

令和5年度化学物質規制対策「大学・公的研究機関と連携した化学物質
管理高度化推進事業」

酸化エチレンの大気消失過程の速度論的解析と領域
大気質モデルによる大気リスク評価

報告書

国立研究開発法人産業技術総合研究所

研究代表者：

エネルギー・環境領域 安全科学研究部門 主任研究員 秦 寛夫

再委託機関：

東京大学(担当者:戸野倉賢一(教授), 藤田道也(助教), 阪井悠樹(修士課程 1 年生), 榎本匠(学部 4 年生))

産総研内協力者：

エネルギー・環境領域 安全科学研究部門 研究グループ長 井上和也

目次

1. 研究の背景と目的	・・・p1-2
2. 国内における酸化エチレンの排出インベントリの算出と領域大気質モデルによる大気濃度の 評価	・・・p3-11
2.1 手法	
2.2 結果	
2.2.1 酸化エチレンの 2017 年国内排出インベントリ	
2.2.2 CMAQ 計算の途中経過と課題	
3. スモッグチャンバー実験による酸化エチレンの化学反応の追跡	・・・p11-16
3.1 スモッグチャンバー実験の概要	
3.2 手法	
3.3 結果	
4. まとめ	・・・p16-17
謝辞	・・・p17

1. 研究の背景と目的

化管法が指定する特定第 1 種指定化学物質は、人や生態系への有害性(オゾン層破壊性を含む)があり、環境中に広く存在する(暴露可能性がある)と認められる物質である。[1] 現在特定第 1 種指定化学物質に指定されている物質は 15 種であり、酸化エチレン(Ethylene Oxide, 以下 EtO)もその一種として指定されている。EtO は合成材料や界面活性剤の原料、医療機関や試験研究機関で滅菌剤として利用されており、それらの利用過程における漏出が主な発生源とされ、さらに燃焼排ガス中に生成物として含まれている可能性も示唆されている。[2] 環境省の平成 29 年度化学物質審議会第 5 回安全対策部会と第 182 回中央環境審議会環境保健部会化学物質審査小委員会の合同会合では、EtO のヒト健康リスクに係る発がん性の吸入経路の指針値として $9.20 \times 10^{-5} \text{ mg/m}^3$ が公表されている。[3] 他方、有害大気汚染物質モニタリング調査の結果によると、上述の指針値よりも高濃度を示す地点が多く報告されており、その対応が求められている[4]。また、国外においては米国環境保護庁(USEPA)が EtO に関するリスクアセスメントに関する調査を 2020 年より実施しており、[5] EtO の大気環境対策は国内外を通じて緊急性の高い課題として議論されている。USEPA は EtO の 10 万人に 1 人あたりの発がん性リスク値として $3.3 \times 10^{-3} \text{ } \mu\text{g/m}^3$ を公表しており、これは上述の環境省の指針値よりも一桁低い値である。[5]

EtO は常温常圧で気体であり主に大気に排出されることから、大気中における EtO の物理化学的挙動(たとえば EtO と大気中酸化剤との反応速度定数など)を把握することは、EtO のリスクアセスメントを検討する上で重要な基礎的知見となる。当該受託研究の受託機関(産総研)と再委託機関による文献調査によると、EtO の大気酸化過程については OH ラジカルや Cl 原子等との反応速度定数が報告されているものの[6]、酸化後に生成する副生成物の大気質への影響について、化学反応論や物理化学の視点から網羅的に調査している研究事例は見当たらない。また、EtO の大気拡散/消失過程を時空間スケールで評価している事例も我々の知る限りでは行われていないのが現状である。

以上を踏まえ、本研究では Fig.1 に示す 3 つのサブテーマ研究を行うことで、EtO の大気排出過程から大気消失過程、その後の副生成物の大気質への影響の評価を実施した。1 つ目のサブテ

一マは「量子化学/遷移状態理論による酸化エチレンの大気化学反応速度定数の算出」であり、EtO の大気中における酸化から消失、後続反応までの一連の化学反応速度定数を第一原理計算とマイクロカノニカル反応速度論により決定することを目的とし、前年度の研究報告書[7]において成果を記載している。本計算結果を後述の領域大気質モデルに組み込むことで、精緻な EtO の大気環境影響評価を行うことを可能とした。2 つ目のサブテーマは「国内における酸化エチレンの排出インベントリの算出と領域大気質モデルによる大気濃度の評価」であり、PRTR データに基づく EtO の国内排出インベントリを新規に算出し(前年度に実施[7])、そして前述の第一原理計算と遷移状態理論により得られる反応速度定数も含めて領域大気質モデルに組み込むことで、EtO の国内大気濃度をモデルにより試算することを目的とした。さらに、領域大気質モデルにより得られた EtO の大気濃度と環境指針値を照らし合わせることで、EtO の高濃度地点における削減対策の検討(リスクアセスメント)を検討した。3 つ目のサブテーマは「スモッグチャンバー実験による酸化エチレンの化学反応の追跡」であり、EtO の大気酸化による濃度変化の測定やその後の生成物の同定を実験的に行うことを目的とする。サブテーマ 1 の第一原理計算に基づく反応速度定数の試算は、あくまでも机上の試算であることから、実験的手法でサブテーマ 1 の結果の妥当性を検証することを目的とした。

本研究は 2 カ年の計画で実施しており、本報告書は 2 年目の成果と経過を示すものである。

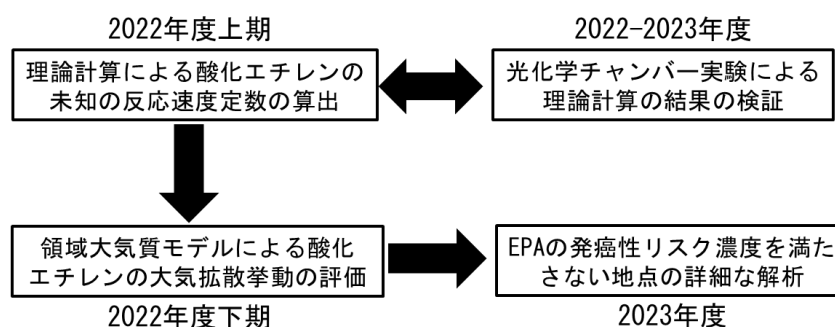


Fig.1 研究テーマの全体像

2. 国内における酸化エチレンの排出インベントリの算出と領域大気質モデルによる大気濃度の評価

2.1 手法

2.1.1 酸化エチレンの国内排出インベントリの整備

EtO の国内排出インベントリの算出は主に昨年度に実施した内容であるが、領域大気質モデルの研究結果と深く関わることから、概要を再掲する。Fig.2 に示した経済産業省が管理する化学物質排出移動量届出制度 (PRTR) に基づく届出排出量を、東京大学空間情報科学研究センター[8] が提供する EtO 排出事業者の位置情報データを整合させることで日本全国の 3 次メッシュコード (1 km×1 km) に変換し、排出インベントリを整備した。排出インベントリ整備の対象年は、後述の領域大気質モデルの計算対象年である 2017 年とした。また、届出外排出量については、都道府県別排出量の推定値に基づき、メッシュ別従業者数に配分して、届出排出量と同様に排出インベントリを整備した。

