

国立環境研究所研究プロジェクト報告 第133号
NIES Research Project Report, No.133

SR-133-2018

未規制燃焼由来粒子状物質の動態解明と毒性評価 (所内公募型提案研究)

Atmospheric behavior and toxicity study of particulate matters from un-regulated burning

平成27～29年度
FY2015～2017

NIES



国立研究開発法人 国立環境研究所
NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES
<http://www.nies.go.jp/>

国立環境研究所研究プロジェクト報告 第133号
NIES Research Project Report, No.133

SR-133-2018

未規制燃焼由来粒子状物質の動態解明と毒性評価 (所内公募型提案研究)

Atmospheric behavior and toxicity study of particulate matters from un-regulated burning

平成27～29年度
FY2015～2017

所内公募型提案研究「未規制燃焼由来粒子状物質の動態解明と毒性評価」
(期間：平成 27 ～ 29 年度)

課題代表者：高見昭憲

執筆者：高見昭憲、佐藤 圭、茶谷 聡、古山昭子、藤谷雄二、伏見暁洋

編者：茶谷 聡、高見昭憲

序

本報告書は、平成 27-29 年度の 3 年間にわたって実施した分野横断研究「未規制燃焼由来粒子状物質の動態解明と毒性評価」（研究代表者：高見昭憲）の研究成果を取りまとめたものです。

大気中を浮遊する直径が数 μm 以下の粒子は、呼吸の際に肺や気管などに沈着しやすく、人の健康に影響を及ぼすおそれがあるため、大気環境保全を考えるうえで大変重要な物質です。2009 年秋に設定された微小粒子状物質（ $\text{PM}_{2.5}$ ）に係る環境基準については近年基準達成率が上昇傾向にありますが、局所的に高濃度の $\text{PM}_{2.5}$ 濃度が観測されることもあるため、その環境動態や多様な発生源情報を理解することが必要です。このような背景をもとに、国立環境研究所ではこれまで発生源情報の収集、粒子の大気動態の解明と大気濃度分布の把握、及び、化学組成分析に基づく粒子状物質の毒性影響評価を実施してきました。

本研究では、いろいろな発生源がある中で、統計がほとんど整備されておらず実態把握が困難な農業残渣の燃焼－いわゆる「野焼き」－に焦点を当て、「野焼き」が発生したときの大気中の粒子の動態、稲・麦などを実験条件で燃焼させた際に発生する粒子や実際の「野焼き」で発生した大気粒子の毒性評価、さらには、「野焼き」の実態調査に基づく「野焼き」発生頻度や「野焼き」で発生する粒子などの排出量を推計する手法を構築しました。本研究の成果は、大気環境質における「野焼き」の重要性を示すとともに、大気環境保全のための総合的施策を検討するうえで役に立つものと確信しています。

最後に、本研究をすすめるにあたり、大学や地方自治体の研究機関をはじめ、研究所内外の多くの方々にご協力とご支援をいただきました。ここに深く感謝いたします。

平成 31 年 2 月

国立研究開発法人 国立環境研究所

理事長 渡 辺 知 保

目 次

1	研究の概要	1
1.1	研究全体の目的、目標、構成等	1
1.2	研究の概要	1
1.2.1	つくば市における PM 大気濃度の実態解明	1
1.2.2	毒性評価	1
1.2.3	未規制燃焼由来物質の排出量推計手法の構築	1
2	研究の成果	3
2.1	サブテーマ1 つくば市における PM 大気濃度の実態解明	3
2.1.1	はじめに	3
2.1.2	方法	3
2.1.3	結果と考察	6
2.1.4	まとめ	14
2.2	サブテーマ2 毒性評価	16
2.2.1	はじめに	16
2.2.2	つくば市での大気観測試料	16
2.2.3	ジチオスレイトール (DTT) アッセイによる大気観測試料の酸化能	16
2.2.4	ヨウ素滴定法 (KI 法) による大気観測試料のオキシダント (Ox) 分析	19
2.2.5	細胞の酸化ストレス応答を用いた大気観測試料の評価	22
2.2.6	大気観測試料の酸化ストレスと成分との関係	24
2.2.7	農業残渣野焼き実験試料の細胞毒性	25
2.2.8	まとめ	26
2.3	サブテーマ3 未規制燃焼由来物質の排出量推計手法の構築	29
2.3.1	野焼き発生時の時間分布調査及び稲作残渣野焼きによる大気汚染物質排出量の日変動推計	29
2.3.2	大気モデルによる野焼きの有機物 (OA)、黒色炭素 (BC) への寄与評価	31
3	まとめと課題	36
[資 料]		
1	研究の組織と研究課題の構成	39
1.1	研究の組織	39
1.2	研究課題と担当者	40
2	研究成果発表一覧	41
2.1	誌上発表	41
2.2	口頭発表	42

1 研究の概要

1.1 研究全体の目的、目標、構成等

これまで関東域でのPM（粒子状物質）の動態解明を進めてきたが、未だ大気モデルと観測の差は大きく改良が必要である。いろいろな発生源がある中で、農業残渣の燃焼、いわゆる「野焼き」は統計がほとんど整備されておらず実態把握が難しい。野焼きから排出されるPMは植物起源燃焼であり有機物を多く含んでいるため、野焼きの実態を把握し排出量を推計することは、PMの直接削減、大気モデルの精度向上、大気質改善のために必要である。

本研究では、野焼きによって排出されるPMの実態解明、毒性評価、及び、排出量推計手法の構築を行い、野焼きの大気質への影響、PMの毒性影響を明らかにすることを目的とする。

野焼きに伴うPMの実態解明、毒性評価、排出量推計手法の構築を行うため、各テーマについてサブテーマをたて、地域環境研究センター、環境リスク・健康研究センター、環境計測研究センターからなる研究チームを構成した。

1.2 研究の概要

秋から冬に行われている野焼きに伴うPMの実態解明、毒性評価、排出量推計手法の構築を行うため、以下の3つのサブテーマに分けて研究を行った。

1.2.1 つくば市におけるPM大気濃度の実態解明

2015年10月に茨城県つくば市(国立環境研究所)において、エアロゾル質量分析計(AMS)、黒色炭素計、フィルター捕集、その他ガス分析計を用いて、PMの質量濃度及び化学組成を測定した。燃焼起源で排出される黒色炭素(Black Carbon: BC)、植物の燃焼で放出されるレボグルコサンやそのフラグメントの情報から野焼きの発生件数と大気中での濃度の変動を比較した。なお、レボグルコサンは、植物中のセルロースが燃焼するとき生じる無水糖であり、PM_{2.5}中のレボグルコサンは植物燃焼の分子マーカーとして利用されている。

野焼き発生件数の多かった10月9日～12日ではレボグルコサン濃度が120 ng/m³程度と比較的高く、レボグルコサンの濃度と野焼き件数のトレンドは類似していた。レボグルコサンとPMに含まれる有機炭素(Organic Carbon: OC)の分析から、野焼きは全OCに対し12.2 ± 3.5%の寄与があると推定された。AMS観測(10月7日～16日の期間)の結果を用いて因子分析をしたところ、植物燃焼起源の有機エアロゾル(Organic Aerosol: OA)は全OAの19%、BCは16%程度と推定された。

1.2.2 毒性評価

2015年10月の大気集中観測時に捕集したPM試料による肺胞上皮細胞を用いた毒性評価を行った。また、麦や稲の燃焼実験の試料を用い毒性評価を行った。

酸化ストレス応答遺伝子(HO-1)を用いた実験では、野焼き発生時に採取した試料についてジクロロメタン抽出物50 µg曝露した場合、HO-1遺伝子発現が増加する傾向にあった。ただし、抽出法によって差があることも明らかになった。また濾過によってPMの有無が比較できるが、曝露時にPMが含まれている方がHO-1誘導は大きい傾向があり、粒子自体か、あるいは、粒子から溶出しない物質の影響がある可能性がある。

麦や稲の燃焼で生成するPMの細胞生存率やHO-1誘導実験の結果では、小麦、大麦、初殻の燃焼によって生成するPMは、大気捕集粒子より細胞死亡率やHO-1誘導が強いことが明らかとなった。また、ジクロロメタン抽出物の方が水抽出物より細胞死亡率やHO-1誘導が強いことも明らかとなった。

1.2.3 未規制燃焼由来物質の排出量推計手法の構築

野焼きは農家により散発的に行われるためその実態把握は困難である。稲などの農作物の収穫量は農業統計から推定

が可能であるが、農業残渣燃焼時期、すなわち、野焼き実施時期の推定は不確実性が高い。そこで以下の調査を行った。

- a) つくば市を対象に野焼き発生件数を実地に調査した。
- b) 筑波山山頂にカメラを設置して長期間野焼き発生を監視した（写真1）。

これらの情報をもとに、気象条件や刈り取り時期を考慮した「野焼き発生件数推定モデル」を構築した。このモデルを排出インベントリに導入し、気象条件や農業統計をもとに国内での稲藁、籾殻などの野焼きの発生量を日別に推計した。2015年10月を例として、野焼きから生成するBCが大気中の全BCに寄与する割合を評価した。BCの寄与は数%から15%程度と変動し、平均で3.0%程度と推定された。同様に、OAを対象として寄与を推計したところ、つくば市では数%から40%程度の変動があり、2015年10月の平均では10%程度と推定された。ただし、OAの大気モデル計算値は観測と比べて過小評価であった。このような条件のもと関東地区におけるOAを対象としたモデル計算では、場所によって数%から25%程度の差があり、北関東では10月の平均でも20%を超える寄与があると推定された。年間での国内野焼きによる大気中のOA濃度を推計したところ、9月から11月ごろに寄与が大きくなることが分かった。ただし、この推定値は排出インベントリによってかなり変動することも明らかになった。



写真1 筑波山頂からの野焼き発生撮影の例

2 研究の成果

2.1 サブテーマ1 つくば市におけるPM大気濃度の実態解明

2.1.1 はじめに

本研究では、野焼きが大気中の微小粒子状物質（PM_{2.5}）濃度と酸化ストレスに及ぼす影響を把握するため、稲藁や籾殻の野焼きが盛んな秋季に、関東郊外の田畑の多い地域で以下の大気観測を行った。

2.1.2 方法

2.1.2.1 フィルター試料のサンプリング

茨城県つくば市にある国立環境研究所 大気モニター棟の屋外で、大気中のPM_{2.5}を採取し、各種化学成分と酸化ストレスを測定した。平日2日間（月～水と水～金）と週末3日間（金～月）の組み合わせで2015年9月11日から10月30日まで計21サンプルを採取した。サンプリングにはPM_{2.5}インパクター（HVI2.5）¹⁾付ハイボリウムエアサンプラー（HV: HV-1000R、柴田科学）を2台同時に使い、1台にはテフロンフィルター（堀場製作所、TFH-R、8”×10”）を、もう1台には石英繊維フィルター（Pall、2500QAT-UP、8”×10”、350℃1時間加熱処理済）を用いた。PM_{2.5}インパクター部には、試料のコンタミネーションを避けるため、オイルを塗布しない石英繊維フィルター（Φ130mm、HV-SF、東京ダイレック）をセットし、吸引流量は740L/minとした。試料採取日の一覧を表1に示す。なお、HVI2.5インパクターを使用すると、HVフィルターの捕集面が十分均一にならないことが炭素分析結果により確認されたため、HVフィルターを切り出す際には、原則としてフィルターの中心部から放射状に切り出すこととした。

表1 つくば市大気PM_{2.5}試料の採取日（2015年9月～10月）

テフロン フィルターID	石英繊維 フィルターID	開始日時		終了日時	
		日付	時刻	日付	時刻
Tb-001T	Tb001Q	9月11日	14:51	9月14日	9:43
Tb-002T	Tb002Q	9月14日	10:21	9月16日	10:10
Tb-003T	Tb003Q	9月16日	10:23	9月18日	10:00
Tb-004T	Tb004Q	9月18日	10:07	9月21日	9:54
Tb-005T	Tb005Q	9月21日	9:57	9月23日	9:56
Tb-006T	Tb006Q	9月23日	10:02	9月25日	9:40
Tb-007T	Tb007Q	9月25日	9:45	9月28日	10:00
Tb-008T	Tb008Q	9月28日	10:07	9月30日	10:00
Tb-009T	Tb009Q	9月30日	10:07	10月2日	10:00
Tb-010T	Tb010Q	10月2日	10:07	10月5日	9:15
Tb-011T	Tb011Q	10月5日	9:22	10月7日	9:00
Tb-012T	Tb012Q	10月7日	9:05	10月9日	9:00
Tb-013T	Tb013Q	10月9日	9:05	10月12日	10:20
Tb-014T	Tb014Q	10月12日	10:27	10月14日	10:00
Tb-015T	Tb015Q	10月14日	10:06	10月16日	10:00
Tb-016T	Tb016Q	10月16日	10:10	10月19日	10:00
Tb-017T	Tb017Q	10月19日	10:07	10月21日	10:00
Tb-018T	Tb018Q	10月21日	10:05	10月23日	10:00
Tb-019T	Tb019Q	10月23日	10:05	10月26日	10:00
Tb-020T	Tb020Q	10月26日	10:05	10月28日	10:00
Tb-021T	Tb023Q	10月28日	10:05	10月30日	9:00

2.1.2.2 フィルター試料の質量と組成

テフロンフィルター（HV-T）試料を用いて粒子質量（秤量）、イオン成分、元素を分析した。テフロンフィルター試料を秤量する際には、事前にテフロンフィルターを気温25℃、湿度50%に調整された実験室内に24時間以上静置した。秤量には電子天秤（Sartorius、LA130S-F、最小読取0.1mg）を用いた。繰り返し秤量値の許容誤差は1mgとし、この

範囲内に入った二つの値を平均した。

イオン成分分析の対象は F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、シュウ酸イオン ($C_2O_4^{2-}$)、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} とした。15 mL ポリプロピレン製容器に HV テフロンフィルターの 32 分の 1 を入れ、超純水 ($18.2 M\Omega \cdot cm$) を 10 mL 加えた後、超音波抽出 (10 分 \times 2 回、ASONE 製 US-5A) した。抽出液をポアサイズ 0.45 μm のディスポーザブルメンブレンフィルター (親水性 PTFE) で濾過し、イオンクロマトグラフ (Metrohm 製 IC850) で分析した。陰イオンの分析の際、カラムには Shodex IC SI-90 を、溶離液には $NaHCO_3$ (1.7 mmol/L) + Na_2CO_3 (1.8 mmol/L) を使い、溶離液流量は 1.2 mL/min、試料注入量は 200 μL とした。陽イオンの分析には、カラムに Shodex IC YK-421、溶離液に H_3PO_4 (4mmol/L) + 18-Crown-6 (0.15 mmol/L) を使い、溶離液流量は 1.0mL/min、試料注入量は 200 μL とした。標準溶液濃度は 0.0005、0.001、0.005、0.01、0.05、0.1、0.5、1、2 mg/L とし、レスポンスファクタ (RF、感度係数または校正係数) 法を用いて定量した。

無機元素 (Be, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Mo, Ag, Cd, Sb, Ba, Tl, Pb, Th, U) は ICP/MS を用いて測定した。試料には HV テフロンフィルターの 32 分の 1 を使い、前処理は超音波-ヒートブロック法で行った。超音波-ヒートブロック法は、圧力容器酸分解法とは異なり、大気粒子を捕集したフィルターまでも分解する方法ではなく、捕集フィルターから大気粒子を脱離させ、大気粒子を分解あるいは元素成分を抽出する方法である。分解されずに存在する大気粒子は ICP/MS で分解・イオン化される。超音波-ヒートブロック法は、National Institute of Standards & Technology (NIST, USA) の Standard Reference Material 2783 (Air Particulate on Filter Media) を用いて分析精度を確認済である。超音波-ヒートブロック法の手順は以下のとおりである。(1) ヒートブロック専用容器に捕集フィルターを入れる。(2) 1% HNO_3 を 10 mL 加える。(3) 超音波脱離 (15 ~ 20 分)。(4) ヒートブロック分解 (80 $^{\circ}C$ 、1 時間)。(5) 超音波脱離 (15 ~ 20 分)。(6) 分析試料を直接 ICP/MS に注入。

石英繊維フィルター (HV-Qz) 試料を用いて炭素成分 (元素炭素 EC、有機炭素 OC、全炭素 TC) と有機成分 75 成分を分析した。EC、OC、TC は HV-Qz フィルターの 2 箇所から 8 mm Φ を打ち抜き、熱分離・光学補正式炭素分析計 (Model 2001 Carbon Analyzer, DRI) により IMPROVE プロトコルで分析し、2 つの分析値を平均した。分析中の OC 炭化は反射光で補正した。

有機成分は誘導体化 GC/MS により分析した。対象とした有機成分はレボグルコサン、ジカルボン酸 (Maleic acid, Succinic acid, Fumaric acid, Glutaric acid, Adipic acid, Pimelic acid, Suberic acid, Azelaic acid, Sebacic acid)、 $C_{18} \sim C_{36}$ *n*-アルカン、多環芳香族炭化水素類 (PAHs; Phenanthrene, Anthracene, Fluoranthene, Pyrene, Retene, Cyclopenta[cd]pyrene, Benzo[a]anthracene, Chrysene, Benzo[b]fluoranthene, Benzo[k]fluoranthene, Benzo[e]pyrene, Benzo[a]pyrene, Perylene, Indeno[1,2,3-cd]pyrene, Dibenzo[a,h]anthracene, Picene, Benzo[ghi]perylene, Coronene)、フタル酸類 (Phthalic Acid, Isophthalic Acid, Terephthalic Acid)、ホパン・ステラン類 (ABB-20R-C27-Cholestane, AAA-20S-C27-Cholestane, ABB-20R-C28-Methylcholestane, ABB-20R-C29-Ethylcholestane, 17A(H)-22,29,30-Trisnorhopane, 17A(H)-21B(H)-30-Norhopane, 17A(H)-21B(H)-Hopane)、Pinonic Acid、そして Vanillin, Acetovanillone, Syringaldehyde, Pimaric Acid, Iso-Pimaric Acid, Dehydroabietic Acid, Abietic Acid, Monopalmitin, Squalane, Monoolein, Monostearin, Cholestanol, Cholesterol, Coprostanol, Stigmasterol, B-Sitosterol, Stigmastanol である。まず、試料中の炭素量が 300 ~ 600 μg 程度になるよう、HV-Qz フィルターの 1/16 ~ 1/4 を放射状に切り出し、内標準物質を添加した後、ジクロロメタン 30 mL で 20 分 \times 2 回、アセトン 30 mL で 20 分 \times 2 回超音波抽出した。抽出液中に黒い固体粒子が顕著に見られた場合は遠心分離した。抽出液はロータリーエバポレーターで濃縮後、シリジフィルター (Whatman, Puradisk, 0.45 μm PTFE) で濾過し、窒素パージにより再度濃縮した。この濃縮液を 2 分割した後、一方を窒素パージにより乾固させ、誘導体化試薬 N,O-bis-(trimethylsilyl) trifluoroacetamide/10% Trimethylchlorosilane (BSTFA/10% TMCS, Fluka) 50 μL とジクロロメタン/ヘキサン (1:1) 150 μL を加え、70 $^{\circ}C$ で 2 時間静置し、ヒドロキシ基とカルボキシ基をトリメチルシリル化した。この試料を GC/MS で測定し、相対検量線を用いて定量した。

GC の装置と分析条件は以下のとおりである。GC には 6890A (Agilent Technologies) を、カラムには DB-5MS (Agilent Technologies; 30 m \times 0.25 mm i.d. \times 0.25 μm film thickness) を用いた。オープンの昇温条件は 80 $^{\circ}C$ (3 min) \rightarrow 5 $^{\circ}C$ /min

→ 300℃ (25 min) とした。オートサンプラー (ATLAS、FOCUS) を用い、試料 1 μL を注入した。注入口温度は 275℃、注入法は Splitless (パージ時間は 1.5 min、流量 50 mL/min) とした。キャリアーガスは He で、流量 1.0 mL/min (一定流量モード) とした。GC/MS インターフェースの温度は 320℃ とした。MS の装置と分析条件は以下のとおりである。MS には小型の二重収束型質量分析計 (JMS-GC mate II、日本電子) を用いた。イオン源温度は 280℃、イオン化法は電子イオン化 (70 eV、300 μA) とした。低分解能 (分解能 1,000、磁場スイッチング) で Scan 測定 (m/z 35-500) した。検出器電圧は 290V、プリアンプは× 100、アテニューエーターは× 1/16、フィルターは 1 とした。

2.1.2.3 オンライン測定

(1) 飛行時間型エアロゾル質量分析 (ToF-AMS)

エアロゾルの化学成分をリアルタイムで分析するため、エアロダイン社製の AMS を用いた観測を行った (図 1)。AMS は、0.1 μm 以下の粒子を 600℃ に加熱して得られる蒸気を電子イオン化質量分析計で分析する装置であり、硝酸塩エアロゾル (NO₃)、有機エアロゾル (Org)、硫酸塩エアロゾル (SO₄)、アンモニウム塩エアロゾル (NH₄)、及び塩化物エアロゾル (Cl) 濃度を測定できる。さらに、AMS の質量スペクトルを解析することにより、有機エアロゾルの酸化の度合いや燃焼由来エアロゾルの相対的な寄与を評価することが可能である。

10月1日～29日の間、国立環境研究所内の大気汚染質実験棟6階において飛行時間型エアロゾル質量分析計 (ToF-AMS) を用いた観測を行った。PM₁₀ のサイクロンを備えた外径 1/2 インチ、長さ 9m の銅パイプを捕集管として外気を 3 L/min で捕集し、捕集した空気の一部を AMS の観測に用いた。AMS の観測は 10分サイクルで行った。AMS の感度は観測の前後にアトマイザーと分級器を用いて発生させた 350 nm の硝酸アンモニウム粒子を用いて校正した。



図 1 国立環境研究所大気汚染質実験棟に設置されたエアロダイン社製 ToF-AMS

(2) スス粒子エアロゾル質量分析 (SP-AMS)

国立環境研究所ナノ粒子健康影響実験棟の裏に測定装置を設置して 2015 年 10 月 7 日から 30 日の間、大気観測した。ただし、途中設備点検のための停電があり、10 月 16 日から 21 日の間は観測を一時中断した。

各測定装置にそれぞれ導電性チューブを接続し、チューブの先を屋外に突きだして試料空気を取り込んだ。Soot particle-Aerosol mass spectrometer (SP-AMS、Aerodyne) では PM₁₀ の難燃性ブラックカーボン (rBC) 等のエアロゾル主要成分を 3 分間の時間分解能で測定した。SP-AMS は、イオン化部において、波長 1064 nm の Nd:YAG 連続発振型レー

