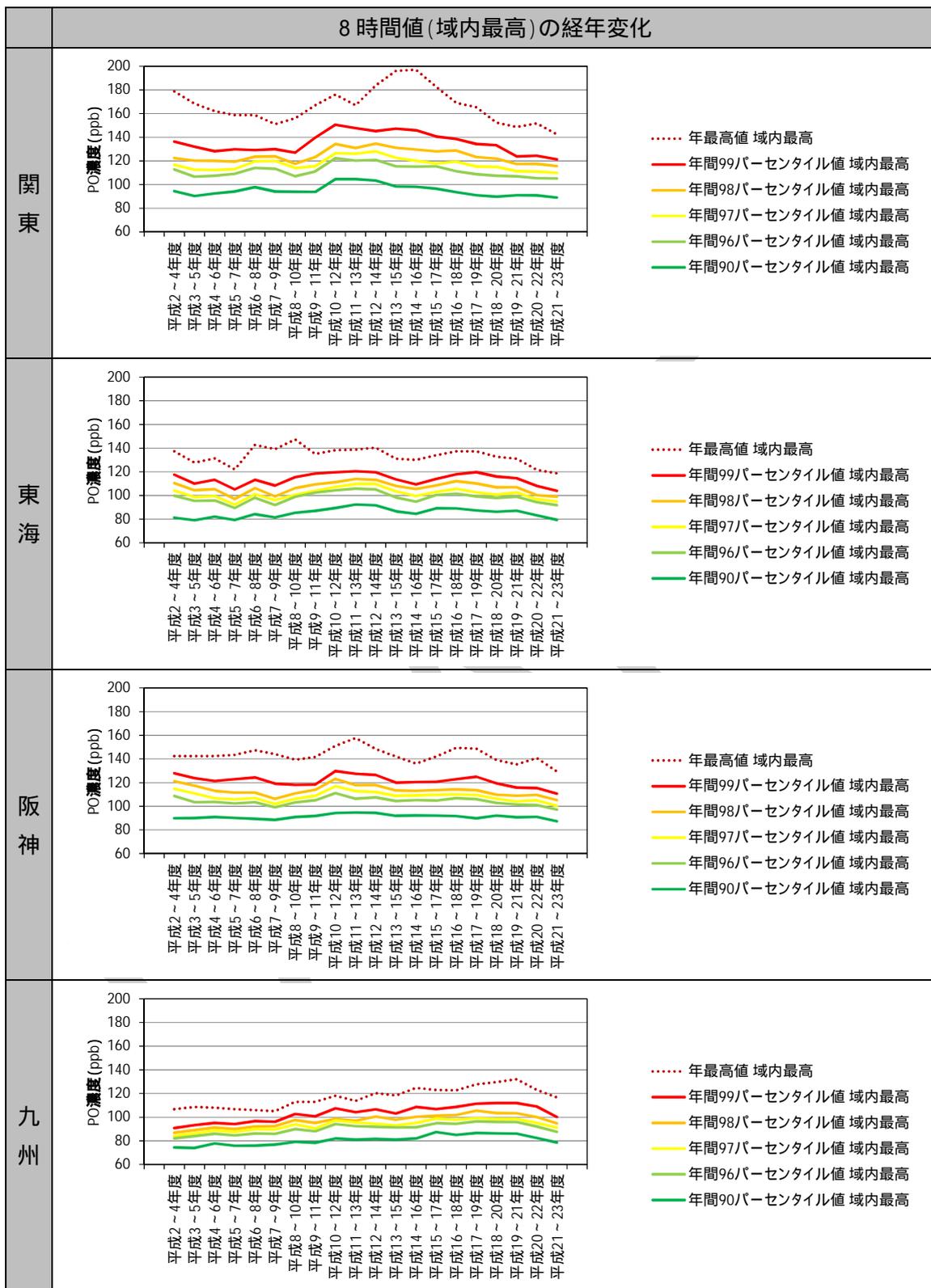


図 4-62 ポテンシャルオゾンの日最高 8 時間値の年統計の経年変化(3 年移動平均)

イ. ポテンシャルオゾンの日最高 8 時間値の年間統計値の域内平均値の解析

測定局毎に年統計値(年最高値、年間 99、98、97、96、90 パーセンタイル値)を算出した後、3 年間の平均を求め、地域毎に平均値を計算した。この結果を図 4-63 に示す。

関東では、年最高値の域内平均値が平成 16～18 年度より後で低下する傾向みられた。年間 99、98 パーセンタイル値についても同様であったが、年間 97、96 パーセンタイル値からは平成 15～17 年度以降で概ね横ばいとなった。

東海では、関東の傾向と異なり、いずれ指標にも平成 13～15 年度より後で濃度が上昇する傾向がみられた。

阪神では、年最高値の域内最高値の年間 99 パーセンタイル値は平成 16～18 年度頃から横ばい傾向で、年間 98、97、96 パーセンタイル値には平成 13～15 年度より後で濃度の上昇がみられた。

九州では、平成 12～14 年度から平成 19～21 年度までは、いずれの指標にも上昇傾向がみられた。

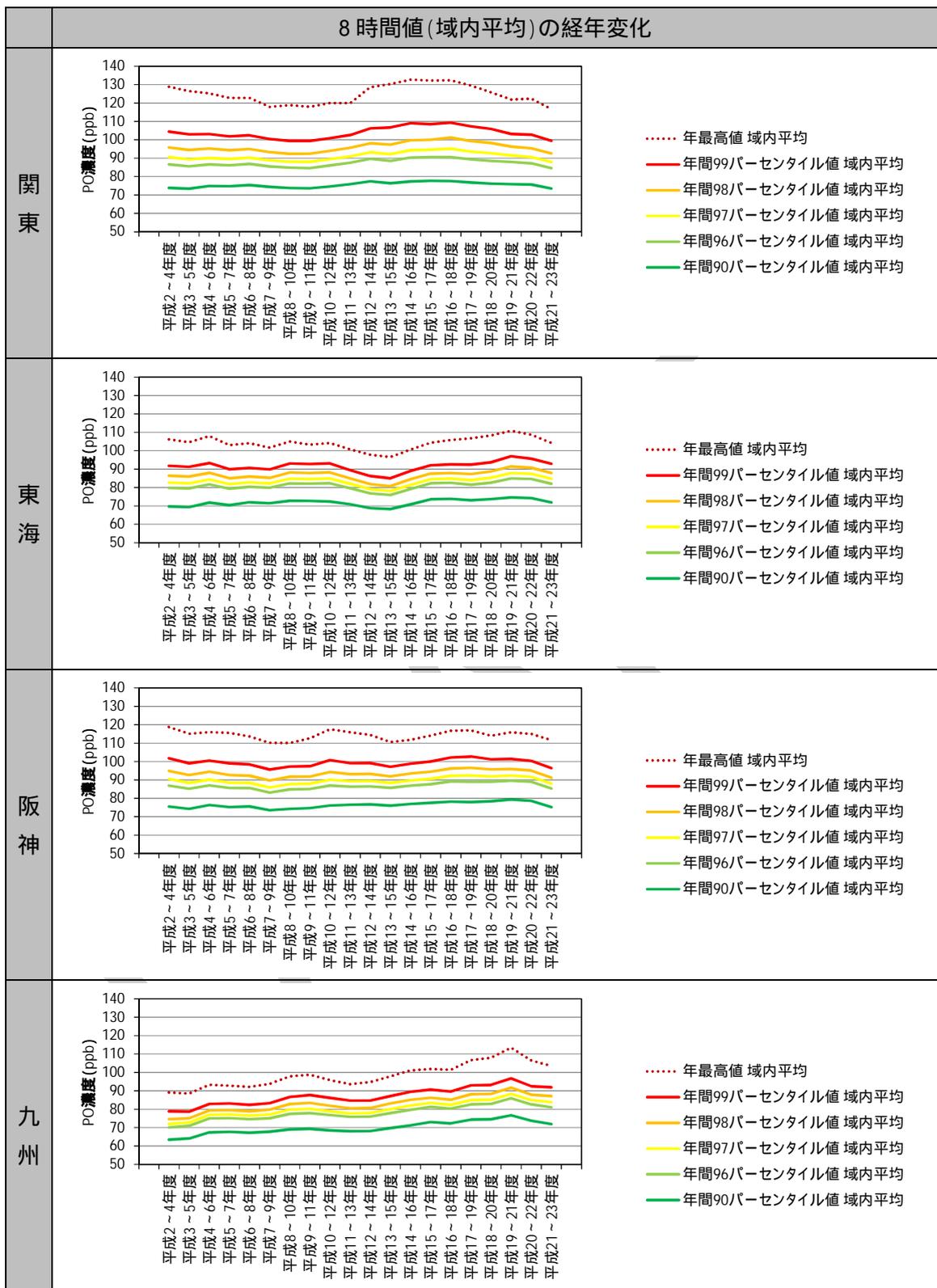


図 4-63 ポテンシャルオゾンの日最高 8 時間値の年統計の域内平均値の経年変化(3 年移動平均)

(2) 日最高 8 時間値の年間 99 パーセンタイル値の濃度ランク別測定局数

ア. 濃度ランク別測定局数比率の経年変化

高濃度域のポテンシャルオゾン(日最高 8 時間値の年間 99 パーセンタイル値)の濃度ランク別測定局数を整理した。この結果を図 4-64 に示す。

関東では、120 ppb を超える局数に平成 17～19 年度から減少する傾向が見られ、90～100 ppb の局数が増加した。

東海では、100 ppb を超える局数に平成 19～21 年度からまで増加する傾向がみられ、80～90 ppb の局数は平成 18～20 年度頃から減少がみられた。

阪神では、110 ppb を超える局数は平成 17～19 年度をピークにして、これ以降で減少した。90 ppb 以下の局数は平成 16～18 年度から横ばいとなった。

九州では、90 ppb を超える局数は平成 19～21 年度まで増加傾向がみられた。

イ. 濃度ランク別測定局数の度数分布の経年変化

「濃度ランク別測定局数比率の経年変化」を詳しく検討するために、平成 2～4 年度、平成 11～13 年度、平成 20～22 年度の濃度ランク別測定局数の度数分布を作成した。この結果を図 4-65 に示す。年度毎に地域内の測定局の総数が変化することから、各断面の総測定局数に対する比率を用いて整理した。

関東では、平成 20～22 年度に濃度下位局では局数の減少が見られ、濃度上位局で局数が増加した。

東海では、平成 20～22 年度に 120 ppb 以上の高濃度局の出現が無くなり、中位濃度ランクの濃度上昇がみられた。

阪神では、平成 20～22 年度に上位局と下位局の出現が減少し、中位ランクに出現が集中するようになった。

九州では他の地域と異なり、濃度が高いランクの局数に増加傾向がみられ、最多頻度ランクの濃度上昇がみられた。

ウ. 地域内の濃度上位局と下位局の濃度変化

地域内の濃度ランク別測定局数の解析結果から、低濃度域と高濃度域での測定局数の経年変化が地域により異なっていた。

そこで、濃度上位局の濃度として域内上位 2%目に当たる濃度(域内測定局濃度の 98 パーセンタイル値)、中位濃度として中央値(域内の測定局濃度の 50 パーセンタイル値)、下位の濃度として域内濃度の下位 2%に当たる濃度(域内 2 パーセンタイル値)の経年変化を整理することにより、低濃度域と高濃度域の測定局濃度の経年変化を把握した。この結果を、図 4-66 に示す。図には上位局と下位局の濃度差として 98 パーセンタイル値と 2 パーセンタイル値の差も示した。

関東では、域内の濃度上位局の濃度に、平成 12～14 年度から平成 16～18 年度ま

で緩やかな低下が見られ、それ以降は濃度が低下する傾向がみられた。下位局の濃度は、上昇傾向が見られ、中位局の濃度に平成 16～18 年度から濃度が低下する傾向がみられた。

東海では、域内の濃度上位局の濃度は平成 19～21 年度まで横ばいで、それ以降は低下傾向がみられたものの、下位局の濃度は同時期より上昇傾向が見られ、中位局も上昇傾向となっていた。

阪神では、域内の濃度上位局の濃度に平成 17～19 年度頃から低下傾向がみられた。中位局は平成 17～19 年度頃から横ばいとなった。下位局と中位局濃度は経年的に上昇傾向がみられた。

九州では、域内の濃度上位局の濃度に、経年的な上昇傾向がみられた。中位局と下位局の濃度も上昇する傾向が続いていた。

近年の傾向として、各地域ともに、上位と下位局の濃度差が小さくなる傾向がみられた。

## エ. ポテンシャルオゾンの空間分布の経年変化

濃度ランク別の測定局数の推移から、関東・阪神で濃度上位局の濃度が低下し、下位局の濃度は横ばいまたは上昇する傾向がみられた。東海は高位局が横ばい、下位局は上昇した。九州は、上位局と下位局で共に濃度は上昇がみられた。

この傾向と、地域内の濃度分布の変化の関係を検討するために、平成 2～4 年度、平成 11～13 年度、平成 20～22 年度の濃度分布を整理した。この結果を図 4-67 に示す。濃度分布は、測定局毎に昼間の最高 1 時間値の年間 98 パーセンタイル値を 3 年移動平均した結果を用いた。この結果を図 4-67 に示す。

関東では、平成 11～13 年度から平成 20～22 年度にかけて、東京都、埼玉県、群馬県にみられた高濃度域の濃度に低下傾向が見られ、千葉県も濃度の低下傾向がみられた。平成 11～13 年度に濃度が低かった神奈川県、栃木県、茨城県は濃度の上昇傾向がみられた。

東海では、平成 11～13 年度から平成 20～22 年度にかけて、三重県の濃度が低下し、愛知県の濃度は上昇傾向がみられた。

阪神では、平成 11～13 年度から平成 20～22 年度にかけて、濃度が高かった大阪府南部で濃度の低下傾向が見られ、大阪府北部から京都府にかけて濃度上昇の傾向がみられた。

九州では、平成 11～13 年度から平成 20～22 年度にかけて、地域全体で濃度が上昇する傾向がみられ、80～100 ppb の局数が多くなった。

各地域とも、ポテンシャルオゾン濃度の上位局と下位局の濃度差は小さくなる傾向がみられ、地域内の濃度が同じレベルに近づく傾向がみられた。



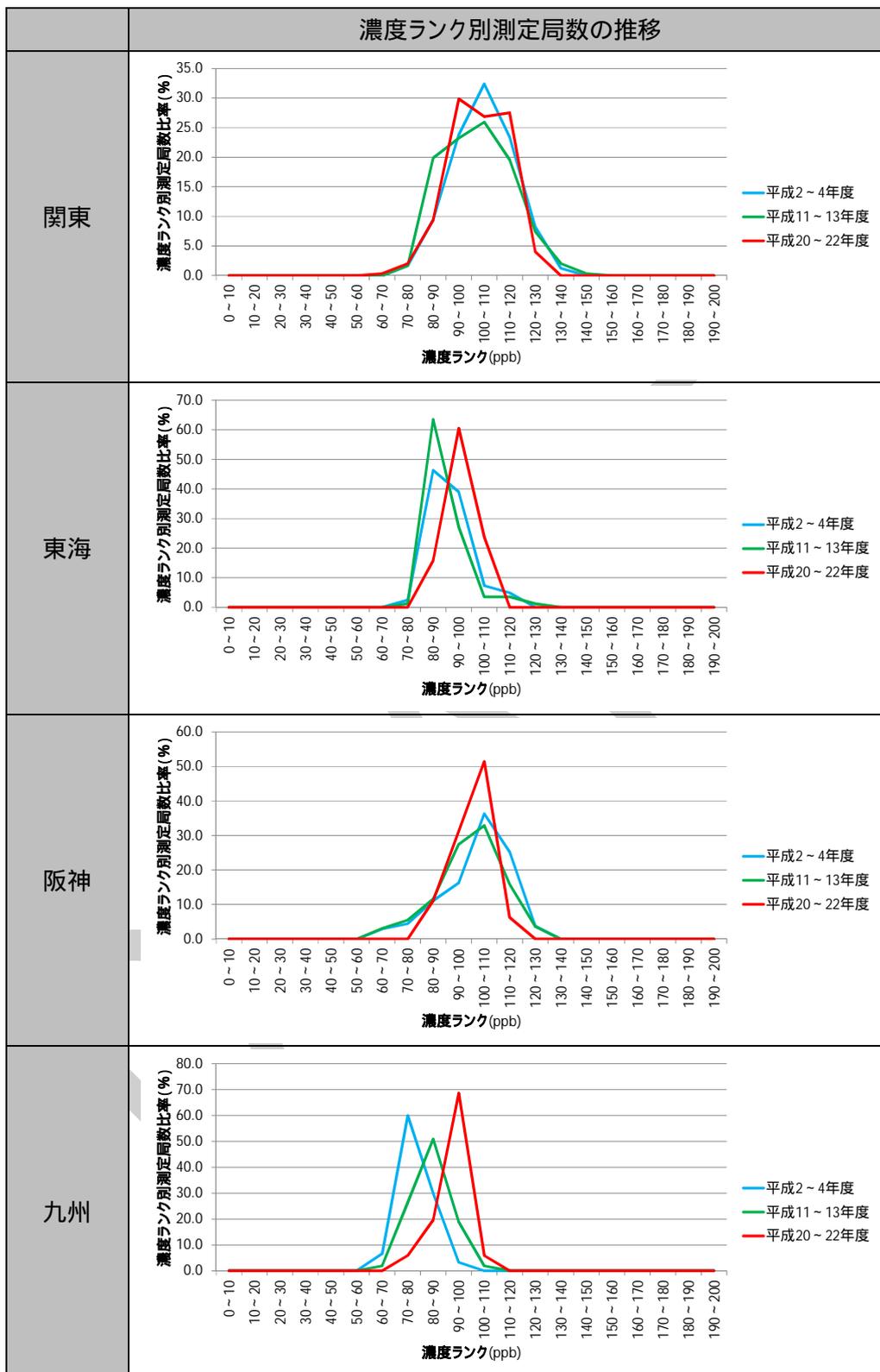


図 4-65 ポテンシャルオゾンの日最高 8 時間値の年間 99 パーセンタイル値ランク別測定局数比率の経年変化(3 年移動平均)

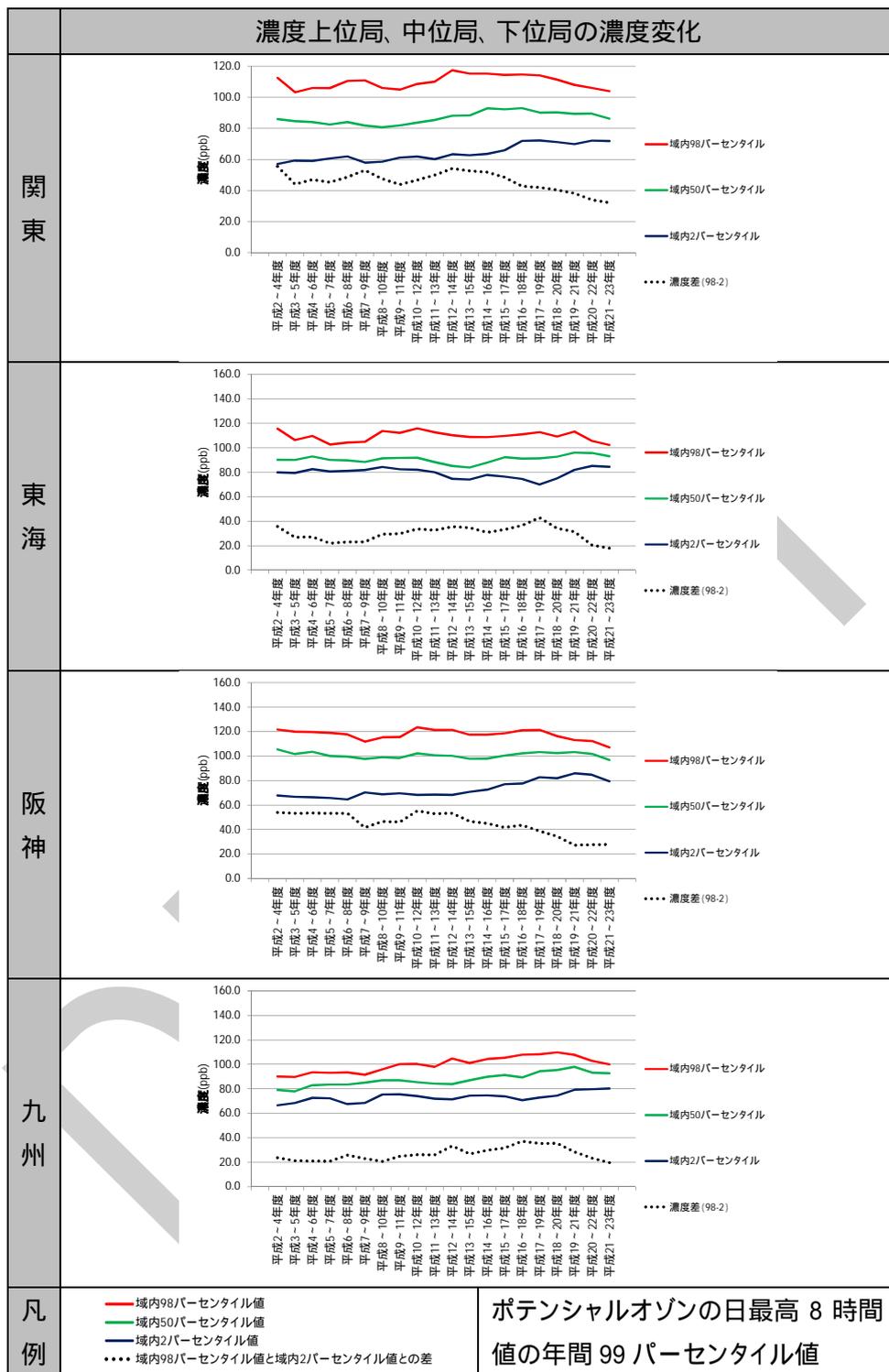


図 4-66 ポテンシャルオゾン(日最高 8 時間値)の地域内の上位、中位、下位局の濃度ならび上位局と下位局の濃度差の経年変化(3 年移動平均)

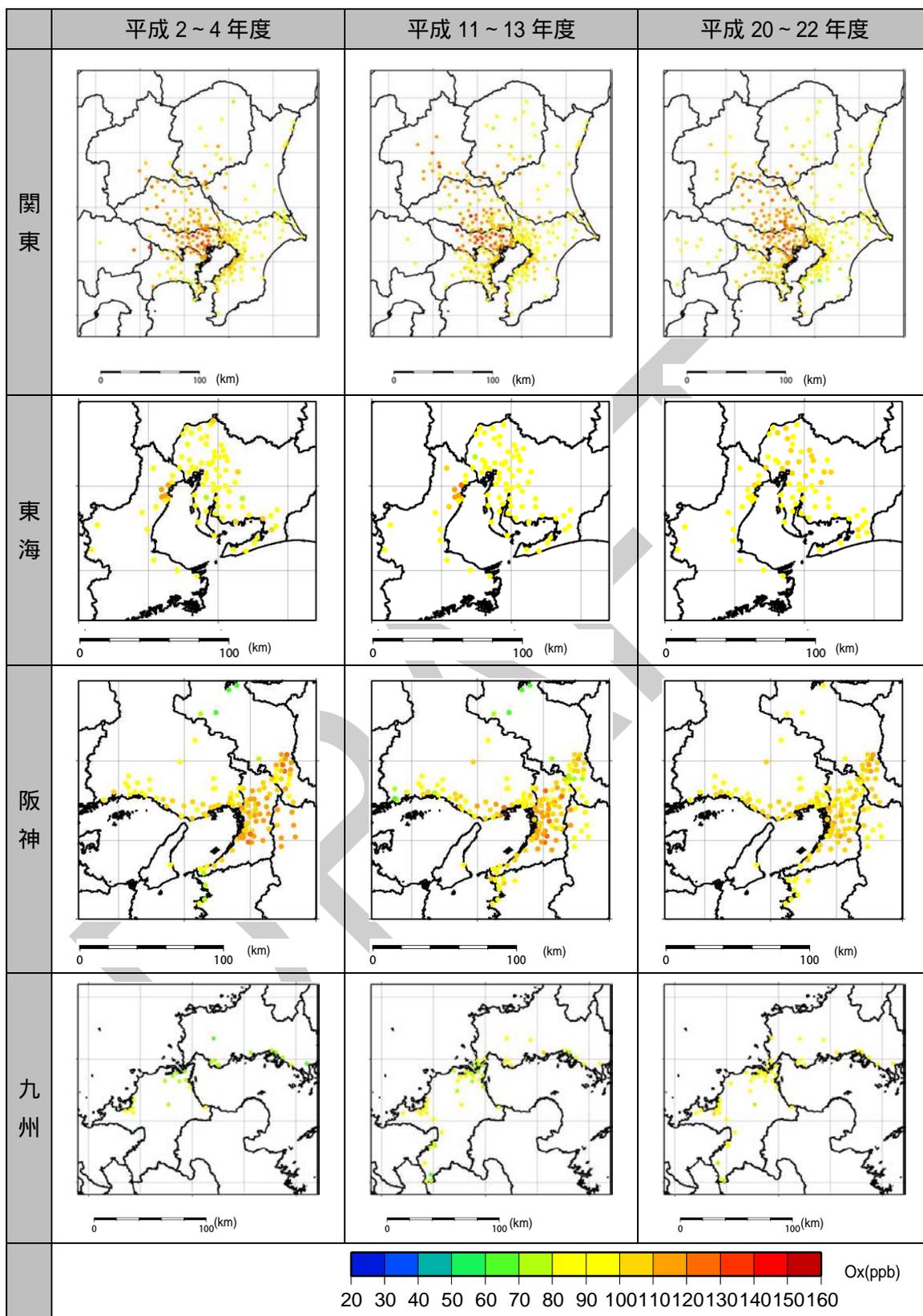


図 4-67 ポテンシャルオゾン(日最高 8 時間値の年間 99 パーセンタイル値)の濃度分布(3 年移動平均)

