

国立環境研究所研究プロジェクト報告

NIES Research Project Report from the National Institute for Environmental Studies, Japan

SR - 101 - 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)

Environmental Behavior and Toxicity of Secondary Organic Aerosols

平成 21 ~ 23 年度

FY2009 ~ 2011

NIES



独立行政法人 国立環境研究所

NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES

<http://www.nies.go.jp/>

# 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)

Environmental Behavior and Toxicity of Secondary Organic Aerosols

平成 21 ～ 23 年度

FY2009 ～ 2011

独立行政法人 国立環境研究所

NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES

特別研究「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」  
(期間 平成 21 ～ 23 年度)

課題代表者：高見昭憲

執 筆 者：高見昭憲、大原利眞、佐藤 圭、森野 悠、加藤吉康、  
平野靖史郎、古山昭子、藤谷雄二、今村隆史、田邊 潔、  
伏見暁洋、瀬田孝将、磯崎 輔、新田裕史、伊藤智彦、  
松橋啓介、小林伸治、米澤健一

編 者：佐藤 圭

## 序

本報告書は、平成 21 ～ 23 年度の 3 年間にわたって実施した特別研究「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」の研究成果を取りまとめたものです。

直径が数  $\mu\text{m}$  以下の微小な粒子 (PM) は、人の健康に及ぼす影響が大きいと、大気環境を保全するうえで大変重要な物質です。近年、窒素酸化物 (NO<sub>x</sub>) や揮発性有機化合物 (VOC) などのガス状物質から光化学反応で生成される二次粒子の寄与が高まる傾向があります。しかし、現状では VOC から酸化反応によって生成する二次生成有機エアロゾル (SOA) の大気中での動態は十分解明されておりません。また、SOA は酸化反応によって生成するため、生体に酸化ストレスを及ぼすという報告もありますが、その化学組成や毒性については未解明です。

この研究では、SOA に関する動態、化学組成、毒性を解明し、SOA のリスク評価、および、PM 濃度の削減に資する研究を行うことを目的として開始しました。毒性評価の研究では、SOA を曝露した細胞に酸化ストレスが認められること、異なる種類の VOC から生成した SOA では酸化ストレスの強さや毒性が異なることが明らかになりました。また、大気捕集した PM でも毒性が発現し、その発現量はオキシダント濃度と関係があることがわかりました。

SOA の動態を把握するため化学輸送モデルを使用しますが、モデル間で SOA の生成量に大きな差があることが判明し、モデルで用いる化学反応や物理的過程についてさらなる改良が必要であることがわかりました。さらに、排出インベントリについても、まだまだ不確かな部分が多くさらなる改善が必要であることがわかりました。

そのほかにも、小規模なチャンバーを用いた SOA の生成法、PM の細胞への直接曝露法の開発、GC/MS、LC/MS 法を用いた組成分析や指標物質の検討、光イオン化法の改良など幅広く SOA の毒性、組成、動態を解明するための研究が行われ、研究当初に比べ SOA に対する理解が格段に深くなりました。

本研究の成果は、大気環境を保全する総合的な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 24 年 9 月

独立行政法人 国立環境研究所  
理事長 大 垣 眞一郎

## 目 次

I	研究の目的と経緯	1
1	研究の背景及び目的	1
2	研究の構成	1
3	本研究で得られた成果の概要	2
II	研究の成果	
1	SOAの毒性評価	6
1.1	小規模チャンバーにおけるSOA生成条件の確立と毒性評価への応用 およびPM・ガス分離曝露技術の開発	6
1.2	毒性スクリーニング法の確立とSOAの毒性評価	11
2	SOA組成の解明	18
2.1	SOAの化学組成分析	18
2.1.1	GC/MSを用いたSOAの化学組成分析	18
2.1.2	LC/MSを用いたSOAの化学組成分析	20
2.1.3	KI法による過酸化物の測定	23
2.2	光イオン化によるSOA分析法の開発	26
3	SOAの環境動態解明	31
3.1	つくばと加須での大気粒子の観測とその毒性評価	31
3.2	有機エアロゾルモデルの検討	36
3.3	発生源データの改良	44
4	まとめと展望	49
	[資料]	
I	研究の組織と研究課題の構成	53
1	研究の組織	53
2	研究の課題と担当者	53
II	研究成果発表一覧	55
1	誌上发表	55
2	口頭発表	61
	付録	73

# I 研究の目的と経緯

## 1 研究の背景及び目的

わが国の平成22年度における揮発性有機化合物(VOC)の排出量は約80万トンと推計されており、そのうちトルエンやキシレンが約1割程度を占めている<sup>1)</sup>。二次生成有機エアロゾル(SOA)は、人為起源や自然起源のVOCから大気中の光化学反応の酸化過程によって生成し、大気中に浮遊する粒子状物質の主要な成分となっている。たとえば、関東地方では微小粒子の平均濃度は $10 \sim 15 \mu\text{g m}^{-3}$ 程度であるが、そのうちの約半分は有機物であり、さらにSOAは有機物の6~7割を占めていると推定されている<sup>2,3)</sup>。SOAは、国内だけでなく越境輸送の観点からも重要である。東アジア域で放出されたVOCは輸送過程において著しく酸化されている。たとえば、沖縄辺戸ステーションにおける観測では、微小粒子中の有機物は全体の4分の1程度であるが、そのうちの90%以上が酸化された有機物である<sup>3-5)</sup>。

微小粒子状物質に関してはハーバード大学の「6都市」疫学研究などでその健康影響が指摘されている<sup>6)</sup>。微小粒子状物質の主要成分としては硫酸塩、すす(EC)、ディーゼル排気(ナノ)微粒子(DEP)、SOAなどがあげられる。前3者は国環研のプロジェクトでも研究され

ており健康影響が指摘されている<sup>7,8)</sup>。SOAは微小粒子状物質の主要な成分であるが、毒性や健康影響については明らかとなっていない。SOAは光化学反応で生成し酸化物を含むため、酸化性ストレスの観点から健康被害をもたらすと考えられ、SOAの毒性を検討することは非常に重要である。さらに、SOAは都市のみならず離島などでも存在するため、国内の大気環境や越境大気汚染の観点からもその環境動態を解明することは重要である。

本研究では、SOAの毒性スクリーニングを行い、毒性を示すSOAの組成分析を行う手法を開発し、SOA観測とシミュレーションによる動態解明を行い、未解明なSOAの毒性と環境動態を明らかにした。

## 2 研究の構成

### 2.1 全体計画

本研究は、SOAの生成、化学組成分析、毒性評価、大気観測とシミュレーションによる環境動態の解明と、広範な専門分野にわたる研究者の連携により、SOAを軸とした一連の研究を行うものである(図1)。本研究を遂行するため、以下の3つのサブテーマを設定して研究を進めた。

