

# 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～

平成 26 年 3 月

光化学オキシダント調査検討会



## 緒言

本報告書は、平成 24 年(2012 年)3 月に公表された前オキシダント調査検討会報告書において提言された「今後の調査研究のあり方」を受けて、特にその中の「モニタリングデータの多角的解析」について、平成 24～25 年度の 2 年間にわたって検討してきた結果をとりまとめたものです。

我が国においては窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )と非メタン揮発性有機化合物(NMVOC)の排出規制の強化により、特に 2000 年代初期から両者の大気中濃度が多く地域で低下しているにもかかわらず、光化学オキシダントの平均濃度が 1980 年以来 20 年間にわたって増加し続けていることが大きな問題とされてきました。また、光化学オキシダントに関してはこれまで、注意報の発令基準(1 時間値 120 ppb)を超えた年間日数や 1 時間最高値など、気象要因による年々変動が大きく、長期的な環境改善効果を適切に示す指標とはなり得ない数値が用いられてきたことが問題点として指摘されてきました。

本検討会では、オキシダントに関する環境改善効果を適切に示すための統計的に堅牢な指標として、日最高 8 時間平均値の年間 99 パーセンタイル値の 3 年平均値を用いることを提言しました。このような考え方に沿って過去のオキシダント濃度を解析した結果、地域別の長期トレンドは  $\text{NO}_x$  排出量の減少に伴う NO タイトレーション効果の低下による平均値の増加、越境大気汚染の増加による平均値の増加、および  $\text{NO}_x$ 、NMVOC 排出量の低下に伴う局地的オゾン生成量の減少による高濃度オキシダント値の低下の 3 つの要因の組み合わせによって説明できることを示すことが出来ました。本検討会の結果は定性的な議論に留まっており、今後、更に定量的な結論を得るためには、化学輸送モデルに基づく数値シミュレーションなどを駆使した解析を行う必要があるものと思われま

本報告書を将来の政策立案の一助として役立てて頂けることを願ってやみません。

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



# 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」を踏まえて .....	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の状況 .....	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 .....	12
2.2.3 前駆体物質濃度の経年変化.....	15
2.3 光化学オキシダントと気象の関係.....	18
<b>3 モニタリングデータを用いた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
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 モニタリングデータを用いた解析の概要.....	22
3.2 解析の条件設定 .....	24
3.2.1 優先解析地域の設定.....	24
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
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
3.3.4 「8 時間値」の算出時の留意点 .....	40
3.3.5 「8 時間値」と「1 時間値」の関係 .....	40
<b>4 モニタリングデータを用いた解析結果</b> .....	<b>42</b>
4.1 光化学オキシダントの経年変化 .....	42

4.1.1	長期的な濃度変動の確認(3年移動平均)	42
4.1.2	NO タイトレーション効果とポテンシャルオゾンを用いた解析	47
4.1.3	前駆体物質濃度の低下と高濃度域の光化学オキシダント濃度の改善	78
4.2	光化学オキシダントの8時間値による解析	93
4.2.1	海外の光化学オキシダント評価指標	93
4.2.2	光化学オキシダントの日最高8時間値の経年変化	94
4.2.3	ポテンシャルオゾンを用いた解析	106
4.2.4	「8時間値」と「1時間値」の経年変化の比較	116
4.3	光化学オキシダント濃度の積算濃度等の状況	118
4.3.1	光化学オキシダント濃度が基準値以上となった時間数	118
4.3.2	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	120
4.4	光化学オキシダントの解析結果のまとめ	122
4.4.1	NO タイトレーション効果の低下と越境大気汚染の増加による平均濃度の上昇	122
4.4.2	前駆体物質濃度低下による高濃度域の光化学オキシダントの改善	124
4.4.3	「8時間値」の3年移動平均と上位数パーセント除去による統計的安定化	125
4.4.4	光化学オキシダントのデータ解析結果に関する考察	125
<b>5</b>	<b>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>127</b>
5.1	評価指標の検討	127
5.1.1	解析の対象とした統計値	127
5.1.2	年々変動の軽減方法	128
5.1.3	光化学オキシダント等の平均濃度に着目した指標の検討	129
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	132
5.1.5	日最高8時間値に着目した指標の検討	134
5.1.6	出現頻度や積算濃度に着目した指標の検討	137
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	138
5.2.1	概要	138
5.2.2	外れ値の評価方法	140
5.2.3	外れ値を検討する上での注意点	141
5.2.4	時間的な観点からみた外れ値の検討	145
5.2.5	空間的な観点からみた外れ値の検討	151
5.3	日最高8時間と既存指標の関係	152
5.3.1	埼玉県を例とした8時間値と1時間値の関係	152
5.3.2	各地域の8時間値と1時間値の関係	154
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)	158
5.4	日最高8時間値が閾値以上となる局数	161
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提言	163

<b>6</b>	<b>まとめ</b> .....	<b>164</b>
6.1	光化学オキシダントの解析結果 .....	164
6.1.1	<i>NO</i> タイトレーション効果の低下と越境大気汚染の増加 .....	164
6.1.2	前駆体物質濃度低下による局地的光化学生成量の減少 .....	166
6.1.3	光化学オキシダントの解析結果(まとめ) .....	167
6.2	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と提言 .....	167
6.3	本解析結果の留意点 .....	168
<b>7</b>	<b>参考文献</b> .....	<b>170</b>
<b>8</b>	<b>光化学オキシダント調査検討会名簿</b> .....	<b>172</b>
<b>9</b>	<b>検討会の開催状況</b> .....	<b>173</b>
9.1	平成 24 年度光化学オキシダント調査検討会 .....	173
9.2	平成 25 年度光化学オキシダント調査検討会 .....	173



## 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

### 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

O<sub>x</sub> - Photochemical Oxidant - 光化学オキシダント

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①: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②: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%)と極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共に、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 ―今後の対策をみず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。

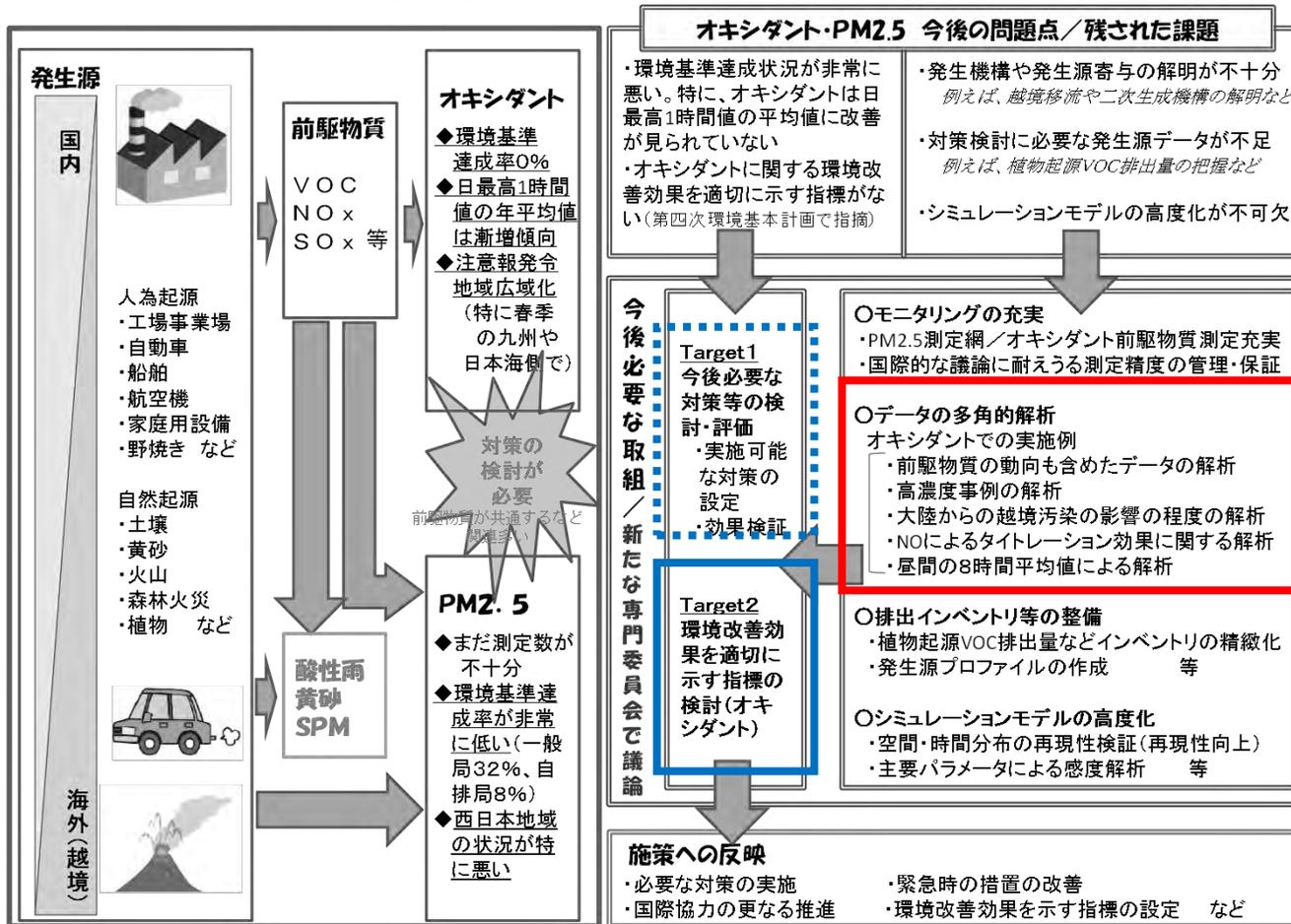
一方、環境省は、中央環境審議会大気環境部会 揮発性有機化合物排出抑制専門委員会等で「光化学オキシダント及び微小粒子状物質(PM<sub>2.5</sub>)等の総合的な対策の推進」(平成 24 年 12 月)(図 1-1)を整理した。

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た。また、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」を踏まえて

「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」の中で、「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。

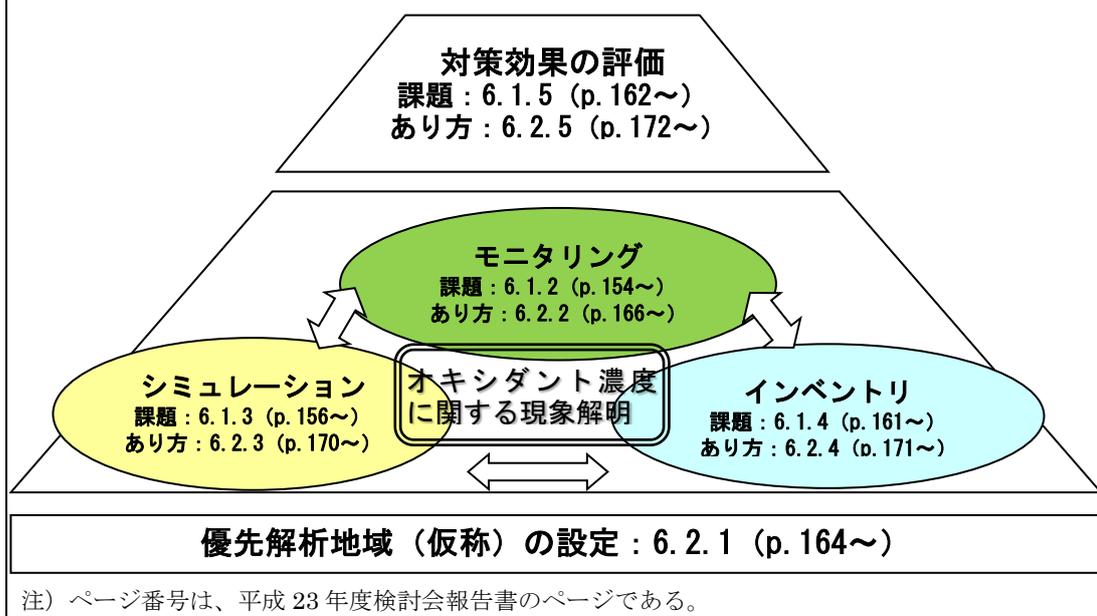


図 1-2 「調査研究から対策効果への評価への道筋」(「平成 23 年度検討会報告」より抜粋)

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」を行うと共に、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。

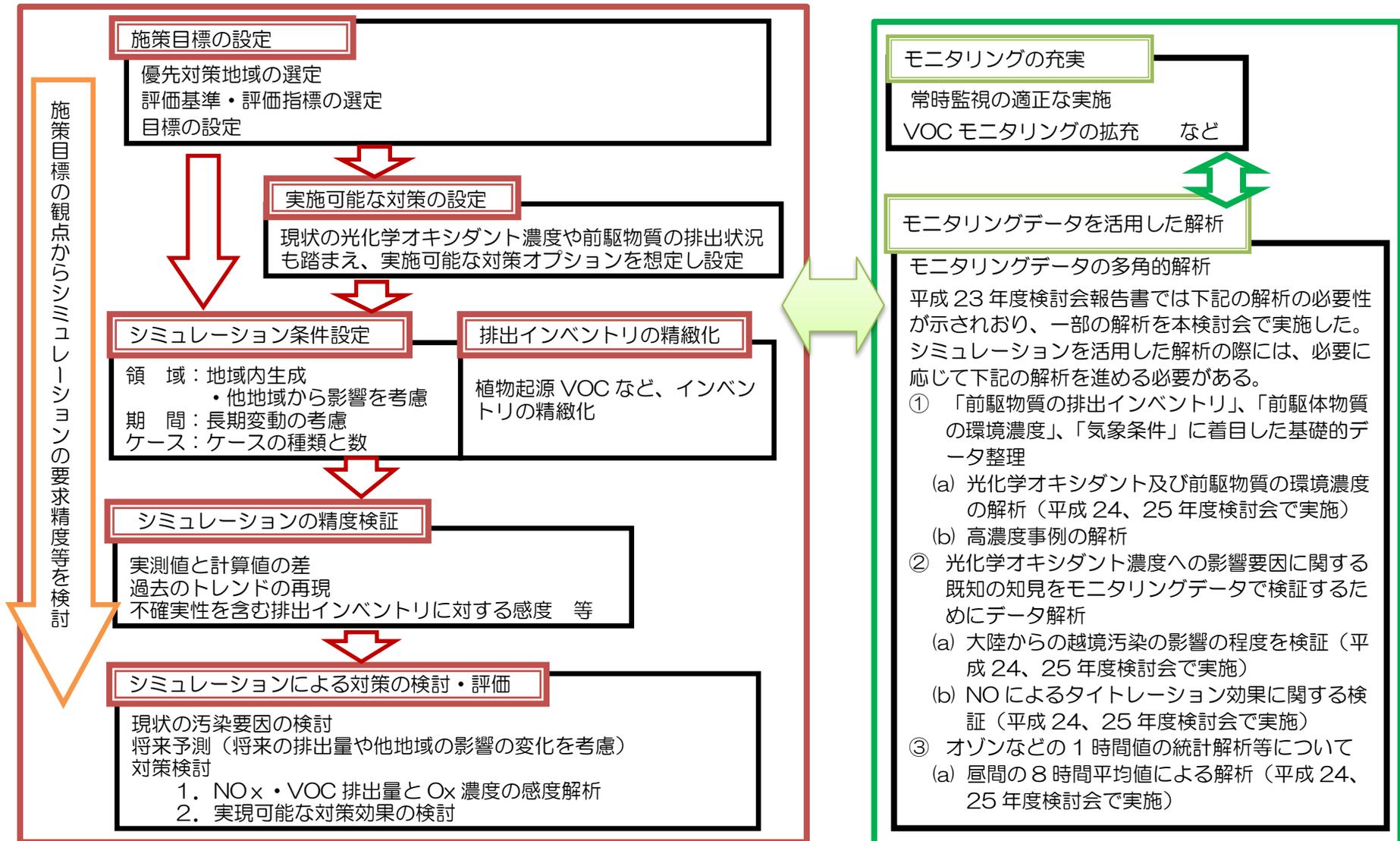


図 1-3 今後のオキシダント対策の評価フロー

## 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の状況

#### 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みられた。
- 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 パーセンタイル値	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。

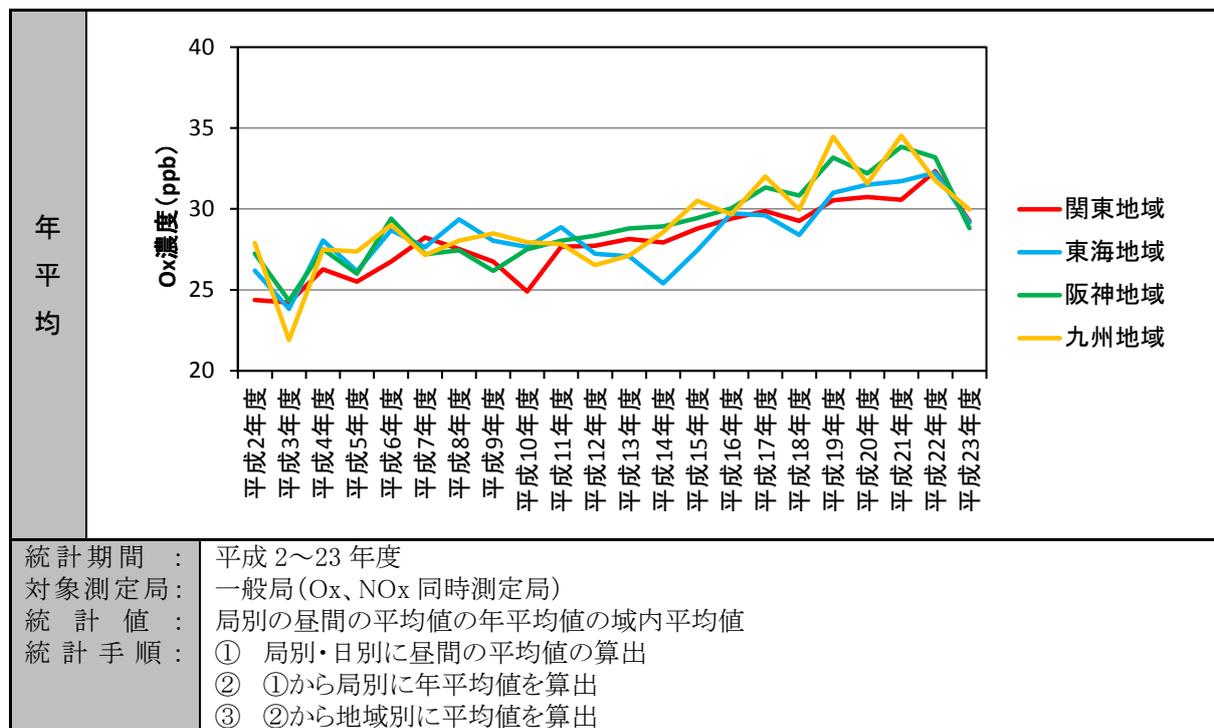


図 2-1 光化学オキシダントの平均濃度(昼間の平均値の年平均値)の経年変化(年度別)

### 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みられ、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。

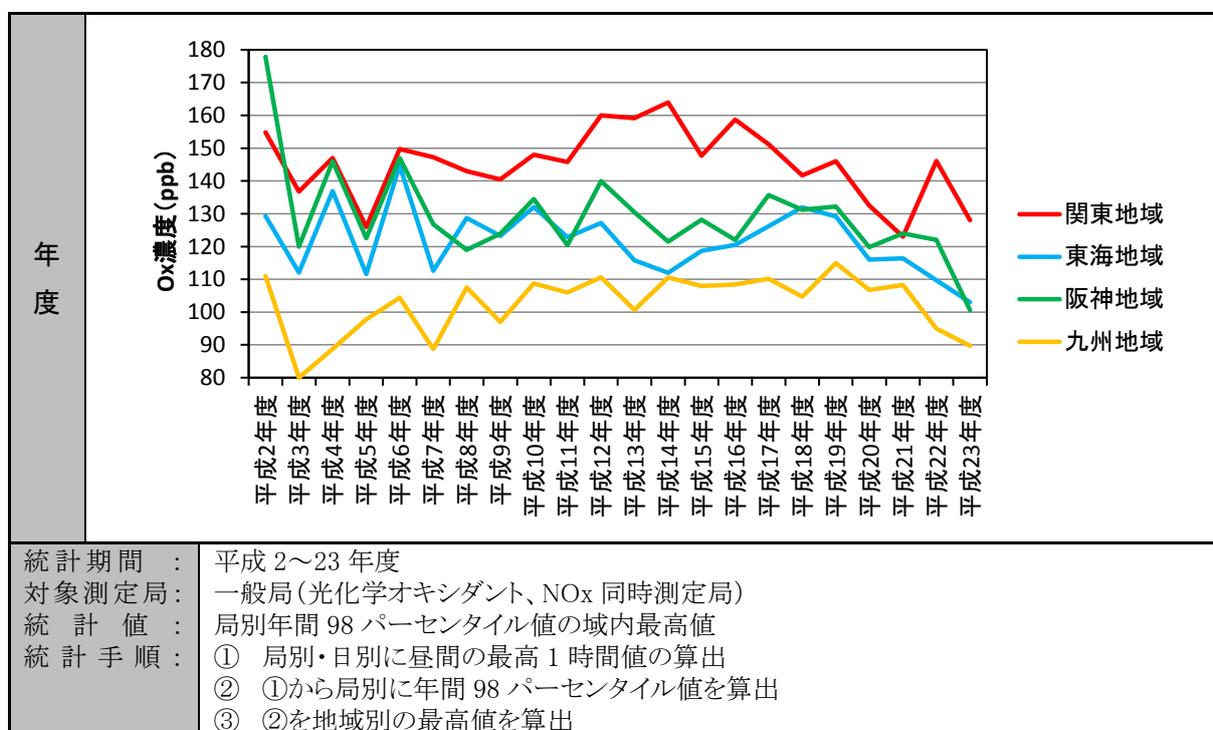


図 2-2 高濃度域の光化学オキシダント(昼間の最高 1 時間値の年間 98 パーセンタイル値)の経年変化(年度別)

## 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

### ● 越境汚染の増加

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、越境大気汚染増加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・条例等により様々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。自動車対策は、前駆体物質では NO<sub>x</sub> と VOC の両方の物質に対して排出削減対策が行われ、大気環境中の NO<sub>x</sub>濃度と NMHC 濃度の低減に寄与していると考えられる。

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共に、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。平成 16 年 5 月に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、「特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律」(PRTR 法)に基づき、平成 13 年 4 月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) <sup>1)</sup>			■																					
		車種規制 (8 自治体) <sup>2)</sup>														■										
	単体 規制	ガソリン 車 <sup>3)</sup>	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																						■		
	ディーゼル 車 <sup>4)</sup>	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 <sup>5)</sup>																				■	■			
		VOC 規制(大気汚染防止法) <sup>6)</sup>																			■					
	PRTR 届出制度(PRTR 法) <sup>7)</sup>														■											

(注)

1. 車種規制(6 自治体)は、平成 4 年 12 月より施行された。
2. 車種規制(8 自治体)は、平成 14 年 10 月より施行された。
3. ガソリン車の単体規制は、短期規制(平成 4 年規制)、長期規制(平成 6、7 年規制)、新短期規制(平成 12、13、14 年規制)、新長期規制(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。
4. ディーゼル車の単体規制は、短期規制(平成 5、6 年規制)、長期規制(平成 9、10、11 年規制)、新短期規制(平成 14、15、16 年規制)、新長期規制(平成 17 年規制)、ポスト新長期規制(平成 21 年規制)が実施されている。
5. オフロード特殊自動車は、平成 19、20 年度から排ガス規制が行われた。
6. 大気汚染防止法の改正により平成 18 年 4 月より特定規模の施設については VOC の排出規制が行われ、特定規模に満たない施設等についても自主的努力が必要となった。
7. 特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律(PRTR 法)に基づき、平成 13 年度から対象化学物質の環境中への排出量等の把握が開始された。(届出は平成 14 年度(平成 13 年度実績)から実施された)
8. 「■」は対策が開始された年度。

## 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 NO<sub>x</sub> 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)の排出量は横ばい、民生や自動車以外の運輸の排出量はやや低下する傾向であった。

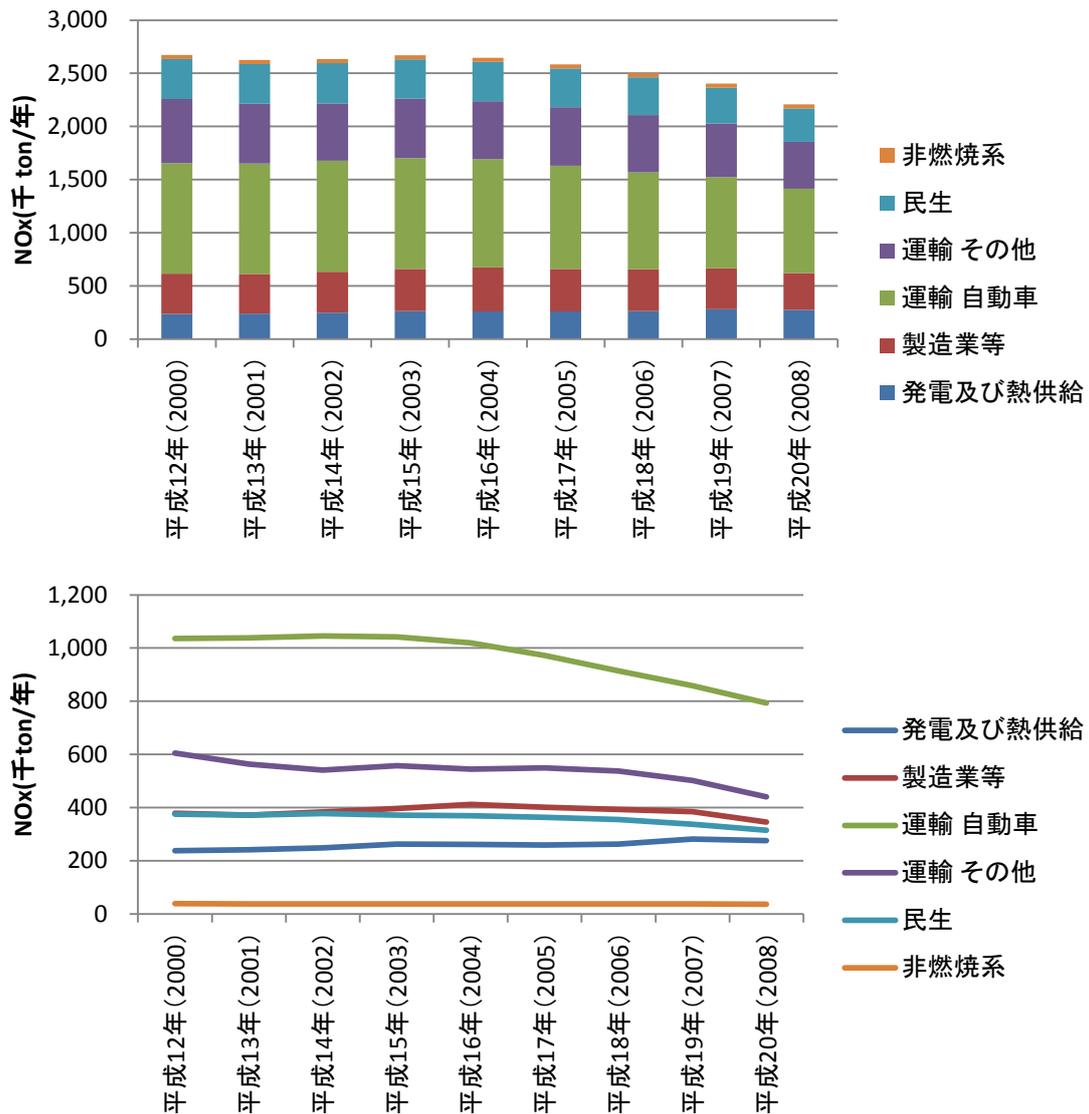
全国的な揮発性有機化合物排出量の動向を図 2-4 と図 2-5 に示す。図 2-4 は JEI-DB の集計結果であり、図 2-5 は「揮発性有機化合物(VOC)排出インベントリ(平成 25 年 3 月、環境省)」より作成した。なお、図 2-4 と図 2-5 の総排出量に差がみられる。これは、対象とする発生源が異なっており、環境省の推計値は固定蒸発起源のみを対象としており、JEI-DB では、これらと合わせて自動車などの移動発生源などからの排出が含まれているためである。VOC は、溶剤、塗料、自動車からの排出が多く、削減も大きかった。環境省調査でも塗料の削減が大きくみられた。

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>1</sup> Kurokawa, J., Ohara, T., Morikawa, T., Hanayama, S., Greet, J.-M., Fukui, T., Kawashima, K., 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 (2013).

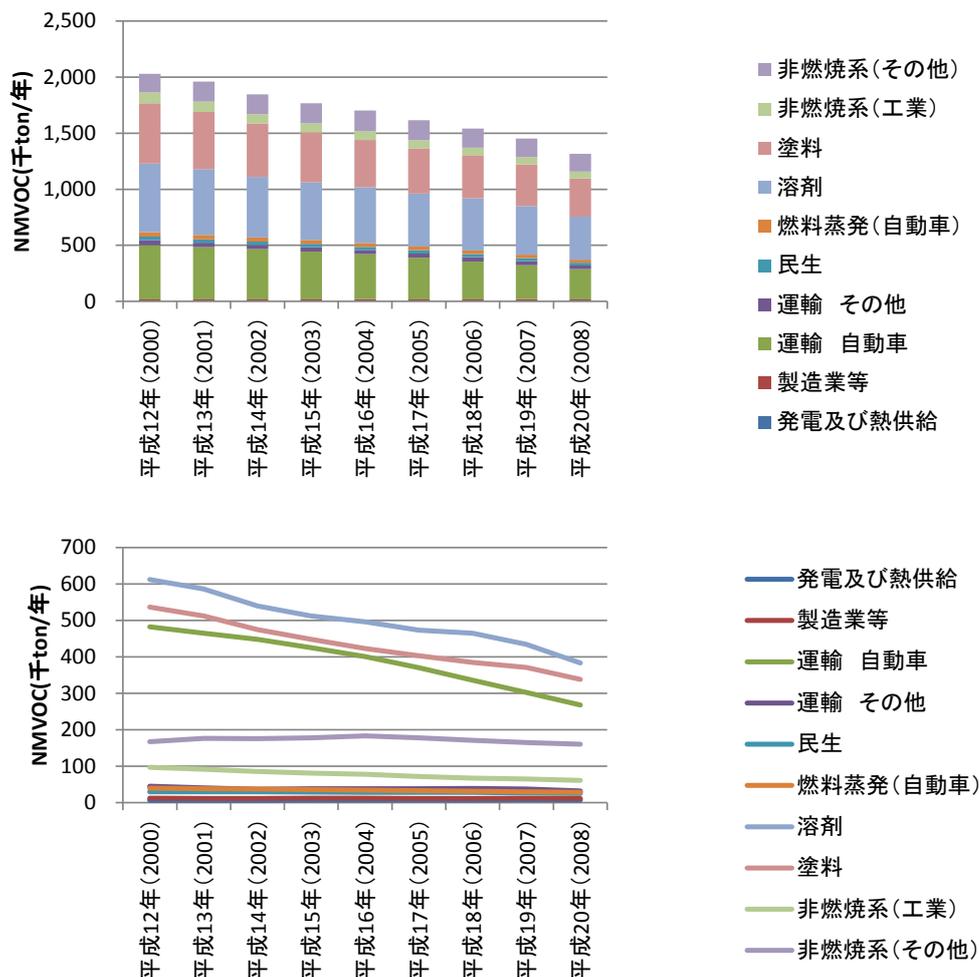
<sup>2</sup> Kannari, A., Tonooka, Y., Baba, T., Murano, K.: Development of multiple-species 1 km × 1 km resolution hourly basis emissions inventory for Japan, *Atmos. Environ.* 41, 3428–3439 (2007).