#### 4.3.4 「8 時間値」と「1 時間値」の経年変化の比較

「4.2.4 高濃度域の光化学オキシダントが改善した要因の検討」では、昼間の最高 1 時間値の年間 98 パーセンタイル値を用いて、高濃度域の光化学オキシダントの状況について整理した。日最高 8 時間値の年間統計値と、1 時間値の傾向の違いについて検討した。ここで、1 時間値の解析と 8 時間値の解析では、統計手順に違いがあり、1 時間値は局別に年間統計算出後に空間統計(域内平均、域内最高)した結果を 3 年移動平均しているが、8 時間値は、局別年間統計値算出後に 3 年移動平均した後に空間統計を行っている。

1 時間値と 8 時間値の経年変化の比較を図 4-68 に示す。昼間の最高 1 時間値の年間 98 パーセンタイル値と日最高 8 時間値の年間最高値について、それぞれ域内最高値を比較(図 4-68 の上段)したところ、関東は、1 時間値は平成 12~14 年度をピークに上昇から低下に変化したが、8 時間値は平成 14~16 年度をピークに変化が見られた。東海の 1 時間値は、平成 17~19 年度より後で低下する傾向がみられ、8 時間値は平成 18~20 年度から低下となった。阪神は、共に平成 18~20 年度頃から低下する傾向がみられた。九州は、1 時間値は横ばいからやや上昇する傾向であったが、8 時間値は上昇する傾向がみられた。

昼間の最高 1 時間値の年間 98 パーセンタイル値と日最高 8 時間値の年間 99 パーセンタイル値について、それぞれ域内最高値を比較(図 4-55 の中段)したところ、関東は、1 時間値は平成 12~14 年度をピークに上昇から低下に変化したが、8 時間値は平成 10~12 年度をピークに緩やかな低下傾向となり、平成 18~20 年度頃から低下傾向となった。東海の 1 時間値は、平成 17~19 年度より後で低下する傾向がみられ、8 時間値は平成 17~19 年度から低下となった。阪神は、共に平成 18~20 年度頃から低下する傾向がみられた。九州は、1 時間値と 8 時間値は横ばいからやや上昇する傾向がみられた。

昼間の最高 1 時間値の年間 98 パーセンタイル値と日最高 8 時間値の年間 99 パーセンタイル値について、それぞれ域内平均値を比較(図 4-55 の下段)したところ、関東は、1 時間値と 8 時間値は共に平成 16~18 年度をピークに上昇から低下に変化した。東海の 1 時間値と 8 時間値は共に平成 14~16 年度以降上昇傾向がみられた。阪神は、1 時間値は平成 18~20 年度頃から低下する傾向がみられたが、8 時間値はやや上昇していた。九州は、1 時間値は横ばいからやや上昇する傾向がみられたが、8 時間値は上昇傾向となっていた。

1 時間値と 8 時間値の傾向は、関東・東海・阪神では比較的類似した経年変化を示したが、九州は違いが見られ、8 時間値の経年的な変化は、平均的な濃度(昼間の平均値の年平均値 1 時間値)と同様に濃度の上昇が顕著に見られた。

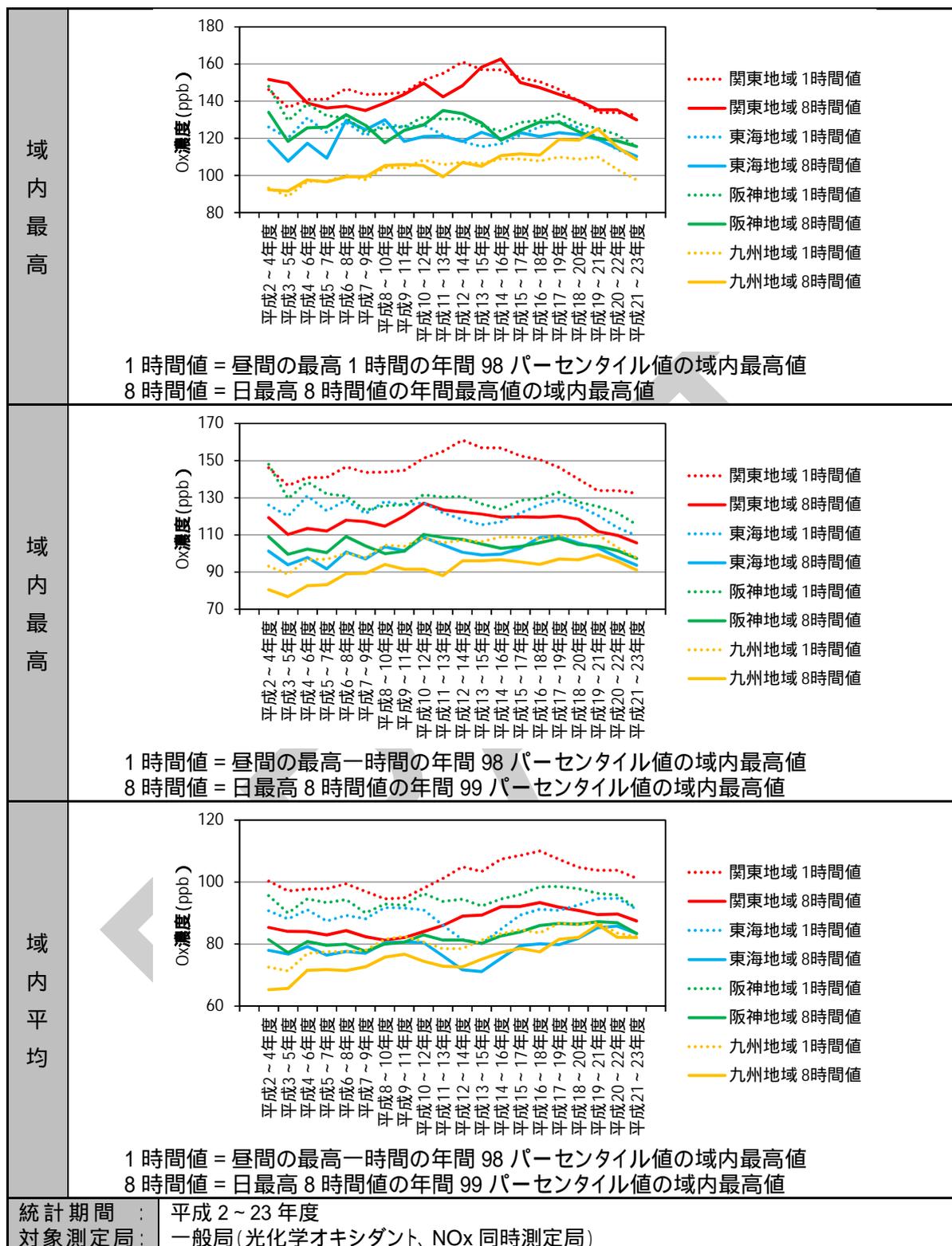


図 4-68 光化学オキシダントの日最高 8 時間値と昼間の最高 1 時間値の統計値の比較(3 年移動平均)

#### 4.3.5 「8 時間値」の解析のまとめ

国際的な光化学オキシダントの評価基準値の 8 時間値について、年度統計を行いその傾向を整理した。この結果以下のとおりであった。

##### 〔8 時間値による経年変化の把握〕

- 図 4-55 のとおり、8 時間値の日最高値の年最高値の経年変化は、年々変動が大きいが、3 年の移動平均により長期的な経年変化が捉えやすくなった。
- 図 4-56 及び図 4-57 から、関東では、8 時間値の日最高値の年最高値の経年変化に、平成 14～16 年度をピークとした濃度の低下傾向がみられた。一方、8 時間値の日最高値のうち年間の高濃度の上位数パーセントを除外した濃度は、平成 10～12 年頃から横ばい傾向がみられ、年間 99 パーセンタイル値は平成 18～20 年以降、98 パーセンタイル値、97 パーセンタイル値は平成 19～21 年度以降に濃度が低下する傾向がみられた。また、8 時間値の日最高値の年最高値の域内平均値は、平成 14～16 年度をピークにして低下傾向がみられた。各パーセンタイル値は平成 16～18 年度をピークに低下傾向となっていた。
- 図 4-56 及び図 4-57 から、東海は、8 時間値の日最高値の年最高値の経年変化には、平成 9～11 年度以降概ね横ばい傾向がみられ、平成 17～19 年度頃からやや低下に転じた。各パーセンタイル値も同様の傾向がみられた。また、8 時間値の日最高値の年最高値の域内平均値には、平成 13～15 年度以降に上昇傾向が見られ、各パーセンタイル値も同様の傾向であった。
- 図 4-56 及び図 4-57 から、阪神では、8 時間値の日最高値の年最高値の経年変化に、東海よりは経年変動がみられたが、関東にみられた大きな変化はみられなかった。東海と同様に年最高値は低下傾向がみられ、各パーセンタイル値も平成 17～19 年度頃から濃度の低下傾向がみられた。また、8 時間値の日最高値の年最高値の域内平均値には、平成 16～18 年度以降は横ばいからやや低下傾向が見られ、各パーセンタイル値は、濃度がやや上昇する傾向がみられた。
- 図 4-56 及び図 4-57 から、九州では、8 時間値の日最高値の年最高値の経年変化に、平成 19～21 年度まで濃度上昇が見られ、その後低下した。この傾向は他の地域とは異なっていた。年間 99 パーセンタイル値に緩やかな濃度上昇から横ばいの傾向が見られ、年間 98、97 パーセンタイル値には濃度がやや低下する傾向がみられた。また、8 時間値の日最高値の年最高値の域内平均値及び各パーセンタイル値は、平成 19～21 年度をピークに上昇傾向がみられたが、それ以降は低下傾向となっていた。

【まとめ】

- 8 時間値の 3 年移動平均の統計的な傾向を見ると、年最高値の域内最高値は、関東など、年最高値と年間 99 パーセンタイル値で経年変化に違いがみられるケースがあった。各地域とも各年度の高濃度のうち上位の数パーセントを除くことにより特異的な高濃度が除外することができ、長期的な変化傾向は安定的となる。また、8 時間値の解析において、関東・東海・阪神で高濃度の改善と九州での濃度上昇が確認できた。
- 8 時間値の経年変化の傾向は、関東・東海・阪神などは高濃度域の 1 時間値に見られた近年の改善傾向を示していた。一方、九州の 8 時間値の経年変化の傾向は平均的な濃度の変化傾向に類似して濃度の上昇がみられた。

## 4.4 光化学オキシダント濃度が基準値以上となった時間数と積算濃度

### 4.4.1 光化学オキシダント濃度が基準値以上となった時間数

#### (1) 概要

光化学オキシダントが高濃度となり長時間継続した場合、健康への影響が懸念される。そこで、高濃度が長時間にわたって発生する状況を評価する方法として、基準となる濃度を設定し、それ以上の濃度となる時間数を評価する方法がある。光化学オキシダント濃度の 1 時間値が基準値以上となった時間数について検討を行った。

表 4-6 解析の概要

項目	内容
目的	光化学オキシダントの影響時間の経年変化
データ	光化学オキシダント濃度が基準値以上となった時間数 (基準値:40 ppb、60 ppb、80 ppb、100 ppb、120 ppb)
時間統計	年度(時間数)

#### (2) 光化学オキシダント濃度が基準値以上となった時間数の経年変化

測定局毎に基準とする値(40、60、80、100、120 ppb)以上となる時間数を求めた。各局で年間測定時間数が異なることから、1日当たりの時間数に換算後、年間日数365日をかけて、年間時間数を求め、地域毎の平均値を求めた。この結果を3年毎に和(3年積算)を取り、経年変化を把握した。この結果を図 4-69 に示す。

平成 12～14 年度以降の傾向には、いずれの地域も 40、60 ppb 以上となる時間数が増加する傾向がみられた。基準とする値が大きくなると、時間数は減少する傾向がみられた。ただし、減少傾向が見られる基準値は地域毎に異なっていた。関東は 80、100、120 ppb 以上となる時間数に減少傾向がみられた。東海では 120 ppb 以上で減少傾向が見られ、阪神では 100 ppb 以上と 120 ppb 以上となる時間数で減少傾向がみられた。九州では、増加傾向がみられ、平成 20～22 年度以降やや減少している。

#### (3) 光化学オキシダント濃度が基準値以上となった時間数(まとめ)

光化学オキシダント濃度が基準値以上となった時間数の経年変化を把握した。この結果、以下の通りであった。

- 120 ppb 以上の濃度となる時間数に減少する傾向がみられた。
- 関東では 120 ppb 以上となる時間数が多いものの、他の地域は関東の半分程度の時間数であり、地域毎に時間数の差が大きかった。

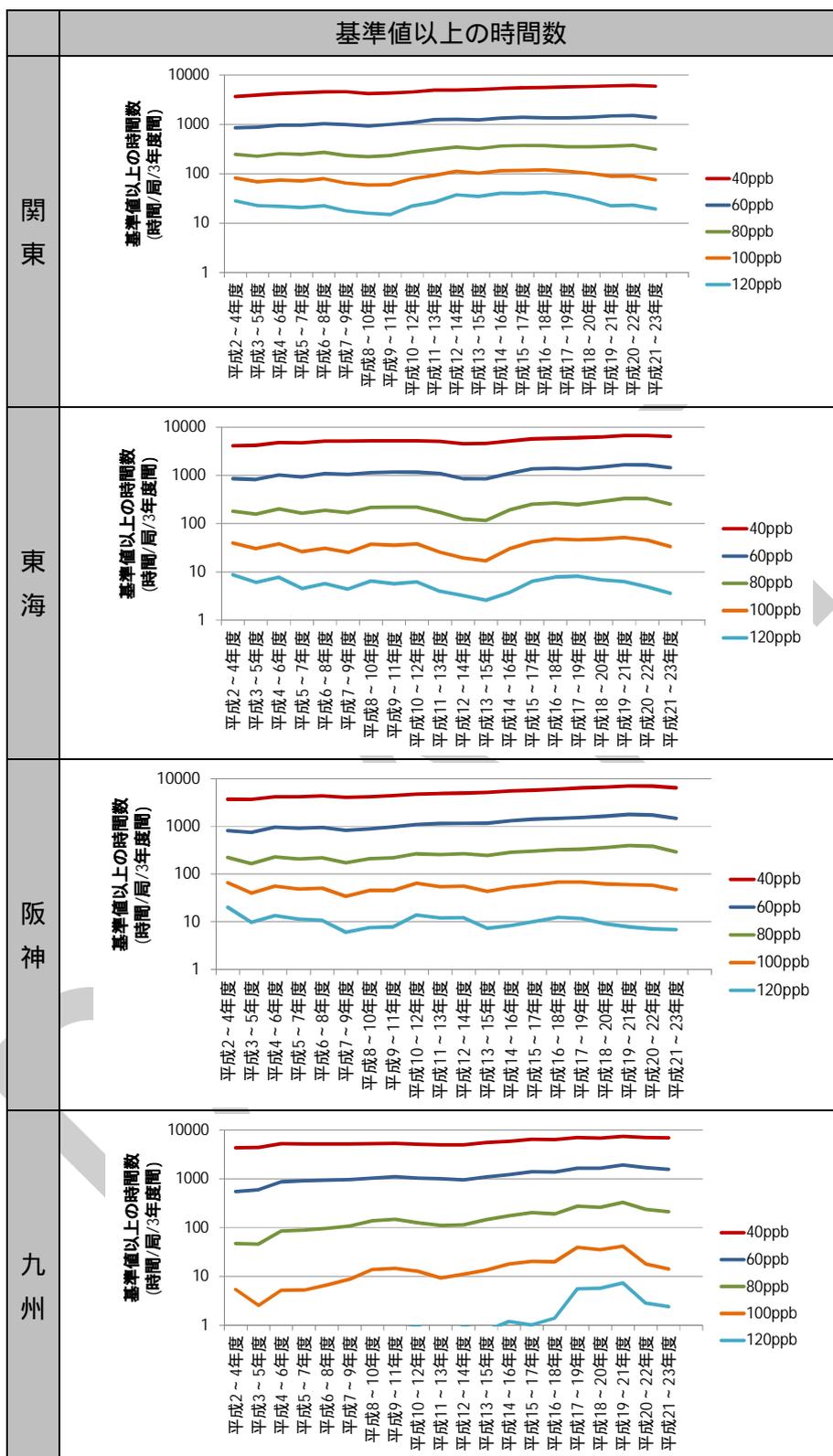


図 4-69 光化学オキシダントの基準値以上となった時間数(3年積算)の経年変化

#### 4.4.2 光化学オキシダント濃度が基準値以上となった場合の積算濃度

##### (1) 概要

光化学オキシダントの高濃度の出現時間数だけでは、濃度の高低の影響を評価することが難しい。そこで、基準となる濃度を超えた濃度を積算し、濃度と時間数の両方を評価する方法を検討した。

表 4-7 解析の概要

項目	内容
目的	光化学オキシダントの影響時間の経年変化
データ	光化学オキシダント濃度が基準値以上となった濃度の年間積算値 (基準値:40 ppb、60 ppb、80 ppb、100 ppb、120 ppb)
時間統計	年度(積算濃度)
空間統計	地域内平均値

##### (2) 光化学オキシダント濃度が基準値以上となる場合の積算濃度の経年変化

測定局毎に基準とする値(40、60、80、100、120 ppb)以上となる濃度の積算値を求めた。各局で年間測定時間数が異なることから、1 日当たりの積算値に換算後、年間日数 365 日をかけて、年間積算濃度を求め、地域毎の平均値を求めた。この結果を 3 年毎に平均を取り、経年変化を把握した。この結果を図 4-70 に示す。

平成 12～14 年度以降は、いずれの地域も 40、60 ppb 以上となる積算濃度が増加する傾向がみられた。関東では 100、120 ppb 以上となる積算濃度に減少傾向がみられた。東海では 120 ppb 以上で減少傾向が見られ、阪神では 100、120 ppb 以上となる積算濃度で減少傾向がみられた。九州では、増加傾向がみられ、平成 20～22 年度以降やや減少していた。

##### (3) 光化学オキシダント濃度が基準値以上となった場合の積算濃度(まとめ)

光化学オキシダント濃度が基準値以上となった時間数の経年変化を把握した。この結果、以下の通りであった。

- 光化学オキシダント濃度が 120 ppb 以上となる場合の積算濃度には経年的な減少傾向がみられた。
- 基準値以上となる時間数の経年変化と同様に、関東では 120 ppb 以上となる積算濃度が高く、他の地域は関東の 1/10 程度の積算濃度であり、地域差が大きかった。

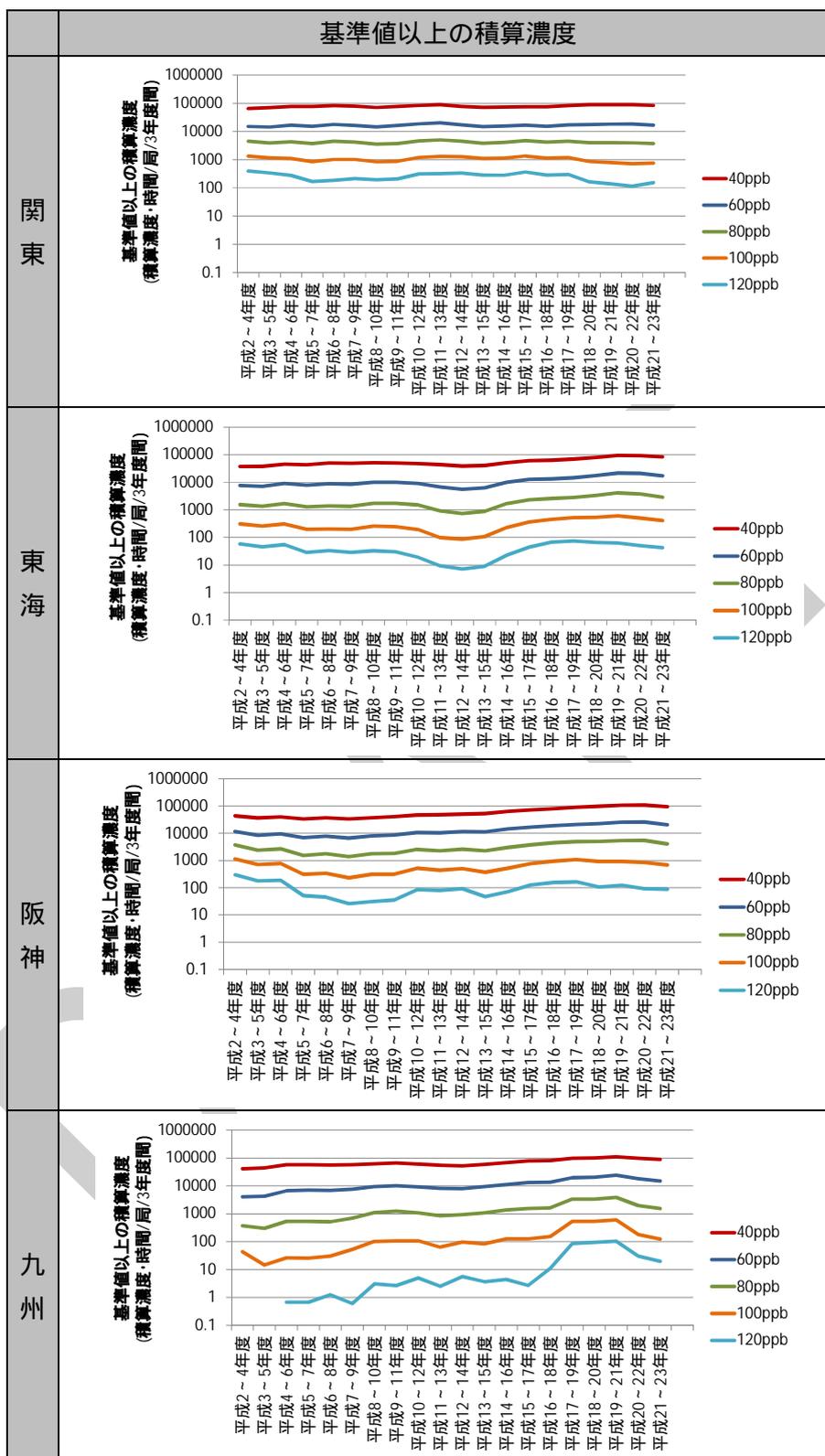


図 4-70 光化学オキシダントの積算濃度の経年変化(3年平均)