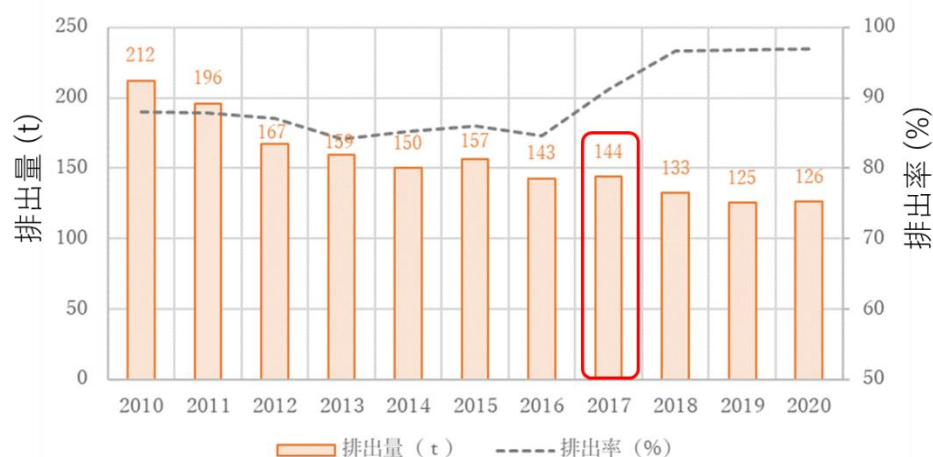


Fig.2 PRTR 制度に基づく国内の EtO の届出排出量

2.1.2 領域大気質モデルによる酸化エチレンの大気濃度の試算

領域大気質モデルの計算ソルバーとして USEPA が開発・提供している Community Multiscale Air Quality modeling system (CMAQv5.4)[9]を用いた。領域大気質モデルの概略を Fig.3 に示す。

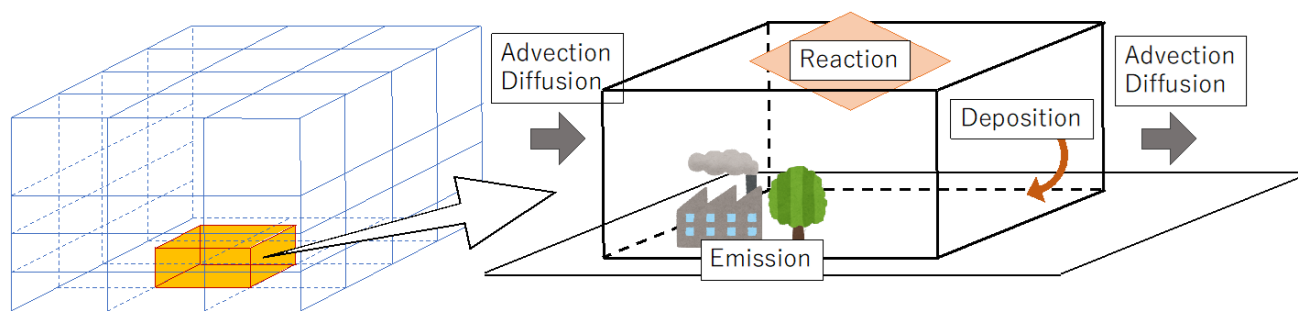


Fig.3 領域大気質モデルの概略

領域大気質モデルでは、以下の式(1)に示す化学物質の移流拡散，発生源からの排出，化学反応による生成と消失，大気沈着による消失等を表す輸送方程式を数値的に解くことで，時々刻々の化学物質の大気中濃度を算出している。

$$\rho \frac{\partial C_i}{\partial t} + \rho V \cdot \nabla C_i = \nabla \cdot \rho K \cdot \nabla C_i + R_i + E_i - G_i \quad (1)$$

ここで、左辺第一項と第二項はそれぞれ成分 i の大気濃度の経時変化と移流を意味し、右辺第一項は拡散を、第二項の R_i は反応による i の生成と消失を、 E_i は排出源からの発生を、 G_i は地表面相互作用による沈着をそれぞれ意味する。デフォルトの CMAQ では EtO が化学種として定義されていないことから、CMAQ のソースコードに EtO を別途定義した。気象場の入力には Weather Research and Forecasting model (WRFv4.5.1)[10]を用いて算出した。計算対象期間は 2016 年 12 月 1 日から 2017 年 12 月 31 日に設定し、2016 年 12 月 31 日までの 2 週間強を計算の助走期間とし、2017 年の 1 年間を解析対象期間とした。気相系化学反応メカニズムは SAPRC-07 を、エアロゾル生成反応メカニズムは AERO6 を用いた。SAPRC-07 に、Fig.4 に記載する前年度の研究で得られた量子化学/遷移状態理論により算出した EtO と大気酸化剤(OH, NO₃, Cl, ClO), 及び大気酸化後の後続反応の化学反応速度 (Table 1)を組込んだ。計算対象領域は東アジア域 (45 km×45 km), 日本域 (15 km×15 km), 関東 (5 km×5 km)とし、解析対象は関東とした。国内外の排出イベントは Chatani et al. (2018) [11]を元に、2.1.1 項に示した本研究で整備した EtO の排出インベ