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
非燃焼系;	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)

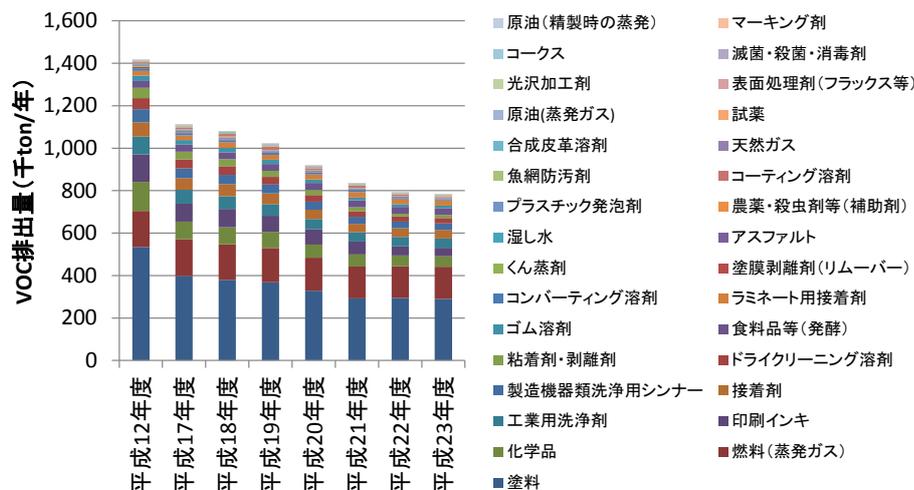


図 2-5 発生源品目別 VOC 排出量の推計結果(環境省 VOC 排出インベントリ)

## 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みられ、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 1 時間値から年平均値を求め、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みられている。

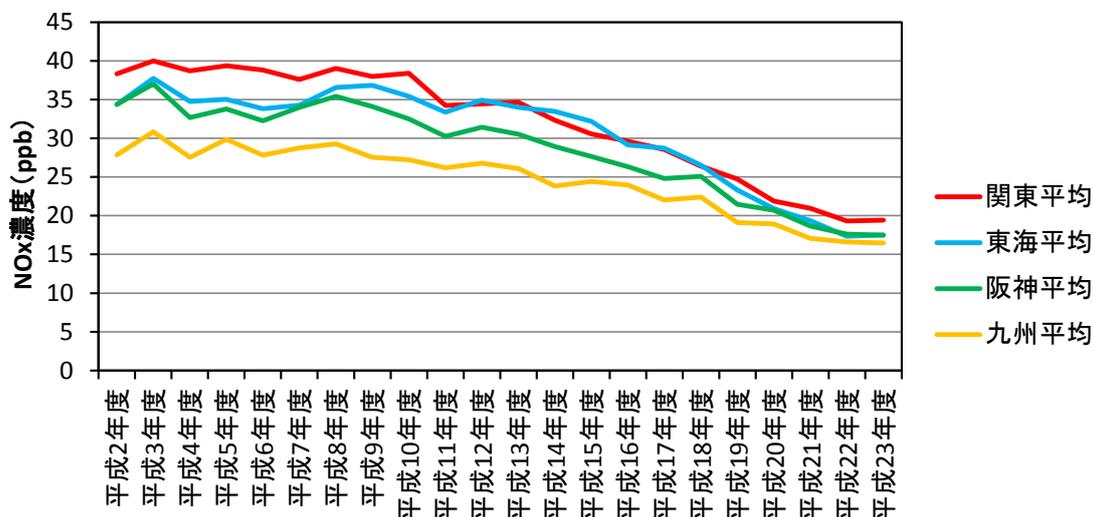


図 2-6 窒素酸化物の年平均値の域内平均値の経年変化(一般局)

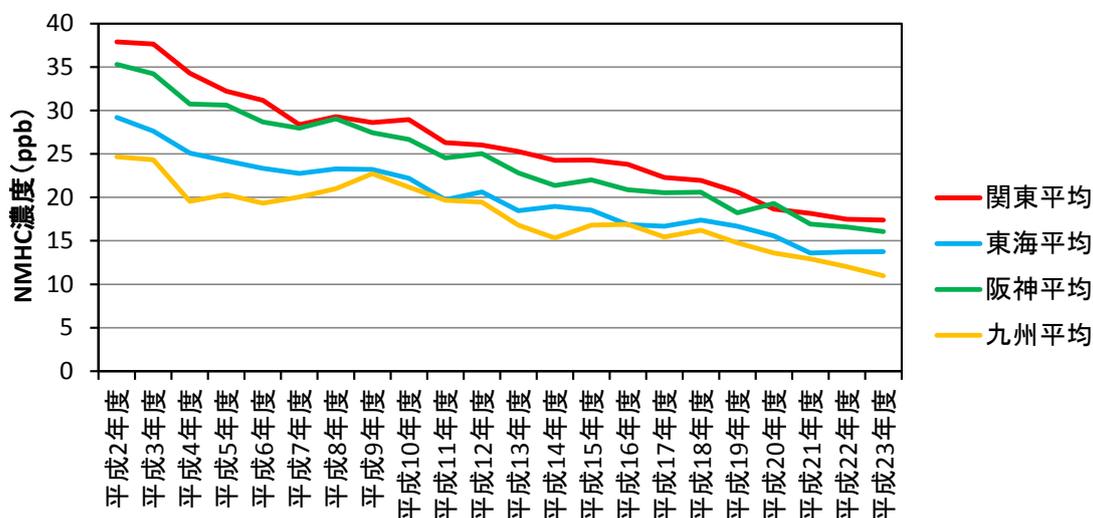


図 2-7 非メタン炭化水素の年平均値の域内平均値の経年変化(一般局)

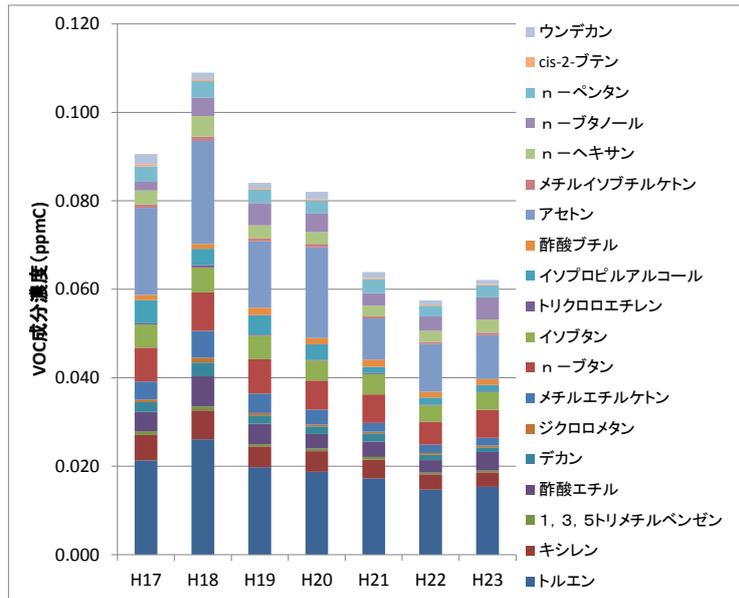
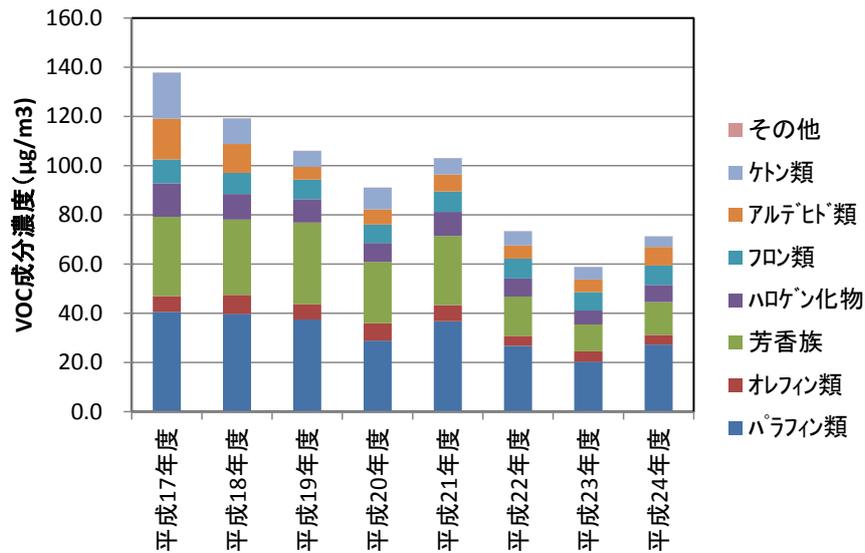


図 2-8 VOC 成分別濃度の全国平均値の経年変化(環境省 VOC モニタリング調査より作成)



地点と測定日は下記のとおり

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)

## 2.3 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みられ、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みられたものの、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生成は、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。

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は、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みられる<sup>3</sup>。

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り、日最高気温平均値と光化学オキシダントの日最高濃度の年平均値の変動傾向は一致していないとの報告もある<sup>4</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、気象の年々変動の影響を 3 年平均等により平滑化し、長期的な傾向を把握しやすくするなど、年々変動の影響を可能な限り取り除いて解析を行った。

---

<sup>3</sup> 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> (2014.2.21 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).

## 3 モニタリングデータを用いた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、越境汚染の増加などの多様な要因により平均濃度の長期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濃度の長期上昇

光化学オキシダントの平均濃度の長期上昇に対し、「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
- 越境汚染の増加

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) 8 時間値の解析

国際的な指標の一つである 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れる。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)について解析した。

### 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 に示すとおり「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/setsumei/tyuihou.html>)より整理

### 3.1.3 モニタリングデータを用いた解析の概要

「平成 23 年度検討会報告書」の成果(表 3-3)を踏まえて、平均濃度の長期上昇の現象説明と、高濃度域の光化学オキシダントの改善を確認し、統計的に安定で頑健な指標を検討するために解析を行った。解析項目を表 3-4 に整理した。

本解析では、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すると共に、年々変動の軽減を目的として 3 年移動平均を行った。

表 3-3 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 パーセンタイル値の経年変化

表 3-4 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	○	○	—	—	<ul style="list-style-type: none"> <li>光化学オキシダントの平均濃度の長期上昇</li> <li>前駆体物質と光化学オキシダントの関係</li> <li>長距離輸送とタイトレーションの影響</li> <li>光化学オキシダント濃度の季節差</li> </ul>	
			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	○	○	—	—	<ul style="list-style-type: none"> <li>高濃度域の光化学オキシダントの改善</li> </ul>	
			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	—	—	○	○	<ul style="list-style-type: none"> <li>前駆体物質の状況</li> <li>光化学オキシダントとの関係</li> </ul>	
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	○	○	—	—	<ul style="list-style-type: none"> <li>8時間値の特性</li> <li>指標の検討</li> </ul>	
		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	域内平均	○	—	—	—		
			域内最高	○	—	—	—		
	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 3-5 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。

表 3-5 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みられ、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	大陸に近く、越境汚染の増加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 NO<sub>x</sub> 対策(自動車 NO<sub>x</sub> 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 3-6 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 NO<sub>x</sub> (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 3-7 に整理した。

オゾン(O<sub>3</sub>)は、NO によるタイトレーション(滴定)反応、



の反応により、一時的に消失す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。タイトレーション反応の影響を除外して、実質的オゾンに対する光化学オキシダント対策効果の有無を検討するためには、この反応による O<sub>3</sub> の減少を打ち消すため、

$$PO = [O_3] + [NO_2]$$

で定義されるポテンシャルオゾン(PO)を解析する必要がある。実際の大气中では一次排出物の NO<sub>2</sub> の影響を差し引くため、PO の算出には

$$PO = [O_3] + [NO_2] - \alpha \times [NO_x]$$

を用いる。ここで  $\alpha$  は一次排出 NO<sub>x</sub> 中の NO<sub>2</sub> の比率である。 $\alpha$  の値は発生源に依存し、年度や地域による差などを考慮しなければならないが、それらを全国的に推定するのは困難であるため、本検討会では「平成 23 年度検討会報告書」と同様に「 $\alpha = 0.1$ 」として、ポテンシャルオゾンを求めた。

表 3-7 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 $[PO] = [O_3] + [NO_2] - \alpha \times [NO_x]$ $\alpha = 0.1$ (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(NO <sub>x</sub> =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 3-8 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を図 3-1 に示す。基礎データは、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)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 3-8 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。

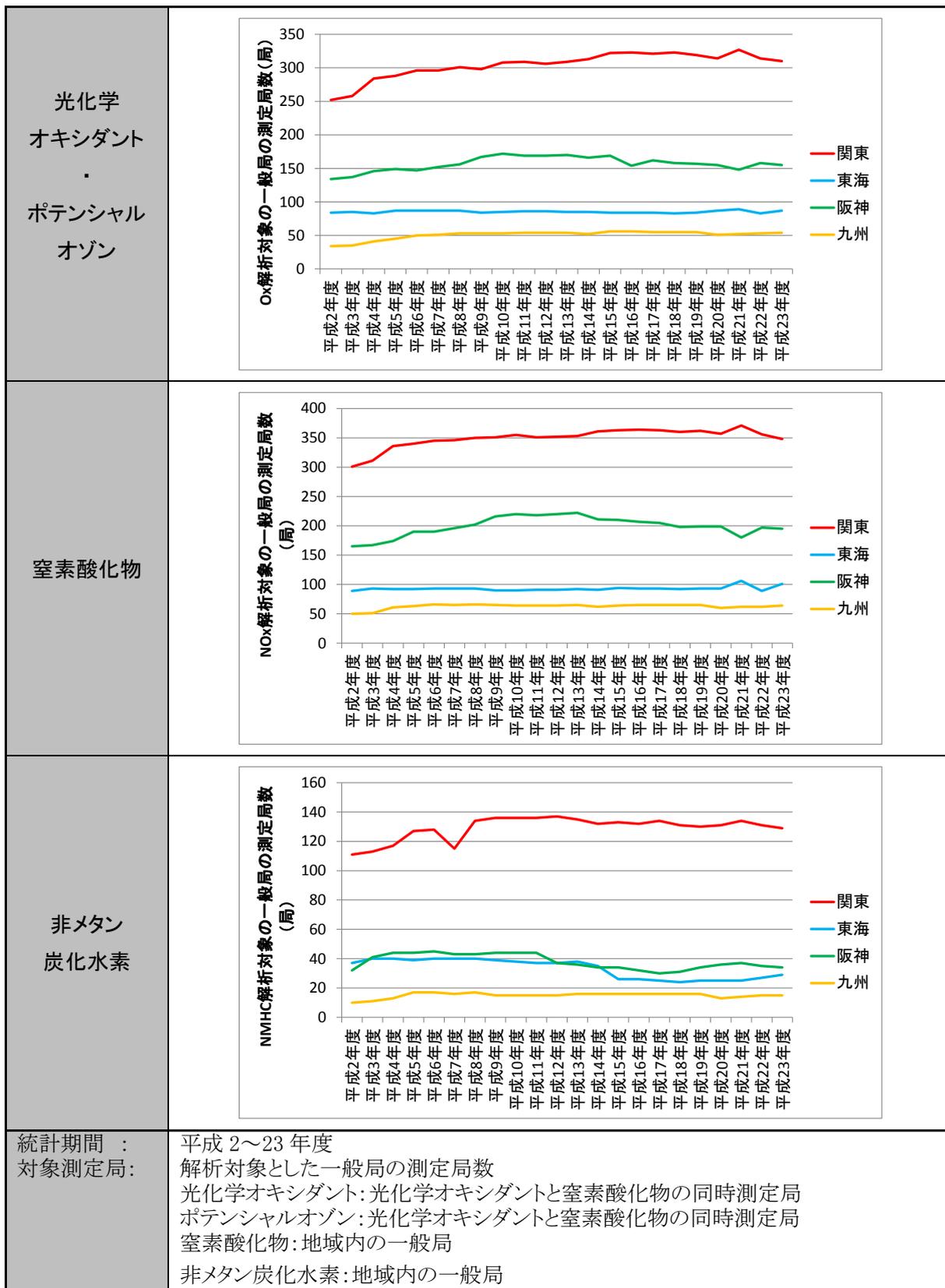


図 3-1 解析対象とした測定局の推移

### 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。本検討会で解析を進める中で、3 年の移動平均が有効であることがわかってきた。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。(①-1)
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。(②)
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。(③-1)
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。(④-1)
5. 地域別統計値の 3 年移動平均値を算出した。(④-2)

#### (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。(①-1)
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。(①-2)
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。(②)
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。(③-1)
5. 測定局別の期間統計値の 3 年移動平均を算出した。(③-2)
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。(④-3)

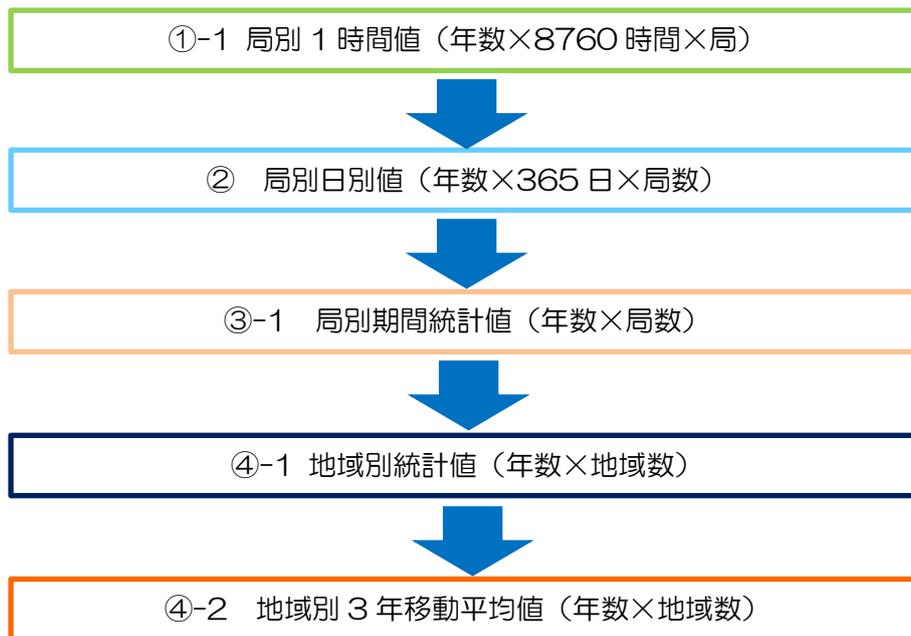


図 3-2 統計処理の手順(1 時間値の統計)

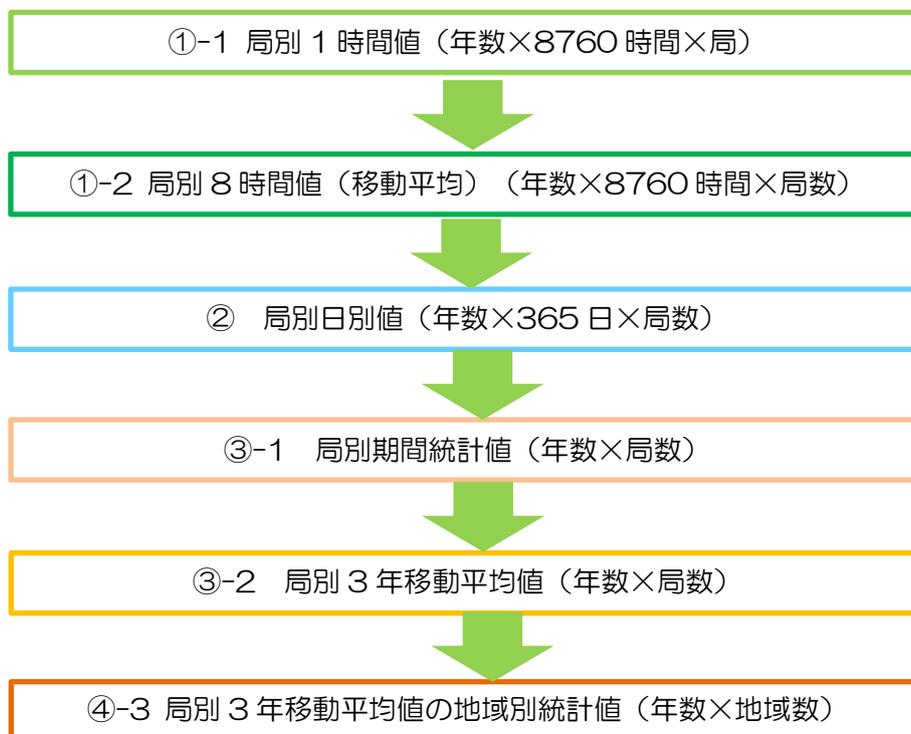


図 3-3 統計処理の手順(8 時間値の日最高値)

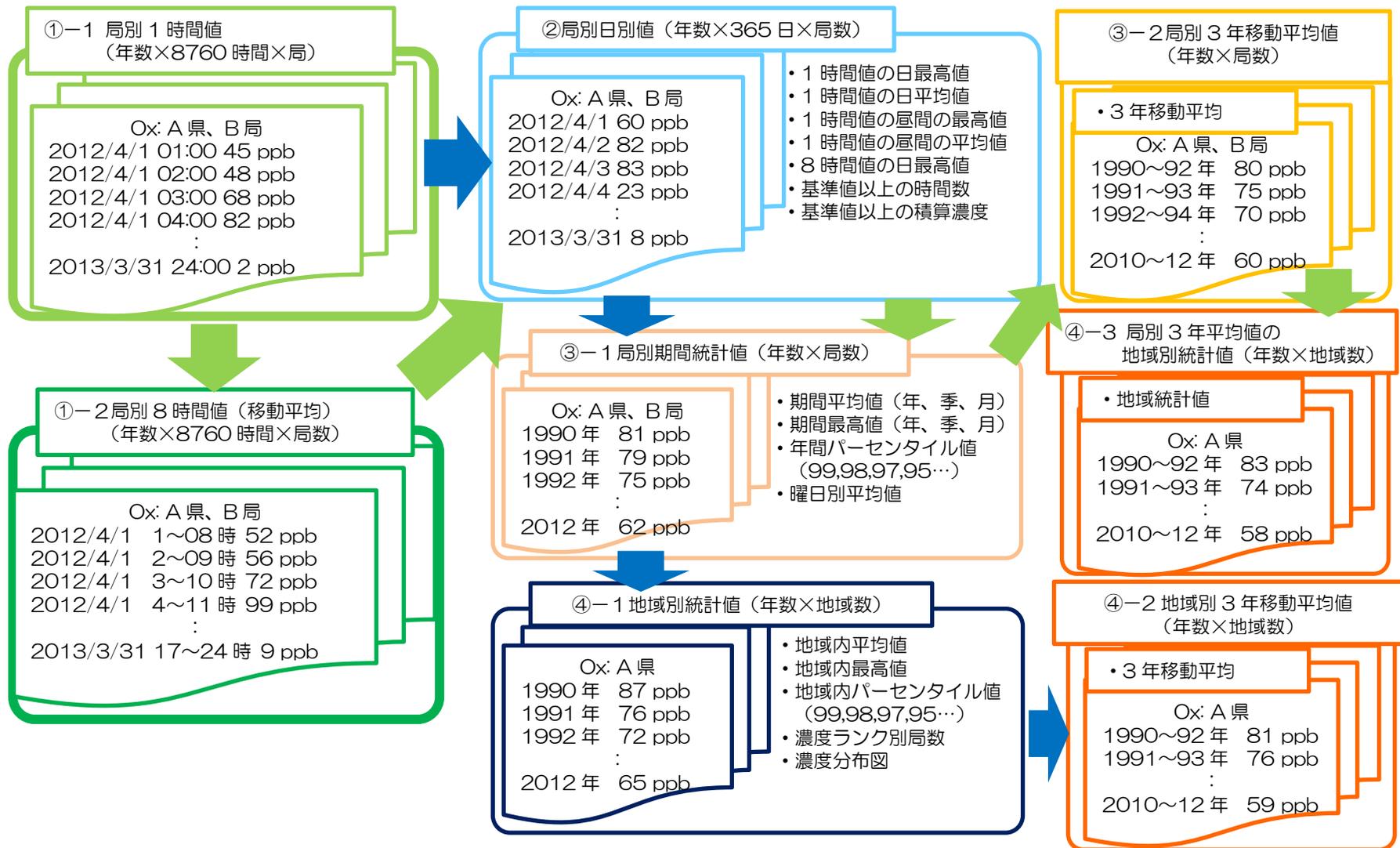


図 3-4 光化学オキシダントの統計処理手順

### 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<sub>3</sub>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>5</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>6</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>7</sup>もある。この報告では、「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。

この他に、吸光光度法(KI 法)の光化学オキシダント濃度での窒素酸化物の干渉が報告されている<sup>8</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<sub>2</sub>)が同程度に干渉があるとされ、NO<sub>x</sub>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 程度過大評価されていた」としている。

<sup>5</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 (2010).

<sup>6</sup> 東京都: 光化学オキシダント対策検討会報告書 (2005).

<sup>7</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>8</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<sub>x</sub> の影響の実態とその補正法, 環境科学会誌 18(2), p115-122 (2005).

表 3-9 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。

### 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、地域ブロック毎に二次標準器、自治体毎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 3-10 に示す。校正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 3-10 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する。

以上のことから、本解析では、統計データを以下のとおり扱った。

- ① 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。
- ② 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 3-10 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> 比率( = $\alpha$ )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。

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

$\alpha$  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。

$\alpha$  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>9</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、 $\alpha$  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、 $\alpha$  にも地域差が生じる可能性もある。

#### (2) $\alpha$ の推計例

$\alpha$  を解析した事例としては、 $\alpha$  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  $\alpha$  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、 $\alpha$  の影響を検討し  $\alpha = 0.1$  と  $\alpha = 0.0$  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>10</sup>としている。また、測定局データを用いて  $\alpha$  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  $\alpha$  を求めたところ  $\alpha = 0.09$  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>11</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、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  $\alpha = 0.12$  が得られた事例を報告している。

<sup>9</sup> 森川 多津子, 茶谷 聡, 中塚 誠次: 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 (2012).

<sup>10</sup> 国立環境研究所: 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 (2010).

<sup>11</sup> 松本 淳: 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 Vol. 48, No. 1, p35-42 (2013).

そこで、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。 $\alpha$ を大きくすると、 $[\text{NO}_2] - \alpha \times [\text{NO}_x]$  が 0 に近づくため、NO によるタイトレーション効果が小さくなり、光化学オキシダント濃度の増加傾向がそのまま強く表れるようになったと考えられる。また、PO の濃度の絶対値は、図 3-5 にみられるように  $\alpha$  の値によって大きく変わるので、その絶対値には大きな不確実性が伴っていることに注意する必要がある。

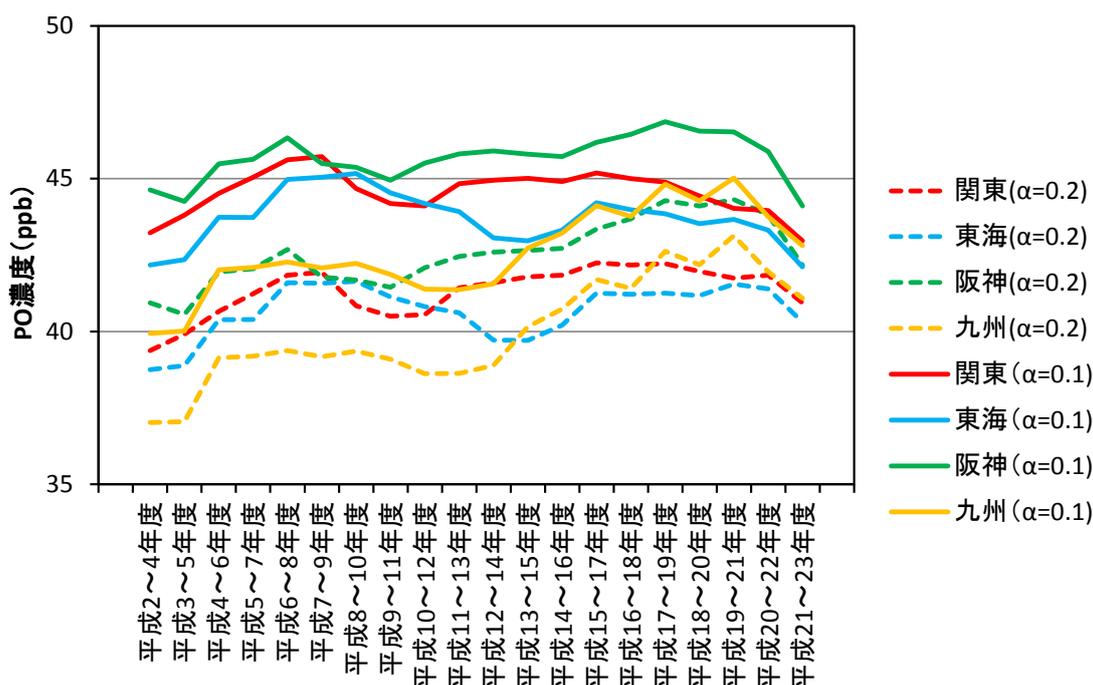


図 3-5 異なる一次排出  $\text{NO}_2$  比率(  $\alpha = 0.1, 0.2$ )で評価したポテンシャルオゾン濃度の傾向の変化 (3 年移動平均)

### (3) 排ガス中の $\text{NO}_2$ 比率の状況

排ガス中の  $\text{NO}_2$  の調査として JATOP の調査例<sup>12</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  $\text{NO}_2$  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  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$  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  $\text{NO}_2$  と NO の比率を表 3-11 に示す。これに基づき自動車から排出される  $\text{NO}_x$  排出量のうち  $\text{NO}_2$  比率は図 3-6 のとおりであり、関東・東海・阪神で  $\text{NO}_2$  排出量は増加、九州で横ばいであったが、 $\text{NO}_2$  比率は各地域ともに経年的に上昇する傾向がみられた。

<sup>12</sup>一般財団法人 石油エネルギー技術センター：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 及び  $\text{NO}_x$ )、JATOP 技術報告書(平成 24 年 3 月)(2012).

表 3-11 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 及び 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

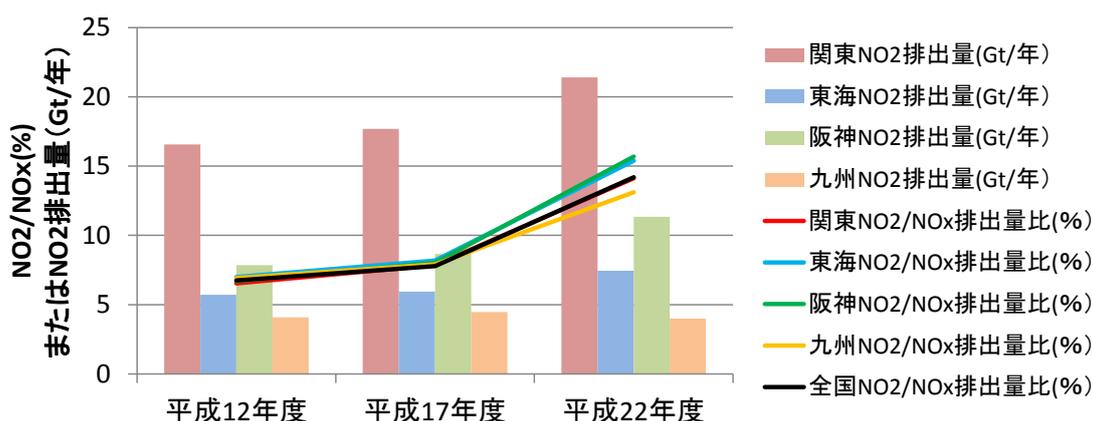


図 3-6 自動車排出量での NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> 比と NO<sub>2</sub> 排出量(JEI-DB より作成)

#### (4) 二酸化窒素の測定法と測定値

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 割弱の測定局がモリブデン変換器付き化学発光法に切り替わってきている。なお、窒素酸化物測定法は表 3-12 に示すとおりとなっている。モリブデン変換器付き化学発光法によって測定される NO<sub>2</sub> 濃度は、NO<sub>x</sub> 濃度と NO 濃度の差により求められるものであるが、モリブデン変換器は NO<sub>2</sub> のみならず PAN や HNO<sub>3</sub>、HONO、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> の一部を NO に還元してしまうため、NO<sub>x</sub> 濃度にはこれらが一部含まれており、これから求められる”NO<sub>2</sub>”は真の NO<sub>2</sub> 濃度を過大評価している恐れがある。この影響は発生源に近い都市部で小さいが、郊外から遠隔地へ行くに従って大きくなる。このため、現在の大气汚染常時監視測定局で得られている”NO<sub>2</sub>”濃度を用い

た本報告書のポテンシャルオゾンの値は真の値を過大評価している可能性が高い。このことは「NO によるタイトレーション効果の低下」の影響を実際より過大評価している可能性があることを意味している。本報告書の「NO によるタイトレーション効果の低下」の影響に関する定性的結論には影響がないものと思われるが、オゾン濃度とポテンシャルオゾン濃度の差などの定量的数値には誤差が大きいことに留意する必要がある。

また、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。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>13</sup>

表 3-12 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	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)と直接反応しないが、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。
化学発光法	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上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。

<sup>13</sup> 千葉県環境研究センター：平成 23 年度機関評価結果報告 (2012)

## (5) 本解析における $\alpha$ の扱い

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、 $\alpha$ 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 $\alpha$ の正確な値が重要であるが、本調査において $\alpha$ を求めることは困難であるので、本調査では $\alpha = 0.1$ としてポテンシャルオゾンを求め解析を行った。

### 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>14, 15</sup>。

本解析は、我が国における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時間値の最高値を8時間値が上回ることは数学的にありえない。

しかしながら、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3-7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3-8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、対象時間帯ではなく、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>14</sup> EPA: 8-hr Ozone National Ambient Air Quality Standard (NAAQS) Implementation, July (2002)

<sup>15</sup> L. O. McCluney: Calculating 8-Hour Ozone Design Values, AQS Conference, June 19, 2007 (2007).