#### 4.5 光化学オキシダントの解析結果のまとめ

光化学オキシダントの現象解明のために多角的な解析を行った。この結果を以下にまとめる。

[光化学オキシダントの平均的な濃度の上昇]

- 光化学オキシダントの平均的な濃度の傾向として昼間の平均値の年平均濃度を解析したところ、各地域とも経年的な濃度の上昇がみられた(図 4-7)。また、濃度の上昇傾向は春季に強くみられた(図 4-25)。
- 光化学オキシダントの平均的な濃度が上昇した主な要因として、「前駆体物質排出量の減少に伴う光化学オキシダント生成の変化」、「タイトレーション効果の低下」、「越境汚染の影響」が考えられ、本解析では、測定値に基づく解析で評価可能な後者の2つの要因を切り分けて解析を行った。
- ポテンシャルオゾン濃度の上昇よりも光化学オキシダント濃度の上昇の方が顕著であったこと(図 4-12)から、光化学オキシダントの平均的な濃度の上昇には、タイトレーション効果の低下が大きく影響していることが示唆された。
- 九州などの日本の西側の地域で、ポテンシャルオゾンの平均的な濃度が上昇していたこと(図 4-13)から、実質的な光化学オキシダント濃度の増加が示唆された。その要因は、光化学生成の変化による増加と越境汚染の影響を切り分けることはできないものの、ポテンシャルオゾンの経年的な濃度上昇が西日本ほど大きかったこと(図 4-12 及び図 4-13)、春季にポテンシャルオゾン濃度の上昇量が大きかったこと(図 4-25 及び図 4-27)から、ポテンシャルオゾン及び光化学オキシダントの濃度上昇には、越境汚染の影響が大きく関与している可能性が示唆された。
- なお、夏季の都市部でのポテンシャルオゾン濃度に顕著な上昇が認められないこと(図 4-26)から、光化学生成の変化が光化学オキシダントの上昇に関係することを支持する結果とはなっていない。
- 関東と東海的光化学オキシダントの平均的な濃度の上昇について詳しく解析したところ、地域内の濃度上位局で濃度が横ばい、下位局で濃度の上昇がみられた。また、タイトレーション効果を除外したポテンシャルオゾンの平均的な濃度は、横ばいから低下する傾向を示した。光化学オキシダントの濃度上昇や、光化学オキシダントとポテンシャルオゾンの変化量の差が生じ始めた時期は、窒素酸化物濃度の低下が始まった時期と概ね一致した。これらのことから、関東と東海では、タイトレーション効果の低下が相対的に大きくなったことが、光化学オキシダントの平均的な濃度の上昇の一つの要因となったことが示唆された。一方、関東と東海でも、春季のポテンシャルオゾン濃度はやや上昇する傾向が見られ、実質的な光化学オキシダントの濃度上昇が認められた。ポテンシャルオゾン濃度の上昇は、夏季に小さく、春季に大きいことから、春季に越境汚染の影響の増大が強く示唆された。
- 阪神の光化学オキシダントの平均的な濃度の上昇について詳しく解析したところ、地域

内の濃度上位局・下位局の濃度は共に上昇する傾向がみられた。また、タイトレーション効果を除外したポテンシャルオゾンの平均的な濃度は、阪神でやや上昇する傾向がみられた。光化学オキシダントの濃度上昇や、光化学オキシダントとポテンシャルオゾンの変化量の差が生じ始めた時期は、窒素酸化物濃度の低下が始まった時期と概ね一致した。これらのことから、阪神では、タイトレーション効果の低下による濃度上昇と、越境汚染により地域全体の濃度が実質的に上昇したことの両方の要因が、光化学オキシダントの平均的な濃度を上昇させたことが示唆された。春季のポテンシャルオゾン濃度は上昇する傾向が見られたが、夏季は低下する傾向も見られ、春季は越境汚染による濃度上昇が大きく影響していることが示唆された。

- 九州の光化学オキシダントの平均的な濃度の上昇について詳しく解析したところ、地域内の濃度上位局・下位局の濃度は共に上昇する傾向がみられた。また、タイトレーション効果を除外したポテンシャルオゾンの平均的な濃度は、九州で上昇する傾向がみられた。光化学オキシダントの濃度上昇や、光化学オキシダントとポテンシャルオゾンの変化量の差が生じ始めた時期は、窒素酸化物濃度の低下が始まった時期と異なっていた。これらのことから、他の地域と異なり、九州の平均的な濃度の上昇には、NO<sub>x</sub>によるタイトレーション効果の低下の影響は必ずしも大きくないことが示唆された。ただし、光化学オキシダントとポテンシャルオゾンの変化量の差も見られるようになってきており、他の地域よりも影響は小さいものの、タイトレーション効果の低下による濃度上昇が無視できない影響はあると考えられる。九州の春季のポテンシャルオゾン濃度の上昇傾向は顕著であり、夏季は上昇から横ばいとなる傾向が見られた。一方で、ポテンシャルオゾンの上昇が見られたことから、光化学オキシダントの実質的な増加も認められており、また、この傾向は日本の西の地域ほど傾向が強くなる傾向がみられ、ポテンシャルオゾン濃度の上昇が夏季には小さく春季に大きいことなどから、九州では越境汚染の影響が強く表れていることが示唆された。

#### 【高濃度域の光化学オキシダントの改善】

- 光化学オキシダントの昼間の最高 1 時間値の年間 98 パーセンタイル値を解析したところ、関東・東海・阪神では域内の最高値や域内の濃度上位局で濃度の低下が見られ、高濃度域の光化学オキシダントの改善傾向が確認された。一方、東海の域内平均値や九州の域内最高値と平均値では、濃度が上昇していた。
- 九州では、光化学オキシダントの昼間の最高 1 時間値の年間 98 パーセンタイル値を解析したところ、域内最高値が横ばいの傾向を示す結果もみられたものの、この他の域内平均値や域内の上位局濃度などの指標では濃度上昇がみられた。
- 関東・東海・阪神では、昼間の最高 1 時間値の年間 98 パーセンタイル値や 1 時間値が 120 ppb を超えた時間数・積算濃度などの様々な指標において、平成 18 年度頃より濃度の改善傾向を示しており、VOC 排出抑制の効果が示唆された。

- 九州は、多くの指標で濃度の上昇を示す傾向が見られ、越境汚染の影響が示唆された。一方、光化学オキシダントの年間 98 パーセンタイル値の域内最高値では横ばいも見られるようになっており、国内の前駆体物質排出抑制対策の効果の可能性も示唆された。
- 植物起源 VOC の排出量は不確実性が大きいものの、総 VOC 排出量のうち多くを占めているとされる一方で、関東・東海・阪神の年間 98 パーセンタイル値の域内最高値や、関東、阪神の域内平均値で見られるように、人為起源 VOC の排出抑制効果により高濃度域の光化学オキシダントの状況が改善されたことが示唆された。一方、東海の年間 98 パーセンタイル値の域内平均値や九州の域内最高値と域内平均値では、濃度の上昇が見られた。
- 関東・東海・阪神は、VOC 排出抑制対策が始まった平成 18 年度ごろから高濃度域の光化学オキシダントの改善が見られた。一方、九州は長期に濃度が上昇していたが、同じ時期から横ばいとなる傾向も見られた。

#### 【8 時間値】を用いた検討結果】

- 8 時間値の 3 年移動平均の統計的な傾向を見ると、年最高値の域内最高値は、関東など、年最高値と年間 99 パーセンタイル値で経年変化に違いがみられるケースがあった。各地域とも各年度の高濃度のうち上位の数パーセントを除くことにより特異的な高濃度が除外することができ、長期的な変化傾向は安定的となった。また、8 時間値の解析において、関東・東海・阪神で高濃度の改善と九州での濃度上昇が確認できた。
- 8 時間値の経年変化の傾向は、関東・東海・阪神などは高濃度域の 1 時間値に見られた近年の改善傾向を示していた。一方、九州の 8 時間値の経年変化の傾向は平均的な濃度の変化傾向に類似しており、濃度の上昇がみられた。

#### 【今後の課題】

- 光化学オキシダントの平均的な濃度の上昇に、タイトレーションの低下と越境汚染の影響が大きく関係していることが示唆された。一方で、光化学オキシダントの増加要因としては「前駆体物質排出量の減少に伴う光化学オキシダント生成の変化」も考えられるものの、測定値に基づく解析だけでは、この影響の評価は困難であり、シミュレーション等を組み合わせた解析が必要となる。
- 本解析の結果、高濃度域の光化学オキシダントの改善は、前駆体物質排出抑制の効果を示唆されたものの、その効果の定量化までは至らず、定性的な傾向を示すことにとどまった。また、光化学オキシダントの平均的な濃度を上昇させた要因の個別の影響も、解析可能な「タイトレーション効果の低下」と「越境汚染の影響」を切り分けた解析に留まった。これらの要因解析を進めるためには、シミュレーションを用いた解析を進めることにより、排出抑制効果を明らかにするとともに、効果の定量化を図っていく必要がある。

## 5 光化学オキシダントの環境改善効果を適切に示す指標の検討

### 5.1 解析の統計値と評価指標の検討

#### 5.1.1 解析の統計値

光化学オキシダントの現象理解と「環境改善効果を適切に示す指標」づくりのために解析を行った。解析で実施した様々な統計値の中には、昼間の最高 1 時間値の年間 98 パーセンタイル値や、日最高 8 時間値の年間 99 パーセンタイル値、基準となる濃度以上となる時間数や積算濃度など前駆体物質の排出抑制による光化学オキシダントの環境改善効果を示唆する解析結果もみられた。

本解析で検討した主な統計指標を表 5-1 に整理した。

表 5-1 主な統計指標

目的	日統計	期間統計	地域統計	Ox	PO	概要
基礎データの整理 既存知見の検証	昼間の平均値	年平均	域内平均			・光化学オキシダントの平均濃度の上昇 ・前駆体物質と光化学オキシダントの関係 ・光化学オキシダント濃度の季節差
			域内最高			
			域内 98% 値			
			域内 50% 値			
		域内 2% 値				
		春季(4~5月)	域内平均			
	夏季(7~8月)	域内平均				
	昼間の最高 1 時間値	年 98% 値	域内最高			・高濃度域の光化学オキシダントの改善
			域内平均			
			域内 98% 値			
域内 50% 値						
光化学オキシダントの環境改善効果を適切に示す指標について検討	日最高 8 時間値	年最高	域内最高		・8 時間値の特性 ・指標の検討	
		年 99% 値 年 98% 値 年 97% 値 年 96% 値 年 90% 値	域内最高			
			域内平均			
	日最高 8 時間値の年間 99% 値が基準値以上となる局数	域内合計		-		
	1 時間値が基準値以上の時間数	域内平均		-		
	1 時間値が基準値以上の積算濃度	域内平均		-		

### 5.1.2 年々変動の軽減方法

二酸化窒素や浮遊粒子状物質、微小粒子状物質などの大気汚染物質の場合、高濃度域の評価では、日平均値の年間 98%値や日平均値の 2%除外値のように、年間の高濃度日の上位 2%を除外した値を用いて環境基準の達成等を評価する。光化学オキシダントの場合、年統計値は図 5-1 に示すように年々変動が大きいことが確認されており、これは気象等による変動と対策効果が重なったことによるものと考えられる。光化学オキシダントの場合、この年々変動が大きいことが、施策などの対策効果を適切に評価することを妨げている可能性がある。

「4 光化学オキシダントの解析結果」で、年間統計値の 3 年移動平均を検討したところ、年々変動が軽減され、濃度変化の経年変化の把握が容易となることが確認できた。そこで、光化学オキシダントの評価では、年間統計値の 3 年移動平均を基本とすることとした。

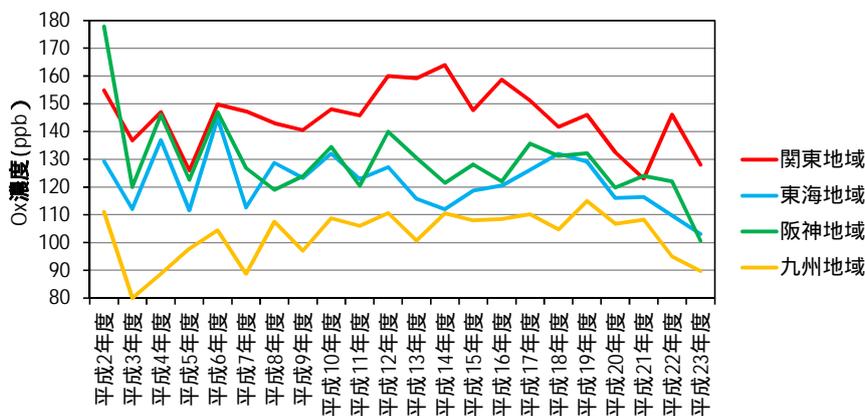


図 5-1 光化学オキシダントの昼間の最高 1 時間値の年間 98 パーセントイル値の域内最高値の経年変化

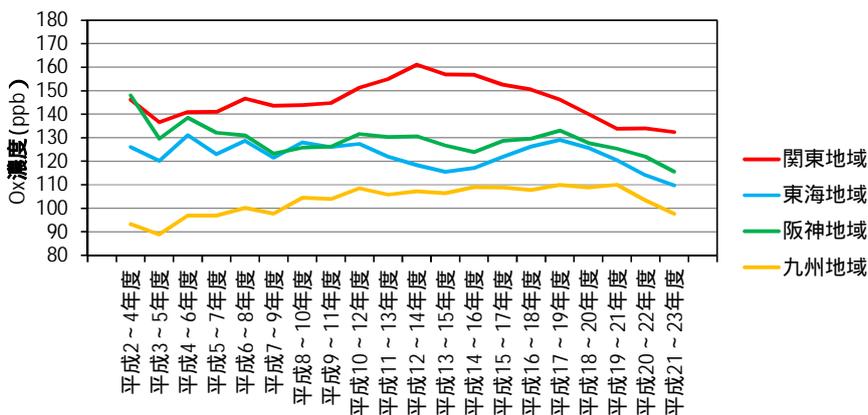


図 5-2 光化学オキシダントの昼間の最高 1 時間値の年間 98 パーセントイル値の域内最高値(3 年移動平均)の経年変化

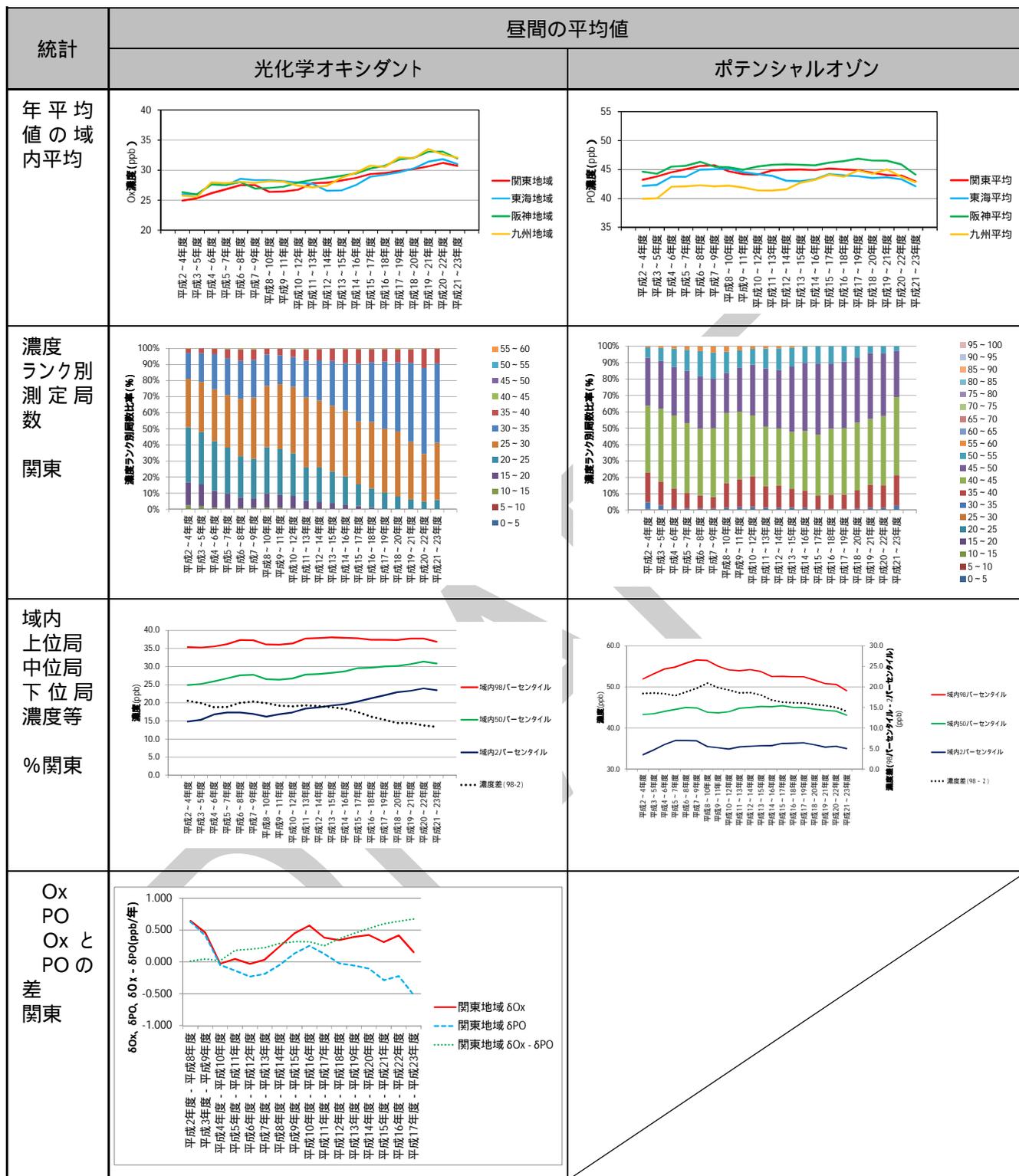
### 5.1.3 光化学オキシダント等の平均的な濃度に着目した指標の検討

平均濃度に着目した指標として、図 5-3 及び図 5-4 に示すように光化学オキシダントやポテンシャルオゾンの昼間の平均値の年平均値や季節平均値の域内平均値がある。

光化学オキシダント濃度は、いずれの優先解析地域でも経年的に濃度上昇がみられた。春季の解析やポテンシャルオゾンの解析などによって「越境汚染の影響」が強く示唆されるとともに、ポテンシャルオゾンの解析により東日本では「タイトレーション効果の低下」が光化学オキシダントの濃度上昇の要因の一つとなっていることが確認できた。

光化学オキシダントの平均値に着目した指標は、越境汚染の影響の変化やタイトレーション効果の変化を概観する指標として有効であると考えられる。

DRAFT



(注)

1. 域内上位局は域内 98 パーセンタイル値、域内中位局は域内 50 パーセンタイル値、域内下位局は域内 2 パーセンタイル値を示す。濃度差 (98-2) は上位局と下位局濃度の差を示す。
2. Ox と PO は、光化学オキシダントとポテンシャルオゾンの変化率を示す。

図 5-3 平均的な濃度に着目した指標(年間統計)

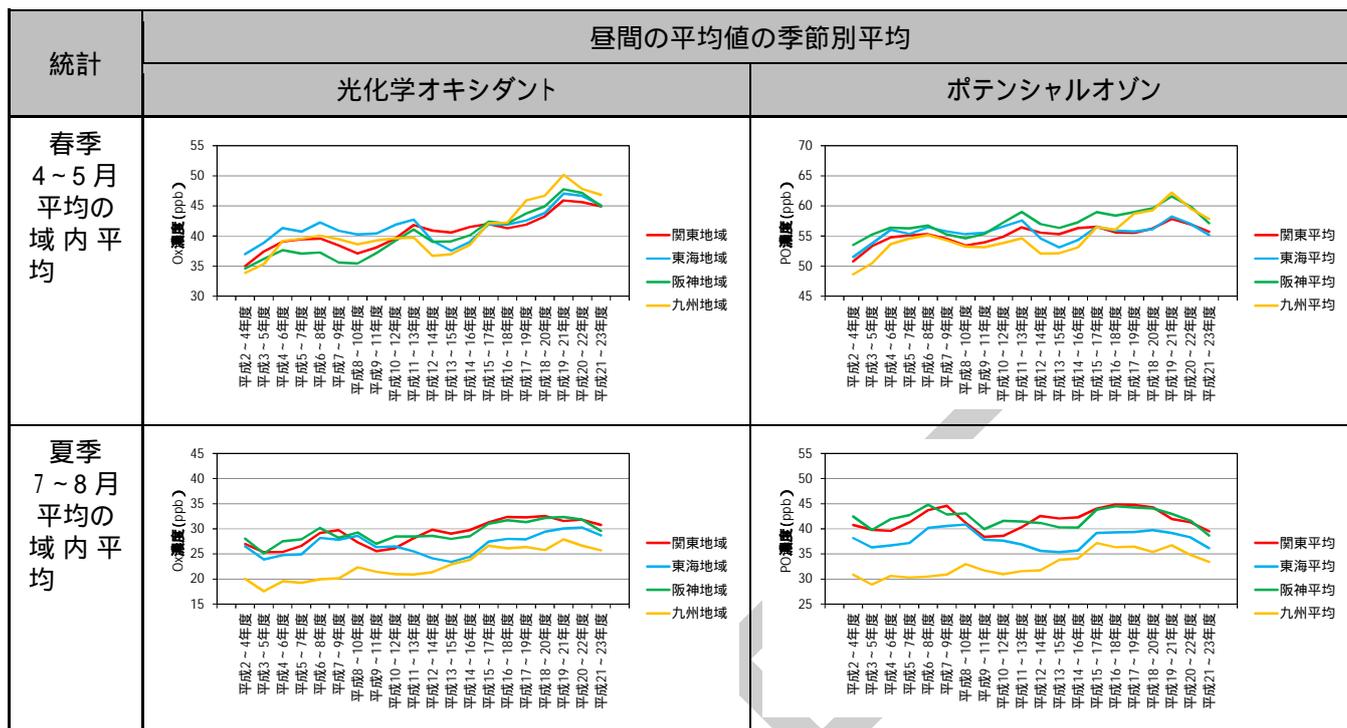


図 5-4 平均的な濃度に着目した指標(季節別統計)

