

5.1.3 NOによるタイトレーション効果

(1) POを用いた近年の知見

NOはオゾン(O₃)と反応しNO₂とO₂になるためオゾンを減少させる。この「NO + O₃ → NO₂ + O₂」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、オゾン生成そのものによるものが、タイトレーションによるオゾン減少によるのかを判断することが困難である。

ポテンシャルオゾン(PO)は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NOの反応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(O_x)とPO濃度の変化量(PO)より以下のことが推定できる。

- ・ O_x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
- ・ O_x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O_x増加

近年、オゾン濃度の変動の要因解明のためPOを用いた様々な解析が行われており、ここでは、近年の研究成果を示すと共に、常時監視測定局におけるモニタリングデータを用いて関東地域、関西地域、九州地域について整理した結果を示す。

[大原編,2010]では1990~1994年度及び2001~2005年度における常時監視測定局の一般環境局701局(41都府県)を解析対象とし、光化学オキシダント濃度とPO濃度の変化について解析を行なっている。解析では国立環境研究所「環境数値データベース」の「大気環境時間値データ」の光化学オキシダント、NO₂及びNO_x濃度を用いてPO濃度の時間値を算出している。POの算出に当っては、光化学オキシダント等に関するC型共同研究(現型共同研究)で開発された「大気時間値集計解析プログラム」を使用している。本プログラムでは(1)式によりPO濃度の算出を行なっているが、値は日本で推定されてきた一般的な値である「0.1」を使用している。

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

: 発生源におけるNO_x濃度に対するNO₂濃度の比率

光化学オキシダントの濃度差(O_x)及びPO(PO)の濃度差は下式により算出を行なっている。

$$[O_x]=[2001\sim 2005\text{年度の}O_x\text{平均濃度}] - [1990\sim 1994\text{年度の}O_x\text{平均濃度}] \cdots (2)$$

$$[PO]=[2001\sim 2005\text{年度の}PO\text{平均濃度}] - [1990\sim 1994\text{年度の}PO\text{平均濃度}] \cdots (3)$$

PO の増加量は中国四国や九州など大陸に近い西日本で高くなっている。また、関東甲信越や東海近畿では PO 増加量に比べてオキシダント増加量が大きくなっており、これらの地域の光化学オキシダント濃度の増加には、NO のタイトレーション効果で消費されるオゾンが減少したことによる影響も大きいことが推定された(図 5.1.3-1)。

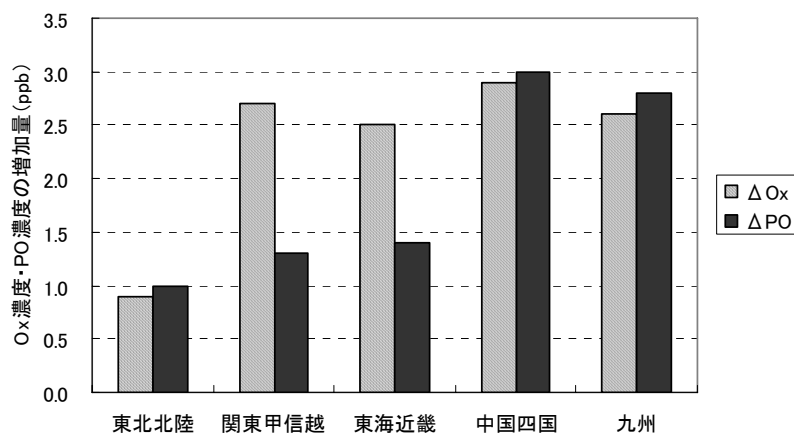


図 5.1.3-1 1990～1994 年度と 2001～2005 年度における地域別の光化学オキシダント濃度及び PO 濃度の増加量 (大原編,2010 より作成)
 測定局数：東北北陸 (72)、関東甲信越 (287)、東海近畿 (189)、中国四国 (89)、九州 (64)

【参考：ポテンシャルオゾンについて】

O_3 は NO_2 の光分解生成物と O_2 の反応により生じる一方、 NO との反応で分解する。
 NO による O_3 の分解生成物は NO_2 であるため、反応 (1) のように平衡状態となる。

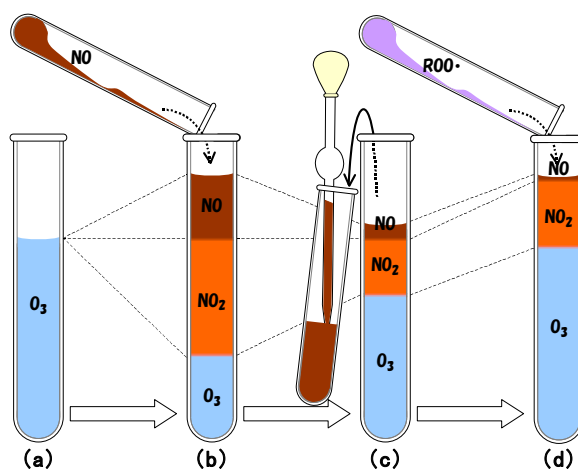


平衡反応 (1) では $O_3 + NO_2$ の量は保存されることから、 O_3 と NO_2 の和をポテンシャルオゾン (PO) として扱うことで、 O_3 濃度の変動解析について、 NO によるタイトレーションの影響を切り分けて評価を行うことが可能となっている。

O_3 、 NO 、 NO_2 が互いに混ざり合わない液体として試験管内に存在すると仮定する。

試験管(a)に外部から NO を加えると、平衡反応 (1) の左向きの反応で O_3 は分解される。そこから NO を抜き取ると、平衡反応 (1) の右向きの反応によって O_3 は増加する。過酸化ラジカル ($ROO\cdot$) を加えると、 O_3 を消費することなく NO_2 が生成されるため O_3 は増加する。 O_3 のみに注目していた場合、 O_3 の増加が NO の減少によるものか $ROO\cdot$ の存在によるものかが判断できないため、PO を指標とした解析が有効となる (板野,2011)。

OH ラジカル 1 分子が生成し得るオゾン量として定義されることのある「オキシダントポテンシャル」とは無関係である。



(板野,2011) より引用

都市域における経年的な解析としては、大阪市における解析が行われている。大阪市内の一般局 5 局のデータを使用し、P.83 の (1) 式に示す PO 算出手法を用いて整理を行なっている。解析結果を見ると、光化学オキシダント濃度が増加傾向を示す一方、PO 濃度はほとんど変化が認められないか、もしくはわずかながら減少傾向が認められている。この結果から、大阪市におけるオキシダント濃度の増加は NO によるオゾン消費の縮小 (NO タイトレーション効果の縮小) により生じているものと示唆される (図 5.1.3-2) (Itano et al.,2007 , 板野,2011)

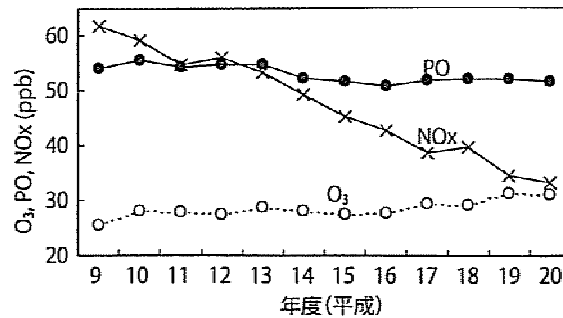


図 5.1.3-2 PO を用いた大阪市の長期変動解析 (板野,2011)

測定局数：10 局

O₃：昼間 (5 ~ 20 時) の年平均値

NOx：全日の年平均値

PO：上記の年平均値を用いて算出 (係数は 0.1 を使用)

次に、PO を用いて沿岸部の発生源により生成されたオキシダントが海風に乗って内陸部に移流している状況を明らかにした結果を図 5.1.3-3 に示す (大原編,2010)。この解析結果では、海風の進入と共に風下側の測定局ほど濃度がピークとなる時間が遅く現れていることが明らかとなっている。

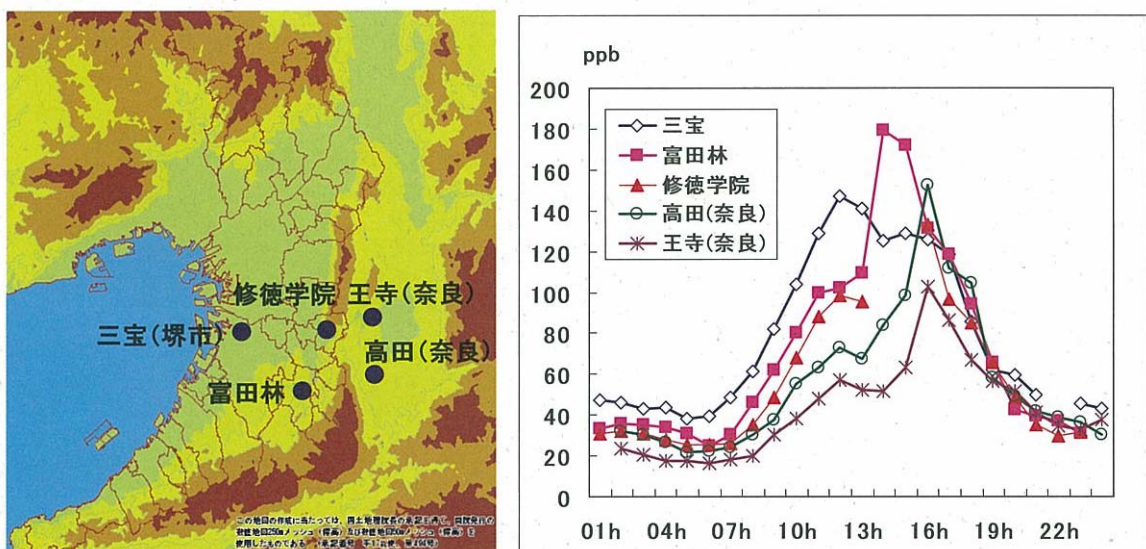


図 5.1.3-3 1993 年 8 月 31 日の堺市と風下地域における PO 濃度の経時変化 (大原編,2010)

このように、PO を用いた解析では O_3 -NO 反応による分解の影響を除くことが可能となっているが、一方で、PO の経年的な変動結果から増加要因について地域内生成によるものか他地域からの輸送によるものか推定することは困難である。[板野・高倉,2011]では都市大気中の PO には日内変動パターンと季節変動パターンが認められ、前者はその場の光化学生成など局地的なプロセス、後者は半球規模汚染影響や大気循環など広域的なプロセスが関与していることに着目し、それらをベイズ統計を用いて分離する手法を検討している。ベイズ統計学は、ある事象に関する既存の知見をもとに統計モデルを構築し、モデルに関連するパラメータを推定できる手法である。

ここでは、都市大気 O_x 濃度の変動をそれぞれ異なる機構で生じる日内変動と季節変動の合成と考え、以下のようなモデルで表現している。

$$C_{mh} = A_m + B_m \times D_h$$

$$O_{mh} \sim \text{Norm}(C_{mh}, \sigma), m=1 \sim 12, h=1 \sim 24$$

【仮定】

観測された PO 濃度には、観測地点の代表性などによるサンプリング誤差、測定誤差、および月内の日間での変動誤差が加わっており、それらを総合した誤差は真の PO 濃度を平均値に持つ正規分布に従う。

m : 月、 h : 時刻

A_m : 月により変化する季節変動成分、 B_m : 月により変化する変動幅

D_h : 月に依存しない変動パターン、 C_{mh} : m 月の各日 h 時における真の PO 濃度

O_{mh} : 観測された PO 濃度の m 月 h 時におけるデータ群

O_{mh} が真の PO 濃度 C_{mh} を平均に持つ標準偏差が σ の正規分布に従うことを表す

このモデルに基づき、PO の観測データから各パラメータ A_m 、 B_m 、 D_h 及び σ を推定している。

大阪市における 2000 年度から 2009 年度の常時監視測定局のデータについてベイズ統計手法を活用した解析結果を見ると、季節変動成分、日内変動成分ともに横ばいとなっており、その場の光化学生成または越境輸送等による影響が顕著に変化していることを示す結果は得られなかった(板野ほか,2011)(図 5.1.3-4)。

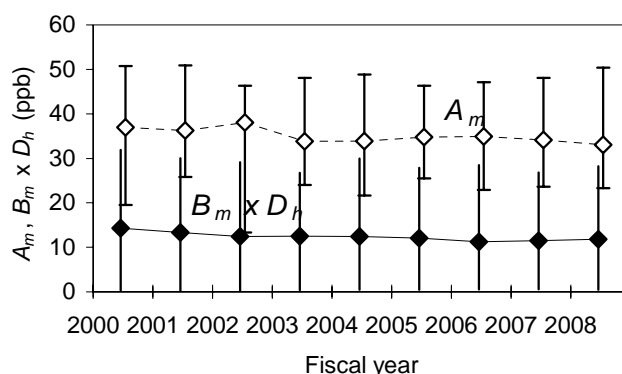


図 5.1.3-4 季節変動成分および日内変動成分の経年変化(板野ほか,2011)

各点は推定された事後分布の中央値,エラーバーは 95%信用区間を表す

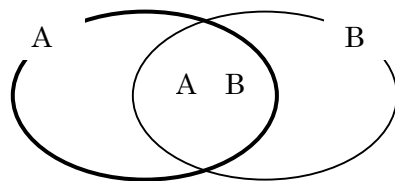
A_m : 季節変動成分(越境輸送等の寄与濃度) $B_m \times D_h$: 日内変動成分(その場の光化学生成)