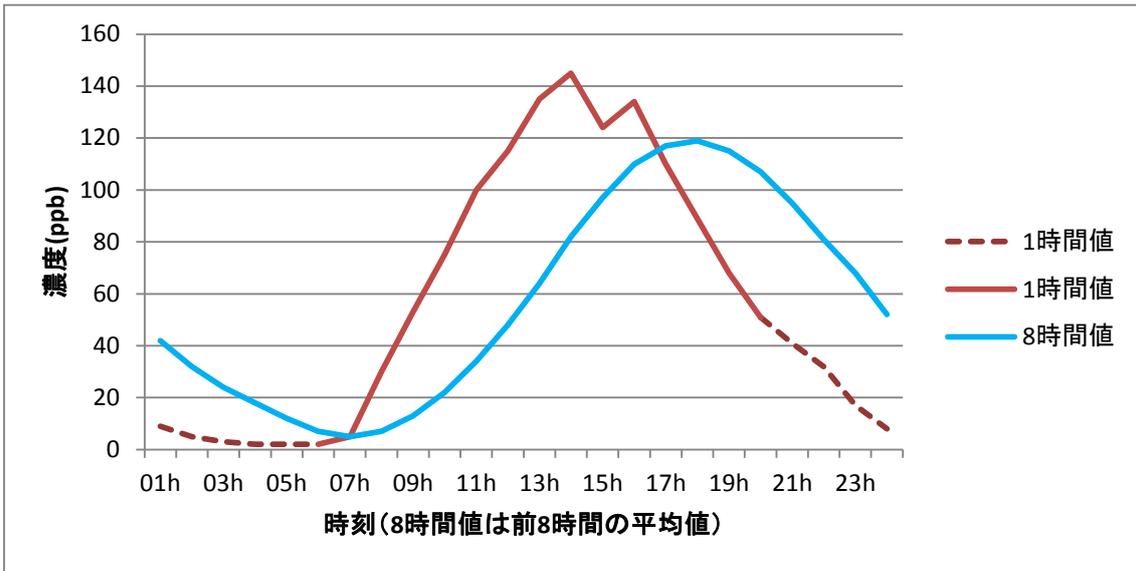


図 3-7 8 時間値と 1 時間値の日変化(昼間に濃度最高値が出現する事例)

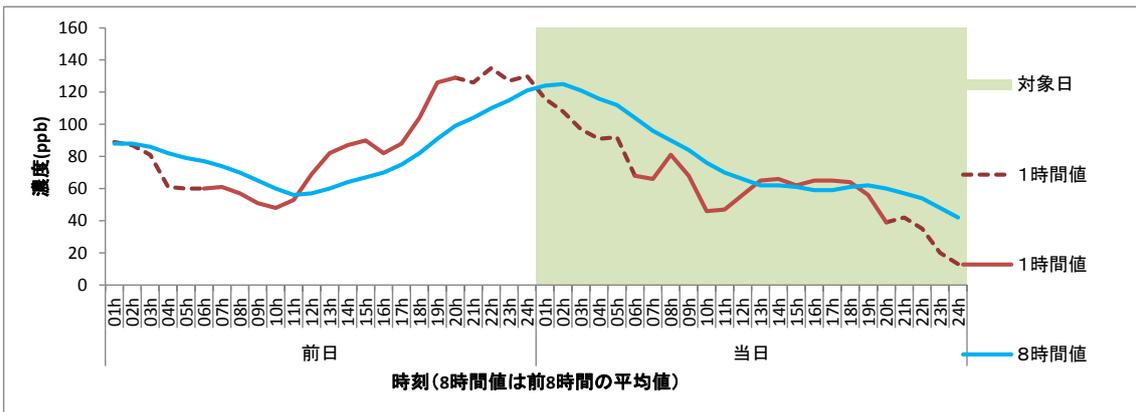


図 3-8 8 時間値と 1 時間値の日変化(夜間に濃度最高値が出現する事例)

## 4 モニタリングデータを用いた解析結果

### 4.1 光化学オキシダントの経年変化

#### 4.1.1 長期的な濃度変動の確認(3年移動平均)

##### (1) 光化学オキシダントの平均濃度の経年変化

平成2～23年度における各地域の昼間の平均値の年平均値について経年変化を整理した。

図4-1に示すとおり、単年度毎に整理した場合、各地域の長期的な濃度の上昇が確認できる。しかし、この結果には、年々変動がみられ、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ていた。

3年移動平均により、図4-2に示すとおり、年々変動の傾向が軽減され、各地域とも長期的な平均濃度の上昇がより明瞭に確認できた。「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わかる。

光化学オキシダントの平均濃度は、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。

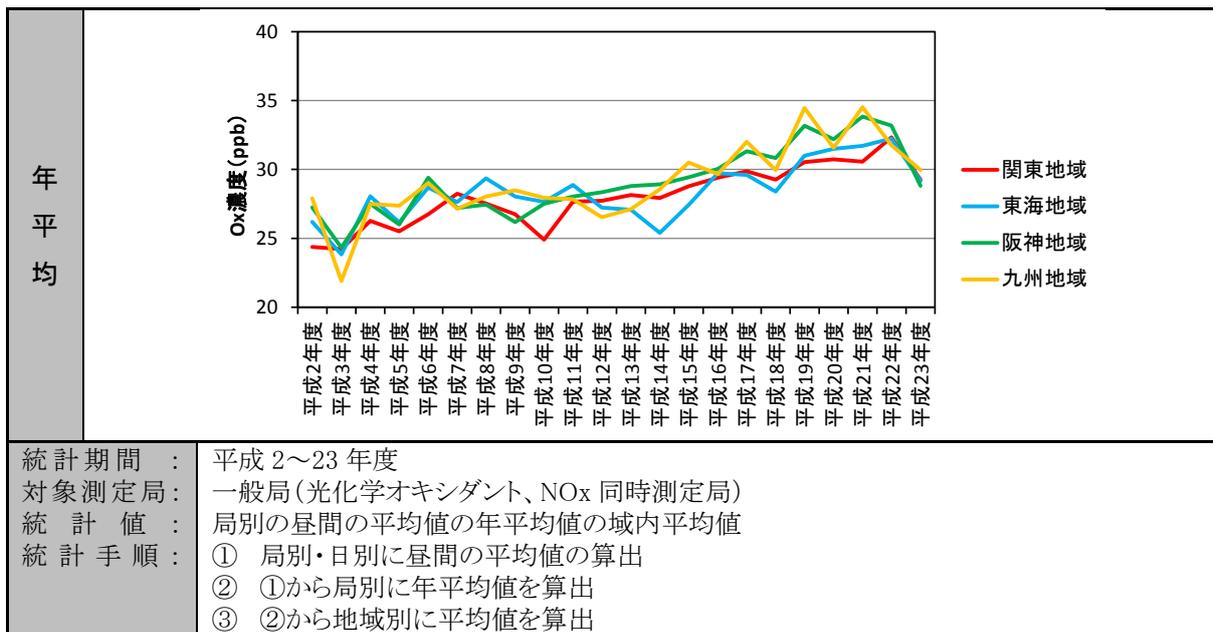


図 4-1 光化学オキシダントの平均濃度(昼間の平均値の年平均値)の経年変化(年度別)

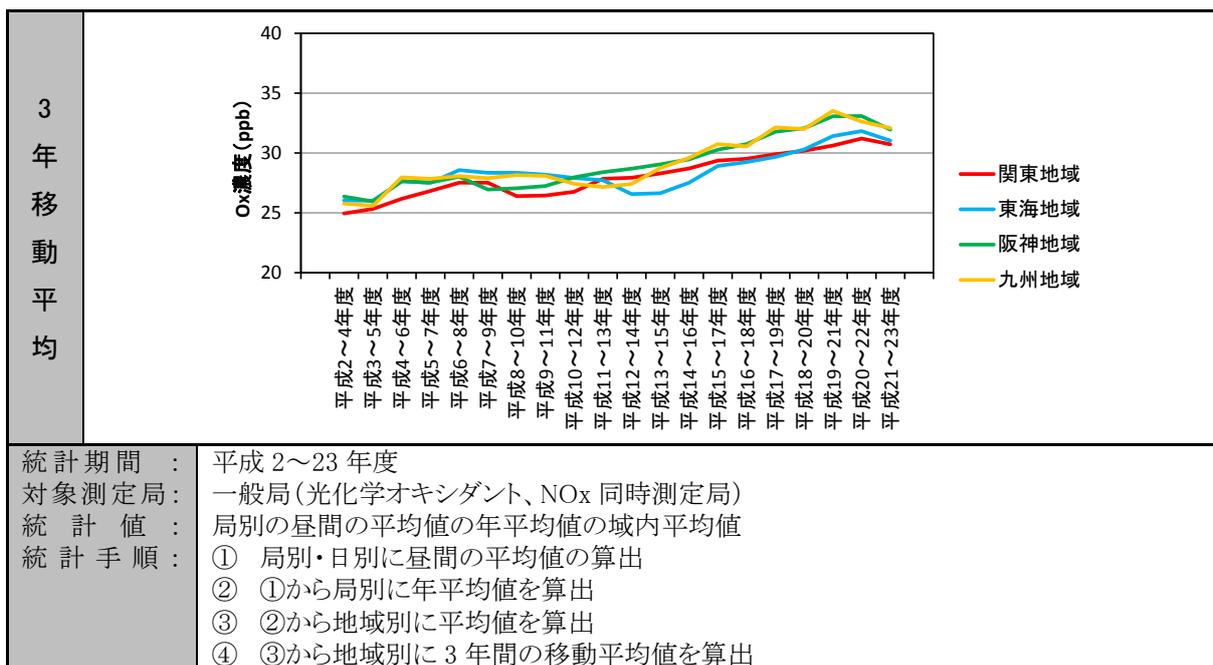


図 4-2 光化学オキシダントの平均濃度(昼間の平均値の年平均値)の経年変化(3年移動平均)

## (2) 高濃度域の光化学オキシダントの経年変化

平成 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を整理した。なお、年間 98 パーセンタイル値を選定した理由は、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 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による。

### 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。

図 4-3 に示すとおり、単年度毎に整理した場合、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みられ、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ていた。

図 4-4 に示すとおり、3 年移動平均により年々変動が軽減され、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。

高濃度域の光化学オキシダント濃度は、地域によって改善の傾向がみられ、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。また、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。

### 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。

図 4-5 に示すとおり、単年度毎に整理した場合、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みられ、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みられるが、それ以降は横ばいの傾向がみられていた。

3 年移動平均により、図 4-6 に示すとおり、年々変動の傾向が軽減され、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。

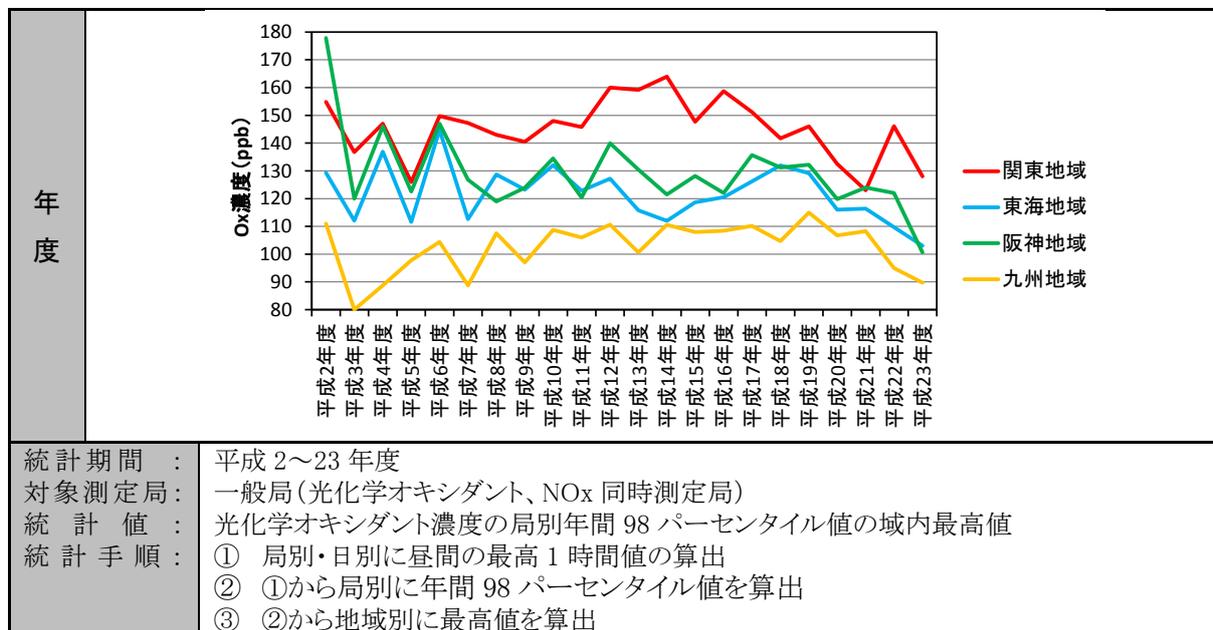


図 4-3 高濃度域の光化学オキシダント(昼間の最高 1 時間値の年間 98 パーセンタイル値の域内最高値)の経年変化(年度別)

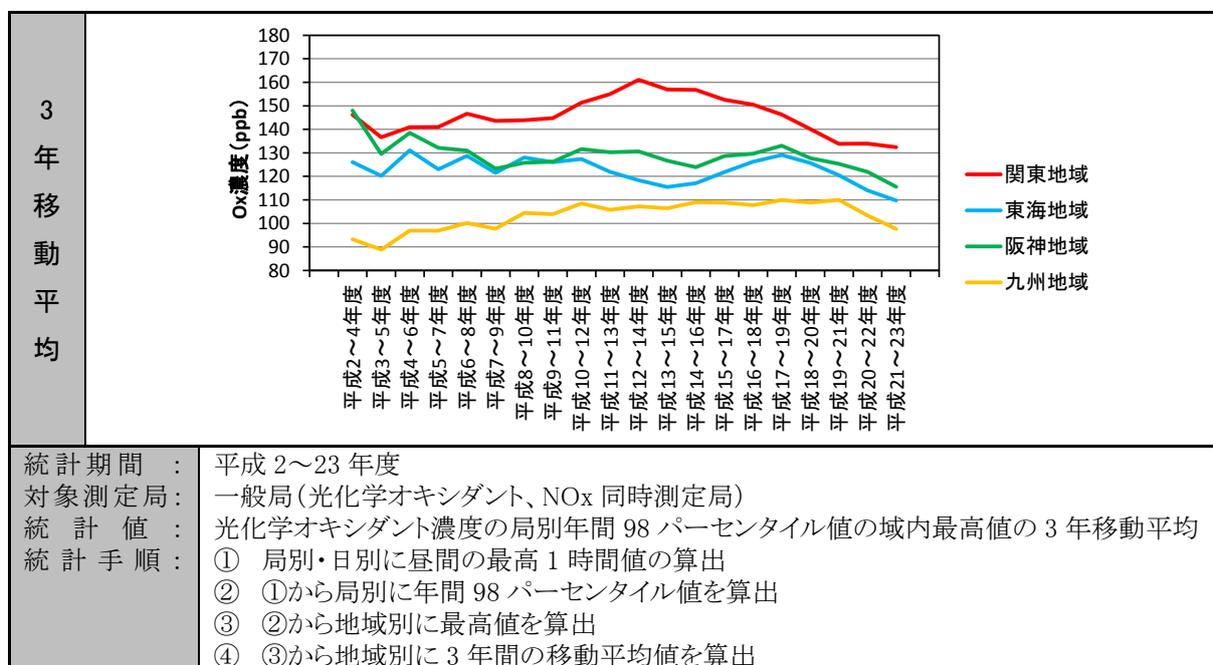


図 4-4 高濃度域の光化学オキシダント(昼間の最高 1 時間値の年間 98 パーセンタイル値の域内最高値)の経年変化(3 年移動平均)

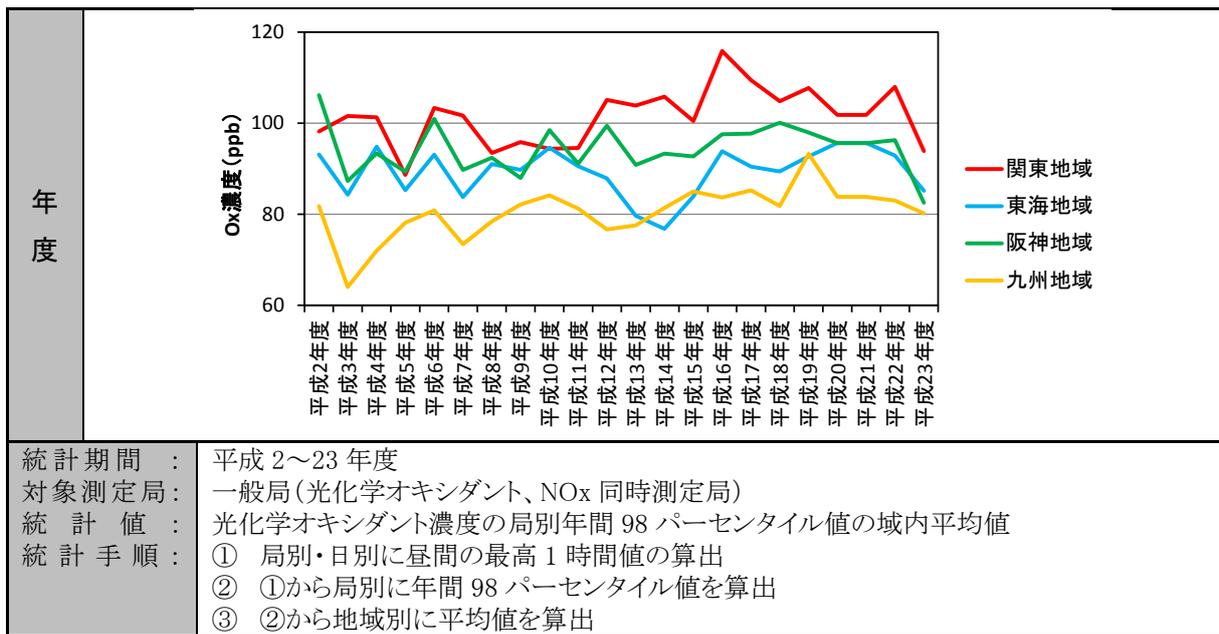


図 4-5 高濃度域の光化学オキシダント(昼間の最高 1 時間値の年間 98 パーセンタイル値の域内平均値)の経年変化(年度別)

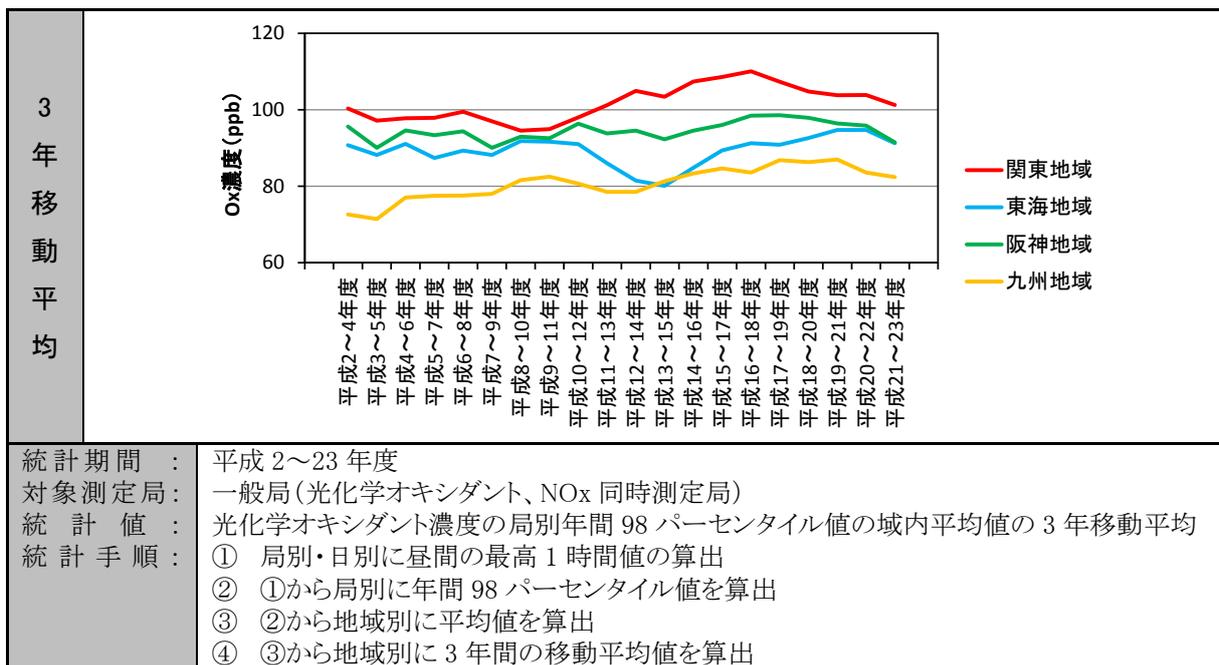


図 4-6 高濃度域の光化学オキシダント(昼間の最高 1 時間値の年間 98 パーセンタイル値の域内平均値)の経年変化(3 年移動平均)

#### 4.1.2 NO タイトレーション効果とポテンシャルオゾンを用いた解析

##### (1) オキシダントの平均濃度を上昇させる要因

「4.1.1(1)光化学オキシダントの平均濃度の経年変化」の解析の結果、光化学オキシダントの地域の平均濃度は上昇傾向であることを確認できた。この平均濃度の長期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
- 越境汚染の増加

本解析では、光化学オキシダントの平均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」、「越境汚染の増加」が考えられた。本解析では、測定値に基づく解析でこれらの3つに要因を切り分けることを試みた。

表 4-1 オキシダントの平均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、光化学オキシダントの生成速度が変化している恐れがある。なお、本解析の方法では、この要因と越境汚染の影響を切り分けて定量的に検討することは、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の弱まりにより、オゾンの消失量が減少し、結果としてオゾンの平均濃度を上昇させる可能性がある。
越境汚染の増加	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。また、中国を中心とする東アジアの前駆体物質排出量は急激に増加している。これらによると、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

「4.1.1(1)光化学オキシダントの平均濃度の経年変化」に示したとおり、各地域の光化学オキシダントの平均濃度は、図 4-2 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濃度の上昇には、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。
- ・ 平均濃度が高い地域の濃度が上昇する。
- ・ 平均濃度が低い地域の濃度が上昇する。

本解析では、平均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、平均濃度の長期上昇要因について検討した。

## (3) 光化学オキシダントの平均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 4-7 となった。この図では、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 4-8 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 4-9 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みられ、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わかった。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 4-10 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みられない。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みられた。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。

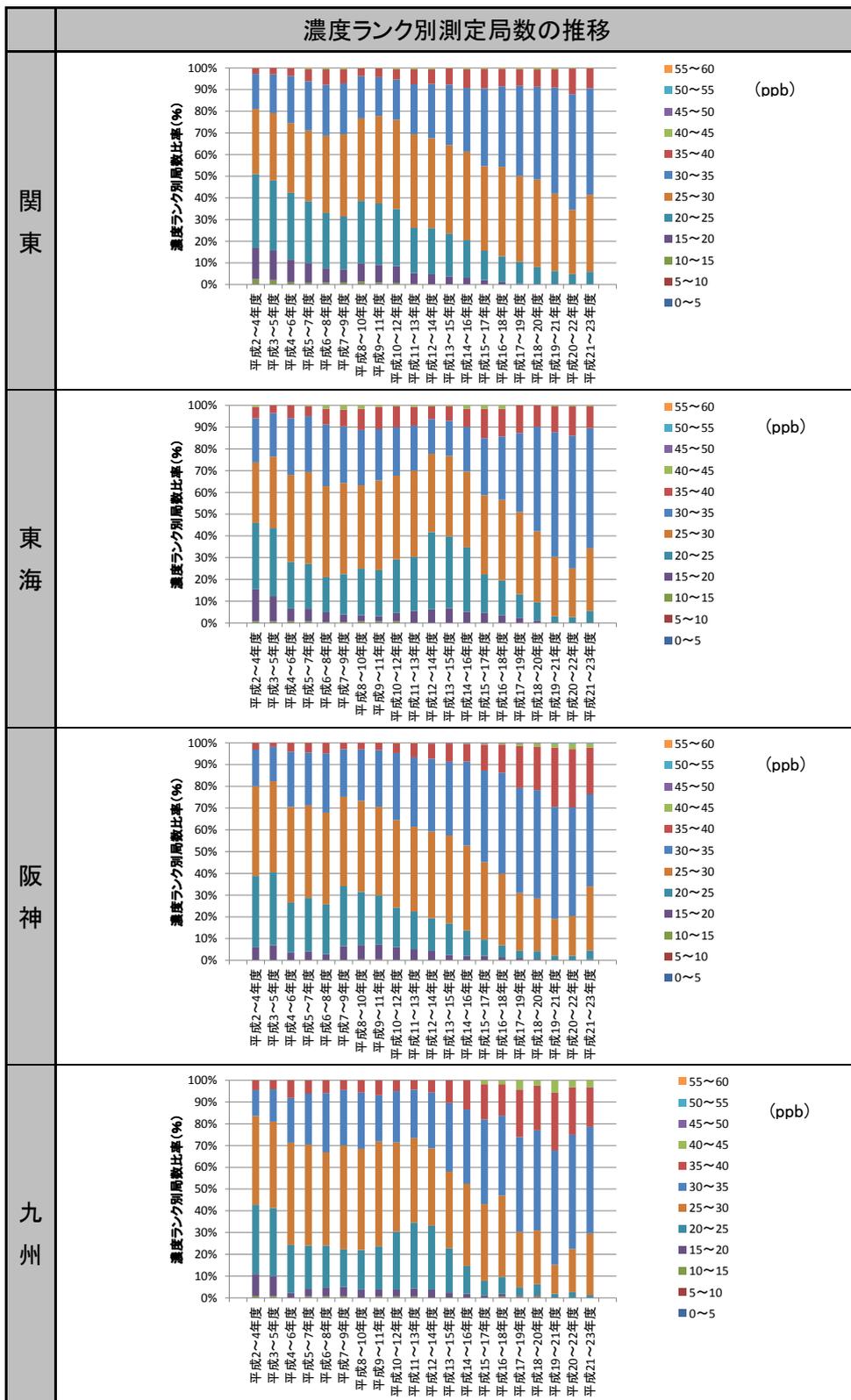


図 4-7 光化学オキシダントの年平均濃度ランク別測定局数比率の経年変化(3年移動平均)

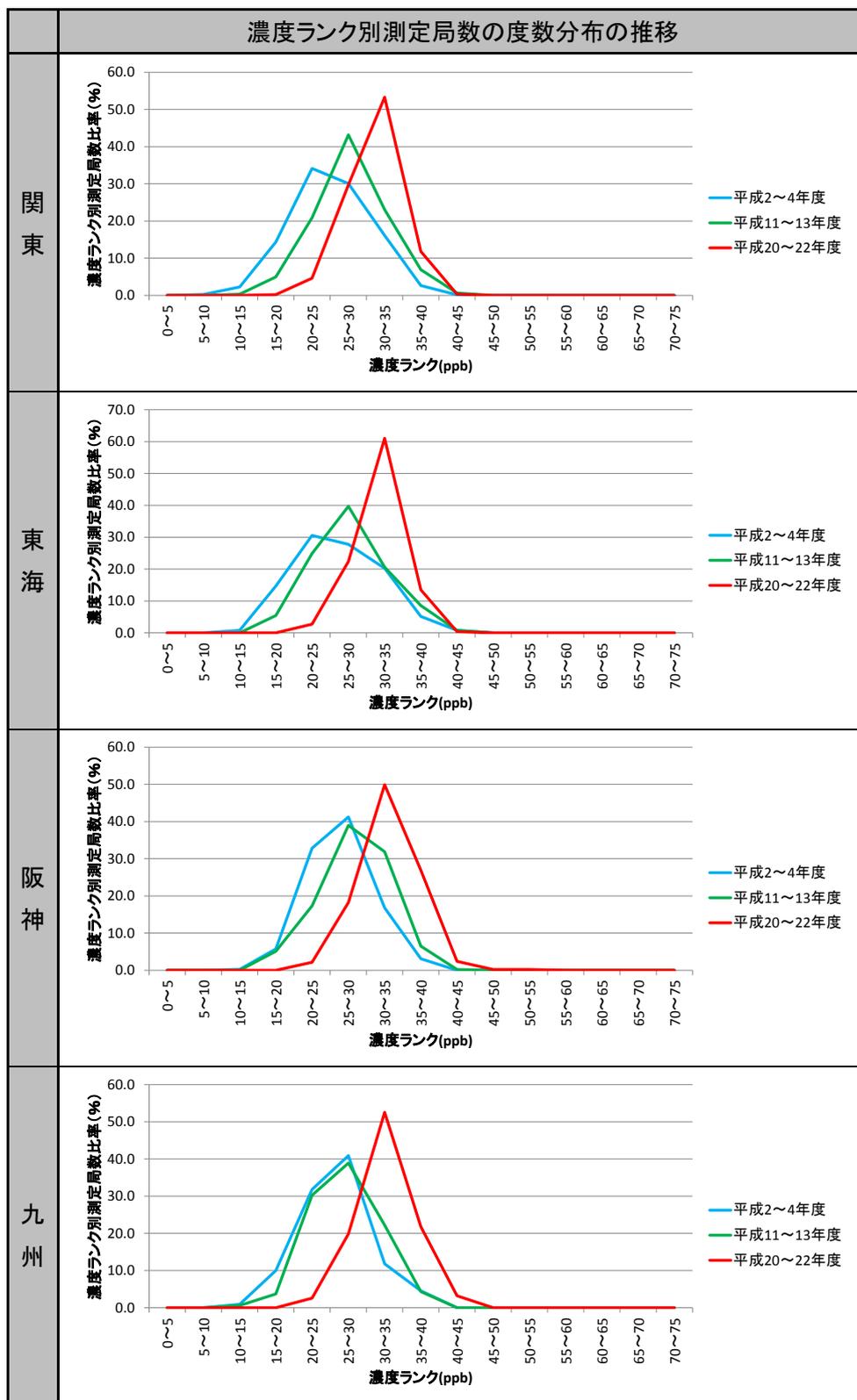


図 4-8 光化学オキシダントの年平均濃度ランク別測定局数比率の経年変化

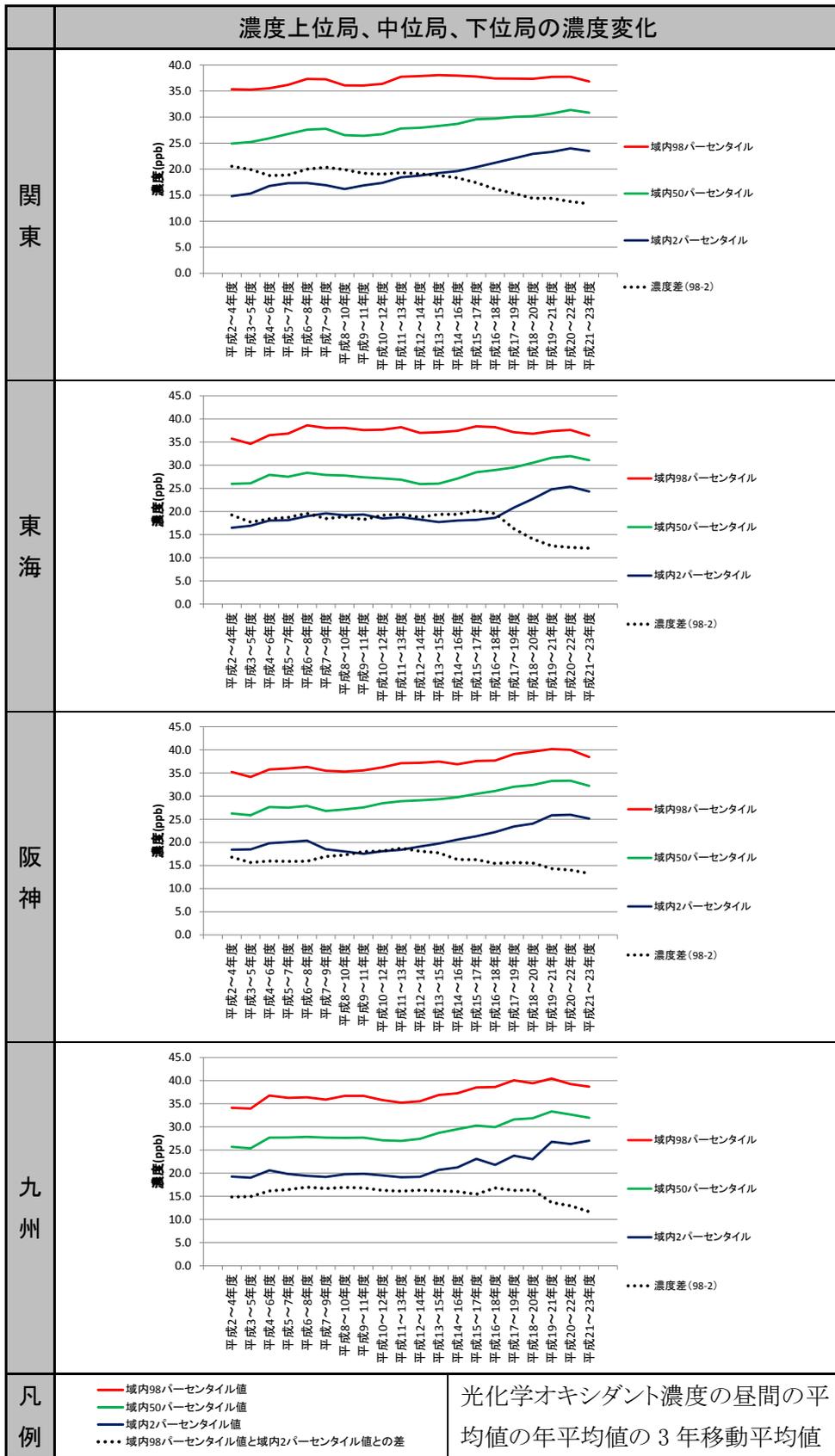


図 4-9 光化学オキシダントの地域内の上位、中位、下位局の濃度の経年変化(3年移動平均)

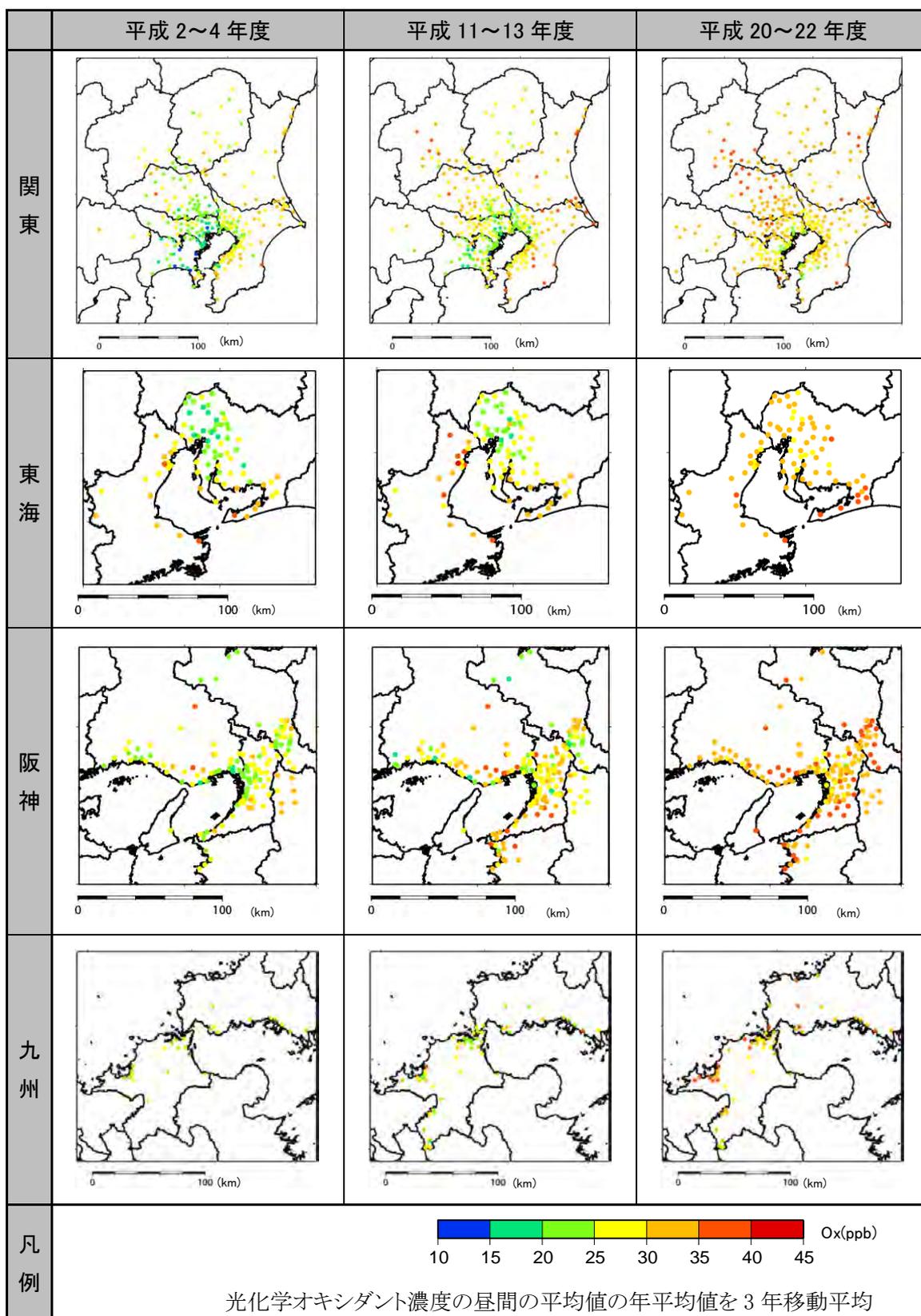


図 4-10 光化学オキシダントの平均濃度分布(3年移動平均)

#### (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関わらずポテンシャルオゾンの濃度が横ばいである場合など、NO<sub>x</sub>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<sub>x</sub>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みられていることが考えられる。ここでは「タイトレーション効果の低下」による濃度上昇と、「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」や「越境汚染の増加」などによる光化学オキシダントの実質的な濃度上昇について、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。ポテンシャルオゾンの解析だけでは、実質的な濃度の上昇要因の「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」や「越境汚染の増加」を切り分けることはできない。そこで、光化学オキシダントとポテンシャルオゾンの変化量の地域差を比較することにより、この2つの要因のうち「越境汚染の増加」の程度について考察した。

##### タイトレーション効果について

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、オゾン濃度のみ注目した場合、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(ΔO<sub>x</sub>)とポテンシャルオゾン濃度の変化量(ΔPO)より以下のことが推定できる。

ΔO <sub>x</sub> に比べ ΔPO が小	NO によるタイトレーション効果の影響が大きい
ΔO <sub>x</sub> と ΔPO 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。α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。

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

α: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)