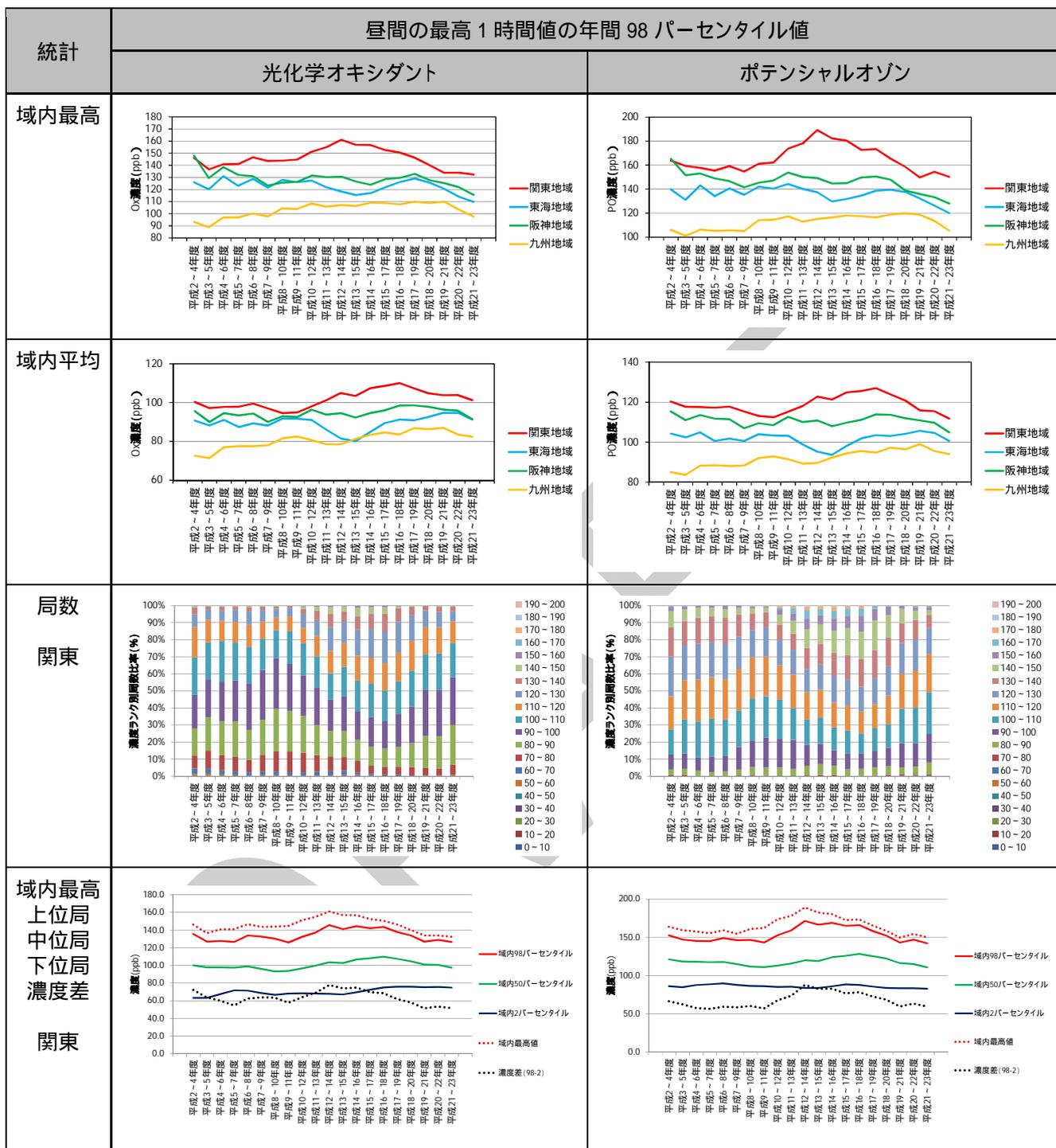
#### 5.1.4 高濃度域の光化学オキシダント等に着目した指標の検討

地域内の高濃度域の光化学オキシダント等に着目した指標として、図 5-5 に示すとおり昼間の最高 1 時間値の年間 98 パーセンタイル値がある。

光化学オキシダントの 1 時間値の昼間の最高 1 時間値の年間 98 パーセンタイル値を 3 年平均することにより比較的安定的な濃度変化を把握することができた。

高濃度の上位数%を除外した値である年間 98 パーセンタイル値において、光化学オキシダントの高濃度の低下が確認でき、濃度が低下する場合、その時期は概ね平成 18 年度頃となっていた。

DRAFT



(注)

1. 域内上位局は域内 98 パーセンタイル値、域内中位局は域内 50 パーセンタイル値、域内下位局は域内 2 パーセンタイル値を示す。濃度差 (98-2) は上位局と下位局濃度の差を示す。
2. Ox と PO は、光化学オキシダントとポテンシャルオゾンの変化率を示す。

図 5-5 高濃度域の光化学オキシダント等に着目した指標

#### 5.1.5 日最高 8 時間値に着目した指標の検討

日最高 8 時間値に着目した指標として、図 5-6 から図 5-7 に示すとおり日最高 8 時間値の年間 99 パーセンタイル値などがある。

日最高 8 時間値の解析では、高濃度の上位数%を除外した値の年間 99 パーセンタイル値と年間 98 パーセンタイル値において、高濃度域の光化学オキシダントの濃度低下が確認でき、濃度が低下する場合、その時期は概ね平成 18 年度頃となっていた。

DRAFT

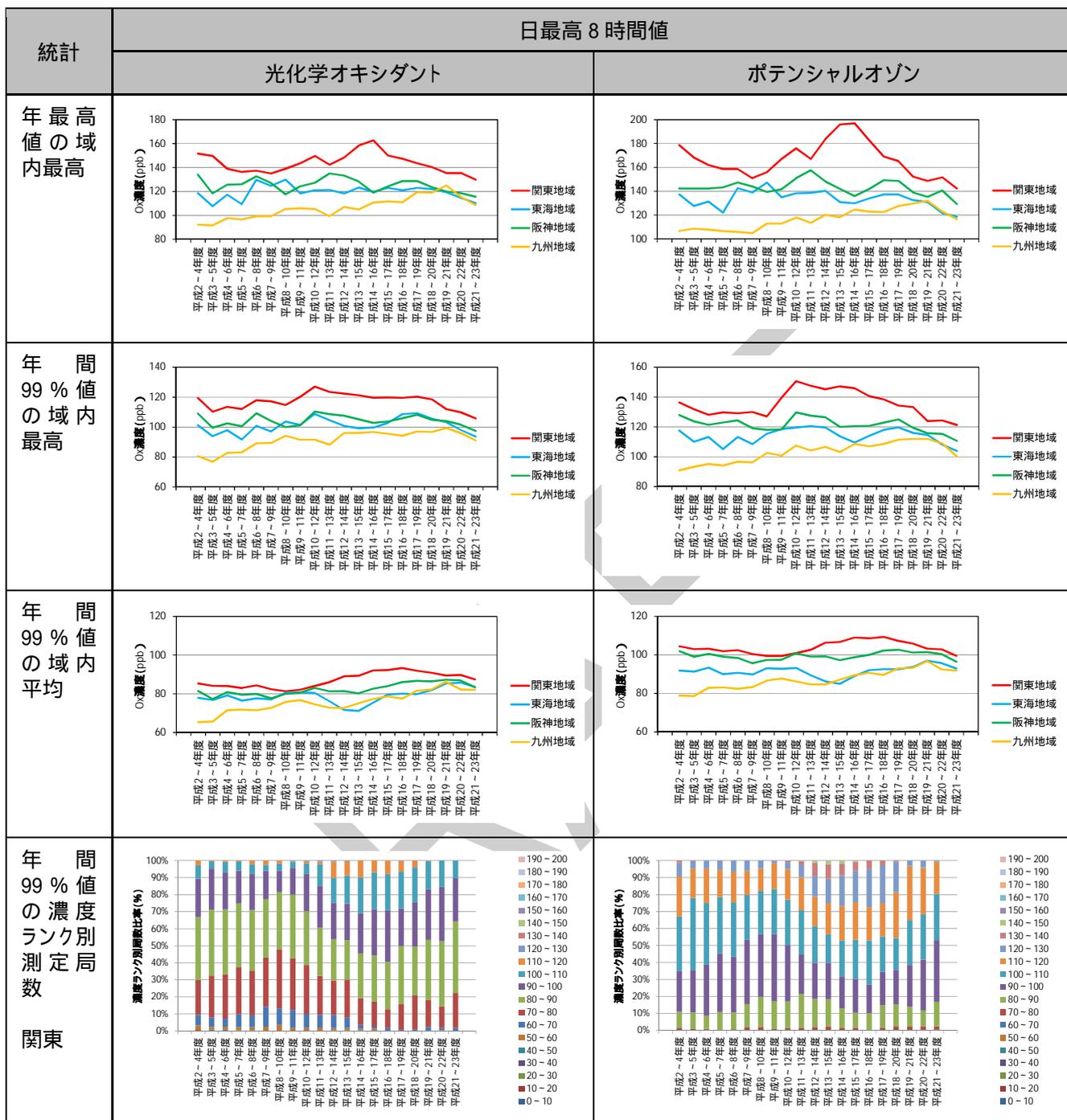
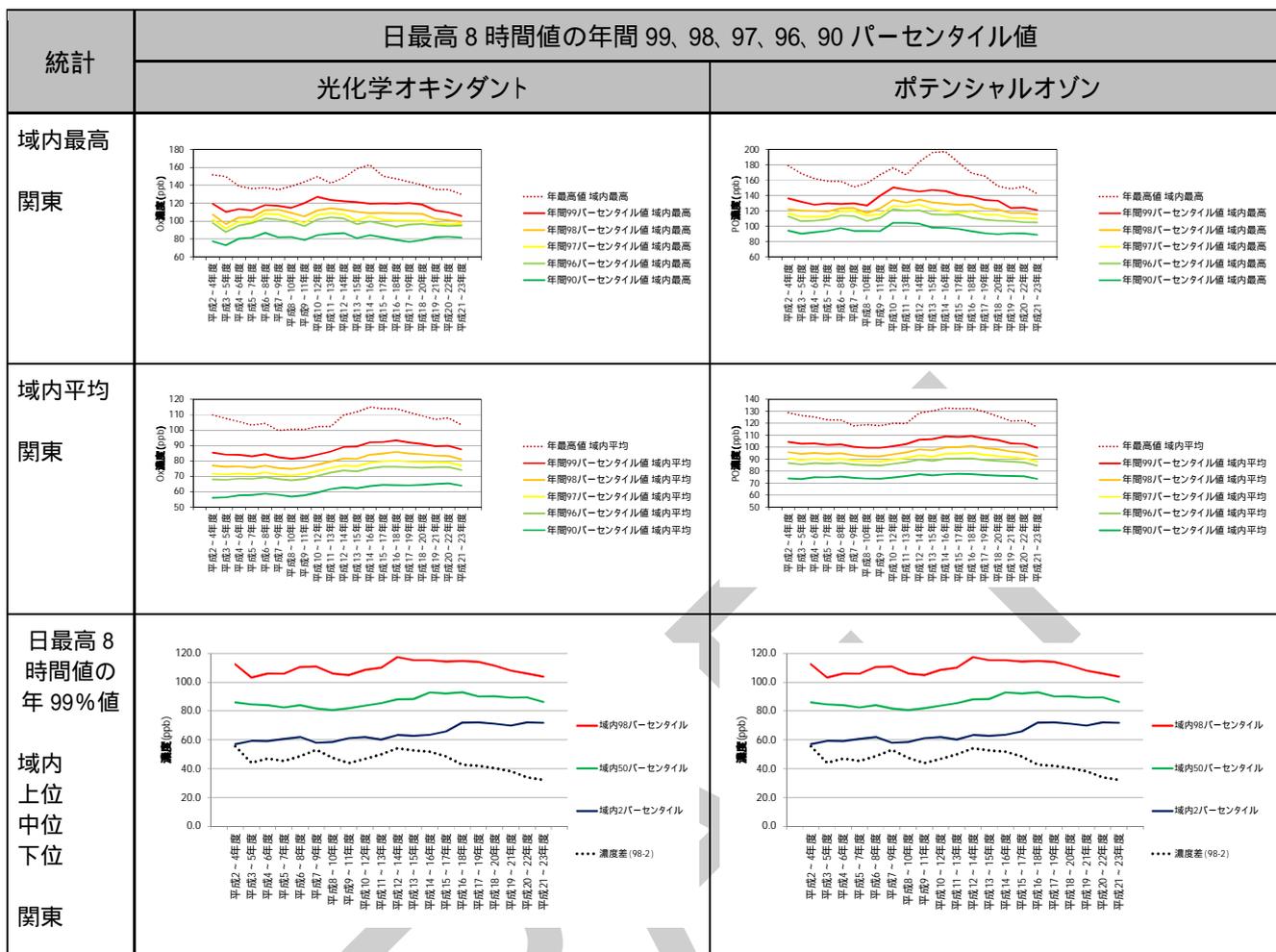


図 5-6 日最高 8 時間値に着目した指標



(注) 域内上位局は域内 98 パーセンタイル値、域内中位局は域内 50 パーセンタイル値、域内下位局は域内 2 パーセンタイル値を示す。濃度差(98-2)は上位局と下位局濃度の差を示す。

図 5-7 日最高 8 時間値に着目した指標

### 5.1.6 出現頻度や積算濃度に着目した指標の検討

光化学オキシダントの環境改善効果を適切に示す指標として、図 5-8 に示すように高濃度の影響時間や積算濃度も考えられる。

基準となる濃度以上となる時間数や積算濃度について検討を行ったところ、光化学オキシダント濃度が 120 ppb 以上となる時間数や積算濃度において、改善傾向を確認できた。しかしながら、指標となる時間数や積算濃度は地域で差が大きすぎるため、地域間の比較や、目標設定に課題がある。

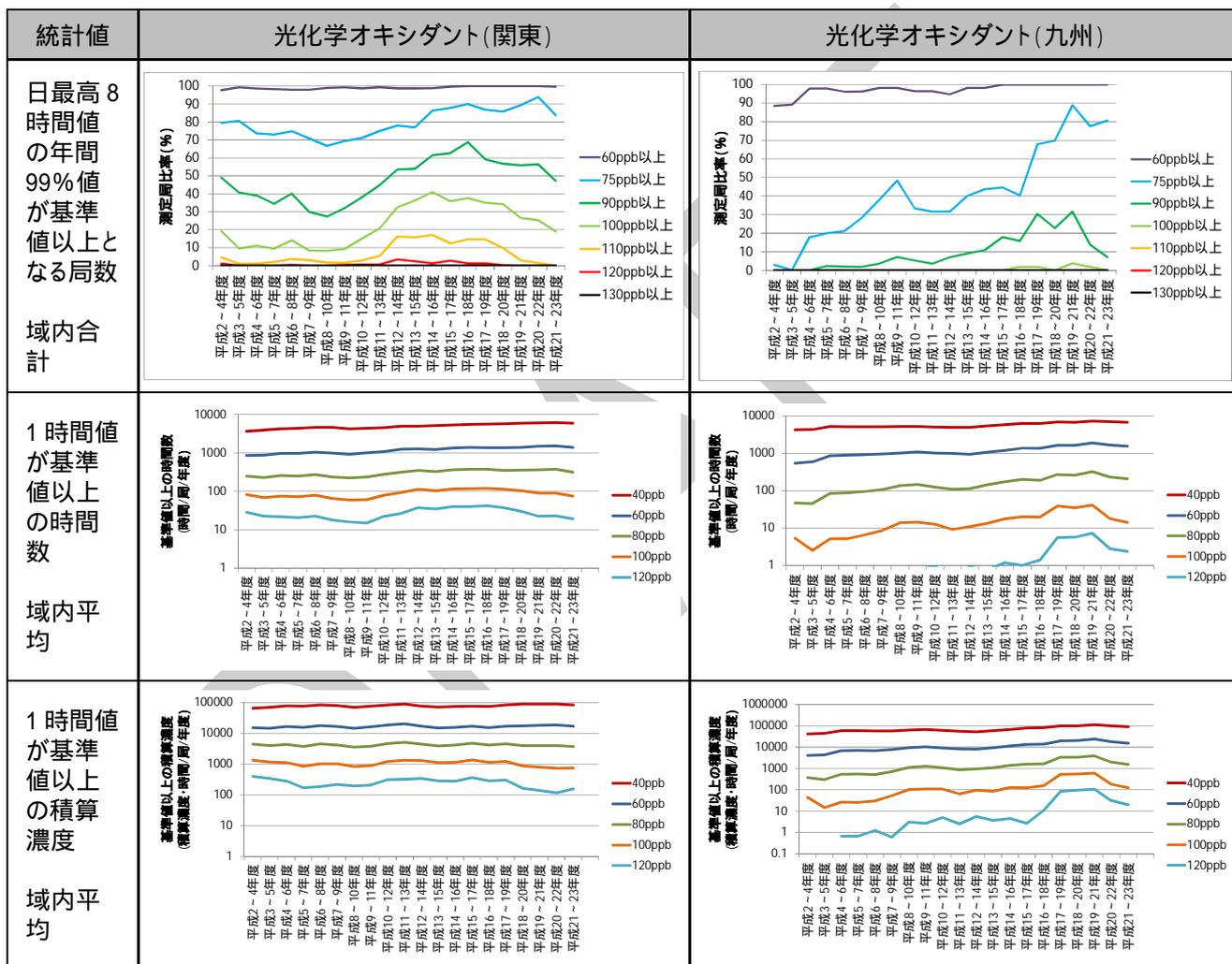


図 5-8 高濃度域の光化学オキシダントの出現頻度に着目した指標

### 5.1.7 解析の統計値と評価指標の検討のまとめ

光化学オキシダントの環境改善効果を適切に示す指標として、高濃度域の光化学オキシダント等に着目した指標や高濃度の出現頻度に着目した指標が有効であることが確認できた。

しかし、高濃度域の光化学オキシダント等の出現頻度に着目した指標は、地域内での改善を示す指標としては有効性が確認できるものの、地域間での値の差が課題となる。例えば、平成 15～17 年度に光化学オキシダントが 120ppb 以上となった積算時間は、関東で 350 ppb・時間となり、九州で数 ppb・時間となっており、地域間での差が大きく、全国で統一した目標値などの設定が難しくなると考えられる。従って、この指標は、地域毎に改善を評価する指標としては活用も可能であると考えられる。

高濃度域の光化学オキシダント等に着目した評価指標としては、1 時間値または 8 時間値に着目した評価指標が有効であった。8 時間値については、WHO や米国 EPA で評価基準として採用されるなど、光化学オキシダントの国際的な評価指標として利用され、米国 EPA は、年間第 4 位値(99 パーセンタイル値相当)の 3 年平均による評価を採用している。統計的には、8 時間値の日最高値について、年間の高濃度の上位の数%を除外し、3 年平均することにより、安定的な傾向を示す指標となることが確認できた。

以上のことから、光化学オキシダントの環境改善効果を適切に示す指標としては以下の方法を採用することが適当であると考えられる。

- ・光化学オキシダントの 8 時間値を基礎とする。
- ・日最高 8 時間値のうち年間の高濃度上位数%を除外した濃度を用いる。
- ・統計的に安定な指標とするために 3 年の移動平均を行う。

## 5.2 光化学オキシダントの日最高 8 時間値を用いた外れ値の扱いの検討

### 5.2.1 概要

光化学オキシダントの環境改善効果を適切に示す指標を検討したところ、日最高 8 時間値の年間上位数%を除外し、3 年間の移動平均をとることにより安定的な指標となることが確認された。一方、除外するデータが多いと、高濃度を特徴づける重要なイベントを除外するおそれもあり、除外するデータ数を適切に設定する必要がある。本解析では、外れ値の検討を行うことにより、除外するデータ数の設定を検討した。

光化学オキシダントを評価する指標としては、WHO は 8 時間値をガイドライン値と設定しており、米国 EPA でも 8 時間値を採用し、8 時間値の年間第 4 位値の 3 年平均値を評価の基準に用いている。本解析においても、8 時間値の傾向を検討した。

一方、光化学オキシダントの環境改善効果を適切に示す指標としては、外れ値を除外した安定的な指標を採用する必要がある。EPA の場合、年間第 4 位値を採用することで、高濃度上位の約 1%を除外し、さらに 3 年平均することにより安定性を増している。

国内では、二酸化窒素や浮遊粒子状物質では、年間 98%値や 2%除外値を採用し、高濃度を 2%除外した評価を行っている。光化学オキシダントでも安定的な指標を採用するためには同様の処理が必要となるが、除外を大きく設定すると、重要な高濃度イベントを排除しすぎ、除外が小さすぎると特異な高濃度が年間の代表値となる恐れがある。

本調査では、除外するデータ数の設定を検討するために、国内の光化学オキシダント濃度の測定値を用いた 8 時間値でのオゾン汚染の評価の検討事例<sup>20</sup>を参考に、統計手法のひとつで一般的に使われる外れ値の評価により、特異的な高濃度イベントの除外数を検討した。

一般に、外れ値とは、統計において他の値から大きく外れた値であり、異常値や特異な現象による大きな値などが含まれることとなる。光化学オキシダントでは、機器故障などの異常値や、特異的な高濃度が外れ値に該当する。しかしながら、本調査で解析に用いた測定値は、地方自治体や国ですでにスクリーニングがなされ、機器異常等の異常値は除外されたデータである。したがって、本調査でいう外れ値は、「何らかの要因で引き起こされた特異的な高濃度」であるとした。この要因の例としては、気象要因があり、異常な猛暑による高濃度などが該当する。

また、外れ値としては、時間的な観点から見た外れ値と、空間的な観点から見た外れ値がある。前者の例としては、数年に 1 回出現しか出現しないような高濃度日があり、後者の例としては、地域の中で他の測定局と比べ特異的に高い濃度を示す測定局の濃度が該当する。本解析では、時間的な観点から見た外れ値の状況と、空間的な観点から見た外れ値について検討を行った。

表 5-2 外れ値の定義

名称	定義
一般的な外れ値	統計において他の値から大きく外れた値であり、異常値や特異的な現象による高濃度などが含まれる。
異常値	測定機器の故障や不具合による異常な値
外れ値(本調査)	何らかの要因で引き起こされる特異的な高濃度 時間的な観点から見た外れ値の例: 数年の 1 度起こるような特異的な高濃度日 空間的な観点から見た外れ値の例: ある年度において地域内で、他の局よりも特異的に高い濃度を示す測定局の濃度

DRAFT

### 5.2.2 外れ値の評価方法

外れ値の評価方法は、大泉ら(2013)<sup>20</sup>の解析方法を参考に、一般的に用いられる評価方法<sup>21</sup>を用いた。

サンプルデータから 25 パーセンタイル値(Q1)と 75 パーセンタイル値(Q3)を求め、この差の 1.5 倍を Q3 に加えた値を閾値とし、この値を超えるデータを外れ値とした。模式図を図 5-9 に示す。

$$\text{外れ値} > Q3 + (Q3 - Q1) \times 1.5$$

一般的には外れ値は、統計的に他の値から大きく外れた値であり、異常値や特異的な現象によるデータを示す。異常値は測定機器の故障や通信異常による異常な値である。本解析で用いた測定データは、国及び地方自治体がスクリーニングしており、異常値が除外されたデータである。このことから、本解析での外れ値には異常値は含まれず、特異的な現象により引き起こされた高濃度を示すこととなる。

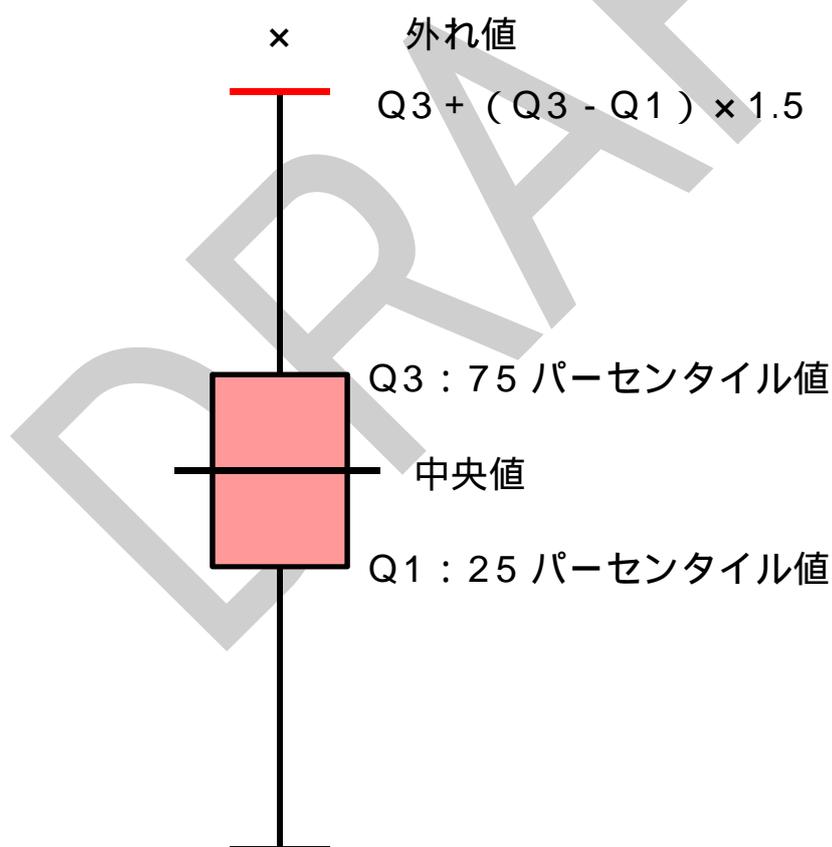


図 5-9 外れ値の評価方法(模式図)

<sup>21</sup> Douglas C.M., George C.R. : Applied Statistic and probability for Engineers, pp.37-38, John Wiley & Sons (1999).