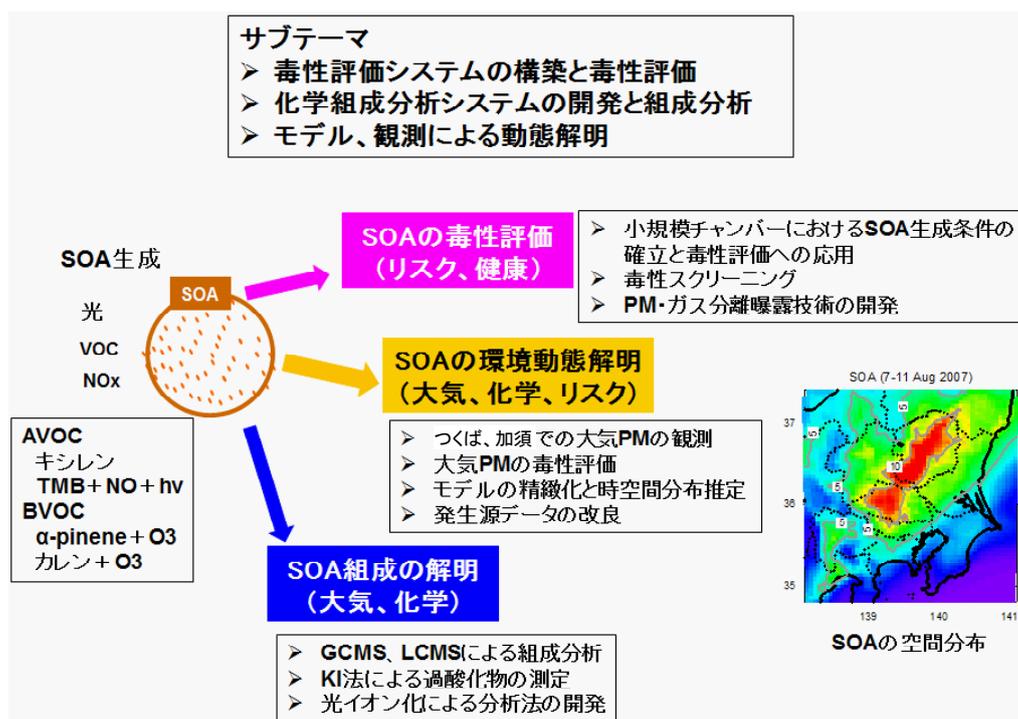


図1 研究の全体構成

## 2.2 サブテーマ1：SOAの毒性評価

欧州で行われた先行研究<sup>9,10)</sup>によると、異なるVOCから生成するSOAの毒性は異なる影響があると報告されている。さまざまな種類のVOCから生成するSOAの毒性を評価するため、SOAを生成し、細胞に曝露して毒性スクリーニングができるシステムを構築した。

SOAの生成と分析、および、毒性評価を迅速に行うため、本研究では小規模チャンバー(200L, 1 m<sup>3</sup>)を用いて、SOAの発生手法を検討した。また、細胞曝露・吸入曝露によるSOAの影響評価を行うためにはSOA生成時に共存するオゾンやNO<sub>x</sub>などのガス状の有害な成分を除去する必要がある。そのため、ガスと粒子を分離するガス交換機の性能評価を行った。

SOAは酸化反応によって生成するため、酸化ストレスなど生体反応性が高いことが予想されるほか、ぜんそくや慢性閉塞性呼吸器疾患との関連も指摘されている。SOAの毒性評価法を検討するため、小規模チャンバーで発生させたSOAを捕集・抽出し、細胞に曝露して、細胞に与える影響やその発現メカニズムを検討した。影響については、細胞障害性や酸化ストレス応答を指標とした。またSOAを捕集・抽出することなく細胞に直接曝露することはSOAの影響を明らかにするうえで重要であるため、気液界面でのSOAの直接曝露に関する方法も検討した。

## 2.3 サブテーマ2：SOAの組成分析

SOAはVOCの酸化反応によっておこるため、多種多様な有機化合物が生成する。SOAの毒性を評価するためには、化学物質(分子)と毒性の関係を明らかにすることが大変重要である。小規模チャンバーで生成したSOAについて化学組成の全体像を把握し、既存の実験との整合性を確認するため、GC/MSを用いて分析を行った。さらに、GC/MS法では検出できない化合物もあるため、今回は従来分析されている分子よりも大きな分子に対して適しているLC/MS法を用いた組成分析も行った。

SOAの生成には酸化反応が寄与しているため、毒性評価は酸化ストレスを指標としている。本研究では、ヨウ素滴定分光光度(KI)法を用いてSOAに含まれる過酸化物の総量を決定し、毒性との関連を検討した。

エアロゾル質量分析計は四重極型や飛行時間型の質量分析計を有し、微小粒子に含まれる有機化合物の総量が

定量できる装置である。しかし、イオン化に電子衝撃法が用いられているため、フラグメント化が著しく、親分子を同定することは困難である。フラグメント化を抑制し親分子の情報を得ることを目的として、近年開発された電子照射型真空紫外光源を高分解能エアロゾル質量分析計(HR-ToFAMS)に組み合わせ、その性能を評価した。

## 2.4 サブテーマ3：SOAの動態解明

関東域におけるSOAなどの微小粒子状物質(PM)の動態を明らかにし、さらに、大気中のPMの毒性を評価するため、埼玉県加須、茨城県つくばにおいて大気微小粒子の捕集を行い、化学組成および過酸化物質濃度の定量を行った。さらに、抽出物の細胞曝露を行い、酸化ストレスの発現を指標とした毒性評価を行った。

PMの削減対策を行うためには発生源解析や二次生成粒子の発生過程の理解が必要である。それにはCMAQなどの化学輸送モデル(CTM)の果たす役割は大きい。しかし、CTMは大気中で測定された有機エアロゾル(OA)の質量濃度を過小評価していることが課題である。ここではCTMの中で使われているOAを表現する有機化合物のモデルの特性を評価して、類似点や差異を明らかにし、CTMの改良に向けた検討を行った。

近年自動車に対する排出規制は厳しく、排出量は減少しているが、平均使用年数や平均車令が増加傾向にあるため窒素酸化物などの排出は依然として大きな割合を占めている。そこで、排出量推計精度の向上を目的として、交通センサデータなどを解析し、推計精度に影響を及ぼす活動データを推定した。

## 3 本研究で得られた成果の概要

### 3.1 サブテーマ1：SOAの毒性評価

SOAの毒性を系統的に評価するため小規模チャンバーを用いたSOAの発生条件を検討した。テフロンチャンバーに揮発させた $\alpha$ -ピネン、*m*-キシレン、トリメチルベンゼンを導入し、オゾンによる酸化反応や、一酸化窒素存在下での光照射による光化学酸化反応によりSOAを発生させた。生成したSOAはフィルターに捕集したのち培地中に回収し、細胞を用いた実験に供した。VOCの初期濃度やVOC/窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)比を変化させて実験した結果、0.3から2.5mgの粒子状物質が捕集され、その平均粒径は160から1500nmまで変化した。これらの差は反応に供するVOCの種類、反応の方式(オ

ゾン反応あるいは光酸化反応)、反応時間などに依存し、粒径は凝集や凝縮に依存することが明らかとなった。これらの知見をもとに、気液界面での細胞曝露実験や、動物への吸入曝露実験に適する SOA 生成条件を選択することが可能となった。

SOA を気液界面で直接細胞に曝露させるためには、SOA 発生時に混在するオゾンなどのガス成分影響を取り除く必要がある。そのためガス交換器の特性を定量的に評価した。本研究では柴田科学製と住友精化製のガス交換器を比較検討した。その結果、柴田科学製の場合、ガス毎に除去効率が異なり、NO では最大で 53 % の除去効率が得られた。一方で、住友精化製では、除去効率は 90 % 以上であった。粒子の透過効率は両者とも 7 から 8 割程度であった。柴田科学製は流量が多く、鼻部曝露実験に適し、住友精化製は、流量は少ないが除去効率が高いため、気液界面細胞曝露実験に適していることが明らかとなった。

上記小規模チャンバーを用いて発生した SOA に関する毒性評価システムを構築した。培養細胞は、SOA が酸化ストレスを引き起こすことが予想されたため、呼吸器系細胞のほか、遺伝子導入細胞も用いた。

酸化ストレス応答遺伝子の発現を、肺胞上皮細胞である SV40-T2 細胞を用いて検討した。 $\alpha$ -ピネン、1,3,5-トリメチルベンゼン (TMB)、*m*-キシレンから生成した SOA (それぞれ p-SOA、t-SOA、x-SOA) の曝露は酸化ストレスの指標であるヘムオキシゲナーゼ-1 (HO-1) 遺伝子の発現を増加させた。SOA の細胞毒性が現れるよりも低い濃度において、HO-1 などストレス誘導性タンパク質の発現亢進が見られた。p-SOA を 4℃ で 1 週間保存した試料や、ピネンの安定な酸化物であるピン酸では HO-1 遺伝子の発現亢進は見られないことから、p-SOA 曝露による酸化ストレスは反応性の高いピネンの酸化物によって誘導されたと推測された。同じ濃度の p-SOA、t-SOA、x-SOA の曝露では、x-SOA、t-SOA、p-SOA の順に酸化ストレス誘導能が強いことが示された。そのほか、MAPK キナーゼのリン酸化の上昇も見られ、一部 NF- $\kappa$ B の活性化も認められた。以上のことから、SOA は細胞に酸化ストレスを与えることが示唆された。