【参考：ベイズ統計を活用したモニタリングデータの解析について】

従来の統計学の頻度主義的客観確率に対して、ベイズ統計では主観確率を扱う。例えば古典的な統計学では、それぞれのさいころの目が出る確率は $1/6$ である。しかしベイズ統計では、ずっとある目が続いている場合に何らかの原因でその目に偏ってるのではないかなどという主観を事前確率とし、事後確率を求めるものである。

ベイズ統計の基本公式は【事後分布 尤度(もってもらしさ) × 事前分布】であり、これは乗法定理 $P(A \cap B) = P(B | A) P(A)$ から導かれる。

$P(B | A)$ は事象 A が起こったという条件のもとで事象 B の起こる確率



具体的なベイズ統計の基本公式は、 $P(A | B) = P(B | A) P(A) / P(B)$ となり、 $P(A | B)$ を事後確率、 $P(B | A)$ を尤度、 $P(A)$ を事前確率という。A を原因(仮定)、B をデータ(結果)と読み替えることで、データ B が得られた後に、その原因となる仮定 A が成立していた確率を求める公式となる。事前情報がないときは確率がある値をとる理由がないので確率は一定と考え(理由不十分の原則)、初期の事前分布には一様分布を用いる。得られた事後分布を次の段階の事前分布とし、データを付け加え(ベイズ更新)新しい事後分布を得る。これを繰り返して得た事後分布から母数を推定するのがベイズ推定となる(涌井,2009)。

大気濃度は、日変動や季節変動など異なった因子が複合することにより濃度変動しており、重回帰分析のような従来の統計解析手法では対応できない事象が存在する。

そこで、モニタリングデータを各要因パラメータの合成としてモデル化し、ベイズ統計を用いて、パラメータを推定する。

ベイズ統計を利用することで、各要因ごとにトップダウンで解析することができる。この方法は、詳細なプロセスのシミュレーションには不向きであるが、目的となる汚染物質の測定データを利用するため、その中の存在する因子を抽出するという点において優位であるといえる(板野・高倉,2011)。

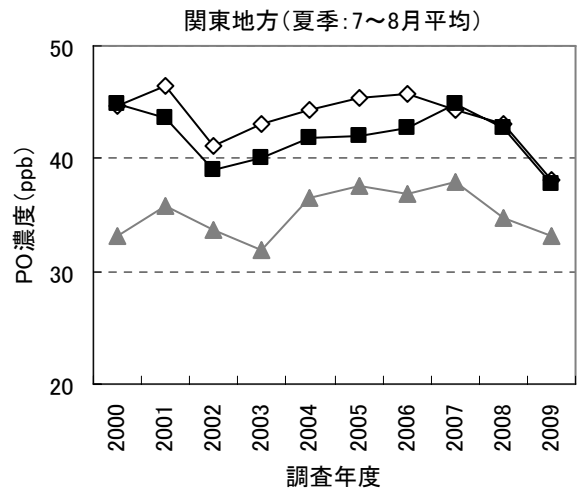
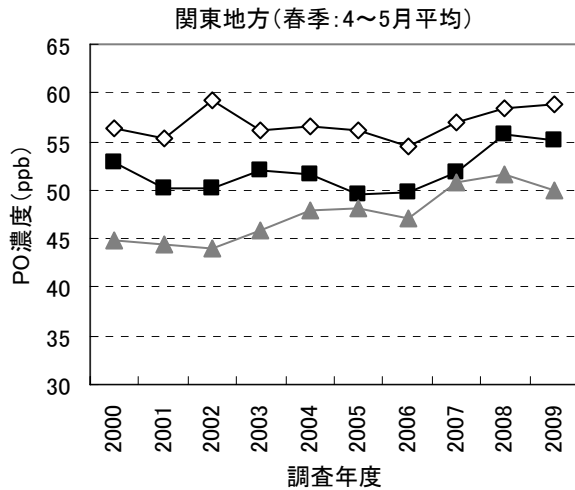
(2) PO を用いた地域ごとの解析

春季(4~5月)及び夏季(7~8月)のPOの経年変化について、関東地方(東京都、埼玉県、栃木県)は図 5.1.3-5 に、近畿地方(大阪府、京都府、奈良県)は図 5.1.3-6 に、九州地方(福岡県)は図 5.1.3-7 に示す。解析に使用したデータは「4.1.3 地域的な状況」で解析対象とした測定局(光化学オキシダントをこの10年間継続局している局)と同じとしている。なお、PO濃度の整理にあたっては、全日(24時間)を対象とした。

POの集計にあたってはP.83の[大原編,2010]に示す手法と同じ手法を用いた。

関東地方におけるPO濃度は東京湾沿岸部の東京都から内陸部の栃木県まで比較的似通った変動傾向を示しており、春季は横ばいまたはやや上昇しているのに対し、夏季は平成18~19年度(2006~2007年度)付近を境に減少している。近畿地方では自治体により変動傾向にばらつきが見られる。春季を見ると、大阪府では横ばいとなっており、京都府では上昇傾向を示している。夏季を見ると、大阪府及び奈良県では減少傾向となっているが、京都府では横ばいとなっている。九州地方の福岡県では、春季は増加傾向を示しており、夏季は横ばいとなっている。

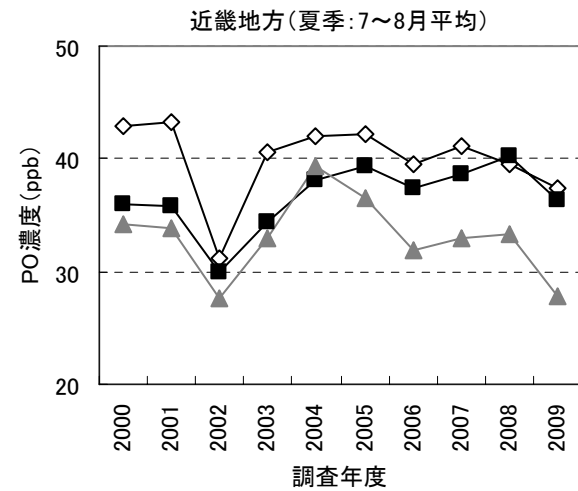
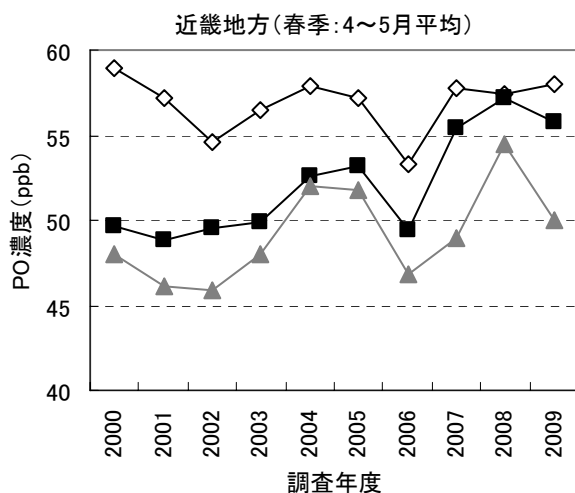
このように、地域内における光化学生成が活発な夏季のPO濃度は近年頭打ちとなっている。一方で、春季のPO濃度は増加傾向を示す地域が多く、特に濃度がやや低い地域(栃木県、京都府、福岡県等)で上昇している傾向が見られる。春季のオゾン濃度の上昇については、シミュレーションモデル等の研究成果から東アジアからの越境輸送の影響を受けていることが示唆されるが、PO濃度の増加傾向からは地域内の光化学生成の変化によるものか、越境輸送等他地域からの輸送によるものか判断ができない。適切な光化学オキシダント対策の検討をすすめるために、前述のベイズ統計を活用した解析を行い、モニタリングデータから近年の春季における光化学オキシダント濃度の増加傾向の要因を検証する必要がある。



—◇— 東京都 —■— 埼玉県 —▲— 栃木県

—◇— 東京都 —■— 埼玉県 —▲— 栃木県

図 5.1.3-5 関東地方（東京都、埼玉県、栃木県）における PO 平均値の経年変化（春季・夏季）
測定局数：東京都（40）、埼玉県（57）、栃木県（19）



—◇— 大阪府 —■— 京都府 —▲— 奈良県

—◇— 大阪府 —■— 京都府 —▲— 奈良県

図 5.1.3-6 近畿地方（大阪府、京都府、奈良県）における PO 平均値の経年変化（春季・夏季）
測定局数：大阪府（58）、京都府（20）、奈良県（8）

京都府については、日本海側である福知山、東舞鶴、綾部、宮津、京丹後の測定局については解析の対象外とした。

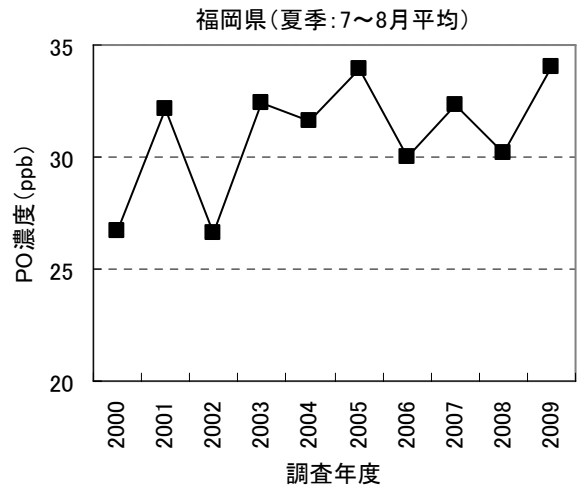
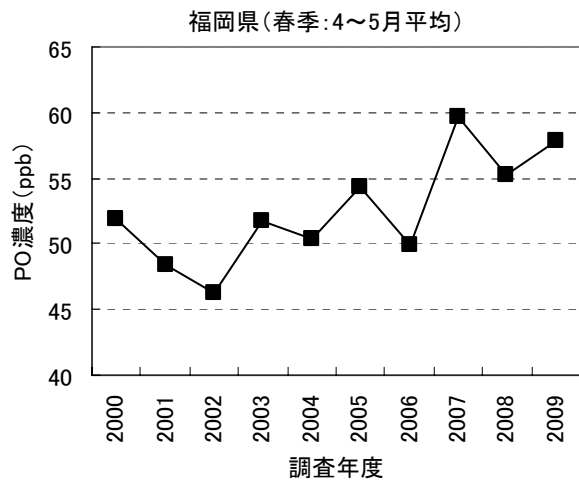


図 5.1.3-7 九州地方(福岡県)における PO 平均値の経年変化(春季・夏季)
測定局数:福岡県(36)

5.1.4 気象状況による影響

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を見ると、札幌を除き統計的に有意ではない（有意水準 5%）ものの、長期的には緩やかな増加傾向を示している（図 5.1.4-1）。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（気象庁,2011）。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。

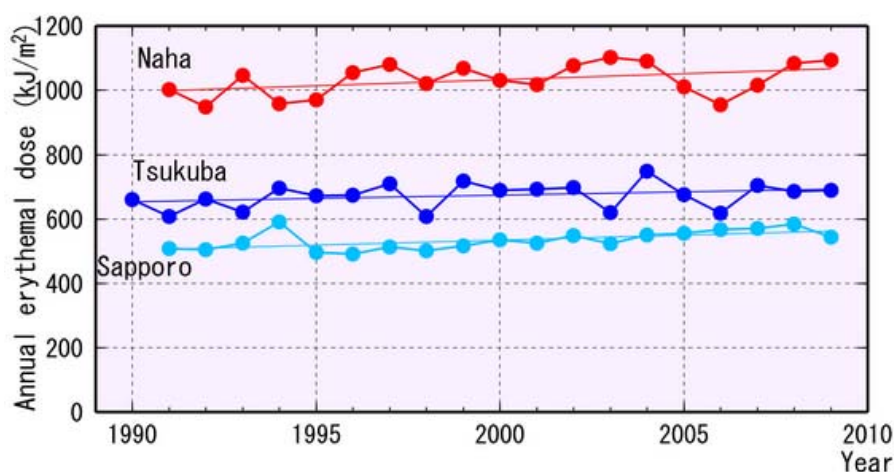


図 5.1.4-1 国内 3 地点（札幌、つくば、那覇）における
紅斑紫外線量年積算値の推移（気象庁,2011）
直線は全期間の長期的な傾向（回帰直線）

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が(Wakamatsu et al.,1996)、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(大原・坂田,2003)。

5.1.5 成層圏オゾン降下との関係

春季に成層圏から対流圏へのオゾン降下の寄与が大きくなることが知られている(Wakamatsu et al.,1989)。成層圏からの流入は、中高緯度の低気圧活動ともなう圏界面の折れ込みや寒冷渦付近での圏界面の不安定化などによって起こる。その発生場所は、ジェット気流の蛇行と密接に関連するという特徴がある(気象庁,2011)。全球化学輸送モデルによる解析結果では、札幌や鹿児島県の境界層のオゾンに対し成層圏から輸送されたオゾン濃度は春季に高く、夏季に低くなる変動を示しており、4月の月平均値で10ppb程度となっている(Sudo and Akimoto,2007)。(図5.1.5-1)