トリを組み合わせ、CMAQ の入力データに変換した。

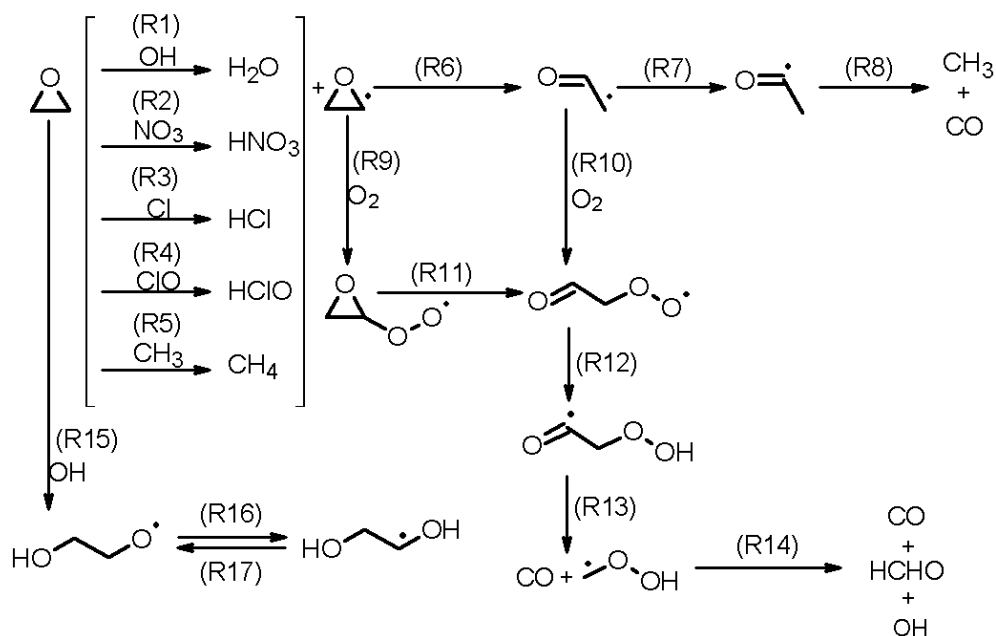


Fig.4 領域大気質モデルに組み込んだ EtO の大気化学反応

Table 1 領域大気質モデルに組み込んだ EtO の大気化学反応の反応速度定数

#	k	Unit	#	k	Unit
R1	3.45×10^{-14}	※1	R10	5.88×10^{-17}	※1
R2	2.98×10^{-19}	※1	R11	1.53×10^{-16}	※1
R3	2.13×10^{-12}	※1	R12	1.42×10^{-1}	※2
R4	1.03×10^{-20}	※1	R13	2.43×10^4	※2
R5	7.88×10^{-22}	※1	R14	1.08×10^{13}	※2
R6	1.24×10^3	※2	R15	2.61×10^{-23}	※1
R7	8.09×10^{-16}	※2	R16	1.83×10^{-9}	※2
R8	2.39	※2	R17	7.92×10^{-16}	※2
R9	1.87×10^{-12}	※1	(298 K, 1 atmでの値)		

※1: $\text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ※2: s^{-1}

2.2 結果

2.2.1 酸化エチレンの2017年国内排出インベントリ

昨年度に算出した、日本国内における EtO の年間排出量の面的分布を Fig.5 に示す。国内 EtO

総排出量の推計結果として届出排出量が 144 t/y, 届出外排出量が 14 t/y であった. EtO の排出量は上述のように主として病院や工業プロセスにおける滅菌作業に由来するが, それらの人為的活動は人口に比例することが考えられ, よって人口密集地域である東京を中心とする関東と, 大阪を中心とする関西, 及び愛知を中心とする中部で比較的高い排出量を示した.

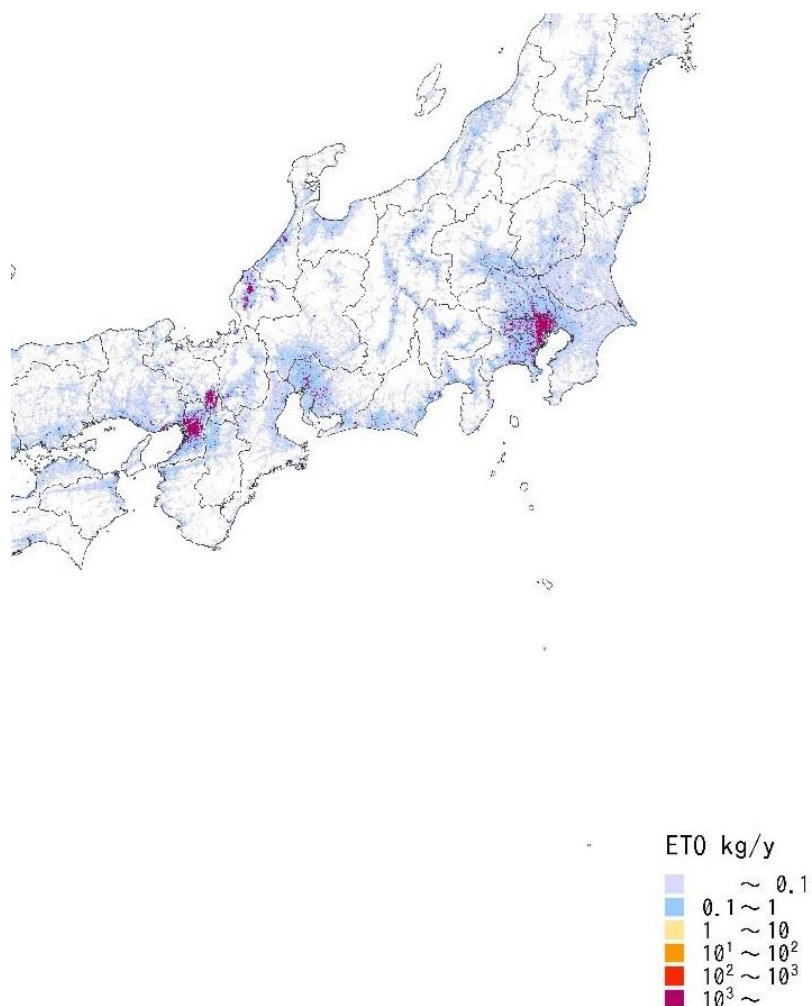


Fig.5 本研究で得られた EtO の 2017 年度国内年間排出量の分布

2.2.2 領域大気質モデルによる関東における EtO の大気拡散挙動の評価

EtO 大気中濃度の 2017 年通年平均の計算結果(地表面)を Fig.6 に示す. Fig.5 に示した排出インベントリでは, 主に関東や関西などの人口密集地において EtO の排出量が多い結果となったが, 関東域においても傾向は一致している. 埼玉県南部で EtO 濃度が特に高くなる地点があったが, 元データを精査したところ東日本滅菌センターから 23 t/y の大量の EtO の排出によるものであった.