ザーを使用し、レーザー誘起白熱法により光吸収性の rBC を含むエアロゾルを蒸発させる。蒸発された成分は、電子衝撃法でイオン化されて高分解能飛行時間型質量分析計 (HR-ToF-MS) で測定される。SP-AMS には従来の 600 °C に加熱されたタングステン蒸発器も備わっているため、レーザー蒸発器オフ時は従来の AMS と同様の測定となる。本研究ではタングステン蒸発器はオンにしたまま、レーザー蒸発器のオンオフを 3 分毎に切り替えて測定した。その他の装置としてエサロメータ、SMPS を使用し、それぞれ PM_{2.5} 中の Equivalent BC (EBC: 測定波長 λ=370、470、520、590、660、880、950 nm)、個数粒径分布を 1-3 分間の時間分解能で計測した。

SP-AMS のデータの解析には High Resolution ToF-AMS Analysis Toolkit v1.16 を用いた。本研究では rBC 濃度はカーボン数 1 から 16 の炭素クラスターイオン (C_x⁺) とそれらの ¹³C を含めて算出した。

SP-AMS の粒子の捕集効率 (CE) は (1) 式で表される。

$$CE = E_L \times E_S \times E_B \quad (1)$$

ここで E_L : エアロダイナミックレンズ内の粒子の通過効率、 E_S : 粒子線の広がりによって影響される蒸発器の捕捉効率、 E_B : タングステン蒸発器における粒子の跳ね返りに影響される捕集効率である。 E_L は粒径 60-600 nm では 1 である。タングステン蒸発器による加熱のみの場合 (非難燃性物質が測定対象) は E_B が支配的になり、レーザー蒸発器のみの場合 (rBC 及びそれと内部混合している物質が測定対象) は E_S のみ関係する。両蒸発器を組み合わせた場合は上記の足し合わせで決まり、rBC と内部混合している非難燃性物質に関しては E_B 及び E_S が関わってくる。CE は 1 として大気中濃度に換算した。よって、本稿で報告する SP-AMS で測定された濃度は下限値となる。

観測前と一時中断後には、藤谷ら²⁾と同様の方法で PSL 粒子を用いた粒径軸のキャリブレーション、硝酸アンモニウム及びリーガルブラックカーボン (RBC: REGAL 400R pigment black, Cabot Corp.) 粒子を用いたイオン化効率のキャリブレーションを行った。

(3) ブラックカーボン測定 (COSMOS)

物質が燃焼する場合、いわゆる「煤」と呼ばれる黒色の炭素成分 (黒色炭素: Black Carbon: BC) が放出される。今回の野焼きの調査においても、BC は大気中に放出されると考えられるため、BC の測定を行った。

BC は、KANOMAX 社製のブラックカーボンモニター (Black Carbon Monitor: BCM Model 3130) を国立環境研究所内の大気汚染実験棟 5 階に設置し、観測した。5 階の窓から 1/2 インチの銅製配管を 1 m 程度屋外に突出させ、取り入れ口には PM_{2.5} サイクロンを取り付け粗大粒子を除外した。1/2 インチ配管から 1/4 インチ銅製配管に変換し、導電性チューブで BCM のインレットに接続した。

BCM は加熱部、捕集部、測定部からなり、加熱部では粒子を 400 °C に加熱して BC に吸着している有機物や硫酸イオンなど散乱性の物質を脱着させ、BC を熱抽出している。BC はテープフィルターに捕集され、光吸収量の変化をフォトダイオードで検出し、濃度を測定している。

観測期間は 2015 年 9 月 24 日から 10 月末まで継続したが、装置の不具合などもあり欠測した日もあった。

2.1.3 結果と考察

2.1.3.1 フィルター試料の質量と組成

全測定期間における PM_{2.5} と主要成分の大気濃度のトレンドを図 2 に示す。各試料の PM_{2.5} 濃度は 6.5 ~ 27.1 (平均 15.1) µg/m³ であった。どの日も概ね有機物の濃度が最も高く、次いで硫酸イオン、アンモニウムイオン、元素状炭素が大きな比率を占めた。期間内でのこれらの組成の変動は比較的小さく、PM_{2.5} が最大となった 10 月 9 日 ~ 12 日には EC と OC 濃度も最大となった。

有機物 (OCR×1.8) 濃度と粒子質量 (PM) 及び代表的な成分の濃度との散布図を図 3 に示す。有機物濃度と粒子質量濃度、元素状炭素濃度 (ECR) は高い相関を示した。レボグルコサンは、繊維質 (セルロース) が熱分解する過程で

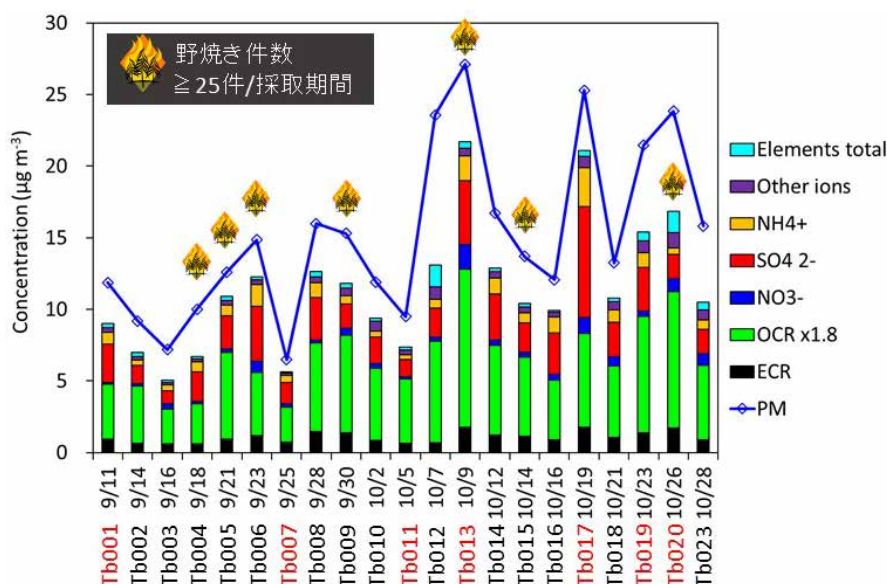


図2 PM_{2.5} 質量と主成分の大気中濃度

赤字は重点解析試料。Elements Total は Na、Mg、K、Ca を除く Be ~ U の測定元素の合計値。ECR と OCR は炭素分析の際の炭化分を反射光で補正した後の EC と OC の値。OCR を 1.8 倍したものを有機物量とみなした。

発生するため、野焼き（バイオマス燃焼）のよいマーカー（指標）となる。そのレボグルコサンは有機物と高い相関を示したことから、野焼きの寄与があることが示唆された。無機物のうち野焼きなどバイオマス燃焼のマーカーとしてしばしば用いられる K⁺ も有機物と弱い相関があったが、バイオマス燃焼のマーカーとなり得ると考えられた Stigmasterol は有機物との相関は無かった。主に燃焼起源と考えられる *n*-アルカン（一例として C₃₂ *n*-alkane）と PAHs（一例として Benzo[a]pyrene）は有機物と弱い相関を示した。二次有機粒子（SOA）と人為起源 SOA（ASOA）のマーカーになり得るジカルボン酸（一例として Oxalic acid）と Phthalic acid は有機物と弱い相関を示した一方、植物起源 SOA（BSOA）のマーカーである Pinonic acid は有機物との相関は無かった。

観測期間の大気中のレボグルコサン濃度の経時変化を図4に示す。レボグルコサン濃度は 16 ~ 116 ng/m³ であり、同地点での 2012 年 9 月 ~ 10 月の月平均値（70 ~ 90 ng/m³）に近く、冬季のさいたま市（140 ~ 2,900 ng/m³）³⁾ よりは低めだった。図4にはつくば市内の同じルートを毎日見回った際に発見された野焼き件数（2.3.1 参照）を示す。レボグルコサン濃度と野焼き件数との間には正の相関（R² = 0.35）が認められた。

2.1.3.2 オンライン測定

(1) 飛行時間型エアロゾル質量分析 (ToF-AMS)

期間中に測定された NO₃、Org、SO₄、及び NH₄ の濃度を示す（図5 a）。期間中の Org、NO₃、SO₄、NH₄、及び Chl の平均濃度は、それぞれ 8.2、1.3、3.2、0.8 及び 0.3 µg/m³ であり有機エアロゾル濃度が卓越していた（図5 b）。また、AMS で測定された平均化学成分濃度の合計は 13.8 µg/m³ であった。野焼きの指標として、ToF-AMS で測定された C₂H₄O₂ フラグメント濃度及び COSMOS（後述）で測定された BC 濃度の時間変化を調べた（図5 c）。C₂H₄O₂ フラグメントは植物燃焼有機エアロゾルの主要成分であるレボグルコサン（図5 d）の電子イオン化により生成するフラグメントの陽イオン（*m/z* 60）であり、レボグルコサンの -CH(OH)CH(OH)- 構造が壊れずに残ったものである。C₂H₄O₂ フラグメント濃度のピークは BC のピークと一致していた。

ToF-AMS で測定された C₂H₄O₂ フラグメント濃度を GC/MS で測定されたレボグルコサン濃度と比較した（図6 a）。レボグルコサン測定のためのフィルターの交換頻度は 2 ~ 3 日であったため、各フィルター捕集期間に得られた ToF-AMS のデータを平均して比較した（図6 b）。C₂H₄O₂ フラグメント濃度とレボグルコサン濃度との間には統計的に有意な相関がみられた（R² = 0.82、*p* < 0.05）。

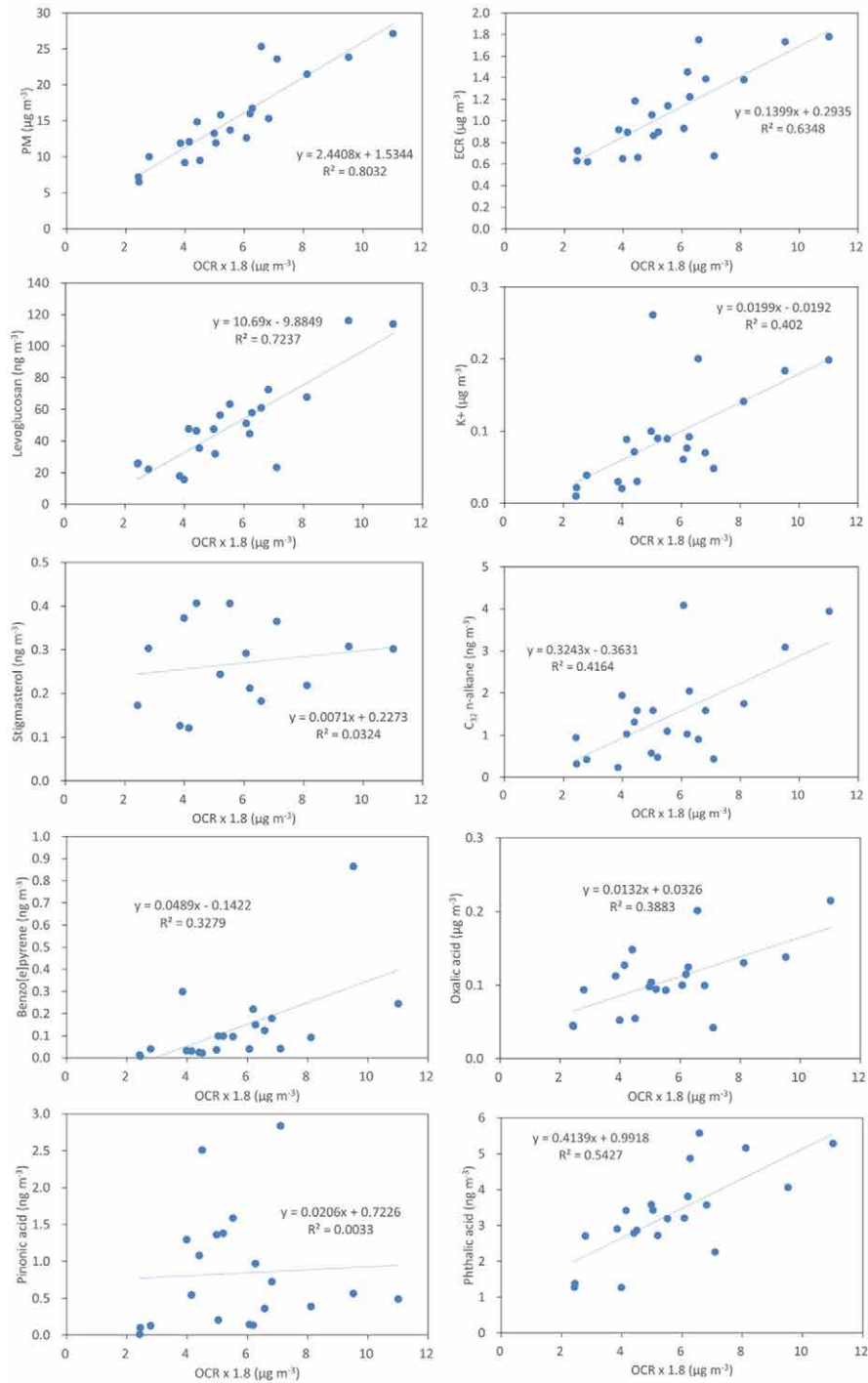


図3 有機物と各種成分の濃度の関係

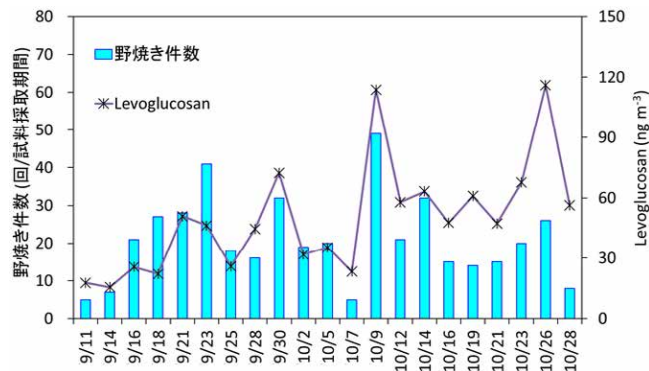


図4 レボグルコサン濃度と野焼き件数

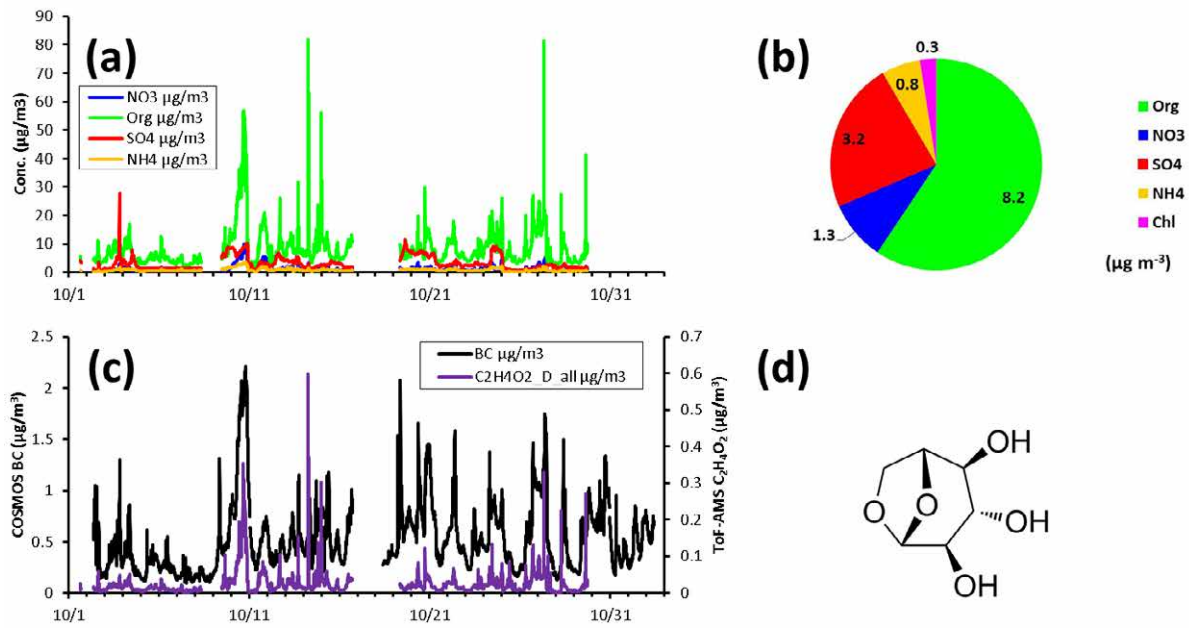


図5 (a) ToF-AMS で測定されたエアロゾル化学成分濃度の変化、(b) 期間中の各エアロゾル化学成分の平均濃度、(c) ToF-AMS で測定されたレボグルコサン由来の $C_2H_4O_2$ フラグメント濃度と COSMOS による BC 濃度の比較、及び (d) レボグルコサンの化学構造式

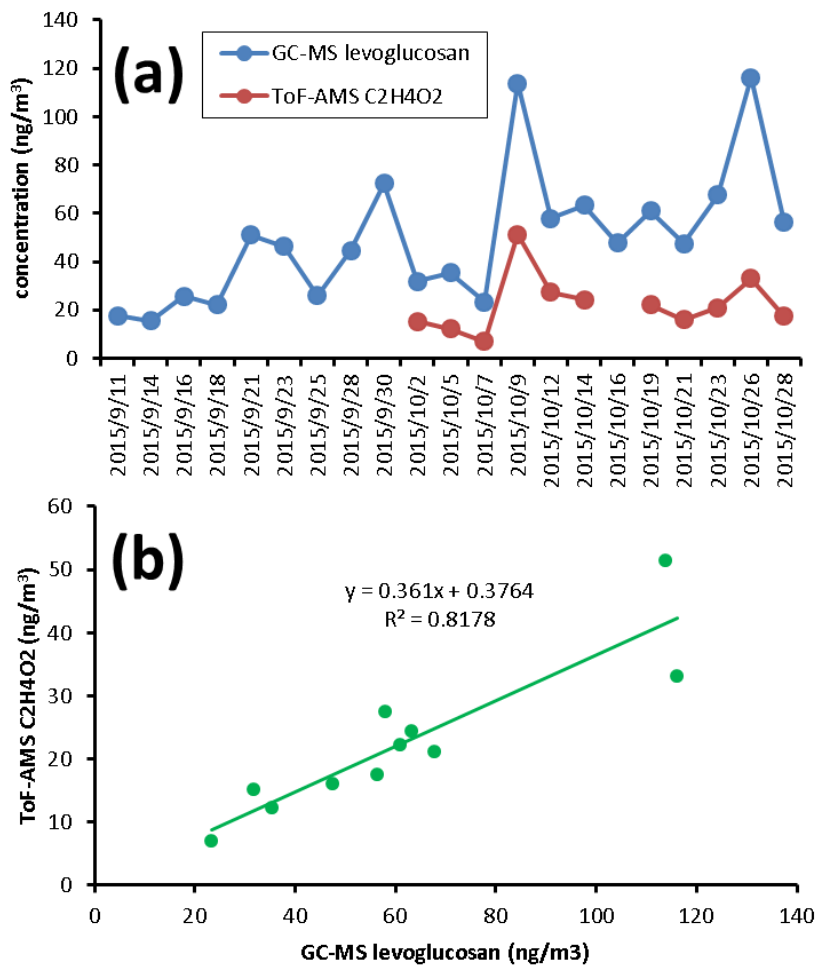


図6 (a) 誘導体化 GC/MS で決定されたレボグルコサン濃度と ToF-AMS で測定された $C_2H_4O_2$ フラグメント濃度の時間変化及び (b) レボグルコサン濃度の関数としてプロットした $C_2H_4O_2$ フラグメント濃度

有機エアロゾルの酸化に関わる指標 (f44) と有機エアロゾルにレボグルコサンが占める割合に関わる指標 (f60) の時系列 (図7) 及びこれらとの関係⁴⁾ をマッピングした (図8)。f44 は、 m/z 44 の信号強度を Org で割った値であり、有機エアロゾルのエイジングの進行度の指標として用いられる。都市部など比較的酸化が進んでいない二次有機エアロゾルでは $f44 < 0.1$ であるが、リモート地域では有機エアロゾルのエイジングにより最大で $f44 = 0.3$ 程度まで増える⁵⁾。本研究の f44 の測定結果 (0.07 ~ 0.3) は、観測された有機エアロゾルが中程度~高度にエイジングしており都市近郊の結果として典型的であることを示していた。f60 は、 m/z 60 の信号強度を Org で割った値である。 m/z 60 の信号は、主に $C_2H_4O_2$ フラグメントによるものである。木材や植物の燃焼により発生した有機エアロゾルを直接 AMS で測定すると、

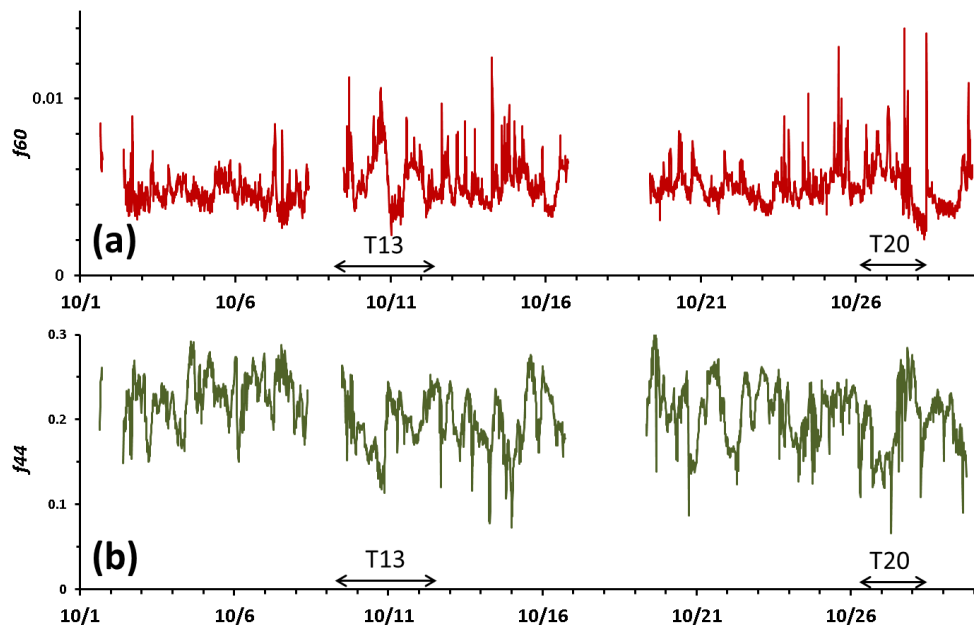


図7 観測期間中に測定された (a) 有機エアロゾルの酸化に関わる指標 (f44) 及び (b) 有機エアロゾルにレボグルコサンが占める割合に関する指標 (f60)。 m/z 60 のイオン信号は主に $C_2H_4O_2$ フラグメントによる。