### 5.2.3 外れ値を検討する上での注意点

#### (1) 外れ値の除外と高濃度イベントの関係

濃度上位の高濃度イベントを除外することにより安定的な指標とすることができる一方で、除外するデータ数を多く設定すると重要な高濃度イベントさえも除外してしまう恐れがある。

除外のデータ数(率)と高濃度イベントの関係を整理するために、年間の濃度上位 1~10%のデータを除外した場合に、対象となるイベントの程度を把握した。

関東と九州の 8 時間値の日最高値の域内最高値を用いて除外される高濃度イベントを把握した。この結果を図 5-10 に示す。図 4-3 で示したように、高濃度域の光化学オキシダント濃度の状況で、濃度が高くなった年度は、関東で平成 22 年度、九州で平成 19 年度であった。ここでは、これらの年度を事例とした解析結果を示した。

平成 22 年度の関東の場合、年間のうち高濃度イベントを 1%除外した場合、4~9 月のデータのうち 3 日分の高濃度イベントが除外された。10%除外するとほとんどの高濃度日が除外されることとなった。

平成 19 年度の九州についてであるが、この年は 5 月に大規模な越境汚染が指摘された年度である。九州では除外する高濃度イベントを年間の 2%程度とした場合、4~5 月の高濃度日をかなり除外する結果となった。

また、この例では、1 年間のデータにより外れ値を評価した。ここで外れ値となった高濃度日は、他の年度では必ずしも外れ値ではないことがある。特に冷夏の年では、高濃度イベントが少なくなる傾向があるため、平均的な年では外れ値とならないような高濃度も、冷夏の年では外れ値として評価される恐れがある。これは、単年度で評価した特異的な高濃度が、数年スケールで見た場合、特異的な高濃度ではなく除外が不要な現象であることもある。このため、外れ値の評価期間について注意して解析する必要がある。

このように、除外のデータ数の設定は高濃度イベントをどれだけ除外するかに効いてくるため、可能な限り高濃度イベントを残す必要がある。一方で、指標を検討する際には、安定的な指標を得る工夫も必要となる。

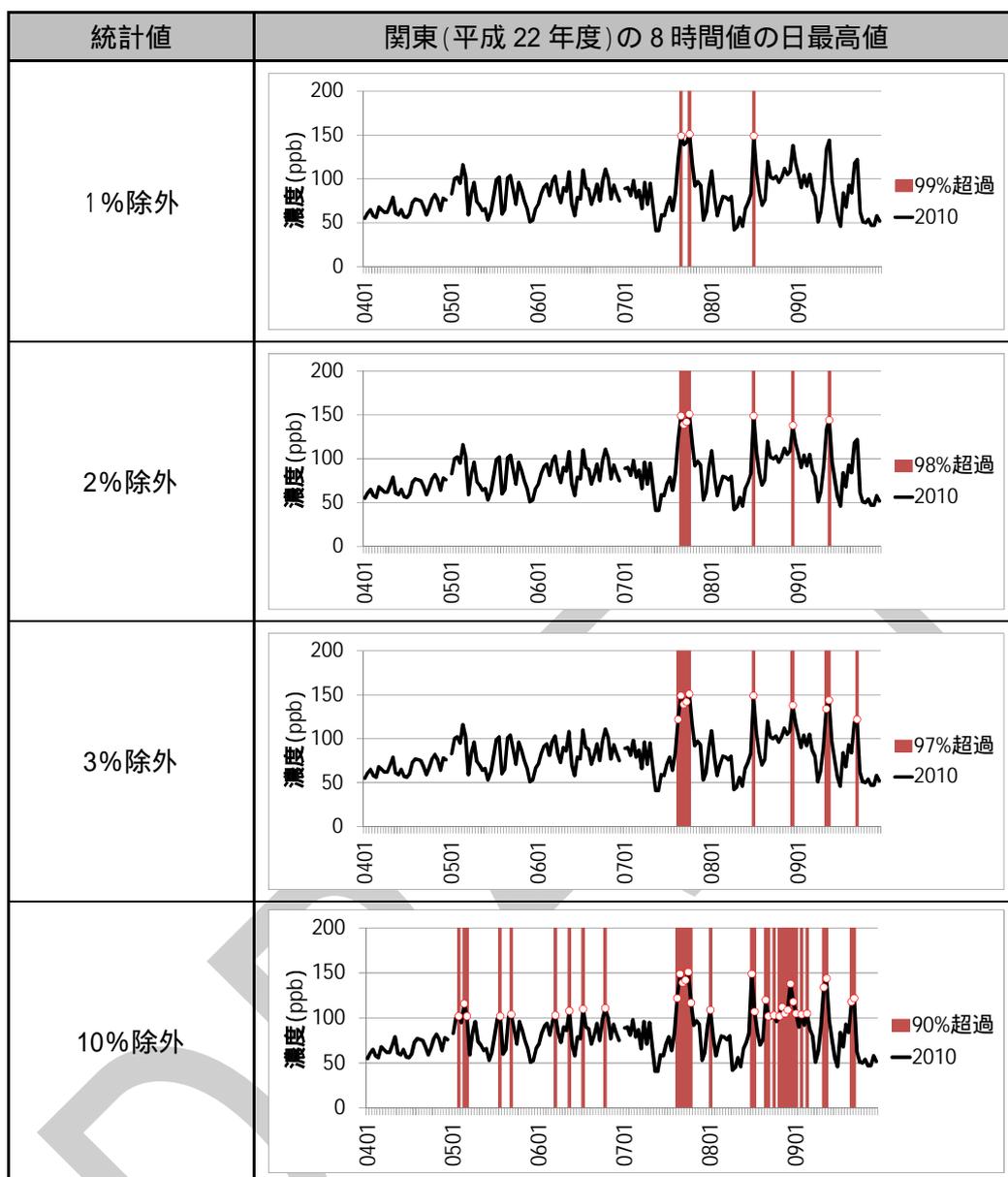


図 5-10 除外率と除外される高濃度イベントの関係(関東、平成 22 年度)

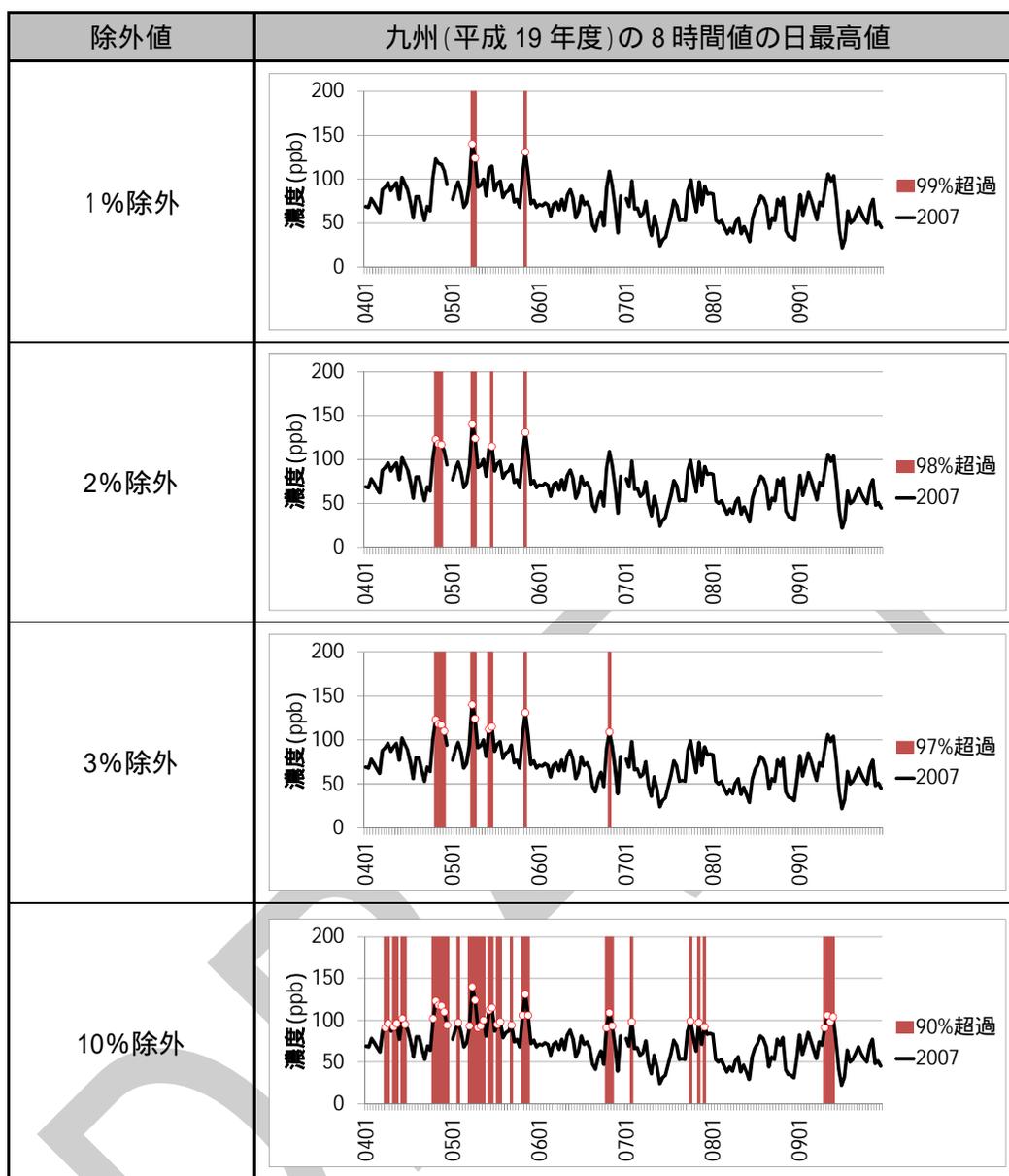


図 5-11 除外率と除外される高濃度イベントの関係(九州、平成 19 年度)

(2) 外れ値を判定する濃度の算出期間

外れ値の検討をする上で、75 パーセンタイル値と 25%パーセンタイル値を算出する期間の設定も、外れ値の評価に影響を与える。

光化学オキシダントの場合、高濃度が出現しやすい期間は概ね 4～9 月頃で、冬季は光化学反応が低下し、高濃度を引き起こすことはほとんどないと考えられる。このため、年間データで 25、75 パーセンタイル値を求めた場合と、4～9 月頃の暖候期で Q1、Q3 を求めた場合では、外れ値を判定する閾値は後者の方が濃度は高くなる。

具体例を示すと図 5-12 となる。青の帯の範囲の下限が年間データを用いた際の 25 パーセンタイル値、上限が 75 パーセンタイル値を示し、青線がこれらを基に求めた外れ値を判定する閾値となる。この線を超える青色の × 印は年間データを用いた場合の外れ値となる。一方、4～9 月のデータで外れ値を評価する場合、Q1、Q3 は赤色の帯の下限と上限となり、赤線が閾値となる。この場合、外れ値は赤色の × 印のみとなる。

このように、外れ値の閾値を決める期間によっても外れ値の評価結果は大きく異なる。光化学オキシダントの場合、高濃度が出現しやすい時期は 4～9 月で、光化学反応の条件は 10～3 月と大きく異なる。

光化学オキシダントの場合、高濃度となりやすい 4～9 月(暖候期)のデータを用いて評価することも一つの手法であると考えられる。

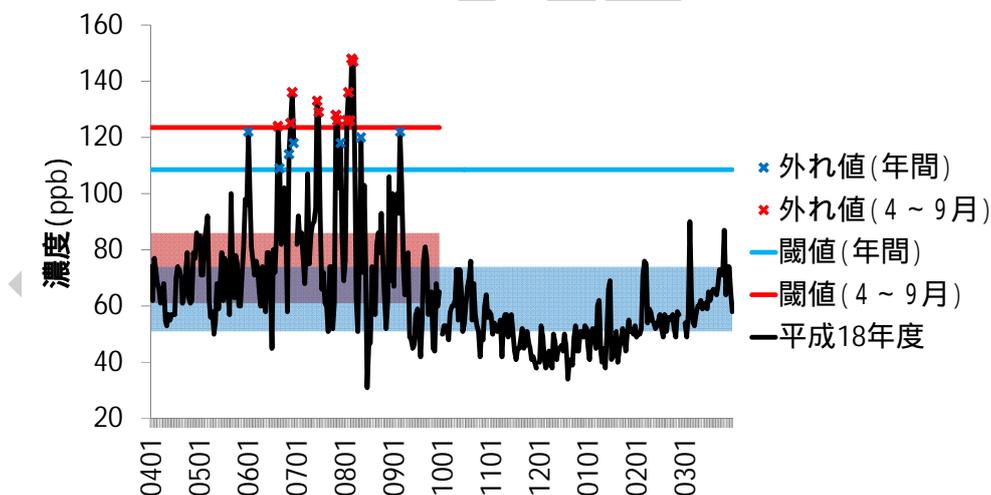


図 5-12 外れ値の評価例

### 5.2.4 時間的な観点から見た外れ値の検討

#### (1) 外れ値を検討する指標と判定基準の算定期間と判定手順

外れ値の判定は、測定局毎に行うが、その判定のためのデータの期間は暖候期が適当と考えられる。一方、光化学オキシダントは年々変動が大きいため、高濃度が出現しなかった年では外れ値が低く見積もる恐れがある。長期的に見て特異的な高濃度は除外する必要性はあることから、外れ値の評価では測定局毎の 3 年間の暖候期のデータを用いて、測定局毎に外れ値の判定を行った。

外れ値を評価した指標は、日最高 8 時間値の暖候期(4~9 月)の統計値の 3 年移動平均値とした。

表 5-3 外れ値の判定方法

項目	内容
外れ値かを評価した指標	日最高 8 時間値の暖候期(4~9 月)の統計値(最高値、99、98、97 パーセントイル値)の 3 年移動平均値
外れ値を判定したデータ	過去 3 年間の暖候期(4~9 月)の日最高 8 時間値から閾値を算出して、指標(統計値の 3 年移動平均値)と比較することにより判定

外れ値の判定は、測定局毎に以下の手順で行った。

過去 3 年間の暖候期の日最高 8 時間値から Q1、Q3 を計算

例)2009 年 4~9 月、2010 年 4~9 月、2011 年 4~9 月で Q1,Q3 を計算

の Q1 と Q3 より外れ値の閾値を計算

例) から外れ値の閾値(図中の - )を計算

過去 3 年間の暖候期の日最高 8 時間値から各年度の暖候期最高値、99 パーセンタイル値、97 パーセンタイル値などを計算

例)2009 年、2010 年、2011 年で統計値から 3 年平均値を算出(図中の ×、○、◇)

が の閾値を超えるかどうかを判定

例)図中の年最高値 ×と暖候期 99 パーセンタイル値 は外れ値と判定。98、97 パーセンタイル値(○、◇)は外れ値ではないと判定

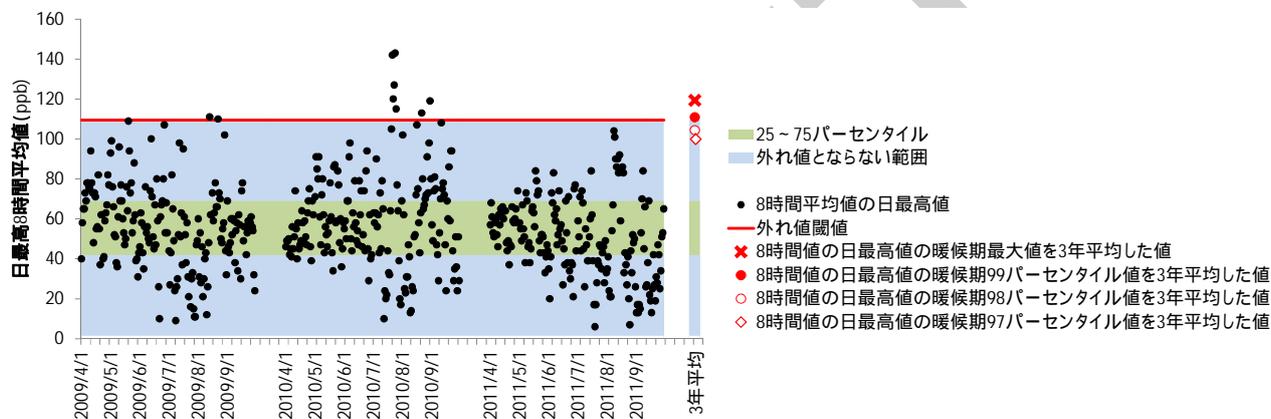


図 5-13 外れ値の検討例

## (2) 時間的な観点から見た外れ値の検討結果

### ア. 外れ値の検討の例

本解析では、3 年間の 4~9 月のデータから 25 パーセンタイル値及び 75 パーセンタイル値を求め、外れ値を判定する濃度を求めた。この閾値と各局の暖候期統計値(暖候期の最高値、暖候期 99、98、97 パーセンタイル値)の 3 年平均値を比較し、統計値が外れ値かどうかを判別した。例えば、平成 20~22 年度の統計値を評価する外れ値判定の閾値は、平成 20~22 年度の 4~9 月のデータから求めた。外れ値の評価は優先解析地域を対象とした自治体をすべての測定局を対象とした。

統計値の外れ値の評価例を図 5-14 に示す。この図は平成 20~22 年度の測定局別の外れ値の判定値と各指標値を示したものである。図中の紫色の棒グラフの上端が外れ値を判定した閾値を示し、評価対象となる統計値である暖候期の最大値及び暖候期の 99、98、97 パーセンタイル値の 3 年移動平均値が、この値を超えた場合には、その局で比較した統計値は外れ値として評価した。

この平成 20~22 年度では、暖候期の最大値を外れ値と判定した局数は、全体の 59.3%であった。同様に暖候期 99 パーセンタイル値を外れ値として判定した局数は全体の 15.3%、暖候期 98 パーセンタイル値では全体の 0.3%の局数で外れ値と判定した。

### イ. 統計指標が外れ値となる局数の経年変化

各指標が外れ値となる局数が経年変化する可能性があることから、各指標が外れ値と判定される局数について経年変化を整理した。優先解析地域内(関東、東海、阪神、九州)の解析対象となったすべての測定局で、年度毎に各指標が外れ値となるかどうかを判定し、その局数比率を整理した。この結果を図 5-15 に示す。また、全期間の局数比率と、期間後半の局数比率を表 5-4 エラー! 参照元が見つかりません。 に示す。

この結果、暖候期の統計値が外れ値となる局数には経年変化がみられた。暖候期最大値が外れ値と判定された局数の比率は全期間の平均で 65%となっていた。暖候期 99 パーセンタイル値が外れ値と判定された局数の比率は全期間の平均で 21%、暖候期 98 パーセンタイル値で 5%、暖候期 97 パーセンタイル値で 1%となっていた。

とは、優先解析地域すべての局で外れ値と判定された局数を整理したものである。地域別に同様の解析を行ったところ図 5-16 及び表 5-5 の結果が得られた。関東の各測定局の統計指標が外れ値となる局数を整理したところ、他の地域に比べ、統計指標が外れ値と判定される局数が多くなる傾向がみられた。各統計指標別に外れ値と判定された局数比率を全解析期間で平均したところ表 5-5 となった。各地域とも暖候期 98 パーセンタイル値が外れ値と判定された局数は、0.0~8.1%程度局で外れ値と判定された。

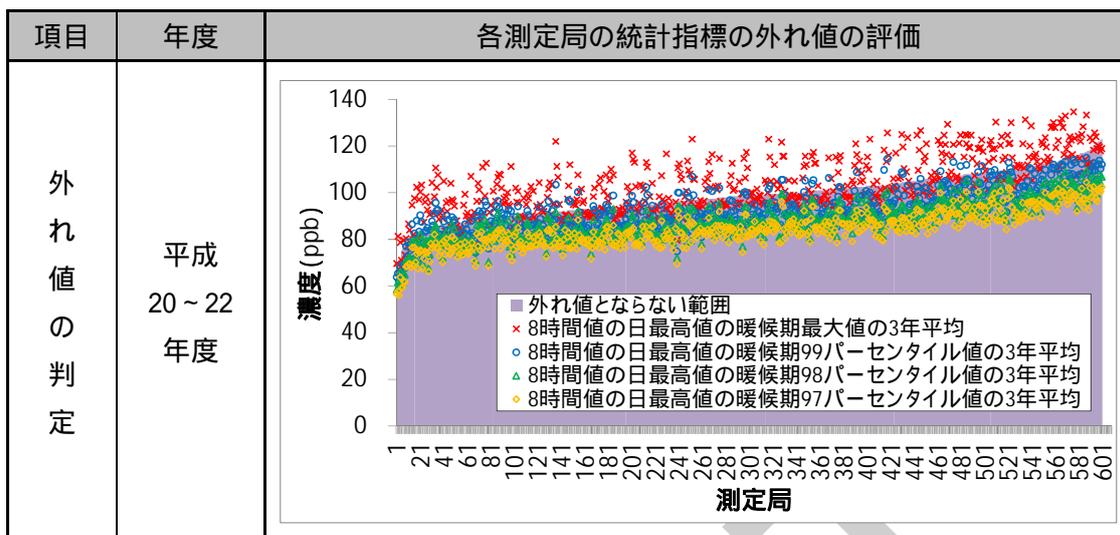


図 5-14 各測定局の統計指標の外れ値の評価(平成 20 ~ 22 年度、全地域)

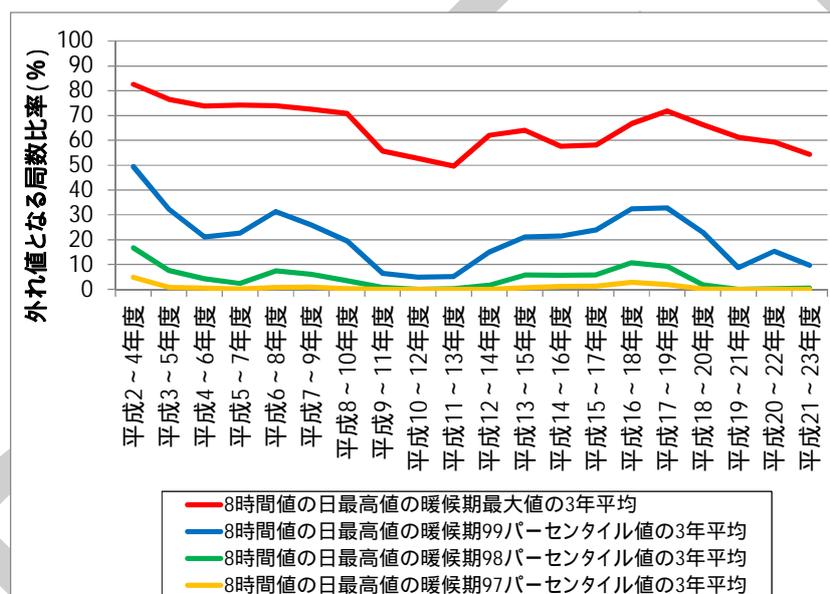


図 5-15 測定局別統計指標が外れ値となった局数の比率(経年変化、全地域)

表 5-4 測定局別統計指標が外れ値となった局数の比率(全地域の平均値)

統計指標	統計指標が外れ値と評価された局数の比率(H2 ~ 4 から H21 ~ 23 の平均)
暖候期最大値	65.2%
暖候期 99 パーセンタイル値	21.1%
暖候期 98 パーセンタイル値	4.5%
暖候期 97 パーセンタイル値	0.8%