SOA を生成した反応ガス試料には、同時に生成するオゾン、ラジカル、アルデヒドなどが含まれている。SOA のみの曝露結果を得るため前述のガス交換器を用

いてガスを除去し、気液界面細胞曝露装置を用いて、SOA を SV40-T2 細胞に曝露した。細胞障害性は低く、HO-1 遺伝子の発現亢進性も弱かった。細胞への SOA の曝露効率が悪いことが原因と考えられ、改良が必要である。

### 3.2 サブテーマ 2 : SOA の組成分析

小規模チャンバーで生成する SOA が既存の研究によって報告されている成分と整合性があるか確認するため、カレン、 $\alpha$ -ピネンから生成する c-SOA、 $\alpha$ -SOA について GC/MS を用いた分析を行った。その結果、同じ反応系でのより大型のチャンバー実験で報告されている主要生成成分が検出された。したがって、小規模チャンバーを用いた本実験においても大型チャンバー実験と同様の反応が起きていると考えられた。

GC/MS 法では検出されない SOA の組成を解明するため LC/MS 法を用いて  $\alpha$ -ピネンから生成する SOA の化学組成を分析した。 $\alpha$ -ピネンから生成する SOA 中には従来からよく知られるジカルボン酸の組成のほか、低分子量の生成物が重合して生成したオリゴマーが存在した。また、これまでに知られていないオリゴマー分子を検出した。1,3,5-TMB からの SOA を初めて LC/MS 法で分析した。生成物は主に環解裂によって生成するケトカルボン酸類であった。

SOA が酸化ストレスを引き起こすことを考慮し、KI 法を用いて SOA に含まれるオキシダントの濃度を測定した。チャンバー実験で生成した SOA は屋外で採取される微粒子に比べてオキシダントを多く含むことが明らかになった。SOA 中のオキシダントは主に有機過酸化物であると推定された。

高い時間分解能と感度を有する質量分析法において、親分子の検出を目的とし、真空紫外 (VUV) 光を用いた光イオン化法の応用を試みた。今回用いた電子励起型 VUV 光発生器 (E-Lux) を用いてもイオン化室における VUV 光強度が弱く、高濃度の有機エアロゾルを測定しても十分なシグナルは得られなかった。野外観測などにも応用できる持ち運び可能な光イオン化 AMS を開発するには、今後さらに強力な小型な VUV 光源の開発が必要である。

### 3.3 サブテーマ 3 : SOA の動態解明

毒性評価システムを応用し、つくば (茨城) と加須 (埼

玉)で大気捕集した粒子状物質について細胞を用いた毒性評価を行った。その結果両地点で捕集された粒子状物質の抽出物についても酸化ストレスの発現が見られた。また、酸化ストレスは過酸化物質濃度、オゾン濃度と良い相関を示した。このことから、大気中の粒子状物質に含まれる SOA も酸化ストレスの一因であることが示唆された。小規模チャンバーで生成した x-SOA、t-SOA、p-SOA、DEP、上述のつくば、加須において大気捕集した粒子状物質について酸化ストレスを HO-1 遺伝子の発現で比較した。x-SOA、t-SOA、p-SOA は、DEP、大気捕集した粒子状物質より HO-1 遺伝子の発現が強いことが明らかとなった。

CTM で使われる有機エアロゾルの反応について、4 つの有機エアロゾルモデル (MCM, CACM SAPRC99, SAPRC-VBS) を 1 ボックスモデルで計算し、SOA 濃度の計算結果を比較した。その結果、各モデルはガス濃度に対しては CACM での一部成分を除いて比較的近い計算結果を示したが、それに対して SOA 濃度の計算結果はモデル間で大きく異なっていた。各 VOC (例えば芳香族炭化水素やテルペン) からの SOA 生成量も大きく異なっており、特に粒子生成収率を更新し酸化の進む程度 (aging) を考慮した SAPRC-VBS では SOA 生成量が大幅に増加した。今後、aging 速度の妥当性評価などパラメタの精緻化とともに、発生源情報を持つ実測データと比較することによるモデルの検証が特に重要となる。また、VBS であれば SVOC・IVOC からの SOA 生成も重要な寄与を持つと推定される。SVOC・IVOC の排出量は、実測データも少なく不確実性が大きい、その推計の精緻化と排出量データの整備も重要な課題である。

自動車からの排出インベントリを改善するため、本研究では、自動車からの大気汚染物質及びその前駆物質排出量推計精度の向上を目的に、調査データの不足から不確実性が高いと考えられていたエンジンの始動回数や走行係数、重量車の車両重量等について、全国をカバーした調査である道路交通センサスの自動車 OD 調査データの解析から推定した。更に、作成したデータを用いて、排出量推計を行い、これまでの推計値と比較したところ、始動時や大型車からの排出量が過大評価されていることがわかった。

始動時の排出量については、公共交通の発達した東京のような大都市において、自動車の実働率が低下してい

る影響が大きいことが示されたが、この結果は、大都市では休日にしかエンジンを始動しない長期間停車している車両が多く存在することを示唆しており、これらの車両からの燃料蒸発ガス (燃料タンクの呼吸ロス、Diurnal Breathing Loss: DBL) の発生を過小評価している可能性が考えられる。

我が国における蒸発ガス試験は、試験条件設定後、密閉された試験室内に 24 時間放置して、温度を 20 ~ 35℃ の間で変化させ、その間の蒸発ガス発生量を測定する手順で評価されている。このような試験により規制に適合した車両は、通常的气象条件であれば、数日間は蒸発ガスが外部に放出されない性能を有していると考えられるが、休日のみには稼働しないような条件下では、燃料タンク内で蒸発したガスを吸収するキャニスタが破過し、外部に放出される可能性が高いと考えられる。これまでの推計では、このような長期間の駐停車は考慮されていないため、その排出寄与は少ない結果となっているが 2)、本研究の結果から推察すると大都市においては無視できない量の排出がある可能性は否定できない。今後、地域毎の使用実態を考慮した蒸発ガス排出量の推計を実施していく必要があると考えられる。

#### 参考文献

- 1) 環境省 揮発性有機化合物 (VOC) 排出インベントリ検討会 (2012) 揮発性有機化合物 (VOC) 排出インベントリについて
- 2) Takegawa N., Miyakawa T., Kondo Y., Jimenez J. L., Zhang Q., Worsnop D. R., Fukuda M. (2006) Seasonal and diurnal variations of submicron organic aerosols in Tokyo observed using the Aerodyne aerosol mass spectrometer. *J. Geophys. Res.*, 111, D11206, doi:10.1029/2005JD006515.
- 3) Zhang Q. et al. (2007) Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced northern hemisphere midlatitudes. *Geophys. Res. Lett.*, 34, L13801, doi:10.1029/2007GL029979.
- 4) Takami A., Miyoshi T., Shimono A., Kaneyasu N., Kato S., Kajii Y., Hatakeyama S. (2007) Transport of anthropogenic aerosols from Asia and subsequent chemical transformation. *J. Geophys. Res.*, 112,

D22S31, doi:10.1029/2006JD008120.

- 5) Jimenez J. L. et al. (2009) Evolution of organic aerosols in the atmosphere. *Science*, 326, 1525, DOI: 10.1126/science.1180353.
- 6) Dockery D. W., Pope III C. A., Xu X., Spengler J. D., Ware J. H., Fay M. E., Ferris Jr. B. G., Speizer F. E. (1993) An association between air pollution and mortality in six U.S. cities. *New Eng. J. Med.*, 329, 1753-1759.
- 7) 若松伸司 (2006) 大気中微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>)・ディーゼル排気粒子 (DEP) 等の大気中粒子状物質の動態解明と影響評価プロジェクト. 国立環境研究所特別研究報告, SR-74-2006, ISSN 1341-3635.
- 8) 小林伸治 (2009) 都市大気環境中における微小粒子・二次生成物質の影響評価と予測. 国立環境研究所特別研究報告 SR-91-2009, ISSN 1341-3635.
- 9) Baltensberger U., Dommen J., Alfarra M. R., Duplissy J., Gaeggeler K., Metzger A., Facchini M. C., Decesari S., Finessi E., Reinnig C., Schott M., Warnke J., Hoffmann T., Klatzer B., Puxbaum H., Geiser M., Savi M., Lang D., Kalberer M., Geiser T. (2008) Combined determination of the chemical composition and of health effect of secondary organic aerosols: the POLYSOA project. *J. Aerosol Medicine and Pulmonary Drug Delivery*, 21, 145-154.
- 10) Gaschen A., Lang D., Kalberer M., Savi M., Geiser T., Gazdhar A., Lehr C. M., Bur M., Dommen J., Baltensperger U., Geiser M. (2010) Cellular responses after exposure of lung cell cultures to secondary organic aerosol particles. *Environ. Sci. Tech.*, 44, 1424-1430.