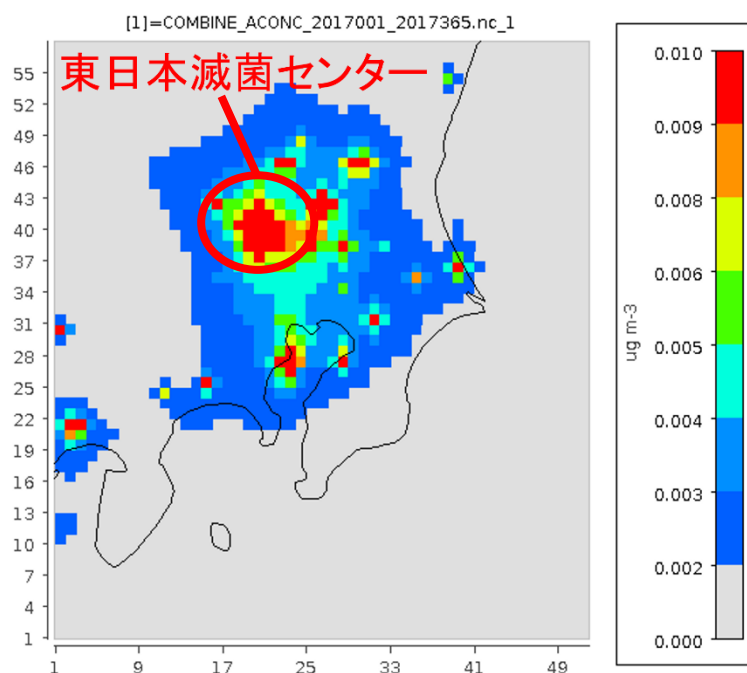


Fig.6 関東における EtO の大気濃度分布(2017 年通年平均値)

次に Fig.6 により大気濃度が高いと考えられた埼玉県の地域 2 地点(健康科学研究センターと春日部市役所)と比較的低濃度である群馬県の 1 地点(前橋南局)における 2017 年の経日変化を, 全期間平均値(赤字)と共に Fig.7 に示す. Fig.7 中の赤線は USEPA による EtO の発がん性リスク濃度($3.3 \times 10^{-3} \mu\text{g}/\text{m}^3$)を示している. 3 地点いずれについても USEPA の発がん性リスク濃度を上回る EtO 濃度の日が存在し, さらに埼玉県の 2 地点においては全期間平均値も発がん性リスク濃度を超える結果を示した. 埼玉県の 2 地点については 4 月から 9 月の春から夏にかけて, EtO の大気濃度が低く, その他の秋から冬にかけて高濃度となっている. 秋から冬にかけては気温の低下に伴う対流圏内での対流が起こりづらく, EtO が発生源近傍に滞留しやすい状況が生じているためと考察する. [12] また, 春から夏にかけては太平洋高気圧の発達に伴う太平洋側からの海風により,

EtO の域外への移流が生じていることも一因と考えられる。

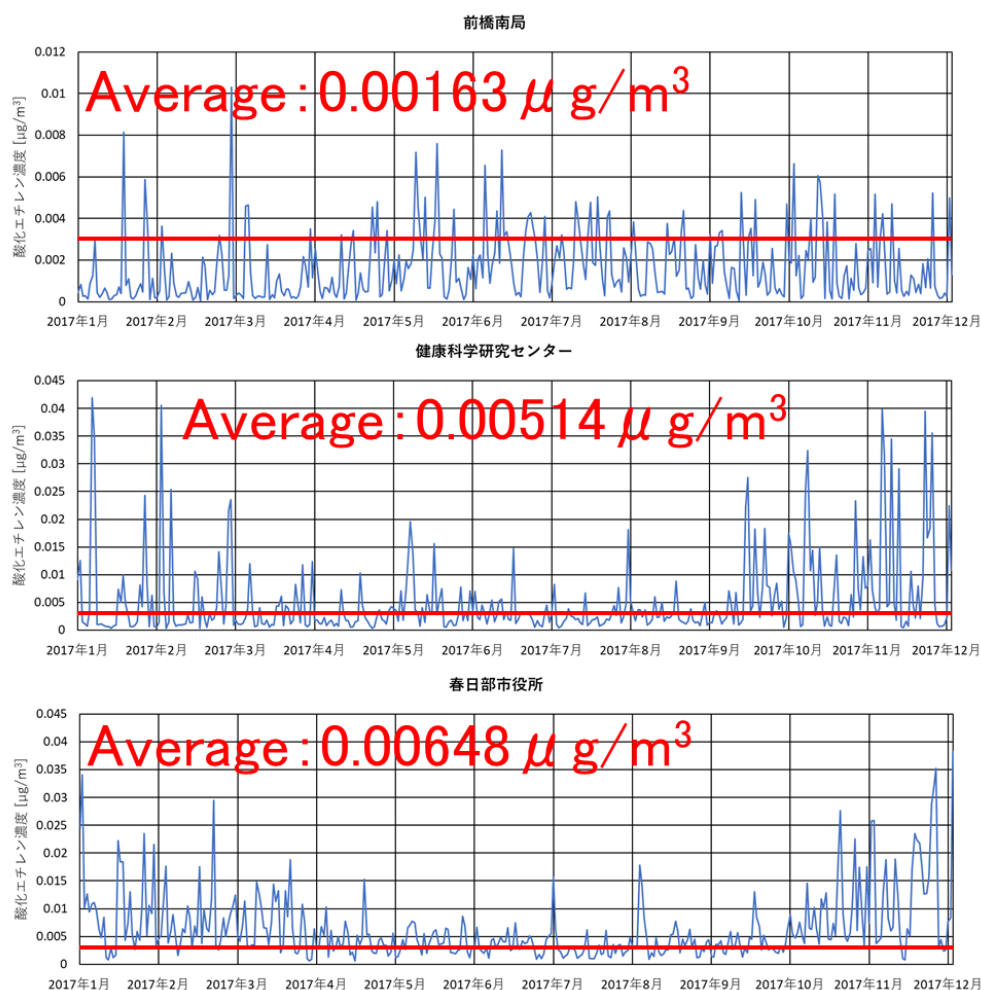


Fig.7 埼玉県と群馬県における EtO 大気環境濃度計算値の経日変化

さらに特に EtO の大気濃度が高い健康科学研究センターについて、EtO の排出量を 1.0 倍 (2017 年時点デフォルト値, emis1.0), 0.8 倍 (emis0.8), 0.5 倍 (emis0.5), 0.2 倍 (emis0.2) とした場合の EtO 大気中濃度の経日変化, およびそれぞれの発がん性リスクの超過日数を Fig.8 に示した. Fig.8 より EtO の大気濃度は概ね排出量比に比例している. 排出量比シナリオ emis1.0 においては, 発がん性リスク超過日数が年間 141 日にのぼり, 最も低い排出量比シナリオ emis0.2 においても年間 31 日となることが示された. つまり 2017 年時点で仮に EtO 排出量を 5 分の 1 まで下げたとしても, 依然として正味年間 30 日以上発がん性リスク超過日数となる可能性を示唆しており, USEPA の発がん性リスクの基準においては, EtO の大気環境対策の困難さを示す結果が得られた.