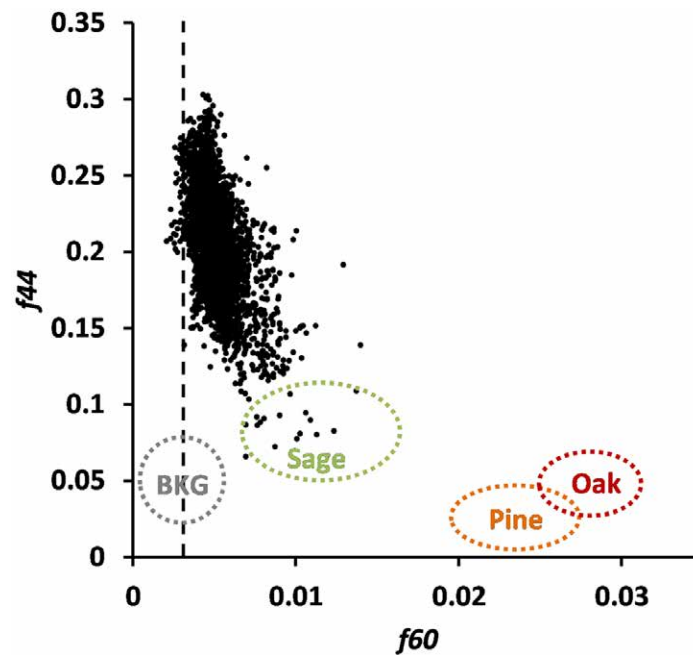


図8 有機エアロゾルの酸化に関わる指標 (f44) と有機エアロゾルにレボグルコサンが占める割合に関する指標 (f60) の関係

測定点は $f_{60}=0.007 \sim 0.033$, $f_{44}<0.1$ の領域に現れる⁴⁾。他方、本研究の f_{60} の観測結果は $0.003 \sim 0.015$ であった。本研究の測定値のうち f_{60} が 0.01 以上のときには、 f_{44} が 0.15 以下となっていた。野焼きの影響が強い場合には主に発生源からの一次有機エアロゾルの影響で酸化がやや低下し中程度に酸化が進んだ状態になったと考えられる。一方、後の章で議論するように、 f_{60} の値が高い T13 及び T20 の測定期間中にオキシダント濃度や HO-1 の値も比較的高い傾向があった。野焼きの影響を受け中程度にエイジングされた有機エアロゾルでは、オキシダント濃度や HO-1 の値が高くなる可能性があると考えられる。

(2) スス粒子エアロゾル質量分析 (SP-AMS)

図9に観測期間の測定値を示す。EBCとrBCを比較すると傾きは約0.5 ($r=0.95$) となった。測定粒径対象の違いを無視すると、捕集効率はおよそ0.5程度と考えられる。硫酸イオン、硝酸イオン、アンモニウムイオン、塩化物イオン、OA、rBCを合計した濃度のうち、OA、rBCはそれぞれ60%、5% (測定期間中平均値) を占めていた。

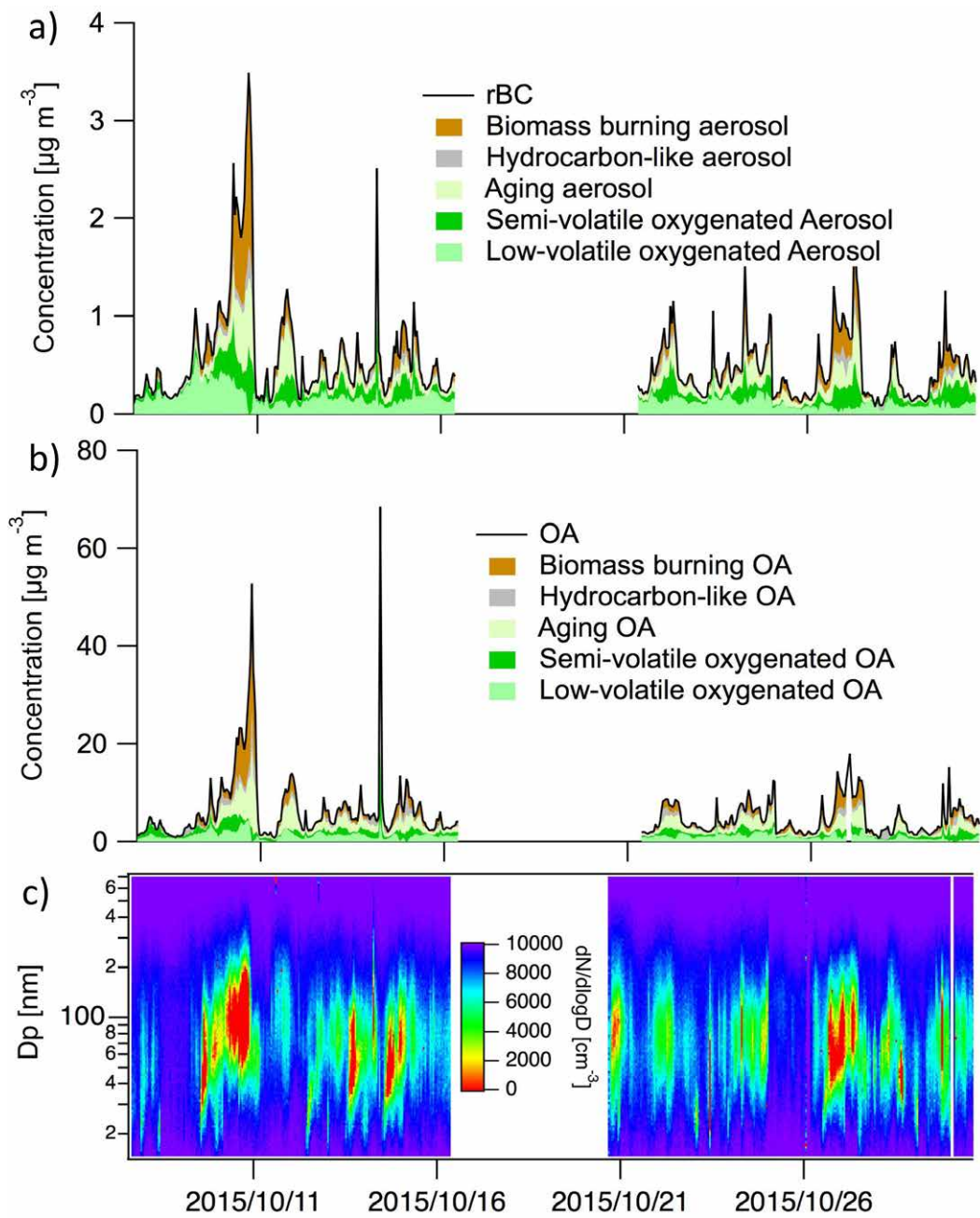


図9 観測期間の時系列 a) rBC及びPMF解析によるrBC中の因子 b) OA及びPMF解析によるOA中の因子 c) 個数濃度粒径分布

(3) ブラックカーボン測定 (COSMOS)

図10にBCの測定結果を示す。濃度が低い場合には $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度であるが、高い時は $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度を超える場合もあった。10月10日には最高で $2.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を記録したが、その日は野焼きが多く観察された日であった。野焼きの頻度のBCの濃度変動はある程度相関があるように見られる。

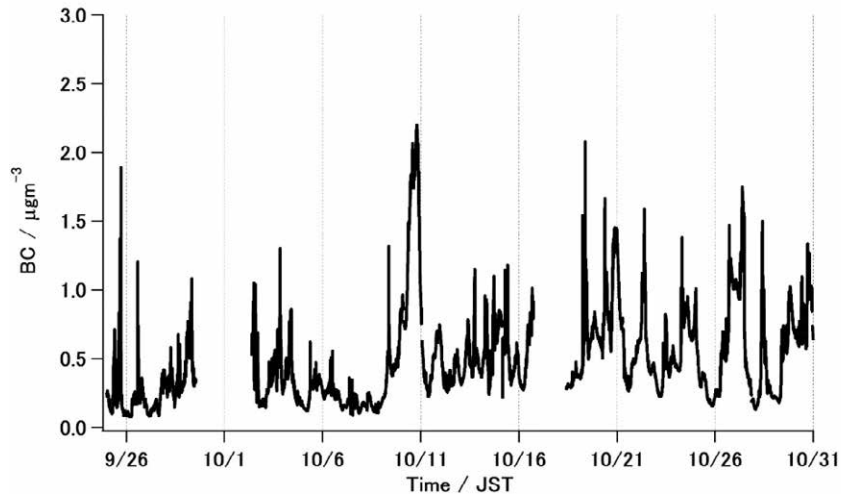


図10 BC (COSMOS) の濃度変動

2.1.3.3 有機物 (OA) への野焼きの寄与推定

野焼きの発生源試料中のレボグルコサン/OC比 (平均 13%)⁶⁾ と大気試料の同比から、PM_{2.5} 中のOC濃度に対する野焼きの寄与率を推定したところ、 $12.2 \pm 3.5\%$ であった (図11)。寄与率と野焼き件数との間には弱い相関 ($R^2=0.31$) が認められた。

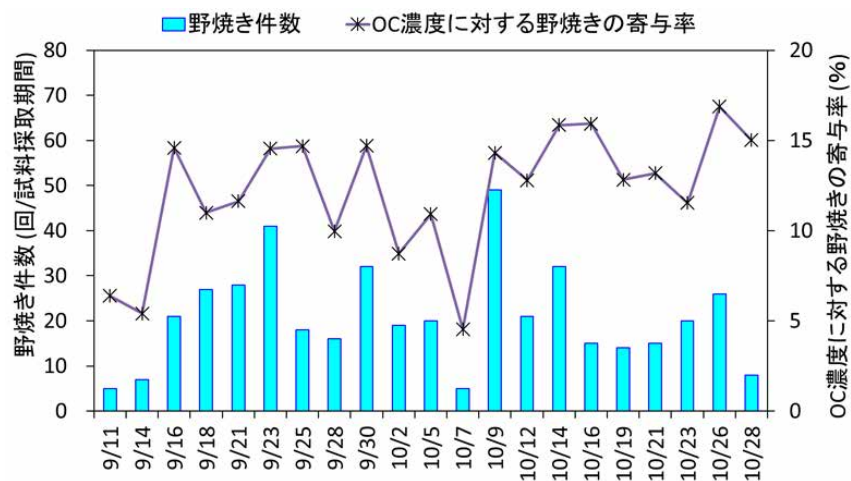


図11 PM_{2.5} 中OC濃度に対する野焼きの寄与

2.1.3.4 黒色炭素 (BC) への野焼きの寄与推定

SP-AMS データの高分解能質量スペクトル解析で得られたレーザー蒸発器オフ時に測定された有機エアロゾル (OA) 及びレーザー蒸発器オン時に測定されたOAとrBCを対象とし、それぞれにそれらの起源を考察するために Positive Matrix Factorization (PMF) 解析を行った。解析には PMF Evaluation Tool (ver. 3.04A)⁷⁾ を用いた。

PMF 解析とは一種の因子分析手法であり、有機物 (Org) の時系列データは (2) 式で表される。

$$Org_{ij} = \sum_{p=1}^P ts_{ip}ms_{pj} + e_{ij} \quad (2)$$

ここで、 Org_{ij} : 時刻 i のイオンフラグメント j の濃度、 ts_{ip} : 時刻 i のファクタ p の濃度、 ms_{pj} : ファクタ p におけるイオンフラグメント j の寄与、 e_{ij} : 時刻 i のイオンフラグメント j の残渣、 P : ファクタ数である。また、推定の誤差を (3) 式で表す。

$$Q = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \left(\frac{e_{ij}}{\sigma_{ij}} \right)^2 \quad (3)$$

ここで σ_{ij} : 測定誤差である。

Q 値は因子数を増やすと小さくなり、Q 値が最小となる因子数を選択することになるが、現実的には因子数を増やすと、大気の実現象との対応が難しいこともあり、本研究では因子数を 5 とした。さらに、PMF 解析の解は行列の回転の自由度に応じて取り得るが、PMF Evaluation Tool における f_{peak} 値は、回転をコントロールするパラメータである。本研究では各因子数の解析において f_{peak} 値を -1 から 1 の範囲を 0.2 刻みで振って解析結果を得た。 f_{peak} 値によって各因子の割合が大きく変化しなかったことから、本稿では $f=0$ の解析結果を示す。本稿ではレーザー蒸発器オン時の PMF 解析結果の因子名も便宜的に OA の因子名に準じて記す。また、rBC に対する各因子の寄与は、まず各因子の OA と rBC のうち、rBC の寄与を求め、次に各因子の濃度を乗じて各因子の rBC の濃度を算出して求めた。

大気観測結果や PMF 解析結果を解釈するため、野焼き粒子の指標物質であるレボグルコサンの試薬を用いた加熱凝縮法によるレボグルコサン粒子発生実験及び稲藁、小枝の燃焼実験を行い、それらの粒子も SP-AMS、エサロメータ等で計測した。

PMF 解析における各因子の解釈は、因子の日内変動パターン、既知の発生源や物質、あるいは過去に得られた OA 質量スペクトルとの類似性、他の汚染物質濃度との時系列データの相関関係などから、総合的に行った。

バイオマス燃焼 (BB) 由来の因子：燃焼実験で得られた稲藁の OA 質量スペクトルとの類似性やレボグルコサン粒子の質量スペクトルとの類似性、またレボグルコサンのフラグメントイオンである $C_3H_5O^+$ ($m/z=57.034$)、 $C_2H_4O_2^+$ ($m/z=60.0211$)、 $C_3H_5O_2^+$ ($m/z=73.029$) の OA に対する寄与が大きく、この因子は、これらのイオンとの時間変化も一致して相関が高かった (図 12b) ことから BB と関連する因子と判断した。またレーザー蒸発器オン時のデータでは、野焼きの指標となるカリウムのシグナルも BB の因子濃度が高い場合に大きくなる傾向であった (図 12a)。

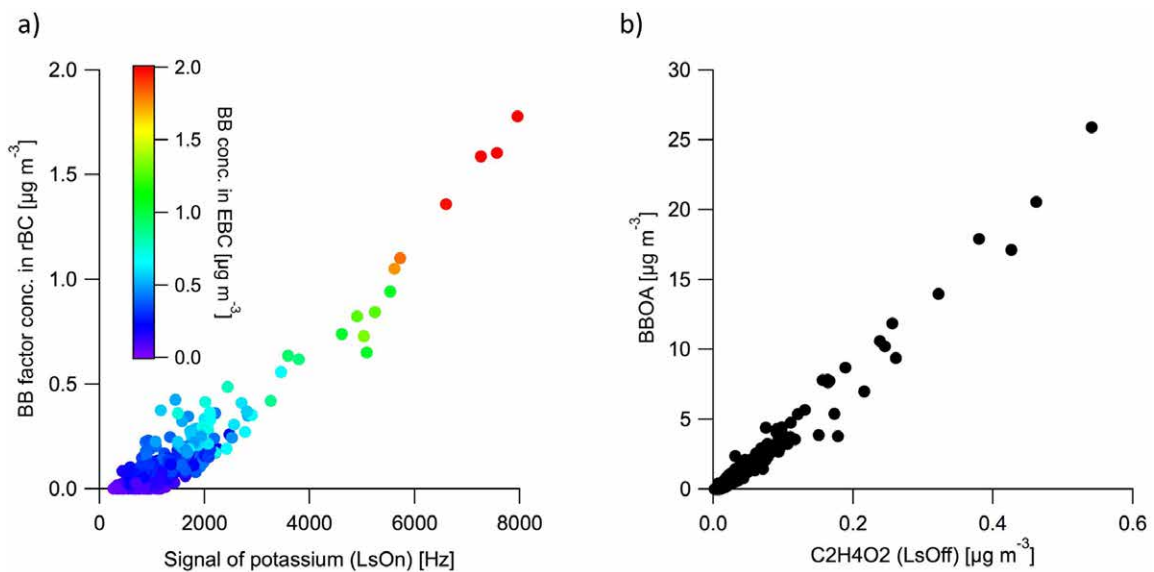


図 12 PMF 解析結果と野焼き粒子の指標物質との比較

a) レーザー蒸発器オン時 b) レーザー蒸発器オフ時

図 13 にレーザー蒸発器オフ時及びレーザー蒸発器オン時の PMF 解析結果を比較して示す。いずれの測定条件でも似た変化を示した。レーザーオン時の方の濃度が系統的に高いが、レーザー蒸発器オン時は rBC も含まれていること、捕集効率やイオン化効率が蒸発器の種類で異なると考えられるものの、OA の校正結果はレーザー蒸発器オフ時の結果を採用していることなどが原因と考えられる。また、図 9 の rBC、OA 中には PMF 解析による各因子の内訳も示している。観測期間中の BB 由来の因子の寄与の平均値は OA 中の 18.6%、rBC 中の 15.6% であった。EBC の光吸収の波長依存性⁸⁾ から求まる EBC に対する BB の寄与 (図 12a) は期間中平均で 21.8% であったことから、PMF 解析結果とおおむね整合する結果となった。10 月 10 日は OA、rBC の濃度が高まっており、特に BB 由来の因子の濃度が高くなっている。この日は、つくば市内の巡回目視による野焼き件数も比較的多い日であり⁹⁾、整合的な結果であった。さらに観測期間中を平均して得られる日内変動をみると BB 由来の因子は OA、rBC とともに濃度ピークが午前 (6 ~ 11 時) と午後 (16 ~ 18 時) にあった。野焼き件数が午前と午後に多いこと⁹⁾とも整合した。

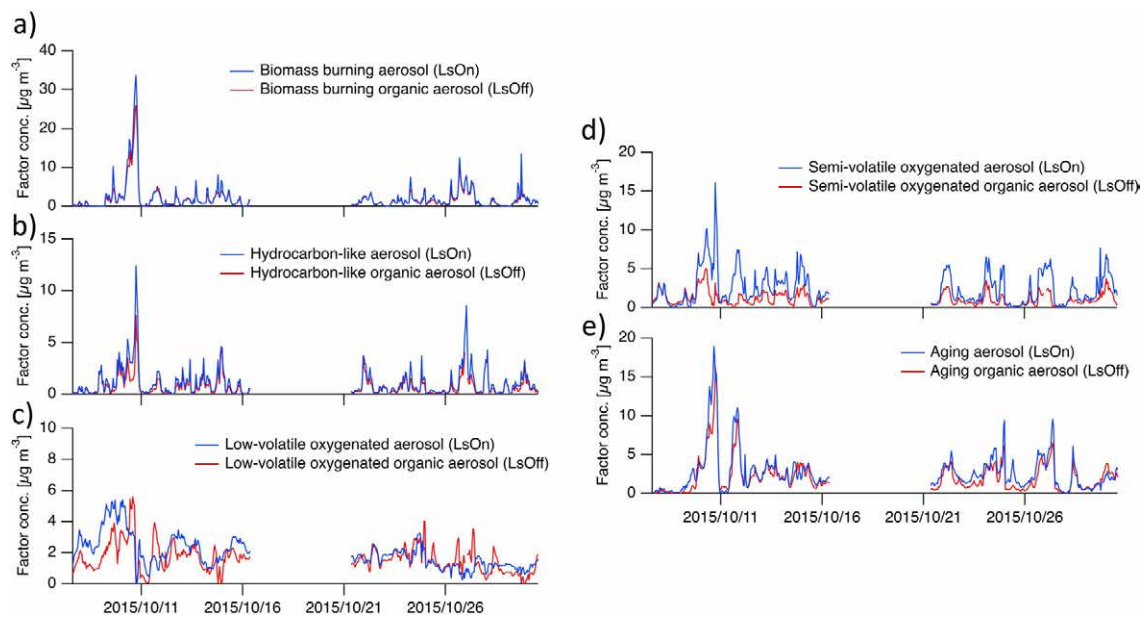


図 13 レーザー蒸発器オン、オフ時の PMF 解析結果

図 14 に発生源の測定で得られた炭素クラスターイオン (C_x^+) 質量スペクトルと PMF で分けられた因子のスペクトルを示す。なお、 C^+ は有機物のフラグメントが干渉する可能性があるため、解析からは除いた。 C_x^+ 質量スペクトルについて、BB 由来の因子と発生源粒子 (DEP、A 重油燃焼、稲藁燃焼、小枝燃焼) との類似性をユークリッド距離で評価したところ、稲藁燃焼粒子が最も類似するスペクトルであった。 C_x^+ 質量スペクトルは OA 質量スペクトルに比べて知見が少ない状況であるが、 C_x^+ 質量スペクトルによる発生源の識別が可能であることが示唆された。

2.1.4 まとめ

稲藁などの野焼きが多く行われる秋季に、大気中の $PM_{2.5}$ の質量濃度と毒性に対して野焼きがどの程度関与しているかを明らかにするため、2015 年 9 月 ~ 10 月につくば市 (国立環境研究所) で大気観測を行った。フィルター捕集と各種化学分析を行ったほか、TOF-AMS、SP-AMS、BC 計 (COSMOS) によるオンライン分析を行い、 $PM_{2.5}$ の質量濃度と化学組成を把握した。燃焼により排出される BC、植物の燃焼で放出されるレボグルコサンやそのフラグメントの情報から野焼きの発生件数と大気中での濃度の変動を比較した。野焼き発生件数の多かった 10 月 9 ~ 12 日ではレボグルコサン濃度が $120ng/m^3$ 程度と比較的高く、レボグルコサンの濃度と野焼き件数のトレンドは類似していた。レボグルコサンと PM に含まれる OC の比から、野焼きは全 OC に対し $12.2 \pm 3.5\%$ の寄与があると推定された。AMS 観測 (10 月 7 日 ~ 30 日の期間) の結果を用いて因子分析をしたところ、植物燃焼起源の OA の寄与は全 OA の 19%、BC への寄与は 16% と推定された。

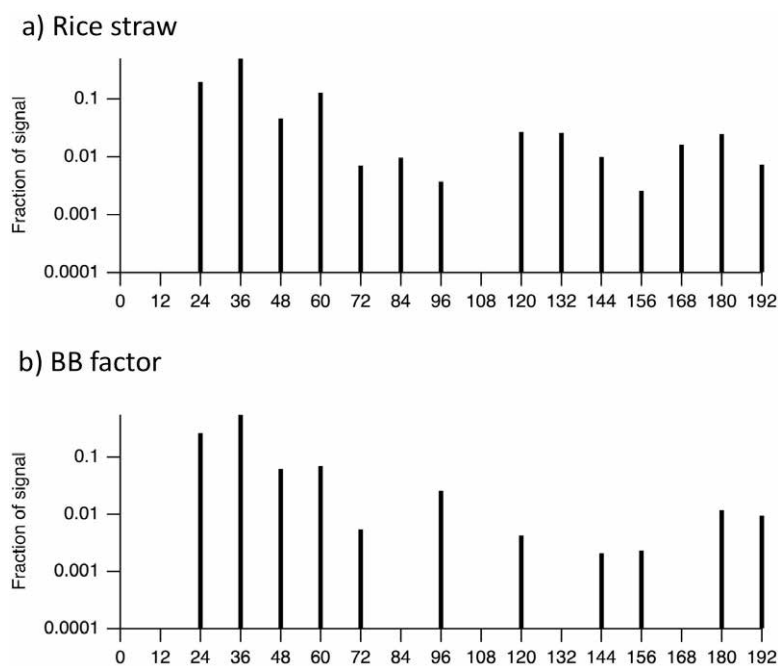


図 14 炭素クラスターイオン (C_x^+) 質量スペクトル
a) 稲藁燃焼粒子 b) PMF 解析による BB の因子

引用文献

- 1) 兼保直樹 (2010) ハイボリューム・エアサンプラー用 $PM_{2.5}$ インパクター (HVI2.5) の開発. 大気環境学会誌, 45, 171-174.
- 2) 藤谷雄二, 疋田利秀, 下野彰夫 (2017) Soot Particle-AMS によるブラックカーボン測定の性能評価. エアロゾル研究, 32, 20-28.
- 3) 萩野浩之, 小瀧美里, 坂本和彦 (2006) さいたま市における初冬季の微小粒子中のレボグルコサンと炭素成分. エアロゾル研究, 21, 38-44.
- 4) Cubison M. J., Ortega A. M., Hayes P. L., Farmer D. K., Day D., Lechner M. J., Brune W. H., Apel E., Diskin G. S., Fisher J. A., Fuelberg H. E., Hecobian A., Knapp D. J., Mikoviny T., Riemer D., Sachsel G. W., Sessions W., Weber R. J., Weinheimer A. J., Wisthaler A., Jimenez J. L. (2011) Effects of aging on organic aerosol from open biomass burning smoke in aircraft and laboratory studies. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 12049-12064.
- 5) Ng N. L., Canagaratna M. R., Jimenez J. L., Chhabra P. S., Seinfeld J. H., Worsnop D. R. (2011) Changes in organic aerosol composition with aging inferred from aerosol mass spectra. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 6465-6474.
- 6) Fushimi A., Saitoh K., Hayashi K., Ono K., Fujitani Y., Villalobos A.M., Shelton B.R., Takami A., Tanabe K., Schauer J.J. (2017) Chemical characterization and oxidative potential of particles emitted from open burning of cereal straws and rice husk under flaming and smoldering conditions, *Atmospheric Environment*, 163, 118-127.
- 7) Ulbrich I. M., Canagaratna M. R., Zhang Q., Worsnop D. R., Jimenez J. L. (2009) Interpretation of organic components from Positive Matrix Factorization of aerosol mass spectrometric data. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 2891-2918.
- 8) Sandradewi J., Prévôt A. S. H., Szidat S., Perron N., Alfarra M. R., Lanz V. A., Weingartner E., Baltensperger U. (2008) Using aerosol light absorption measurements for the quantitative determination of wood burning and traffic emission contributions to particulate matter. *Environmental Science & Technology*, 42, 3316-3323.
- 9) 富山 一, 田邊 潔, 茶谷 聡, 小林伸治, 藤谷雄二, 古山昭子, 佐藤 圭, 伏見暁洋, 近藤美則, 菅田誠治, 森野 悠, 早崎将光, 小熊宏之, 井手玲子, 日下博幸, 高見昭憲 (2017) 野焼き発生時の時間分布調査および稲作残渣野焼きによる大気汚染物質排出量の日変動推計. 大気環境学会誌, 52, 105-117.