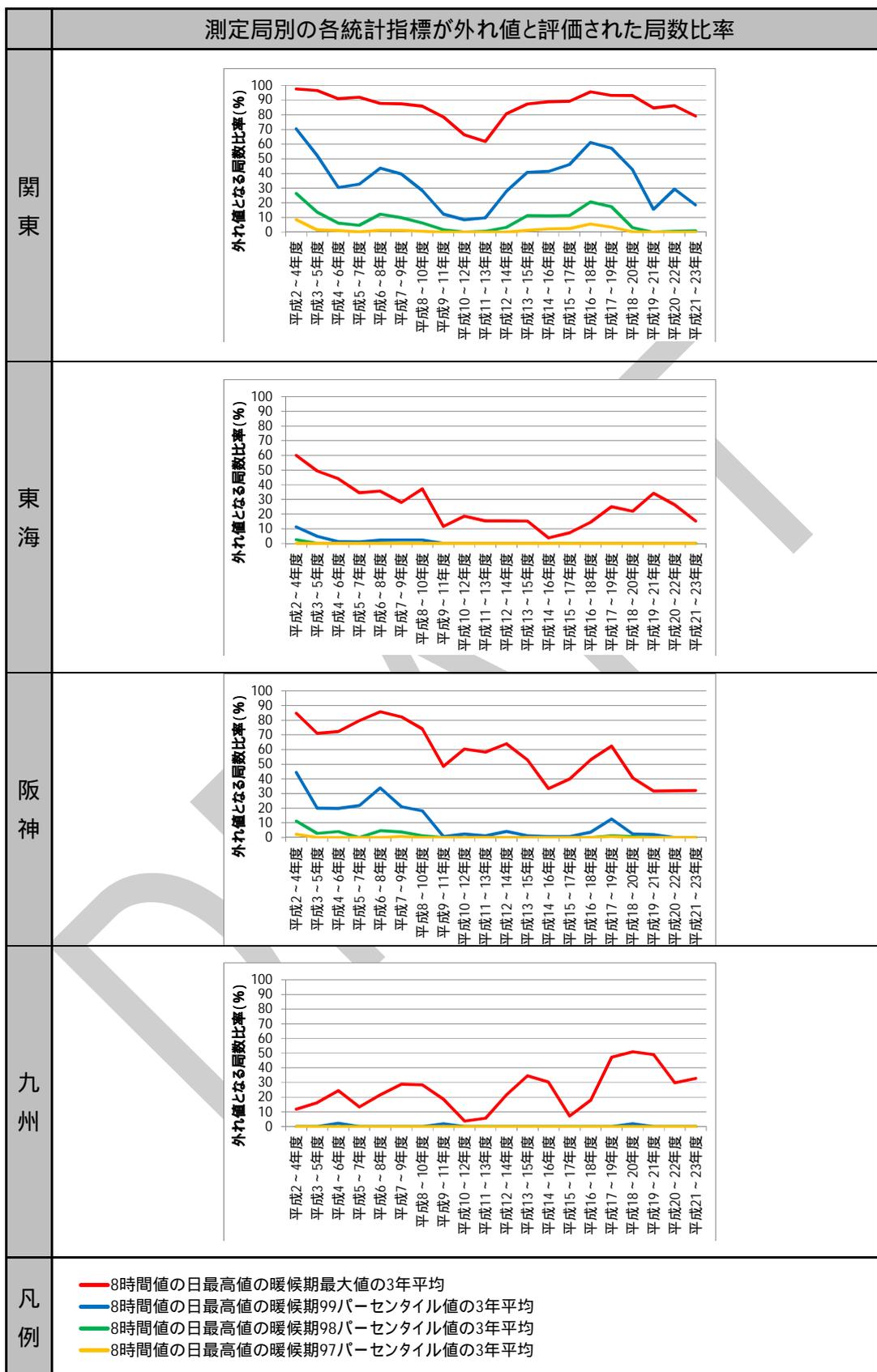


図 5-16 測定局別統計指標が外れ値となった局数の比率(経年変化、地域別)

表 5-5 測定局別統計指標が外れ値となった局数の比率(地域別、全期間平均)

統計指標	統計指標が外れ値と評価された局数の比率 (H2～4 から H21～23 の平均)				
	全地域	関東	東海	阪神	九州
暖候期最大値	65.2%	86.2%	25.6%	57.9%	24.7%
暖候期 99 パーセンタイル値	21.1%	35.5%	1.3%	10.5%	0.3%
暖候期 98 パーセンタイル値	4.5%	8.1%	0.1%	1.5%	0.0%
暖候期 97 パーセンタイル値	0.8%	1.5%	0.0%	0.2%	0.0%

DRAFT

(3) 年間統計値と暖候期統計値の関係

指標としての行政上の利用のしやすさを考えると年間統計値が扱いやすいと考えられる。高濃度域の光化学オキシダントが出現する期間は暖候期(4~9月)が大半であるので、年間 99 パーセンタイル値も暖候期に出現すると考えられる。

年間 99 パーセンタイル値は、年間第 4 位値であるとする

$$\text{年間(365日)の第4位} = 4/365 \times 100 = 1.1\%$$

$$\text{暖候期(4~9月)の第4位} = 2/(30+31+30+31+31+30) \times 100 = 2.2\%$$

となり、暖候期 98 パーセンタイル値は、年間 99 パーセンタイル値に相当すると考えられる。

この関係を確認するために、平成 2~23 年度のデータを用いて年間 99 パーセンタイル値の 3 年平均と暖候期 98 パーセンタイル値の 3 年平均を比較した。この結果を図 5-17 に示す。この結果、年間 99 パーセンタイル値と暖候期 98 パーセンタイル値は概ね一致がみられた。

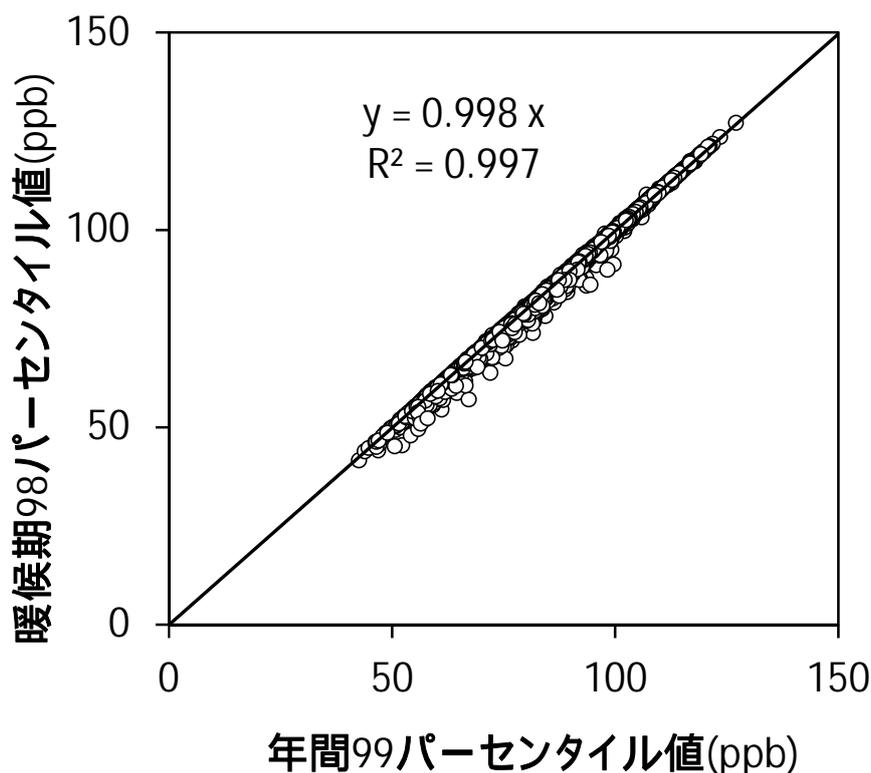


図 5-17 年間統計値と暖候期統計値との関係

### 5.2.5 空間的な観点から見た外れ値の検討

特定の測定局が周りの局に比べ特異的に高濃度であれば、その局は空間的に特異な局として除外して評価することが必要となる。

そこで、局別の光化学オキシダントの 8 時間値の日最高値の年統計値(年最高値、年間 99、98、97、96 パーセンタイル値)の 3 年移動平均値に、空間的に特異的な高濃度を示す局が存在するかどうかを地域内の測定局濃度の 25、75 パーセンタイル値から外れ値の閾値を求め、各測定局濃度がそれより大きな濃度となるか調べた。優先解析地域の対象自治体のすべての測定局を対象とした。この結果を図 5-18 に示す。

この結果、いずれの年統計値でも平均で 1.0~3.0%の外れ値となる局がみられた。時間的な外れ値の評価に比べ、外れ値となる局数は少ないことから、空間的な特異局の除外を考慮する必要性は小さいと考えられる。

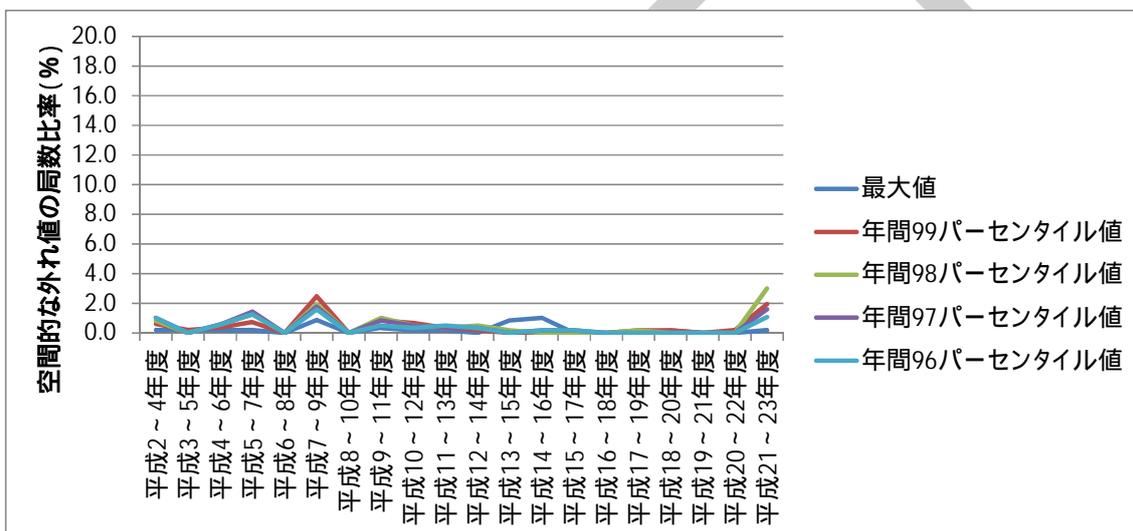


図 5-18 空間的な外れ値の検討

## 5.2.6 統計指標の外れ値を用いた検討のまとめ

安定的な指標の検討のために、外れ値の扱いについて検討した。外れ値は時間的な外れ値と空間的な外れ値の両方について検討した。この結果は以下の通りであった。

### 【統計指標の外れ値を用いた検討】

- 光化学オキシダントの環境改善効果を適切に示す指標では、特異的な高濃度である外れ値を除外する一方で、高濃度イベントをできるだけ除外しすぎないバランスが重要となる。
- 外れ値の閾値を評価する期間は、光化学オキシダントの出現傾向を考慮して 4～9 月が適当と考えられる。
- 光化学オキシダントの年々変動の大きさを考慮して、暖候期(4～9 月)において 3 年間の長期的な出現状況を加味して外れ値の評価を行った。この結果、暖候期における各測定局の濃度上位 2%程度を除外することにより、比較的安定的な指標を得ることができることを確認した。
- 暖候期 98 パーセンタイル値と年間 99 パーセンタイル値を比較したところ、ほぼ一致することを確認した。このことから、光化学オキシダントの暖候期 98 パーセンタイル値を用いて濃度を評価することにより、年間 99 パーセンタイル値と同等の評価が可能であることが確認できた。
- 空間的な外れ値の検討の結果、いずれの年統計値でも空間的に特異な局は統計的に 1～3%程度存在する。時間的な外れ値局数比率に比べ、比率は小さいことから空間的な外れ値を考慮する必要はない。

### 【環境改善効果を適切に示す指標】

- 8 時間平均濃度(8 時間値)を基礎とする。
- 日別に 8 時間値の日最高値(日最高 8 時間値)を求める
- 年間の日最高 8 時間値のうち上位 1%を除外した濃度(年間 99 パーセンタイル値)を求める。
- 年間 99 パーセンタイル値を 3 年間平均した濃度を指標とする。
- シミュレーション等を用いた光化学オキシダントの対策検討では、暖候期の 98 パーセンタイル値による評価を用いても、年間 99 パーセンタイル値の傾向と概ね同じ傾向が得られることを確認した。

### 5.3 日最高 8 時間と既存指標の関係

光化学オキシダントの環境改善効果を適切に示す指標として 8 時間値を基本とした指標を採用した場合、従来から用いられている 1 時間値を基礎とした指標との関係を整理する必要がある。

#### 5.3.1 埼玉県を例とした 8 時間値と 1 時間値の関係

埼玉県の測定値を用いて、日最高 8 時間値と昼間の最高 1 時間値の散布図を作成し、関係を検討した。年度毎に経年変化する可能性もあることから、年度毎に散布図を作成し、一次回帰式を求めた。図 5-19 に平成 2、12、22 年度の散布図を示す。また年度別の一次回帰式の傾きと切片を図 5-20 に示す。

この結果、年度別の回帰式の傾きと切片は概ね横ばいであり、散布図は概ね同じばらつきとなっていることから、平成 19～23 年度の 5 年間のデータを用いて解析を行うこととした。

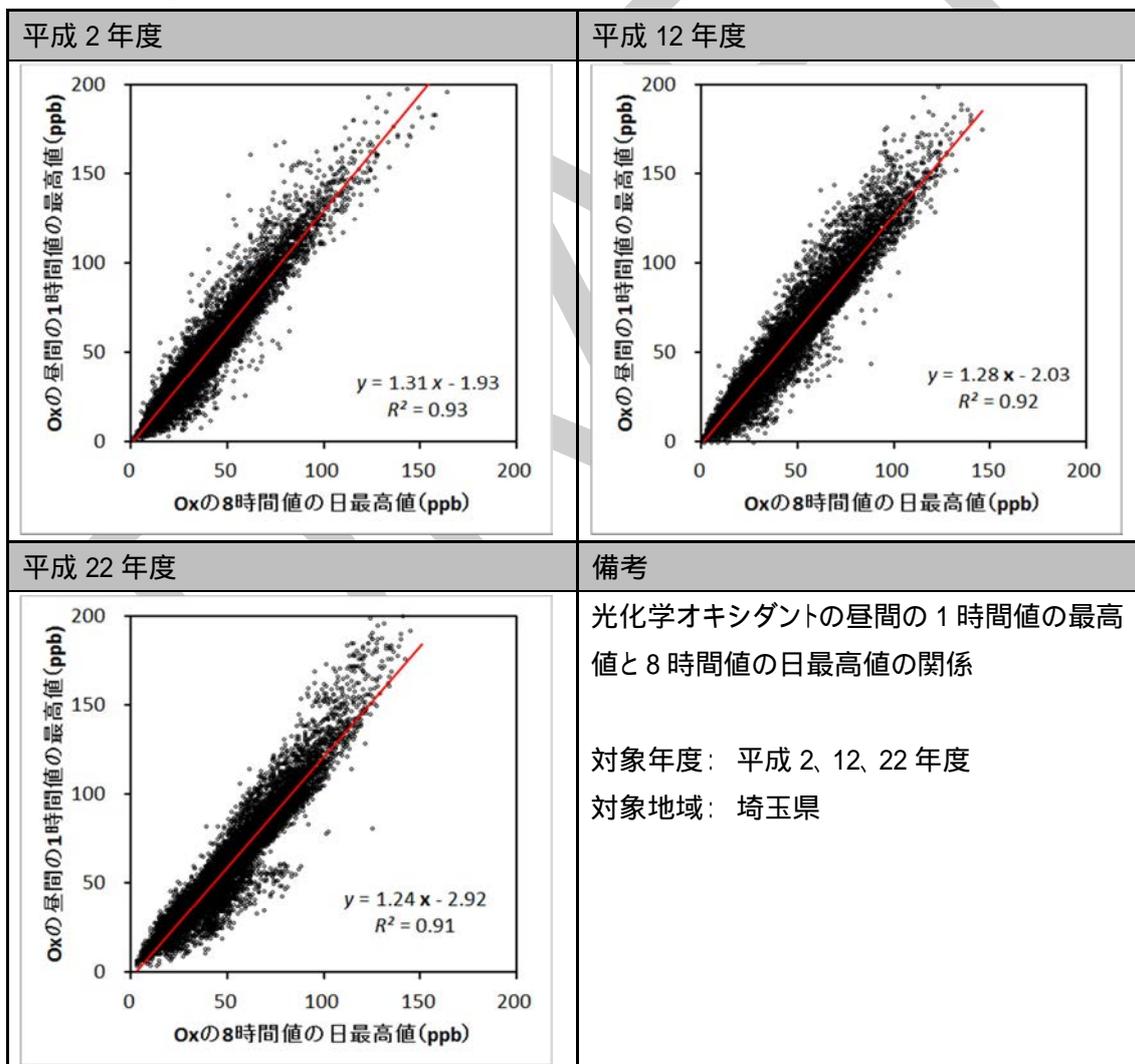


図 5-19 8 時間値と 1 時間値の関係(平成 2、12、22 年度)

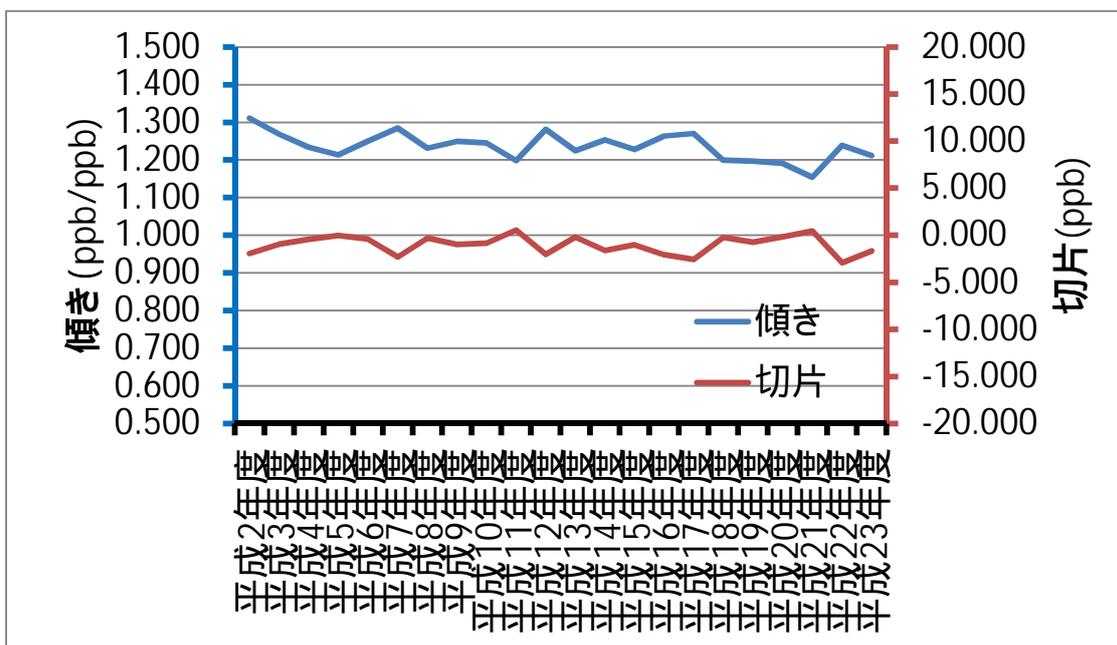


図 5-20 8 時間値と 1 時間値の関係 (一次回帰式の傾きと切片、埼玉県)

DRAFT

### 5.3.2 各地域の 8 時間値と 1 時間値の関係

平成 19～23 年度の 8 時間値と 1 時間値の関係を地域毎に整理した。地域内で差が考えられることから、発生源が集中する地域と風下地域を選定し、都府県別の散布図を作成した。都府県別散布図を図 5-21 に示す。一次回帰式と 1 時間値の各濃度に相当する 8 時間値を表 5-6 に、一次回帰式と 8 時間値の各濃度に相当する 1 時間値を表 5-7 に示す。

関東の場合、1 時間値の各濃度に相当する 8 時間値は、発生源が集中する東京で濃度が低く、風下で内陸になる栃木県で濃度が高くなる傾向がみられた。優先解析地域別には他の地域に比べ九州で濃度が高くなる傾向があった。

DRAFT

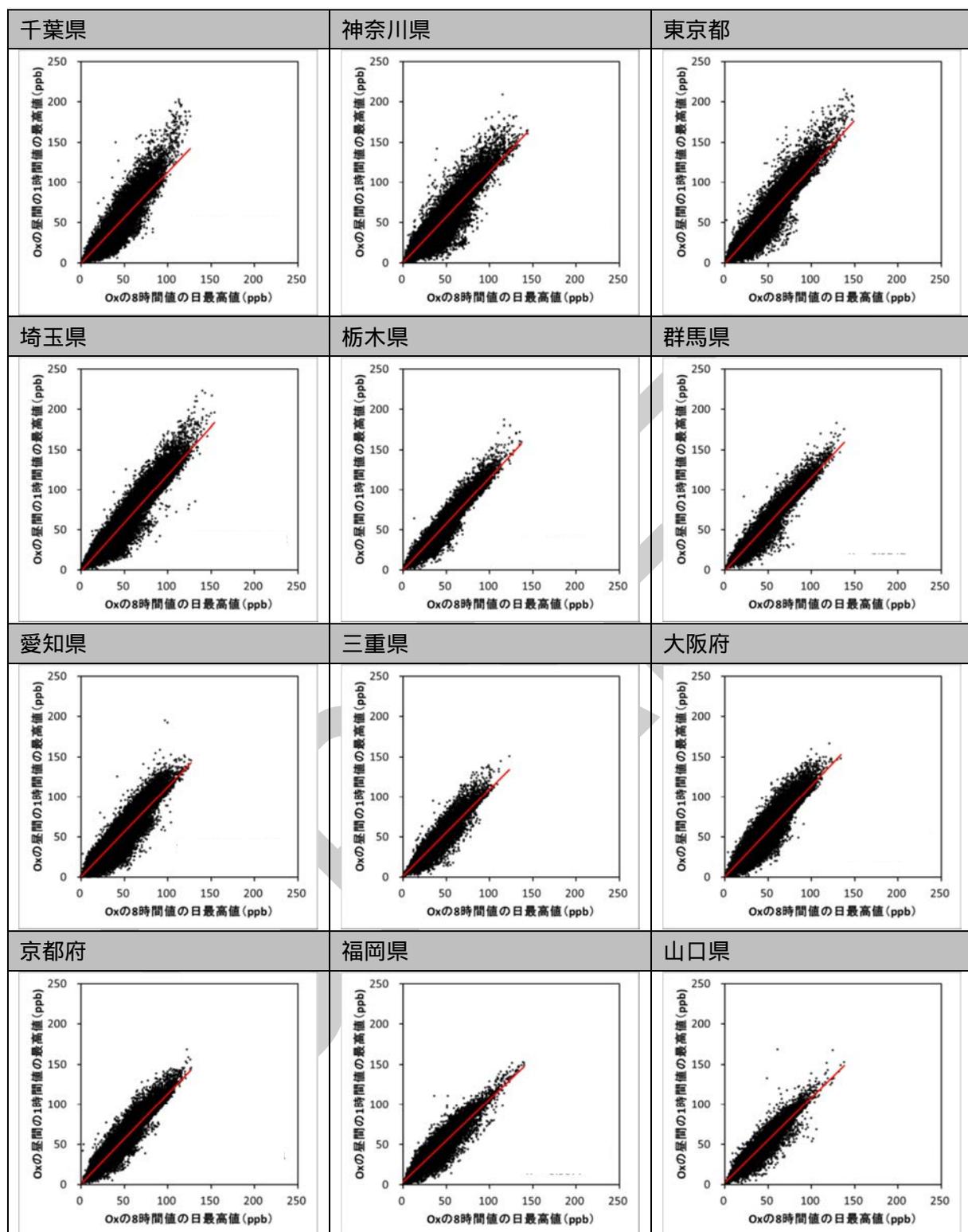


図 5-21 1 時間値と 8 時間値の関係(都府県別)

表 5-6 1 時間値と 8 時間値の関係(都府県別)

	都府県	一次回帰式	1 時間値 =	1 時間値 =	1 時間値 =	1 時間値 =
		$Y = 1 \text{ 時間値}$ $X = 8 \text{ 時間値}$	60 ppb	100 ppb	120 ppb	150 ppb
8 時間値 (ppb)	千葉県	$Y = 1.13 X - 0.02$	53.0	88.4	106.0	132.5
	神奈川県	$Y = 1.12 X + 0.91$	52.5	88.1	105.9	132.6
	東京都	$Y = 1.19 X - 1.09$	51.2	84.7	101.5	126.6
	埼玉県	$Y = 1.20 X - 1.04$	50.9	84.2	100.9	125.9
	栃木県	$Y = 1.15 X + 0.21$	51.9	86.6	104.0	130.0
	群馬県	$Y = 1.16 X + 0.78$	50.9	85.2	102.4	128.2
	愛知県	$Y = 1.12 X + 0.87$	53.0	88.8	106.7	133.6
	三重県	$Y = 1.08 X + 1.55$	54.1	91.1	109.7	137.4
	大阪府	$Y = 1.14 X + 0.58$	52.2	87.3	104.8	131.2
	京都府	$Y = 1.12 X + 0.82$	52.7	88.3	106.1	132.9
	福岡県	$Y = 1.03 X + 3.63$	54.8	93.7	113.2	142.3
	山口県	$Y = 1.06 X + 2.57$	54.2	92.0	110.9	139.2