## ア. ポテンシャルオゾンの平均濃度の経年変化

### 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 4-11 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 ( $\Delta O_x$ 、 $\Delta PO$ ) を算出した。この結果を図 4-12 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 4-11 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平均濃度の変化は、九州は平成 11～13 年度頃より後で濃度の上昇がみられ、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みられることから、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  $\Delta O_x$  と  $\Delta PO$  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  $\Delta O_x$  は  $\Delta PO$  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。

$\Delta O_x$  = 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

$\Delta PO$  = 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

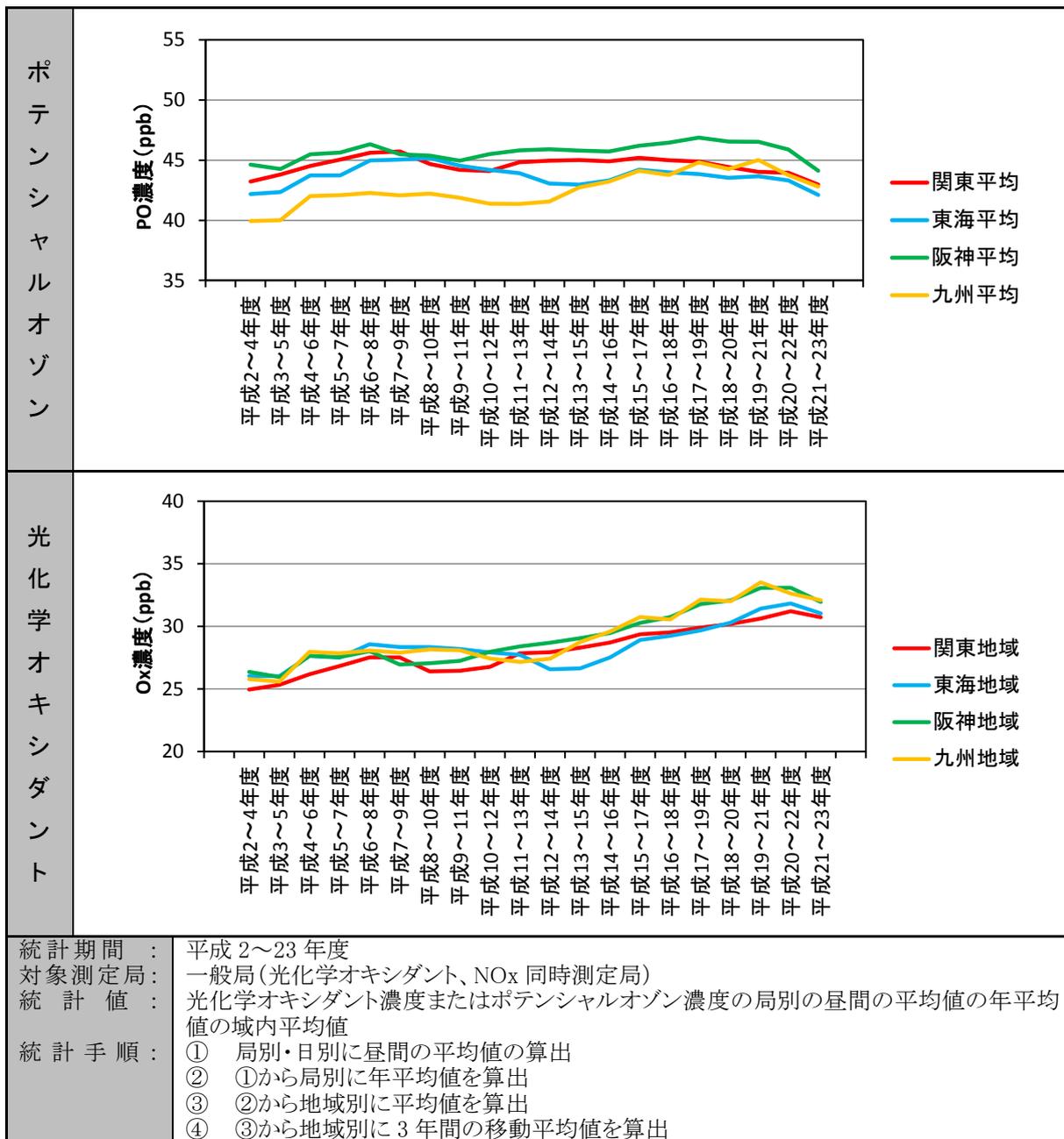
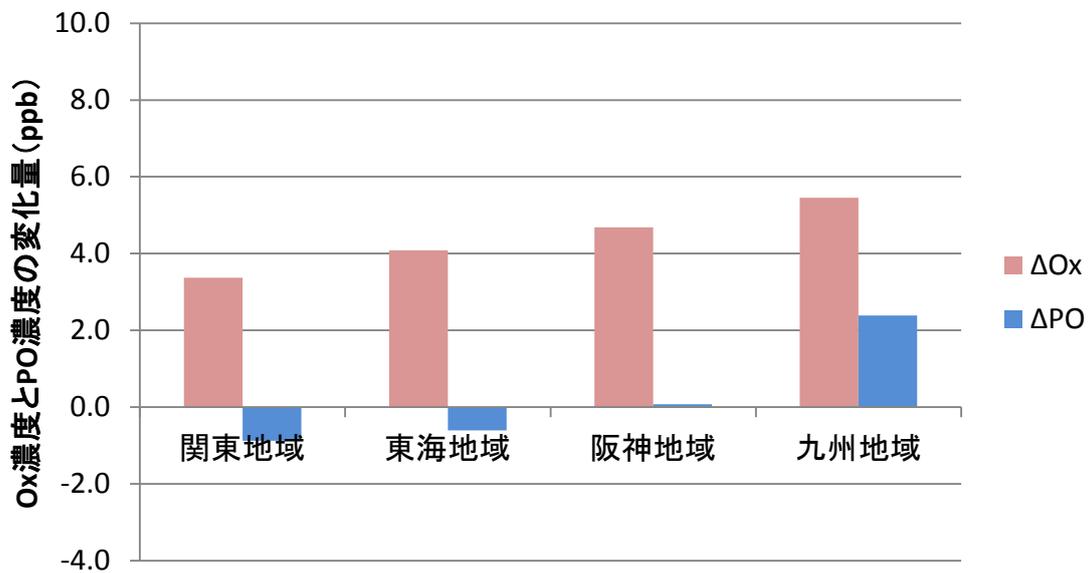


図 4-11 平均濃度(昼間の平均値の年平均値)の経年変化  
(3 年移動平均、光化学オキシダントとポテンシャルオゾン)



$\Delta O_x$  = 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

$\Delta PO$  = 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 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. ポテンシャルオゾンの平均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 4-13 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みられ、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みられ、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、その後減少傾向がみられ、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 4-14 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 4-15 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 4-16 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。

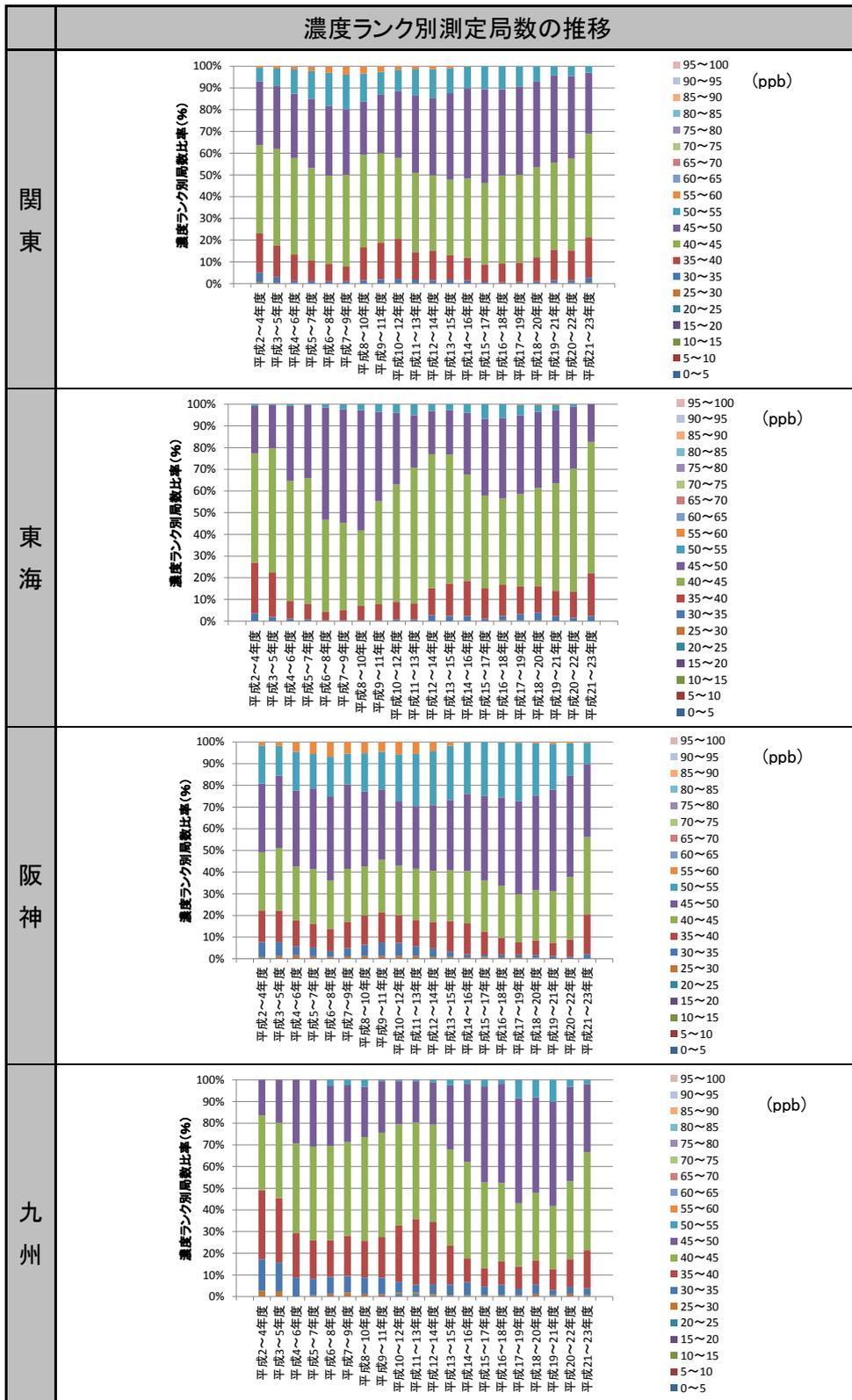


図 4-13 ポテンシャルオゾンの年平均濃度ランク別測定局数比率の経年変化(3年移動平均)

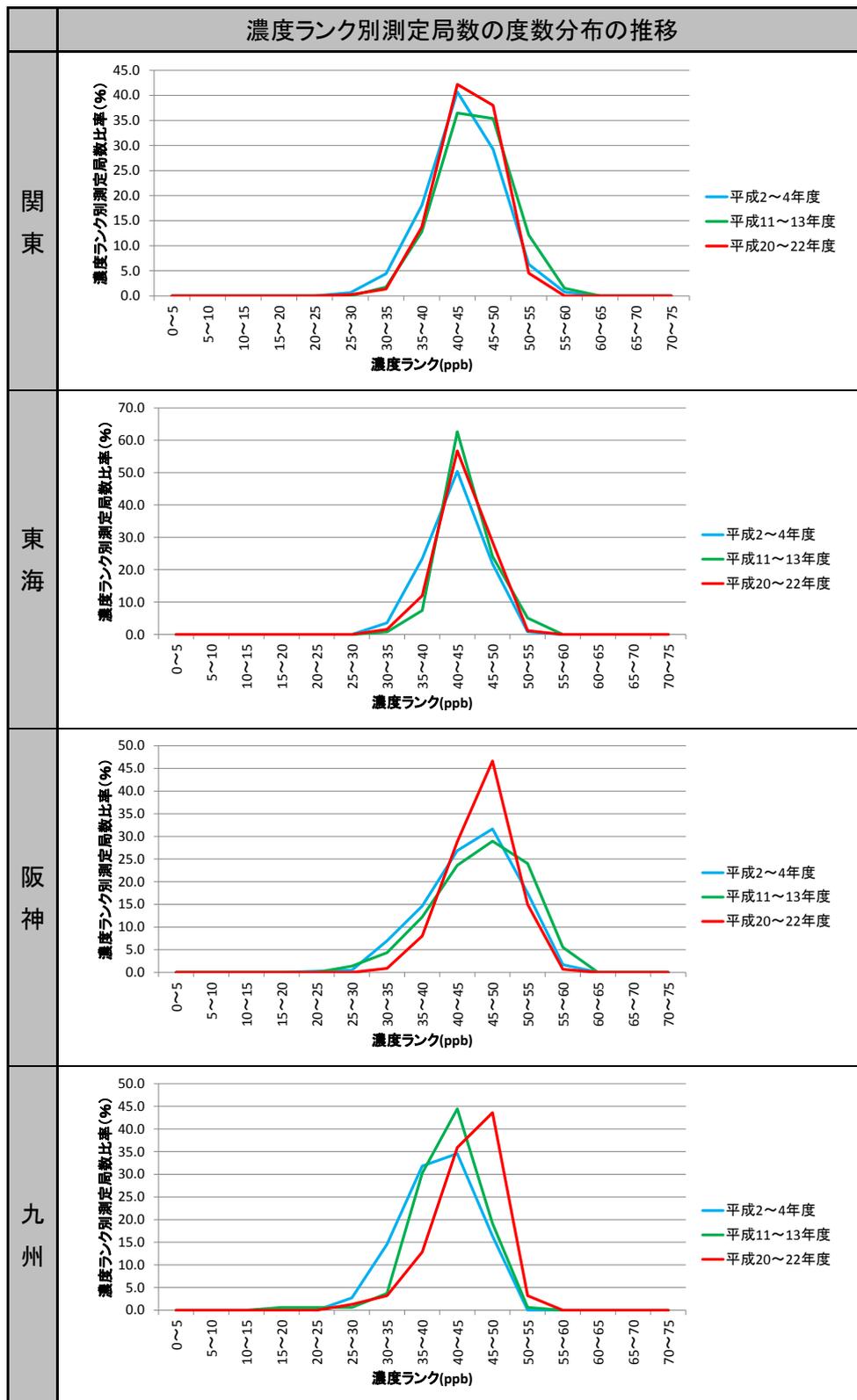


図 4-14 ポテンシャルオゾンの年平均濃度ランク別測定局数比率の経年変化

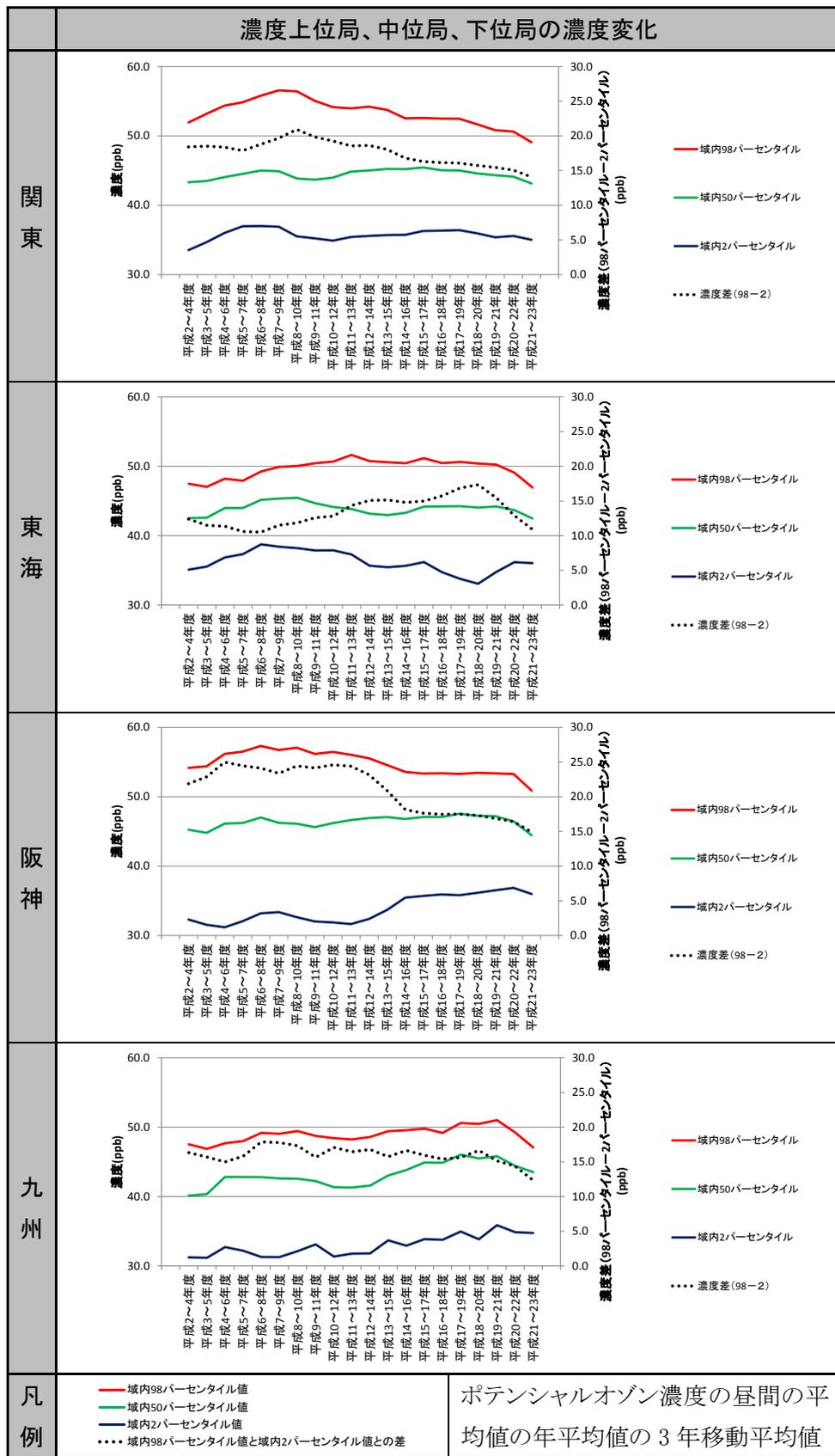


図 4-15 ポテンシャルオゾンの地域内の濃度上位、中位、下位局の濃度の経年変化(3年移動平均)

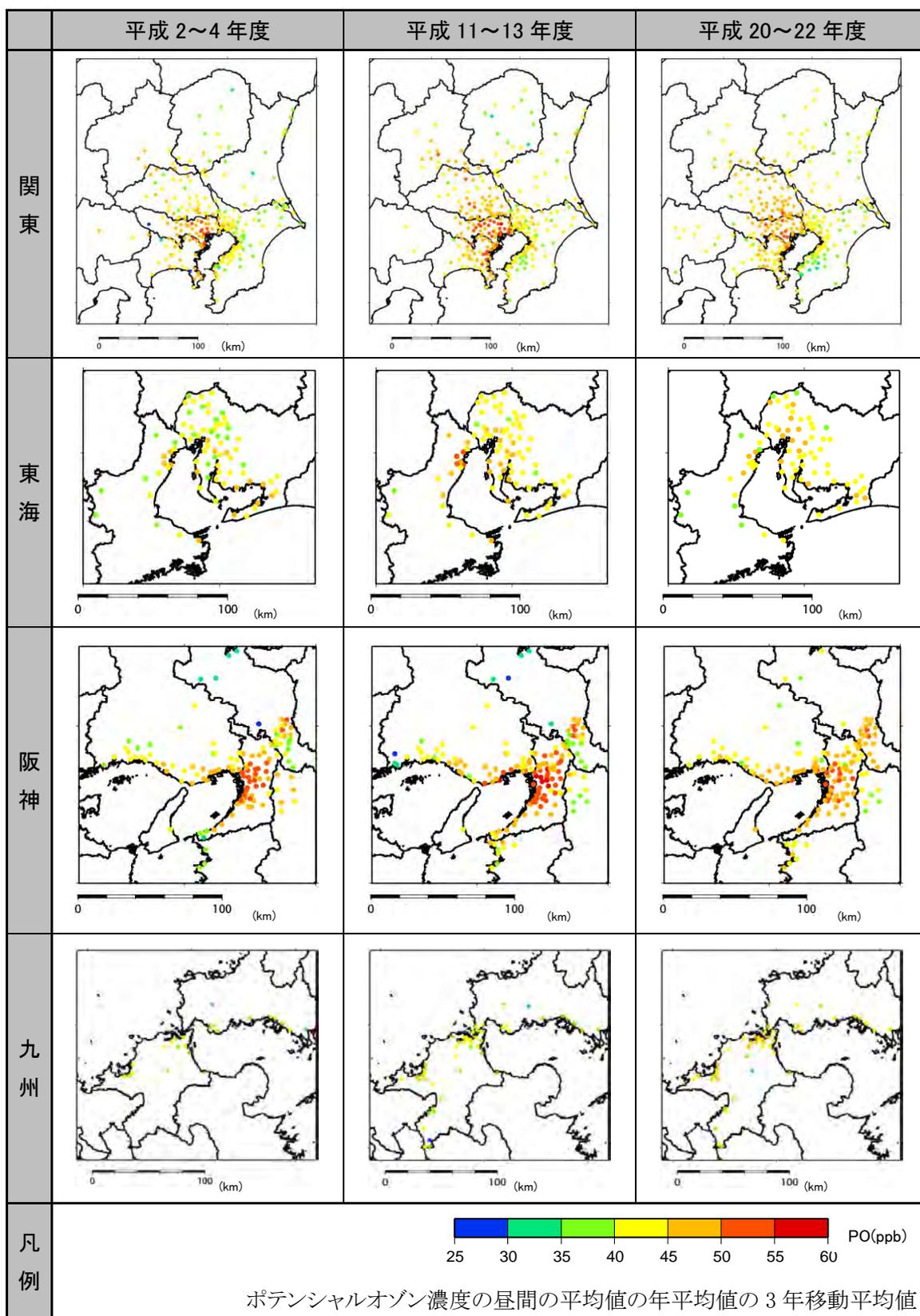


図 4-16 ポテンシャルオゾンの平均濃度分布

## (5) 光化学オキシダント等の平均濃度と前駆体物質の関係

### ア. 前駆体物質と光化学オキシダント等の濃度変化

前駆体物質濃度(窒素酸化物及び非メタン炭化水素)の経年変化に光化学オキシダント濃度及びポテンシャルオゾン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濃度は一般環境局の年平均値を示している。これらの濃度は、排出量の経年変化と相関が高いと考え比較に用いた。

前駆体物質濃度と光化学オキシダント等の昼間の平均値の関係を図 4-17 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。この図では、それぞれ平成 2~4 年度の濃度に対する差を示し、前駆体物質も同様に平成 2~4 年度の濃度に対する差を示し、NMHC と NO<sub>x</sub> 濃度の比の経年変化についても整理した。

また、優先解析地域内では、排出量の多い地域、少ない地域が存在することが考えられる。この地域内での詳細な傾向を把握するために主な都府県について、同様の図を作成した。この結果を図 4-18~図 4-22 に示す。

関東の光化学オキシダント濃度は、平成 8~10 年頃から上昇がみられた。ポテンシャルオゾン濃度はこのころから横ばいから低下する傾向がみられた。この結果、平成 8~10 年度以降に両者の差がみられるようになり、これ以降、その差は広がった。一方、前駆体物質の窒素酸化物濃度は、平成 8~10 年頃まで横ばいとなっていたが、その後は低下がみられた。非メタン炭化水素濃度は、平成 2~4 年度から低下がみられ、平成 8~10 年頃に一旦やや低下が緩やかとなった。平成 9~11 年度以降は再び低下がみられたが、平成 17~19 年度ごろからその傾きはやや大きくなる傾向がみられた。前駆体物質の濃度変化の傾向は、多くの発生源が存在する東京都で顕著にみられ、特に平成 17~19 年度頃からの非メタン炭化水素の低下率の変化は大きかった。高濃度時に発生源地域の風下となり発生源が少ない栃木県では、光化学オキシダントとポテンシャルオゾンの上昇は、平成 14~16 年度頃から始まったが、両者の差がみられはじめる時期は平成 17~19 年度頃以降となっており、東京都とは異なる傾向であった。

東海の光化学オキシダント濃度は、平成 13~15 年度頃から上昇がみられた。ポテンシャルオゾンは、この時期まで光化学オキシダントと同じ変化傾向がみられたが、これ以降やや低下する傾向となった。この結果、平成 13~15 年度頃から両者に差がみられるようになり、その差は広がった。一方、前駆体物質の窒素酸化物濃度は、平成 13~15 年頃まで変動はあるものの概ね横ばいとなっていたが、その後は低下がみられた。非メタン炭化水素濃度は、平成 2~4 年度から低下がみられ、平成 8~10 年頃に一旦やや低下が緩やかとなった。平成 9~11 年度以降は再び低下がみられたが、平成 18~20 年度ごろからその傾きはやや大きくなる傾向がみられた。前駆体物質の濃度変化の傾向は、多くの発生源が存在する愛知県で顕著にみられ、特に平成 18~20 年度頃からの非メタン炭化水素の低下率の変化は大きかった。

阪神の光化学オキシダント濃度は、平成 8～10 年頃から上昇がみられた。ポテンシャルオゾン濃度はこのころから横ばいからやや上昇する傾向がみられた。この結果、平成 8～10 年度以降に両者の差がみられるようになり、これ以降、その差は広がった。一方、前駆体物質の窒素酸化物濃度は、関東と同様に平成 8～10 年頃まで横ばいとなっていたが、その後は低下がみられた。非メタン炭化水素濃度は、平成 2～4 年度から低下がみられ、平成 8～10 年頃に一旦やや低下が緩やかとなった。その後は再び低下がみられたが、平成 18～20 年度ごろからその傾きはやや大きくなる傾向がみられた。前駆体物質の濃度変化の傾向は、多くの発生源が存在する大阪府で同様の傾向がみられた。高濃度時に発生源地域の風下となり、発生源が比較的少ない京都府は、平成 13～15 年度頃から光化学オキシダントとポテンシャルオゾンに差がみられるようになった。窒素酸化物濃度は大阪府よりも低下時期が遅くなり、非メタン炭化水素も平成 13～15 年度以降に横ばいとなるなど大阪府とは異なる傾向がみられた。

九州の光化学オキシダント濃度は、平成 12～14 年頃から上昇がみられた。ポテンシャルオゾン濃度もこのころから上昇がみられたが、上昇率はやや異なっていたため、平成 14～16 年度頃から両者の差がみられるようになった。一方、前駆体物質の窒素酸化物濃度は、平成 7～9 年頃まで横ばいで、その後は低下がみられた。非メタン炭化水素濃度は、平成 8～10 年度から低下がみられ、平成 13～15 年頃から横ばいとなった。その後、平成 17～19 年度ごろから再び低下した。

また、多くの地域で、平成 13～15 年度頃から NO<sub>x</sub> の濃度低下が NMHC の濃度低下より大きくなり、この結果、VOC/NO<sub>x</sub> 比が増加した。

## イ. 前駆体物質の排出抑制対策と濃度変化の関係

自動車対策等により各地域の窒素酸化物濃度と非メタン炭化水素濃度は長期的な濃度の低下がみられ、VOC 排出抑制対策が実施されたことにより非メタン炭化水素濃度はさらに低下が進んだものと考えられる。これらの濃度の低下と光化学オキシダント等の濃度の関係について検討した結果、以下のとおりとなった。

各地域とも窒素酸化物濃度の低下とオキシダント等の上昇の時期は概ね一致していた。関東の窒素酸化物の濃度低下は平成 8～10 年度ごろにみられ、このころには、平成 5 年度ごろに始まった自動車 NO<sub>x</sub> 法に基づく対策(埼玉県、千葉県、東京都、神奈川県の特定期域)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みると、窒素酸化物濃度の低下時期は東京都、埼玉県、茨城県で概ね一致し、濃度の低下量は東京都で最も大きく、次いで埼玉県、栃木県の順であった。窒素酸化物濃度の低下が大きな東京都ではポテンシャルオゾンの傾向も低下する傾向がみられ、光化学オキシダントとの濃度差も大きくなった。栃木県では、平成 17～19 年度頃から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みられるようになり、関東の地域内でも規制の実施時期の違いによって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みられるようになった。窒素酸化物濃度は平成 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濃度の低下と光化学オキシダント等の上昇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 NO<sub>x</sub>・PM 法に基づく自動車排ガス対策が始まった時期であった。

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 年頃から上昇がみられ、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。窒素酸化物濃度は平成 8～10 年頃まで横ばいとなっていたが、その後は低下した。窒素酸化物の濃度低下とオキシダント等の上昇の時期は概ね一致していた。阪神の窒素酸化物濃度の低下がみられた平成 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 NO<sub>x</sub> 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っていた。阪神の府別状況をみると、大阪府と京都府で窒素酸化物濃度の低下が始まる時期から差がみられた。自動車 NO<sub>x</sub> 法の特定期域があった大阪府は平成 8～10 年度頃まで横ばいで、その後低下となっていたが、特定期域でない京都府は平成 10～12 年度頃まで横ばいが続いた。阪神の地域内でも規制の実施時期の違いによって濃度の傾向が異なる現象がみられた。

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みられ、他の地域と同様に、この時期からポテンシャルオゾン濃度との差が生じ始めた。窒素酸化物濃度は、それ以前の平成 8～10 年度頃から低下がみられ、他の地域とは傾向が異なっていた。九州の窒素酸化物濃度の低下がみられた平成 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。

各地域でみられた非メタン炭化水素濃度の低下は、平成 2 年度以降から続いており、これらは、自動車対策や自治体毎の炭化水素排出対策によるものと考えられる。また、全国的な VOC 排出抑制対策は平成 18 年度から始まっている。しかしながら、非メタン炭化水素濃度の経年変化と光化学オキシダント濃度の平均濃度の変化に、明瞭な関係性はみいだせなかった。なお、都市部での NMHC/NO<sub>x</sub> 比と光化学オキシダント濃度の解析<sup>16,17</sup>から、オゾン生成速度や濃度における NMHC/NO<sub>x</sub> 比の重要性は明らかであり、今後、NMHC/NO<sub>x</sub> 比が光化学オキシダント濃度に影響を与えている可能性についてシミュレーション等により解析を進める必要がある。

---

<sup>16</sup> 神成 陽容: 関東・関西地域における光化学オキシダント濃度の週末効果に関する解析 第 1 報二種類の週末効果反転現象の発見, 大気環境学会誌, Vol. 41, No. 4, p 209-219 (2006).

<sup>17</sup> 神成 陽容: 関東・関西地域における光化学オキシダント濃度の週末効果に関する解析 第 2 報ダイナミックに変化するオゾン生成レジームの検証, 大気環境学会誌, Vol. 41, No. 4, p 220-233 (2006).