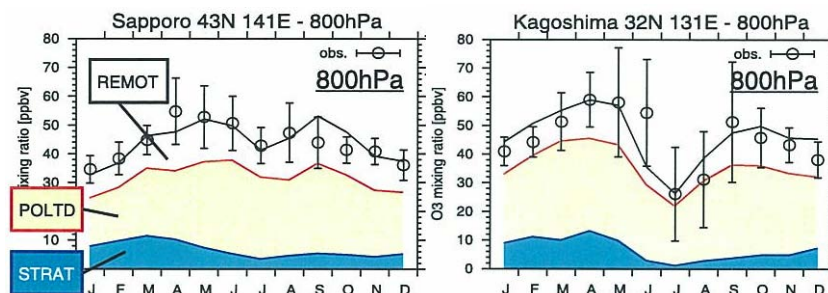


図 5.1.-5-2 観測及び計算によるオゾン濃度の季節変化(左列:札幌、右列:鹿児島)
STRAT:成層圏由来、POLTD:汚染地域由来、REMOT:清浄地域由来(Sudo and Akimoto,2007)

このように、成層圏オゾンの降下はオゾン濃度の季節変動や地域における濃度差に寄与するが、成層圏オゾンの降下が、地表オゾン濃度の変動にどこまで影響しているかは、まだ定量的には不明である。[大原編,2007]の解析結果からは、成層圏オゾンによる対流圏オゾン年平均濃度レベルの長期的上昇に及ぼす影響はみられなかった。

このため、光化学オキシダント対策の効果を検討するに当たり、光化学オキシダント高濃度発生時の検討を行う際には成層圏オゾンの降下の影響について注意をする必要があるが、経年的な光化学オキシダント濃度のトレンドを検討する際には、当面成層圏オゾンの降下の影響については無視しても良いものと思われる。

なお、成層圏オゾン降下の影響については、比湿や⁷Beを指標とした研究(大原編,2007)や、ウィンドプロファイラーレーダー、高頻度のオゾンゾンデ観測及びコンピューターによるオゾンの輸送モデルを組み合わせた研究(Hocking et al.,2007)などが行われており、今後、成層圏オゾンの降下による地表オゾン濃度への影響について定量的な把握が進むことが望まれる。

【参考:比湿、⁷Beについて】

比湿とは空気塊に含まれる水蒸気の重量とその空気塊の重量の比のことであり、下部対流圏に比べ、成層圏及び上部対流圏では低い。大気中の⁷Beは成層圏で酸素や窒素と宇宙線との核反応によって生成される。

5.2 ヨーロッパ、東アジア等から排出される大気汚染物質との関係

5.2.1 オゾン前駆物質の排出量

排出量の推移

ヨーロッパ及び北米大陸における NO_x の排出量は、1980 年代以降概ね横ばいとなった。さらに、ヨーロッパ大陸では 90 年代から減少傾向に転じ (Akimoto,2003, EEA,2011)、米国では 2000 年頃から減少傾向が顕著にみられるようになった (EPA,2011)。

一方、アジア大陸の NO_x 排出量は、70 年代には少なかったが、その後の急激な増加により、90 年代半ばにはヨーロッパ及び北米両大陸の排出量を凌ぐレベルに至っており (Akimoto, 2003, 山地・秋元,2007)、1980 年～2003 年の期間に、アジア全体の NO_x 排出量は 2.8 倍 (中国は 3.8 倍) に増加している。また、非メタン揮発性有機化合物 (NMVOC) 排出量も、アジア全体で 2.1 倍 (中国は 2.5 倍) に増加している (Ohara et al.,2007a) (図 5.2.1-1, 図 5.2.1-2)。この他、2001 年～2006 年で中国における NO_x 排出量が 55%増加しているとの研究もある (Zhang et al.,2009)。

中国を中心とする東アジアでは排出量が急激に増加していることから、光化学オキシダント対策の検討を行う際に、現状及び将来の排出量の変化について適切な設定を行うことが重要である。

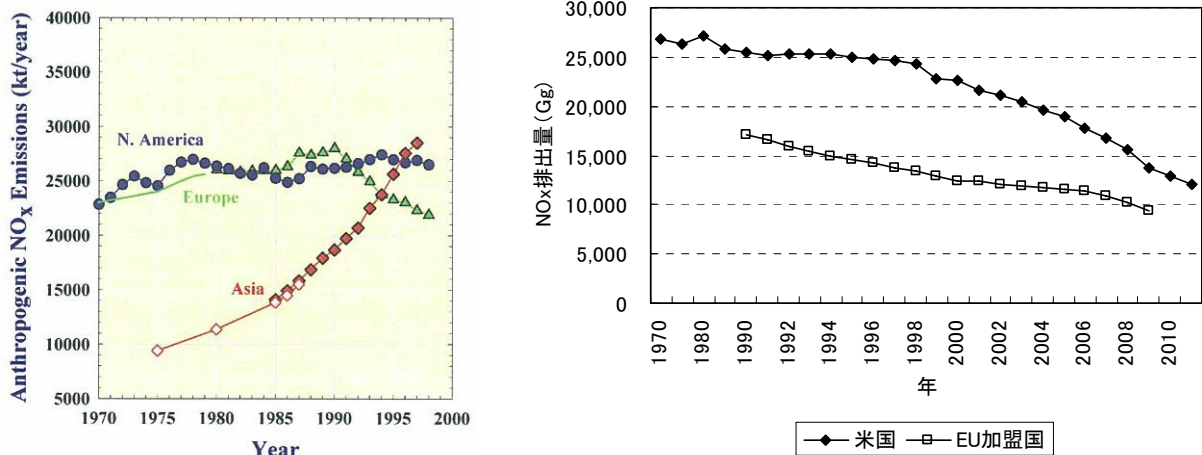


図 5.2.1-1 人為起源 NO_x 排出量のトレンド (左側：1970～2000 年の北米 (米国及びカナダ)、ヨーロッパ (旧ソ連を含む)、アジア (東アジア、東南アジア及び南アジア) (Akimoto,2003)、

右側：近年の米国及び EU 加盟国のトレンド (EPA,2011 及び EEA,2011 より作成))

EU 加盟国(27 カ国)：ベルギー、ドイツ、フランス、イタリア、ルクセンブルク、オランダ、デンマーク、アイルランド、英国、ギリシャ、ポルトガル、スペイン、オーストリア、フィンランド、スウェーデン、キプロス、チェコ、エストニア、ハンガリー、ラトビア、リトアニア、マルタ、ポーランド、スロバキア、スロベニア、ブルガリア、ルーマニア

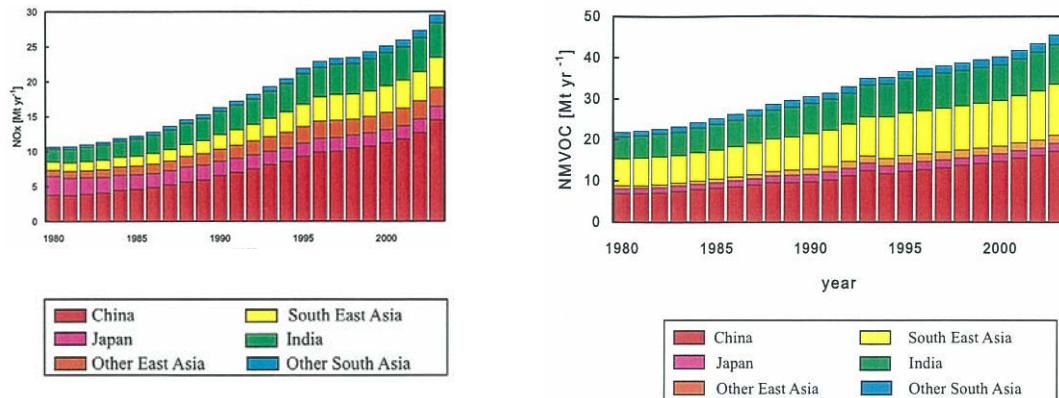


図 5.2.1-2 アジア全体の NO_x 及び NMVOC 排出量推計値(Ohara et al.,2007a)

衛星観測による排出量の把握

中国における NO₂ の排出量の増加は、衛星観測（対流圏大気化学衛星センサー）の結果からも確認されており、中国での NO₂ の大気中濃度が 1996 年以降、増加の一途をたどり、2007～2008 年はこれまでの最高レベルに達したことを明らかにしている(Irie et al.,2009 ,海洋研究開発機構プレスリリース,2009)。(図 5.2.1-3)

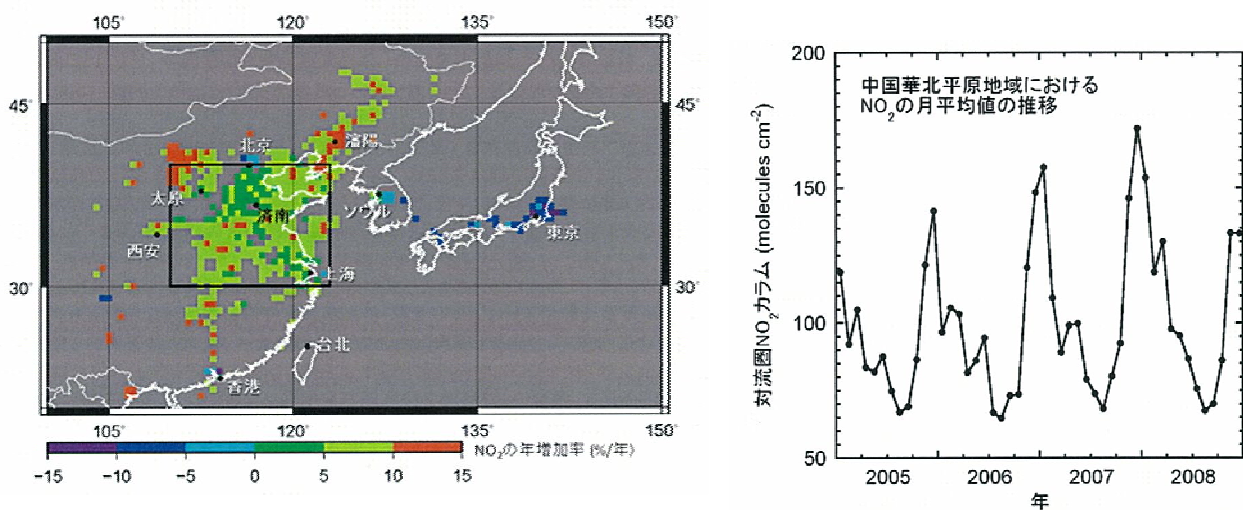


図 5.2.1-3 左図：2005 年から 2008 年までの NO₂ 濃度の年々の増加率の地理的分布
 右図：中国華北平原地域（左図の四角で囲まれた領域）における NO₂ 濃度の月平均値の推移(海洋研究開発機構プレスリリース,2009)

排出量インベントリの検証

排出量インベントリについては、一般的にはエネルギー消費量などの基礎活動量と排出係数から推計、計算されているが、近年では衛星観測データと大気化学モデルを用いて排出量を逆推計する手法も開発されている。[Kurokawa et al.,2009]では衛星観測センサーGOME による NO₂ カラム濃度月平均値、逆推計前 NO_x 排出量に REAS を使用し、1996、1999、2002 年 7 月の中国東部における NO_x 排出量の逆推計を行なっている。中国東部における逆推計前後の NO_x 排出量のトレンドを見ると、逆推計後の排出量増加率は逆推計前に比べて大きくなり、GOME NO₂ カラム濃度観測結果の増加率に近くなっている(図 5.2.1-4)。この結果から、REAS は 1996 年から 2002 年にかけての中国東部 NO_x 排出量の増加率を過小評価している可能性が示された。シミュレーションモデルによる越境輸送の解析において、東アジアにおけるオゾン前駆物質の排出インベントリの精緻化が重要であり、これらの衛星観測のデータと排出インベントリの検証を進める必要がある。

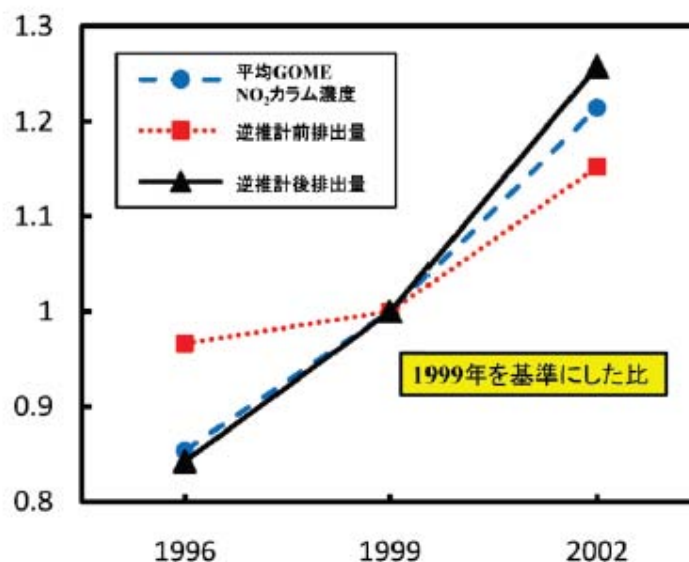


図 5.2.1-4 中国東部における GOME NO₂ カラム濃度、逆推計前 NO_x 排出量、逆推計後 NO_x 排出量の 1999 年を基準にしたトレンド(黒川,2010)

5.2.2 東アジアからの影響

東アジアからの影響量の推移

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排出源と考えられており、東アジアからの我が国の光化学オキシダント濃度に与える影響については様々な研究が行われている。経年変化に与える影響としては、[Ohara et al.,2007b]で気象と中国の排出量の経年変化・年々変動に対するオゾン濃度の応答について解析を行なっている。各年の気象と排出量を与えた計算「CNTL (EyyMyy)」と2000年の気象に固定し、排出量のみ各年のデータを用いた気象固定の計算「EyyM00」の結果をみると、オゾン濃度の年々変動は気象変動に起因しているが、経年的なオゾン濃度の上昇はアジアの排出量の増加に支配されていると考えられる(図5.2.2-1)。