2.2 サブテーマ2 毒性評価

2.2.1 はじめに

疫学的調査研究により、大気中微小粒子状物質（PM_{2.5}）の短期曝露が循環器・呼吸器疾患の発症や死亡率と関連することが示されている^{1,2)}。PM_{2.5}は元素状炭素、有機炭化水素、硫酸塩、硝酸塩、重金属などによって構成されており、これらの物質によって誘導される酸化ストレスが呼吸器・循環器系疾患を引き起こすと考えられている³⁾。粒径によりPM_{2.5}と総称しているものの、PM_{2.5}は人為起源や自然起源の様々な発生源から排出された粒子と、排出された揮発性有機化合物（volatile organic compounds: VOC）が大気中で光化学反応などの二次生成反応を経て形成された粒子の混合物である。一方、森林火災や焼き畑などの植物燃焼由来粒子は世界的には主要なPM_{2.5}の一次・二次発生源である。森林火災などで発生するPM_{2.5}も燃焼生成物であり発がん物質などを含む⁴⁾。また、疫学研究では、泥炭火災時に喘息・慢性閉塞性肺疾患・肺炎・心不全による救急来院が有意に増加すること⁵⁾、都市部においても、ディーゼル車やガソリン車由来のPM_{2.5}よりバイオマス燃焼が呼吸器疾患による救急来院に正の相関があることが報告されている⁶⁾。日本においても規制により減少してはいるものの、自然環境保全としての葦焼きや農業残渣の野焼きは継続されており、ローカルなPM_{2.5}濃度の上昇と健康影響に対する懸念がある一方で、知見は少ない。

生体内は、ミトコンドリアにおけるエネルギー産生をはじめとして電子の授受を伴う酸化還元反応を利用する反応が多い。その過程で酸素分子が部分的に還元されたものが活性酸素であり、不安定な活性酸素は生体成分であるタンパク質、脂質、糖、DNAなどを酸化修飾する。酸化修飾により本来の機能が阻害された生体高分子の蓄積は、生活習慣病や神経疾患など様々な疾患の発症や老化などの一因となることが報告されている⁷⁾。そのため、生体内にはビタミンCや α -トコフェロールなどの抗酸化物質や活性酸素を消去する酵素が存在して酸化反応と抗酸化反応のバランス（レドックスバランス）を維持している。生体の酸化反応と抗酸化反応のバランスが破綻し、酸化に傾いた状態を酸化ストレス状態というが、感染、炎症などの内的因子や紫外線、放射線及びに大気汚染などの外的因子によって酸化ストレスが生じる。そこで、秋季のつくば市で野焼き多発期間中に捕集した大気粒子と実験的な農業残渣の野焼き由来粒子について、代表的な酸化ストレス評価系であるジチオスレイトール（DTT）アッセイ、ヨウ素滴定法（KI法）、細胞での酸化ストレス応答酵素の遺伝子発現誘導能を測定することで、PM_{2.5}の酸化能、オキシダント量、細胞の酸化ストレス応答と野焼きとの関係について明らかにし、野焼き由来粒子の毒性・健康影響を評価することを目的とした。

2.2.2 つくば市での大気観測試料

2015年9月～10月の観測の採取条件については、2.1で述べたとおりである。ハイボリウムエアサンプラー（HV）を用いて屋外大気中のPM_{2.5}試料を48～72時間、流量は740 L/minで8×10インチのテフロンフィルター上に採取した。HVテフロンフィルターは放射状に切り分け、3/8をジクロロメタン（DCM）抽出用に、1/4を酢酸エチル抽出によるKI法用に、1/16をTris-HClバッファー抽出によるDDTアッセイ用に、1/16を水抽出のフィルター濾過と無濾過試料を作成して細胞アッセイ用に使用した。

2.2.3 ジチオスレイトール（DTT）アッセイによる大気観測試料の酸化能

2.2.3.1 方法

DTTアッセイにはHVテフロンフィルター試料を用いた。Tris-HClバッファー（pH 8.9）及びジクロロメタン（DCM）抽出物それぞれでアッセイを行った。1.5 mLのTris-HClバッファーにより30分間、溶媒を10℃以下に保って超音波抽出した。その後溶液濃度を30 μ g/mLとなるように調整し、その溶液にDTTを160 μ Mとなるように添加した。また、DCMによる抽出はフィルター試料をDCMで抽出したのちにエバポレータでジクロロメタンを蒸発させ、乾固した試料をジメチルスルホキシド（DMSO）に溶解させた。DMSO溶液中のPM濃度は50 mg/mLとなるようにDMSO添加量を調整した。DTTアッセイ時には、Tris-HClバッファーで希釈し、アッセイ時のDMSO濃度としては0.5%となるように調整した。すなわち、PM濃度としては250 μ g/mLでアッセイした。これらの溶液を37℃の雰囲気中で15分間反応させ、反応液を遠心分離し、その遠心上清1 mLに5,5'-ジチオビス-2-ニトロ安息香酸を320 μ Mとなるように添加

して 414 nm における吸光度を測定した。結果はブランクフィルターの値を差し引いて示した。

2.2.3.2 結果と考察

図 15 に捕集期間中の PM_{2.5} 濃度及び DTT アッセイの結果を示す。図の日付は捕集開始日を示している。PM_{2.5} としては 10 月 9 日～12 日の試料が最も高くなったが、それでも環境基準値を上回ることにはなかった。一方、最も低い濃度は 9 月 25 日～28 日の試料であった。図 15 の二段目には PM_{2.5} の質量あたりで DTT 消費量を規格化した値 [nmol-DTT/μg]、三段目には気中あたりの消費量 [nmol-DTT/m³] (=PM 気中濃度 [μg/m³] × [nmol-DTT/μg]) を示した。また、バッファー抽出の場合と DCM 抽出の場合に分けて示している。

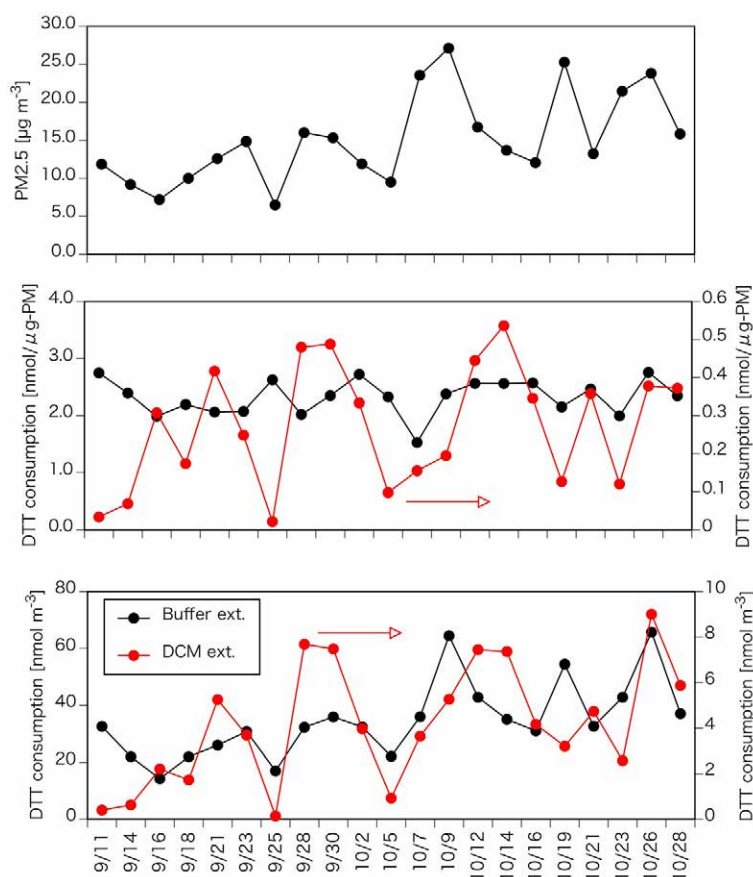


図 15 捕集期間中の PM_{2.5} 濃度と DTT 消費量

まず、バッファー抽出の場合と DCM 抽出の場合の比較では、バッファー抽出の場合の方が単位 PM 量あたりでは平均 9 倍の消費量であり、水溶性成分の方が DTT 消費量大きいことが示唆された。また、DCM 抽出時の方が試料間のばらつきが大きい結果であり、化学組成が試料間で異なっていることを示唆している。

気中あたりの DTT 消費量 [nmol-DTT/m³] (=PM 気中濃度 [μg/m³] × [nmol-DTT/μg]) は PM の大気中濃度と単位 PM 量あたりの消費量で決まる。バッファー抽出時の単位 PM 量あたりの消費量は、サンプル間で大きな違いはなかったため、PM_{2.5} 濃度とほぼ同期して増減していた。図 16 に示すように、気中あたりの消費量は PM_{2.5} が高濃度ほど高い傾向にあった。図 16 では単位 PM 量あたりの DTT 消費量の差により気中あたりの DTT 消費量の差が若干は見えているものの、気中あたりの消費量はおおむね PM_{2.5} 濃度で決まっていた。

一方、DCM 抽出時の結果では、単位 PM 量あたりの DTT 消費量の変動がバッファー抽出時の値よりも大きかった。図 17 に示すように、気中あたりの消費量は、PM_{2.5} に比例するものの、単位 PM 量あたりの DTT 消費量によっても傾きが異なる事が分かった。なお、傾きが低い右下の 4 つの試料は Tb12、13、17、19 であった。これらの捕集期間で得られた野焼きの寄与は 10～33% と観測期間全体の最小値から最大値を含む範囲にあり、傾きが低い事は野焼きの影響

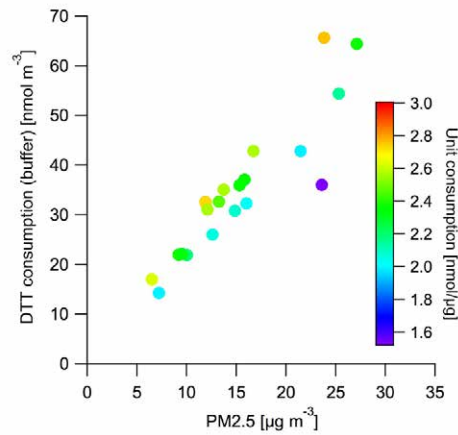


図 16 PM_{2.5} 濃度とバッファー抽出試料の DTT 消費量の関係

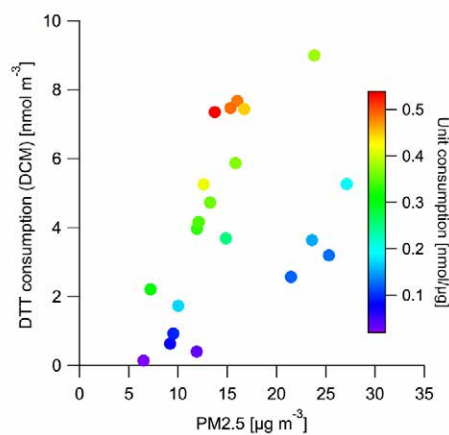


図 17 PM_{2.5} 濃度と DCM 抽出試料の DTT 消費量の関係

の大小とは関係がないものと考えられる。

DTT アッセイは遷移金属の存在量により大きく影響するため、その影響を評価した。バッファー抽出試料に関して、同時に捕集した試料の金属分析の結果、酸抽出と水抽出の抽出効率の違いによる金属濃度の違い、及び試薬溶液を用いた金属濃度あたりの DTT 消費量の情報⁷⁾ から遷移金属による DTT 消費量を計算した。金属の抽出効率に関して、バッファー抽出は水抽出の割合に近いと考えられ、バッファーに不溶な金属分は DTT とは反応しないことが試薬溶液試験で得られていることから、ここでは抽出効率の違いを考慮している。また、酸抽出と水抽出の抽出割合は、金属の存在形態に左右されると考えられるが、本研究では、つくば市で 2017 年 1 月に得られた試料の平均値 (n=14) を用いた。図 18 に結果を示す。試薬溶液の結果において DTT の消費が見られた Cu、Fe、Mn、Ni、Co を考慮したが、本観測期間の試料では Cu による消費がほとんどを占めており、全体の消費量の 40% 近くを占めていた。また、Cu の消費割合は、試料間で大きな差は見られなかった。

本観測期間で得られた DTT アッセイの結果を他の季節のデータと比較した。つくば市の 2017 年 1 月及び 8 月の試料と比較すると、本観測期間のバッファー抽出試料は単位気中あたりで最も高く、単位 PM 量あたりで最も低かった。一方で、DCM 試料分析では、単位気中あたり及び単位 PM 量あたりで最も高かった。野焼きの季節に存在する PM は DCM に可溶性成分が比較的高い酸化能が示された。

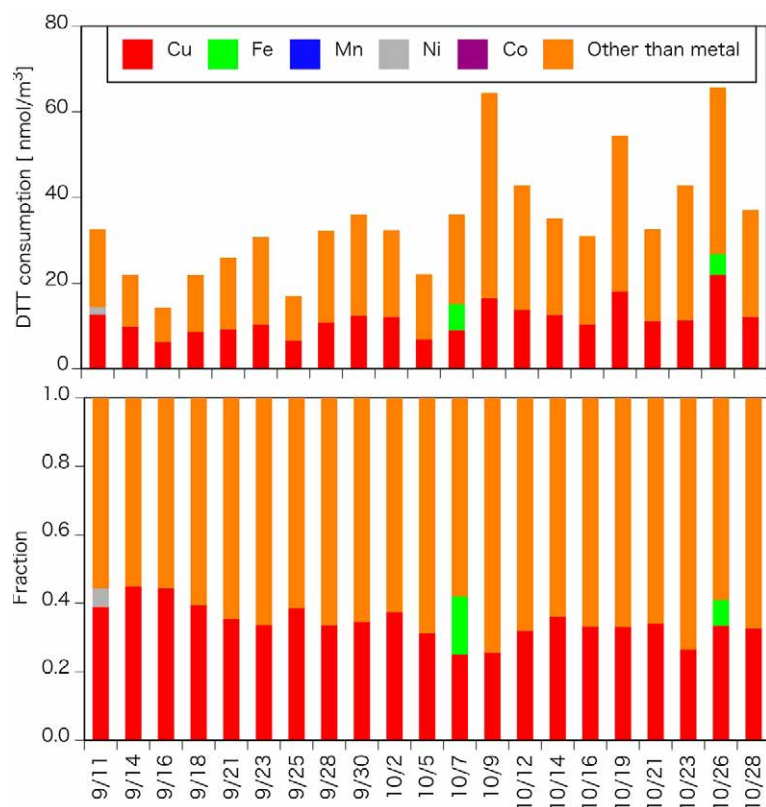


図 18 バッファー抽出試料の遷移金属による DTT 消費量とその内訳

2.2.4 ヨウ素滴定法 (KI 法) による大気観測試料のオキシダント (Ox) 分析

2.2.4.1 方法 (KI 法)

細胞内に直接酸化ストレスを及ぼす大気エアロゾル中の化学成分として、有機過酸化物、過酸化水素、硝酸イオン、及び鉄 (III) イオンなどのオキシダント (Ox) が考えられる。大気エアロゾル粒子中に存在する Ox の濃度を評価するため、フィルターに採取したエアロゾルを溶媒中に抽出し、ヨウ素滴定法 (KI 法) の測定を行った。KI 法の測定には、7つのエアロゾルを採取したフィルター (T1、T7、T13、T19、T11、T17、T20) 及び2つのブランクフィルター (T21、T22) を用いた。

エアロゾルの抽出にはジクロロメタン (DCM、溶解度 1.3 g/100 mL @20 °C) 及び酢酸エチル (EtA、8.3 g/100 mL @20 °C) を用いた。エアロゾル粒子を採取した 8 × 10 インチのテフロンフィルターの半分を、DCM 抽出に用いた。DCM 抽出液から不溶物質を濾過した後、DCM 抽出液の半分が KI 法の測定に使用された。KI 法に使用される DCM 抽出液はほぼ溶媒がなくなるまで窒素気流下で濃縮され、1.5 mL の EtA を加えて超音波処理したものを分析サンプルとした。DCM 抽出に使わなかったフィルターのさらに半分 (すなわちテフロンフィルターの 1/4) を、EtA 抽出の KI 法測定用に用いた。フィルターを EtA 中で超音波抽出し、抽出液から濾過により不溶物質を取り除いた。その後、抽出液を窒素で 1.5 mL になるまで濃縮し、分析サンプルとした。

分析サンプルには、2.25 mL の酢酸-クロロフォルム-水 (53:27:20 v/v/v) 溶液を加えて溶液を弱酸性とした。Ox 測定のバックグラウンドとなる溶液内の溶存酸素は、分析サンプルに窒素をバブリングすることにより取り除かれた。セプタムキャップ付きバイアルに分析サンプルを入れ、緩くキャップを閉めた状態で、セプタムに差し込んだシリンジニードルから窒素ガスを注入した。溶存酸素を取り除いたらキャップをはずし、50 mg の KI (乳鉢を用いてすりつぶしたものを) を溶液に加えた。再びバイアルのキャップを緩く締めてバイアル内を窒素で置換し、そののちにキャップを強く締めた。溶け残った KI を溶かすため超音波処理を行った。KI と溶液中の Ox を十分に反応させるため、25 ± 2 °C の実験室内にバイアルを 1 時間放置した。1 時間後に、バイアル内の溶液を分光器のセルに移し、可視紫外分光光度計 (島津製作所、BioSpec-mini) を用いて 470 nm における吸収測定を行い、KI と Ox の反応で生成した三ヨウ化物イオン

の濃度を測定した。Ox 濃度決定のための校正曲線は、ベンゾイルパーオキシドを標準物質に用いて決定された⁸⁾。

2.2.4.2 結果と考察 (KI 法)

図 19a 及び 19b に、各観測期間にフィルター 1 枚当たり採取された Ox モル数を示した。T21 及び T22 はブランクフィルターの測定結果である。ブランクフィルターの分析によっても 0.1 ~ 0.2 μmol 程度の Ox が検出されたが、ブランクの値は大気サンプルの値 (>0.5 μmol) よりも小さかった。DCM 抽出の結果 (青) は EtA 抽出 (緑) よりも高く、極性の低い Ox 成分があると考えられる。折れ線グラフは各観測期間におけるフィルター 1 枚当たり採取された $\text{PM}_{2.5}$ 重量を表している。

図 19c 及び 19d には各観測期間の $\text{PM}_{2.5}$ 質量当たりの Ox モル数を示した。 $\text{PM}_{2.5}$ 質量当たりの Ox モル数は、測定された Ox モル数からブランクの分析で得られた Ox 濃度を差し引いたのち、フィルターに採取された $\text{PM}_{2.5}$ 質量の値で割って得られた。T13 及び T20 の観測期間では、DCM 抽出による $\text{PM}_{2.5}$ 質量当たりの Ox モル数がいずれも 120 $\mu\text{mol}/\text{mg}$ 以上と高くなっていった。BC、レボグルコサン、及び AMS の測定結果によれば、T13 及び T20 が比較的野焼きの寄与が高い観測期間であった。DCM 抽出の結果の場合、 $\text{PM}_{2.5}$ 濃度への野焼きの寄与が高い期間には、 $\text{PM}_{2.5}$ 質量当たりの Ox モル数が高くなっていった。DCM 抽出の場合には T13 と T20 の値はほぼ同程度だったが、EtA 抽出の場合には T13 の値は T20 の約半分であった。 $\text{PM}_{2.5}$ 濃度への野焼きの寄与が高い場合にも野焼きの発生源により Ox の組成が異なる可能性が考えられる。