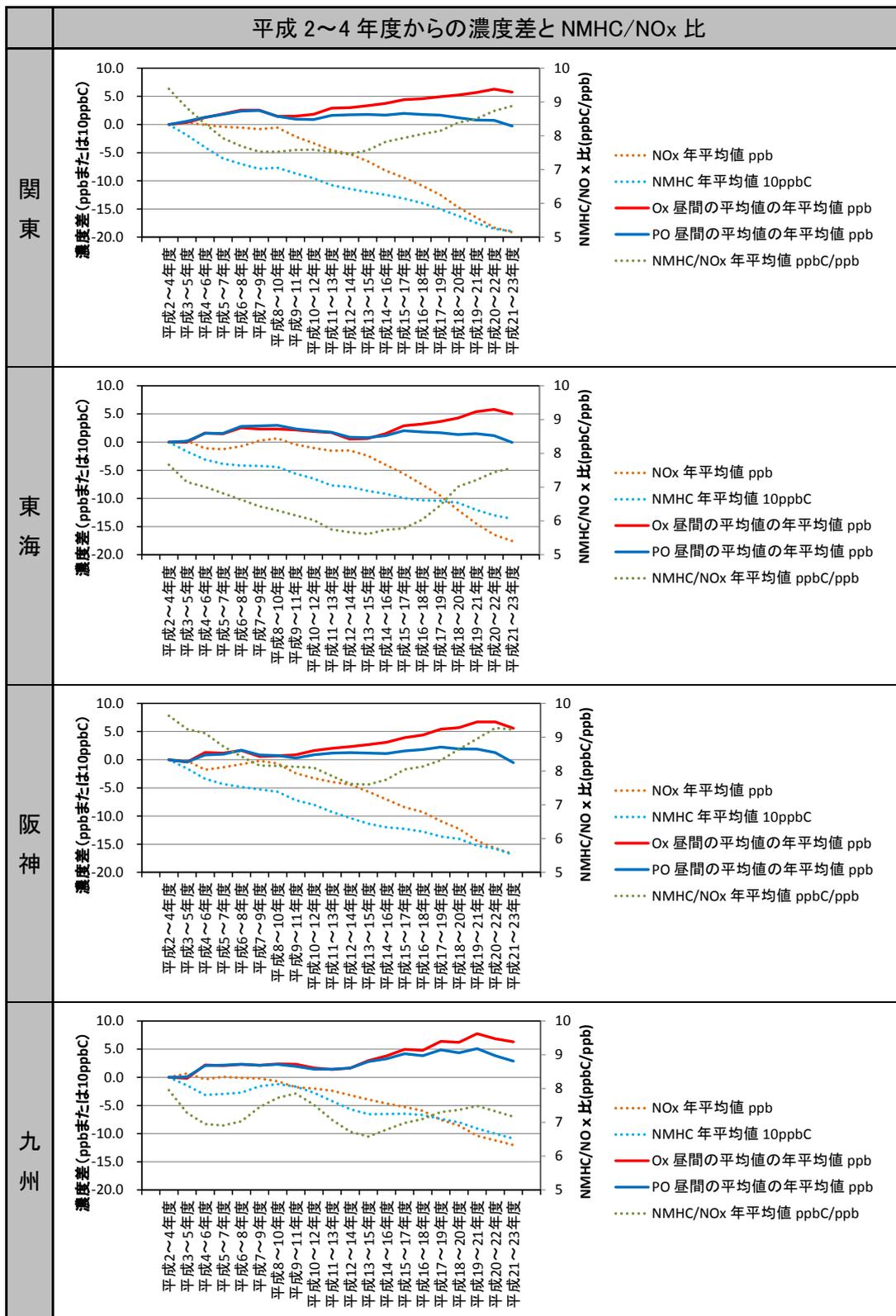


図 4-17 前駆体物質(年平均値)と光化学オキシダント(昼間の平均値)の関係(3年平均、地域別)

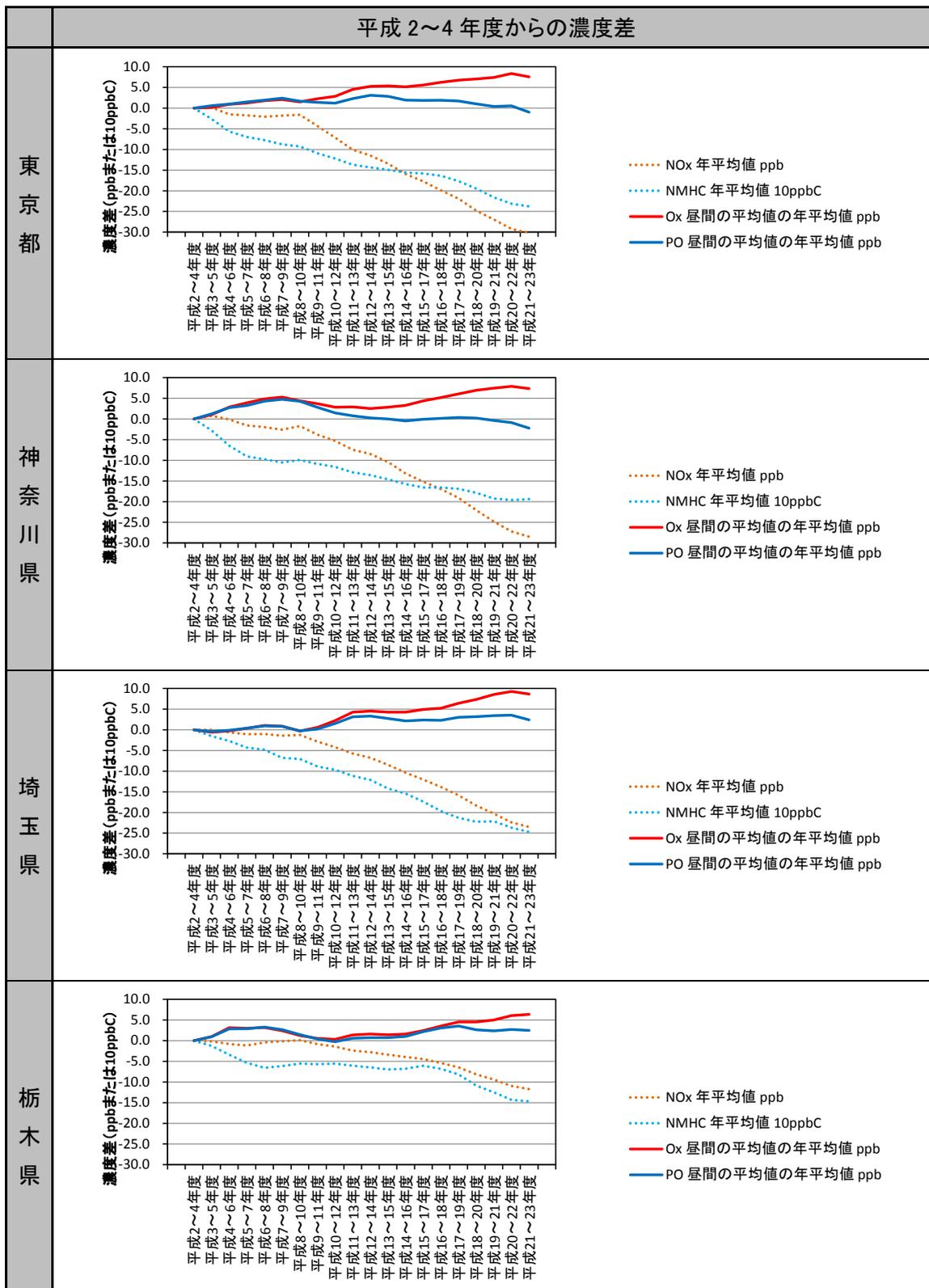


図 4-18 前駆体物質(年平均値)と光化学オキシダント(昼間の平均値)の関係(3年平均、関東)

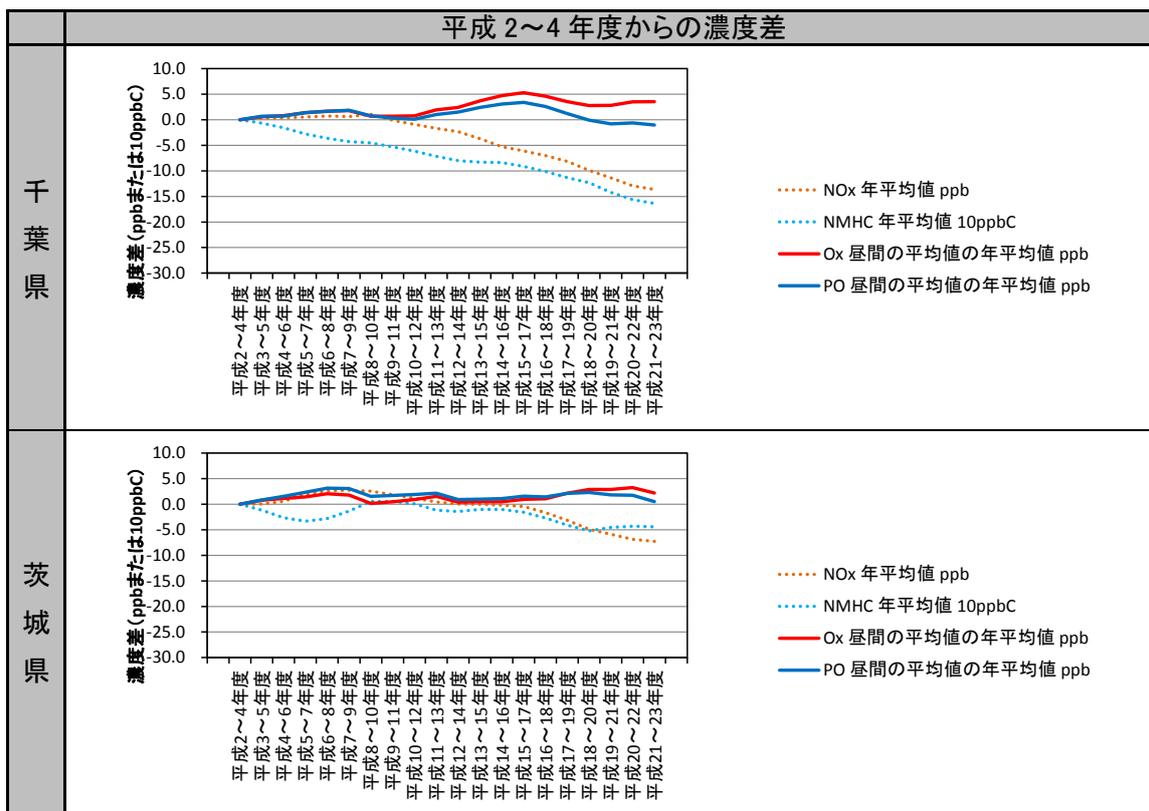


図 4-19 前駆体物質(年平均値)と光化学オキシダント(昼間の平均値)の関係(3年平均、関東)

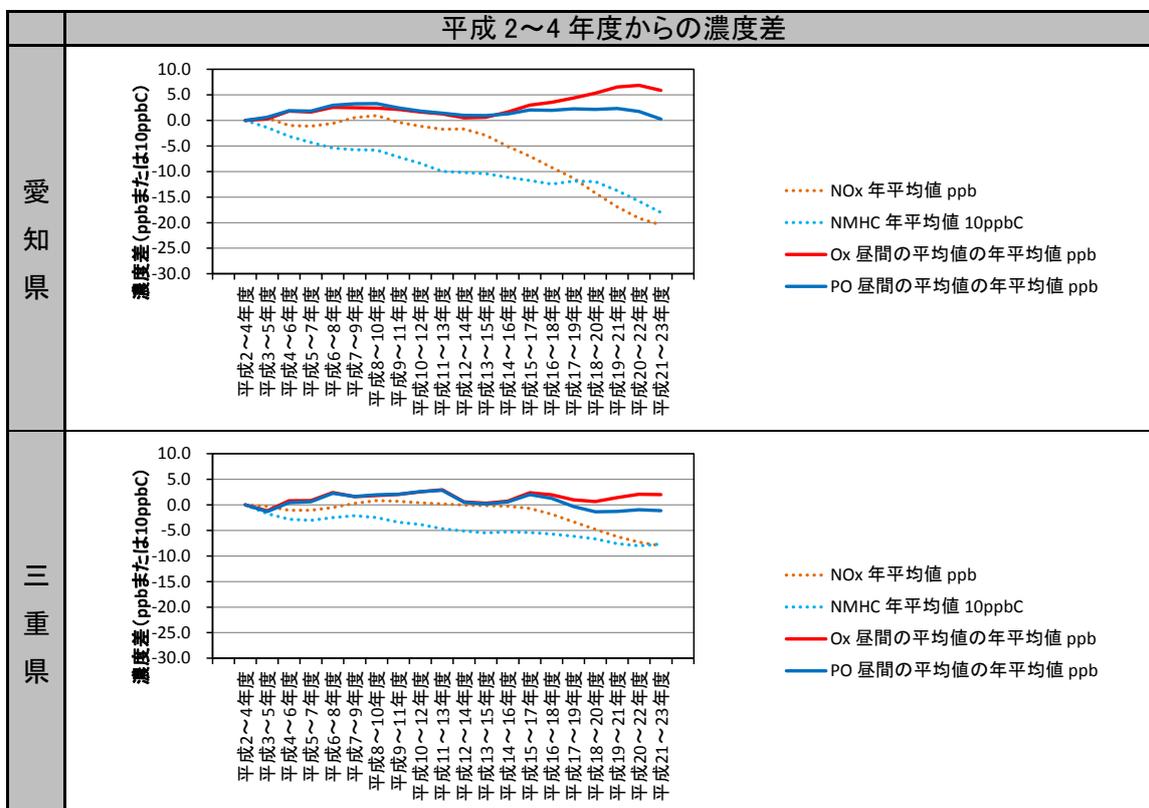


図 4-20 前駆体物質(年平均値)と光化学オキシダント(昼間の平均値)の関係(3年平均、東海)

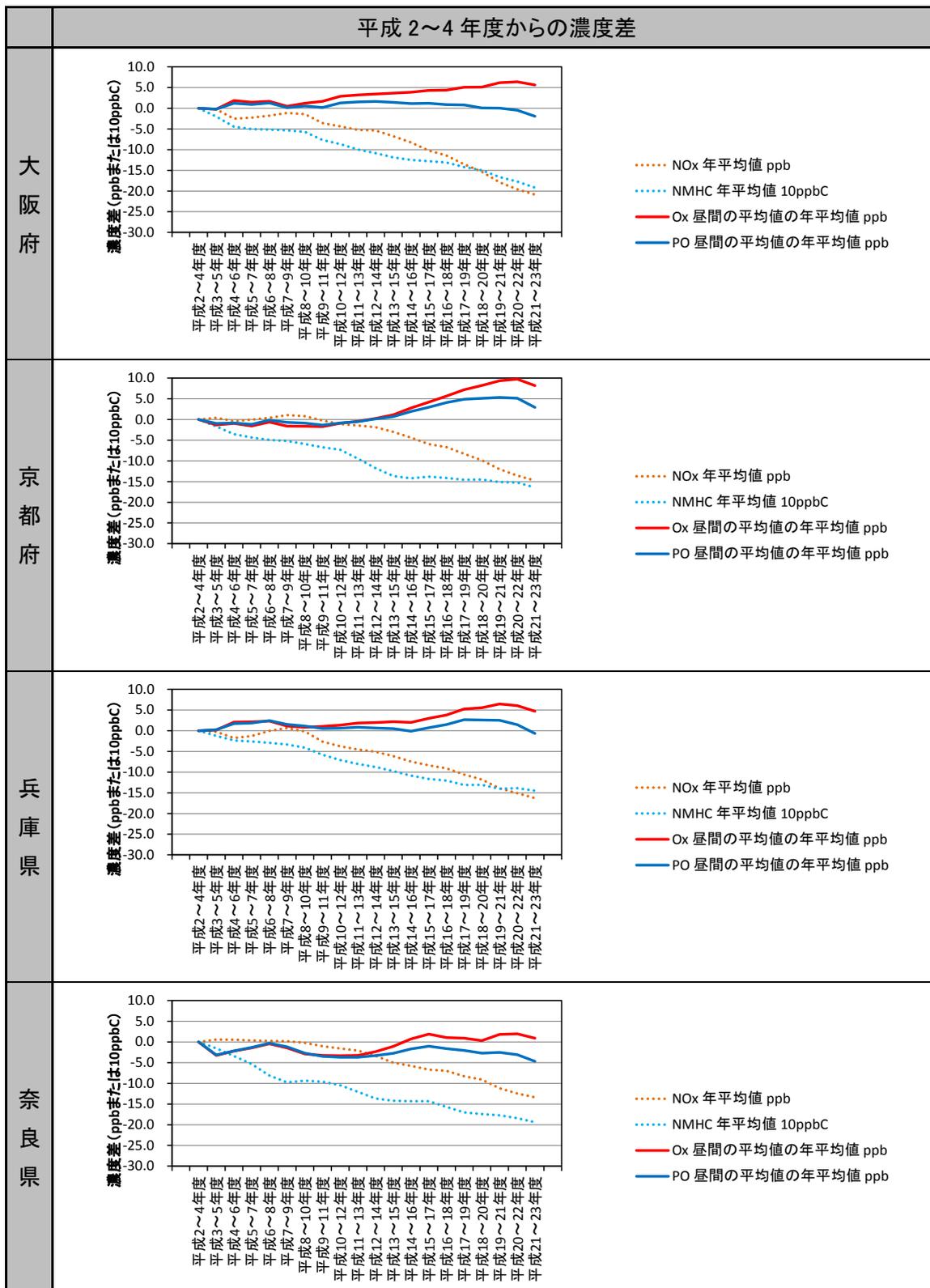


図 4-21 前駆体物質(年平均値)と光化学オキシダント(昼間の平均値)の関係(3年平均、阪神)

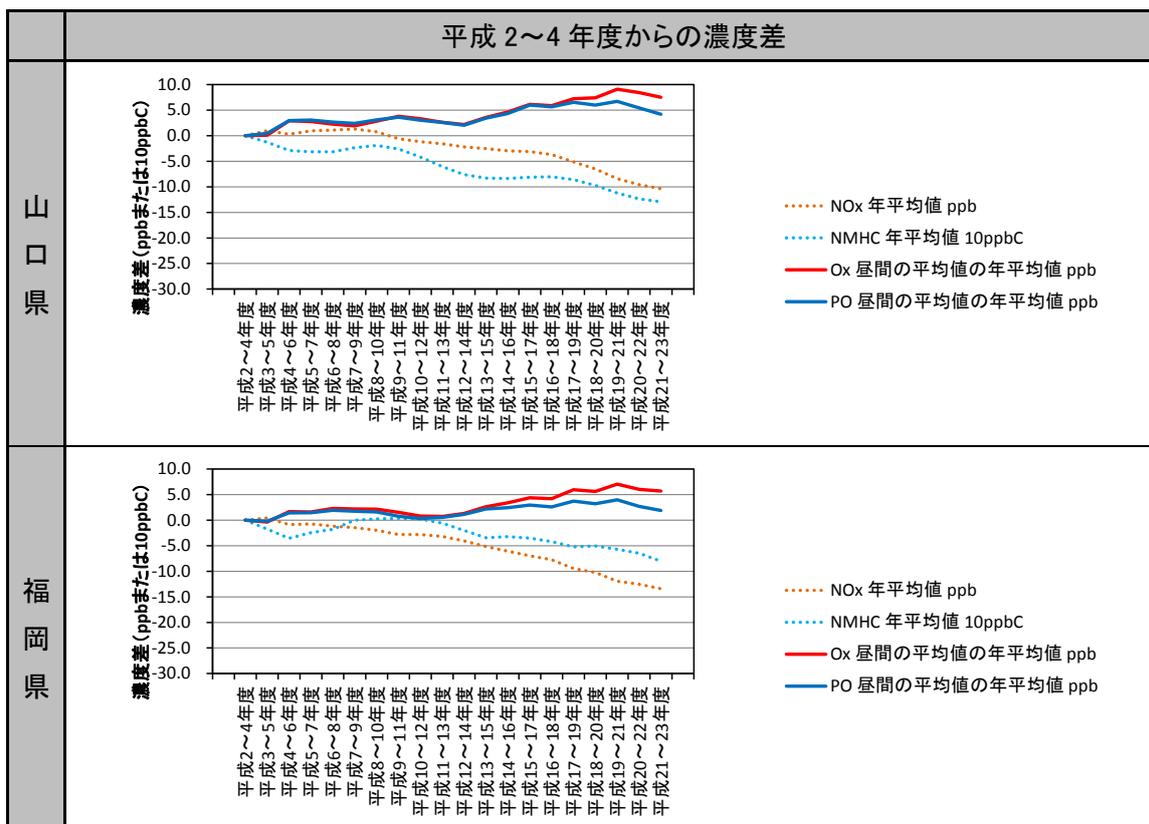


図 4-22 前駆体物質(年平均値)と光化学オキシダント(昼間の平均値)の関係(3年平均、九州)

## (6) 季節別濃度の経年変化

平均濃度の長期上昇の要因のうち、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濃度の経年変化

4～5月(春)、7～8月(夏)として、各季節の平均濃度の経年変化を整理した。この結果を図4-23及び図4-24に示す。また、平成20～22年度と平成11～13年度の差( $\Delta O_x$ と $\Delta PO$ )を季節別・地域別に比較した。この結果を図4-25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み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20～22年度と平成11～13年度の差( $\Delta O_x$ と $\Delta PO$ )にも表れており、大陸に近い西日本で $\Delta O_x$ と $\Delta PO$ 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。

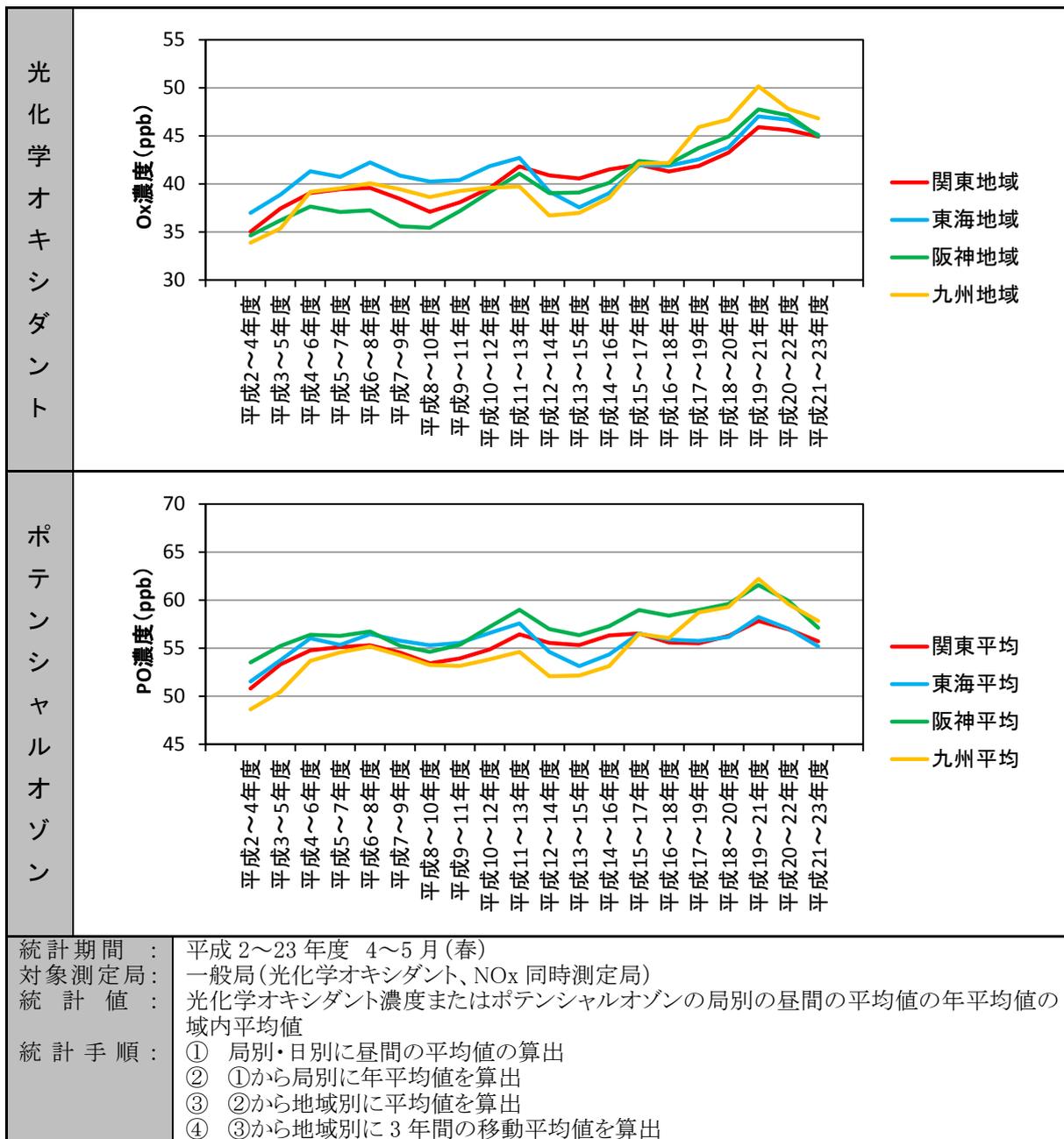


図 4-23 春季の光化学オキシダントとポテンシャルオゾンの平均濃度の経年変化

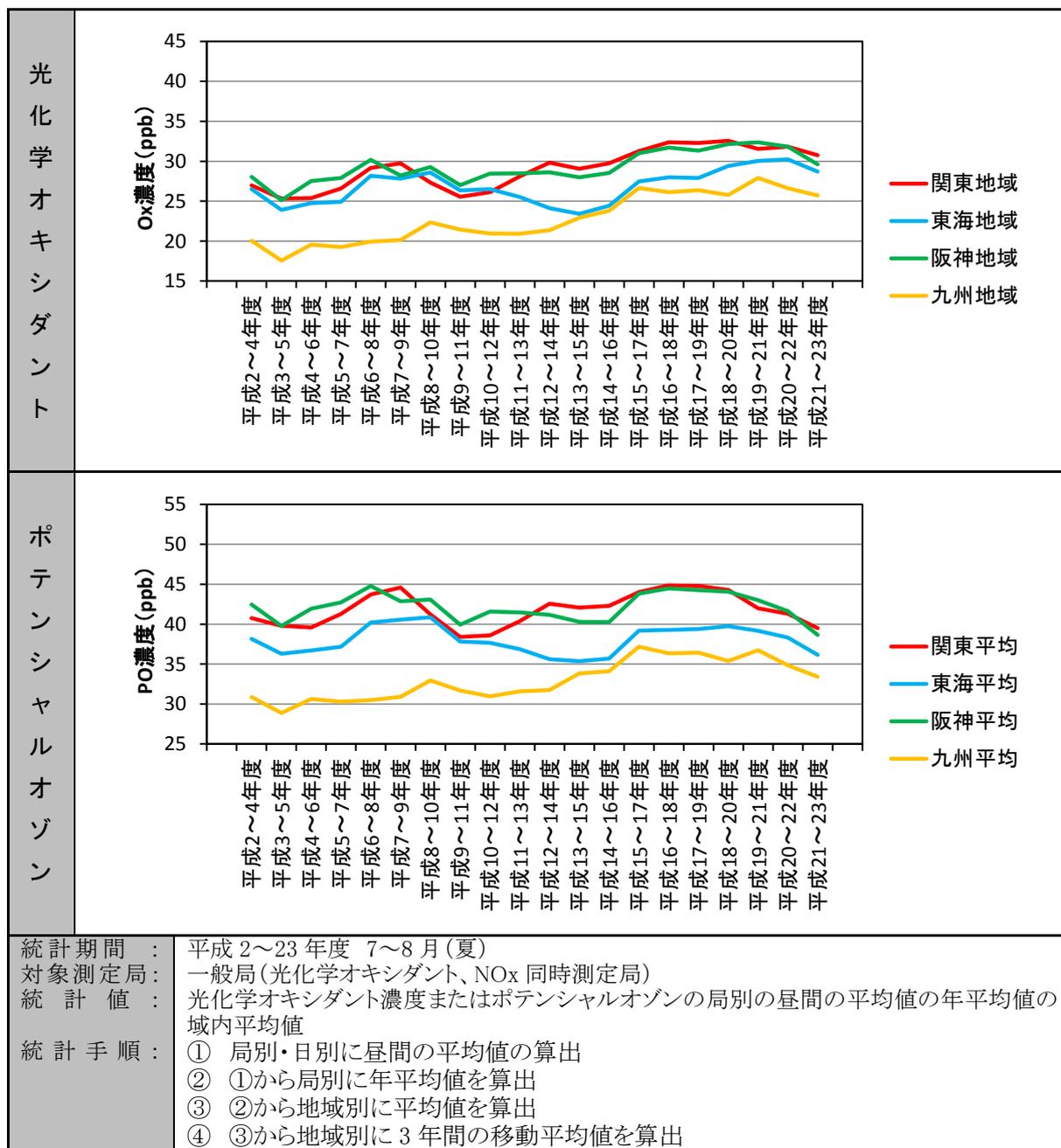


図 4-24 夏季の光化学オキシダントとポテンシャルオゾンの平均濃度の経年変化

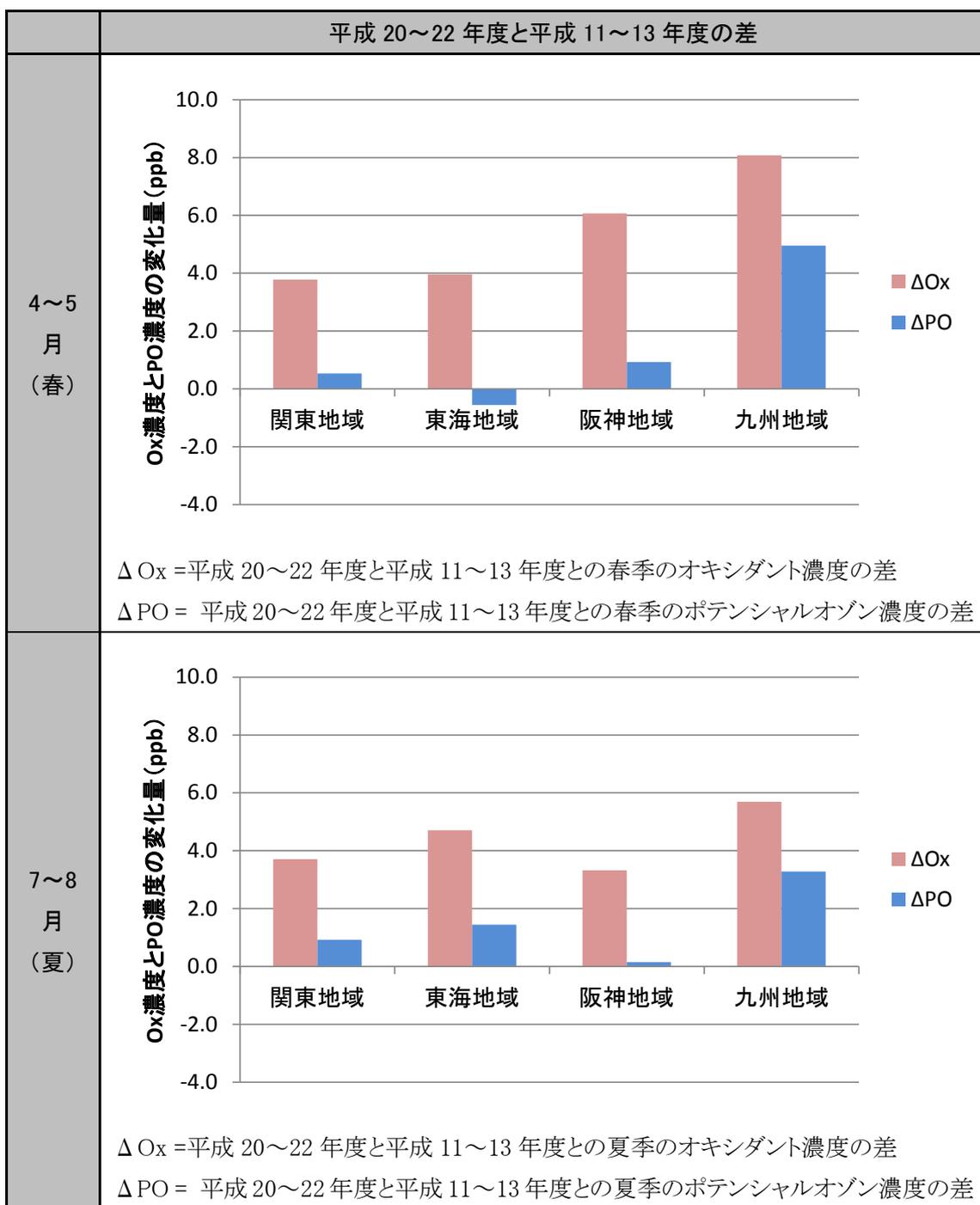


図 4-25 季節別の  $\Delta O_x$  と  $\Delta PO$  の比較 (平成 20～22 年度と平成 11～13 年度の差)

#### 4.1.3 前駆体物質濃度の低下と高濃度域の光化学オキシダント濃度の改善

##### (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

「4.1.1(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。この要因としては、「NO<sub>x</sub> と VOC の排出削減対策による効果」が考えられる。

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。

表 4-2 高濃度域の光化学オキシダントの改善要因

要因	内容
<b>NO<sub>x</sub>・VOC 排出削減対策による効果</b>	<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みられ、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、近年み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 NO<sub>x</sub> 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>

## (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4-26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み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。

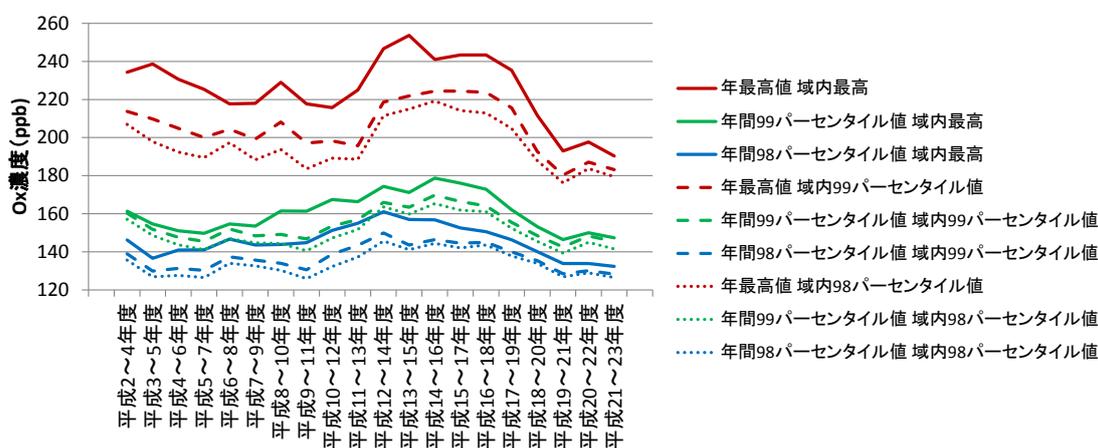


図 4-26 高濃度域の光化学オキシダントの経年変化を示す指標

### (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4-27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みられ、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みられ、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みられ、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4-28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なくなったものの、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4-29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みられ、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みられ、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みられ、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みられ、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みられ、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4-30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みられ、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みられ、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みられ、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、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みられ、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みられ、地域内の濃度が一様に近づく傾向があった。