## II 研究の成果

### 1 SOAの毒性評価

二次生成有機エアロゾル (SOA) は、PM<sub>2.5</sub>の中でも呼吸器疾患の発症に大きく寄与していることが指摘されている。ここでは、SOAの呼吸器を中心とした生体影響を、主として培養細胞を用いて明らかにすることを目的とした。曝露実験用のSOAを生成させるためにテフロンチャンバーに揮発させた $\alpha$ -ピネン、*m*-キシレン、1,3,5-トリメチルベンゼン (TMB) を導入し、オゾンあるいは一酸化窒素存在下で照射することにより、目的とするSOAを発生させた。生成したSOAはフィルターに捕集したのち培地中に回収し、細胞を用いた実験に供した。一方、SOAを気液界面で直接細胞に曝露させる方法の開発にも着手し、混在するガス成分を除去するための装置を作成し性能を確認した。培養細胞は、SOAが酸化ストレスを引き起こすことが予想されたため、呼吸器系細胞のほか、遺伝子導入細胞も用いた。SOAの細胞毒性が現れるよりも低い濃度において、ヘムオキシゲナーゼ-1 (HO-1) などストレス誘導性タンパク質の発現上昇が見られたほか、MAPKキナーゼのリン酸化の上昇も見られた。また、一部NF- $\kappa$ Bの活性化も認められた。

以上のことから、SOAは細胞に酸化ストレスを与えることが示唆される。

#### 1.1 小規模チャンバーにおけるSOA生成条件の確立と毒性評価への応用およびPM・ガス分離曝露技術の開発

##### (1) 目的

欧州において行われたPOLYSOAプロジェクトでは $\alpha$ -ピネン由来SOAとTMB由来SOAについて、*in vitro*による毒性評価が行われ、SOA種によって毒性が異なる結果が報告されている<sup>1)</sup>。そのため様々なSOA種の毒性を系統的に評価する必要があるが、従来SOAの生成には数十m<sup>3</sup>の大型チャンバーが用いられることが多く、高価で実験の取り回しが容易ではない。そこで多種のSOA試料を得るためには安価で実験の取り回しが比較的容易な小規模チャンバーが適していると考えられる。ところが小規模チャンバーは試料空気量が少量で、チャンバー壁面の表面積と気積の比が大きく壁面沈着によるロスが多くなると考えられるため、毒性評価に必要

な試料量を得るためのチャンバーの大きさ・形状の選定や生成条件の検討が必要となる。

そこで、毒性評価を行う目的で小規模生成チャンバーを用いたSOA発生手法を確立した。最終的には気液界面細胞曝露実験、動物吸入曝露実験を目指すものであり、粒径の制御の観点からも生成条件の検討を行った。生成対象は、まずは我が国の排出量を考慮して、自然起源として $\alpha$ -ピネンのオゾン反応により生成するSOA (p-SOA)、人為起源としてNO存在下で*m*-キシレンおよびTMBの光化学酸化反応により生成するSOA (それぞれx-SOA、t-SOA) とした。本稿ではこれらのSOAの物理的・化学的性状評価の結果も示す。また、気液界面細胞曝露・吸入曝露によるSOAの影響評価を行う場合には、SOAと共存するオゾン、NO<sub>2</sub>等の有害ガスを曝露空気から除去する必要がある。そこで、粒子ガス分離を行うために、ガス交換器の評価を行った。

##### (2) 方法

###### (ア) 発生方法

表1にSOAの生成条件を示す。実験室内の温度は22℃に設定して行った。ガス成分は炭化水素 (Model 55C, Thermo scientific)、オゾン (Model 1200, ダイレック)、NO<sub>x</sub>、NO<sub>2</sub> (APNA-360, HORIBA) を計測した。図2にp-SOA生成の系を示す。まず、200Lテフロンチャンバー (CCK-200L, GLサイエンス) にボンベ空気 (G1グレード、大陽日酸) を100L導入し、次いでオゾンを含んだ酸素を0.4L (Exp 1aの場合) 導入した。オゾンは酸素ボンベ原料 (G2グレード、大陽日酸) で無声放電式によるオゾン発生器 (OZSD-3000A, 荏原実業) で発生させた。オゾン濃度は、あらかじめ発生器の発生量とチャンバー内濃度の関係を求めておき、コントロールできるようにした。次に空気を $\alpha$ -ピネン ((1R) - (+)- $\alpha$ -ピネン、東京化成工業) を含んだバイアル瓶を経由して15分かけて56Lチャンバーに導入した。 $\alpha$ -ピネンはあらかじめバイアル瓶の中のガラス繊維にシリンジで25 $\mu$ L滴下した。 $\alpha$ -ピネン導入の間は、バイアル瓶はヒーター (Model 18822, Thermo fisher scientific) で温められ、加熱部分の温度は対象揮発性有機化合物 (VOC) の沸点以上となるように (180℃程度) に設定し、さら

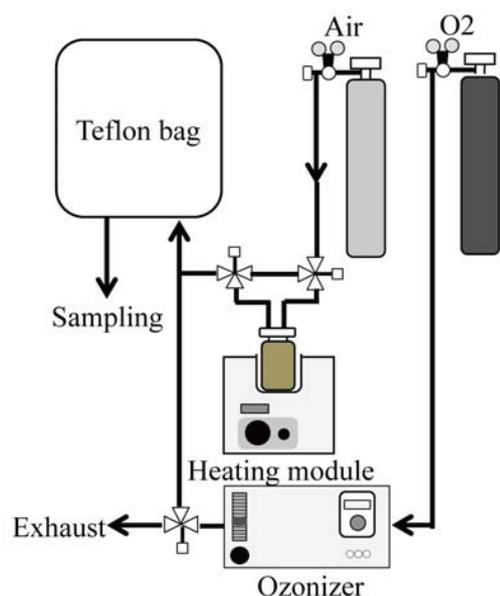


図2 p-SOA 生成系

にドライヤーでバイアル瓶およびチャンバーに至るテフロンチューブに熱風を当てた。 $\alpha$ -ピネンとオゾンとを混合後、ただちに粒子が生成される。VOCの導入効率を、バイアル瓶に滴下したピネン量とテフロンチャンバー内の炭化水素濃度の測定値および空気量から求めたテフロンチャンバー内の炭化水素量の比較から求めたところ、84%であった。導入した一部は生成系内で壁面沈着した部分が存在すると考えられるため、バイアル瓶、テフロンチューブライン、チャンバーはVOC毎に用意した。

x-SOAおよびt-SOAはNO存在下で光照射を行い生成させた。p-SOAに比べ、長い反応（滞留）時間が必要

になることから、これらの生成実験は、表面積/体積比を極力小さくして壁面ロスが小さくなるように、気積が $1\text{m}^3$ の円筒形のテドラーチャンバー（ $1\text{m}$   $\phi$ 、膨張時の高さ $1.3\text{m}$ ）を用いた。チャンバー内を、NO  $93.1\text{ppm}$ を含んだボンベ窒素（住友精化） $20\text{L}$ （Exp 2a, 3aの場合）をボンベ窒素（G1グレード、大陽日酸） $620\text{L}$ で希釈して満たした。その他に空気の組成になるように、ボンベ酸素を $160\text{L}$ 導入した。VOCは*m*-キシレンおよびTMB（特級、和光純薬工業）をそれぞれ使い、VOC導入法はピネンの場合と同じである。全ての材料を導入後に紫外線を照射して光化学反応させた。光源はブラックライト（FLA0SBLB、パナソニック）を16本使用した。紫外光の強度の目安となる $\text{NO}_2$ の光分解速度定数を評価したところ $0.067\text{min}^{-1}$ であった。