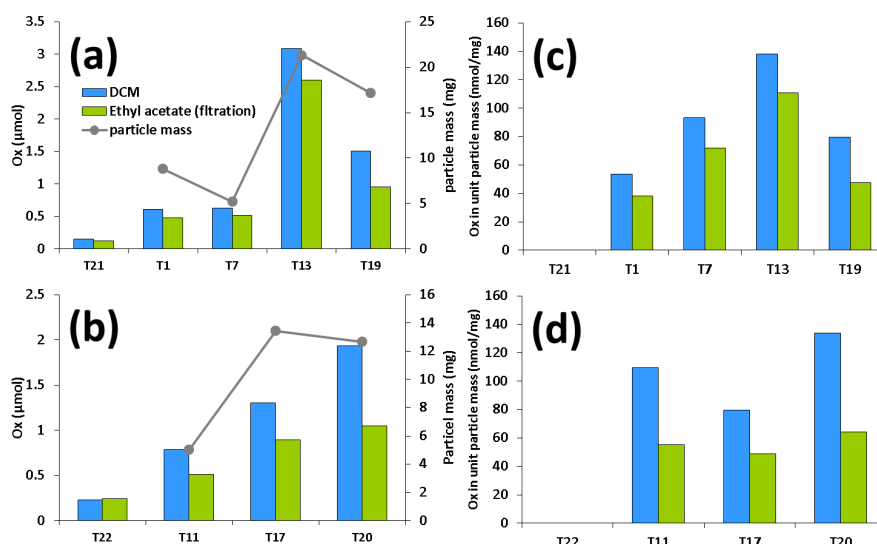


図 19 フィルター 1 枚当たりの Ox モル数 [(a)、(b)] 及び $\text{PM}_{2.5}$ 質量当たりの Ox モル数 [(c)、(d)]。T13 及び T20 の観測期間が $\text{PM}_{2.5}$ 濃度への野焼きの寄与が高かった。

図 20 は、単位 PM 質量当たりの Ox 濃度と (a) レボグルコサン、(b) DTT (DCM 抽出)、(c) DTT (水抽出)、(d) HO-1 (DCM 抽出)、及び (e) HO-1 (水抽出+濾過) との相関を表している。Ox 濃度 (DCM 抽出) 及び Ox 濃度 (EtA 抽出) と最も相関が高いのはいずれもレボグルコサン濃度であった。DCM 抽出の結果でとくに相関が高く (決定係数は 0.82)、極性が低い有機物のオキシダントとレボグルコサンの相関が良いことが示唆される。極性が低いオキシダントは有機過酸化物であると考えられる。野焼きから排出される有機過酸化物の報告例はない。野焼きによって排出されるフェノール類の光化学酸化によって、過酸化物⁹⁾やキノン¹⁰⁾が生成する可能性がある。DTT (DCM 抽出) と Ox (DCM 抽出) には相関がみられたが (決定係数は 0.52)、DTT (水抽出) と Ox (EtA 抽出) には相関は見られなかった (決定係数は 0.0055)。DTT (水抽出) では、金属の影響が大きいとされる。HO-1 (DCM 抽出) と Ox (DCM 抽出) の間、HO-1 (水抽出+濾過) と Ox (EtA 抽出) の間にも、相関はみられなかった。

図 21 は、過去に当研究所で測定してきた HO-1 と Ox を比較した図である。HO-1 と Ox との関係については過去の報告書でも議論している⁸⁾。図には、小型テフロンバッグで生成した SOA (□)⁸⁾、夏の都市エアロゾル (○)¹¹⁾、夏の都市近郊エアロゾル (◇)^{8,11)}、及び秋の都市近郊エアロゾルの結果 (△) (本研究) を示してある。

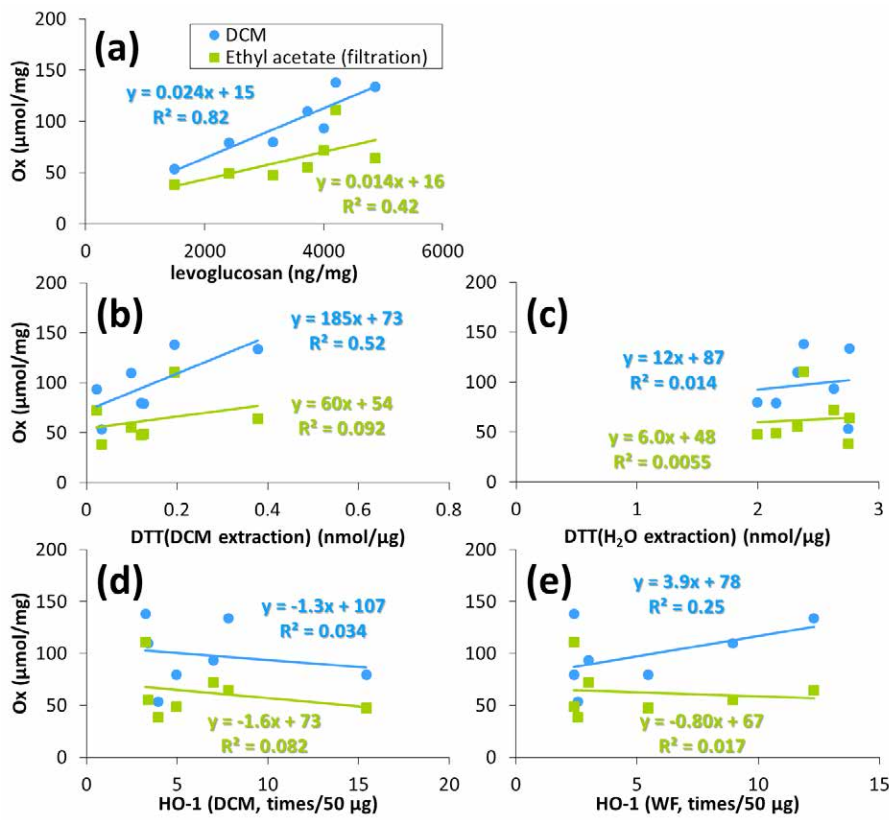


図 20 単位 PM 質量当たりの Ox 濃度と (a) レボグルコサン、(b) DTT (DCM 抽出)、(c) DTT (水抽出)、(d) HO-1 (DCM 抽出)、及び (e) HO-1 (水抽出+濾過) との相関

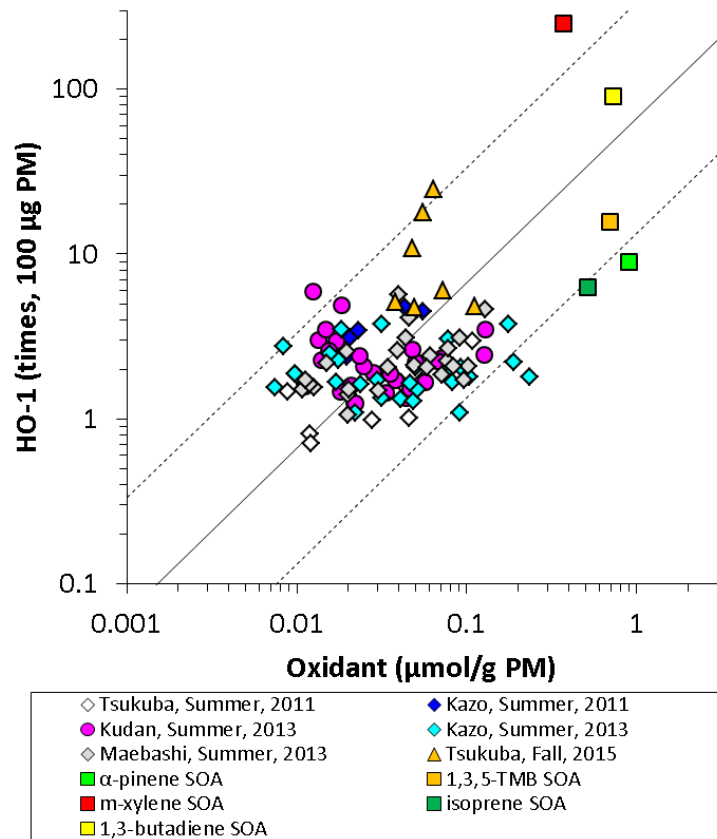


図 21 単位 PM 質量当たりのオキシダント濃度 (EtA 抽出) の関数として見た単位 PM 質量曝露当たりの HO-1 発現量 (培地または水抽出): 本研究を含む大気エアロゾル及び室内実験 SOA に関する結果

実線は傾き 1 の直線であり、点線は実線の HO-1 の値を 5 倍または 1/5 倍したものである。なお、HO-1 は培地または水抽出の結果、Ox は EtA 抽出の結果であるので、HO-1 と Ox の抽出液の化学成分は完全には一致しない可能性がある。野焼き由来エアロゾルに富む 2015 年秋のつくば市の HO-1 の結果は、同程度の Ox を含む夏の都市部や都市近郊の結果とくらべて高かった。

2.2.4.3 まとめ (KI 法)

単位 PM 質量当りの Ox 濃度とレボグルコサン濃度との間には相関がみられた。測定された Ox には極性が低い有機化合物も含まれていた。レボグルコサンと相関が良い成分として、野焼きで排出されるフェノール類の酸化生成物などが考えられる。HO-1 と Ox の測定値を比較したところ、野焼き由来粒子は、同程度の Ox を含む夏の都市部や都市近郊の大気エアロゾルに比べて高い HO-1 を発現する場合があることが示唆された。

2.2.5 細胞の酸化ストレス応答を用いた大気観測試料の評価

2.2.5.1 方法

PM_{2.5} 試料から抽出法の異なる 3 種類の抽出物を調整した。捕集した HV テフロンフィルターに PM 重量で 1 mg/mL になるように純水を加えて、4℃で 30 分間超音波処理を行った後、0.22 μm フィルターで濾過した水溶性濾過抽出物と水溶性無濾過抽出物を得た。また、DCM 抽出物は、フィルター試料に DCM (WAKO 残農 5000) を加えて超音波恒温槽で氷冷下 20 分間×3 回抽出したのちにフィルター濾過して、濾液をエバポレータで DCM を蒸発させ、窒素ガス吹きつけにて乾固した試料を PM 重量で 50 mg/mL となるように DMSO (WAKO 残農) を添加して調整した。調整試料は -80℃で保存してアッセイに供した。陽性対照物質として tert-butylhydroquinone (tBHQ)、塩化カドミウム (Cd) 溶液を使用した。

アッセイにはラット由来不死化肺胞上皮株細胞 (SV40-T2 cell) を用いた。細胞をプラスチックディッシュに播種し、10% 牛胎児血清入り DMEM 培地で 24 時間培養の後に実験に供した。DCM 抽出物、及び水溶性濾過抽出物と水溶性無濾過抽出物は 50 及び 100 μg/mL になるように DMEM 培地に加え、浸透圧を調整して細胞に曝露し、24 時間培養後 Cell Counting Kit-8 (DOJINDO) を用いて細胞傷害の指標となる細胞増殖率を求めた。また、25 及び 50 μg/mL に調整した DCM 抽出物、及び溶性濾過抽出物と水溶性無濾過抽出物を 3 時間曝露した細胞から RNA を抽出し、THUNDERBIRD SYBR qPCR Mix (TOYOBO) の増幅系を用いて Thermal Cycler Dice RT system (TakaRa) にて定量 RT-PCR 法により酸化ストレス応答酵素ヘムオキシゲナーゼ 1 (HO-1) と炎症性ケモカイン (CXCL-1) の遺伝子発現を測定して、比較 Ct 法で遺伝子発現増加率を相対定量評価した。

2.2.5.2 結果と考察

観測期間の捕集試料の水溶性無濾過抽出物と DCM 抽出物を 100 μg/mL の濃度で曝露し、24 時間後の細胞増殖率と典型的な試料の細胞像を図 22 に示す。細胞増殖阻害は殆ど無く、多くの試料で弱い細胞増殖促進が認められた。水溶性無濾過抽出物と DCM 抽出物では、DCM 抽出物で細胞増殖促進が強い傾向にあった。50 及び 100 μg/mL の濃度で細胞増殖阻害が認められなかったことから、遺伝子発現測定は 25 及び 50 μg/mL の濃度で曝露を行うこととした。

図 23 に 50 μg/mL の DCM 抽出物 (DCM)、水溶性濾過抽出物 (WF)、水溶性無濾過抽出物 (WNF) をそれぞれ曝露した細胞における HO-1 遺伝子発現を無処理細胞に対する増加率で示す。水溶性濾過抽出物 (WF) と水溶性無濾過抽出物 (WNF) はほぼ同程度の HO-1 遺伝子発現増加率で表した酸化ストレス誘導能を示したが、DCM 抽出物曝露による酸化ストレス誘導能は水溶性抽出物より高いとは限らなかった。炎症性ケモカイン (CXCL-1) の遺伝子発現は水溶性無濾過抽出物 (WNF) で高くなる傾向にはあったが、顕著な変化は無かった。観測期間中の試料の DCM 抽出物曝露による酸化ストレス誘導能を図 24 に示す。酸化ストレス誘導能は DCM 抽出物 (DCM)、水溶性無濾過抽出物 (WNF) とともに変動が大きく、DCM 抽出物曝露の場合には、野焼きが多く観察された、あるいはレボグルコサン濃度が高い試料において酸化ストレス誘導能も高い傾向にあった。水溶性無濾過抽出物 (WNF) ではレボグルコサン濃度とは相関

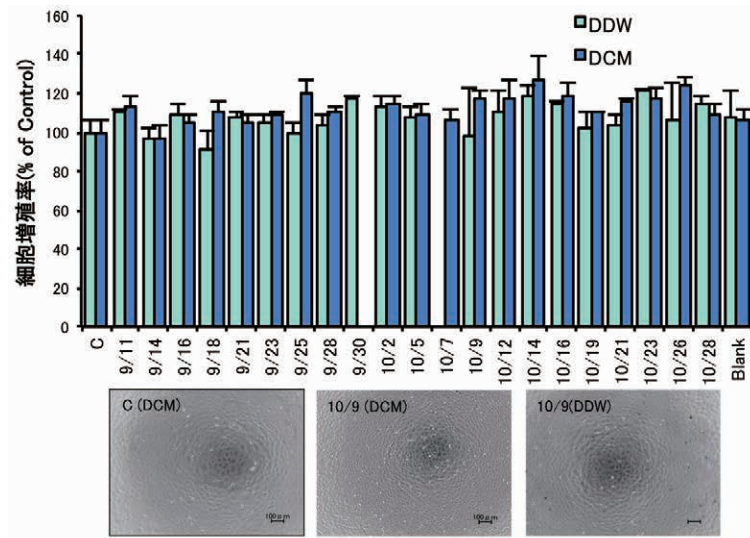


図 22 水溶性無濾過抽出物 (DDW) と DCM 抽出物 (DCM) 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 24 時間曝露による細胞毒性と細胞像

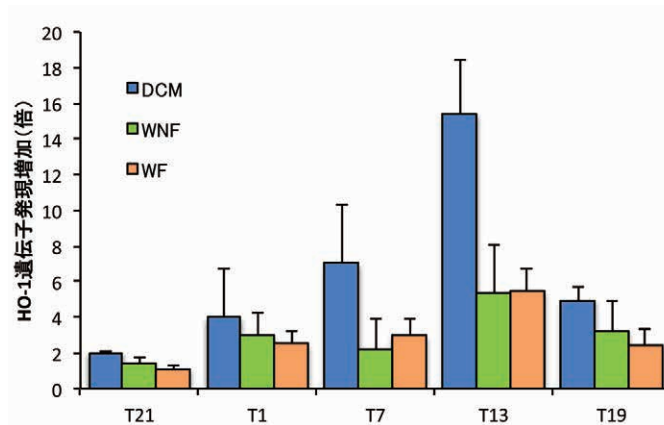


図 23 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ の DCM 抽出物、水溶性無濾過抽出物 (WNF)、水溶性濾過抽出物 (WF) 曝露による HO-1 遺伝子発現増加率

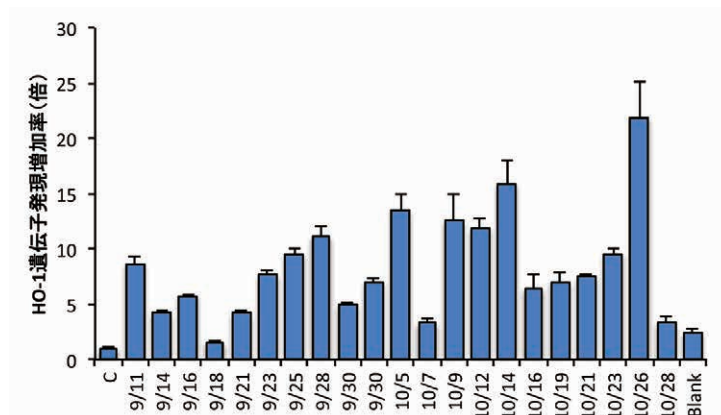


図 24 DCM 抽出物 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 曝露による HO-1 遺伝子発現増加率

は低かった。この結果は野焼き由来の有機炭素化合物が高い酸化ストレス誘導能を示すことを示唆している。

一方、図 25 に示すように、水溶性濾過抽出物 (WF: \diamond) 曝露による HO-1 遺伝子発現増加率と粒子中の Cu 濃度は比較的良好な相関を示した。DCM 抽出物 (DCM: \square) は Cu 濃度との相関は悪かった。PM_{2.5} 水溶性抽出物中には金属、

硝酸塩、硫酸塩、ジカルボン酸等が含まれる。2013年夏季観測の大気中二次生成粒子捕集試料ではPM_{2.5}中のシュウ酸濃度とPM_{2.5}水溶性抽出物曝露による酸化ストレス誘導増加は良く相関したが、今回の観測期間の試料ではシュウ酸濃度との相関は低かったことから、シュウ酸などを含むSOAが生成する条件ではなかったと考えられる。観測期間の捕集試料の水溶性抽出物の酸化ストレス誘導能はDTTアッセイと同様に、主に試料中の金属に由来すると考えられた。

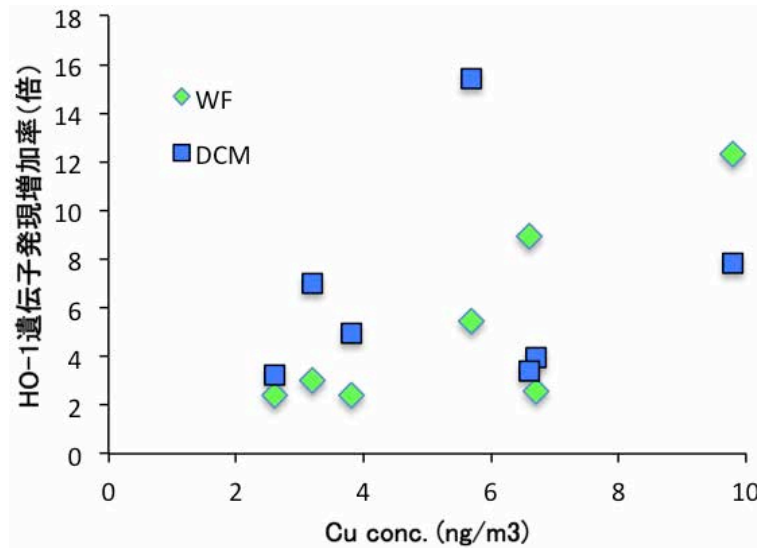


図 25 水溶性濾過抽出物 (WF)、DCM 抽出物 (DCM) 50 μg/mL 曝露による HO-1 遺伝子発現増加率と大気中 Cu 濃度

Cu は植物の必須元素であり、野焼きエアロゾルでは P、K、Mg、Ca、Fe、Cu、Mn、Zn などの金属濃度が高い。これら金属は土壌や人為起源の発生源からも発生するが、Cu や Ni などの金属濃度と心疾患の相関が高い疫学知見^{12,13)}が報告されていることから興味深い。

以上の結果から、野焼きの多い期間の PM_{2.5} 試料は細胞の酸化ストレス応答反応で測定した酸化ストレス誘導能が高いことが明らかになった。

2.2.6 大気観測試料の酸化ストレスと成分との関係

酸化ストレスの評価を複数の方法で行ったので、ここではそれぞれの評価結果の関係性と PM_{2.5} 試料中の成分との関係についての解析結果を示す。図 26 に HO-1 と DTT の活性値の比較を示す。予想に反して、HO-1 と DTT の関係性は抽出溶媒が異なる組み合わせ同士 (DCM と水) の方が同一溶媒での値よりも相関が高かった。HO-1 発現 (DCM 抽出) と粒子質量あたりの成分濃度との相関を調べたところ、有機成分ではレボグルコサンと PAHs が HO-1 発現と比較的高い相関 (R ≥ 0.5) を示した (図 27)。無機成分では F⁻ の相関が最も高く (R = 0.76)、既報で酸化能との関連が指摘され

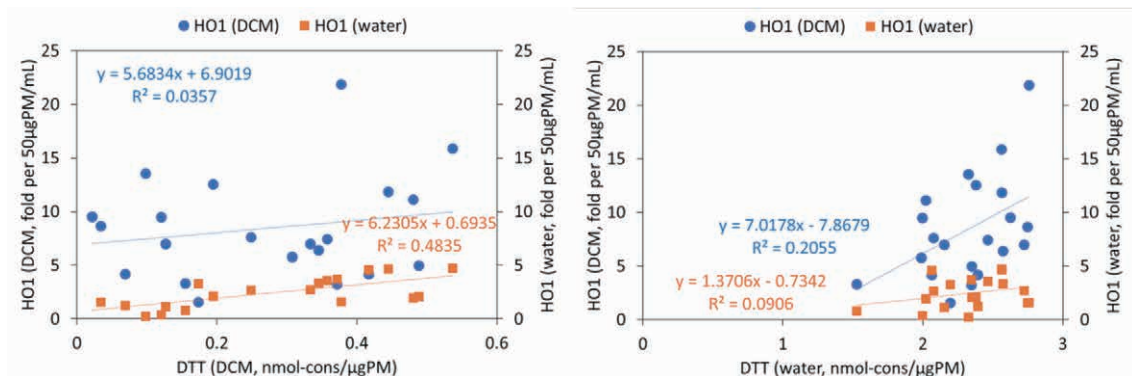


図 26 DTT と HO1 の活性値比較

ている Pb、Fe、Cu、Ni 等の金属元素との相関はあまり高くなかった ($R=0.21$ 、 0.16 、 0.06 、 0.07)。また、水抽出試料での HO-1 発現との相関は、Mo、Ag、Pb、Rb ($R=0.56$ 、 0.51 、 0.57 、 0.51) でやや高く、レボグルコサンとの相関係数は DCM 抽出の場合よりも低く、 0.39 であった。