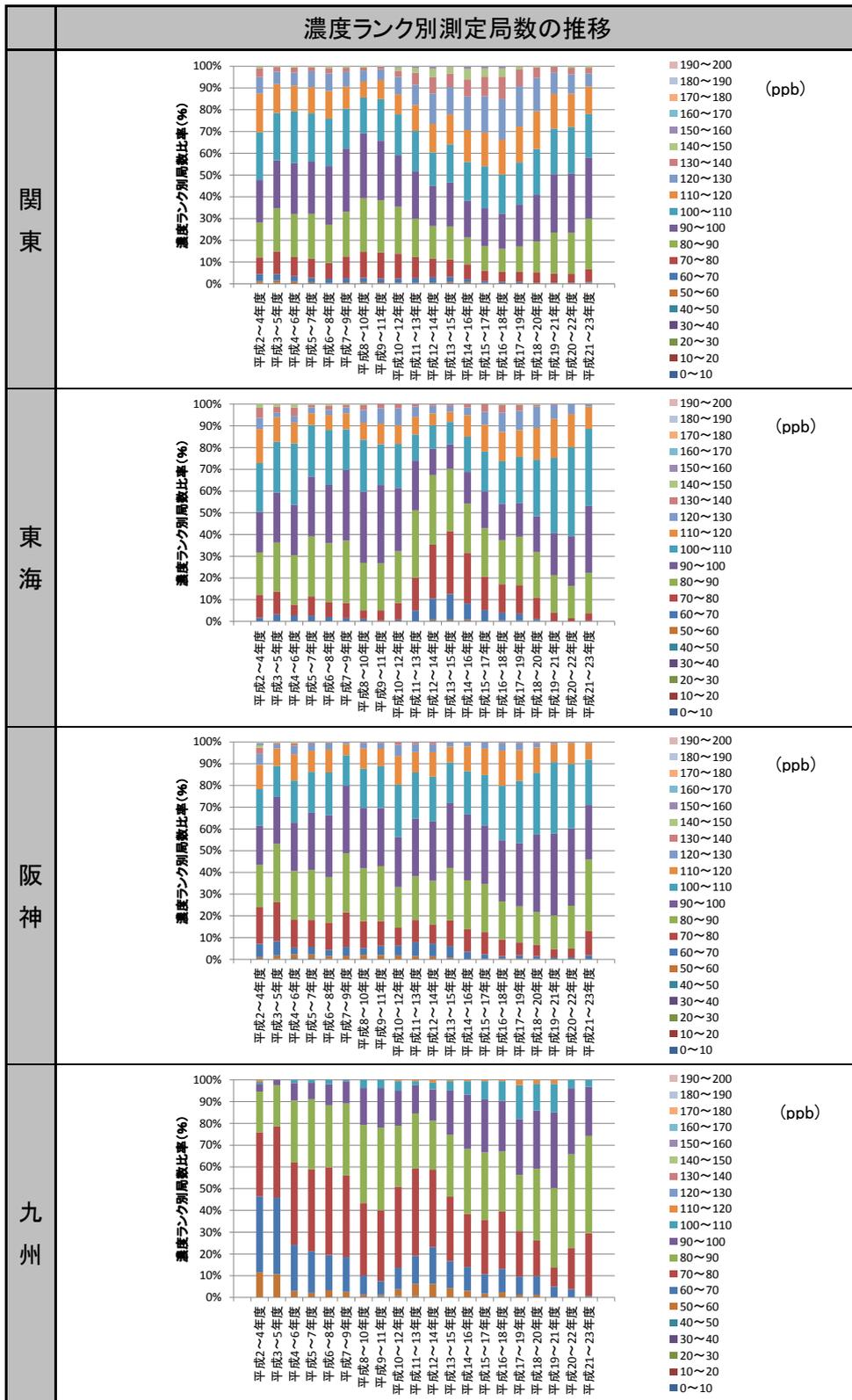


図 4-27 高濃度域の光化学オキシダント(昼間の最高1時間値の年間98パーセンタイル値)の濃度ランク別測定局数比率の経年変化

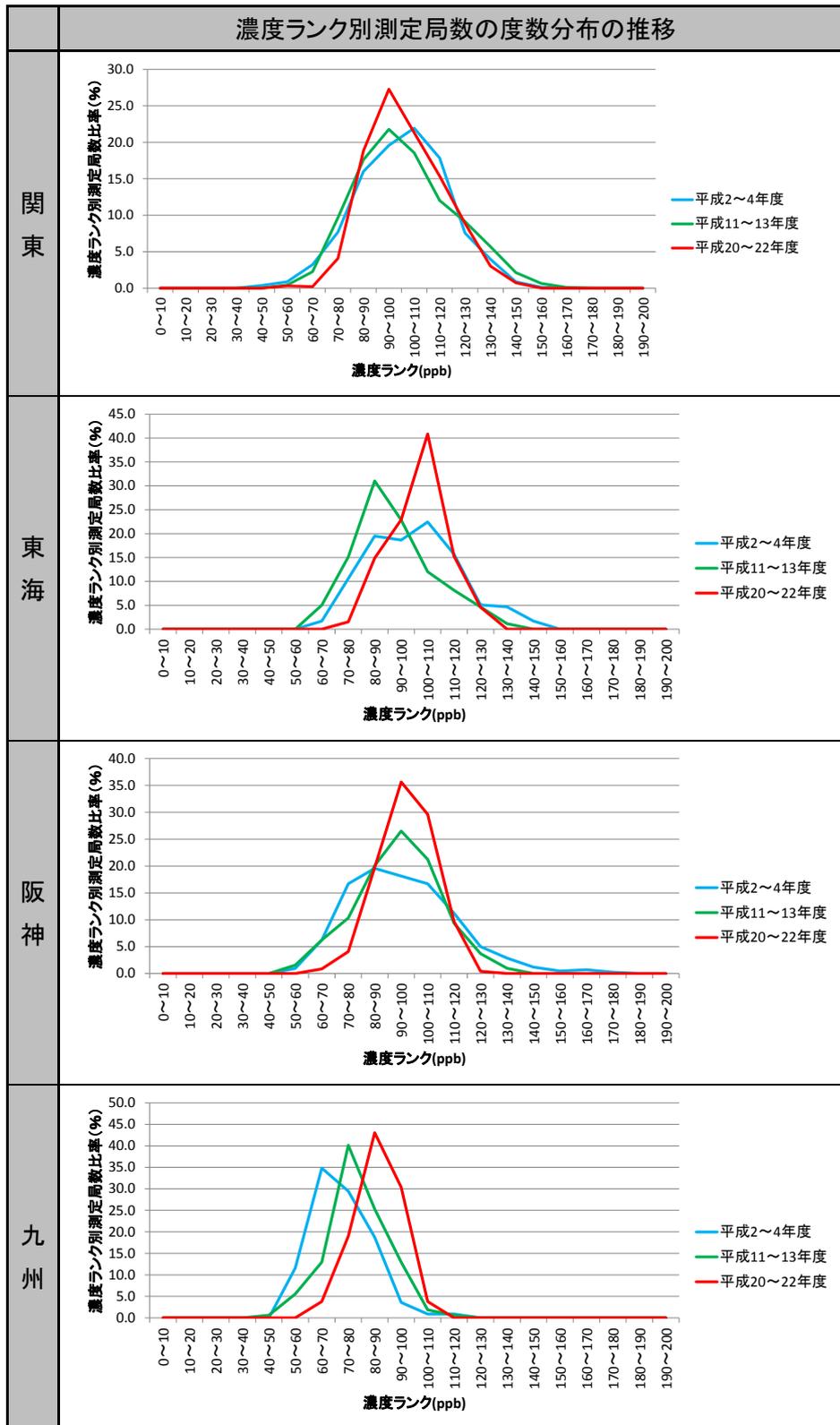


図 4-28 高濃度域の光化学オキシダント(昼間の最高1時間値の年間98パーセンタイル値)の濃度ランク別測定局数比率の経年変化

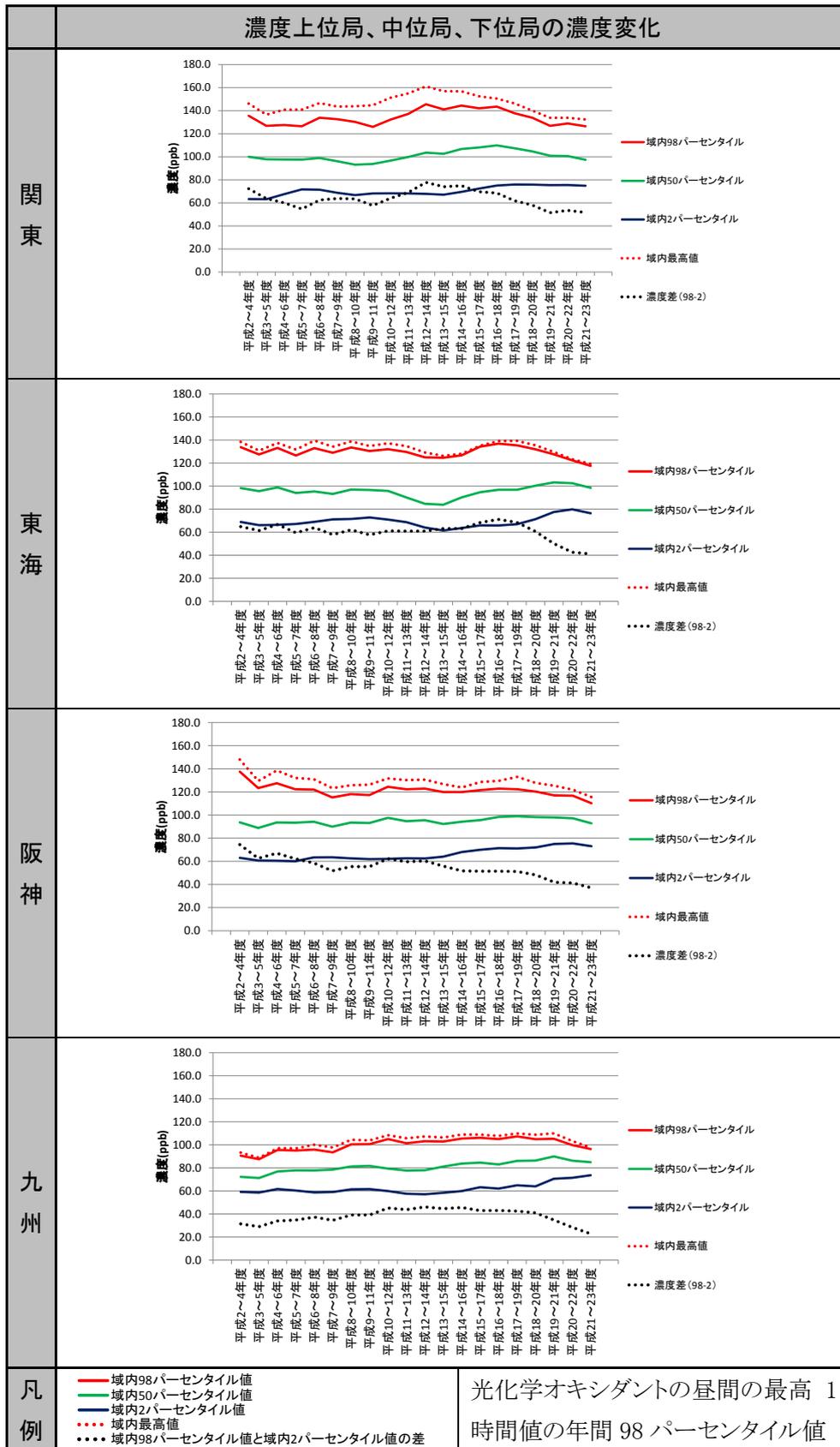


図 4-29 高濃度域の光化学オキシダントの地域内の濃度上位、中位、下位局の濃度の経年変化

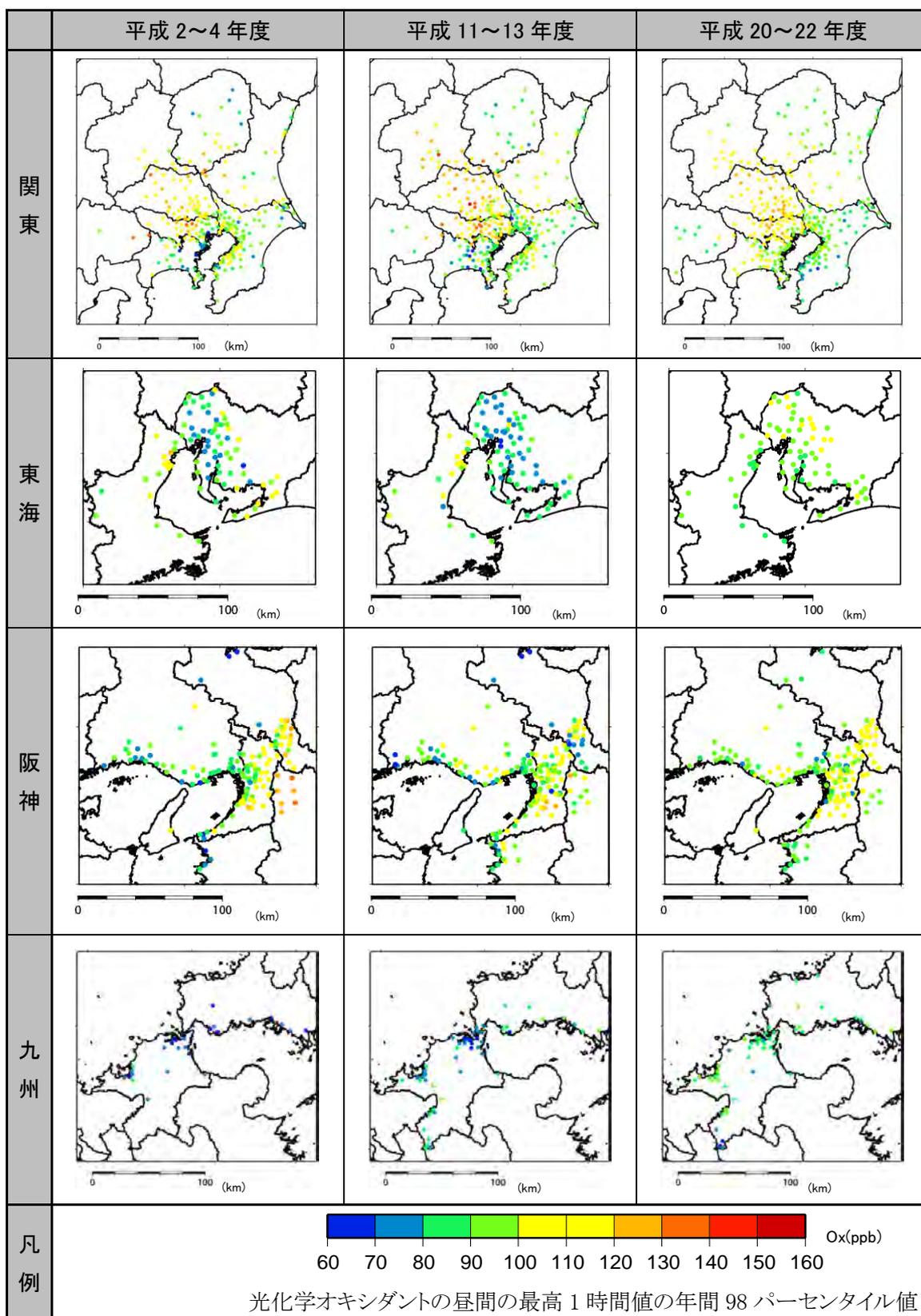


図 4-30 高濃度域の光化学オキシダント(昼間の最高1時間値の年間98パーセンタイル値)の濃度分布

#### (4) 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4-31及び図4-32に示す。図4-31及び図4-32には、参考として、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示している。ポテンシャルオゾンの傾向は、光化学オキシダントの傾向と概ね一致しており、これは光化学オキシダントの高濃度域では、タイトレーション効果が相対的に小さいことが理由として考えられる。なお、関東と阪神については、隣接県からの移流の影響が考えられることから、都府県別の状況を整理した。この結果を図4-33～図4-34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。前駆体物質のうち、窒素酸化物は平成8～9年度頃から低下した。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した。非メタン炭化水素は平成17～19年度頃から傾きに変化がみられ、高濃度の改善時期とも一致した。都県別にみると、東京都はオキシダントの濃度上昇が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濃度が低下した時期は平成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。栃木県は平成12～14年度頃から光化学オキシダント濃度の低下がみられ、平成18～20年度以降からさらに大きく低下がみられた。埼玉県は東京都との類似性がみられ、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みられ、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った。

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みられ、光化学オキシダントとポテンシャルオゾンの差はみられず、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。

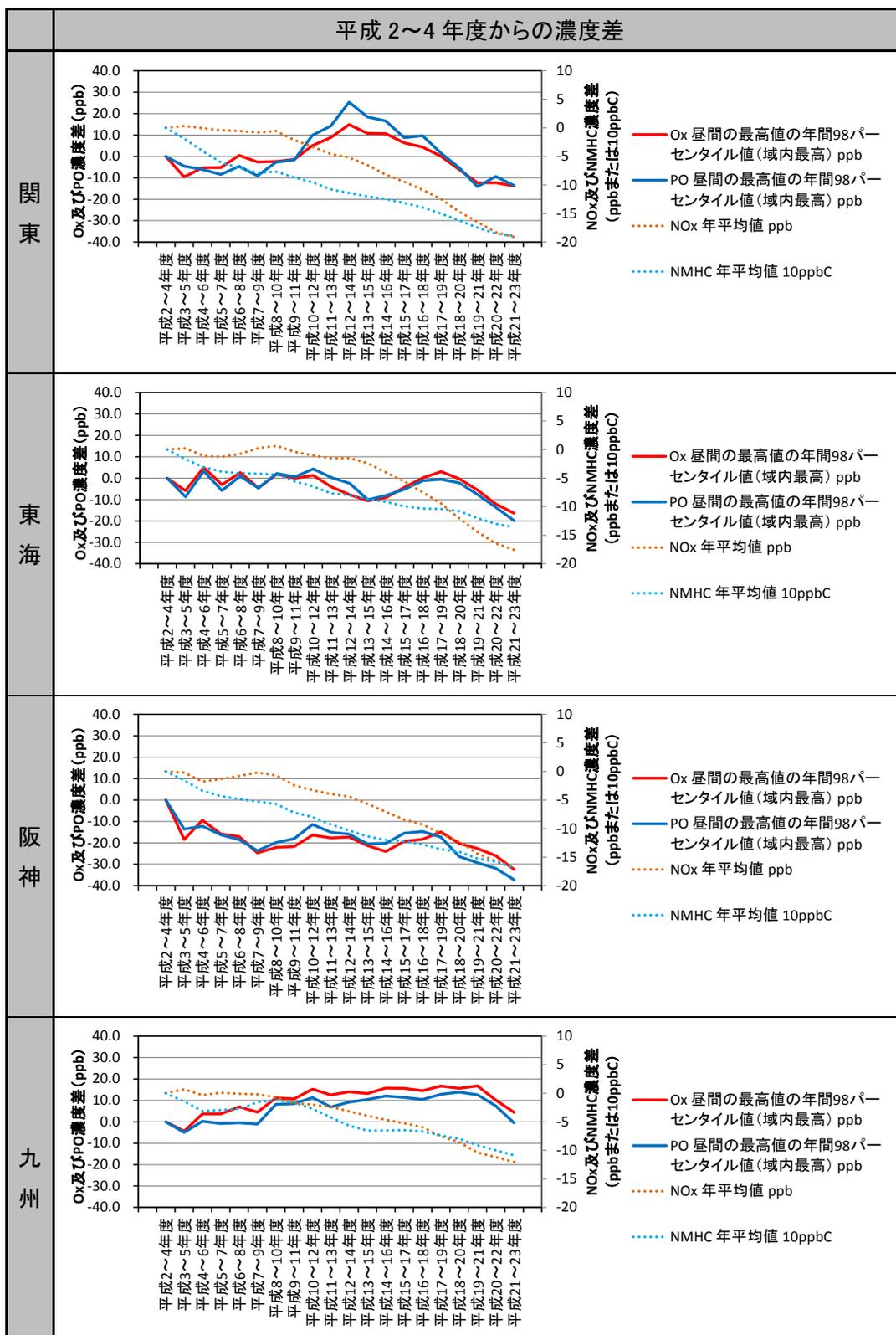


図 4-31 前駆体物質(年平均値)と光化学オキシダント及びポテンシャルオゾン(昼間の最高1時間値)の年間98パーセンタイル値の域内最高値)の関係(3年平均、地域別)

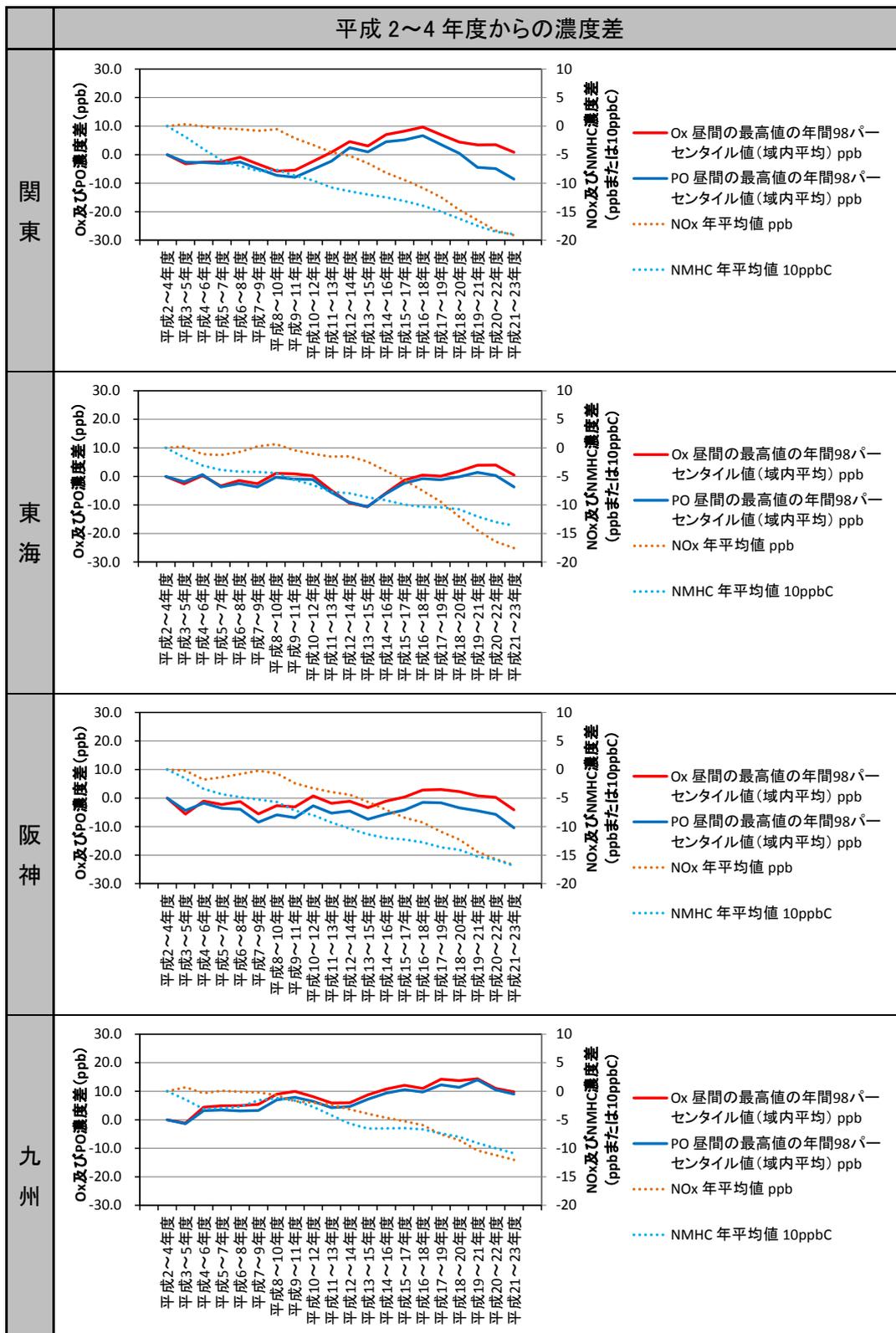


図 4-32 前駆体物質(年平均値)と光化学オキシダント及びポテンシャルオゾン(昼間の最高1時間値の年間98パーセンタイル値の域内平均値)の関係(3年平均、地域別)

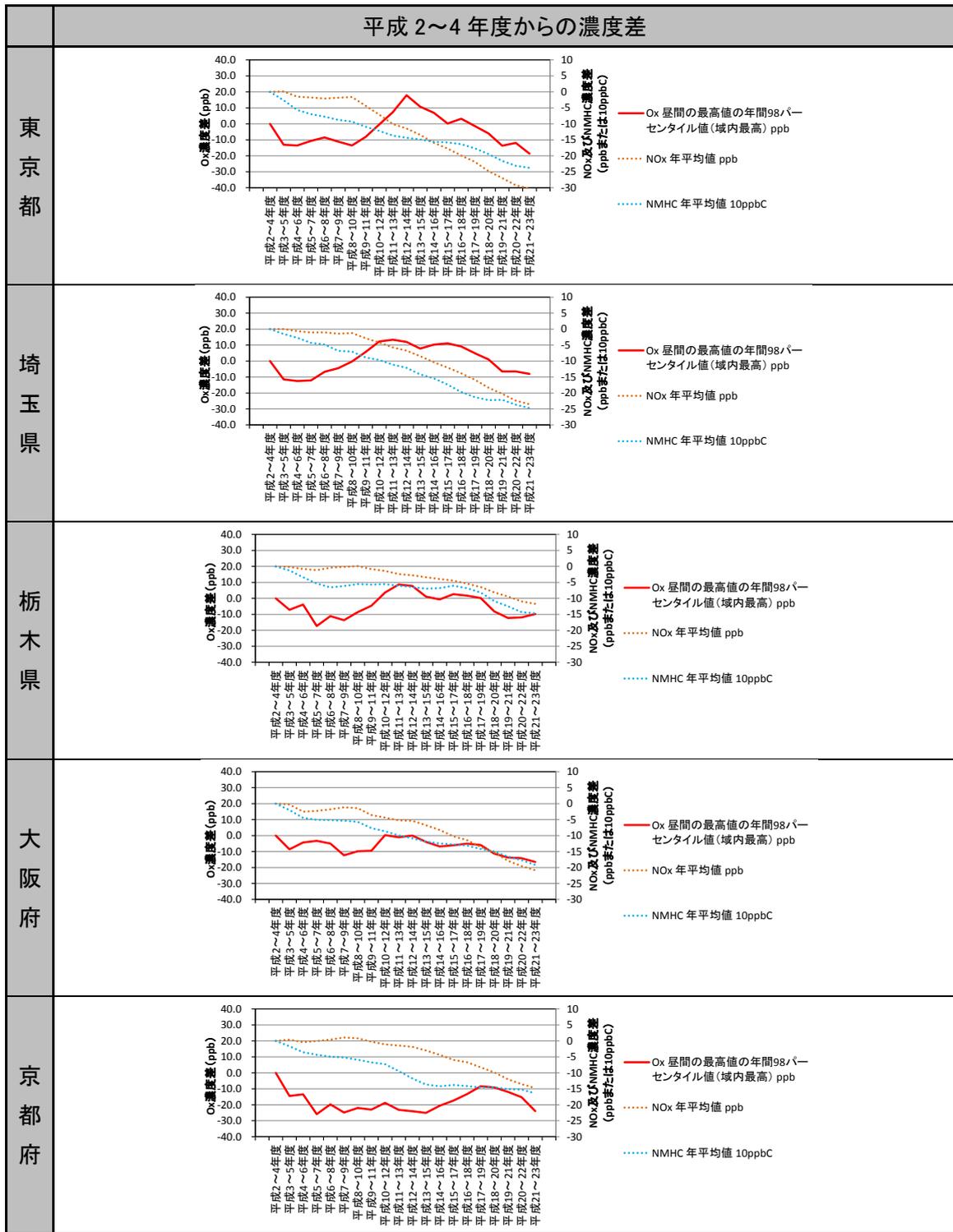


図 4-33 前駆体物質(年平均値)と光化学オキシダント及びポテンシャルオゾン(昼間の最高1時間値の年間98パーセンタイル値の域内最高値)の関係(3年平均、都府県別)

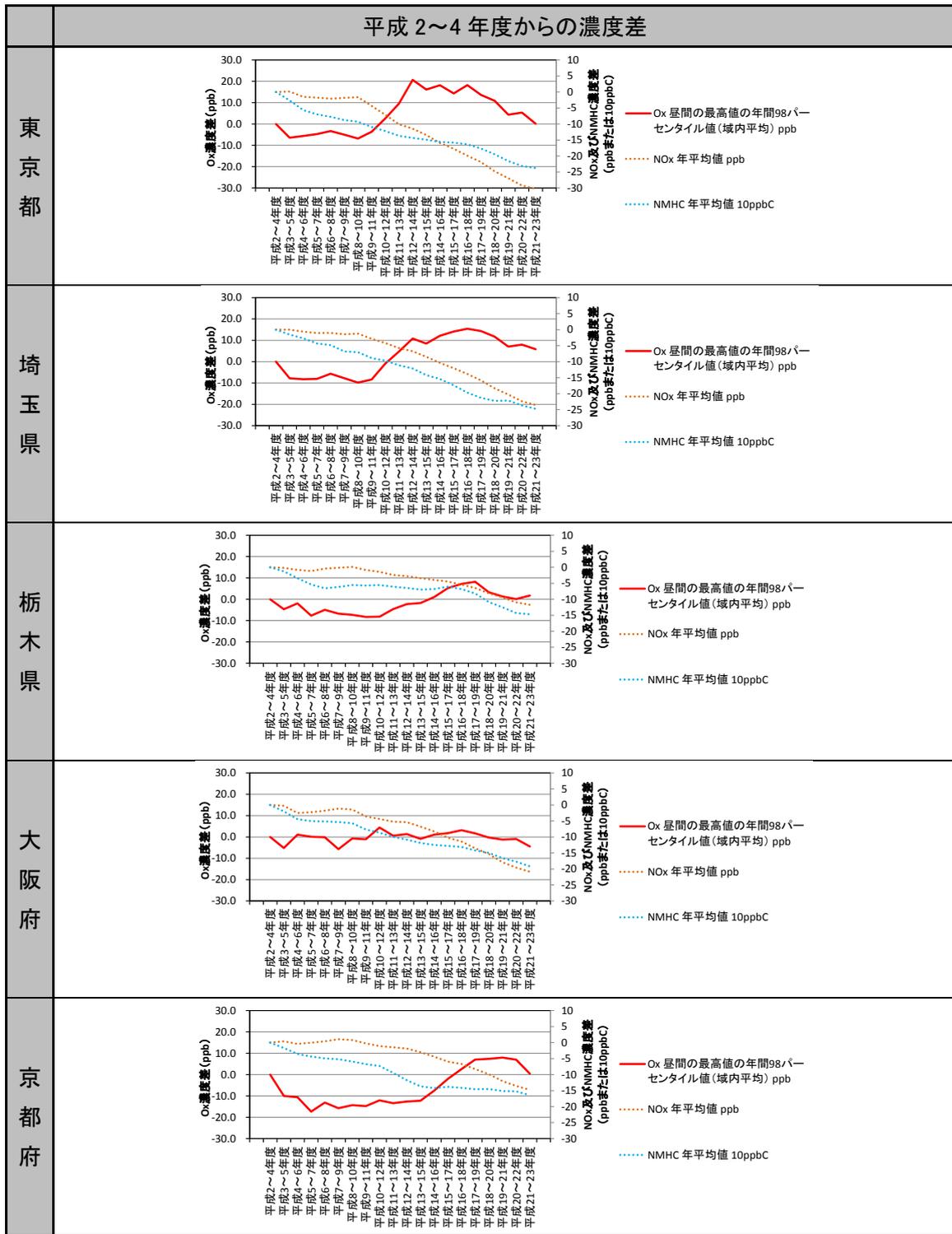


図 4-34 前駆体物質(年平均値)と光化学オキシダント及びポテンシャルオゾン(昼間の最高1時間値の年間98パーセンタイル値の域内平均値)の関係(3年平均、都府県別)

## 4.2 光化学オキシダントの 8 時間値による解析

### 4.2.1 海外の光化学オキシダント評価指標

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>18</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>19</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、「①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」、「②8 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>20</sup>。

大泉ら(2013)<sup>21</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 4-3 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 時間値の算定手順は、「3.2.5 統計指標の算定手順」に記載したとおりである。

<sup>18</sup> World Health Organization (WHO) Regional Office for Europe: Air Quality Guideline Global Update 2005, pp.324-326, Copenhagen (2006)

<sup>19</sup> United States Environmental Protection Agency; Technical Transfer Network, National Ambient Air Quality Standards (NAAQS), Ozone (O<sub>3</sub>) standards, [http://www.epa.gov/ttn/naaqs/standards/ozone/s\\_o3\\_index.html](http://www.epa.gov/ttn/naaqs/standards/ozone/s_o3_index.html) (2014.3.25 アクセス)

<sup>20</sup> Ambient Air Quality Standards for Ozone; Final Rule (2008)

<sup>21</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, No. 4 p. 181-187 (2013).

## 4.2.2 光化学オキシダントの日最高 8 時間値の経年変化

### (1) 年間統計値の域内最高値等の経年変化

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 4-35 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。

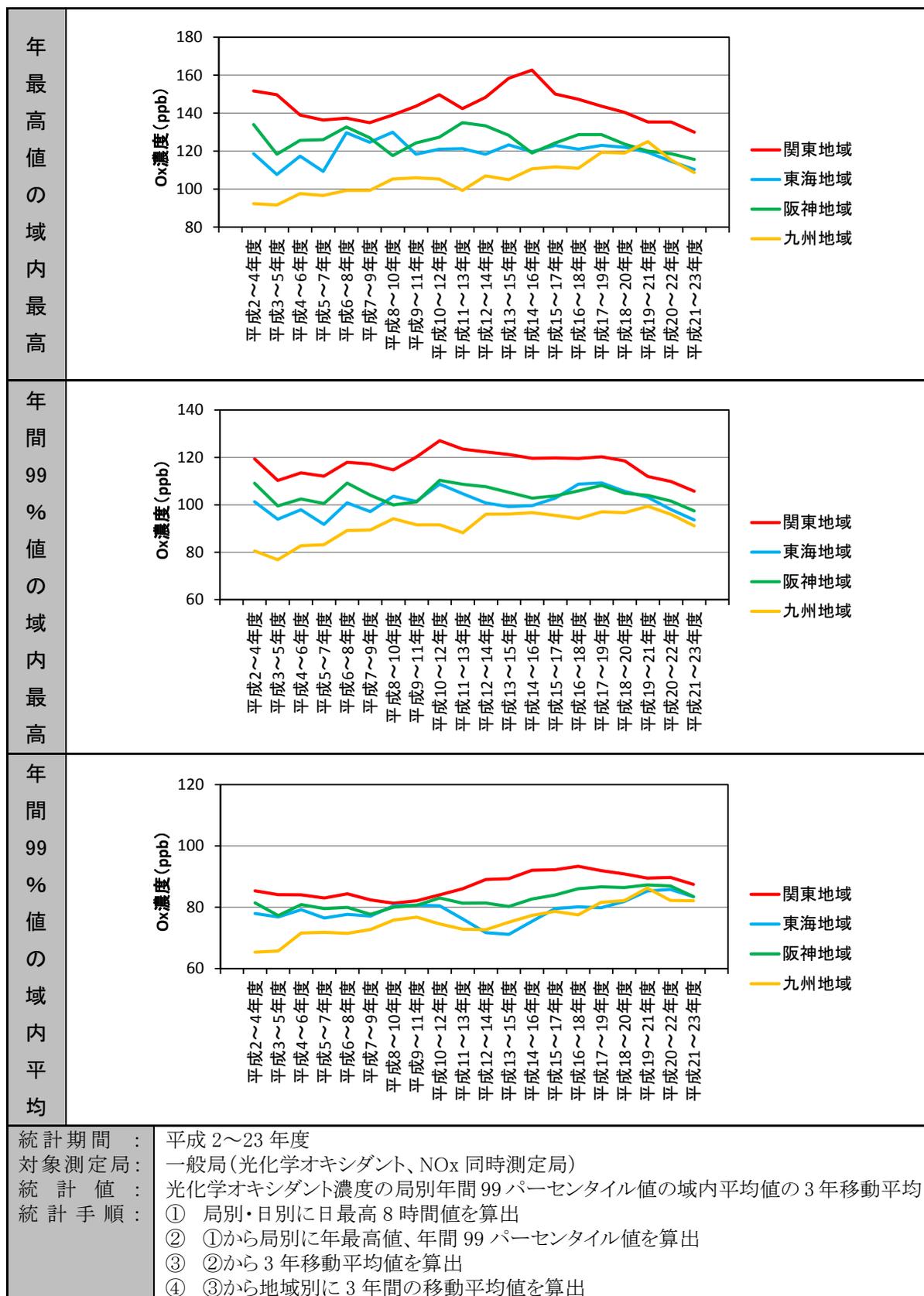


図 4-35 光化学オキシダントの日最高 8 時間値の統計値の経年変化(3 年移動平均)

## (2) 日最高 8 時間値の年間統計値の経年変化

### ア. 年間統計値の域内最高値の解析

測定局毎に年最高値、年間 99、98、97、96、90 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 4-36 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み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みられる。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。