(イ) 物理的・化学的性状測定

生成粒子の粒径分布（ $0.01\text{--}20\mu\text{m}$ ）はSMPS（3034、TSI）、APS（TSI）で計測した。生成後の粒子はポンプ（VP0940、日東工器）で試料空気を吸引してテフロンフィルター（FP-500、住友電工： $47\text{mm}$   $\phi$ ）に捕集した。また、静電捕集装置（SSPM100、島津製作所）を用いて金ホイル（田中貴金属：純度 $99.99\%$ ： $25\text{mm}$   $\phi$ ）上に捕集した。金ホイルの試料は熱光学式炭素分析計（2001、DRI）でIMPROVE法により有機炭素（OC）量を分析した。また、水溶性有機炭素（WSOC）は、金ホイル一部、または1枚を純水 $400\mu\text{L}$ で30分間超音波抽出後、

表1 各種SOAの生成条件および物理的・化学的性状

VOC	Initial VOC conc. [ppm]	Initial O <sub>3</sub> conc. [ppm]	Initial NO conc. [ppm]	Particle number conc. [ $\text{cm}^{-3}$ ]	Calculated particle volume conc. <sup>a</sup> [ $\text{nm}^3\text{cm}^{-3}$ ]	PM <sub>2.5</sub> fraction <sup>b</sup>	Modal diameter <sup>c</sup> [ $\mu\text{m}$ ]	Modal diameter <sup>d</sup> [ $\mu\text{m}$ ]	Collected particle mass [ $\mu\text{g}$ ]	WSOC/OC		
Exp 1a	$\alpha$ -Pinene	22.8	2.8	-	$4.58 \times 10^5$	$8.80 \times 10^{12}$	0.70	260	330	$2.47 \pm 0.66^e$	0.74	f
Exp 1b	$\alpha$ -Pinene	22.8	0.5	-	$6.73 \times 10^5$	$1.48 \times 10^{12}$	1.00	160	198	-	-	f
Exp 2a	<i>m</i> -Xylene	5.3	-	2.4	$2.21 \times 10^3$	$1.53 \times 10^{11}$	0.99	440	580	$0.63 \pm 0.23^f$	0.70	g
Exp 2b	<i>m</i> -Xylene	5.3	-	4.7	$1.17 \times 10^3$	$3.50 \times 10^{11}$	0.53	350	3160	-	-	h
Exp 3a	1,3,5-TMB	4.4	-	2.5	$9.98 \times 10^2$	$7.47 \times 10^{10}$	1.00	540	900	$0.27 \pm 0.07^g$	0.57	g
Exp 3b	1,3,5-TMB	116.9	-	74.5	$1.35 \times 10^3$	$1.32 \times 10^{12}$	0.12	1490	4400	-	-	g

<sup>a</sup> Particle volume was calculated assuming spherical particle shape

<sup>b</sup> Based on particle volume concentration

<sup>c</sup> Particle number size distribution

<sup>d</sup> Particle volume size distribution

<sup>e</sup> Mean  $\pm$  SD (n = 26); <sup>f</sup> Mean  $\pm$  SD (n = 22); <sup>g</sup> Mean  $\pm$  SD (n = 16)

<sup>f</sup> Measured at 15 min after starting a mixture of pinene and ozone

<sup>g</sup> Measured at 5 h after the black lights turned on

<sup>h</sup> Measured at 22 h after the black lights turned on

450 度で燃焼させた石英繊維フィルター (2500QAT-UP, Pallflex) に抽出液を 90 $\mu$ L 滴下し、同様に熱光学式炭素分析計を用いて分析した。テフロンフィルター試料は以下に述べる分析、毒性評価に用いた。粒子質量の秤量には最小表示 0.1 $\mu$ g の電子天秤 (UM2、メトラー・トレド) を用いた。

#### (ウ) ガス粒子分離の評価

吸入曝露や気液界面細胞曝露による SOA 自体の毒性評価を行う場合には、試料空気中に共存している汚染ガスを取りのぞく必要がある。ここでは二種のガス交換器について汚染ガスの除去効率および粒子の透過効率を評価した。ガス交換器は二重管となっており、多孔質の内管に汚染ガスを含んだ試料空気を流し、内管と外管の間には清浄空気を流す。ガスの拡散の大きさを利用して汚染ガスを試料空気から清浄空気に移動させて試料空気から取りのぞく。柴田科学製のガス交換器は、内管として多孔質のセラミック製の SCHUMASIV メンブレンフィルターエレメント (PALL; 膜長さ 1000mm、膜孔径 1.2 $\mu$ m) を採用し、これを 5 本束ねて並列に用いている。清浄空気は試料空気と同じ方向に流した。住友精化製のガス交換器はガラスの二重管で構成され、内管の特性は、膜長さ 500mm; 膜孔径 0.1 $\mu$ m; 気孔率 60% 以上となっている。この管を三本束ねて並列に使用し、清浄空気は試料空気と逆方向に流した。いずれのガス交換器も内管の試料空気の流量 (サンプル流量) と外側の清浄空気の流量 (シース流量) を変化させることにより、ガスの交換効率、粒子の透過効率が変化すると考えられるため、それらの組み合わせを変化させて汚染ガス除去効率、粒子の透過効率の確認を行った。ガス交換器の性能評価には、ナノ粒子棟のディーゼル排ガス (2000rpm、0 Nm 時) を用いて汚染ガスの除去効率を評価した。また、粒子の透過効率は 1000rpm、0 Nm 時の排出粒子を用いて評価した。ガス交換器の前後にガス分析計および SMPS を 2 台ずつ用いてガス交換器前後の濃度を比較した。

### (3) 結果・考察

#### (ア) 小規模チャンバーにおける SOA 生成条件の確立

表 1 に各種 SOA の物理的性状および化学的性状測定結果を示す。気液界面細胞曝露、動物吸入曝露を行うことを想定して、p-SOA の場合は残留オゾン濃度に注意して初期濃度と反応時間を設定する必要がある。導入し

たオゾンが反応で消費され、反応後に残らないような濃度比を  $\alpha$ -ピネンとオゾンの反応定数から求めて実験を行った。初期オゾン濃度が高濃度 2.8ppm (Exp 1a) と低濃度 0.5ppm (Exp 1b) の場合に、それぞれ反応開始から 15 分後の残留オゾン濃度を計測したところ、それぞれ 0.11ppm、0.14ppm となった。光化学オキシダントの環境基準値 (1 時間値 0.06ppm 以下) に比べ若干高いが、反応により低減された。また、Pathak らの手法<sup>2)</sup>を用いて、Exp 1a の条件時に全体積濃度の減少から一次壁面沈着速度を評価したところ、0.43h<sup>-1</sup>であった (図 3)。Exp 1a 時の生成収率 (粒子質量濃度 / オゾン反応量) は 163% であった (9.4mg m<sup>-3</sup>: 壁面沈着を補正後の体積濃度から比重 1 として計算)。Rohr らによると<sup>3)</sup>、同一濃度の収率は 213% と報告されていることから、本小規模チャンバーでもおおむね文献値が再現出来た。生成した粒子の体積粒径分布をみると、Exp 1a では全体積のうち粗大粒子 (> 2.5 $\mu$ m) が 30% 占める結果となった (表 1)。x-SOA、t-SOA の生成には初期の VOC と NO<sub>x</sub> の濃度比が重要であり、キシレン / NO<sub>x</sub> = 0.1 の場合、20 時間照射しても SOA が生成されない結果が報告されている<sup>4)</sup>。そこで本研究ではキシレン / NO<sub>x</sub> = 2.2 (Exp 2a)、キシレン / NO<sub>x</sub> = 1.1 (Exp 2b) について行った。図 4 に Exp 2a の光照射経過による濃度変化を示す。紫外線を照射すると、NO が NO<sub>2</sub> に酸化され、初期 NO 濃度は減少して光照射 3 時間後にはほぼゼロになる。一方で NO<sub>2</sub> とオゾンが増加していく。芳香族と OH ラジカルが反応するとラジカルが生成し、それと酸素分子の反応でパーオキシラジカルが生成される。さらに NO