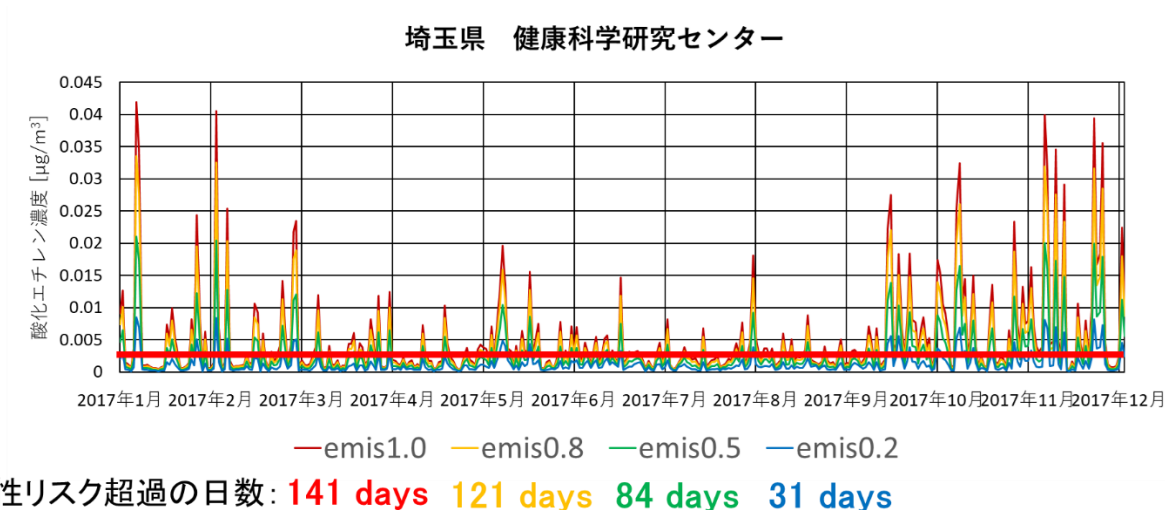


Fig.8 健康科学研究センターにおける EtO 排出量の変化に伴う EtO の大気中濃度と USEPA の発がん性リスクを超過する日数の変化

2.2.3 大気シミュレーションの EtO 濃度に関する推計精度の課題

本研究での大気シミュレーションによる EtO の大気中濃度について、環境省による有害大気汚染物質モニタリング調査の EtO の各月の GCMS による分析結果との比較を実施した結果を Fig.9 に示す。Fig.9 は横軸に EtO の観測値を、縦軸にモデル計算値をそれぞれ対数軸で示している。観測地点は前橋南局(群馬県)、健康科学研究センター(埼玉県)、春日部市役所(埼玉県)、真砂公園(千葉県)、袖ヶ浦長浦一般環境大気測定局(千葉県)、大田区東糀谷一般環境大気測定局(東京都)、片倉町局(東京都)、中原測定局(神奈川県)の計 8 地点であり、それぞれの緯度経度に相当する計算グリッドのモデル計算値との比較を行っている。相関関係が高いほど、Fig.9 内のプロットは中央に来ることとなるが、実際には右下に分布しており、モデル計算値が実測値を最大で 2 倍から最大 10 倍程度過小評価していることがわかった。注意点として、観測データは月に一度(日には記載されていない)の分析結果であるため、モデル計算の結果は月平均値を採用している。よって特定期間の正確な比較を行っていないことに留意する必要がある。この過小評価の要因として、以下を考えている。

① 未考慮の発生源の存在

本研究では PRTR に基づく届出/届出外(推計値)排出量データを用いた国内排出インベントリの算出を行った。しかし例えば Galarneau et al.は、自動車から排出される EtO の計測を行っており、移動発生源からの EtO の排出が生じることを示していると同時に、日本においても活用されている GCMS による EtO の検出は過大評価である可能性が高く、レーザー吸収分光を利用した精度の高い方法を提唱している。[13] このことから、未把握の排出源に留まらず、既存の観測値についてもその精度を再度検証する必要がある。また、前年度の報告書に詳細を記したが、下水中にも大量の EtO が含有されていることがわかっており、揮発性の高い EtO が下水から大気に放出される可能性が考えられる。これら未考慮の EtO 排出源を検討することで、モデル計算値の過小評価が改善される可能性は高い。

② PRTR データの不確実性

PRTR データに限らないが、排出量推計の元データには必ず精度上の問題が生じうる。現時点で文献調査はできていないが、これらの精度と許容誤差を評価する必要がある。

③ バックグランド濃度を考慮していないこと

前年度の量子化学/遷移状態理論の計算結果から、全球スケールでの EtO の化学的大気寿命はおよそ 200 日前後と比較的長寿命であることが示された。よって EtO は半球から全球スケールでの移流拡散によるバックグランドを形成すると考えられるが、本研究ではこのバックグランド濃度を考慮に入れていない。バックグランド濃度のみで発生源近傍での 2 倍から 10 倍の差を埋めることは難しいと考えられるが、一要因としてありうる。

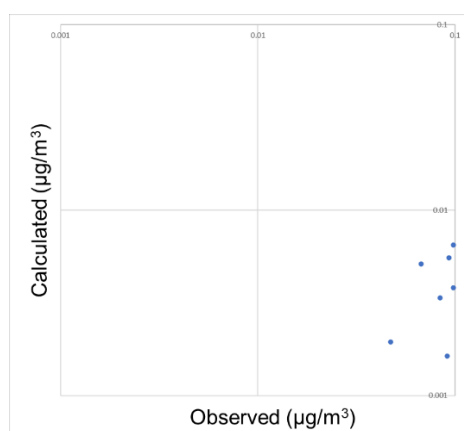


Fig.9 EtO 大気中濃度の観測値とモデル計算値の比較

3. スモッグチャンバー実験による酸化エチレンの化学反応の追跡

3.1 スモッグチャンバー実験の概要

スモッグチャンバー実験は、Fig.10 に示すような反応容器の中に実大気を模擬した化学物質の系を作り、紫外線を照射して光化学反応を誘起し、さらに化学物質や粒子濃度を経時的に観測して化学反応を追跡する手法である。実大気中の化学物質濃度は ppt から ppb の濃度スケールであることが一般的であり、よってその経時的な反応の挙動を実大気で行うことは、特殊な手法（レーザー分光学的手法など）を用いない限り分析装置の検出感度の観点から困難であることが多い。スモッグチャンバー実験では、化学物質の濃度を ppm オーダーで調整することで、比較的安価な分析装置を用いた化学物質の経時変化や化学反応過程の追跡を行うことができる。本研究では、対象とする EtO の大気酸化過程の反応速度定数等をスモッグチャンバー実験に検証した。