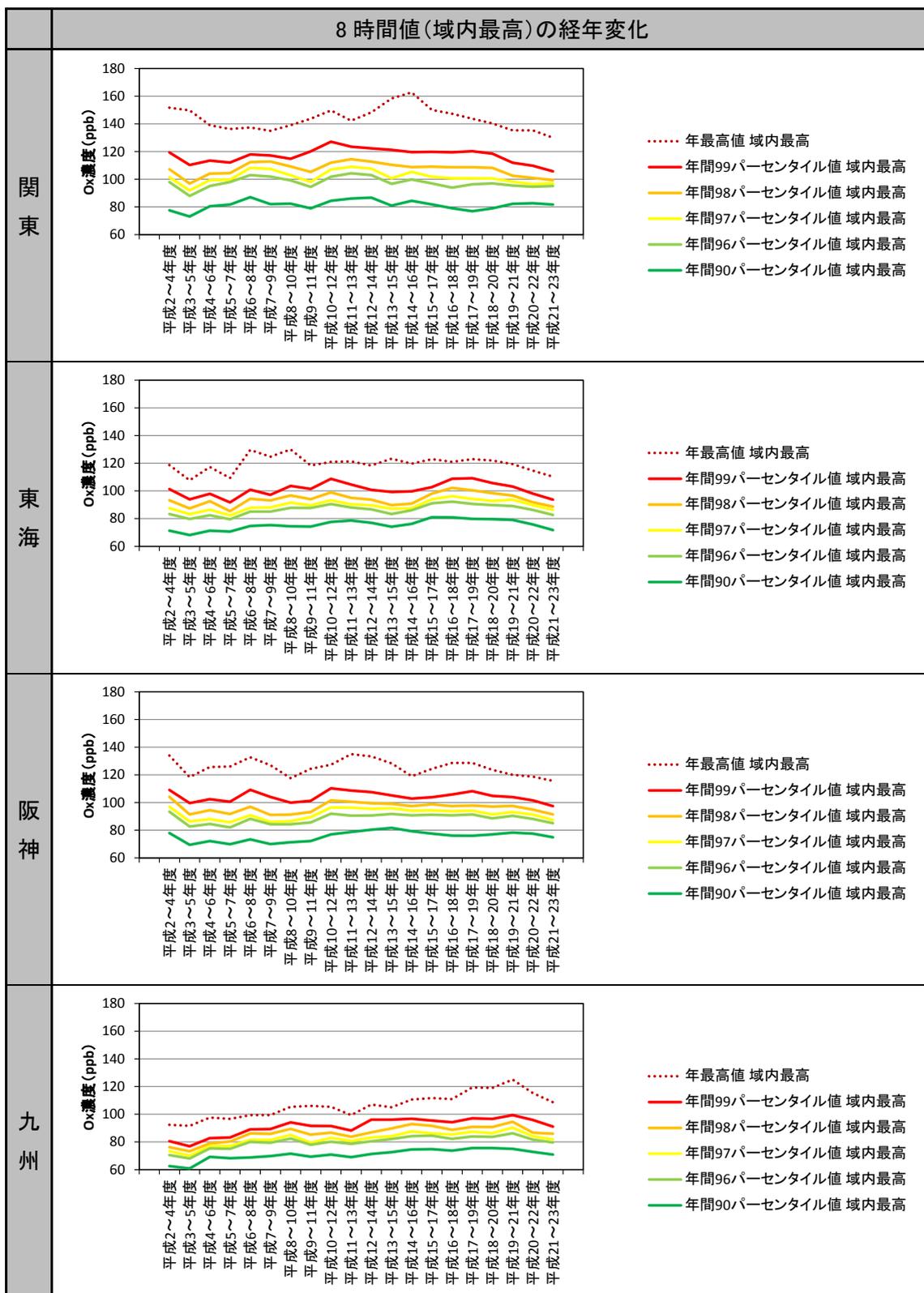


図 4-36 光化学オキシダントの日最高 8 時間値の年統計の経年変化(3 年移動平均)

## イ. 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 4-37 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。

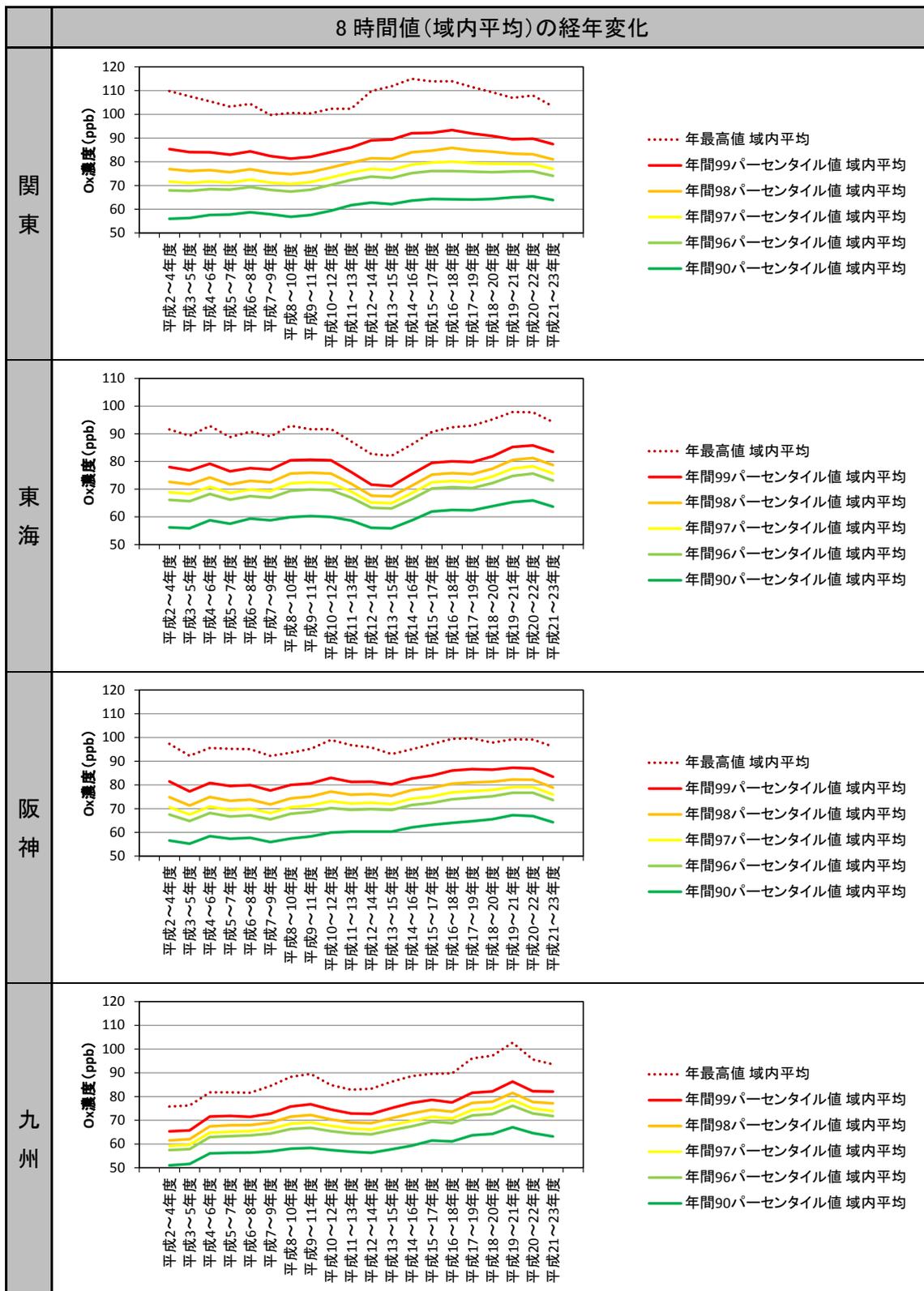


図 4-37 光化学オキシダントの日最高 8 時間値の年統計の域内平均値の経年変化(3 年移動平均)

### (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 4-38 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みられ、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 4-39 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みられ、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なくなったものの、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 4-40 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みられ、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みられ、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上昇がみられ、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 4-41 に示す。

関東では、平成 11～13 年度に東京都や埼玉県、群馬県などでみられた局所的な高濃度は、平成 20～22 年度にかけてみ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みられ、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みられ、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。

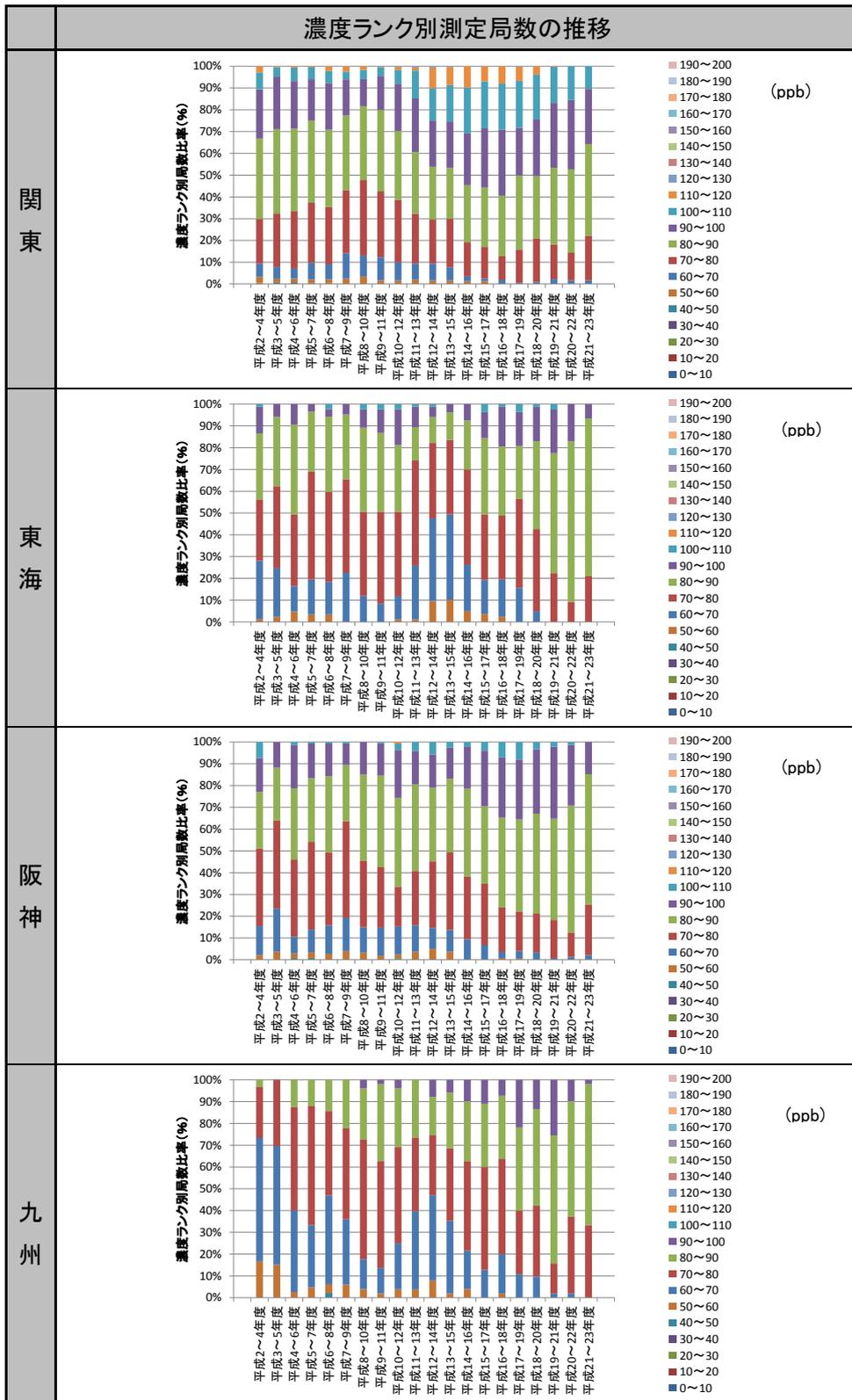


図 4-38 日最高 8 時間値の年間 99 パーセンタイル値の濃度ランク別測定局数比率の経年変化(3 年移動平均)

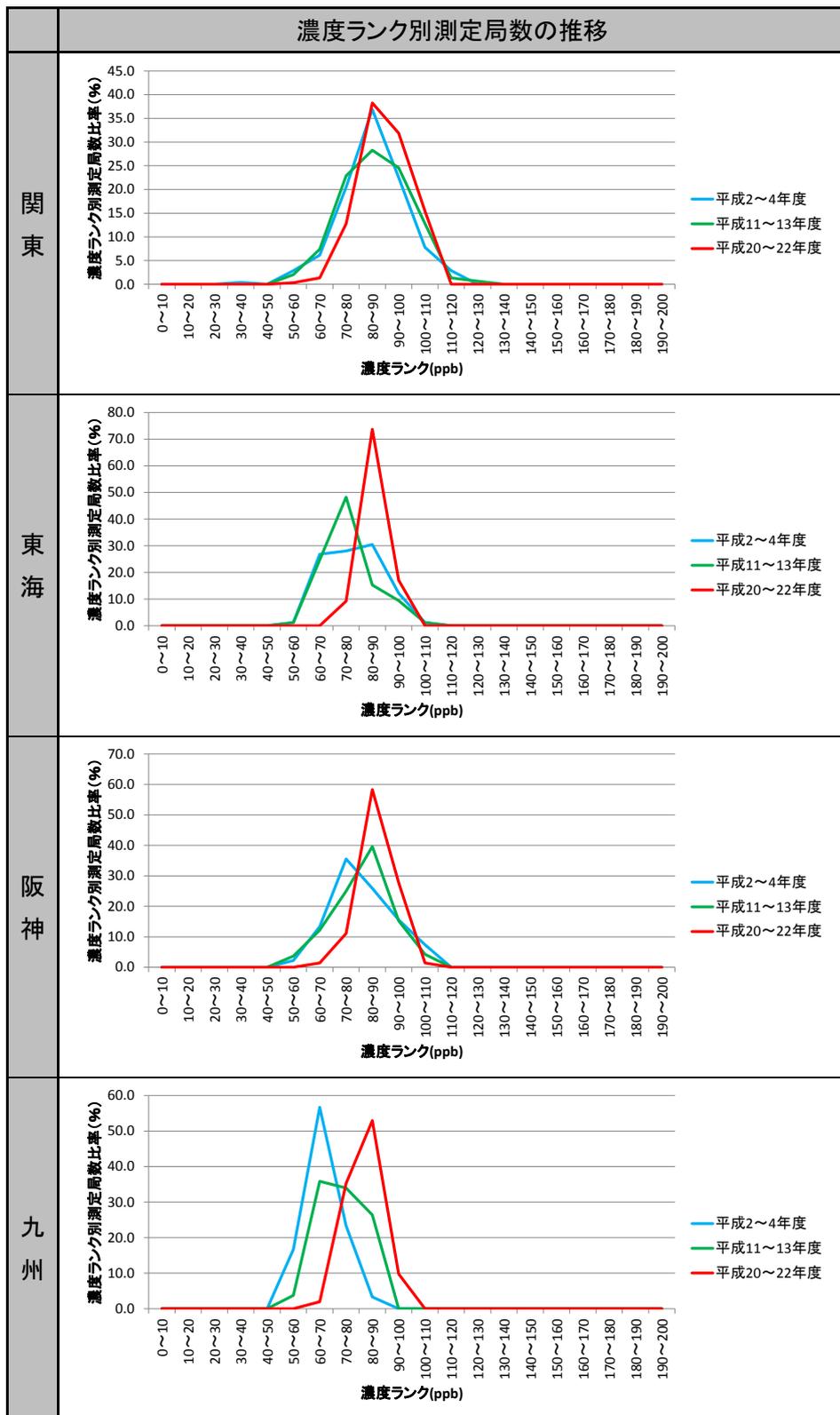


図 4-39 日最高 8 時間値の年間 99 パーセンタイル値ランク別測定局数比率の経年変化 (3 年移動平均)

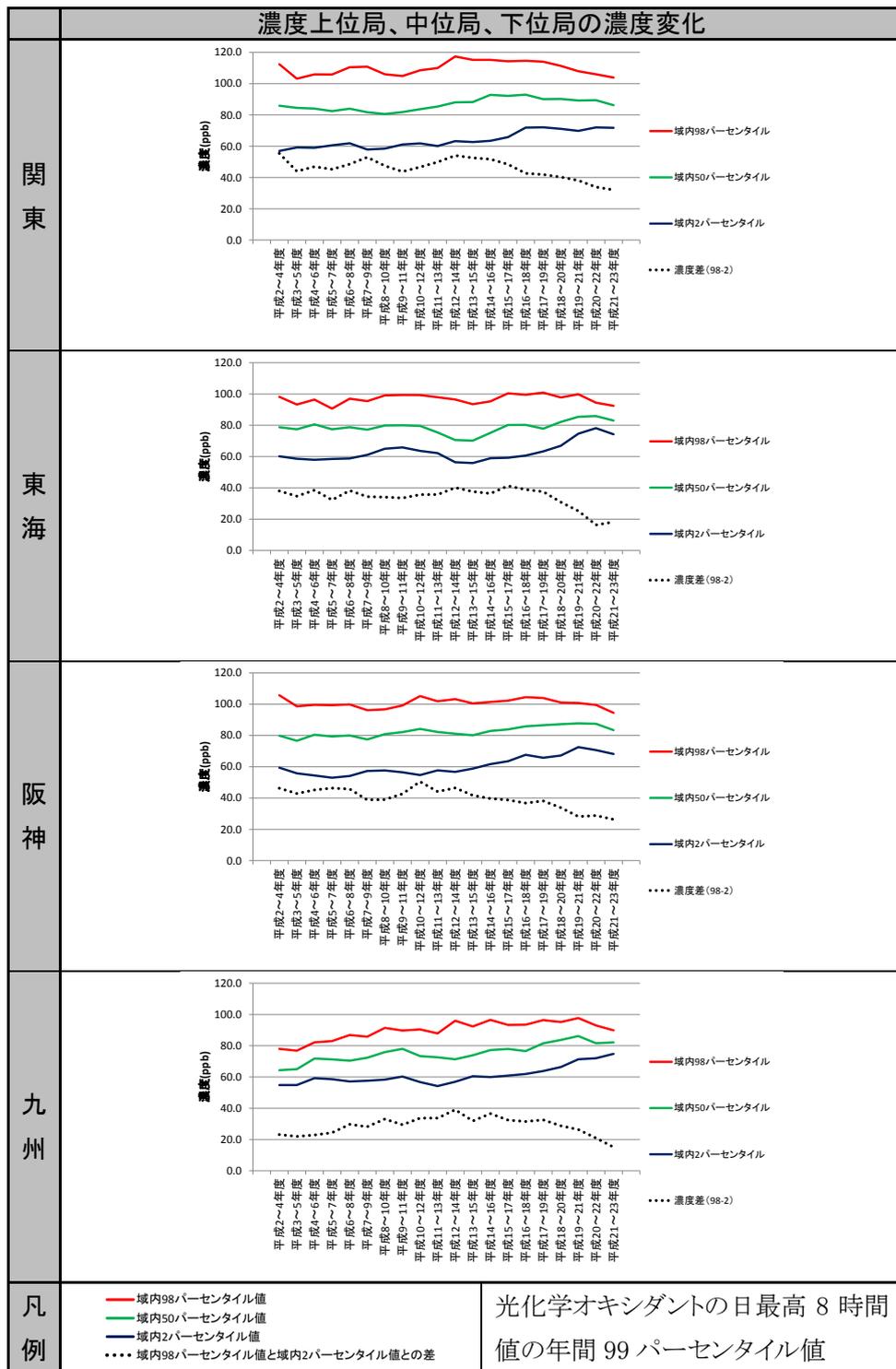


図 4-40 光化学オキシダント(日最高8時間値)の地域内の上位、中位、下位局の濃度の経年変化(3年移動平均)

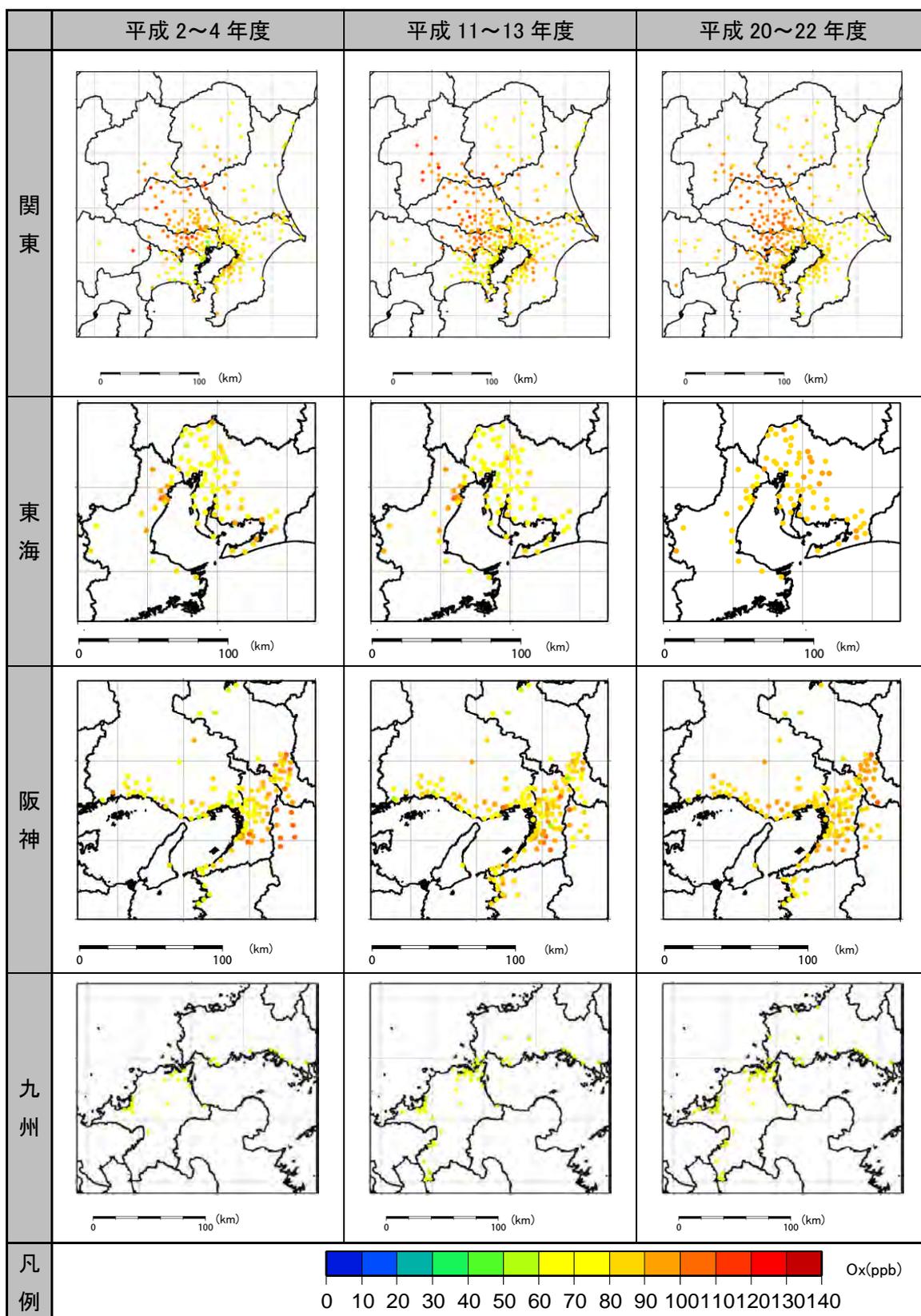


図 4-41 高濃度域の光化学オキシダント(日最高 8 時間値の年間 99 パーセントイル値)の濃度分布(3 年移動平均)

#### 4.2.3 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、「4.1.2(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. 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 4-42 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みられ、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。

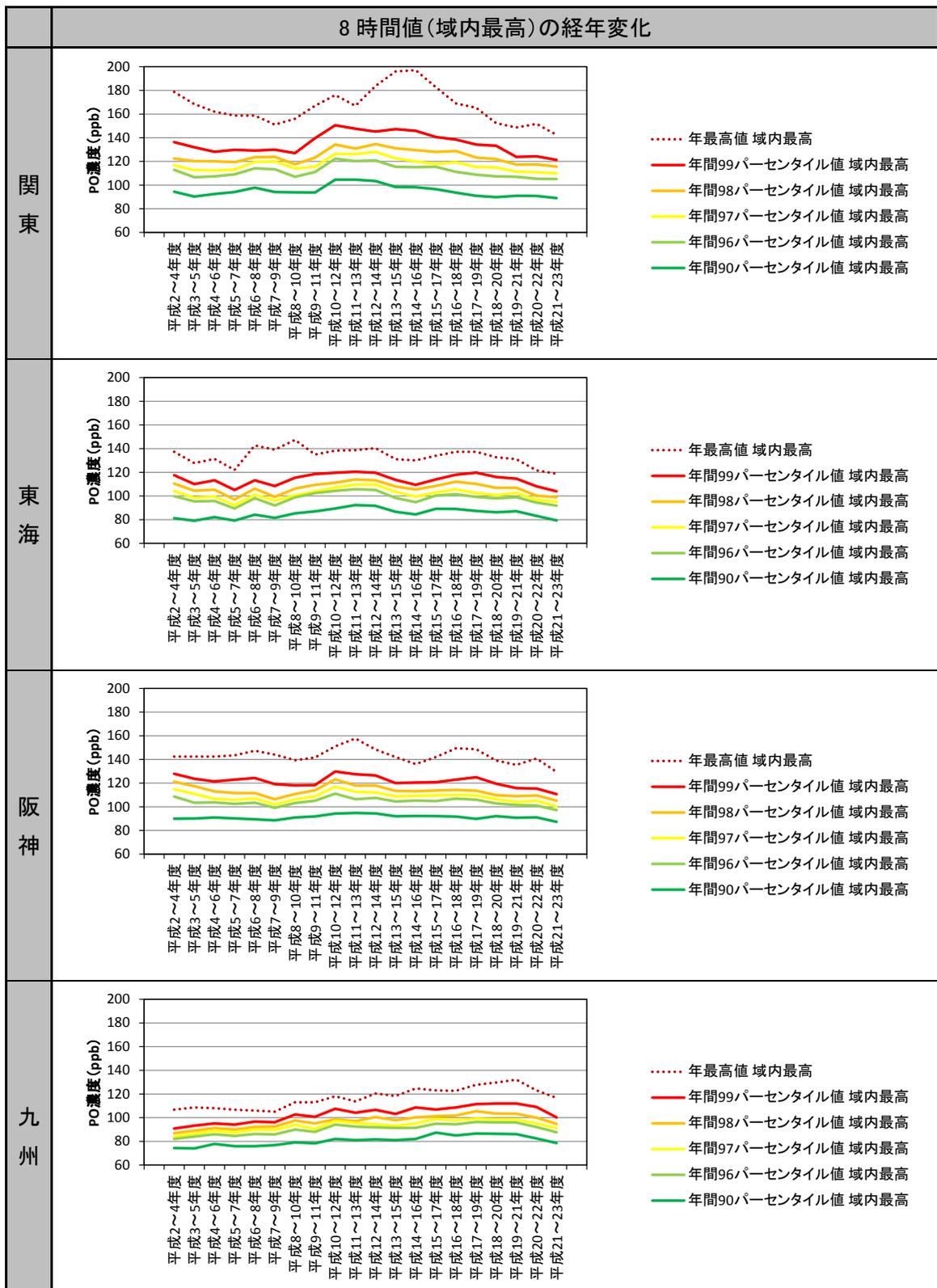


図 4-42 ポテンシャルオゾンの日最高 8 時間値の年統計の経年変化(3 年移動平均)

## イ. 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 4-43 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がみられた。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。

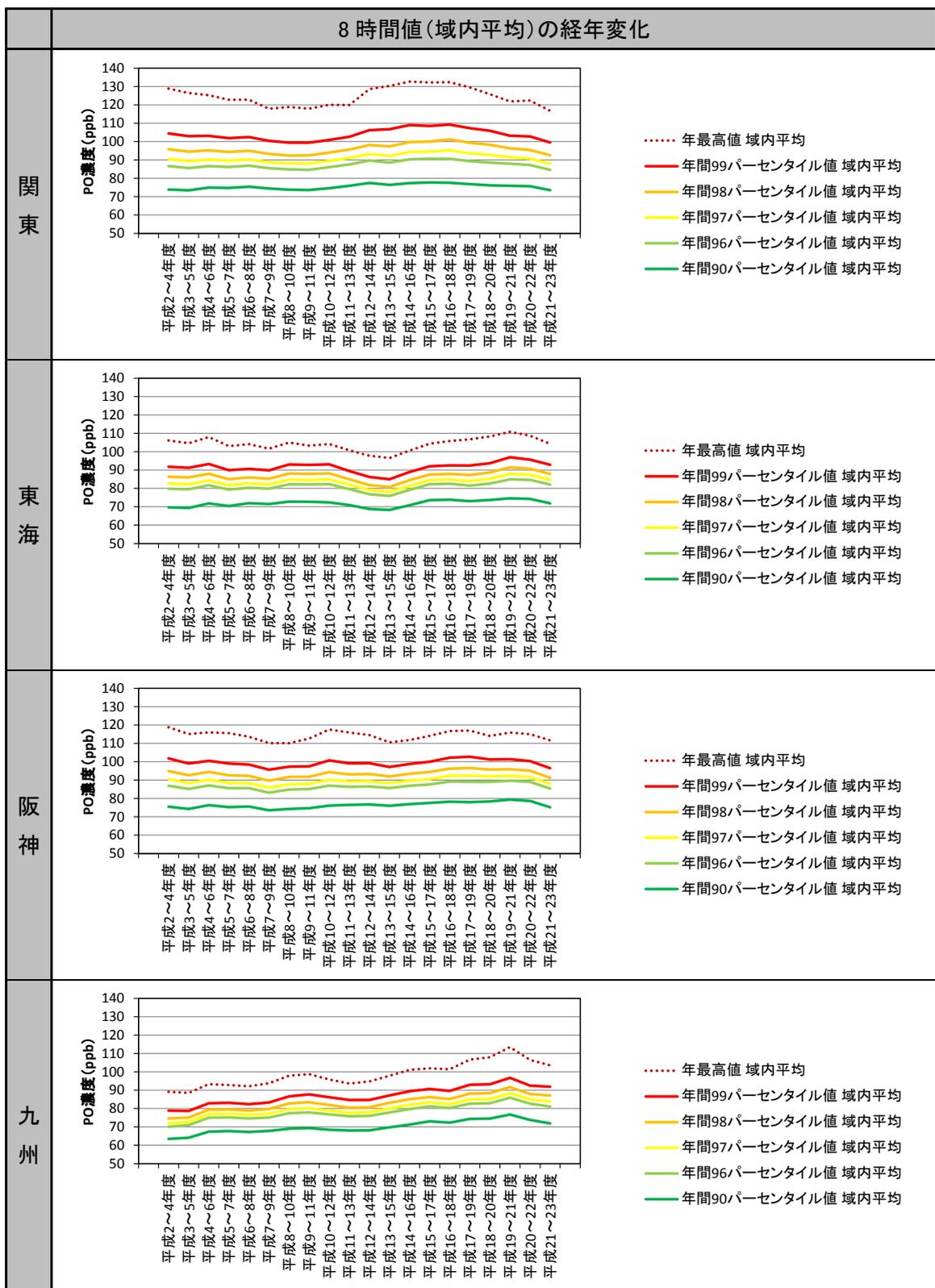


図 4-43 ポテンシャルオゾンの日最高 8 時間値の年統計の域内平均値の経年変化(3年移動平均)

## (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 4-44 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みられ、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 4-45 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みられ、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なくなり、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 4-46 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みられ、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、上昇傾向がみられ、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みられ、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 4-47 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 4-47 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みられ、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みられ、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。

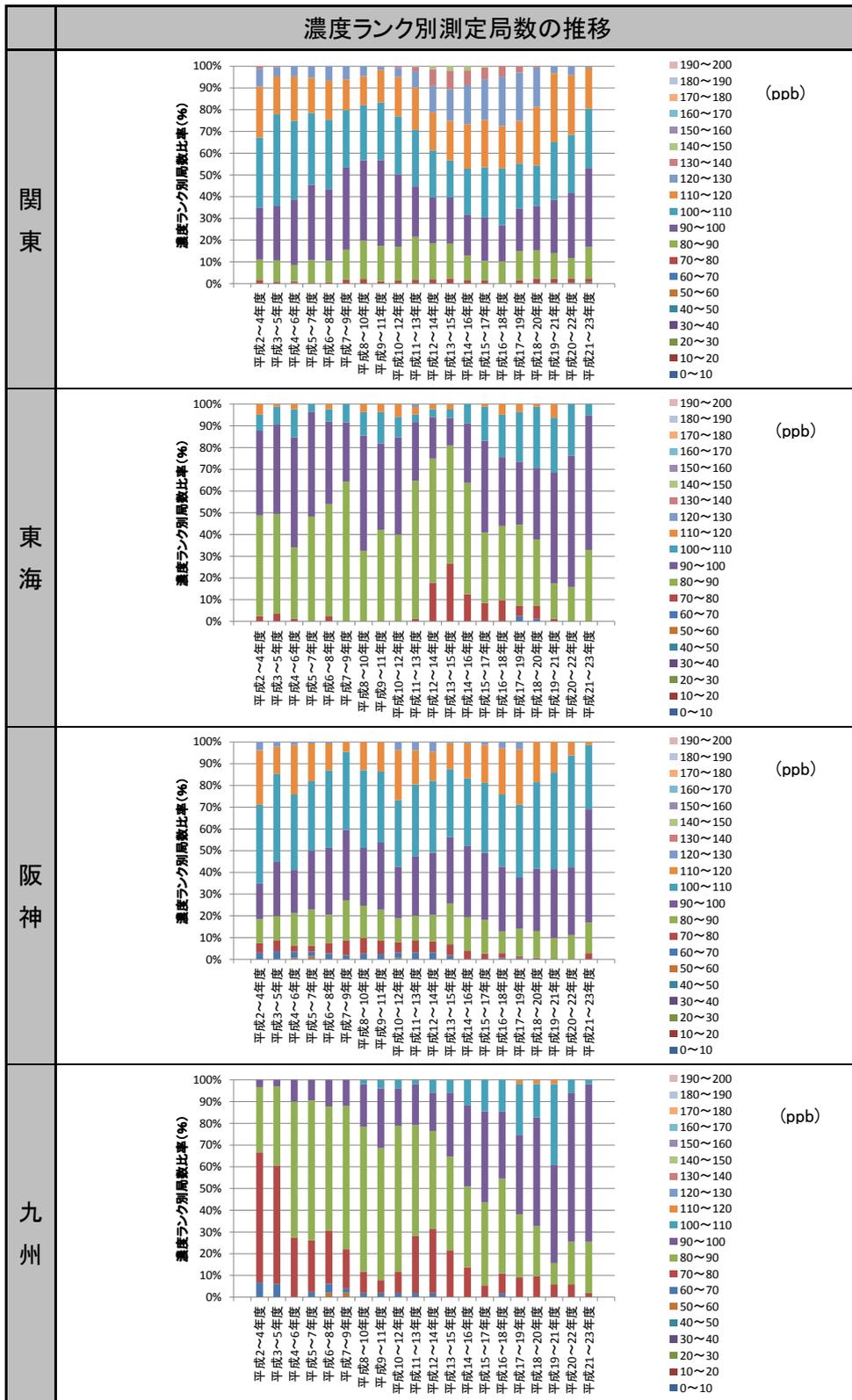


図 4-44 ポテンシャルオプンの日最高 8 時間値の年間 99 パーセンタイル値の濃度ランク別測定局数比率の経年変化(3 年移動平均)