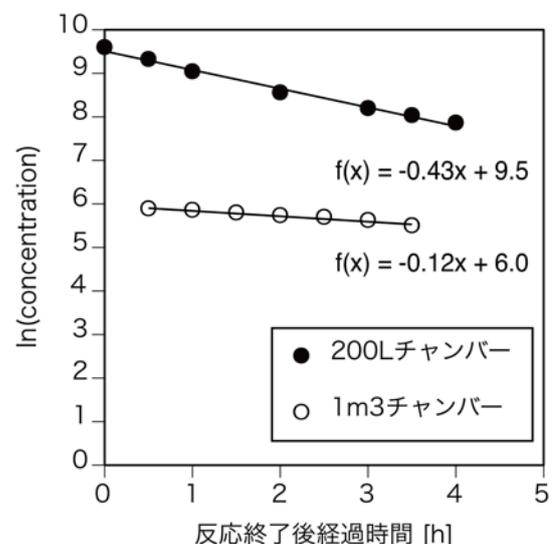


図 3 粒子の壁面沈着速度

存在下でパーオキシラジカルと反応して  $\text{NO}_2$  とオキシラジカルが生成される。その結果、 $\text{O}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$  の反応が妨げられ、オゾンの減少が抑えられる。一方で  $\text{NO}_2$  は増加しているため、 $\text{NO}_2$  の光解離により生じる酸素原子と酸素分子の反応によりオゾン生成が促進され、オゾンが増加する。パーオキシアルキルラジカル同士の反応でアルデヒド類やアルコール類が生成されるが、これらの反応生成物の中で、粒子ガス平衡で粒子相に傾いたものが SOA として生成し、SOA 濃度が時間の経過とともに増加していく。この系では、光照射 2 時間後に粒径  $< 487\text{nm}$  の個数濃度が増え始め、2.5 時間後に濃度が最大になった。粒径  $> 523\text{nm}$  の個数濃度は遅れて増加し、終了時にほぼ定常となった。体積濃度も同様の変化であった。凝縮や凝集が起これ大粒径側に粒子が成長したものと考えられる。体積モード径は  $580\text{nm}$  となり、微小粒子 ( $< 2.5\mu\text{m}$ ) が卓越していた (表 1)。なお、Exp 2a と同じ初期条件で光を照射しない場合は粒子生成が起これないことを確認している。Exp 2b の場合、5 時間経過後で NO 濃度が  $1.29\text{ppm}$  と残っており、生成した体積濃度は Exp 2a の 5 時間経過時に比べ低い。22 時間経過後の NO 濃度は  $0.01\text{ppm}$  以下となり、体積濃度は Exp 2a の 5 時間経過後時の 2 倍程度になった。Exp 2b では NO が反応するのに時間を要し、粒子生成も遅れたと考えられる。また、体積 / 個数濃度比が時間の経過とともに増えていく様子から、滞留時間の経過とともに、凝集、凝縮成長が起きていると考えられ、22

時間経過後においては体積濃度の半分は粗大粒子で占められていた。t-SOA は TMB/ $\text{NO}_x$  比をおおむね固定して二種類の濃度で生成した。t-SOA の場合も x-SOA と同様に一連の時間変化は同様であった。Exp 3b は Exp 3a に比べ個数濃度で 1.3 倍程度、体積濃度で 18 倍程度であった。Exp 3b では凝縮先の粒子数は増えない割に前駆物質の導入濃度が高いため、粒子一個あたりの粒子径が成長し、やはり粗大粒子が 90 % 程度占める結果となった。

以上のように粒径は凝集・凝縮に左右され、そのコントロールには VOC 初期濃度および VOC/NO 濃度比が重要であることが分かった。粗大粒子を多く含む条件 (Exp 1a, 2b, 3b) は、重力沈降が効くため気液界面細胞曝露装置内にて高い沈着効率が期待されるため、気液界面細胞曝露実験に向けた設定と言える。また、微小粒子を多く含む条件 (Exp 1b, 2a, 3a) は呼吸器への沈着率を考えると吸入曝露実験に向けた設定と言える。それぞれの曝露実験のための生成条件が確立できた。

Exp 1a, 2a, 3a の初期条件で生成した SOA をテフロンフィルターに捕集し、得られた捕集量を表 1 に示す。200L チャンバーの沈着速度は  $0.43\text{h}^{-1}$  と比較的速いものの (図 3)、p-SOA の場合は生成収率が良く、生成後すぐに捕集するため毒性評価に必要な量が確保できた。一方、 $1\text{m}^3$  チャンバーの沈着速度は  $0.12\text{h}^{-1}$  (Exp 2a 時) となったが、表面積 / 体積比を小さくした効果が出た。Exp 2a の場合、5 時間の反応時間の間に生成粒子質量の

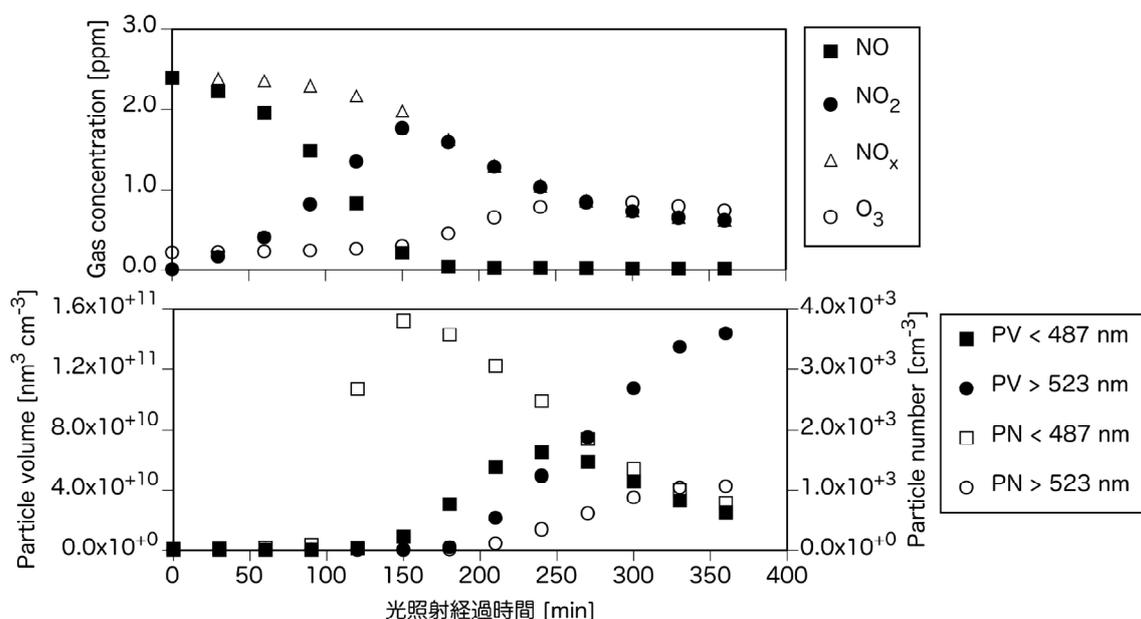


図 4 x-SOA 生成時のチャンバー内ガス濃度および粒子濃度の径時変化

表2 各種ガス分離装置のガス除去効率および粒子数 (PN) 透過効率

サンプル流量 [LPM]	シース流量 [LPM]	除去効率					透過効率	
		NO	NO <sub>x</sub>	NO <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	PN	
柴田科学製	20	20	0.43	0.42	0.42	0.41	0.28	0.77
	20	40	0.49	0.47	0.44	0.45	0.30	0.80
	20	100	0.53	0.50	0.45	0.49	0.31	0.80
住友製化製	1.45	5	0.95	0.95	0.90	0.95	0.98	0.75
	1.45	10	0.98	0.97	0.95	0.98	1.00	0.79
	0.6	5	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.72
	0.6	10	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.74
処理前試料空気中濃度 2000 rpm, 0Nm [ppm]			3.36	5.18	1.82	10.96	1470	3.6×10 <sup>6*</sup>