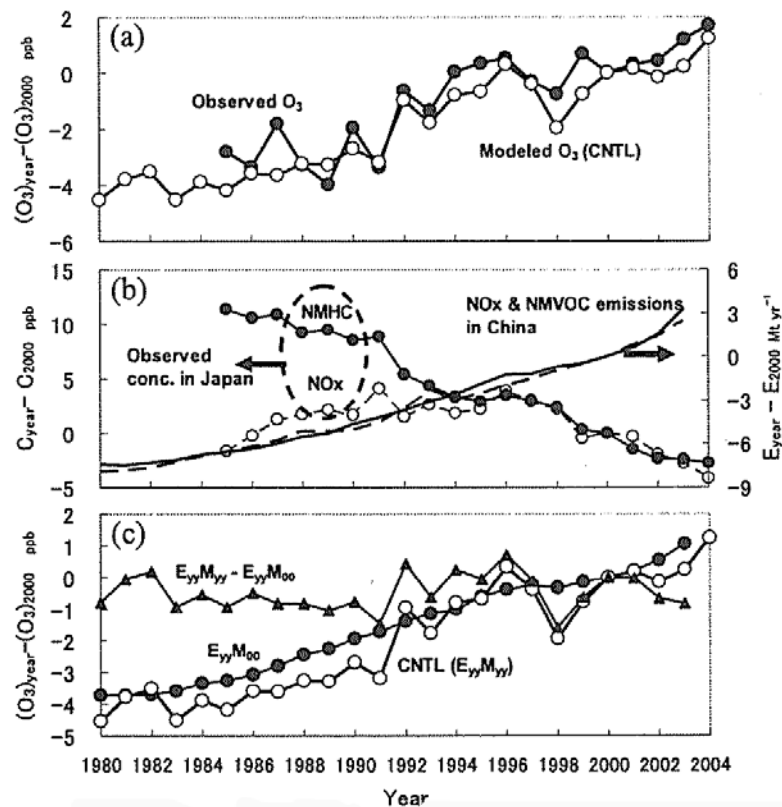


図 5.2.2-1 上段 (a) 日本のオゾン濃度の実測値と計算値、

中段 (b) 日本の NO_x 、NMHC 実測濃度と中国の NO_x 、NMVOC 排出量、

下段 (c) 計算結果 EyyMyy (排出量の経年変化に対する応答)

EyyM00 (2000年の気象に固定し、排出量のみ各年のデータを用いた計算)

EyyMyy - EyyM00 (気象の年々変動による応答) による日本のオゾン濃度 (Ohara et al.,2007b)

また、[茶谷,2011]では 1996 年から 2005 年における日本国内地表面オゾンに対する東アジア排出量の影響及び東アジア外からの輸送の影響について検討を行っており、東アジア排出量は、日本都市部の地表面オゾン年間平均濃度の増加傾向（0.18ppb/年）に対して半分程度の寄与を有し（東アジア排出量に起因する増加率：0.09ppb/年）東アジア外からの輸送の影響（0.06ppb/年）を合わせると、増加傾向の大部分を説明付けられるとしている。また、季節別に見ると、春季の濃度増加傾向は東アジア排出量の変化でほぼ説明付けられている。一方で夏季については、東アジア排出量に起因する影響量は観測値の 1/4 程度の値となっている（図 5.2.2-2）。

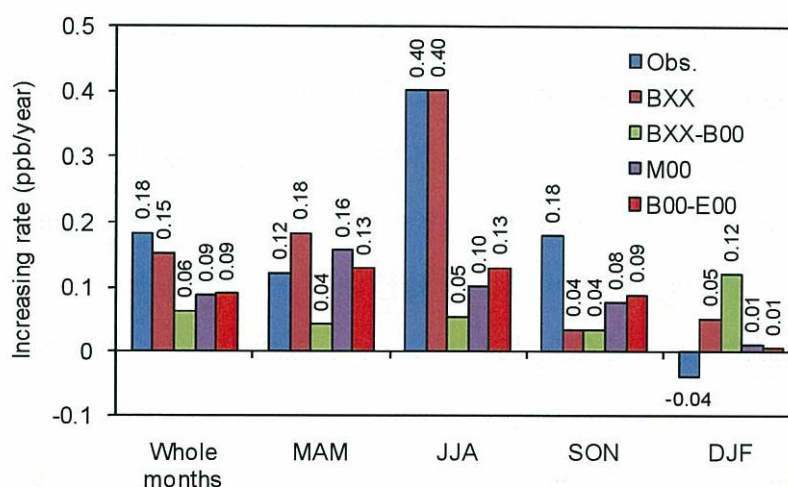


図 5.2.2-2 地表オゾン濃度（昼間平均）の観測値と計算値の増加率の比較（1996～2005年）（茶谷,2011）

Obs：観測値（常時監視測定局 一般局 1,045 局）

BXX：各年の排出量、気象、東アジア外からの輸送を考慮した計算値の増加率

BXX-B00：東アジア外からの輸送に起因する増加率

M00：2000 年の気象場における東アジア排出量に起因する増加率

B00-E00：各年の気象場における東アジア排出量に起因する増加率

MAM:3～5月、JJA：6～8月、SON：9～11月、DJF：12～2月

東アジア等各種領域からの影響量

中国等各種領域からの日本のオゾン濃度への寄与率を求めたものとして、全球モデルでのソース・レセプター解析により日本の地表オゾンの起源解析を行なった研究成果がある（Nagashima et al.,2010）。春季（3～5月）における日本の地表オゾンの起源は多様であり、中国からの影響は12%、朝鮮半島からの影響は5.8%となっている。また、夏季においても中国からの影響は10.2%存在している（図5.2.2-3）。

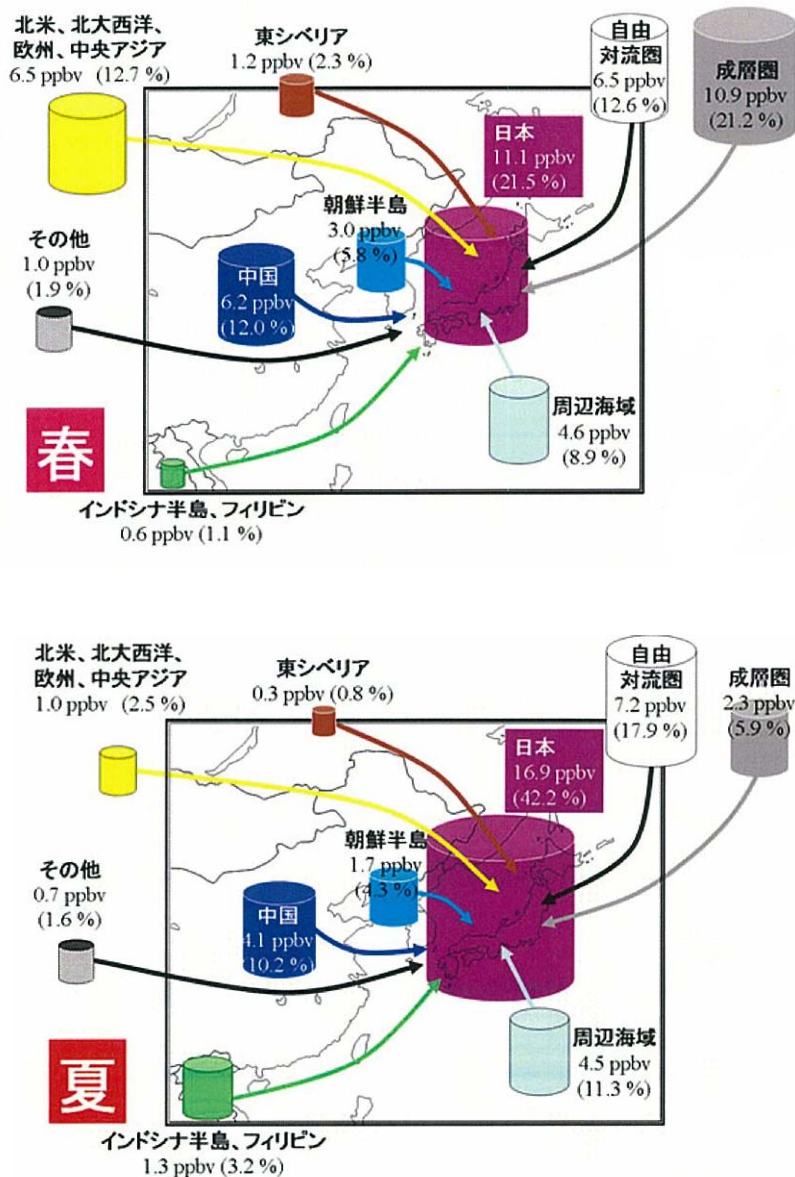


図5.2.2-3 タグ付トレーサー法で評価した2000年代前半（2000～2005年）の日本の地表オゾンに対する各ソース領域からの寄与（上段：春季、下段：夏季）
（国立環境研究所ニュース,2010）

越境汚染による高濃度事例

日本において中国からの越境汚染の影響が大きかったと考えられる事例(2007年5月8,9日)について見ると、80ppb以上の高濃度オゾンに対する中国寄与率の期間平均値は青森県以北を除く日本全国で25%以上であり、九州地域では40~45%に達すると見積もられている(図5.2.2-4)(大原ほか,2008)。このような越境輸送によるオゾン高濃度の出現頻度について、福岡県において近年増加しているとの報告もある(岩本ほか,2008)。

光化学オキシダント注意報等の発令時にはオキシダント原因物質の大きな製造業などが生産調整(生産ラインの活動抑制・停止)したり、屋外活動の自粛(イベントの中止)を行うなど社会的・経済的な影響が大きく、行政措置をする上で効率的な高濃度要因の推定方法(高濃度オキシダントが越境輸送、地域生成のいずれの影響が大きいかの判定)について検討を行う必要がある。

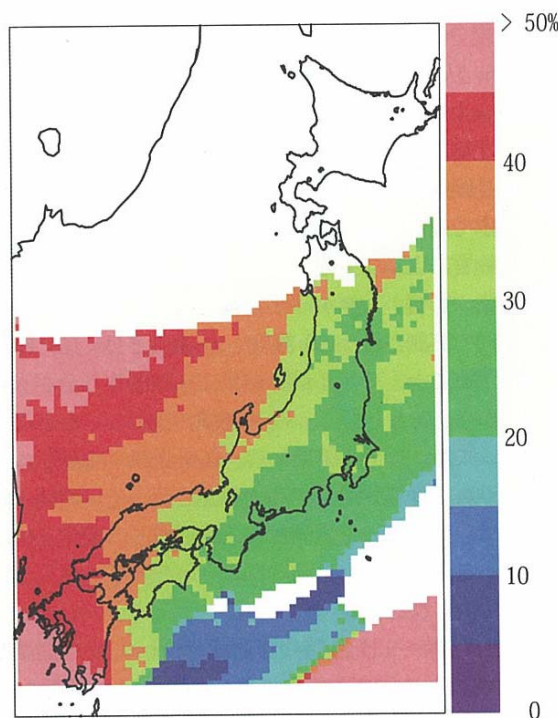


図 5.2.2-4 80ppb 以上の高濃度オゾンに対する中国起源のオゾン濃度の寄与率
(2007年5月8,9日)(大原ほか,2008)

シミュレーションモデルの再現性

近年、中国における NO₂ 排出量は増加傾向が見られており、東アジアからの光化学オキシダントの影響量について定量的に把握することが今後の光化学オキシダント対策を検討する上で重要となる。図 4.1.4-5 (P.62) で示したように、シミュレーションによる計算値は実測値の再現を定量的にはできていない部分もあり、[茶谷,2011]でも 1～4 月まではオゾン濃度の観測値とシミュレーションモデル (WRF/chem) による計算値がほぼ一致しているが、5 月以降は計算値が過大評価となることが報告されている。これらの要因としては気象モデルによる風速場の再現性や化学反応モデルが東アジアの大気中で起こっている光化学反応を十分に再現できていない可能性のほか、排出インベントリの不確実性が考えられる。東アジアからの光化学オキシダントの影響量について定量的に把握する上で、シミュレーションモデルの精度向上に加え、東アジアにおける排出量インベントリの精緻化を進めることが重要である。

5.2.3 半球規模でのオゾンの輸送

アジア・北米・ヨーロッパの間のオゾン輸送は、それぞれの大陸間で相違がみられる。アジアからのオゾンの生成・輸送は上部対流圏で活発に起こるため、北半球全域に影響する。これに対し、ヨーロッパからアジアへのオゾン輸送は境界層内部から下部対流圏で起こり、北米からヨーロッパへの輸送は中部対流圏での輸送が主となっている(Wild and Akimoto,2001 , 秋元, 2006)。(図 5.2.3-1)