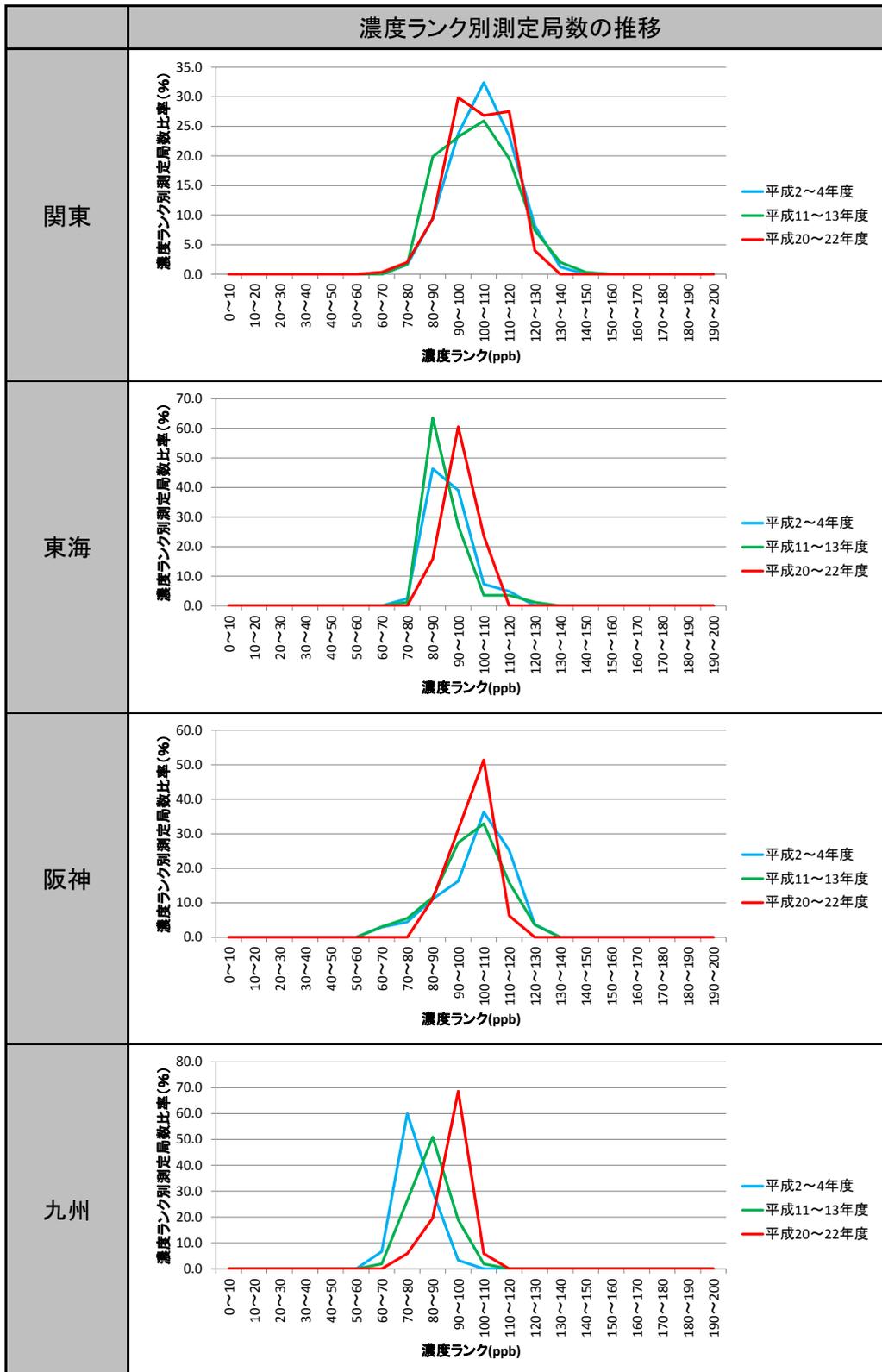


図 4-45 ポテンシャルオゾンの日最高 8 時間値の年間 99 パーセンタイル値ランク別測定局数比率の経年変化(3 年移動平均)

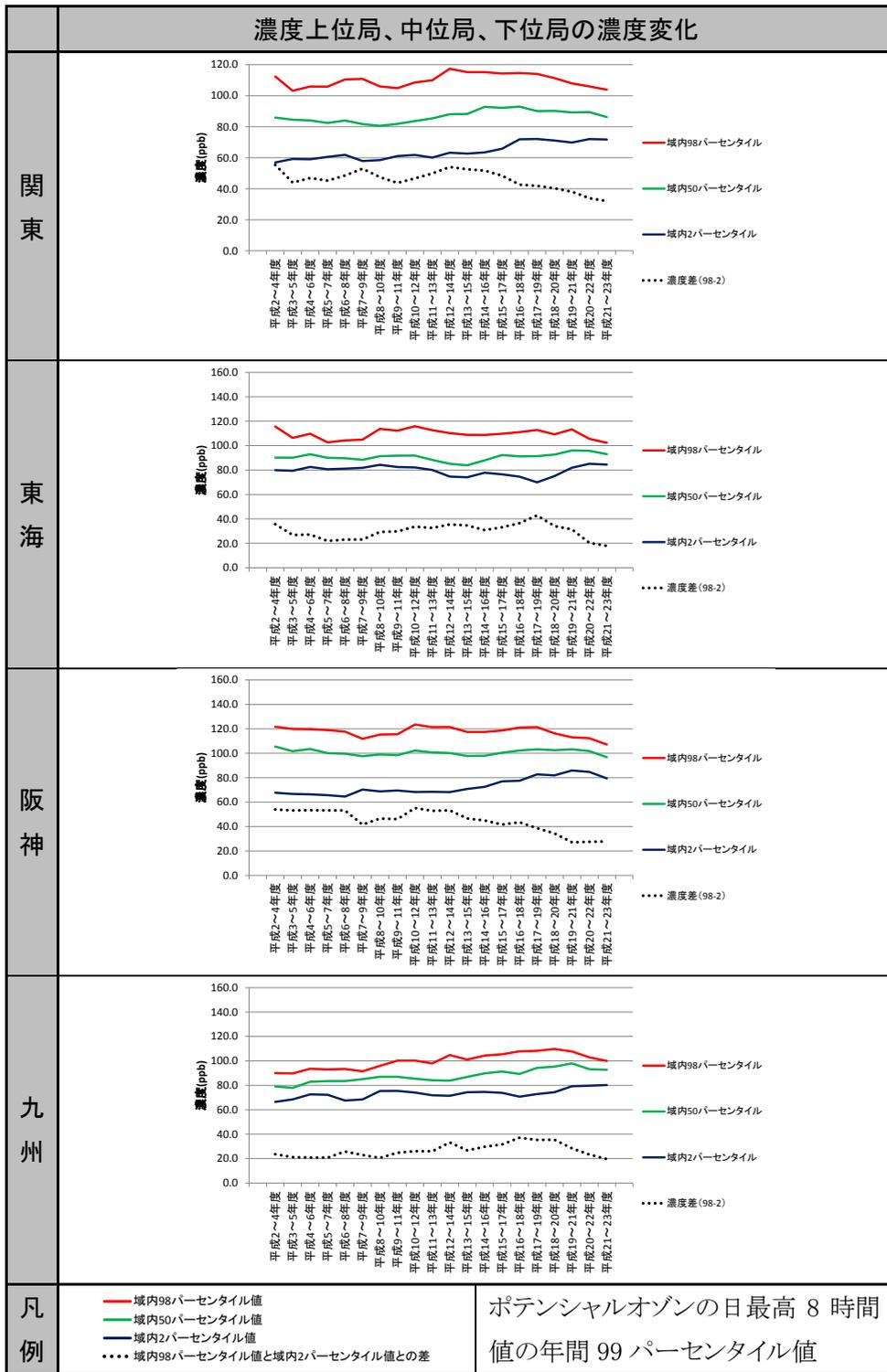


図 4-46 ポテンシャルオゾン(日最高8時間値)の地域内の上位、中位、下位局の濃度  
ならび上位局と下位局の濃度差の経年変化(3年移動平均)

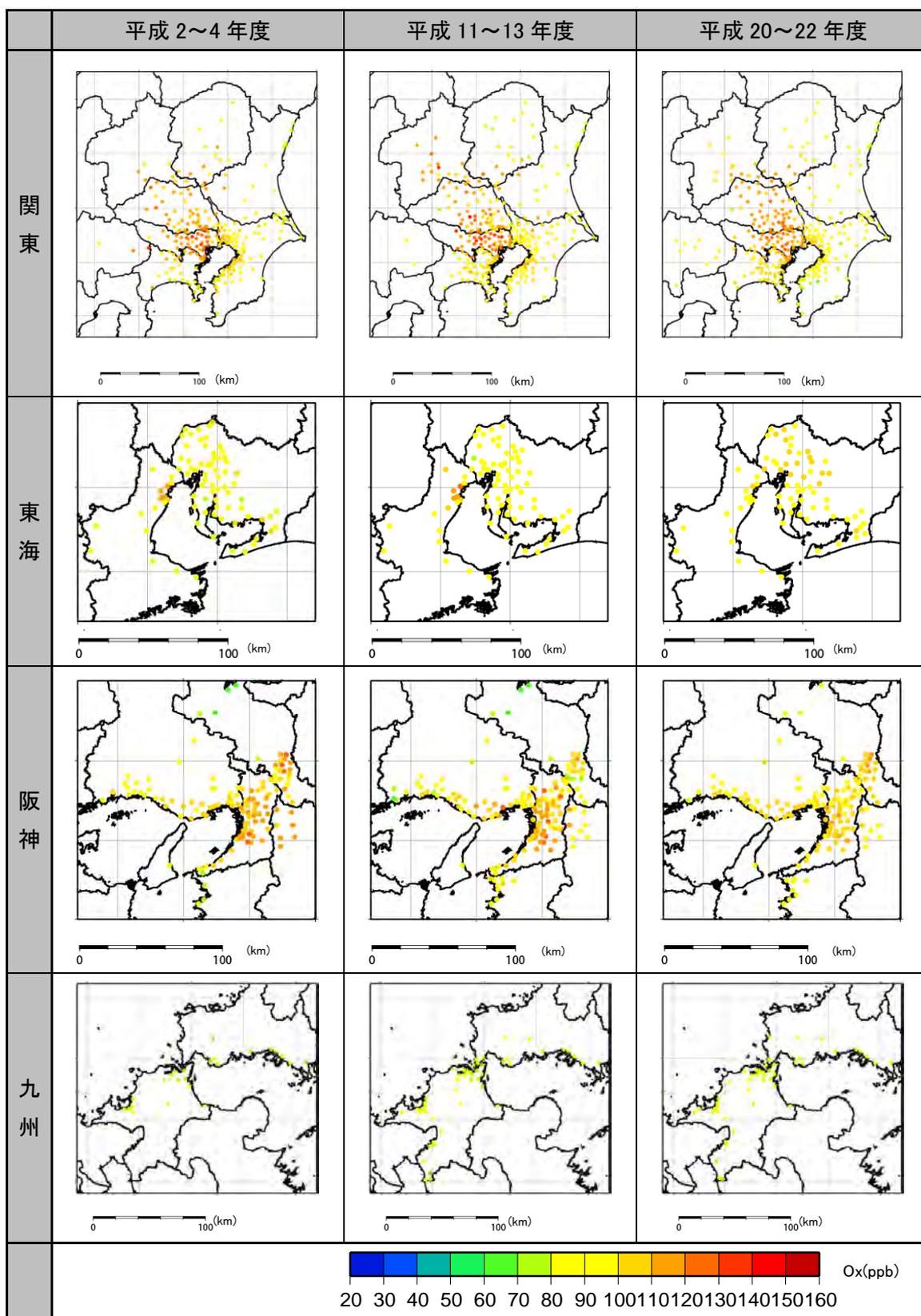


図 4-47 ポテンシャルオゾン(日最高 8 時間値の年間 99 パーセントイル値)  
の濃度分布(3 年移動平均)

#### 4.2.4 「8 時間値」と「1 時間値」の経年変化の比較

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整理した。なお、「3.2.5 統計指標の算定手順」に記載したとおり、1 時間値の解析と 8 時間値の解析では、統計手順の違いがあることに注意が必要である。

1 時間値と 8 時間値の経年変化の比較を図 4-48 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 4-48 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みられた。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。九州では、1 時間値は横ばいからやや上昇する傾向にあり、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 4-48 の中段)したところ、関東では、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。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 年度頃からさらに低下する傾向がみられた。東海では、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 年度から低下傾向がみられた。阪神では、1 時間値と 8 時間値は共に平成 18~20 年度頃から低下する傾向がみられた。九州では、1 時間値と 8 時間値は共に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 4-48 の下段)したところ、関東では、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。東海では、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。阪神では、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。九州では、1 時間値は横ばいからやや上昇する傾向がみられ、8 時間値は上昇傾向がみられた。

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。九州では、8 時間値の濃度に上昇が顕著にみられ、この傾向は平均濃度と九州の傾向と同様であった。

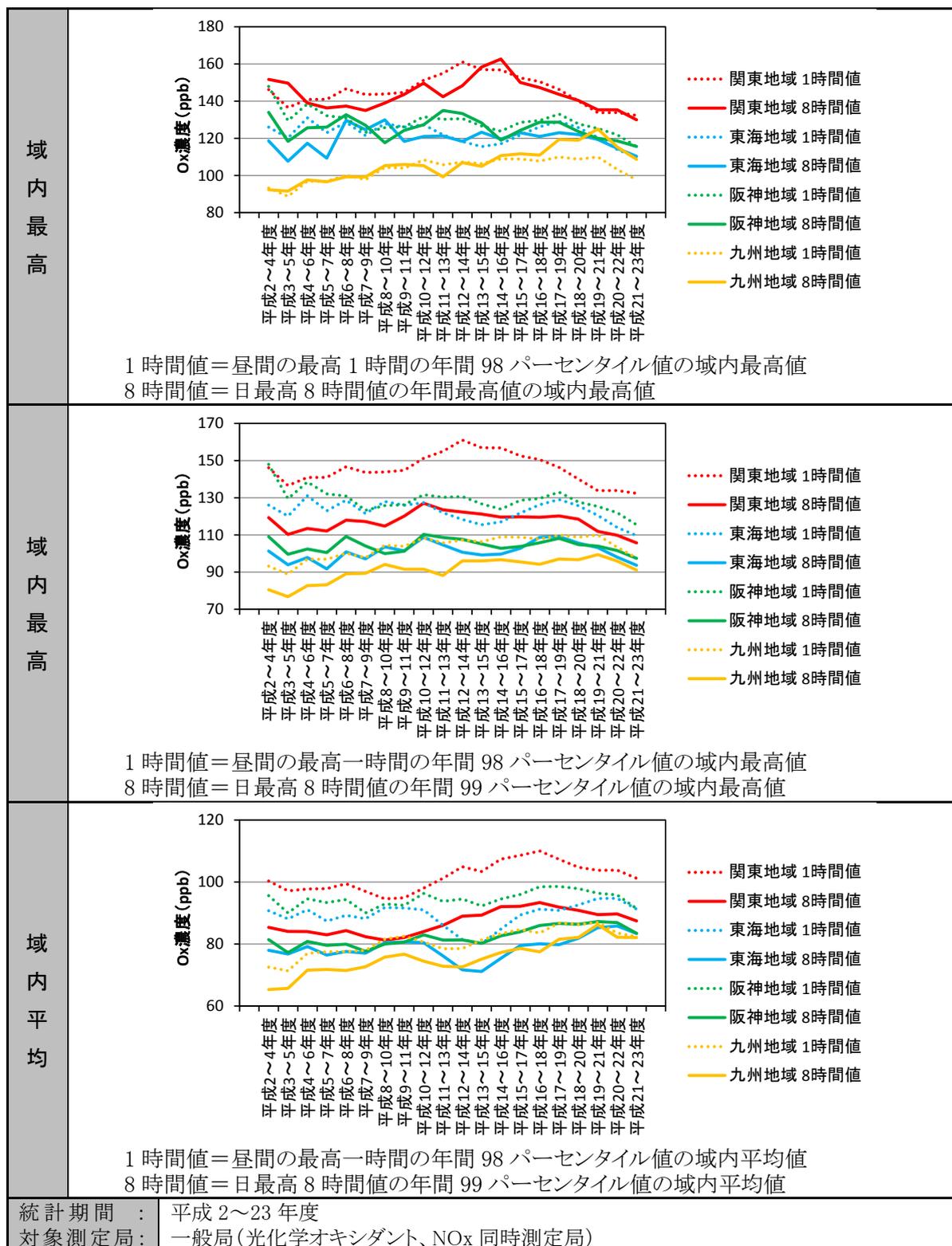


図 4-48 光化学オキシダントの日最高8時間値と昼間の最高1時間値の統計値の比較(3年移動平均)

## 4.3 光化学オキシダント濃度の積算濃度等の状況

### 4.3.1 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 4-4 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日に乗じて、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4-49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、減少傾向がみ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以上で減少傾向がみられ、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。

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は、各地域とも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。

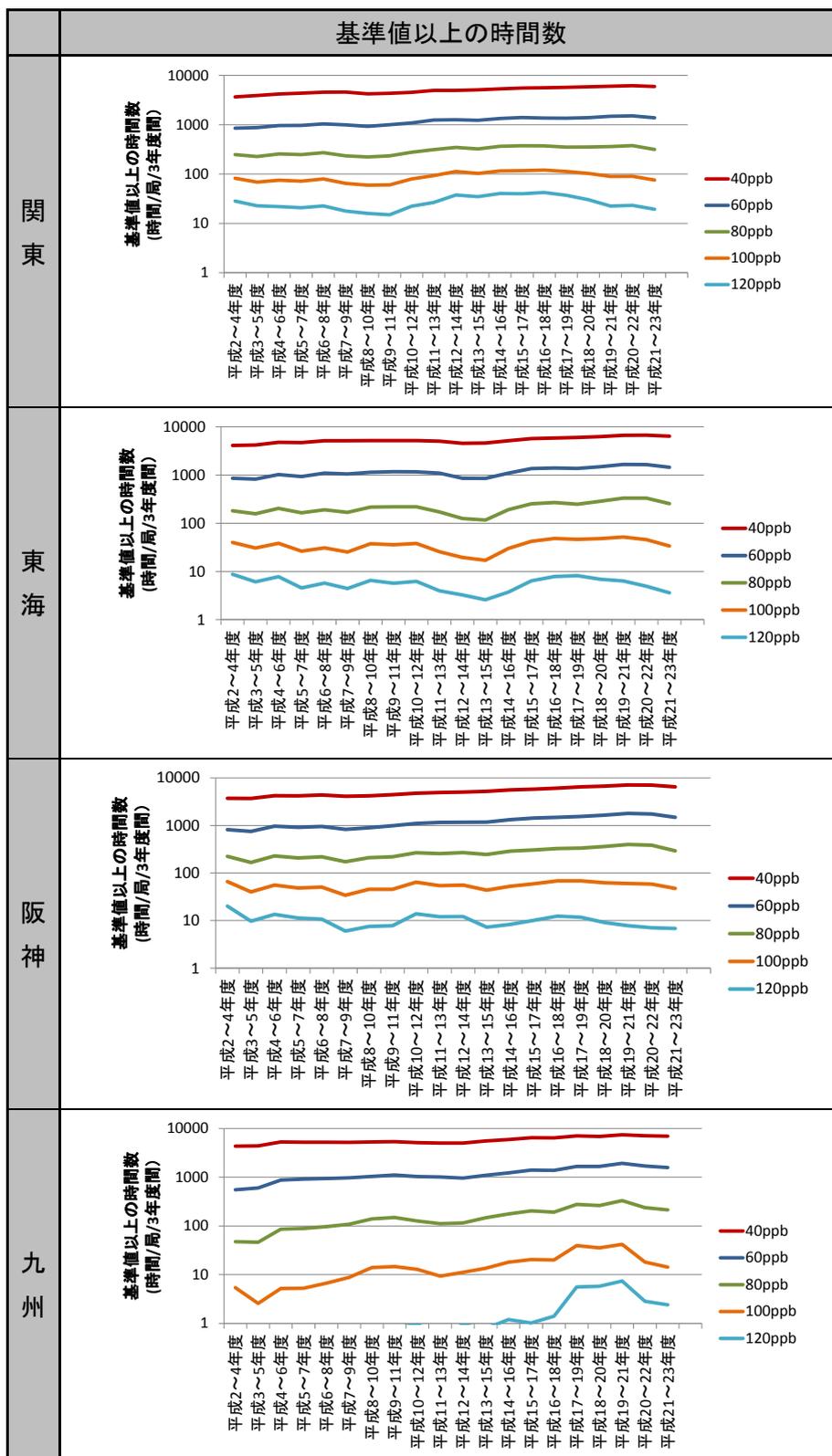


図 4-49 光化学オキシダントの基準値以上となった時間数(3年積算)の経年変化

#### 4.3.2 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 4-5 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4-50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以上で減少傾向がみられ、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。

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、各地域とも、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。

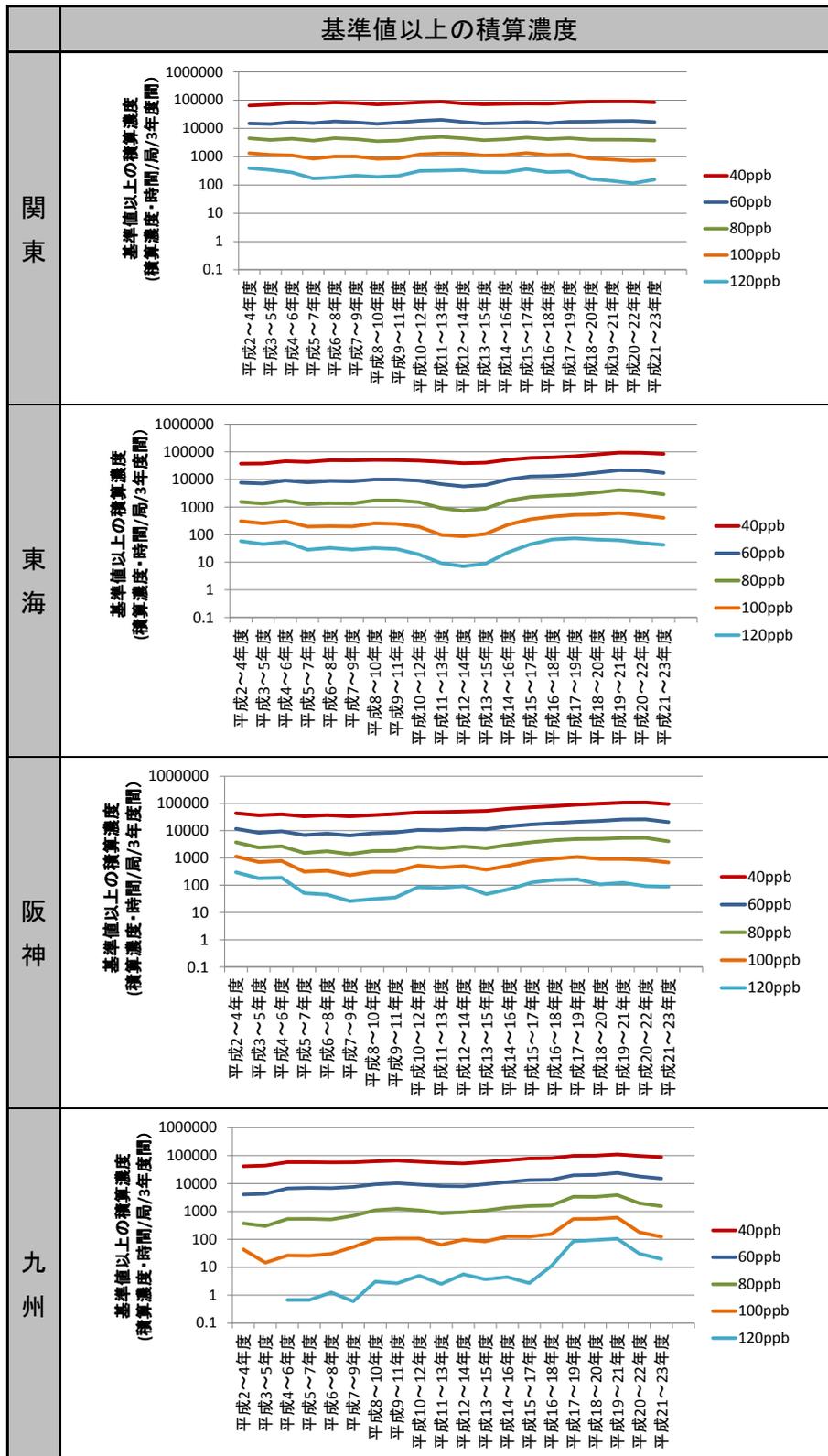


図 4-50 光化学オキシダントの積算濃度の経年変化(3年平均)

## 4.4 光化学オキシダントの解析結果のまとめ

### 4.4.1 NO タイトレーション効果の低下と越境大気汚染の増加による平均濃度の上昇

#### (1) 光化学オキシダントの平均濃度の傾向

ア) 平成 2～23 年度(1990～2012 年度)の 20 年以上にわたる我が国の大気汚染常時監視データを用いて、光化学オキシダントの昼間平均値の年平均値を関東、東海、阪神、九州地域について解析したところ、いずれの地域についてもこの間に窒素酸化物(NOx)及び非メタン炭化水素(NMHC)濃度が減少している(図 2-6、図 2-7)にも係わらず、経年的なオキシダント濃度の上昇がみられた(図 4-2)。春季と夏季について解析したところ、濃度の上昇は春季に大きくなる傾向がみられた(図 4-23、図 4-24)。また、春季には関東、東海、阪神、九州の順に濃度の上昇率が大きいことが明らかとなった(図 4-25)。

#### (2) 光化学オキシダントの平均濃度の長期上昇要因

- ア) 光化学オキシダントの平均濃度が上昇した主な要因として、「NO タイトレーション効果の低下」、「越境汚染の増加」の影響について考察し、さらに「前駆体物質濃度の減少に伴う光化学オキシダント生成の変化」について検討した。
- イ) すべての解析地域において、NOx 濃度が経年的に低下する傾向がみられたので(図 2-6)、NO 排出量の低下に伴う「NO によるタイトレーション効果の低下」による光化学オキシダントの濃度上昇の可能性を明らかにするため、光化学オキシダント濃度と共にポテンシャルオゾン濃度の解析を行った。ポテンシャルオゾンの上昇は光化学オキシダントの上昇よりも小さく(図 4-11、図 4-23、図 4-24)、このことから、光化学オキシダントの平均濃度の長期上昇には、「NO によるタイトレーション効果の低下」が影響していることが示唆された。
- ウ) 夏季の都市部(関東、東海、阪神)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 4-24)、都市部のポテンシャルオゾンの年平均値の上位局濃度(域内 98 パーセンタイル値)にも顕著な上昇が認められないこと(図 4-15)から、光化学オキシダントの平均濃度が 20 数年の間に上昇したことに「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」が大きく影響したとは考えられなかった。
- エ) 特に夏季の関東、東海、阪神のポテンシャルオゾンには顕著な長期的上昇傾向が認められないこと(図 4-24)から、都市部の光化学オキシダントの平均濃度の長期上昇の要因としては「NO によるタイトレーション効果の低下」が強く関与していることが結論された。一方、九州においては春季、夏季ともにポテンシャルオゾンの濃度上昇が顕著であること(図 4-23、図 4-24)から、九州におけるオキシダント濃度の上昇はオゾンの実質的濃度増加に起因するものであることが分かった。さらに、春季におけるオキシダント濃度の上昇が関東、東海、阪神、九州と大陸に近い

西へゆくほど大きいことから、光化学オキシダント濃度の上昇に「越境汚染の増加」が影響していることが示唆された。越境汚染の寄与は春季に最大となることが、多くのモデルによる研究結果<sup>22,23,24</sup>からも明らかにされており、本検討会により観測データの解析からも裏付けられたものと考えられる。

### (3) 優先解析地域別の傾向

- ア) 関東と東海の光化学オキシダントの平均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 (図 4-9)、ポテンシャルオゾンの平均濃度は、横ばいから低下する傾向を示した (図 4-11)。また、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、NO<sub>x</sub> 濃度の低下が始まった時期と概ね一致した (図 4-17)。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みられ (図 4-23)、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 (図 4-23、図 4-24) から、関東、東海においても春季に越境汚染の影響の増大が示唆された。
- イ) 阪神の光化学オキシダントの平均濃度については、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 (図 4-9)、ポテンシャルオゾンの平均濃度もやや上昇する傾向がみられた (図 4-11)。阪神においても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、NO<sub>x</sub> 濃度の低下が始まった時期と概ね一致した (図 4-17)。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」と「越境汚染の増加による実質的なオゾン上昇」の両方が、光化学オキシダントの平均濃度の上昇要因となっていることが示唆された。特に春季にはポテンシャルオゾンの増加が明確であること (図 4-23) から、越境汚染による濃度上昇が関東、東海以上に大きく影響していることが示唆された。

---

<sup>22</sup> Tanimoto, H.: Increase in springtime tropospheric ozone at a mountainous site in Japan for the period 1998–2006, *Atmos. Environ.*, 43, 1358–1363 (2009).

<sup>23</sup> Tanimoto, H., Sawa, Y., Matsueda, H., Uno, I., Ohara, T., Yamaji, K., Kurokawa, J., and Yonemura, S.: Significant latitudinal gradient in the surface ozone spring maximum over East Asia, *Geophys. Res. Lett.*, 32, L21805, doi: 10.1029/2005GL023514 (2005).

<sup>24</sup> Yamaji, K., Ohara, T., Uno, I., Tanimoto, H., Kurokawa, J., and Akimoto, H.: Analysis of the seasonal variation of ozone in the boundary layer in East Asia using the Community Multiscale Air Quality model: What controls surface ozone levels over Japan?, *Atmos. Environ.*, 40, 1856–1868 (2006).

ウ) 九州の光化学オキシダントの濃度の上昇についての解析からは、地域内の濃度上位局・下位局の濃度 (図 4-9)、及びポテンシャルオゾンの平均濃度 (図 4-11)は、すべて上昇する傾向がみられた。一方、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、他の地域と異なり NO<sub>x</sub> 濃度の低下が始まった時期と異なっていた(図 4-17)。これらのことから、九州のオキシダント濃度の上昇には、「NO によるタイトレーション効果の低下」による影響は小さく、他の地域に比べ「越境汚染の増加」の影響が強く現れていることが示唆された。

#### 4.4.2 前駆体物質濃度低下による高濃度域の光化学オキシダントの改善

##### (1) 高濃度域の光化学オキシダントの傾向

- ア) 高濃度域の光化学オキシダント濃度を解析したところ、関東では昼間の最高 1 時間値の年間 98 パーセンタイル値の域内最高値で平成 13～15 年度頃から、域内の濃度上位局で平成 17～19 年度頃から明確な濃度の低下がみられた(図 4-4、図 4-29)。
- イ) 東海では、域内最高値と域内上位局で平成 18～20 年度頃から濃度の低下がみられた(図 4-4、図 4-29)ものの、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 20～22 年度頃まで上昇がみられた (図 4-6)。
- ウ) 阪神では域内最高値で平成 18～20 年度頃から明確な低下がみられ、域内の濃度上位局で同じ時期からやや低下する傾向がみられた(図 4-4、図 4-29)。
- エ) 九州では昼間の最高 1 時間値の年間 98 パーセンタイル値の域内最高値 (図 4-6)や域内の上位局濃度 (図 4-29) で平成 19～21 年度頃まで顕著な濃度上昇がみられた。

##### (2) 高濃度域の光化学オキシダントが改善した要因

- ア) 前駆体物質の NO<sub>x</sub> と NMHC の濃度は長期的に低下がみられ(図 2-6、図 2-7)、平成 18 年度に始まった VOC 排出抑制対策により NMHC 濃度がさらに低下する傾向を示す地域もみられた(図 4-17～図 4-22 や図 4-31～図 4-34)。これらの前駆体物質濃度の低下は、自動車対策や VOC 排出抑制対策などの国内の排出抑制対策の効果によるものと考えられる。
- イ) 関東、阪神における高濃度域の光化学オキシダント濃度の改善が、NO<sub>x</sub>、NMHC 濃度低下のいずれにより強く依存しているかは、測定データの解析だけでは推論できないが、従来のモデル計算に基づく研究の成果から、発生地域における NO<sub>x</sub> と VOC の濃度低下は、一般に局地的オゾン生成を抑制し、特に高濃度域の

オゾンの低下をもたらすことが知られており<sup>25,26</sup>、今回の測定データによる解析結果はこの結論と矛盾しない。

#### 4.4.3 「8 時間値」の 3 年移動平均と上位数パーセント除去による統計的安定化

- ア) 8 時間値の 3 年移動平均の統計的な傾向(図 4-35)をみると、年最高値の域内最高値は、関東などで年最高値と年間 99 パーセンタイル値の経年変化に違いがみられるケースがあった。
- イ) 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(図 4-36)。
- ウ) 8 時間値の経年変化の傾向(図 4-36)は、関東・東海・阪神では高濃度域の 1 時間値にみ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濃度の変化傾向に類似しており、濃度の上昇がみられた。

#### 4.4.4 光化学オキシダントのデータ解析結果に関する考察

- ア) 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 排出量は年間 175 万トン(12 ページ参照)と推定され、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(図 2-4)。この状況においても、従前の NO<sub>x</sub> と VOC 排出削減策に加え平成 18 年度からの VOC 排出抑制により前駆体物質が削減されたことによって高濃度域の光化学オキシダントの改善したことが示唆された。
- イ) 光化学オキシダントの前駆体物質である NO<sub>x</sub> と VOC(NMHC)の濃度は近年共に低下しており、このことは、一般には光化学オキシダントの濃度の低減をもたらすことが期待される。一方、特に平成 12 年(2000 年)以降では多くの地域で NO<sub>x</sub> の濃度低下が NMHC の濃度低下より大きく、VOC/NO<sub>x</sub> 比の増加がもたらされている(図 4-17)。このことは都市部における局所的オキシダント生成速度を増加させている可能性もあり、観測データからみられる長期的なオキシダント平均値の上昇に、上記の「NO によるタイトレーション効果の低下」「越境汚染の寄与の増加」と共に一部寄与している可能性も否定できない。また、都市部での NMHC/NO<sub>x</sub> 比と光化学オキシダント濃度の解析<sup>16,17</sup>から、オゾン生成速度や濃度における NMHC/NO<sub>x</sub> 比の重要性は明らかであり、今後、NMHC/NO<sub>x</sub> 比が光化学オキシダント濃度に影響を与えている可能性についてシミュレーション等により解析を進める必要がある。

<sup>25</sup> Nagashima, T.; Ohara, T.; Sudo, K.; Akimoto, H.: The relative importance of various source regions on East Asian surface ozone, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 11305–11322 (2010).

<sup>26</sup> 井上 和也, 安田 龍介, 吉門 洋, 東野晴行: 関東地方における夏季地表オゾン濃度の NO<sub>x</sub>, 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, p183-194 (2010).

ウ) 本解析は、光化学オキシダントの平均濃度の長期上昇傾向の要因として、「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」、「NO<sub>x</sub>によるタイトレーション効果の低下」と「越境汚染の増加」が考えられ、これらの要因を切り分けた解析を試みた。光化学オキシダントの平均濃度を上昇させた要因として、「タイトレーション効果の低下」と「越境汚染の増加」が示唆され、高濃度域の光化学オキシダントの改善は、国内の前駆体物質排出抑制の効果が示唆された。しかしながら、その要因や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。これらの濃度上昇の要因や排出抑制効果を明らかにするためには、測定値に基づく解析とシミュレーションを組み合わせた解析を進め、それらの定量化を図っていく必要がある。