\* [cm<sup>3</sup>] 1000 rpm, 0Nm時: 粒径10 nmに個数ピーク

17%程度の壁面ロスが推定されるが、それでも試料空気量を800Lとして必要量を確保した。小型チャンバーでも毒性評価の試料を再現性良く得ることが可能となった。

OCに占めるWSOCの割合はSOAの種類で異なった(表1)。このことは、毒性評価の際に培地による抽出効率もそれぞれ異なることが示唆されたため、その影響を受けない、エアロゾルを細胞に直接曝露する気液界面細胞曝露手法も併用して毒性評価を行う必要がある。

#### (イ) ガス分離技術評価

表2にサンプル流量、シース流量を変化させた場合のガス除去効率および粒子数 (PN) 透過効率を示す。柴田科学製は、ガス種毎に除去効率が異なり、最も効果的に除去できたのはNOであり、最大で53%の除去効率であった。一方で住友精化製はガスの除去効率は90%以上となった。両者ともシース流量を増やし、サンプル流量を下げるとガスの除去効率が上がる傾向であった。一方でPN透過効率はいずれの交換器においても72-80%となった。

図5にサンプル流量0.6LPM時でシース流量を変化させた場合の粒子径別透過効率の実測値および直管内の拡散沈着を考慮した透過効率の予測値<sup>5)</sup>を示す。粒径が小さくなるにつれ透過効率が下がっている。シース流量をゼロにしてもシース流量を流した場合と透過効率が変わらないこと、測定結果は直管内の拡散沈着を考慮した透過効率の予測値と傾向が似ていることから、透過効率の粒径依存性は内管内壁への拡散沈着が原因と考えられる。以上の検討から、ガスの除去効率を上昇させるにはシース流量を多く、サンプル流量を少なくすることが良いが、サンプル流量を極端に少なくすると粒子沈着も大きくなるので、ガスの除去効率、粒子の透過効率の両方を考慮してサンプル流量を設定する必要がある。柴田科

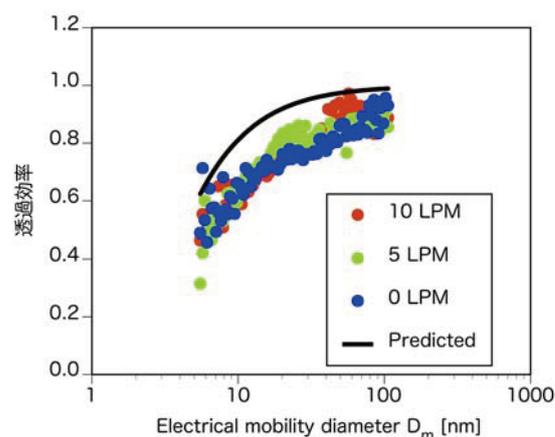


図5 粒子径別の透過効率

学製は除去率が十分ではなかったものの鼻部曝露実験に必要な流量を確保できることが確認された。一方で住友製化製はガスの除去効率が高く、気液界面細胞曝露実験に必要な流量を確保することが確認された。

#### 参考文献

- 1) Gaschen A., Lang D., Kalberer M., Savi M., Geiser T., Gazdhar A., Lehr C. M., Bur M., Dommen J., Baltensperger U., Geiser M. (2010) Cellular Responses after Exposure of Lung Cell Cultures to Secondary Organic Aerosol Particles. *Environ. Sci. Tech.*, 44, 1424-1430.
- 2) Pathak R. K., Stanier C. O., Donahue N. M., Pandis S. N. (2007) Ozonolysis of  $\alpha$ -pinene at atmospherically relevant concentrations: temperature dependence of aerosol mass fractions (yields). *J. Geophys. Res.*, 112, D03201, doi:10.1029/2006JD007436.
- 3) Rohr A. C., Weschler C. J., Koutrakis P., Spengler J. D. (2003) Generation and quantification of ultra-fine particles through terpene/ozone reaction in a

chamber setting. *Aerosol Sci. Tech.*, 37, 65-78.

- 4) Ng N. L., Kroll J. H., Chan A. W. H., Chhabra P. S., Flagan R. C., Seinfeld J. H. (2007) Secondary organic aerosol formation from *m*-xylene, toluene, and benzene. *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 3909-3922.
- 5) Hinds W. C. (1999) *Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles*, 2<sup>nd</sup> ed., Wiley-Interscience, New York, 166-167.

## 1.2 毒性スクリーニング法の確立と SOA の毒性評価

### (1) 背景

大気浮遊粒子状物質の中でも、揮発性有機化合物が酸化して発生する SOA は、他の粒子状物質に比べて酸化ストレスなどの生体反応性が高いことが予想されるほか、喘息や慢性閉塞性呼吸器疾患との関連性も指摘されている。自然由来、あるいは人為的に発生した大気中の揮発性有機化合物がオゾンや光反応により酸化される過程において、生体に強い酸化ストレスを与えうる粒子状物質に変換され、喘息をはじめとする慢性閉塞性疾患など呼吸器に影響を及ぼしているのではないかと考えられている。

本研究課題では、実験室において発生させた SOA を捕集・抽出し、主として細胞障害性や酸化ストレス応答に影響指標として細胞に与える影響や SOA 曝露による細胞での影響発現メカニズムの検討と、生成した SOA を直接細胞に曝露できる気液界面曝露法の検討も含めて、SOA の毒性評価を行う評価法の検討を行うことを目的とした。

### (2) 実験方法

#### (ア) SOA の発生と捕集

SOA の発生方法は 2.1 の通りである。直径 47mm のテフロンフィルターに捕集した  $\alpha$ -ピネン、*m*-キシレンおよび TMB を起源とする p-SOA、x-SOA および t-SOA は秤量後 -80℃ で保存した。フィルターは培地 (10% 牛胎児血清添加 DMEM 培地) を加え、低温で超音波法により生成物を抽出し、0.22 $\mu$ m ポアサイズのフィルターで滅菌後、適宜培地で希釈した。ブランクフィルターを同様に処理して抽出液を得て、対照実験に用いた。

#### (イ) NF- $\kappa$ B プロモーターアッセイ

*pGL4.32 luc2P/NF- $\kappa$ B-RE/Hygro* ベクターを CHO-

K1 に遺伝子導入し、安定細胞株 (CHO-NF $\kappa$ B) を得た。CHO-K1 細胞は、10% 牛胎児血清を含む F12 培地 (100U/mL ペニシリン、100 $\mu$ g/mL ストレプトマイシン添加) 中で継代した。CHO-K1 細胞への遺伝子導入には、Fugene<sup>®</sup> (Promega 社) を用い、0.5mg/mL のハイグロマイシンを用いて安定細胞株を選択した。安定細胞株樹立後の細胞は 50 $\mu$ g/mL のハイグロマイシンを含む培地で継代培養した。CHO-NF $\kappa$ B 細胞を 96 穴マイクロプレートに播種し、被験物質である SOA 抽出物や陽性対照として用いた phorbol 12-myristate 13-acetate (PMA) を加えさらに培養した。細胞に培養液と等量の ONE-Glo<sup>®</sup> 試薬 (Promega 社) を加え細胞を溶解した後、試料の一部をホワイトプレートに移し、GloMAX<sup>®</sup> 96 multiplate luminometer (Promega 社) を用いて各ウェルにおける化学発光量を測定した。レポータージーンアッセイ方法は、フローチャートとして図 6 に示す。

#### (ウ) 細胞障害性試験

SOA の細胞障害性試験は、抗酸化剤である N-acetylcysteine (NAC) やグルタチオン枯渇剤である buthionine sulfoximine (BSO) を添加した場合も含め、改変 MTT 法である WST-8 キット (Dojindo) を用いて実施した。約 90% コンフルエントに培養した CHO-NF $\kappa$ B 細胞に SOA を添加して 24 時間培養した後、細胞層をハンクス緩衝液 (HBSS) で 2 回洗浄し、フェノールレッド不含の DMEM 培地で 10 倍希釈した WST-8 を加えてから、30~40 分培養した。最終濃度が 0.01 mol/L となるように塩酸溶液を加えて呈色反応を停止したのち、450nm の吸光度をマイクロプレートリーダーで測定した。細胞生存率を対照値の百分率として表した。別の細胞障害性指標として乳酸脱水素酵素 (LDH) の活性を測定した。24 時間試料を曝露した細胞から採取した培地はスタンダードの LDH とポジティブコントロールとして 0.2% Triton X-100/リン酸緩衝生理食塩水処理にて溶解した細胞試料とともに LDH-細胞毒性テスト (WAKO) を用いて発色反応を行い LDH 活性を測定した。