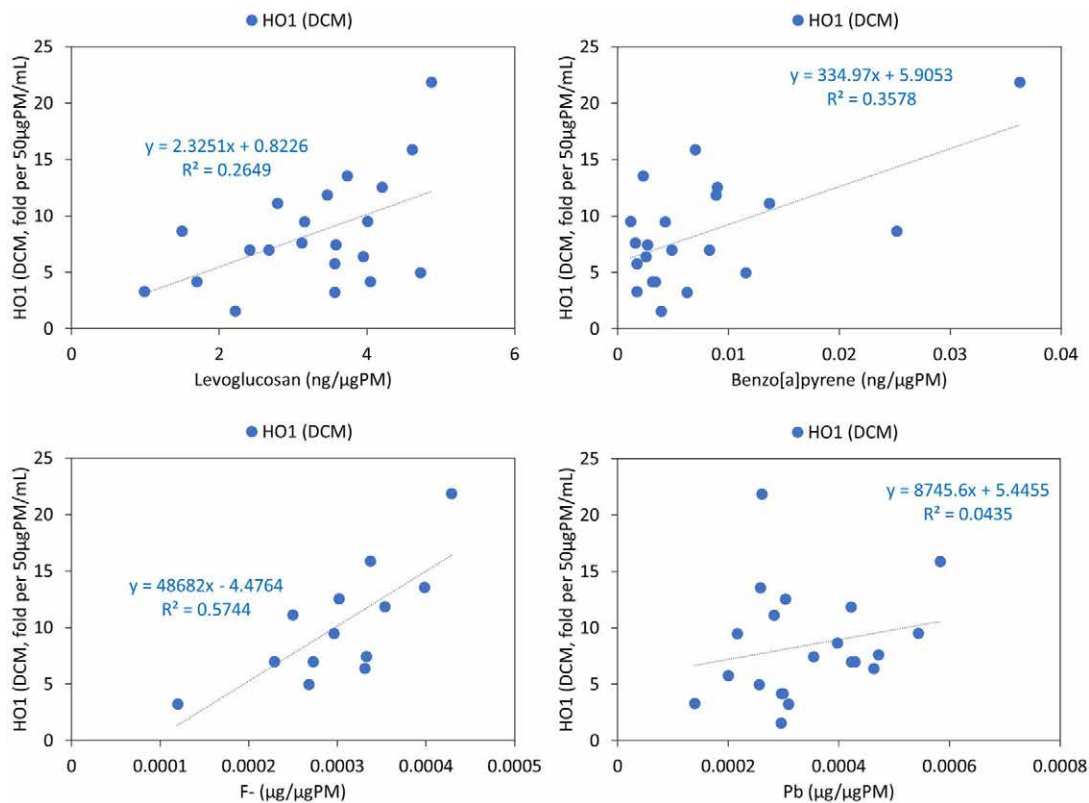


図 27 HO1 発現 (DCM 抽出) と粒子中成分との関係

2.2.7 農業残渣野焼き実験試料の細胞毒性

2.2.7.1 方法

2011年1月と11月に茨城県つくば市にある農業環境技術研究所の畑地で行った野焼き実験^{14,15)}で得られた試料を対象に、酸化ストレス (HO-1) を評価した。野焼き実験の概要は次のようである。対象とした農業残渣は、岡山県児島湾干拓地産の稲藁・籾殻・大麦藁と北海道芽室町産の小麦藁である。ステンレス製の内容積 0.3 m^3 のチャンバーをかぶせた土壌表面に自然乾燥させた藁約 200 g (籾殻は約 100 g) または含水率が約 20% となるように加湿した藁約 200 g を敷き、チャンバー内に屋外空気を流量 $2 \sim 6 \text{ m}^3/\text{min}$ で供給し、風下側に着火した。チャンバー上部から出たダクトにステンレス管 ($15 \text{ mm}\Phi$) を接続し、2台のインパクター (AN-200、東京ダイレック、 $28.3 \text{ L}/\text{min}$) で粒径別 ($>7.0 \mu\text{m}$ 、 $2.1 \sim 7.0 \mu\text{m}$ 、 $<2.1 \mu\text{m}$) に燃焼で発生した粒子を採取した。捕集材にはポリカーボネートフィルター (バックアップフィルターはテフロンフィルター) を用いた。ただし藁の場合には粒子濃度が高いため、希釈器 (DEKATI、DI-1000) を用いて除粒子大気で 9.0 ± 0.2 倍に希釈してからサンプリングした。細胞を用いた酸化ストレス応答酵素 (HO-1) の誘導能の評価には、テフロンフィルターで採取した粒径 $2.1 \mu\text{m}$ 以下の粒子を用いた。水溶性抽出物は、捕集した HV テフロンフィルターに PM 重量で $1 \text{ mg}/\text{mL}$ になるように純水を加えて、 4°C で 30 分間超音波処理を行った後、 $0.22 \mu\text{m}$ フィルターで濾過して得た。粒子 DCM 抽出物は、抽出物をフィルター濾過の後にエバポレータで DCM を蒸発させ、窒素ガス吹きつけにて乾固した試料を PM 重量で $25 \text{ mg}/\text{mL}$ となるように DMSO を添加して調整した。調整試料は -80°C で保存してアッセイに供した。

2.2.7.2 結果と考察

アッセイ方法は2.2.5に準じた。農業残渣のDCM抽出物と水溶性抽出物を細胞に曝露して24時間後の細胞増殖阻害を図28に示す。実験濃度において、水溶性抽出物の細胞増殖阻害は低かったが、DCM抽出物は高濃度で細胞死を誘発し、特に籾殻(T7)、小麦藁2(T5)、大麦藁(T6)のDCM抽出物で毒性が強かった。この結果から、遺伝子発現測定は25 µg/mLの濃度で曝露を行うこととした。25 µg/mLのDCM抽出物と水溶性抽出物を曝露した細胞のHO-1遺伝子発現増加率を図29に示す。いずれの農業残渣も比較的高い酸化ストレス誘導能を示し、概して水溶性抽出物よりDCM抽出物の酸化ストレス誘導能がより高かった。観測期間の捕集試料に関係するものとしては、稲藁(T4)より籾殻(T7)の酸化ストレス誘導能が顕著に高かった。

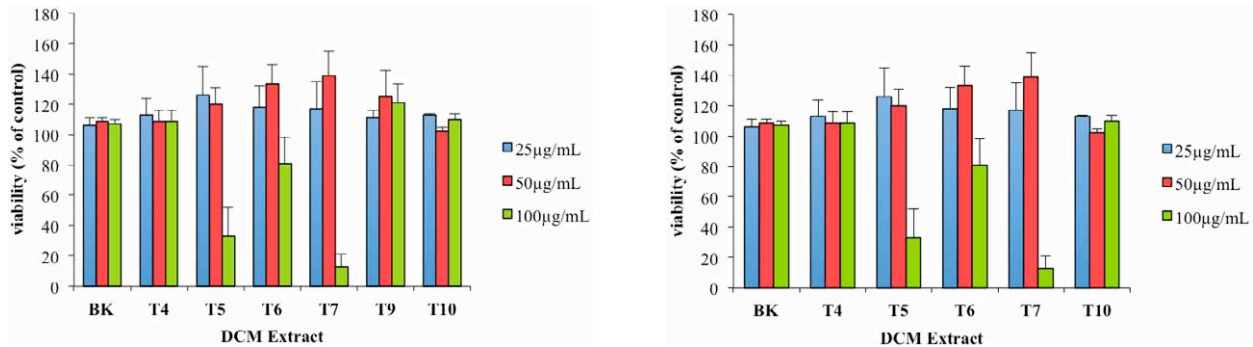


図28 農業残渣のDCM抽出物と水溶性抽出物の細胞増殖阻害

ブランクフィルター (BK)、稲藁 (T4)、小麦藁2 (T5)、大麦藁 (T6)、籾殻 (T7)、小麦藁1 (T9)、大気 (T10)

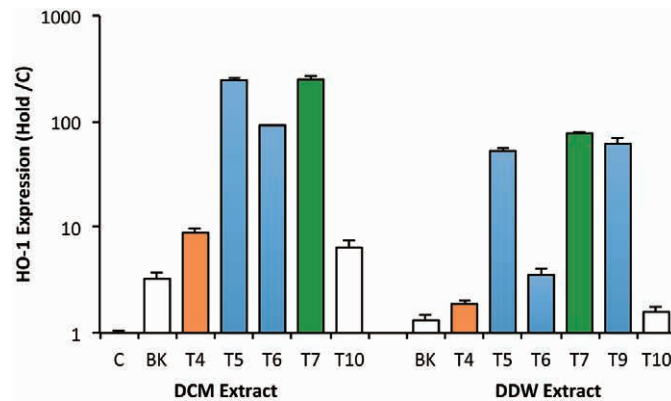


図29 農業残渣の25 µg/mLのDCM抽出物と水溶性抽出物の酸化ストレス誘導能

無処理 (C)、ブランクフィルター (BK)、稲藁 (T4)、小麦藁2 (T5)、大麦藁 (T6)、籾殻 (T7)、小麦藁1 (T9)、大気 (T10)

以上の結果は、野焼き由来粒子は細胞毒性や細胞の酸化ストレス応答反応で測定した酸化ストレス誘導能が高く、野焼きの多い期間のPM_{2.5}試料の酸化ストレス誘導能の増加に籾殻や稲藁などの野焼き由来粒子が関与していることを示唆している。

2.2.8 まとめ

生体においては、弱い酸化ストレスは細胞の増殖を促進し、酸化ストレスに対する応答遺伝子を活性化させる事で生存のための適応反応を誘導するが、それを越えて強い酸化ストレスにさらされた場合には、レドックスバランスが破綻し、様々な疾病が誘導される。そこで、捕集試料の酸化ストレス誘導能を毒性指標として、野焼き期間の捕集試料の毒性を評価した。

観測期間の捕集試料は金属、無機塩、元素状炭素、有機化学物質を含み、レボグルコサンをはじめとして、野焼きにより発生したと思われる成分も多かった。DDT アッセイ、及び細胞毒性で示したように、捕集試料をバッファーや蒸留水で抽出した水溶性試料の酸化能や酸化ストレス誘導能は粒子中の Cu などの金属濃度と良い相関を示した。一方、図 20 や図 27、図 30 に示したように、DCM 抽出した試料のオキシダントや DCM 抽出した試料の酸化能や酸化ストレス誘導能は粒子中のレボグルコサン濃度と比較的良好な相関を示した。このように、粒子中のレボグルコサン濃度が高い試料、つまり野焼き由来エアロゾルを多く含むと考えられる粒子の DCM 抽出物でオキシダント、酸化能や酸化ストレス誘導能が高いことから、野焼きにより発生した粒子は一般大気粒子以上に強い酸化能を持つことが推測される。野焼きから排出される有機過酸化物の報告例はないが、野焼きによって排出されるフェノール類の光化学酸化によって、過酸化水素⁹⁾ やキノン¹⁰⁾ が生成する可能性がある。今後は野焼き粒子中の有機過酸化物など、酸化能の強い物質の同定とその影響評価、発がんなど酸化ストレス以外の影響指標の検討が課題である。

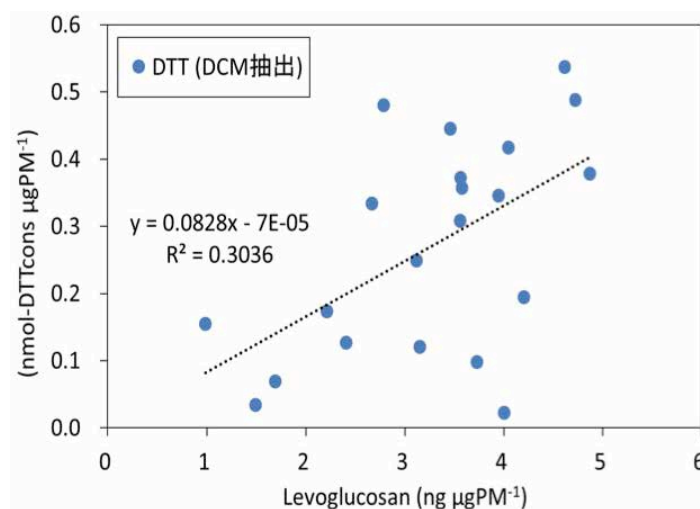


図 30 DCM 抽出した試料の酸化能と粒子中のレボグルコサン濃度

謝 辞

野焼き実験は農林水産省プロジェクト研究「農業分野における温暖化緩和技術の開発」、JSPS 科研費 (24710017) の支援を受け、農業環境技術研究所の林 健太郎氏、須藤重人氏、小野圭介氏、梶浦雅子氏、国立環境研究所客員研究員の齊藤勝美氏と共同で実施した。

引用文献

- 1) Dominici F., Peng R.D., Bell M.L., Pham L., McDermott A., Zeger S.L., Samet J. M. (2006) Fine particulate air pollution and hospital admission for cardiovascular and respiratory diseases. *JAMA*, 295, 1127-1134.
- 2) Samoli E., Stafoggia M., Rodopoulou S., Ostro B., Declercq C., Alessandrini E., Díaz J., Karanasiou A., Kelessis A. G., Le Tertre A., Pandolfi P., Randi G., Scarinzi C., Zauli-Sajani S., Katsouyanni K., Forastiere F.; MED-PARTICLES Study Group (2013) Associations between fine and coarse particles and mortality in Mediterranean cities: results from the MED-PARTICLES Project. *Environmental Health Perspective*, 121, 932-938.
- 3) Hirano S., Furuyama A., Koike E., Kobayashi T. (2003) Oxidative-stress potency of organic extracts of diesel exhaust and urban fine particles in rat heart microvessel endothelial cells. *Toxicology*, 187, 161-170.
- 4) Naeher L.P., Brauer M., Lipsett M., Zelikoff J.T., Simpson C.D., Koenig J.Q., Smith K.R. (2007) Woodsmoke health effects: a review. *Inhalation Toxicology*, 19, 67-106.

- 5) Rappold A.G., Stone S.L., Cascio W. E., Neas L. M., Kilaru V. J., Carraway M. S., Szykman J. J., Ising A., Cleve W. E., Meredith J. T., Vaughan-Batten H., Deyneka L., Devlin R. B. (2011) Peat bog wildfire smoke exposure in rural North Carolina is associated with cardiopulmonary emergency department visits assessed through syndromic surveillance. *Environmental Health Perspective*, 119, 1415-1420.
- 6) Krall J.R., Mulholland J.A., Russell A.G., Balachandran S., Winqvist A., Tolbert P. E., Waller L. A., Sarnat S. E. (2017) Associations between source-specific fine particulate matter and emergency department visits for respiratory disease in four U.S. cities. *Environmental Health Perspective*, 125, 97-103.
- 7) Fujitani Y., Furuyama A., Tanabe K., Hirano S. (2017) Comparison of oxidative abilities of PM_{2.5} collected at traffic and residential sites in Japan. Contribution of transition metals and primary and secondary aerosols. *Aerosol and Air Quality Research*, 17, 574-587.
- 8) 高見ら (2012) 二次生成有機エアロゾルの環境動態と毒性に関する研究 (特別研究). 国立環境研究所研究プロジェクト報告 SR-101-2012, 20-30.
- 9) Nakao S., Clark C., Tang P., Sato K., Cocker III D. (2011) Secondary organic aerosol formation from phenolic compounds in the absence of NO_x. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 10649-10660.
- 10) Koss A.R., Sekimoto K., Gilman J.B., Selimovic V., Coggon M.M., Zarzana K.J., Yuan B., Lerner B.M., Brown S.S., Jimenez J. L., Krechmer J., Roberts J. M., Warneke C., Yokelson R.J., de Gouw J. (2018) Non-methane organic gas emissions from biomass burning: identification, quantification, and emission factors from PTR-ToF during the FIREX 2016 laboratory experiment. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18, 3299-3319.
- 11) 高見ら (2015) 都市大気における粒子状物質削減のための動態解明と化学組成分析に基づく毒性・健康影響の評価 (分野横断型提案研究). 国立環境研究所研究プロジェクト報告 SR-109, 14-16.
- 12) Niu J., Liberda E. N., Qu S., Guo X., Li X., Zhang J., Meng J., Yan B., Li N., Zhong M., Ito K., Wildman R., Liu H., Chen L. C., Qu Q. (2013) The role of metal components in the cardiovascular effects of PM_{2.5}. *PLoS One*, 8, e83782.
- 13) Wang M., Beelen R., Stafoggia M., Raaschou-Nielsen O., Andersen Z.J., Hoffmann B., Fischer P., Houthuijs D., Nieuwenhuijsen M., Weinmayr G., Vineis P., Xun W.W., Dimakopoulou K., Samoli E., Laatikainen T., Lanki T., Turunen A.W., Oftedal B., Schwarze P., Aamodt G., Penell J., De Faire U., Korek M., Leander K., Pershagen G., Pedersen N. L., Östenson C. G., Fratiglioni L., Eriksen K. T., Sørensen M., Tjønneland A., Bueno-de-Mesquita B., Eeftens M., Bots M. L., Meliefste K., Krämer U., Heinrich J., Sugiri D., Key T., de Hoogh K., Wolf K., Peters A., Cyrys J., Jaensch A., Concin H., Nagel G., Tsai M. Y., Phuleria H., Ineichen A., Künzli N., Probst-Hensch N., Schaffner E., Vilier A., Clavel-Chapelon F., Declercq C., Ricceri F., Sacerdote C., Marcon A., Galassi C., Migliore E., Ranzi A., Cesaroni G., Badaloni C., Forastiere F., Katsoulis M., Trichopoulou A., Keuken M., Jedynska A., Kooter I. M., Kukkonen J., Sokhi R. S., Brunekreef B., Katsouyanni K., Hoek G. (2014) Long-term exposure to elemental constituents of particulate matter and cardiovascular mortality in 19 European cohorts: results from the ESCAPE and TRANSPHORM projects. *Environment International*, 66, 97-106.
- 14) 伏見暁洋, 齊藤勝美, 林健太郎, 須藤重人, 小野圭介, 梶浦雅子, 藤谷雄二, 世良耕一郎, 高見昭憲, 田邊 潔 (2011) 農作物残渣の野焼きで排出される粒子の化学組成. NMCC 共同利用研究成果報文集, 18, 179-182.
- 15) Hayashi K., Ono K., Kajiura M., Sudo S., Yonemura S., Fushimi A., Saitoh K., Fujitani Y., Tanabe K. (2014) Trace gas and particle emissions from open burning of three cereal crop residues: Increase in residue moistness enhances emissions of carbon monoxide, methane, and particulate organic carbon, *Atmospheric Environment*, 95, 26-44.

2.3 サブテーマ3 未規制燃焼由来物質の排出量推計手法の構築

2.3.1 野焼き発生時の時間分布調査及び稲作残渣野焼きによる大気汚染物質排出量の日変動推計

2.3.1.1 はじめに

野焼きは、法律により原則的に禁止されているが、農林漁業を営む上でやむを得ない廃棄物の焼却が例外事項として定められており、農業残渣や枯れ草の野焼きには規制がない。微小粒子状物質（PM_{2.5}）などの大気汚染物質の発生源でもある。必要な対策を講じる上で、いつ、どこで、どんな燃焼物が、どれくらい焼却されているかについて実態把握する必要がある。そこで本研究では、つくば市および及び周辺地域の巡回調査により目撃された野焼き件数から時間分布を調査した。その結果から、年間野焼き発生量に対する日別野焼き発生量比を推計する回帰モデルを構築した。

2.3.1.2 方法

2015年9月11日～10月28日（9月15日、9月17日を除く）及び11月1日の午後1時半から日没までの時間帯に、つくば市の国立環境研究所周辺及び北東部地域を巡回し、野焼きが目撃された場所と焼却物を記録した。同様に、2015年11月から2016年8月にかけて、4日に1回程度の頻度で研究所周辺を巡回した。

稲作残渣（稲藁、籾殻）について、観測された日別野焼き件数を用いて、それぞれの年間野焼き発生量に対する日別野焼き発生量比を推計するモデルを構築した。残渣が収穫後に発生することを考慮し、日別収穫量の分布について、最盛期前後で線形的に増減する三角分布に従うことを仮定した。

稲藁の年間野焼き発生量に対する日別野焼き発生量比の分布について、巡回調査における野焼き件数が最頻の日前後で漸進的に増減していることを考慮して、「潜在的な野焼き発生量比」を仮定した。「潜在的な野焼き発生量比」は、収穫にともなって発生する稲藁が十分乾燥して焼却できる状態になった日別量の全期間量に対する比である。収穫量の日変動に連動すると考えられるので、刈取済み面積と同様に三角分布に従うとみなした。分布の頂点は野焼き件数の最頻日の1日後とし、分布の幅は前後ともに26日とした。三角分布に従って日変動し日別に異なる値をとる潜在的な野焼き発生量比に対して、「雨前日」、「雨2日前」、「雨3日以上前」、「強風」を説明変数として、調査された野焼き件数の日変動を表現する線形重回帰分析を行った。

籾殻の年間野焼き発生量に対する日別発生量比の分布については、稲藁の場合と同様に野焼き件数が最頻の日前後で漸進的に増減していること、降雨による顕著な影響を受けないことを考慮して、降水量などを用いた重回帰分析を行わず、日別収穫量と同様に三角分布に従うとみなした。

2.3.1.3 結果と考察

図31に燃焼物別野焼き件数及び茨城県つくば市の「降雨日」を示した。全燃焼物の野焼き件数の日別変動に着目すると、降雨のなかった日が2日以上続いてから降雨日となる前日及び前々日に前後数日間と比較して野焼き件数が増える傾向が認められた。「降雨前に野焼きを行う」という原則に従った農家の行動を仮定すると説明できる。降雨のなかった日が2日以上続かないと野焼き件数が増えないことは、降雨直後では焼却物と露地が乾燥しておらず野焼きに適さないためと考えられる。降雨日となる前日及び前々日に野焼き件数が増えることは、降雨時は野焼きを実施しにくいこと、乾燥させた燃焼物が降雨により浸潤してしまうと焼却する機会を逃してしまうこと、また、降雨後に鎮火が期待できることが要因として考えられる。

野焼き件数を被説明変数とした線形重回帰分析により、降雨前に野焼き件数が多いという原則が定量的に確認された。雨前日、雨2日前及び雨3日以上前と比較すると、雨前日では雨2日前と比較して2倍程度の野焼き件数があり、雨3日以上前は雨2日前よりも野焼き件数が少ないことが認められたことから、降雨日に近いほど野焼き件数が増えること、特に降雨前日は雨2日前以前に比べて大幅に増えることが確認された。また、強風で野焼き件数が減ることも確認された。

各調査日の稲藁の野焼き件数を潜在的な野焼き発生量比の比で除した頂点日換算日別野焼き件数について、観測値及び回帰モデルによる予測値を図32に示した。回帰モデルの適合度合いは、決定係数 $R^2=0.81$ と比較的高い値であったことから、比較的高精度のモデルが構築されたと考えられる。