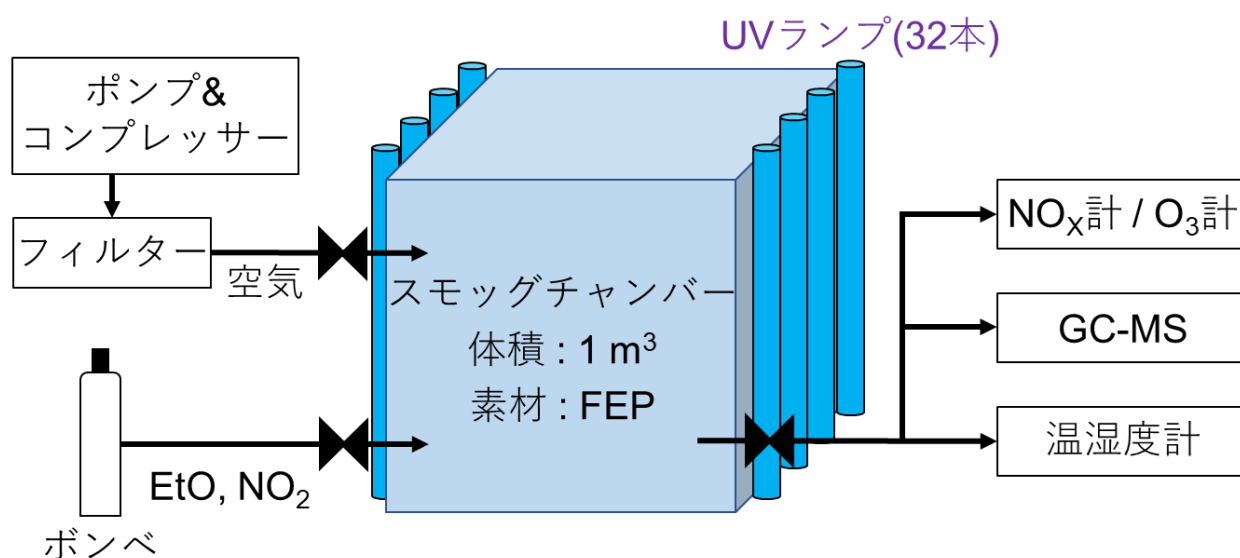
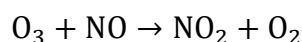
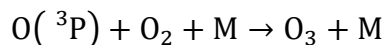
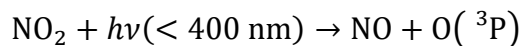


Fig.10 スモッグチャンバー実験の模式図

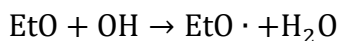
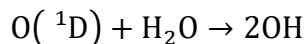
3.2 手法

Fig.10 に示したスモッグチャンバーシステムを構築した。本研究では二種の実験を実施した。一点目は、UV ランプの光強度を決定するための実験である。一般に光強度は二酸化窒素 (NO₂) の

光解離速度定数, J_{NO_2} (min^{-1}), を指標として用いる. 本実験では大気中の粒子・水分・揮発性有機化合物を除去した空気 1 m^3 をチャンバーに封入し, その後にチャンバー内の NO_2 濃度が数 ppm 程度になるよう NO_2 ガスボンベから NO_2 を供給した. その後に UV ランプを照射し, 以下の化学反応から NO_2 と NO の平衡関係を観測した.



ボックスモデル SAPRC22[14]を用いて NO_2 と NO の平衡定数に最も近づく J_{NO_2} を算出した. 本実験はエラーバーを取るために計 5 回実施した. 次に $\text{EtO} + \text{OH}$ の化学反応を誘起し, OH ラジカルによる EtO の減衰速度定数を算出するための実験を実施した. まず自作の水銀ランプを用いて, スモッグチャンバー内に O_3 を 30 ppm 程度封入した. さらに EtO を 1 ppm 程度封入し, UV ランプを 5 時間照射し, 以下の化学反応を誘起することで EtO の酸化反応を誘起した.



ここで $\text{EtO}\cdot$ は EtO から水素原子が引き抜かれたオキシラニルラジカルを意味する. さらにスモッグチャンバー内ガスを一定時間ごとに, HBr 塗布の炭素捕集管にてサンプリングを行った. サンプリングした捕集管をトルエン/アセトニトリル混合溶媒に浸し炭酸カルシウムを入れて 2-ブロモエタノールとして溶媒抽出した後, GCMS にて定量を行った. なお, これら一連の分析手順は環境省の公定法に準拠している. [15]

3.3 結果

3.3.1 構築した実験系の UV スペクトルと光強度

Fig.11 に UV ランプの紫外スペクトルを示す. Fig.11 に示した波長分布をボックスモデル SAPRC22 に入力として組み込んだ. Fig.12 にスモッグチャンバー内での NO_2 光解離の経時変化

を, Fig.13 にボックスモデルによるシミュレーション結果を示す. Fig.13 のシミュレーション結果は, Fig.12 の実験値を最も再現する J_{NO_2} を選択することで得ており, その値は $J_{\text{NO}_2} = 0.31 \pm 0.04 \text{ min}^{-1}$ であった.

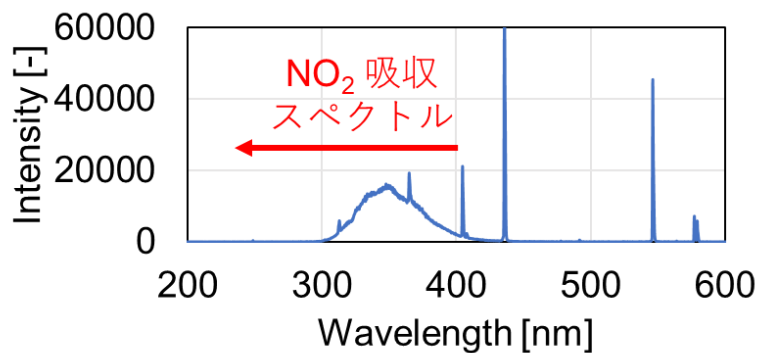


Fig.11 UV ランプのスペクトル(赤字は NO_2 の光分解領域を示す)