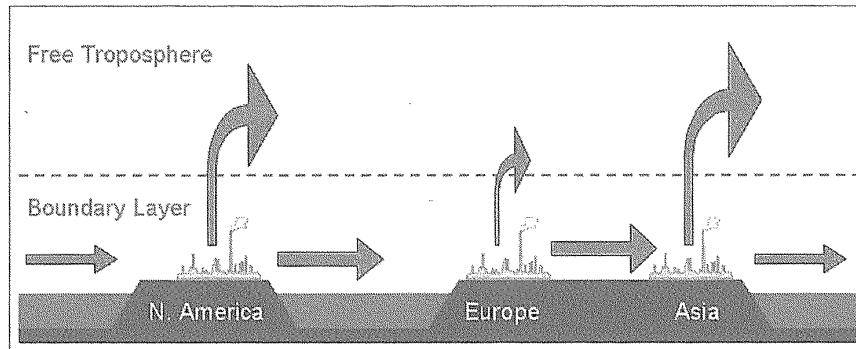


図 5.2.3-1 北米からヨーロッパへ、ヨーロッパからアジアへ、アジアから北米へ渡る大気汚染物質の大陸間輸送の概念図(秋元,2006)

ヨーロッパ及び北米からのオゾン濃度の影響量についてシミュレーションモデルによる研究が行われており、全球モデルを用いたタグ付きトレーサー実験の結果、ヨーロッパから鹿児島境界層オゾンへの影響は4月に2~2.5 ppb程度、北米からの影響は4月に1~2 ppb程度となっており、夏季には影響が低くなっている(Sudo and Akimoto,2007)。また、八方におけるモデル計算の結果でも、ヨーロッパ及び北米の影響は冬季から春季に大きくなり、夏季に低くなっている(Wild et al.,2004)。(図 5.2.3-2)

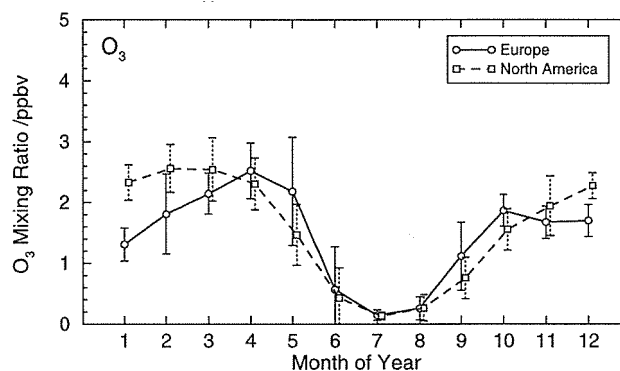


図 5.2.3-2 八方におけるヨーロッパ及び北米からのオゾン影響濃度の季節変化(Wild et al.,2004)

次に、ヨーロッパ、北米及び南アジアにおけるオゾン前駆物質の排出量が変化したときに東アジアに与える影響量について解析した結果を見る。[HTAP2010]ではオゾン前駆物質（NO_x,CO,VOC）を20%削減した際の影響量年平均値を計算しており、ヨーロッパ及び北米は同程度の影響量となっている（表5.2.3-1）。

「5.2.1」で示したとおり、ヨーロッパや北米における前駆物質の排出量は減少傾向となっているが、両地域における排出量の変化は日本の光化学オキシダント濃度に大きな変動を与えるものではないと考えられる。このことから、日本における光化学オキシダント対策の検討を行う際に、ヨーロッパ及び北米における前駆物質の排出量の経年的な変化は考慮する必要はないと考えられる。

表 5.2.3-1 オゾン前駆物質を20%削減した際の影響量年平均値(HTAP2010より作成)

発源地域	前駆物質20%削減による 東アジアへの影響量 単位：ppb
ヨーロッパ	0.24(0.24) ± 0.08
北米	0.22(0.24) ± 0.05
南アジア	0.14(0.13) ± 0.03

平均値（中央値）±標準偏差（15種のモデルから集計）

第6章 今後の課題及び調査研究のあり方

6.1 平成18年度以降の新たな知見を踏まえた主要課題の整理、対処方針

6.1.1 モニタリングについて

主要課題の整理

- ・ 第4章で整理した各地域でのオキシダント等の濃度の状況を踏まえ、第5章に示した新たな知見を活かす観点から、モニタリングに関する主要課題を以下の通り整理した。
- ・ モニタリング項目については、現在行われている常時監視項目では NMHC が VOC に相当するものとして活用されているが、総 VOC 濃度だけでなく、オキシダント生成能力の点で重要な VOC 種について濃度把握が重要である。
- ・ モニタリングの頻度に関しては、オキシダント生成能力の点で重要な VOC 種についてシミュレーションや排出量の時間変動との検証の観点からは1時間値の把握が求められる。
- ・ モニタリング地点については、植物由来の VOC の影響や、内陸部への空気塊の移動過程でのオキシダント生成・消失の状況の点から、内陸部の低人口密度地域に測定局がほとんど存在しておらず、状況把握ができない状態である。

対処方針

- ・ 上述したとおり、現行のモニタリングは環境基準の達成状況を把握することが主な目的で、オキシダント生成過程や NO によるタイトレーションでの消失過程、空間的な分布や空気塊の移動などを十分把握できるものではない。
- ・ したがって今後のオキシダント対策を見すえたモニタリングとして、現行の地点や項目、頻度にとらわれず、オキシダント濃度のオキシダント生成・消失過程や前駆物質濃度との関係、VOC 環境濃度も含めたシミュレーションの精度検証に対応できるモニタリングが求められる。

6.1.2 シミュレーションモデルについて

主要課題の整理

(シミュレーションモデルに関する経過)

- シミュレーションモデルについては、中央環境審議会大気環境部会の揮発性有機化合物排出抑制専門委員会報告「揮発性有機化合物の排出抑制に係る自主的取り組みのあり方について」(平成18年3月30日)において、「浮遊粒子状物質(SPM)及び光化学オキシダントの生成に係るシミュレーションの改良や広範囲な大気汚染物質の移流の影響の評価等、科学的知見のさらなる充実を図っていく必要がある」と指摘されたことを受け、環境省において平成18年度から22年度にかけてシミュレーションフレーム(対象年、地域、評価物質と統計量、精度、入力用・検証用データ)の検討、高濃度事例のシミュレーション、長期シミュレーション、感度解析及びVOC排出削減効果の検討などが行われた。
- この検討においては専門家で構成する「揮発性有機化合物(VOC)の浮遊粒子状物質及び光化学オキシダントの生成に係る調査検討会」が設置され、調査内容や調査結果のとりまとめについて検討が行われた。

(現在のシミュレーションモデルについて)

- シミュレーションモデルの概要を以下に示す。

項目	モデルの内容
予測モデルの構成等	化学輸送モデル(CMAQ)と気象モデル(WRF)で構成
計算領域	東アジア：東西5440km × 南北4320km × 鉛直21km 関東広域：東西600km × 南北600km × 鉛直16km 関東域：東西250km × 南北250km × 鉛直16km
排出インベントリ	H15モデルをより精緻化した手法によって算定された発生源データを使用。 ・JATOPの排出量算定システムにより算定された排出量データを利用。 ・ただし、ばい煙発生施設は環境省マップ調査を適用。VOCは、環境省VOCインベントリの総量となるように補正した。 活動量、排出係数については入手できる最新のものに更新

- 予測モデルに関し、現在のモデルでは化学輸送モデルとして米国環境保護庁(EPA)が開発を主導するモデリングシステムであるCMAQ(Community Multiscale Air Quality)を使用している。CMAQは米国州政府などが行う大気環境改善策の検討や、大気科学研究者が現象解明や実態把握を行うためのツールとして開発されたもので、モデル及びその関連プログラムは、研究者等のコミュニティにおいてすべて無償で公開されている。
- モデルの構成としては、化学輸送モデル(CMAQ)の他、気象モデル(WRF: Weather Research and Forecasting model)が使用され、化学輸送モデルでは

化学物質輸送モデル計算として化学物質の水平・鉛直移流及び拡散、ガスの光化学反応、無機・有機粒子化反応、粒子化における液滴反応及び沈着を含んでいる。

- ・ 計算領域については東アジア域及び関東広域（関東全域に加え、南東北・北陸・東海地域の各一部を）での計算も行っている。また、東アジア域での計算結果から関東広域の境界付近のメッシュ濃度を出力し、この値を関東広域の境界濃度としてシミュレーションを行う仕組みとなっており、東アジアからの越境汚染の影響も評価できるモデルとなっている。

国内の大気汚染に関し大陸からの越境汚染の寄与が指摘される現在、シミュレーションモデルとしては越境汚染の影響が把握できることが必要で、今回モデルのようなモデルを用いた東アジア域での広域大気汚染も考慮した各種データ解析が今後重要である。

- ・ 排出インベントリに関し、現在のモデルでの発生源区分はこれまでと同様の手法で設定しているが、活動量、排出係数については入手できる最新のものに更新されている。
- ・ シミュレーションモデルに関し以上をまとめると、現在のモデルは予測モデルの構造や排出インベントリについては従来のモデルと類似しているものの、この間の技術進歩が反映されている。また従来のモデルにはなかった東アジア域からの大気汚染の影響を取り込んだモデルとなっており現在の国内大気汚染の状況の評価するためには必要な要素である。
- ・ 予測精度の検証に関し、現在のモデルについて実測データ（時間変動）と計算値との比較に加え、EPA指標による評価が行われている。以上の検証の結果、今回モデルの精度検証について次のように総括されている。

【まとめ】

- ・ 光化学オキシダントについて、現況の大気濃度のレベルや変化傾向を概ね再現することが可能となった。
- ・ 濃度や基準値の超過日数の経年変化に対しても、計算値は測定値と概ね同様な傾向を示した。再現性に係る課題も残るものの、シミュレーションモデルは光化学オキシダント低減対策を検討するためのツールの一つとして有効に活用できるものと考えられる。

【課題】

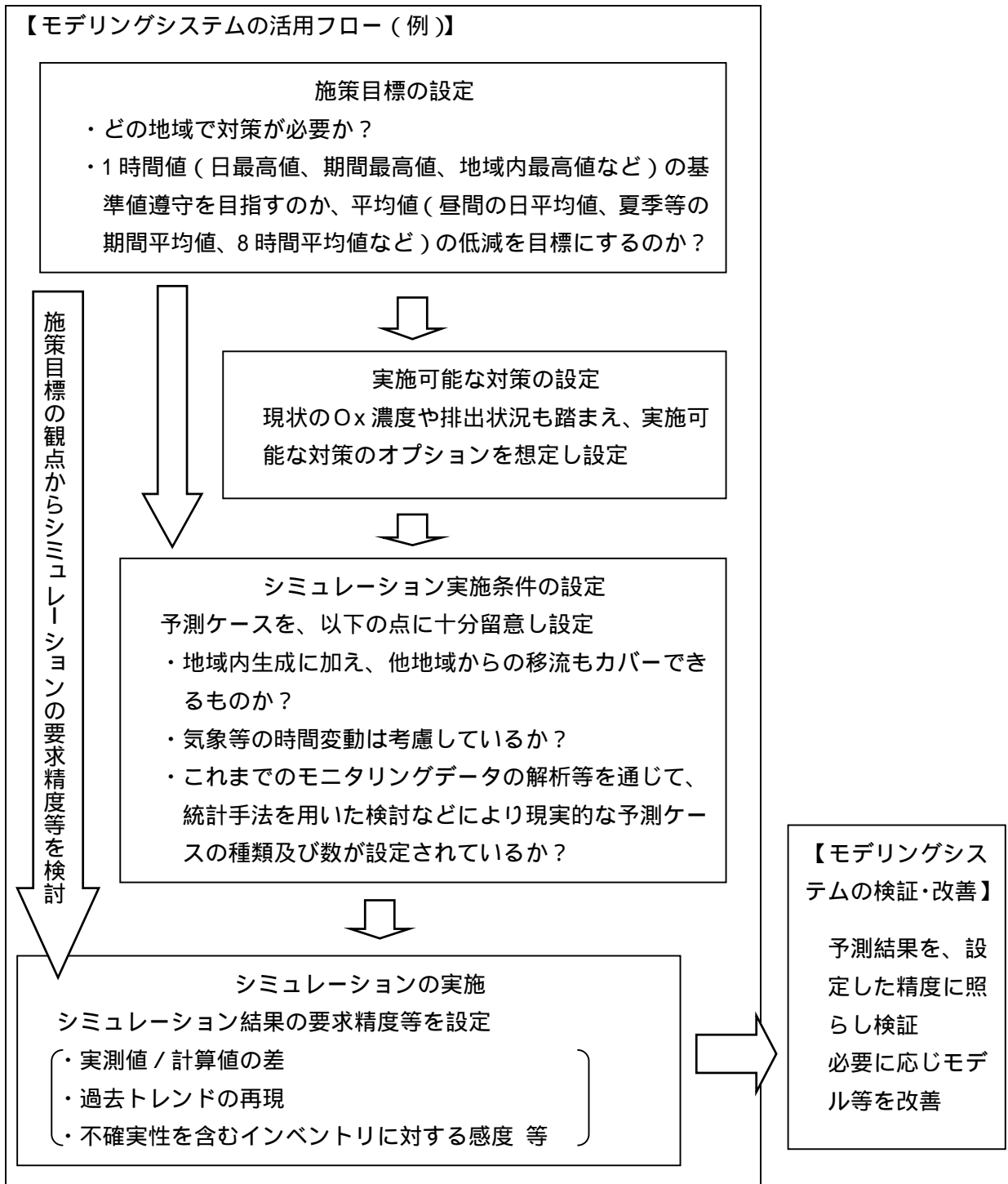
- ・ 気象モデルでは、海陸風の発達や進入時刻などの再現や混合層や逆転層の発達と消滅の再現性、最低気温が過小評価、日射量の過大評価などの課題があり、モデルの精度向上が必要である。
- ・ 化学輸送モデルでは、地域によってOx濃度の再現性に差が見られる点、夜間の濃度の過大評価、高濃度地域の位置や出現時刻の再現性、再現性が著しく低い日があるなどの課題があり、モデルの精度向上が必要である。
- ・ 排出インベントリでは、空間分布への配分方法や月別・時間配分の方法について、空間配分指標や時間変動指標において信頼性が欠ける部分もある。
排出係数について、出典の古いものや、国内情勢に合わないものを使用している発生源もある。また、未対象発生源、対象外となっている発生源や成分の扱いなども課題。