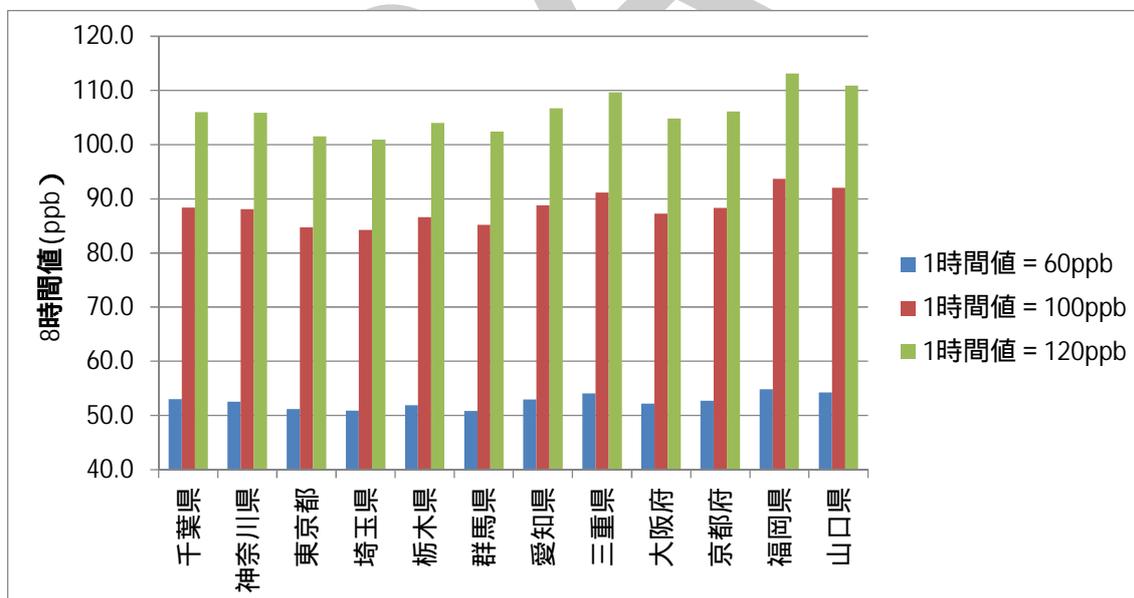


図 5-22 各 1 時間値に相当する 8 時間値

表 5-7 1 時間値と 8 時間値の関係(都府県別)

	都府県	一次回帰式 $Y = 8 \text{ 時間値}$ $X = 1 \text{ 時間値}$	8 時間値 = 60 ppb	8 時間値 = 75 ppb	8 時間値 = 100 ppb	8 時間値 = 120 ppb
1 時間値 ( ppb )	千葉県	$Y = 1.13 X - 0.02$	67.9	84.9	113.2	135.8
	神奈川県	$Y = 1.12 X + 0.91$	68.4	85.3	113.4	135.9
	東京都	$Y = 1.19 X - 1.09$	70.5	88.4	118.2	142.1
	埼玉県	$Y = 1.20 X - 1.04$	70.9	88.9	118.9	142.9
	栃木県	$Y = 1.15 X + 0.21$	69.3	86.6	115.4	138.4
	群馬県	$Y = 1.16 X + 0.78$	70.6	88.1	117.2	140.5
	愛知県	$Y = 1.12 X + 0.87$	67.9	84.6	112.5	134.8
	三重県	$Y = 1.08 X + 1.55$	66.4	82.6	109.6	131.2
	大阪府	$Y = 1.14 X + 0.58$	68.9	86.0	114.5	137.3
	京都府	$Y = 1.12 X + 0.82$	68.2	85.0	113.1	135.6
	福岡県	$Y = 1.03 X + 3.63$	65.3	80.8	106.5	127.0
	山口県	$Y = 1.06 X + 2.57$	66.1	82.0	108.5	129.7

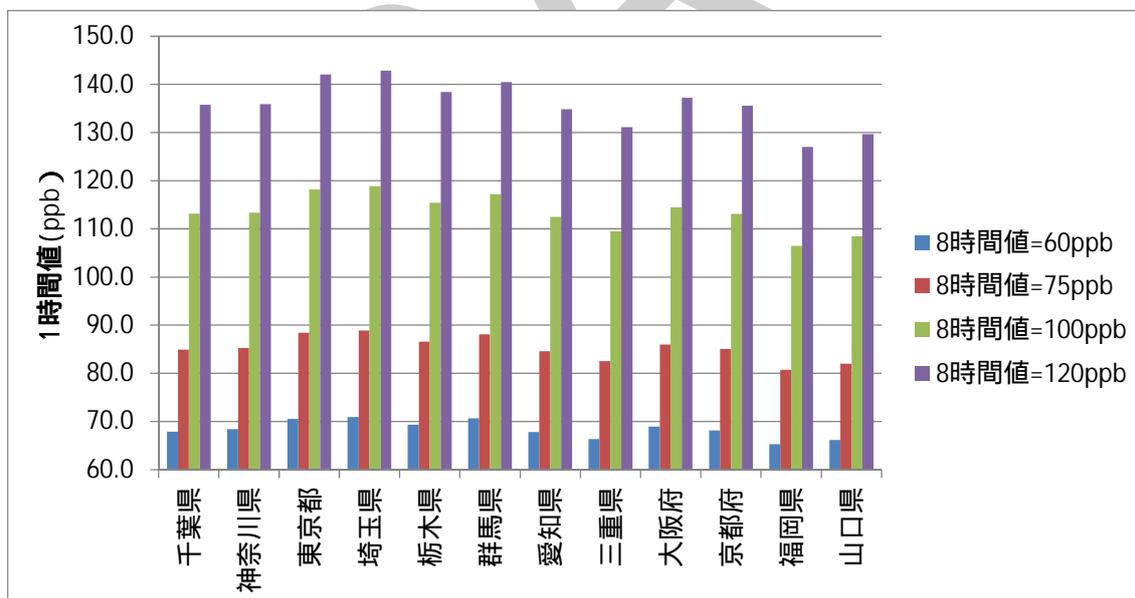


図 5-23 各 8 時間に相当する 1 時間値

### 5.3.3 日最高 8 時間値と昼の最高 1 時間値の関係(月平均濃度)

8 時間値と 1 時間値の季節変動を確認するために、月平均濃度を比較した。日最高 8 時間値または昼間の最高 1 時間値の月平均濃度の域内最高値を整理した結果を図 5-24 に示す。月平均濃度の域内平均値を図 5-25 に示す。経年的な変化を見るために、解析期間を 3 期間に区分し、平成 2~4 年度から平成 7~9 年度、平成 8~10 年度から平成 14~16 年度、平成 15~17 年度から平成 21~23 年度として月平均値を求めた。

月平均値の域内最高値では、関東では 1 時間値は 7~8 月に濃度が高くなる傾向があるが、8 時間値では 4~8 月まで濃度は横ばいとなった。東海と阪神は、1 時間値が横ばいで、8 時間値は 4~5 月に濃度が高くなる傾向となった。九州は 1 時間値と 8 時間値の季節変化は概ね同じとなっていた。また、関東、東海、阪神では 1 時間値と 8 時間値の差は夏季に大きくなる傾向が顕著にみられた。九州においても夏季に差は見られるものの他の地域と比べるとその差は小さかった。

8 時間値の月平均値の域内平均値は、関東、東海、阪神で 4~5 月に濃度が高く、7~8 月で 1 時間値と 8 時間値に差が大きくなる傾向がみられた。九州は、4~5 月に濃度が高いものの 7~8 月には濃度が低下している。

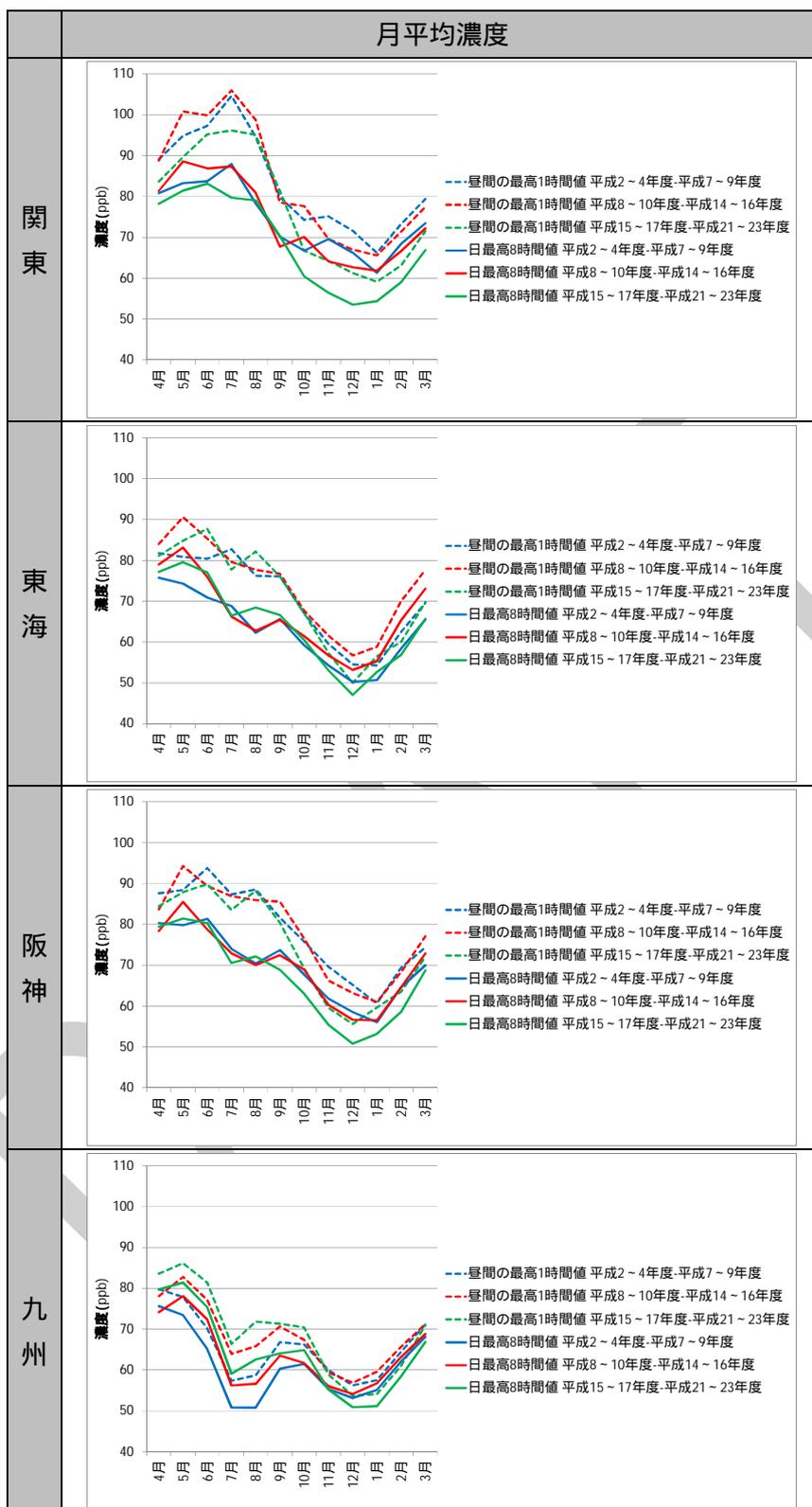


図 5-24 地域別の月平均濃度の域内最高値

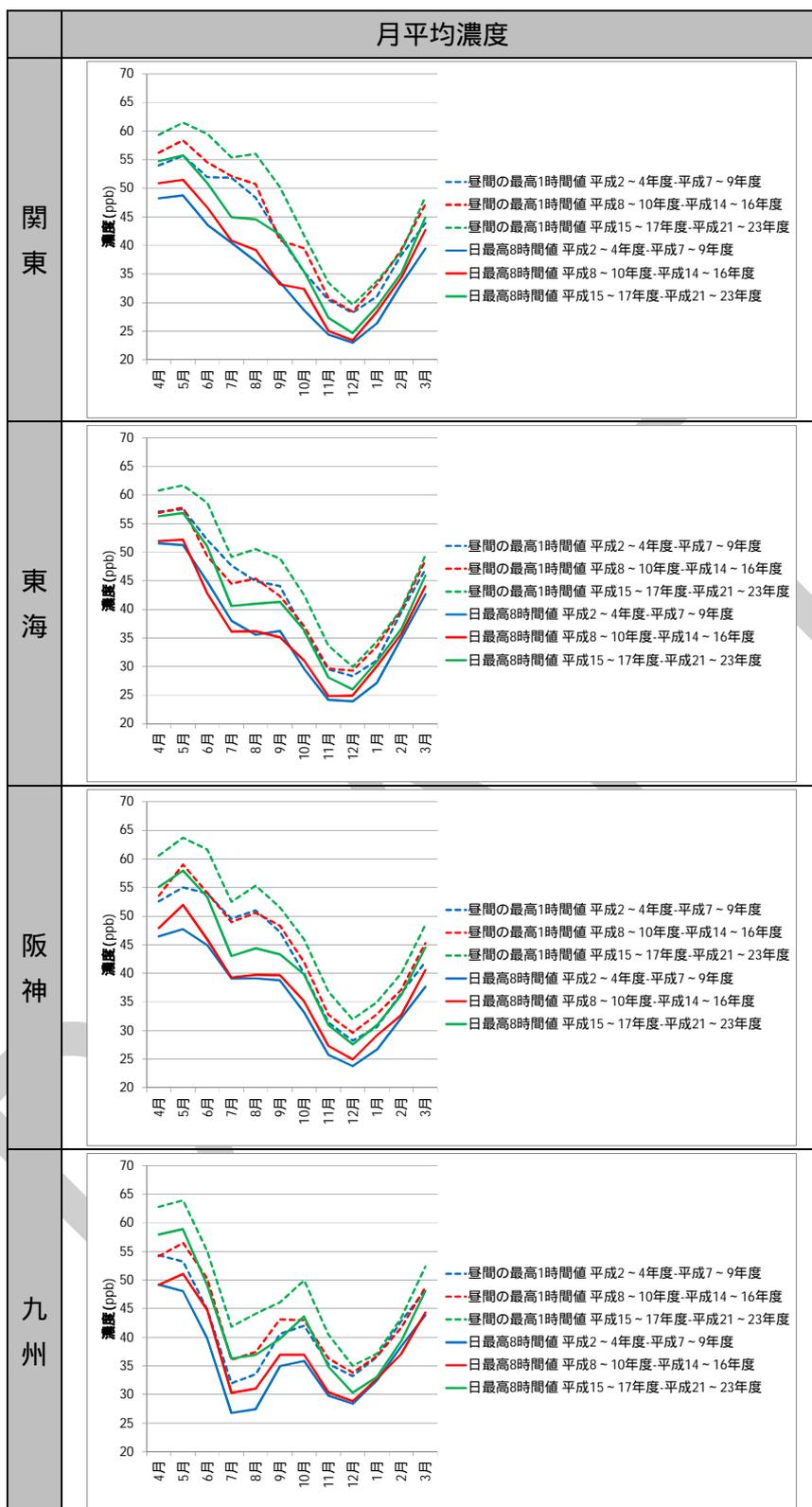


図 5-25 地域別の月平均濃度の域内平均値

#### 5.4 日最高 8 時間値が閾値以上となる局数

8 時間値の日最高値の年間統計値が 60、75、90、100、110、120、130 ppb 以上となる局数比率の変化について把握した。

8 時間値の日最高値の年間 99 パーセンタイル値が 60、75、90、100、110、120、130 ppb 以上となった局数を整理した。光化学オキシダントの測定局数は年度により異なるため、局数比率で経年変化を整理した。

関東の 8 時間値の年間 99 パーセンタイル値において、100、110、120、130 ppb 以上となる局数が平成 14～16 年度から減少する傾向がみられた。

東海の 8 時間値の年間 99 パーセンタイル値において、平成 17～19 年度以降で 100 ppb 以上となる局数の減少がみられた。

阪神の 8 時間値の年間 99 パーセンタイル値において、平成 17～19 年度以降で 100 ppb 以上となる局数の減少がみられた。

九州の 8 時間値の年間 99 パーセンタイル値において、平成 19～21 年度まではいずれの基準値についても局数が増加した。

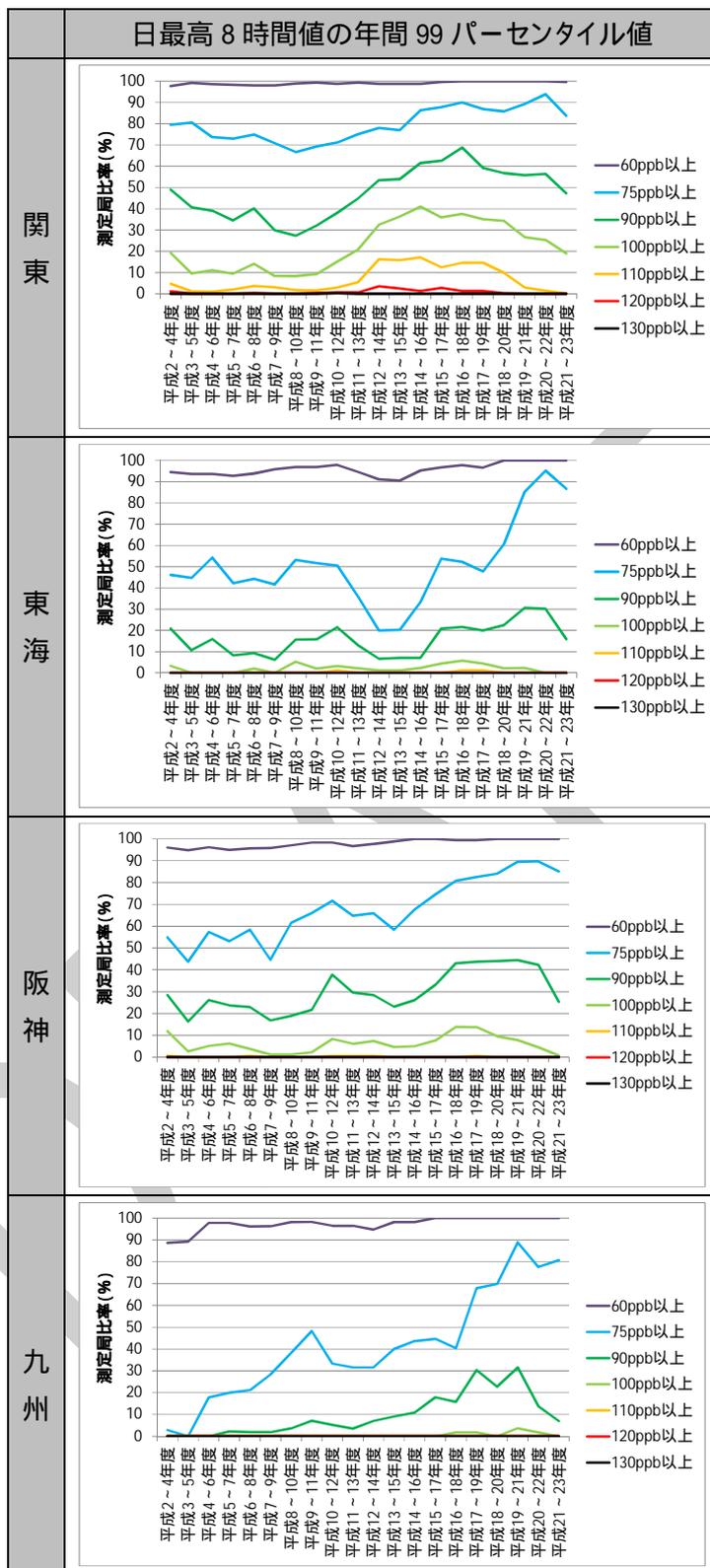


図 5-26 光化学オキシダントの日最高 8 時間値の基準値以上の局数の経年変化

## 5.5 光化学オキシダントの環境改善効果を適切に示す指標の検討結果のまとめ

光化学オキシダントの環境改善効果を適切に示す指標づくりのために、解析で実施した様々な統計値について、指標として有効性について検討した。この結果を以下にまとめる。

- 光化学オキシダントの統計指標のうち高濃度域の改善を示す傾向はいくつかの指標で見られ、これらの指標は、いずれも平成 18 年度頃から高濃度域の光化学オキシダントの濃度の低下や高濃度の出現の減少など、光化学オキシダントの改善効果を示唆する傾向がみられた。
- 国際的に光化学オキシダントの評価に 8 時間値が採用されている点や、本解析により 8 時間値を用いた解析で高濃度域の光化学オキシダントの経年変化が把握でき、かつ、指標の頑健性を考慮して、8 時間値を基本とする指標とすることが適切であると考ええる。
- 光化学オキシダントの環境改善効果を適切に示す指標として、8 時間値を用いる場合でも、さらに安定的な指標を得るためには、年間統計値を 3 年移動平均する必要がある。
- 光化学オキシダントの環境改善効果を適切に示す指標では、特異的な高濃度である外れ値を除外する一方で、高濃度イベントをできるだけ除外しすぎないバランスが重要となる。
- 光化学オキシダントの年々変動の大きさを考慮して、時間的な観点からみた外れ値について検討を行ったところ、暖候期(4~9 月)において 3 年間の長期的な出現状況を加味して外れ値の評価を行った。この結果、暖候期における各測定局の濃度上位 2% 程度を除外することにより、比較的安定的な指標を得ることができることを確認した。
- 暖候期 98 パーセンタイル値と年間 99 パーセンタイル値を比較したところ、ほぼ一致することを確認した。このことから、光化学オキシダントの暖候期 98 パーセンタイル値を用いて濃度を評価することにより、年間 99 パーセンタイル値と同等の評価が可能であることが確認できた。
- 空間的な外れ値の検討の結果、いずれの年統計値でも空間的に特異な局は統計的に 1~3% 程度存在する。時間的な外れ値局数比率に比べ、比率は小さいことから空間的な外れ値を考慮する必要はない。

## 6 光化学オキシダントの環境改善効果を適切に示す指標の提言

光化学オキシダントの環境改善効果を適切に示す指標として、高濃度域の光化学オキシダント等に着目した指標や高濃度域の光化学オキシダント等の出現頻度に着目した指標が有効であることが確認できた。

高濃度域の光化学オキシダント等の出現頻度に着目した指標は、地域内での改善を示す指標としては有効性が確認できるものの、地域間で値に差が大きい点が課題となる。すなわち、積算濃度を見た場合、平成 15～17 年度では関東は 350 ppb・時間であり、九州では数 ppb・時間と地域間差が大きく、全国で統一した目標値などの設定が困難となる。従って、この指標は、地域毎に改善を評価する指標であれば活用も可能であると考えられる。

高濃度域の光化学オキシダント等に着目した評価指標としては、1 時間値または 8 時間値に着目した評価指標が有効であった。8 時間値については、WHO や米国 EPA で評価基準として採用されるなど、光化学オキシダントの国際的な評価指標として利用され、米国 EPA は、年間第 4 位値(99 パーセンタイル値相当)の 3 年平均による評価を採用している。統計的には、8 時間値の日最高値について、年間の高濃度の上位の数%を除外し、3 年平均することにより、安定的な傾向を示す指標となりうることを確認できた。

また、外れ値の扱いの検討から、年間の高濃度の上位 1%を除外したパーセンタイル値を用いることにより、対象としたほとんどの地点で、特異的な高濃度を除外した安定した指標が得られることが確認できた。