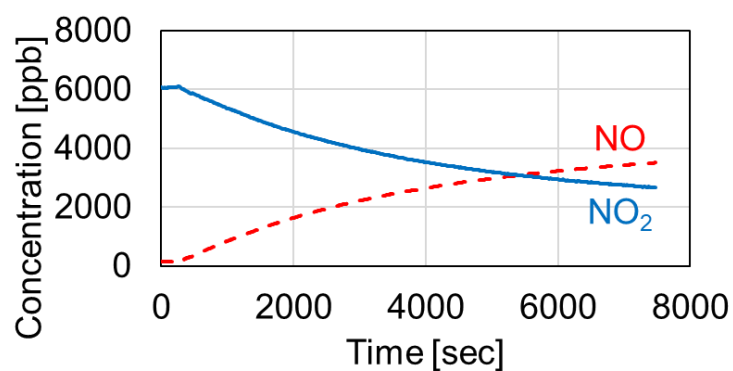


Fig.12 スモッグチャンバー内の NO_2 の光解離の経時変化

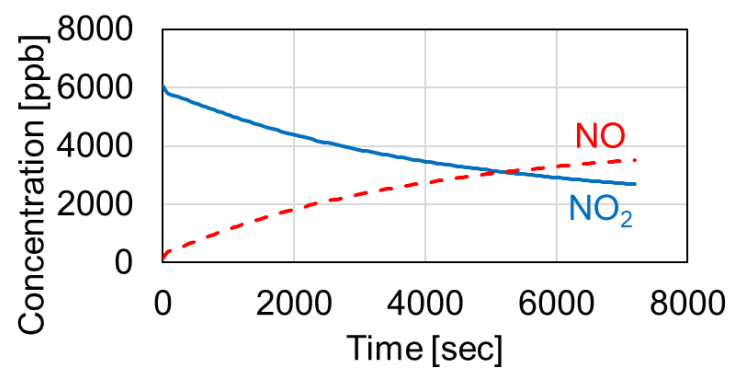


Fig.13 ボックスモデルによる NO_2 の光解離の経時変化の再現

3.3.2 EtO の OH ラジカルによる減衰速度定数の計測結果

チャンバー実験による化学反応 $\text{EtO} + \text{OH}$ による EtO 消費の経時変化と、そのボックスモデル計算の結果を Fig.14 に示す。ボックスモデルの $\text{EtO} + \text{OH}$ の化学反応速度定数は前述の量子化学/遷移状態理論計算の結果を用いている。Fig.14 よりスモッグチャンバー実験にて EtO の減衰を再現できたこと、また、その減衰速度は量子化学/遷移状態理論による計算値をよく再現することができた。一方で、Fig.14 の実験結果ではエラーを示していない。これは後述のように、EtO の GCMS による定量分析が不安定であったことに起因する。

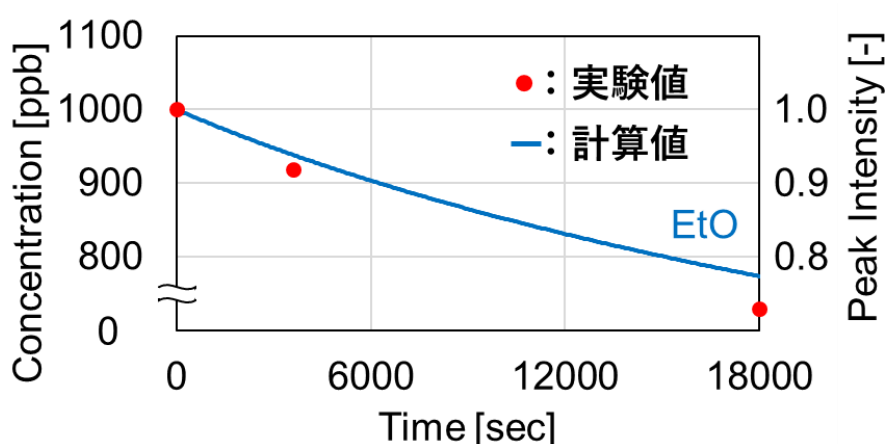


Fig.14 チャンバー実験による EtO の OH ラジカルによる消費の経時変化とボックスモデル計算値

3.3.3 分析法の課題

EtO の誘導体化による GCMS 定量分析は環境省の公定法マニュアルに則って実施したが、3.3.2 に記したように定量分析を安定して実施することができなかった。具体的には以下のとおりである。EtO の誘導体物質である 2-ブロモエタノールの検出結果について、2024 年 1 月 9 日に実施したものと 2024 年 1 月 18 日に実施した結果の一部を Fig.15 と Fig.16 に示す。Fig.15 と Fig.16 には 2-ブロモエタノールのマスフラグメントである質量数 31 と質量数 45 の結果を示している。また、両日は全く同様の実験を実施している。Fig.15 より 1 月 9 日の実験については保持時間 20 分過ぎに GCMS スペクトルが計測され、Fig.14 に示したように $\text{EtO} + \text{OH}$ の経時変化を実験的に定量することができた。一方で 1 月 18 日に実施した実験では Fig.16 に示したように GCMS スペクトルが全く計測できず、結果 EtO の定量を行うことができなかった。ここには載せていないが、この他にも複数回

同様の実験を実施したが、ほとんどの実験では EtO の計測ができないか、ある反応時間の結果のみスペクトルが確認できたことなど、分析が非常に不安定であった。他研究機関の分析研究者にも意見を伺ったところ、公定法による EtO の検出には不安定性が排除できず、今後の課題であることも伺った。以上のことから、チャンバー実験に限らず一般大気観測などにおいても EtO の分析手法の精度をより高めていく必要があると結論付ける。

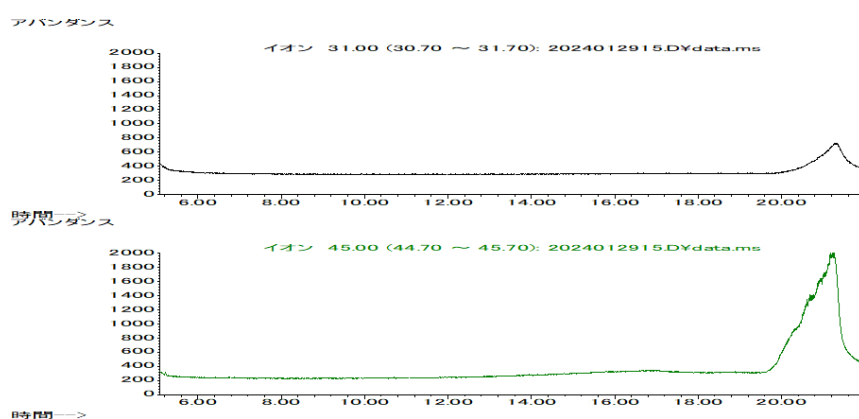


Fig.15 2024 年 1 月 9 日実験の 2-ブロモエタノールの GCMS スペクトル(上段:質量数 31, 下段:質量数 45)