(モデリングシステム以外に考慮すべき課題)

- ・ 以上、シミュレーションモデルに排出インベントリを加えたモデリングシステムそのものに着目し、その改善の内容や現時点での課題を示した。
一方、モデリングシステムの今後のオキシダント対策検討への活用という視点で考えた場合、モデリングシステムに内在する課題以外に、モデリングシステムをどのように活用するかという観点に立った課題整理が重要である。
- ・ すなわち、今後国内で実施可能と考えられるオキシダント対策に関し、それらの効果をより精度良く把握できるモデリングシステムの活用方法が求められることになる。

対処方針

- ・ 上述したとおり、シミュレーションモデルに関する課題はモデリングシステムそのものに係る課題と、その活用のあり方に係るものに大別できる。今後のオキシダント対策検討への活用という視点で考えた場合、2つの課題への総合的かつ有効な対応として例えば以下のような手順で検討していくことが考えられる。



6.1.3 インベントリについて

主要課題の整理

(植物起源 VOC 排出量の把握について)

- ・ オキシダントの前駆物質のうち、人為発生源については比較的信頼性があると考えられる。一方 VOC については人為発生に加え自然由来の排出量も無視できないものであり、またオキシダント生成能力の点で重要な物質が含まれていることが指摘されている。
- ・ 自然発生源については森林からのテルペン類の放出を、樹種別森林面積や作物種類別耕地面積から算出する方法 (EPA の BEIS2) を用いているが、排出量としての精度の確認は不十分であり、排出量把握の精緻化を図る手法が求められるところである。

(未同定 VOC の把握について)

- ・ この間測定されている VOC の環境濃度は大きく低下しているが、物質種類としては数百種類以上あるといわれている VOC の全てをカバーできている訳ではない。このような未計測の VOC のオキシダント濃度への寄与を把握することが重要である。

(対策技術の反映について)

- ・ 現在のインベントリは、例えばばい煙発生施設から環境への排出量データが整備されており、今後排出削減のため適用可能である対策技術 (燃料転換、汚染物質除去装置など) の情報が不足している。

したがって、今後のインベントリ整備にあたっては現在の排出量に加え、今後対策が可能な要素に関する情報を含むインベントリが望まれる。

また、特に自動車については排出ガス規制による技術が日進月歩であり最新規制車の排出係数の把握や、コールドスタートによる排出量増加などについても把握していくことが重要である。

(インベントリの整備・管理体制について)

- ・ これまで大気汚染物質について、環境省などの行政機関や各種研究機関や企業等がインベントリに関するデータを収集し整理しているが、個々の発生源や物質ごとに調査年次や整理方法 (メッシュサイズ、裾きり等) が異なっており、将来の長期的な大気保全施策の検討の基礎となる全国規模で運用できるインベントリは存在しないのが現状である。

今後は対策可能情報の反映やシミュレーションに適用できる情報の包含などの技術的課題に対応するのに加え、情報管理や公開のあり方などの社会的課題についても整理し、社会全体で共有し活用できるナショナルインベントリの構築が望まれる。

対処方針

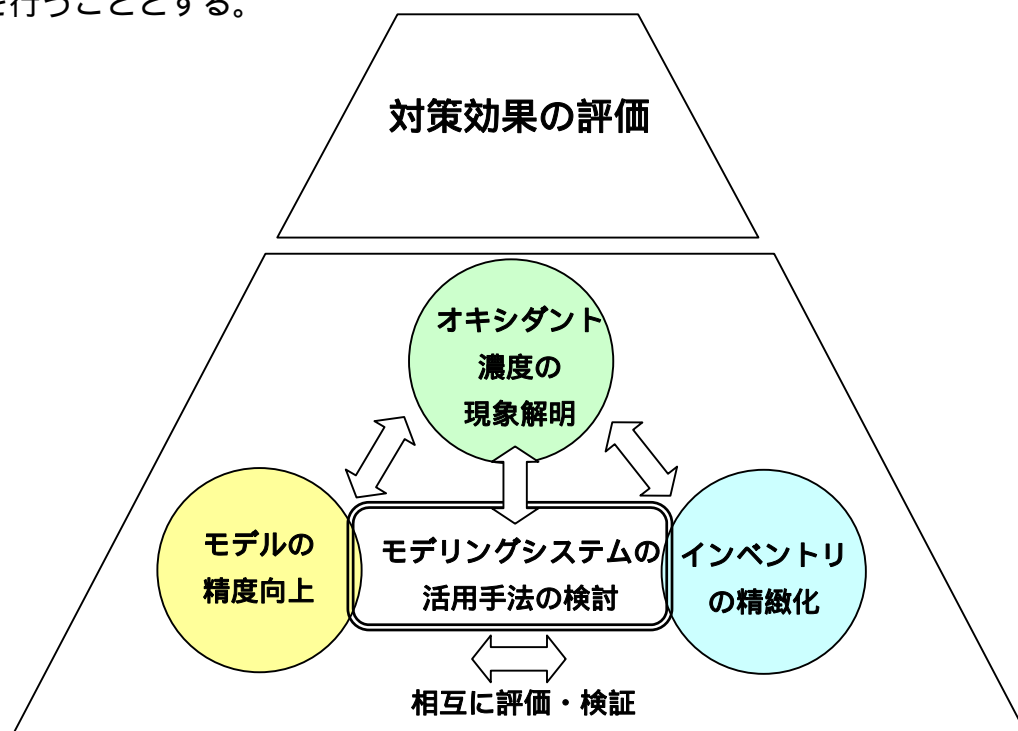
- 植物起源 VOC については、H15 モデル及び今回モデルで採用している EPA の BEIS2 以外に、近年日本に自生する植物種を対象に得られた BVOC 放出量測定結果を考慮し、一部の植生分類の排出係数を変更した排出量が公表されており、これも含めた検討を行う。
- 非常に多くの種類が存在する VOC のうち、未同定 VOC の OH 反応性について、生成機構の解明につながる研究を推進する。
- インベントリの整備に関し、現在の排出量に加え今後対策が可能な技術に関する情報も含むインベントリの整備を行う。特に自動車については最新規制車の排出係数の把握や、コールドスタートによる排出量増加の程度などについても把握していく。
- 現在様々な主体で収集整理されているインベントリ情報をもとに、将来の長期的な大気保全施策の検討の基礎として、社会全体で共有し活用できるナショナルインベントリの構築のあり方を検討する。

6.2 今後の調査研究のあり方

前節で整理した課題及び対処方針に基づき、オキシダント対策をみすえた今後の調査研究については、以下に示す内容に沿って進めていくことが妥当である。

6.2.1 基本的考え方

- ・ 本検討は今後有効なオキシダント対策の立案に必要な調査研究のありかたをとりまとめるものである。そのため、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これまでの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。
- ・ これまでの対策効果の評価手法を検討するため、オキシダント濃度の現象解明をさらに進めることが必須となる。すなわちモニタリングデータの多角的な解析と、モデリングシステムの活用によるシミュレーションの実施を組み合わせる検討を進めていくことが適切である。
- ・ このうちモデリングシステムについては、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ものとして高度化が必要である。これによりこれまでの排出インベントリ実績に基づく検証や、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多角的な解析においては、前駆物質の排出インベントリや前駆物質の環境濃度、気象条件などに着目した基礎的データ整理に加え、越境汚染の寄与の増大などこの間のオキシダント濃度の変動要因を構成すると言われている事項について検証するためのデータ解析も重要となる。
- ・ 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。



6.2.2 優先解析地域（仮称）の設定

地域ごとに現象解明を行うことが有効であるため、国内各地域のうち重点的に解析を行う地域を選択し、以降の現象解明などを行うこととする。地域を選択と具体的なエリア設定の考え方は以下の通り。

（1）東京都・埼玉県を中心とする関東地域

（地域の特徴、設定理由など）

- ・ 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。

（エリア設定の考え方）

- ・ 東京都心部とその周辺（千葉県及び神奈川県東京湾岸部、神奈川県東部、埼玉県南部を含む）はオキシダント常時測定局が多数存在するエリアであり解析エリアとする。

これに加え、内陸部への空気塊の移動過程でのオキシダント生成・消失や植物起源 VOC の影響を把握する観点から、埼玉県南部から栃木県及び群馬県のオキシダント常時測定局が存在するエリアも対象とする。

（2）愛知県を中心とする東海地域（愛知・三重・岐阜など）

（地域の特徴、設定理由など）

- ・ 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。

（エリア設定の考え方）

- ・ 人為排出源の立地状況や地形を考慮し、名古屋市を中心とする伊勢湾周辺に加え、内陸部のうち岐阜県南部の濃尾平野のエリアも対象とする。

（3）大阪を中心とする阪神地域

（地域の特徴、設定理由など）

- ・ 大阪市内を中心に平坦地がひろ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。

（エリア設定の考え方）

- ・ 阪神地域のうち、人為排出源が集中している大阪湾岸エリア（明石海峡付近～大阪泉南地域）に加え、大阪府内の淀川及び大和川周辺の平野部のエリアも対象とする。

(4) 福岡を中心とする九州地域

(地域の特徴、設定理由など)

- ・ 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。また、福岡県で平成 21 年より独自に測定されている硫酸イオン濃度の 1 時間値データが活用可能であり、現象解明への寄与が期待できる。

(エリア設定の考え方)

- ・ 人為排出源が集中している福岡市内から北九州市内のエリアに加え、越境汚染の影響把握の点でこれに対する比較対象エリアとして福岡県内の瀬戸内海側及び有明海側のエリアも対象とする。

6.2.3 オキシダント濃度に関する現象解明

(1) モニタリングデータの多角的解析

「前駆物質の排出インベントリ」「前駆物質の環境濃度」「気象条件」に着目した基礎的データ整理

地域別に以下のような内容で基礎的データ整理を行い、現象解明のため有効な知見を得ることとする。

(オキシダント及び前駆物質の環境濃度データの解析)

- ・ オキシダント、NO_x 及び VOC などの環境濃度データを地域別に整理し、経年推移や当該地域及び周辺の排出インベントリとの比較などを行う。
- ・ オキシダントが高濃度になりやすい気象条件の日または時間帯について、経年変動などを把握する。

(高濃度事例の解析)

- ・ これまでの典型的な高濃度事例について前駆物質排出量や環境濃度、気温や日射量、風などの状況とあわせ精密な解析を実施する。

【想定する成果の例】

- ・ オキシダント濃度の季節別、濃度ランク別の経年変化の傾向をもとに、NO_x や VOC 等の動向もあわせて解析し各地域の特徴を把握。
- ・ 高濃度事例も含め、 で解析を行う越境汚染やタイトレーション効果などの影響の検証に関し、検証の基礎情報を提供。

オキシダント濃度への影響要因に関する既存の知見を、モニタリングデータで検証するためのデータ解析

上述の基礎的データ整理とは別に、この間のオキシダント濃度の変動要因を構成するとされている事項について、モニタリングデータの解析や現在適用可能なシミュレーションを用いた解析を行い、現象解明を進める手法である。

(大陸からの越境汚染の影響の程度を検証)

- ・ 対象地域について、季節による比較や後方流跡線の方に着目した濃度比較など、越境汚染の影響を抽出できる解析を実施する。
- ・ 大陸からの輸送の影響量は数～数十 ppb 程度であり、越境輸送の影響の増加により環境基準値以下の低濃度域や注意報発令レベル以下のいわゆる中濃度域の濃度ランクの出現頻度が近年増加している可能性が考えられる。また、国内で夜間や朝方にオキシダント濃度が上昇する現象は大陸からの移流が主な原因であると考えられることから、例えばモニタリングデータ(1時間値、昼間平均値など)を濃度ランク別に区分し季節や時間帯、風況データと合わせて解析し、大陸からの輸送が考えられる時期とそれ以外の時期との比較を

行う手法が考えられる。

- ・ 国内で観測される硫酸イオン (SO_4^{2-}) は主に大陸で排出された硫黄酸化物 (SO_x) が移流過程で酸化して生成するもので越境汚染の影響のひとつの指標として活用できる。福岡県において平成 21 年度より独自に連続測定が行われており、このデータの活用も重要である。また、越境汚染の寄与が大きいときは浮遊粒子状物質 (SPM) 濃度がオキシダント濃度とほぼ同時に上昇すると言われておりこの点にも留意した解析が重要である。
- ・ これら各種要素に関する解析は、モニタリングデータをはじめ気象データなど関連データを用いることとし、複数の要因の作用が考えられることから多変量解析などの手法の採用も考慮すべきである。

【想定する成果の例】

- ・ 高濃度事例 (1 時間値 60ppb 超、120ppb 超などの日) のうち、越境汚染の寄与が存在する事例を抽出し、年間に占める割合や経年推移を把握。

(NO によるタイトレーション効果に関する検証)