以上を踏まえると、光化学オキシダントの環境改善効果を適切に示す指標としては、下記の方法により評価される 3 年平均値により改善効果を評価することを提言する。

- 光化学オキシダント濃度の 8 時間の移動平均値(8 時間値)を基礎とする。
- 8 時間から日最高値を算出する。
- 8 時間値の日最高値の年間上位 1%を除外した値(すなわち年間 99 パーセンタイル値)を年間代表値とする。
- 年間代表値となる年間上位 1%を除外した値(年間 99 パーセンタイル値)を 3 年平均とする。
- なお、年間 99 パーセンタイル値と暖候期 98 パーセンタイル値は、概ね一致していることを確認した。シミュレーションを活用した光化学オキシダントの対策検討を行う場合には、解析対象期間を暖候期をとしても、暖候期の 98 パーセンタイル値を評価することにより環境改善効果の適切に検討することが可能であると考えられる。

## 7 まとめ

中央環境審議会大気環境部会 揮発性有機化合物排出抑制専門委員会で、光化学オキシダントの問題点として、環境基準の達成状況が非常に悪く、日最高1時間値の平均値に改善がみられないことと、オキシダントに関する環境改善効果を適切に示す指標がないことが示され、残された課題として、発生機構や発生源寄与の解明が不十分であることが指摘された。これらの問題・課題の解決には、今後、必要な対策等の検討・評価、環境改善効果を適切に示す指標の検討を目的としたデータの多角的な解析が必要であるとされた。

本検討会では、これらの点に留意しながら、光化学オキシダント等のモニタリングデータの多角的な解析による現象解明と、光化学オキシダントの「環境改善効果を適切に示す指標」づくりを目的に解析を行った。この解析により得られた結果は以下のとおりであった。

### 7.1 光化学オキシダントの解析結果

#### 7.1.1 光化学オキシダントの平均的な濃度の上昇に係る検討結果(まとめ)

- 光化学オキシダントの平均的な濃度の傾向として昼間の平均値の年平均濃度を解析したところ、各地域とも経年的な濃度の上昇がみられた。また、濃度の上昇傾向は春季に強くみられた。
- 光化学オキシダントの平均的な濃度が上昇した主な要因として、「前駆体物質排出量の減少に伴う光化学オキシダント生成の変化」、「タイトレーション効果の低下」、「越境汚染の影響」が考えられ、本解析では、測定値に基づく解析で評価可能な後者の2つの要因を切り分けて解析を行った。
- ポテンシャルオゾン濃度の上昇よりも光化学オキシダント濃度の上昇の方が顕著であったことから、光化学オキシダントの平均的な濃度の上昇には、タイトレーション効果の低下が大きく影響していることが示唆された。
- 九州などの日本の西側の地域で、ポテンシャルオゾンの平均的な濃度が上昇していたことから、実質的な光化学オキシダント濃度の増加が示唆された。その要因は、光化学生成の変化による増加と越境汚染の影響を切り分けることはできないものの、ポテンシャルオゾンの経年的な濃度上昇が西日本ほど大きかったこと、春季にポテンシャルオゾン濃度の上昇量が大きかったことから、ポテンシャルオゾン及び光化学オキシダントの濃度上昇には、越境汚染の影響が大きく関与している可能性が示唆された。
- なお、夏季の都市部でのポテンシャルオゾン濃度に顕著な上昇が認められないことから、光化学生成による変化が光化学オキシダントの上昇に関係することを支持する結果とはなっていない。
- 関東と東海的光化学オキシダントの平均的な濃度の上昇について詳しく解析したところ、地域内の濃度上位局で濃度が横ばい、下位局で濃度の上昇がみられた。また、

タイトレーション効果を除外したポテンシャルオゾンの平均的な濃度は、横ばいから低下する傾向を示した。光化学オキシダントの濃度上昇や、光化学オキシダントとポテンシャルオゾンの変化量の差が生じ始めた時期は、窒素酸化物濃度の低下が始まった時期と概ね一致した。これらのことから、関東と東海では、タイトレーション効果の低下が相対的に大きくなったことが、光化学オキシダントの平均的な濃度の上昇の一つの要因となったことが示唆された。一方、関東と東海でも、春季のポテンシャルオゾン濃度はやや上昇する傾向が見られ、実質的な光化学オキシダントの濃度上昇が認められた。ポテンシャルオゾン濃度の上昇は、夏季に小さく、春季に大きいことから、春季に越境汚染の影響の増大が強く示唆された。

- 阪神の光化学オキシダントの平均的な濃度の上昇について詳しく解析したところ、地域内の濃度上位局・下位局の濃度は共に上昇する傾向がみられた。また、タイトレーション効果を除外したポテンシャルオゾンの平均的な濃度は、阪神でやや上昇する傾向がみられた。光化学オキシダントの濃度上昇や、光化学オキシダントとポテンシャルオゾンの変化量の差が生じ始めた時期は、窒素酸化物濃度の低下が始まった時期と概ね一致した。これらのことから、阪神では、タイトレーション効果の低下による濃度上昇と、越境汚染により地域全体の濃度が実質的に上昇したことの両方の要因が、光化学オキシダントの平均的な濃度を上昇させたことが示唆された。春季のポテンシャルオゾン濃度は上昇する傾向が見られたが、夏季は低下する傾向も見られ、春季は越境汚染による濃度上昇が大きく影響していることが示唆された。
- 九州の光化学オキシダントの平均的な濃度の上昇について詳しく解析したところ、地域内の濃度上位局・下位局の濃度は共に上昇する傾向がみられた。また、タイトレーション効果を除外したポテンシャルオゾンの平均的な濃度は、九州で上昇する傾向がみられた。光化学オキシダントの濃度上昇や、光化学オキシダントとポテンシャルオゾンの変化量の差が生じ始めた時期は、窒素酸化物濃度の低下が始まった時期と異なっていた。これらのことから、他の地域と異なり、九州の平均的な濃度の上昇には、NO によるタイトレーション効果の低下による濃度上昇に大きな影響が及ぼされていないことが示唆された。ただし、光化学オキシダントとポテンシャルオゾンの変化量の差も見られるようになってきており、他の地域よりも影響は小さいものの、タイトレーション効果の低下による濃度上昇が無視できない影響はあると考えられる。九州の春季のポテンシャルオゾン濃度の上昇傾向は顕著であり、夏季は上昇から横ばいとなる傾向が見られた。一方で、ポテンシャルオゾンの上昇が見られたことから、光化学オキシダントの実質的な増加も認められており、また、この傾向は日本の西の地域ほど傾向が強くなる傾向がみられ、ポテンシャルオゾン濃度の上昇が夏季には小さく、春季に大きいことなどから、九州では越境汚染の影響が強く表れていることが示唆された。

### 7.1.2 高濃度域の光化学オキシダントの改善状況に係る検討結果(まとめ)

- 光化学オキシダントの昼間の最高 1 時間値の年間 98 パーセンタイル値を解析したところ、関東・東海・阪神では域内の最高値や域内の濃度上位局で濃度の低下が見られ、高濃度域の光化学オキシダントの改善傾向が確認された。
- 九州では、光化学オキシダントの昼間の最高 1 時間値の年間 98 パーセンタイル値を解析したところ、域内最高値が横ばいの傾向を示す結果もみられたものの、この他の域内平均値や域内の上位局濃度などの指標では濃度上昇がみられた。
- 関東・東海・阪神では、昼間の最高 1 時間値の年間 98 パーセンタイル値や 1 時間値が 120 ppb を超えた時間数・積算濃度などの様々な指標において、平成 18 年度頃より濃度の改善傾向を示しており、VOC 排出抑制の効果が示唆された。
- 九州は、多くの指標で濃度の上昇を示す傾向が見られ、越境汚染の影響が示唆された。一方、光化学オキシダントの年間 98 パーセンタイル値の域内最高値では横ばいも見られるようになっており、国内の前駆体物質排出抑制対策の効果の可能性も示唆された。

### 7.1.3 「8 時間値」を用いた検討結果(まとめ)

- 8 時間値の 3 年移動平均の統計的な傾向を見ると、年最高値の域内最高値は、関東など、年最高値と年間 99 パーセンタイル値で経年変化に違いがみられるケースがあった。各地域とも各年度の高濃度のうち上位の数パーセントを除くことにより特異的な高濃度が除外することができ、長期的な変化傾向は安定的となった。また、8 時間値の解析において、関東・東海・阪神で高濃度の改善と九州での濃度上昇が確認できた。
- 8 時間値の経年変化の傾向は、関東・東海・阪神などは高濃度域の 1 時間値に見られた近年の改善傾向を示していた。一方、九州の 8 時間値の経年変化の傾向は平均的な濃度の変化傾向に類似しており、濃度の上昇がみられた。

### 7.1.4 光化学オキシダントのデータ解析結果に関する考察

- 光化学オキシダントの平均的な濃度の上昇に、タイトレーションの低下と越境汚染の影響が大きく関係していることが示唆された。一方で、光化学オキシダントの増加要因としては「前駆体物質排出量の減少に伴う光化学オキシダント生成の変化」も考えられるものの、測定値に基づく解析だけでは、この影響を切り分けて解析することは困難であった。
- VOC 排出量は、人為起源 VOC と植物起源 VOC からなる。このうち植物起源 VOC 排出量は、不確実性が大きいものの総 VOC 排出量のうち多くを占めていると考えられている。この状況においても、人為起源 VOC の排出抑制効果により高濃度域の光化学オキシダントの改善が示唆された。

- 関東・東海・阪神は、VOC 排出抑制対策が始まった平成 18 年度ごろから高濃度域の光化学オキシダントの改善が見られ、九州は長期に濃度が上昇してきたが、同じ時期から横ばいとなる傾向も見られた。
- 本解析の結果、高濃度域の光化学オキシダントの改善は、前駆体物質排出抑制の効果が示唆されたものの、その効果の定量化までは至らず、定性的な傾向を示すことにとどまった。また、光化学オキシダントの平均的な濃度を上昇させた要因の個別の影響も、解析可能な「タイトレーション効果の低下」と「越境汚染の影響」を切り分けた解析に留まった。これらの要因解析を進めるためには、測定値に基づく解析とシミュレーションを組み合わせ、解析を進めることにより、排出抑制効果や濃度上昇の要因を明らかにするとともに、効果や要因の定量化を図っていく必要がある。

## 7.2 光化学オキシダントの環境改善効果を適切に示す指標の検討

- 光化学オキシダントの統計指標のうち高濃度域の改善を示す傾向はいくつかの指標で見られ、これらの指標は、いずれも平成 18 年度頃から高濃度域の光化学オキシダントの濃度の低下や高濃度の出現の減少など、光化学オキシダントの改善効果を示唆する傾向がみられた。
- 国際的に光化学オキシダントの評価に 8 時間値が採用されている点や、本解析により 8 時間値を用いた解析で高濃度域の光化学オキシダントの経年変化が把握でき、かつ、指標の頑健性を考慮して、8 時間値を基本とする指標とすることが適切であると考ええる。
- 光化学オキシダントの環境改善効果を適切に示す指標として、8 時間値を用いる場合でも、さらに安定的な指標を得るためには、年間統計値を 3 年移動平均する必要がある。
- 光化学オキシダントの環境改善効果を適切に示す指標では、特異的な高濃度である外れ値を除外する一方で、高濃度イベントをできるだけ除外しすぎないバランスが重要となる。
- 光化学オキシダントの年々変動の大きさを考慮して、時間的な観点からみた外れ値について検討を行ったところ、暖候期(4~9 月)において 3 年間の長期的な出現状況を加味して外れ値の評価を行った。この結果、暖候期における各測定局の濃度上位 2% 程度を除外することにより、比較的安定的な指標を得ることができを確認した。
- 暖候期 98 パーセンタイル値と年間 99 パーセンタイル値を比較したところ、ほぼ一致を確認した。このことから、光化学オキシダントの暖候期 98 パーセンタイル値を用いて濃度を評価することにより、年間 99 パーセンタイル値と同等の評価が可能であることが確認できた。
- 空間的な外れ値の検討の結果、いずれの年統計値でも空間的に特異な局は統計的

に 1～3%程度存在する。時間的な外れ値局数比率に比べ、比率は小さいことから空間的な外れ値を考慮する必要はない。

### 7.3 光化学オキシダントの環境改善効果を適切に示す指標の提言

光化学オキシダントの「環境改善効果を適切に示す指標」として以下の指標を提言した。

〔光化学オキシダントの環境改善効果を適切に示す指標〕

- ・ 光化学オキシダント濃度の 8 時間の移動平均値(8 時間値)を基礎とする。
- ・ 8 時間値から日最高値を算出する。
- ・ 8 時間値の日最高値の年間上位 1%を除外した値(すなわち年間 99 パーセンタイル値)を年間代表値とする。
- ・ 年間代表値となる年間上位 1%を除外した値(年間 99 パーセンタイル値)を 3 年平均とする。
- ・ なお、年間 99 パーセンタイル値と暖候期 98 パーセンタイル値は、概ね一致していることを確認した。シミュレーションを活用した光化学オキシダントの対策検討を行う場合には、解析対象期間を暖候期をとっても、暖候期の 98 パーセンタイル値を評価することにより環境改善効果の適切に検討することが可能であると考える。

### 7.4 本解析結果の留意点

- 本解析は、光化学オキシダントの平均的な濃度の上昇傾向の要因として、「タイトレーション効果の低下」と「越境汚染の影響」を切り分けた解析を行った。しかしながら、「前駆体物質排出量の減少に伴う光化学オキシダント生成の変化」を他の要因と切り分けることが難しいため、本解析ではその影響を検討することができなかった。この影響を検討する場合には、シミュレーション等を組み合わせた解析を行う必要がある。
- 光化学オキシダントの測定法や校正法の変更は、経年変化の傾向を大きく変えるものではないと考えられるが、その影響が無視できるものではない。過去の測定値を補正する方法は現在検討が進められており、今後、シミュレーション等の解析で測定値と計算値の比較検討を行う場合には、補正した測定値を用いて評価を行うことが望ましい。
- 窒素酸化物濃度は、トレーサビリティや測定値の算出法などに課題がある。また、ポテンシャルオゾンを求める際に必要な一次排出の二酸化窒素比率については地域、季節などにより変化する恐れもあり検討の余地が残されている。ポテンシャルオゾンについては、これらの影響がある可能性も踏まえて結果を解釈する必要がある。
- NO<sub>2</sub> 濃度の測定法については、吸光光度法から化学発光法への切り替えが進んでおり、平成 23 年度には 9 割弱の測定局が化学発光法に切り替わってきている。化学発光法の二酸化窒素濃度は、窒素酸化物と一酸化窒素濃度の差により求められるものであるが、この測定法の窒素酸化物濃度には硝酸や亜硝酸などの物質が含まれている可能性が

あり、実大気中の二酸化窒素濃度よりも過大評価している恐れがある。この影響は郊外の測定局で表れやすいと考えられるものの、この影響の定量化は、現段階でむずかしく、ポテンシャルオゾンの経年変化に不確実性を与える要因の一つとなっている。

- ポテンシャルオゾンを算出では、一次排出 NO<sub>2</sub> の比率 として、日本で設定されてきた一般的な値である「0.1」を使用した。 については、排ガス規制の状況などにより地域差や年度による差があると考えられ、正確な を求めることが重要である。自動車排出ガス中の NO<sub>2</sub> 比率は経年的に大きく変化していることや、環境濃度の NO<sub>2</sub> 濃度比率が経年的に変化していることから、一次排出 NO<sub>2</sub> 比率 には不確実な要素が存在しており、この点を留意して検討を進める必要がある。
- 8 時間値の算出方法は、前 8 時間、後 8 時間、前後 4 時間などの方法がある。通常、8 時間値が 1 時間値を上回ることは考えにくいですが、日界や対象時間帯などの違いにより、違いが生じることがある。

## 8 参考文献

1. Kurokawa, J.; Ohara, T.; Morikawa, T.; Hanayama, S.; Greet, J.-M.; Fukui, T.; Kawashima, K.; Akimoto, H.(2013); Emissions of air pollutants and greenhouse gases over Asian regions during 2000-2008: Regional Emission inventory in ASia (REAS) version 2, Atmos. Chem. Phys., 13, 11019-11058.
2. Kannari, A.; Tonooka, Y.; Baba, T.; Murano, K. (2007); Development of multiple-species 1 km × 1 km resolution hourly basis emissions inventory for Japan, Atmos. Environ. 41, 3428-3439
3. 大気・海洋環境観測報告第 11 号 ( 2009 年観測成果 ) ; <http://www.data.kishou.go.jp/obs-env/cdrom/report2009k.html>(平成 26 年 2 月 21 日アクセス)
4. Wakamatsu, S.; Ohara, T.; Uno, I.; Recent trends in precursor concentrations and oxidant distributions in the Tokyo and Osaka areas, Atmos. Env., 30, 715-521 (1996)
5. 大原利眞; 坂田智之; 光化学オキシダントの全国的な経年変動に関する解析,大気環境学会誌, vol. 38, p. 47-54 (2003)
6. 吉井克英; 小枝雅之; 安井朗(2010); 京都市における光化学オキシダント濃度の経年的な濃度変動傾向及び光化学オキシダント自動測定機の測定法変更に伴う測定データへの影響の検討, 平成 22 年度 京都市衛生環境研究所年報 第 77 号
7. 東京都(2005); 光化学オキシダント対策検討会報告書
8. 阿相敏明(2006); 湿式法から乾式法への変更で評価の変わる関東地域における光化学オキシダント濃度; 全国環境研会誌, Vol. 31, No. 2.
9. 板野泰之; 浅山淳; 斎藤良幸; 坂東博; 竹中規訓; 森義明(2005); 都市大気中の光化学オキシダント測定値に対する NOx の影響の実態とその補正法, 環境科学会誌 18(2), p115-122
10. 森川多津子; 茶谷聡; 中塚誠次(2012); JATOP の将来自動車排出量推計と大気環境への影響について, JARI Research Journal 20121204
11. 国立環境研究所(2010); 光化学オキシダントと粒子状物質等の汚染特性解明に関する研究, 国立環境研究所報告 第 203 号
12. 松本潤(2013); レーザー誘起蛍光法に基づく大気中ポテンシャルオゾンの測定, 大気環境学会誌 第 48 巻, 第 1 号
13. 一般財団法人 石油エネルギー技術センター(2012); 大気改善研究 PM2.5 広域大気シミュレーション用 発生源組成プロファイル(VOC、PM および NOx), JATOP 技術報告書(平成 24 年 3 月)
14. 千葉県環境研究センター(2012); 平成 23 年度期間評価結果報告
15. EPA(2002); 8-hr Ozone National Ambient Air Quality Standard (NAAQS) Implementation, July,2002

16. L. O. McCluney(2007); Calculating 8-Hour Ozone Design Values, AQS Conference, June 19,2007
17. WHO Regional Office for Europe(2006); World Health Organization(WHO) Regional Office for Europe: Air Quality Guideline Global Update 2005, pp.324-326, Copenhagen
18. United States Environmental Protection Agency; Technical Transfer Network, National Ambient Air Quality Standards (NAAQS), Ozone (O<sub>3</sub>) standards
19. Ambient Air Quality Standards for Ozone; Final Rule(2008)
20. 大泉 毅; 秋元 肇; 金谷 有剛; 永島 達也; 桜井 達也; 大原 利眞; 佐藤 啓市(2013); 我が国の光化学オゾン汚染の 8 時間平均値による評価, 大気環境学会誌,Vol. 48, No. 4 p. 181-187
21. Douglas C.M.; George C.R.(1999); Applied Statistic and probability for Engineers, pp.37-38, Johe Wiley & Sons
22. 光化学オキシダント調査検討会(2013); 光化学オキシダント調査検討会 報告書 - 今後の対策を見すえた調査研究のあり方について -, 平成 24 年 3 月

## 9 光化学オキシダント調査検討会名簿

表 9-1 光化学オキシダント調査検討会委員

氏名	所属	職名	年度
秋元 肇	一般財団法人 日本環境衛生センター アジア大気汚染研究センター	所長	平成 24 年度 平成 25 年度
板野 泰之	大阪市立環境科学研究所 調査研究課	研究主任	平成 24 年度 平成 25 年度
井上 和也	独立行政法人 産業技術総合研究所 安全科学研究部門 環境暴露モデリンググループ	主幹	平成 24 年度 平成 25 年度
指宿 堯嗣	一般社団法人 産業環境管理協会	技術顧問	平成 24 年度 平成 25 年度
岩崎 好陽	公益社団法人 におい・かおり環境協会	会長	平成 24 年度 平成 25 年度
浦野 紘平	横浜国立大学 大学院環境情報研究院	名誉教授	平成 24 年度 平成 25 年度
大原 利真	独立行政法人 国立環境研究所 地域環境研究センター	センター長	平成 24 年度 平成 25 年度
金谷 有剛	独立行政法人 海洋研究開発機構 地球環境変動領域 物質循環研究プログラム 大気組成研究チーム	チームリーダー	平成 24 年度 平成 25 年度
坂本 和彦	埼玉県環境科学国際センター	総長	平成 24 年度 平成 25 年度
紫竹 益吉	一般社団法人 日本化学工業協会 環境安全部	部長	平成 24 年度 平成 25 年度
下原 孝章	福岡県保健環境研究所	大気課長	平成 24 年度 平成 25 年度
竹内 庸夫	埼玉県環境科学国際センター研究推進室	副室長	平成 24 年度 平成 25 年度
橋本 光正	一般社団法人 日本塗料工業会	専務理事	平成 24 年度 平成 25 年度
土屋 徳之	JX 日鉱日石エネルギー株式会社 社会環境安全部	チーフスタッフ	平成 24 年度
八田 拓士	JX 日鉱日石エネルギー株式会社 社会環境安全部	担当マネージャー	平成 25 年度
石井 康一郎	公益財団法人 東京都環境公社 東京都環境科学研究所	主任研究員	平成 24 年度
星 純也	公益財団法人 東京都環境公社 東京都環境科学研究所 分析研究科	主任研究員	平成 25 年度
向井 人史	独立行政法人 国立環境研究所 地球環境研究センター	センター長	平成 24 年度 平成 25 年度
若松 伸司	愛媛大学 農学部	教授	平成 24 年度 平成 25 年度

(五十音順 敬称略)

## 10 検討会の開催状況

### 10.1 平成 24 年度光化学オキシダント調査検討会

#### 第 1 回 (平成 24 年 11 月 30 日)

- (1) 平成 24 年度光化学オキシダント調査検討会の開催について
- (2) 今年度の検討内容と予定について
- (3) その他

#### 第 2 回 (平成 25 年 1 月 21 日)

- (1) データの多角的解析(中間報告)
- (2) 平成 25 年度 VOC 環境濃度調査について
- (3) その他

#### 第 3 回 (平成 25 年 2 月 25 日)

- (1) データの多角的解析結果について
- (2) その他

#### 第 4 回 (平成 25 年 3 月 22 日)

- (1) データの多角的解析結果について
- (2) その他

### 10.2 平成 25 年度光化学オキシダント調査検討会

#### 第 1 回 (平成 25 年 9 月 30 日)

- (1) 平成 25 年度光化学オキシダント調査検討会について
- (2) データの多角的解析について
- (3) シミュレーションモデルを用いた検討について
- (4) VOC モニタリングデータの整理・検証について
- (5) その他

#### 第 2 回 (平成 25 年 12 月 6 日)

- (1) データの多角的解析について
- (2) シミュレーションモデルを活用した検討について
- (3) VOC モニタリングデータの整理について
- (4) その他

**第 3 回 (平成 26 年 1 月 22 日)**

- (1) 光化学オキシダント調査検討会報告書(素案)について
- (2) シミュレーションモデルを活用した検討について
- (3) その他

**第 4 回 (平成 26 年 2 月 28 日)**

- (1) 光化学オキシダント調査検討会報告書(案)について
- (2) シミュレーションモデルを活用した検討について
- (3) VOC モニタリングデータの整理・検証について
- (4) その他

**第 5 回 (平成 26 年 3 月 日)**

- (1) 光化学オキシダント調査検討会報告書(案)について
- (2) シミュレーションモデルを活用した検討について
- (3) VOC モニタリングデータの整理・検証について
- (4) その他

DRAFT

DRAFT

DRAFT

DRAFT

リサイクル適性の表示:紙へリサイクル可

この印刷物は、グリーン購入法に基づく基本方針における「印刷」に係る判断の基準にしたがい、印刷用の紙へのリサイクルに適した材料[Aランク]のみを用いて作製しています。