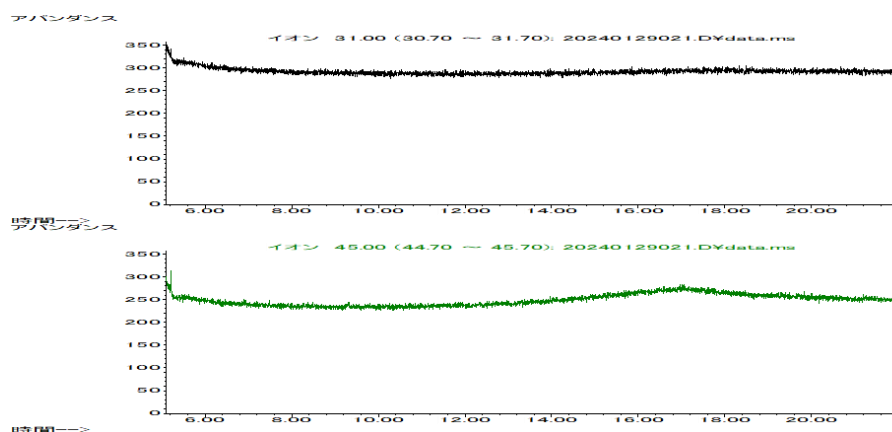


Fig.16 2024 年 1 月 18 日実験の 2-ブロモエタノールの GCMS スペクトル(上段:質量数 31, 下段:質量数 45)

4. まとめ

1. PRTR 制度に基づく EtO の届出/届出外排出量を国内の土地利用状況と整合し、2017 年の 1 km×1 km 解像度での EtO の固定発生源由来排出量の面的マップを作成した。
2. 得られた EtO の排出インベントリと昨年度に実施した EtO の大気化学反応過程に関する量子化学/遷移状態理論計算の結果を領域大気質モデル CMAQ に組み込み、国内関東における 2017 年通年の EtO の大気拡散挙動と大気中濃度の試算を行った。その結果、主に埼玉県南部にて EtO 高濃度が発生することが示され、これは観測結果とも一致した。USEPA による EtO の発がん性リスク基準濃度と比較すると、仮に EtO 排出量を 0.2 倍まで落としても、高濃度地域においては発がん性リスクを上回る濃度の EtO が依然として大気中に排出することが示唆された。一方で、大気質モデルによる EtO 濃度の計算値は観測値を 2 倍から 10 倍程度過小評価することがわかり、現状の大気質モデル計算の課題として残されている。未考慮の EtO 排出源やバックグラウンド濃度などの観点から計算過程をより精査する方向で次年度以降も自主的に研究を継続する。
3. スモッグチャンバー実験系の構築を行い、EtO の大気消失速度の計測を実験的に行った。得られた反応速度定数は、昨年度に量子化学/遷移状態理論計算で得られた理論値をよく再現することが示された。一方で EtO の定量方法に課題が残ることも同時に示した。本件に関しては EtO の定量を GCMS だけでなく、波長可変の赤外レーザーを用いた赤外吸収分光法により、安定した定量結果を得ることで研究成果を昇華できると考えている。こちらも次年度以降も自主的に実験を進めていく。

謝辞

実験系を組むにあたり、日本自動車研究所の萩野浩之博士にご教授頂いた。産業技術総合研究所の篠原直秀博士には GCMS の分析を行って頂いた。東京都環境科学研究所の舟久保千景氏には GCMS 分析を行うにあたり、手法をご指導頂いた。これらの皆様に感謝の意を表します。

参考文献

1. 経済産業省ホームページ: https://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/law/index.html
2. 環境省ホームページ: <https://www.jemca.or.jp/2022/04/24421/>
3. 環境省ホームページ: <https://www.env.go.jp/council/05hoken/yoshi05-01.html>
4. 環境省ホームページ: <https://www.env.go.jp/air/osen/monitoring/index.html>
5. United States Environmental Protection Agency: <https://www.epa.gov/ingredients-used-pesticide-products/ethylene-oxide-eto#:~:text=Ethylene%20Oxide%20%28EtO%29%20is%20an%20EPA-registered%20antimicrobial%20pesticide,the%20United%20States%20are%20treated%20with%20EtO%20annually>
6. Chang, C.-T.; Liu, T.-H.; Jeng, F.-J. Atmospheric concentrations of the Cl atom, ClO radical, and HO radical in the coastal marine boundary layer. *Environ. Res.* **2004**, 94, 67-74.
7. 秦寛夫. 令和4年度化学物質安全対策「大学・公的研究機関と連携した化学物質管理高度化推進事業」酸化エチレンの大気消失過程の速度論的解析と領域大気質モデルによる大気リスク評価報告書
8. 東京大学空間情報科学研究センターホームページ: <https://www.csis.u-tokyo.ac.jp/>
9. United States Environmental Protection Agency: CMAQ webpage.
<https://www.epa.gov/cmaq?msclkid=d8e838a1d0c911ecaadec20b779cdaa4>
10. Skamarock, W.C.; Klemp, J.B.; Dudhia, J.; Gill, D.O.; Barker, D.M.; Duda, M.G.; Huang, X.-Y.; Wang, W.; Powers, J.G. A description of the advanced research WRF version 4. NCAR Technical Note. http://pfigshare-u-files.s3.amazonaws.com/14057147/WRF_TechNote_Jan2019.pdf.
11. Chatani, S.; Yamaji, K.; Sakurai, T.; Itahashi, S.; Shimadera, H.; Kitayama, K.; Hayami, H. Overview of model inter-comparison in Japan's Study for Reference Air Quality Modeling (J-STREAM). *Atmosphere* **2018**, 9(1), 19.
12. 藤田慎一, 三浦和彦, 大河内博, 速水洋, 松田和秀, 櫻井達也. 越境大気汚染の物理と化学.
13. Galarneau, E.; Yacovitch, I.T.; Lerner, B.; Sheppard, A.; Quach, B.-T.; Kuang, W.; Rai, H.; Staebler,

R., Mihele, C., Vogel, F. From hotspots to background: High-resolution mapping of ethylene oxide in urban air. *Atmos. Environ.* **2023**, 307, 119828.

14. Carter, W.P.L. The SAPRC-22 Atmospheric Chemical Mechanism.

<https://intra.engr.ucr.edu/~carter/SAPRC/22/>

15. 環境省．大気中の酸化エチレン及び酸化プロピレンの測定方法 固相捕集－溶媒抽出－ガスクロマトグラフ質量分析法. https://www.env.go.jp/air/osen/manual2/pdf_rev201903/01_chpt1-4-2.pdf