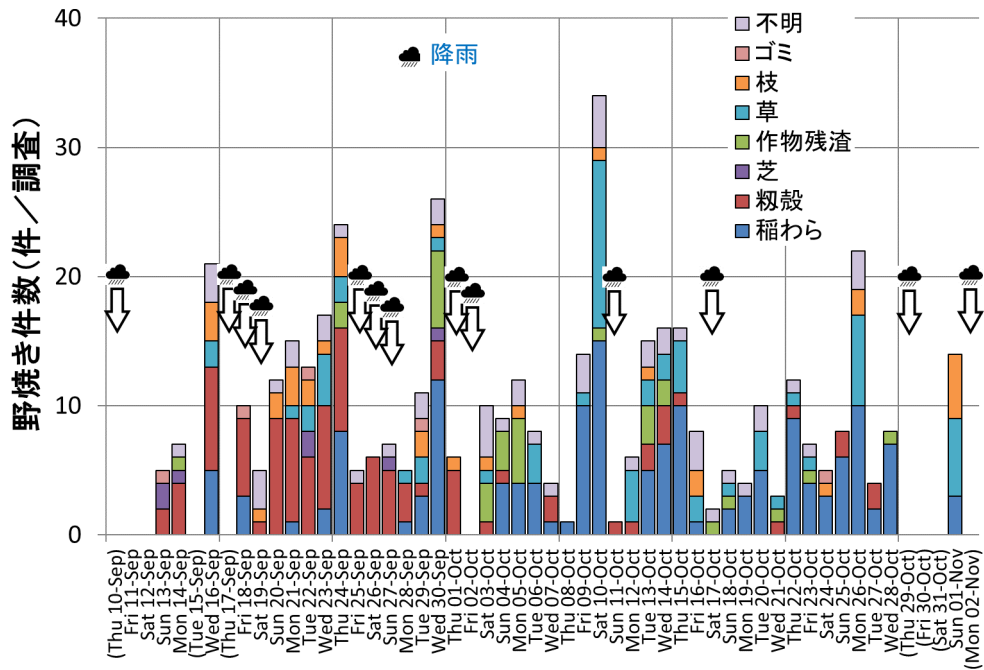


図 31 巡回調査における野焼き件数及び茨城県つくば市の「降雨日」

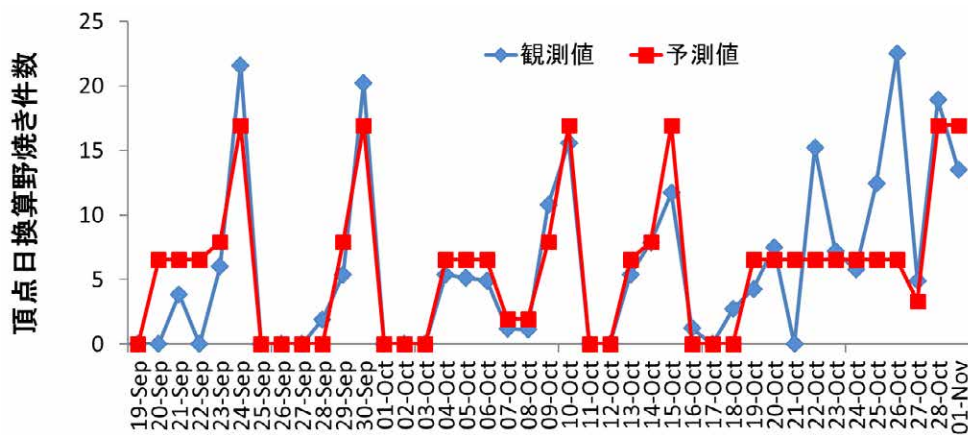


図 32 頂点日換算日別野焼き件数の観測値及び回帰モデルによる予測値

2.3.1.4 結言

秋季に野焼き件数を実地調査したことにより、燃焼物別内訳を把握することができ、野焼き件数は降雨の影響によって一定の傾向があることを確認された。稲作残渣の野焼きは、籾殻、稲藁の順で実施される傾向があることも確認された。その結果をふまえて、従前研究では考慮されていなかった気象条件（降雨、風速）の影響を定量し、水稻の収穫時期も考慮した稲作残渣の年間野焼き発生量に対する日別野焼き発生量比推計モデルが構築された。

本研究では、単年（2015年）の一地域（茨城県つくば市）での調査をもとに野焼き発生量比推計モデルを構築したが、異なる年での再調査を行うことで再現性やモデル精度の向上が期待される。同様な実地調査を降雪地域や二毛作地域などで実施することで、それらの地域特性を反映したモデル構築とそれにもとづく大気汚染物質高濃度時の考察や対策の立案を期待できる。野焼き燃焼物を稲作残渣（稲藁と籾殻）に限定せず小麦など農業残渣のほか、枯れ草など野焼きにおいても燃焼物固有の推計モデルが構築できれば、時刻別排出量比が精度よく求められ、大気環境シミュレーションの精度向上にも有用であると考えられる。

本節は、大気環境学会誌に掲載された以下の論文の内容を要約したものである。

発表論文

富山 一, 田邊 潔, 茶谷 聡, 小林伸治, 藤谷雄二, 古山昭子, 佐藤 圭, 伏見暁洋, 近藤美則, 菅田誠治, 森野悠, 早崎将光, 小熊宏之, 井手玲子, 日下博幸, 高見昭憲 (2017) 野焼き発生の時間分布調査および稲作残渣野焼きによる大気汚染物質排出量の日変動推計. 大気環境学会誌, 52, 105-117.

https://www.jstage.jst.go.jp/article/taiki/52/4/52_105/_article/-char/ja

2.3.2 大気モデルによる野焼きの有機物 (OA)、黒色炭素 (BC) への寄与評価

2.3.2.1 野焼きモデルを用いた野焼きの排出インベントリ

2.3.1 に述べた野焼きの実態調査に基づく野焼きモデルの構築に加えて、昨今の知見に基づき、野焼きに起因する汚染物質の排出インベントリの構築を新たに行った。

野焼き起因の汚染物質排出量 E は、日本国温室効果ガスインベントリ¹⁾でも採用されている (7) 式で推計した。

$$E = A \times M_B \times C_f \times G_{ef} \quad (7)$$

A は野焼き対象の面積 (= 作付面積 × 残渣の焼却割合)、 M_B は単位面積当たり燃焼重量、 C_f は燃焼係数、 G_{ef} は排出係数である。 $A \times M_B$ は残渣の焼却量に相当する。対象とする農作物は、日本国温室効果ガスインベントリ¹⁾と同じく、稲 (稲藁、籾殻)、小麦、大麦、とうもろこし、その他穀物類、大豆、その他豆類、ばれいしょ、てんさい、その他根菜類、さとうきび、野菜類とした。(7) 式の作付面積には作物統計及び野菜生産出荷統計の値、残渣の焼却割合、 M_B 、 C_f には日本国温室効果ガスインベントリ報告書¹⁾に示されている値を用いた。なお、稲藁と籾殻については、(7) 式で焼却量を算出するのではなく、都道府県において把握しているデータより算出された、焼却処理される稲藁と籾殻の量が日本国温室効果ガスインベントリ報告書¹⁾に示されており、その値を使用した。排出係数のうち、稲藁、籾殻、大麦、小麦の $PM_{2.5}$ ならびに成分割合には Fushimi et al.²⁾ の値、CO、HONO、 HNO_3 、 NH_3 、HCl、 SO_2 には Hayashi et al.³⁾ の値を使用した。なお、いずれも 2 種類の異なる含水量について測定された排出係数の値が掲載されており、高い方の含水量に対する排出係数を使用して排出量の推計を行った。 NO_x 、NMVOC ととうもろこしの全物質には European Environment Agency⁴⁾、その他の農作物については Global Atmospheric Pollution Forum⁵⁾ の値を使用した。推計された全国の野焼き起因排出量総量は、作物統計⁶⁾に示されている作付面積を用いて市町村別に分解した。さらに、2015 年農林業センサス⁷⁾に示されている作付面積を用いて農業集落別に分解し、後述のシミュレーションの対象領域の格子に面積按分した。稲藁と籾殻については、都道府県別に 2.3.1 で述べた統計モデルで算出された年間の排出量変動を与えた。Japan Auto-Oil Program (JATOP) Emission Inventory - Database (JEI-DB) で対象とされている稲藁と籾殻以外の農作物には JEI-DB と同じ月変動を与え、JEI-DB では対象とされていない農作物については年間一律の排出量とした。日内の排出量の時間変動については、2.3.1 で述べた筑波山頂からの観察による時間比率を使用した。

茨城県における 2015 年 9 月～10 月の野焼き起因 OC、BC の日別排出量を図 33 に示す。JEI-DB と本研究で推計された排出量を並べて示している。JEI-DB の方は全国一律かつ月一律の排出量が与えられている一方、本研究では 2.3.1 に述べた野焼きモデルにより日変動が大きく現れている。9 月には籾殻の焼却により排出量が増加している。10 月には降雨の前などの気象条件の影響により、日によって稲藁の焼却による排出量の増大が見られる。ただし、排出量の絶対値は JEI-DB よりも本研究の方が大幅に少ないため、本研究で推計された OC の排出量が JEI-DB を上回っている日は限られており、EC の排出量は期間を通して JEI-DB よりも少なくなっている。

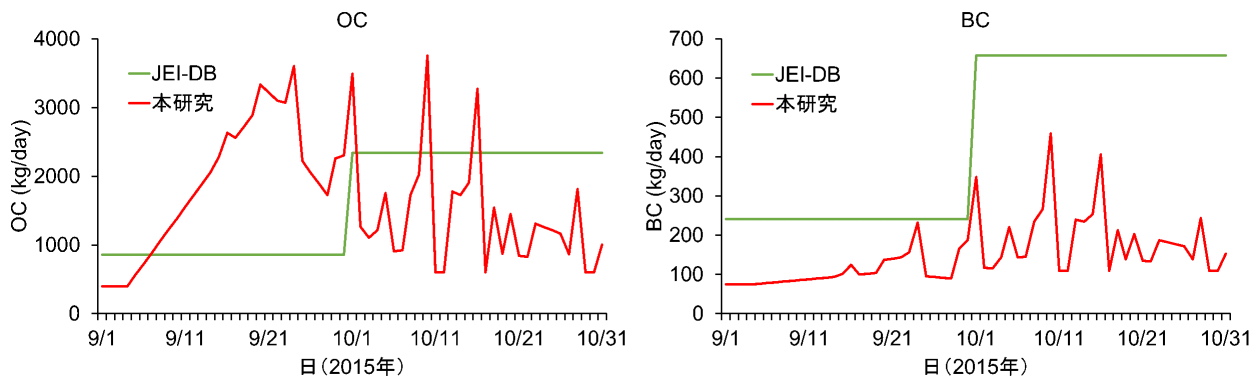


図 33 茨城県における 2015 年 9 月～10 月の野焼き起因 OC (左)、BC (右) の日別排出量

2.3.2.2 大気モデルによるシミュレーション

野焼きによる有機物 (OA) と黒色炭素 (BC) への影響を評価するために、モデル間相互比較プロジェクトの Japan's study for reference air quality modeling (J-STREAM) と同一の計算環境と配布データ⁸⁾を使用したシミュレーションを実行した。気象場の計算には Weather Research and Forecasting Model (WRF)-Advanced Research WRF (ARW) version 3.7.1⁹⁾ を用いた。大気中の汚染物質濃度の計算には、領域化学輸送モデルの Community Multiscale Air Quality Modeling System (CMAQ) version 5.0.2¹⁰⁾ を用い、化学反応メカニズムは SAPRC07¹¹⁾、粒子モジュールは aero6 を選択した。境界濃度には全球化学輸送モデルの Model for Ozone and Related Chemical Tracers, version 4 (MOZART-4)¹²⁾ による計算結果を適用した。計算の対象期間は 2015 年 9 月～10 月とした。野焼き起因の排出量を無しにした場合、JEI-DB の野焼き起因排出量を使用した場合、本研究で推計された野焼き起因排出量を使用した場合の 3 ケースの計算を実行し、野焼きによる OA と BC の濃度に対する影響を評価した。

2015 年 10 月に茨城県つくば市の国立環境研究所で観測された PM_{2.5} 濃度と計算値の比較を図 34 に示す。計算値は JEI-DB と本研究の排出量を使用した 2 ケースの値を示している。また、下段には、野焼き起因の排出量を使用しないケースとの差分から求めた、PM_{2.5} 濃度に対する野焼きの寄与率を示している。計算値は PM_{2.5} 濃度の変動を良好に再現している。10 月 10 日の高濃度の再現は十分ではないものの、その後の 10 月 20 日や 24 日前後に現れる濃度上昇はほぼ再現されている。PM_{2.5} 濃度に対する JEI-DB と本研究の排出量の違いの影響は明確ではないが、野焼きの寄与率には

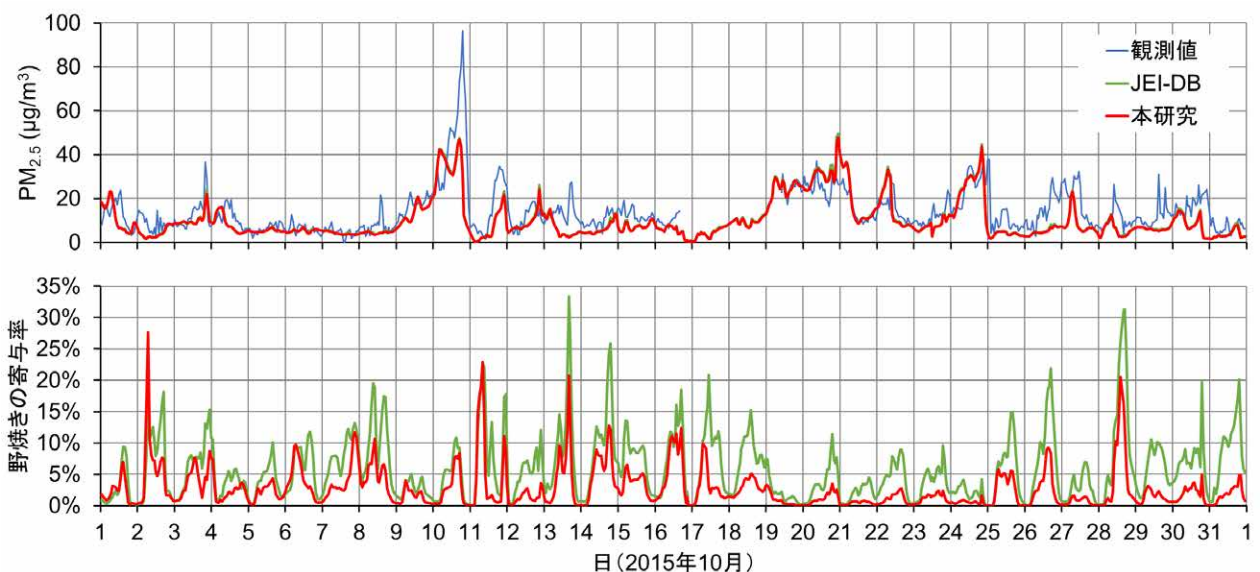


図 34 2015 年 10 月に茨城県つくば市で観測された PM_{2.5} 濃度と計算値の比較 (上段) ならびに PM_{2.5} 濃度に対する野焼きの寄与率 (下段)

違いが現れている。JEI-DBの方が野焼き起因の排出量の総量が多いため、野焼きの寄与率もJEI-DBの方が概ね高い。10月の前半には本研究の寄与率が高くなっている日もあるが、野焼きが収束する10月後半にはJEI-DBとの違いが拡大している。10月10日などの高濃度期間中の野焼きの寄与率は必ずしも高くなく、シミュレーション上では野焼き以外の排出量の影響が示唆された。2015年10月1ヶ月間のPM_{2.5}平均濃度に対する野焼きの寄与は、JEI-DBでは4.8%、本研究では2.1%となった。

OA濃度の観測値と計算値、ならびに野焼きの寄与率を図35に示す。高濃度のOAが観測されている一方、計算値は高濃度期間だけではなく期間全般を通して大幅な過小評価となっている。野焼きの寄与率はPM_{2.5}よりも全体的に高く、2015年10月1ヶ月間のOA平均濃度に対する野焼きの寄与は、JEI-DBでは19%、本研究では10%となり、10月10日の高濃度に対する寄与率は40%に達している。ただし、OA濃度が大幅な過小評価であるため、解釈には注意が必要である。

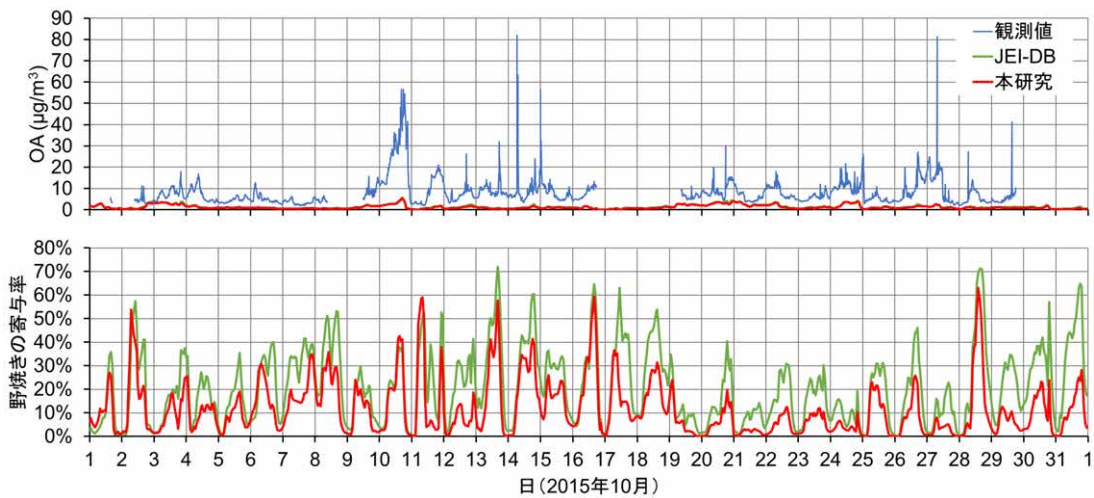


図35 2015年10月に茨城県つくば市で観測されたOA濃度と計算値の比較（上段）ならびにOA濃度に対する野焼きの寄与率（下段）

BC濃度の観測値と計算値、ならびに野焼きの寄与率を図36に示す。観測された濃度の上昇時に過小評価となっているが、濃度の変動傾向は概ね再現されている。JEI-DBに比べて本研究の方が野焼き起因のPM_{2.5}排出量が少なく、さらにBCの組成割合も小さいため、JEI-DBよりも本研究の方がBC濃度に対する野焼きの寄与率が大幅に小さくなっている。2015年10月1ヶ月間のBC平均濃度に対する野焼きの寄与は、JEI-DBでは9.9%、本研究では3.0%となった。

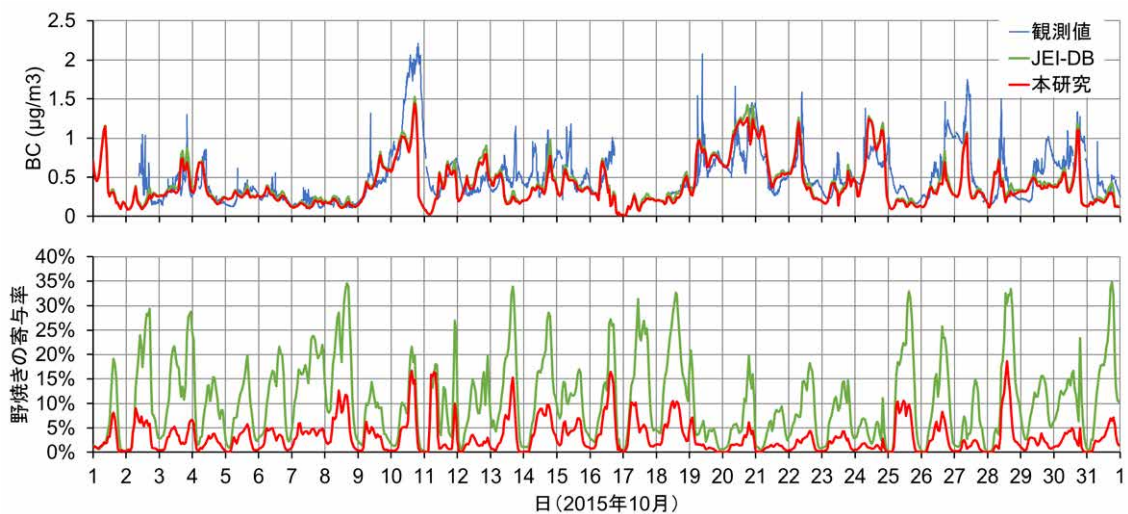


図36 2015年10月に茨城県つくば市で観測されたBC濃度と計算値の比較（上段）ならびにBC濃度に対する野焼きの寄与率（下段）

野焼きの指標とされる $C_2H_4O_2$ 濃度の観測値と OA 濃度計算値の野焼き寄与分の比較を図 37 に示す。10 月 10 日に $C_2H_4O_2$ 濃度が上昇し、OA 濃度計算値の野焼き寄与分も上昇していることから、野焼きの影響の大きさが示唆される。しかしながら、排出量に日変動を全く与えていない JEI-DB でも OA 濃度計算値の野焼き寄与分が上昇していること、また、図 34～36 に示したように、野焼きの寄与率として見た場合には他の日よりも特異的に高いわけでもないことから、10 月 10 日は野焼きだけではなく全ての発生源から排出された $PM_{2.5}$ が大気中に蓄積しやすい気象条件であったことが示唆される。他の日については $C_2H_4O_2$ 濃度に明確な傾向を見出すのは難しい。

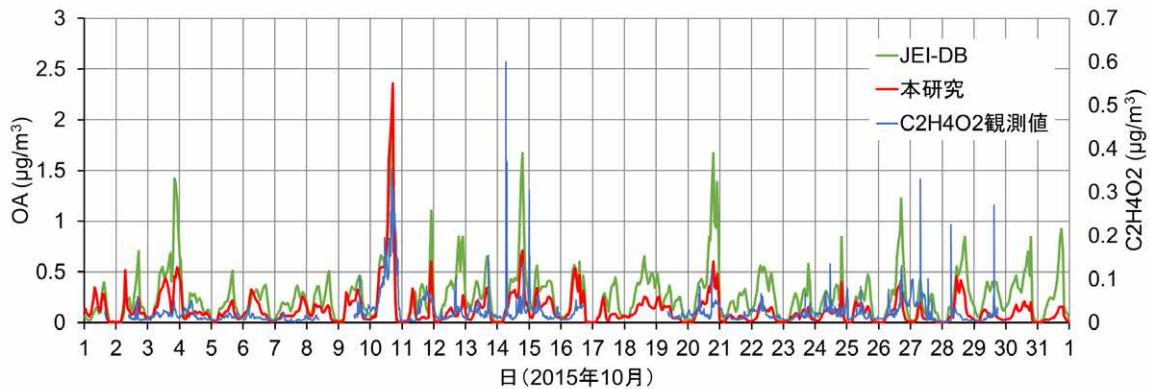


図 37 2015 年 10 月に茨城県つくば市で観測された $C_2H_4O_2$ 濃度と OA 濃度計算値の野焼き寄与分の比較

本研究で推計された排出量を使用して計算された、2015 年 10 月の OA、BC 月平均濃度に対する野焼きの寄与率の分布を図 38 に示す。前述のとおり、茨城県つくば市付近では OA と BC に対する寄与率がそれぞれ 10%、3% 程度となっているが、茨城県内のさらに西側や埼玉県南部、群馬県南部、栃木県中部で寄与率が高く、OA に対しては 30%、BC に対しては 10% 近くに達している。