- ・ 第 5 章で示したとおり、NO によるタイトレーション効果は、生成したオゾンが NO と反応して NO_2 と O_2 に変化した結果オゾン濃度が低下する現象である。国内ではこの間 NO_x 排出削減が進み環境濃度も低下したことにより、オキシダント濃度が上昇しているとの指摘がなされている。これに関し、ポテンシャルオゾン (PO) の概念を導入することで地域内におけるタイトレーション効果の影響を除いた、オキシダント濃度の解析が可能である。
- ・ ポテンシャルオゾンを用いて、タイトレーションによるオゾン消失前のオゾン生成について、以下のような解析を行うことが有効である。
 - (a) 各解析対象地域において、ポテンシャルオゾン及びオゾン濃度の時間変動比較や、 NO_x や非メタン炭化水素 (NMHC) 濃度の経年変化などの解析を行い、タイトレーション効果の出現状況を把握する
 - (b) 解析対象地域内でのオゾンの生成に関し、例えば東京湾岸部から排出された前駆物質を含む空気塊が海風等により内陸部へ移動する過程でオキシダント濃度が上昇するような現象に関し、当日の風況により推定される空気塊の移動方向に沿ってオキシダント濃度が変化していく様子を濃度ピーク発生時刻にも着目してデータ追跡していく。このとき常時測定局での NO_x 及び NMHC 濃度とあわせて解析することで、オゾンの地域内生成に関する現象解明の進展が期待できる。

【想定する成果の例】

- ・ オゾンの生成について、地域での対策効果に関する情報を提供。
- ・ 前駆物質の集中発生源地域とその移流の影響を受ける地域の関係も含め、高濃度オキシダントの生成について地域内の分布を把握。

(オキシダント濃度測定の値付け方法の変更や校正状況による影響の検証)

- ・ オキシダント濃度測定に関し、平成 18 年に JIS が改正され従来の KI 法から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 年度に常時監視マニュアルを JIS に従い変更した
- ・ 変更された常時監視マニュアルに従い、平成 22 年度から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を設置し定期的に校正を行うという、全国的トレーザビリティを考慮した統一的な精度管理態勢となっている。
- ・ 紫外線吸収法においても、現在の精度管理体制を導入する以前では、例えば国内一次標準器 (SRP35) と自治体基準器の感度比較で最大 25% の感度差が確認されている。

また、以前の KI 法での JIS に定められた誤差は 5% で、ヨウ素の酸化反応管理 (恒温槽の温度管理、流量コントロールなど) は各自治体の判断で行われており、過去のモニタリングデータについては絶対値の精度に加え、測定局間でのデータ比較などを行う際には当該測定局における精度管理の実績 (KI 法のスケールの変動など) を可能な限り把握することが重要である。

- ・ そのための方策としては、例えばオキシダント測定方法変更も含めた測定機の使用履歴調査に加え、自治体基準器の校正結果を整理し、基準器の感度変化によるオキシダント濃度への影響を検証するため、値付けの実施履歴等について、自治体に対し調査することが考えられる。

【想定する成果の例】

- ・ 使用履歴や校正履歴が確認できる範囲で、校正による測定値の変動を把握。

今後必要なモニタリング

- ・ VOC 環境濃度の連続測定を、ホルムアルデヒドなどオゾン生成の点で重要な物質について行うことを検討すべきである。
- ・ 内陸部の低人口密度地域においては常時測定局がほとんど存在しない。沿岸部周辺の人為排出源集中地域からの空気塊の移動過程におけるオキシダント生成や消失過程の現象解明のため、適切な地区を選定しオキシダントや NO_x 及び VOC (イソプレンなど植物起源 VOC を含む) について数年間の常時測定を検討すべきである。

【想定する成果の例】

- ・ 主要な VOC 環境濃度や NO_x 等の連続測定データを得ることで、内陸部の低人口密度地域も含めたオキシダント生成・消滅の現象解明が進展。
- ・ VOC 環境濃度の連続測定データは、シミュレーションへの活用が可能。

オゾンなどの 1 時間値の統計解析等について

- ・ 光化学オキシダントについては、環境基準が 1 時間値として定められていることもあり、オキシダント濃度のトレンド評価や NO_x・VOC の削減効果の評価指標として 1 時間値が用いられることが多い。特に高濃度事例の解析においては 1 時間値のピーク濃度の測定値を用いた解析となる。
- ・ オキシダントの生成はその時の気象の影響を受け、特に 1 時間値のピーク濃度は短時間の気象変化に大きく左右される。したがってオキシダント対策の効果を評価する観点からはデータ解析を行う際に、評価対象のデータが当該地域・期間でのオキシダント濃度の状況を正確に反映しているかどうかという考察や、対策効果を経年トレンドで評価する場合の期間内変動に関する考察をあわせて行うことが望ましい。
- ・ このような考察を行う手段としては、大気環境データの解析に従来から用いられている統計的手法の適用が考えられる。例としては以下のような手法が想定される。
 - (a)パーセントイル評価により、出現頻度の低いデータを除外した評価を行う
 - (b)日内変動、週内変動、年内変動などについて一般化加法モデル (GAM) を用いて有意なトレンドを抽出する
- ・ 上記のようなこれまで活用し成果を挙げてきた手法に加え、第 5 章で示したベイズ統計手法による地域内生成と越境移流の寄与の分離など、対策効果の評価に有効な手法の調査を進めていくべきである。

(昼間の 8 時間平均値による解析について)

- ・ 上述したとおりオキシダント濃度の 1 時間値は短時間の気象条件変化の影響を大きく受けることなどから、欧米においては 8 時間平均値を用いたデータ評価や解析等の研究が行われている。
モニタリングデータの解析は複数の視点から多角的な検証を行うことが望ましく、一般的な解析では判明しない知見が得られることも期待されるため、8 時間平均値を用いたデータ解析について検討すべきである。

【想定する成果の例】

- ・ 高濃度 1 時間値について、当該地域や期間代表性の点での見地から合理的根拠を伴う篩い分けを行うことで、様々な要因によって覆われていた傾向を把握することが可能となる。

一般化加法モデル (GAM : generalized additive model) について :

次のような数式で表される加法回帰モデル(additive regression model)を用い、データの平均や分散の長期トレンドや周期トレンドを分析する手法。

$$y = a + f_1(x_1) + f_2(x_2) + \dots + f_i(x_i) + \dots + f_n(x_n) + \varepsilon$$

y : 被説明変数、

x_i : 説明変数

f_i : 説明変数の変換を行う関数

ε : 残差

気象データなどのような複雑な周期的構造をもつデータの解析に有効とされている。

微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 環境基準設定の過程で、3 地点での 7 年間の 1 時間濃度測定結果に対するトレンド分析のため活用されている。

(2) モデリングシステムの高度化

前駆物質排出インベントリの精緻化

(自然起源 VOC の精度向上)

- ・ 「4.1.2」で示したとおり、国内での自然起源(植物)VOCの排出量は人為起源VOC排出量と同程度～数倍と見積もられている。植物VOCの排出量は直接測定できないため、現在においても植生分類とこれに対応する植物種別の排出係数を用い、気象による排出係数の変化も考慮して算出を行う手法が一般的である。
- ・ シミュレーションモデルにおける植物VOCの排出量については、今回モデルでもH15モデルと同様の排出量算定を採用している。現在においても新たな算定手法は開発されていないものの、排出係数を変更した算定結果の報告も出されており、これによれば従来の方式の約2.5倍の排出量になるとされており、植生面積なども含めた最新の知見の整理が必要である。

(未同定VOCのオキシダント生成寄与について)

- ・ VOC総体の環境濃度の指標であるNMHC濃度は低下傾向にある一方で、VOCは物質として数百種類存在するとされており、主要な物質ごとにオゾン生成能を調査していくのは限界がある。
- ・ 第5章に示したOHラジカルの反応性に着目した評価手法は、個別のVOCの計測が不要で対象とする空気塊総体のオゾン生成能を把握することが可能とされている。まだ研究進行中の手法であるが、本手法の精度や汎用性を高めることで、地域でのオゾン生成の現象解明に関し進展が期待される。

【想定する成果の例】

- ・ 国内のVOC排出量の大半を占める植物起源VOCの精度が向上。
- ・ 未同定VOCのオキシダント生成寄与について、シミュレーションへの活用も含め定量化が期待できる。

シミュレーションを活用したO_x濃度現象解明の高度化

(シミュレーションのさらなる改善の考え方)

- ・ 平成18年度から22年度においてシミュレーションモデルの改善が行われた結果、今回モデルについて気象モデル、化学輸送モデル及び排出インベントリのそれぞれについて課題が示されている。
- ・ シミュレーションモデルについての対処方針で示したとおり、排出インベントリを含むモデリングシステムの改善に先立ち、各地域での対策内容を想定し、これを反映したシミュレーション実施ケースを予測精度の要求水準とあわせて設定するという手順に従うのが適切である。

したがって、今後の対策検討段階に至る前の段階においては、以下に示す

ような重点項目に関し改善を進めていくことが重要と考えられる。

(これまでの実測データによるオキシダント濃度の再現)

- ・ 重点解析地域ごとにモニタリングデータの整理を進めることにより、オキシダント濃度への影響要因である越境汚染やポテンシャルオゾン、前駆物質排出インベントリや前駆物質濃度に着目したデータが得られる。
これらのデータに関し、経年トレンドの解析や排出量に対する感度解析など、シミュレーションによる再現性の精密な検証を行うことで、モデリングシステムのさらなる改善が期待される。

(VOC や NO_x 排出量に対するモデルの感度の把握、VOC 環境濃度の現況再現に関する検討)

- ・ オキシダント生成の前駆物質は大気中の VOC と NO_x であり、この2つの物質については従来から地域や気象条件により異なるオゾン生成の傾向が存在することが知られている。すなわち NO_x 排出量の削減でオキシダント濃度が減少するが VOC 排出量の削減ではほとんど減少しない状態 (NO_x 律速) と、VOC 排出量の削減でオキシダント濃度が減少するが NO_x 排出量の削減ではほとんど減少しない、または逆に増加する状態 (VOC 律速) である (図 5.1.1-2 参照)。
- ・ このように、気象条件に基づき NO_x、VOC 排出量を用いてある地域での NO_x や VOC の削減によるオキシダント濃度低減効果をシミュレーションで推定することは可能であるが、シミュレーションの前提となる前駆物質排出量やモデル自体に不確実性があることや、対象日の気象条件の代表性などに注意が必要である。
- ・ これとは別に、これまでほとんど取り組まれていない、シミュレーションによる VOC 環境濃度の再現性検証を行うことで、上記挙動に関する重要な知見が得られることが期待できる。

特に、VOC 成分のうち環境中濃度が高くオゾン生成能も大きいホルムアルデヒドについて、二次生成も含めた現況再現の検証を進めることが今後重要である。

【想定する成果の例】

- ・ 高度化したモデリングシステムによる、これまでのモニタリングデータの解析を、不確実性のある前駆物質排出量に係る感度解析も含め行うことで、シミュレーションの精度向上に関する知見が得られる。
- ・ シミュレーションにおいて VOC 環境濃度の現況再現を試みることで、二次生成も含めた主要な VOC の挙動に関する知見が得られる。

6.2.4 これまでの対策効果の評価手法

(1) これまでのインベントリ実績値の更新

- ・ 植物由来の VOC をはじめとした排出量の精度向上結果を反映し、過去の排出インベントリの実績を更新する。
- ・ 更新に当たってはシミュレーションに活用できるよう、地域別(例; 6.2.2の優先解析地域)・年度別・月別などでデータ更新を行う。

(2) これまでの対策効果の検証

- ・ VOCのうちオゾン生成能の点で重要な物質についてはシミュレーションモデルへの反映や改善を行う。
- ・ インベントリ実績値の更新結果に基づき、関係する排出源について各地域においてオキシダント濃度のトレンド解析を行うことにより、関係する排出源に関するこれまでの対策の効果を評価する。トレンド解析は経年変化を中心に行い、NO_x 排出量に対するトレンド解析も行うこととする。

< 参考文献 >

- Akimoto, H.(2003);Global Air Quality and Pollution, Science, vol. 302, p. 1716-1719
- Chatani, S; Shimo, N; Matsunaga, S; Kajii, Y; Kato, S; Nakashima, Y; Miyazaki, K; Ishii, K; Ueno, H(2009);
Sensitivity analyses of OH missing sinks over Tokyo metropolitan area in the summer of 2007, Atmos.
Chem. Phys., 9, 8975-8986, doi:10.5194/acp-9-8975-2009
- EANET ホームページ;http://www.eanet.cc/jpn/
- EEA(2011); Air quality in Europe — 2011 report,
http://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2011
- EMEP ホームページ; http://www.emep.int/
- EPA(2008); Our Nation's Air - Status and Trends through 2008, http://epa.gov/airtrends/2010/
- EPA(2011); 1970 - 2011 Average annual emissions, all criteria pollutants in MS Excel,
http://www.epa.gov/ttnchie1/trends/
- EPA ホームページ;National Trends in Ozone levels, http://www.epa.gov/airtrends/ozone.html
- ESA ホームページ;http://earth.esa.int/missions/
- Hocking, W.K ; T. Carey-Smith ; D. Tarasick ; S. Argall ; K. Strong ; Y. Rochon ; I. Zawadzki ; P. Taylor(2007) ;
Detection of Stratospheric Ozone Intrusions by Windprofiler Radars , Nature, 450, 281-284
- HTAP(2010); HEMISPHERIC TRANSPORT OF AIR POLLUTION 2010 AIR POLLUTION STUDIES No. 17,
The Task Force on Hemispheric Transport of Air Pollution acting within the framework of the
Convention on Long-range Transboundary Air Pollution,http://www.htap.org/
- Irie, H ; Y. Kanaya ; H. Takashima ; J.F. Gleason ; Z. Wang(2009); Characterization of OMI tropospheric NO₂
measurements in East Asia based on a robust validation comparison, SOLA, 5, 117-120, doi:10.2151,
2/sola.2009□030
- Itano Y; Bandow H; Takenaka N; Saitoh Y; Asayama A; Fukuyama J (2007); Impact of NO_x reduction on
long-term ozone trends in an urban atmosphere., Sci Total Environ 379:46-55
- IPCC(2007); IPCC 第4次評価報告書第1作業部会報告書 政策決定者向け要約(気象庁翻訳)
http://www.data.kishou.go.jp/climate/cpinfo/ipcc/ar4/ipcc_ar4_wg1_spm_Jpn_rev2.pdf
- 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
- Kurokawa, J; Yumimoto, K; Uno, I; Ohara, T(2009); Adjoint inverse modeling of NO_x emissions over eastern
China using satellite observations of NO₂ vertical column densities, Atmos. Environ., Volume 43, Issue
11, p 1827-1944
- Nagashima, T ; Ohara, T ; Sudo, K ; Akimoto, H(2010); The relative importance of various source regions on
East Asian surface ozone, Atmos. Chem. Phys., 10, 11305-11322, doi:10.5194/acp-10-11305-2010
- NASA ホームページ; http://aura.gsfc.nasa.gov/science/index.html
- Ohara,T.; Akimoto,H.; Kurokawa,J.; Horii,N.; Yamaji,K.; Yan,X; Hayasaka,T.(2007a); An Asian emission
inventory of anthropogenic emission sources for the period 1980–2020, Atmospheric Chemistry and
Physics, vol. 7, p. 4419-4444
- Ohara,T.; Yamaji,K.; Uno,I.; Kurokawa,J., Horii,N.; Akimoto,H.(2007b); Long-term simulations of surface
ozone in East Asia during 1980-2020 with CMAQ and REAS inventory, Proceedings of 29th ITM on air
pollution modelling and its application, 2.5
- Stephen Friedfeld, Matthew Fraser , Kathy Ensor , Seth Tribble , Dirk Rehle, Darrin Leleux,
FrankTittel :Statistical analysis of primary and secondary atmospheric formaldehyde, Atmos. Environ.,
36, p4767-4775(2002)

- Sudo, K. and Akimoto, H. (2007); Global source attribution of tropospheric ozone: Long-range transport from various source regions, *Journal of Geophysical Research*, vol. 112, D12302, doi:10.1029/2006JD007992
- Tanimoto, H., T. Ohara, and I. Uno (2009), Asian anthropogenic emissions and decadal trends in springtime tropospheric ozone over Japan: 1998–2007, *Geophys. Res. Lett.*, 36, L23802, doi:10.1029/2009GL041382.
- Wakamatsu, S.; Uno, I.; Ueda, H.; Uehara, K.; Tateishi, H. (1989); Observational study of stratospheric ozone intrusions into the lower troposphere, *Atmospheric Environment*, vol. 23, p. 1815-1826
- Wakamatsu, S.; Ohara, T.; Uno, I. (1996); Recent trends in precursor concentrations and oxidant distributions in the Tokyo and Osaka areas, *Atmospheric Environment*, vol. 30, p. 715-521
- Wild, O. and Akimoto, H. (2001); Intercontinental transport of ozone and its precursors in a three-dimensional global CTM, *Journal of Geophysical Research*, vol. 106, D21, p. 27729-27744
- Wild, O.; Pochanart, P.; Akimoto, H. (2004); Trans-Eurasian Transport of Ozone and its Precursors, *Journal of Geophysical Research*, vol. 109, D11302, doi:10.1029/2003JD004501
- WMO (2011); WMO WDCGG DATA SUMMARY, Japan Meteorological Agency in co-operation with World Meteorological Organization, March 2011,
<http://gaw.kishou.go.jp/wdogg/products/publication.html#Summary>
- Zhang, Q; Streets, D. G; Carmichael, G. R.; He, K. B; Huo, H; Kannari, A; Klimont, Z; Park, I. S; Reddy, S; Fu, J. S; Chen, D; Duan, L; Lei, Y; Wang, L. T; Yao, Z. L (2009); Asian emissions in 2006 for the NASA INTEX-B mission, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 5131-5153, doi:10.5194/acp-9-5131-2009
- 秋元肇(2006); 大気汚染物質の大陸間輸送と半球規模汚染, *大気環境学会誌*, vol. 41, A1-A8
- 石井真理奈; 上野広行; 石井康一郎(2009); 環境中の植物起源 VOC 濃度測定, *東京都環境科学研究所年報*, p.118-122
- 石井康一郎; 上野広行; 秋山薫; 星純也; 木下輝昭; 佐々木啓行; 梶井克純; 加藤俊吾; 西田哲; 中嶋吉弘; 下紳郎; 松永壮; Alex Guenther; Eric Apel; James P Greenberg(2008); 光化学オキシダント生成原因物質に関する調査, *東京都環境科学研究所年報 2008*, p.95-98
- 石井康一郎; 上野広行; 藤田進; 梶井克純; 加藤俊吾; 中嶋吉弘(2010); 大気中ホルムアルデヒドの生成排出比率の推定, *東京都環境科学研究所年報 2010*, p.141-143
- 石井康一郎; 星純也(2011); 東京都における光化学オキシダント関連の調査・研究結果, 第3回光化学オキシダント調査検討会
- 板野泰之(2006); 都市大気における光化学オキシダント問題の新展開, *生活衛生*, Vol. 50, p.115-122
- 板野泰之(2011); 大阪市における光化学汚染対策とその評価手法の最新事情, vol. 47, No.5, p. 45-49
- 板野泰之; 高倉耕一(2010); ベイズ統計手法による都市大気オゾンの日内変動と季節変動の分離評価, *大気環境学会誌*, Vol. 46 (2011), No. 3 p.179-186
- 板野泰之; 高倉耕一; 山神真紀子; 大原利眞(2011); 都市の光化学オキシダント濃度に対するその場の光化学生成とバックグラウンド濃度の分離評価の試み, 第52回大気環境学会年会講演要旨集, p.260
- 井上和也; 安田龍介; 吉門洋; 東野晴行(2010a); 関東地方における夏季地表オゾン濃度の NO_x, VOC 排出量に対する感度の地理分布: 第 I 報 大小 2 種類の植物起源 VOC 排出量推定値を入力した場合の数値シミュレーションによる推定, *大気環境学会誌*, Vol. 45, No. 5, p.183-194
- 井上和也; 吉門洋; 東野晴行(2010b); 関東地方における夏季地表オゾン濃度の NO_x, VOC 排出量に対する感度の地理分布: 第 II 報 光化学指標の実測に基づく推定, *大気環境学会誌*, Vol. 45, No. 5, p.195-204
- 岩本真二; 大石興弘; 田上四郎; 力寿雄; 山本重一(2008); 福岡県における光化学オキシダントの高濃度要因の分類, *大気環境学会誌* Vol.43, No.3, p173-179
- 大原利眞; 坂田智之(2003); 光化学オキシダントの全国的な経年変動に関する解析, *大気環境学会誌*, vol. 38, p. 47-54
- 大原利眞編(2007); 日本における光化学オキシダント等の挙動解明に関する研究, *国立環境研究所研究報告* 第 195 号 (R-195-2007), 256p

大原利眞; 鶴野伊津志; 黒川純一; 早崎将光; 清水厚(2008); 2007年5月8,9日に発生した広域的な光化学オゾン汚染 - オーバービュー -, 大気環境学会誌, Vol.43, No.4, p.198-208

大原利眞編(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, 国立環境研究所研究報告第203号 (R-203-2010), 219p

海洋研究開発機構(2009); 中国での二酸化窒素の大気中濃度、2007～2008年はこれまでの最高レベルに, 海洋研究開発機構プレスリリース, http://www.jamstec.go.jp/j/about/press_release/20090807/

梶井克純; 吉野彩子; 渡邊敬祐; 定永靖宗; 松本淳; 西田哲; 加藤俊吾(2006); 都市郊外地域のオキシダント生成能の評価, 大気環境学会誌, vol.41, p.259-267

梶井克純; 宮崎洗治; Helena Sikder; Jeeranut Suthawaree; 吉野彩子; 中嶋吉弘; 加藤俊吾; 下紳郎; 松永壮; 茶谷聡; Eric Apel; James Greenberg; Alex Guenther; 上野広行; 木下輝行; 佐々木啓行; 石井真理奈; 藤田進; 石井康一郎(2010); 都心における反応性微量成分物質の集中観測とOH反応性測定による大気質診断, 東京都環境科学研究所年報, p60-70

鎌滝裕輝; 芳住登紀子; 棚島智恵子; 星純也; 国領和夫(2011); VOC連続測定データを用いた都市大気中VOC濃度の解析 - VOCの濃度変動と年平均濃度の評価について - 第52回大気環境学会年会講演要旨集, p.523

環境省(2007); 平成19年度自動車排出ガス原単位及び総量算定検討調査報告書

環境省(2008a); 環境大気中の揮発性有機化合物(VOC)濃度モニタリングに係る測定方法マニュアル

環境省(2008b); 平成20年度自動車排出ガス原単位及び総量算定検討調査報告書

環境省(2008～2009); 環境大気中の揮発性有機化合物(VOC)濃度モニタリングに係る調査検討

環境省(2008～2010); 揮発性有機化合物(VOC)排出インベントリ

環境省(2010a); 大気汚染物質排出量総合調査(平成20年度実績)

環境省(2010b); 平成22年度次期揮発性有機化合物(VOC)対策のあり方の基礎的検討業務報告書

環境省(2010c); 平成22年度揮発性有機化合物(VOC)の浮遊粒子状物質及び光化学オキシダントの生成に係る調査報告書

環境省(2011); 平成21年度大気汚染状況報告書

神成陽容; 大原利眞(2009); オゾン週末効果反転現象のメカニズム, 大気環境学会誌, Vol. 44, No.2 p.82-90

気象庁(2011); 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>

黒川純一(2011); 大気環境の解析への大気化学モデルの活用, 日本化学会情報化学部会誌, Vol. 29, p.66-70

国立環境研究所(2001); 都市域におけるVOCの動態解明と大気質に及ぼす影響評価に関する研究(特別研究), 国立環境研究所特別研究報告第42号(SR-42-2001)

国立環境研究所ニュース(2010); 大気汚染物質のソース・レセプター関係を評価する, <http://www.nies.go.jp/kanko/news/29/29-2/29-2-04.html>

ジェイコブ D.J. (著) 近藤豊 (訳) (2002); 大気化学入門, 東京大学出版会, 278p

埼玉県環境部大気環境課(2011); 平成21年度大気環境調査事業報告書(平成23年1月)

酸性雨研究センター(2005); 増えつづける対流圏オゾンの脅威, 26p

鈴木佳祐; 大河内博; 緒方裕子(2012); 首都近郊小規模森林における生物起源揮発性有機化合物(BVOCs)の大気動態, 大気環境学会誌, Vol.47, No.1 p.51-56

茶谷聡(2009); 日本国内の大気質に対する都市・半球スケール大気汚染の影響, 名古屋大学大学院環境学研究科地球環境科学専攻学位論文 博士(理学)

東京都; 光化学オキシダント対策検討会報告書(2005), 東京都環境局, 78p

中西準子; 篠崎裕哉; 井上和也(2009); 詳細リスク評価書シリーズ 24 オゾン - 光化学オキシダント -, 丸善, 289p

中西準子; 鈴木一寿(2009); 詳細リスク評価書シリーズ 17 ホルムアルデヒド, 丸善, 183p

島山史郎(2003); 酸性雨 誰が森林を傷めているのか?, 日本評論社, 209p

濱名実; 定永靖宗; 竹中規訓; 坂東博(2006); 大阪府におけるオゾンと前駆帯濃度の平日/週末間の違い - 現状とその要

因について - ,大気環境学会誌, Vol. 41, No.6 p.300-308

星純也;佐々木啓行;天野冴子;樋口雅人;飯村文成;上野広行(2008); 大気中 VOC の成分組成の経年変化とオゾン生成への寄与について, 東京都環境科学研究所年報 2008, p.10-17

星純也;鎌滝裕輝(2010);東京都における大気中 VOC の組成と濃度,第 51 回大気環境学会年会講演要旨集 , p.190-191

向井人史(2011)オキシダント測定器の校正方法について, 第 3 回光化学オキシダント調査検討会

山地一代;秋元肇(2007);最近のモデル研究による東アジアオゾン汚染の現状と将来予測, 資源環境対策, vol. 43, p. 28-35

芳川一宏;山本陽介;山本光昭(2011);光化学大気汚染をめぐる最近の動向,資源環境対策, vol. 47,No.5 , p. 21-26

芳川一宏;手塚英明;山本光昭(2010);光化学オキシダント自動測定の精度管理に関する最新動向,資源環境対策, vol. 46, p. 39-41

若松伸司;篠崎光夫(2001);広域大気汚染 - そのメカニズムから植物への影響まで - , 裳華房,209p

涌井良幸(2009);道具としてのベイズ統計,日本実業出版社,238p