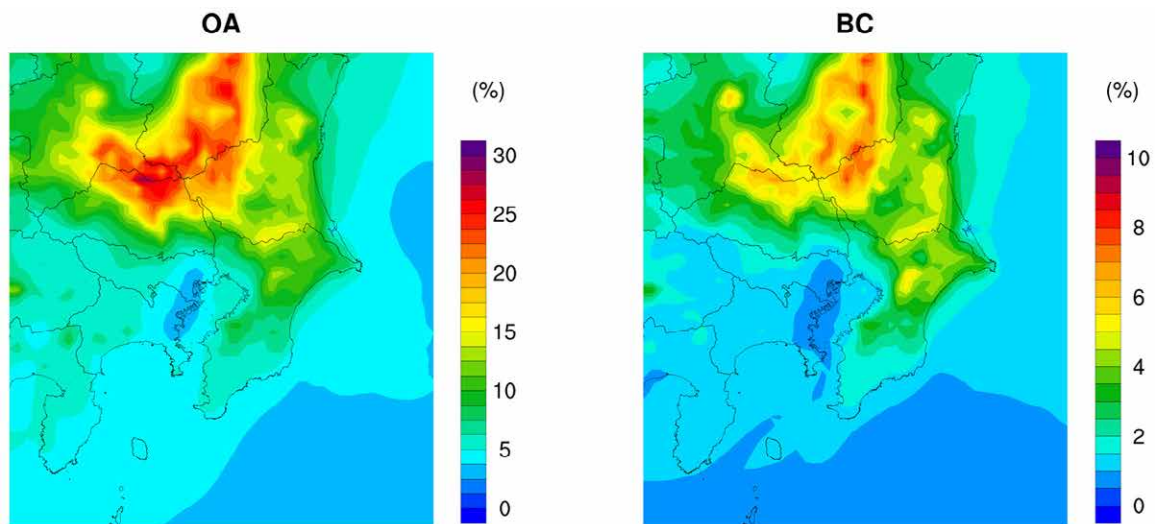


図 38 2015 年 10 月の OA、BC 月平均濃度に対する野焼きの寄与率の分布

このように、2.3.1 で述べた野焼きモデルを使用して、新たに野焼きの排出量の日変動を考慮して、OA や BC 濃度に対する野焼きの寄与を評価できるようになった。しかしながら、シミュレーションで計算された OA 濃度は依然として大幅な過小評価となっており、野焼きの寄与を定量的に評価するのは難しい状況にある。また、既往の排出インベントリである JEI-DB との比較を行ったが、優劣の明確な傾向を見出すのは難しかった。

引用文献

- 1) 温室効果ガスインベントリオフィス：日本国温室効果ガスインベントリ報告書 2018年（2018）.
- 2) Fushimi, A., Saitoh, K., Hayashi, K., Ono, K., Fujitani, Y., Villalobos, A.M., Shelton, B.R., Takami, A., Tanabe, K., and Schauer, J.J.: Chemical characterization and oxidative potential of particles emitted from open burning of cereal straws and rice husk under flaming and smoldering conditions, *Atmos. Environ.*, 163, 118-127 (2017).
- 3) Hayashi, K., Ono, K., Kajiura, M., Sudo, S., Yonemura, S., Fushimi, A., Saitoh, K., Fujitani, Y., Tanabe, K.: Trace gas and particle emissions from open burning of three cereal crop residues: Increase in residue moistness enhances emissions of carbon monoxide, methane, and particulate organic carbon, *Atmos. Environ.*, 95, 36-44 (2014).
- 4) European Environment Agency: EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook 2016 (2016).
- 5) Global Atmospheric Pollution Forum: The Global Atmospheric Pollution Forum Air Pollutant Emission Inventory Manual Version 5.0 (2012).
- 6) 農林水産省：作物統計（2018），<http://www.maff.go.jp/j/tokei/kouhyou/sakumotu/>（2018.6.18 アクセス）.
- 7) 農林水産省：2015年農林業センサス報告書(2016)，<http://www.maff.go.jp/j/tokei/census/afc2015/280624.html>（2018.6.14 アクセス）.
- 8) 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*, 9, 19 (2018).
- 9) Skamarock, W.C., Klemp, J.B., Dudhia, J., Gill, D.O., Barker, D.M., Duda, M.G., Huang, X.Y., Wang, W., Power, J.G.: A Description of the Advanced Research WRF Version 3, NCAR/TN-475+STR, National Center for Atmospheric Research, Boulder, CO, USA (2008).
- 10) Byun, D., Schere, K.L.: Review of the governing equations, computational algorithms, and other components of the models-3 community multiscale air quality (CMAQ) modeling system, *Appl. Mech. Rev.*, 59, 51-77 (2006).
- 11) Carter, W.P.L.: Development of the SAPRC-07 chemical mechanism, *Atmos. Environ.*, 44, 5324-5335 (2010).
- 12) Emmons, L.K., Walters, S., Hess, P.G., Lamarque, J.F., Pfister, G.G., Fillmore, D., Granier, C., Guenther, A., Kinnison, D., Laepple, T., Orlando, J., Tie, X., Tyndall, G., Wiedinmyer, C., Baughcum, S. L., and Kloster, S.: Description and evaluation of the model for ozone and related chemical tracers, version 4 (MOZART-4), *Geosci. Model Dev.*, 3, 43-67 (2010).

3 まとめと課題

野焼きの大気質への影響については、つくば市での大気観測から野焼きを行うと BC やレボグルコサンの濃度が上昇し、野焼きの大気質への寄与は 10%～20% 程度と推定された。つくば市での野焼き実態調査から「野焼き発生件数を推定するモデル」を構築し、大気モデルで計算した結果、つくば市での野焼きの寄与割合は 3-10%、北関東では 20% 超える地域もあると推計された。ただし、推計値によってこの値は大きく変動する。一次粒子発生源の中では自動車は 22% の寄与であり、野焼きは収穫期には強い発生源の一つであり、無視できない発生源と考えられる。PM の毒性について酸化ストレス応答遺伝子 (HO-1) を指標とした場合、野焼きがあった日に捕集された PM に含まれる物質については HO-1 発現が大きくなった。また、小麦・大麦、籾殻燃焼から生成される PM では細胞死亡率や HO-1 誘導が大きくなった。このことから、野焼きで発生する PM は毒性を示すと考えられる。

今後の対策の方向性について検討した。本研究の結果では、OA について、一次粒子発生源の中では野焼きの寄与は数%～20% であるため、地域や時期によって野焼きは無視できない発生源と考えられる。また、二次生成する PM も考慮すると、その大気質への寄与は無視できないと考えられる。各自治体において行政指導が行われていることもあり、今後、野焼き発生件数は減少傾向にあると考えられるため、このまま行政指導を継続することが望ましい。ただし、収穫時期の後や天候によっては野焼きが集中する可能性があり、また、野焼き由来の PM、あるいは、麦類や籾殻燃焼由来の PM は酸化ストレス誘導が大きいため、注意は必要である。さらに、特定地域の日平均環境基準が未達成になる可能性、野焼き場所と隣接した住宅地での健康影響の可能性は否定できないと考えられる。地域別に行政指導や規制強化などの対策を行うのが望ましいと考える。

[資料]

1 研究の組織と研究課題の構成

1.1 研究の組織

[A 研究担当者]

地域環境研究センター

センター長

高見昭憲

大気環境モデリング研究室

菅田誠治

森野 悠

茶谷 聡

富山 一 (平成 27 ~ 28 年度)

広域大気環境研究室

近藤美則

佐藤 圭

吉野彩子

環境リスク・健康研究センター

統合化健康リスク研究室

平野靖史郎 (平成 27 ~ 28 年度)

古山昭子

藤谷雄二

環境計測研究センター

フェロー

田邊 潔

反応化学計測研究室

伏見暁洋

(注) 所属・役職は年度終了時点のもの。

[B 客員研究員]

小林伸治

齊藤勝美 (イサラ研究所、富士通クオリティ・ラボ・環境センター株式会社)

[C 協力研究者]

曾我 稔 (地域環境研究センター)

富樫昭夫 (地域環境研究センター) (平成 27 年度)

高橋里美 (地域環境研究センター) (平成 28 ~ 29 年度)

平野靖史郎 (環境リスク・健康研究センター) (平成 29 年度)

菅谷 裕 (環境リスク・健康研究センター)

井原昌代 (環境リスク・健康研究センター)

島谷詠子 (環境リスク・健康研究センター) (平成 28 ~ 29 年度)

藤井 剛 (環境リスク・健康研究センター) (平成 27 年度)

及川雅史 (環境リスク・健康研究センター) (平成 28 年度)

中村真人 (環境リスク・健康研究センター) (平成 29 年度)

今村隆史 (環境計測研究センター)

千葉真紀 (環境計測研究センター)

肥後桂子 (環境計測研究センター)

小林美哉子 (環境計測研究センター)

James J. Schauer (University of Wisconsin-Madison, U.S.)

Brandon R. Shelton (University of Wisconsin-Madison, U.S.)

Emmet Norris (Middlebury College, U.S.) (平成 29 年度)

大原利真 (企画部)

小熊宏之 (生物・生態系環境研究センター)

井出玲子 (生物・生態系環境研究センター)

日下博幸 (筑波大学)

1.2 研究課題と担当者

サブテーマ 1 つくば市における PM 大気濃度の実態解明

伏見暁洋・藤谷雄二・佐藤 圭・高見昭憲・吉野彩子・菅谷 裕**・藤井 剛**・及川雅史**・中村真人**・
富樫昭夫**・高橋里美**・千葉真紀**・肥後桂子**・小林美哉子**・James J. Schauer**・

Brandon R. Shelton**・Emmet Norris**

サブテーマ 2 毒性評価

古山昭子・佐藤 圭・藤谷雄二・伏見暁洋・平野靖史郎・井原昌代**・島谷詠子**・富樫昭夫**

サブテーマ 3 未規制燃焼由来物質の排出量推計手法の構築

茶谷 聡・高見昭憲・菅田誠治・佐藤 圭・森野 悠・近藤美則・富山 一・吉野彩子・古山昭子・
藤谷雄二・平野靖史郎・伏見暁洋・田邊 潔・小林伸治*・曾我 稔**・小熊宏之**・井出玲子**・
日下博幸**

(注) *客員研究員、**協力研究者

2 研究成果発表一覧

2.1 誌上発表

<雑誌>

発表者・(刊年)・題目・掲載誌・巻(号)・頁

Fujitani Y., Furuyama A., Tanabe K., Hirano S. (2017) Comparison of Oxidative Abilities of PM_{2.5} Collected at Traffic and Residential Sites in Japan. Contribution of Transition Metals and Primary and Secondary Aerosols. *Aerosol and Air Quality Research*, 17, 574-587.

藤谷雄二, 疋田利秀, 下野彰夫 (2017) Soot Particle-AMS によるブラックカーボン測定の性能評価. *エアロゾル研究*, 32, 20-28.

伏見暁洋, 齊藤勝美, 近藤美則, 藤谷雄二, 後藤忠夫, 速水修二, 小林伸治, 田邊 潔, 世良耕一郎 (2015) LPG 乗用車の排気粒子の組成と起源. *NMCC 共同利用研究成果報文集 22 (2015)*, 22, 111-119.

伏見暁洋 (2016) なぜアメリカの一流研究室は研究のスピードが速いのか. *ぶんせき*, 1, 32.

Fushimi A., Saitoh K., Hayashi K., Ono K., Fujitani Y., Villalobos A.M., Shelton B.R., Takami A., Tanabe K., Schauer J.J. (2017) Chemical characterization and oxidative potential of particles emitted from open burning of cereal straws and rice husk under flaming and smoldering conditions. *Atmospheric Environment*, 163, 118-127.

佐藤 圭, 江波進一, 藤谷雄二, 古山昭子, 伏見暁洋, 猪俣 敏, 桑田幹哲, 持田陸宏, 森野 悠, 中山智喜, 大島 長, 坂本陽介, 高見昭憲, 上田佳代, 吉野彩子, 白岩 学 (2016) JSPS-DFG セミナー「大気エアロゾルの物理化学特性ならびにその大気質および健康への影響」参加報告. *エアロゾル研究*, 31 (1), 59-62.

富山 一, 小林伸治, 田邊 潔, 茶谷 聡, 高見昭憲 (2016) 稼働状況の時間変動を反映した火力発電による排出量の時間配分. *大気環境学会誌*, 51 (2), 124-131.

富山 一, 田邊 潔, 茶谷 聡, 小林伸治, 藤谷雄二, 古山昭子, 佐藤 圭, 伏見暁洋, 近藤美則, 菅田誠治, 森野 悠, 早崎将光, 小熊宏之, 井手玲子, 日下博幸, 高見昭憲 (2017) 野焼き発生の時間分布調査および稲作残渣野焼きによる大気汚染物質排出量の日変動推計. *大気環境学会誌*, 52 (4), 105-117.

Vreeland H., Schauer J.J., Russell A.G., Marshall J.D., Fushimi A., Jain G., Sethuraman K., Verma V., Tripathi S.N., Bergin M. (2016) Chemical characterization and toxicity of particulate matter emissions from roadside trash combustion in urban India. *Atmospheric Environment*, 147, 22-30.

2.2 口頭発表

発表者・(暦年)・題目・学会等名称・予稿集名・頁

- 茶谷 聡, 富山 一, 小林伸治, 田邊 潔, 菅田誠治, 佐藤 圭, 高見昭憲 (2016) 野焼き起因排出量推計の改良による PM_{2.5} 濃度予測値への影響評価. 第 57 回大気環境学会年会, 同講演要旨集, 394.
- 藤谷雄二 (2016) 直噴ガソリン車及び最新ディーゼル車からの粒子状物質の排出実態と大気環境影響. 第 2 回大気環境技術・評価部門委員会開催, なし.
- 藤谷雄二 (2016) 直噴ガソリン車および最新ディーゼル車からの粒子状物質の排出実態と大気環境影響. NIES-JAMA 連絡会, なし.
- 藤谷雄二, 疋田利秀, 下野彰夫 (2016) Soot Particle-AMS によるブラックカーボン測定のパフォーマンス評価. 第 33 回エアロゾル科学・技術研究討論会, 同予稿集.
- 藤谷雄二, 佐藤 圭, 田邊 潔, 高橋克行, 星 純也 (2016) ディーゼル排気中凝縮性ダストの等温希釈法による揮発性分布の測定 その 3 揮発性分布の導出. 第 57 回大気環境学会年会, 同予稿集, 422.
- Fujitani Y., Sato K., Tanabe K., Takahashi K., Hoshi J. (2016) Measurement of the volatility distribution of emission factor of diesel automobile by isothermal dilution.. 35th Annual Conference of the American Association for Aerosol Researches., Abstracts.
- Fujitani Y., Sato K., Fushimi A., Tanabe K., Kondo Y., Morino Y., Kobayashi S., Takami A. (2017) Measurement of the volatility distribution of emission factor from biomass burning. European Aerosol Conference 2017, Abstracts.
- 藤谷雄二 (2018) 凝縮性ダストの大気挙動. 大気環境総合センター第一期 (2017) 定期セミナー, 同予稿集.
- 古山昭子, 藤谷雄二, 平野靖史郎 (2016) ディーゼル排気由来二次有機エアロゾル (SOA) の細胞毒性比較. 第 57 回大気環境学会年会, 同講演要旨集, 430.
- Fushimi A., Saitoh K., Hayashi K., Ono K., Kajiura M., Fujitani Y., Villalobos A.M., Shelton B.R., Takami A., Tanabe K., Schauer J.J. (2015) Chemical composition and redox activity of particulate matter emissions from open burning of crop residues. The 13th International Conference on Atmospheric Sciences and Applications to Air Quality, Abstracts, (3-8), 82.
- Fushimi A. (2015) Contributions of Open Burning to PM_{2.5} in Suburban Tokyo and the Impact of Biomass Smoke on Cellular Redox Activity. JSPS-DFG Workshop on Aerosols, Physicochemical Properties of Atmospheric Aerosols and their Effects on Air Quality and Public Health, -.
- Fushimi A., Villalobos A., Takami A., Tanabe K., Shafer M., Schauer J. (2015) Contributions of Open Burning to PM_{2.5} in Suburban Tokyo and the Impact of Biomass Smoke on Cellular Redox Activity. AGU Fall Meeting, Abstracts, (A11B-0042).
- 伏見暁洋, 高見昭憲, 田邊 潔, Villalobos A.M., Shafer M.M., Schauer J.J. (2016) 稲わら等の野焼きが大気微小粒子 (PM_{2.5}) に及ぼす影響. SAT テクノロジー・ショーケース 2016, プログラム&アブストラクト, P10, 12.
- 伏見暁洋 (2016) 加熱脱着 GC/MS・誘導体化 GC/MS 等による大気中ナノ粒子・微小粒子の組成分析と起源・動態解析. 旭化成 (株) 研究・開発本部 基盤技術研究所, イブニングセミナー, なし.
- 伏見暁洋, 田邊 潔, 高橋克行, 高見昭憲 (2016) PM_{2.5} の正確な 1 時間値モニタリング法開発 (1) 乾燥方法の検討. 第 57 回大気環境学会年会, 同予稿集, 335.
- 伏見暁洋, 齊藤勝美, 古山昭子, 佐藤 圭, 藤谷雄二, 田邊 潔, 高見昭憲 (2016) 野焼きシーズンにおける大気 PM_{2.5} 中の野焼きマーカー濃度と酸化ストレス強度. 第 57 回大気環境学会年会, 同予稿集, 336.
- Fushimi A., Villalobos A.M., Takami A., Tanabe K., Schauer J.J. (2017) Contribution of Open Burning of Agricultural Residues to PM_{2.5} in Suburban Tokyo: PM Mass and Oxidative Potential. 36th AAAR Annual Conference, Abstract book, 80P.12.
- Fushimi A. (2017) Contribution of automobiles and other sources to PM_{2.5} in Japan: PM mass and oxidative potential. International Seminar on Source Apportionment of Ambient Particulate Matter and Its Health Effects, -, 11.
- 伏見暁洋, 齊藤勝美, 古山昭子, 佐藤 圭, 藤谷雄二, 田邊 潔, 高見昭憲 (2018) 野焼きシーズンの関東郊外における大気 PM_{2.5} 中の化学成分と酸化ストレス強度の関係. 第 27 回環境化学討論会, 同予稿集, 331-332.
- 早崎将光, 菅田誠治 (2015) 大気汚染常時監視測定値の品質管理. 第 56 回大気環境学会年会, 同予稿集, 493.

早崎将光, 菅田誠治 (2015) PM 広域高濃度時の大気汚染動態と気象要因. 第 56 回大気環境学会年会, 同予稿集, 375.

早崎将光, 菅田誠治 (2016) 冬季・春季日本における粒子状物質広域高濃度時の気象条件 (第 2 報). 2016 年日本気象学会春季大会, 同予稿集.

早崎将光, 菅田誠治 (2016) 日本における PM 広域高濃度時の気温逆転層の動態. 2016 年日本気象学会秋季大会, 同予稿集.

平野靖史郎, 古山昭子, 菅野さな枝 (2016) マクロファーゼの IL-1 β 産生に及ぼす繊維状粒子状物質とエンドトキシンの影響. 第 86 回日本衛生学会, 同予稿集, 71, 189.

小林伸治, 藤谷雄二, 沿道 PM_{2.5}・ナノ粒子研究会 (2016) 道路沿道環境における微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 及びナノ粒子に及ぼす要因に関する調査研究: その 2 自動車からの排出量推計手法の検討. 第 57 回大気環境学会年会, 同予稿集, 132-133.

Nakayama T., Fujitani Y., Sato K., Inomata S., Morino Y., Fushimi A., Kondo Y., Takami A., Tanabe K., Kobayashi S., Matsumi Y. (2016) Optical properties of secondary organic aerosol from diesel and gasoline engine exhaust. The 26th Goldschmidt Conference, Abstracts, 2242.

中山智喜, 藤谷雄二, 佐藤 圭, 猪俣 敏, 森野 悠, 伏見暁洋, 近藤美則, 高見昭憲, 田邊 潔, 小林伸治, 松見 豊 (2016) 自動車排ガス起源の二次有機エアロゾルの光学特性の実験的研究. 第 22 回大気化学討論会, 同予稿集, 66.

中山智喜, 藤谷雄二, 佐藤 圭, 猪俣 敏, 森野 悠, 伏見暁洋, 近藤美則, 高見昭憲, 田邊 潔, 小林伸治, 松見豊 (2016) 自動車排ガス起源の二次有機エアロゾルの光吸収特性の実験的研究. 日本気象学会 2016 年度秋季大会, 同予稿集.

高見昭憲, 高橋里美, 吉野彩子, 伏見暁洋 (2017) つくばにおける ACSA-14 を用いた大気中 PM_{2.5} の化学組成分析. 第 58 回大気環境学会年会, 同予稿集, 404.

谷口祐太, 島田幸治郎, 石田貴嗣, 伏見暁洋, 高見昭憲, 畠山史郎 (2015) 沖縄における炭素質エアロゾルの経年変化. 第 56 回大気環境学会年会, 同予稿集, 318.

Taniguchi, Y., Shimada, K., Fushimi A., Takami A., Hatakeyama, S. (2015) Long term and seasonal variation of carbonaceous aerosols in Okinawa, Japan. The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2015, Abstracts.

富山 一, 小林伸治, 田邊 潔, 高見昭憲, 菅田誠治 (2015) ソーシャルメディアデータを用いた大気汚染物質排出量の時間分布推計. 第 56 回大気環境学会年会, 同予稿集, 358.

富山 一, 田邊 潔, 小林伸治, 茶谷 聡, 藤谷雄二, 古山昭子, 佐藤 圭, 伏見暁洋, 近藤美則, 菅田誠治, 森野 悠, 早崎将光, 小熊宏之, 井手玲子, 日下博幸, 高見昭憲 (2016) つくば市における野焼き発生の時間分布調査. 第 57 回大気環境学会年会, 同予稿集, 392.

富山 一, 茶谷 聡, 田邊 潔, 小林伸治, 高見昭憲, 菅田誠治 (2016) 稲作残渣野焼きによる大気汚染物質排出量の地域別時間分布推計. 第 57 回大気環境学会年会, 同予稿集, 393.

富山 一, 曾我 稔, 茶谷 聡, 田邊 潔, 小林伸治, 高見昭憲, 菅田誠治 (2016) 食品スーパーマーケット POS データを用いた調理由来排出量の推計. 第 57 回大気環境学会年会, 同予稿集, 294.

山口良介, 関口和彦, 三小田憲史, 熊谷貴美代, 藤谷雄二 (2017) ベトナム, ハノイにおける粒子成長の特徴. 第 34 回エアロゾル科学技術研究討論会, 同予稿集.

国立環境研究所研究プロジェクト報告 第133号
NIES Research Project Report, No.133

(SR - 133 - 2018)

未規制燃焼由来粒子状物質の動態解明と毒性評価
(所内公募型提案研究)
平成27～29年度
Atmospheric behavior and toxicity study of particulate matters
from un-regulated burning
FY2015～2017

平成31年2月28日発行

編集 国立環境研究所 編集分科会

発行 国立研究開発法人 国立環境研究所

〒305-8506 茨城県つくば市小野川16番2

E-mail: pub@nies.go.jp

Published by the National Institute for Environmental Studies

16-2 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8506 Japan

February 2019

組版 株式会社 イセブ

〒305-0005 茨城県つくば市天久保2丁目11-20

無断転載を禁じます

国立環境研究所の刊行物は以下の URL からご覧いただけます。
<http://www.nies.go.jp/kanko/index.html>