#### (エ) MAP キナーゼの活性化

CHO-NF $\kappa$ B 細胞に SOA を添加して培養した後に細胞層を HBSS で洗い、タンパク分解酵素阻害剤とタンパクフォスファターゼ阻害剤カクテルを含む RIPA バッ

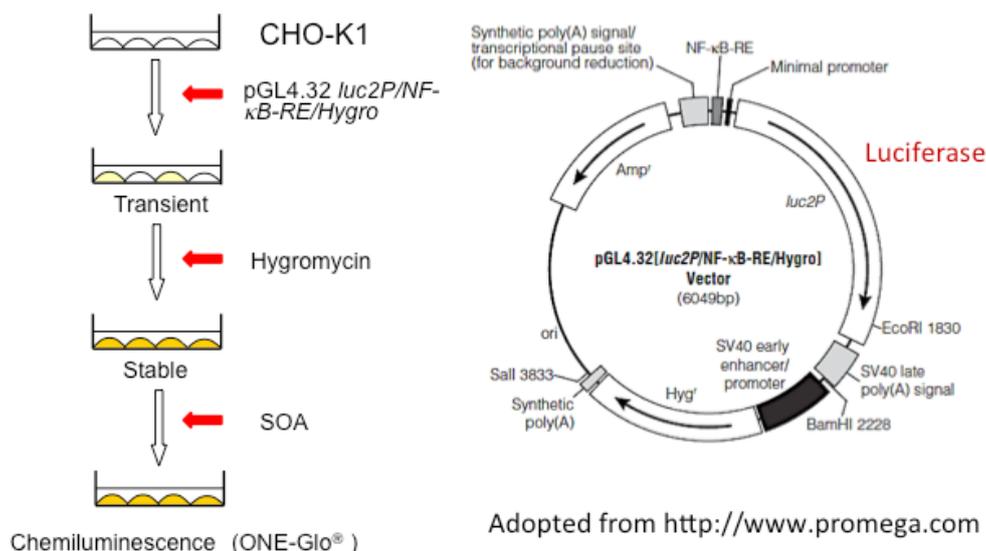


図6 CHO-K1細胞に *pGL4.32 luc2P/NF-κB-RE/Hygro* ベクターを遺伝子導入した安定細胞株 (CHO-NFκB) の作製と化学発光のアッセイ方法

ファーで細胞を溶解し、遠心後上清を回収した。LDS サンプルバッファーを用いて、試料を通常の SDS 電気泳動用の処理した後、4～12%の Nupage gel を用いて電気泳動を行い、PVDF 膜上に試料中のタンパク質を転写した。3種の MAP キナーゼ (ERK、JNK、p38) の活性化は、それぞれのリン酸化キナーゼに対するポリクローナル抗体を用いたウェスタンブロット法により測定した。また、それぞれのリン酸化抗体と反応した PVDF 膜上のタンパク量を規格化するため、剥離バッファーで膜を処理した後、あらためてブロッキングし、リン酸化されていないキナーゼに対する抗体を用いて再反応した。ただし、抗 JNK 抗体は、CHO-NFκB 細胞に対して反応性が悪く、規格化には抗チューブリン抗体を用いた。POD 標識した二次抗体の検出には、ECL Western Blotting Substrate (Pierce 社)、または ECL Prime (GE Healthcare 社) を用い、Lumino Image Analyzer (FAS1000、TOYOBO)、ならびに付属の Gel-Pro Analyzer を使用して解析した。

#### (オ) 酸化ストレス応答遺伝子発現解析

細胞はラットの肺胞上皮細胞 (SV40-T2) を用いた。10%牛胎児血清添加 DMEM 培地を加えて24時間培養した細胞に、適宜希釈した各 SOA 抽出試料を添加して培養後、細胞から Trizol (Sigma) により RNA を抽出した。遺伝子発現は Perfect Real Time system 試薬 (TakaRa) と Thermal Cycler Dice RT system (TP800; TakaRa) リアルタイム RT-PCR 法により遺伝子の発現変化を検出

し、比較 Ct 法で相対定量評価した。酸化ストレスマーカーとして HO-1 遺伝子発現の変化を、多環芳香族炭化水素 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAH) 曝露マーカーとして薬物代謝関連遺伝子の Cytochrome P450, family 1, subfamily a, polypeptide 1 (Cyp1a1) の発現変化を検出した。HO-1 のオリゴプライマーの配列は AGGTGCACATCCGTGCAGAG (Forward) と、TCCAGGGCCGTATAGATATGGTACA (Reverse) を用い、Cyp1a1 の配列は CCTCTTTGGAGCTGGGTTTG (Forward)、GCTGTGGGGGATGGTGAA (Reverse) を用いた。補正のための内部標準遺伝子として用いた Glyceraldehyde-3-phosphate dehydrogenase (Gapdh) のオリゴプライマー配列は GGCACAGTCAAGGCTGAGAATG (Forward) と、ATGGTGGTGAAGACGCCAGTA (Reverse) を用いた。

#### (カ) 細胞への気液界面曝露

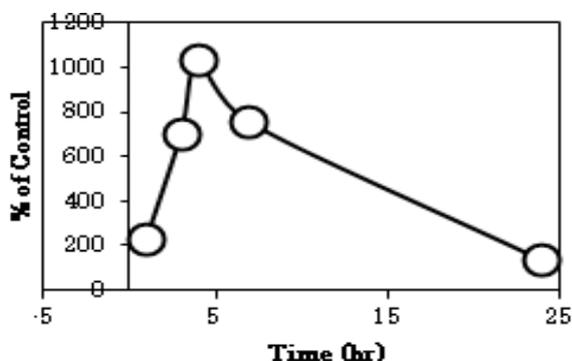
気液界面曝露は12ウェル用のカルチャーインサートが3ウェル並列に曝露できる CULTEX (SIBATA) 2台とそれに対応した細胞曝露装置2台を用いて1回で6ウェルの曝露をおこなった。CULTEXは細胞の温度を37℃に保ったまま気液界面曝露に供するため、カルチャーインサートを設置するウェルの外が水槽になっており37℃の温水が循環することで温度を保つ機構である。12ウェル用カルチャーインサートに播種して24時間培養した SV40-T2 細胞は HBSS で細胞をリンスしたのち CULTEX にセットし、ラップ状の曝露筒の位置を

細胞から約1 mm 上方になるように調整し、かつ細胞表面が乾燥しないように HBSS を注射筒で供給しながら液面調整をおこない、曝露中にも細胞が乾燥しないように HBSS を追加供給した。曝露空気として清浄空気、およびに住友精化製のガス粒子分離装置で処理した SOA を CULTEX にて 2 時間曝露した。曝露終了後、細胞は 1 % 牛胎児血清添加 DMEM 培地に交換し、炭酸ガスインキュベーター中で 3 時間 (計 5 時間) 培養した後酸化ストレス応答遺伝子発現検討に用いた。

### (3) 結果・考察

#### (ア) NF- $\kappa$ B プロモーターアッセイのための細胞作製

様々な酸化ストレス条件下で、細胞質において I $\kappa$ B がリン酸化を受け、I $\kappa$ B と結合していた NF- $\kappa$ B が核へ移行し、プロモーター領域に結合することにより関連する遺伝子発現が昂進することが知られている。NF- $\kappa$ B のプロモーター領域の下流にルシフェラーゼを発現するベクターを細胞に遺伝子導入することにより、比較的簡便に NF- $\kappa$ B の活性化を評価することができるが、本研究では、SOA の酸化ストレス応答性を調べるために、まずルシフェラーゼを用いたレポーター遺伝子アッセイ系を確立した。遺伝子の導入用の細胞としては、遺伝子導入効率の高いチャイニーズハムスター卵巣細胞である CHO-K1 を用いた。レポーター遺伝子として導入した遺伝子が、細胞内で機能していることを確認するため、陽性対照物質として PMA を用いた。PMA の添加により、4 時間をピークとして一過性の活性上昇が見られ、また PMA 濃度依存的に約 10 倍の活性上昇が認められた (図 7)。



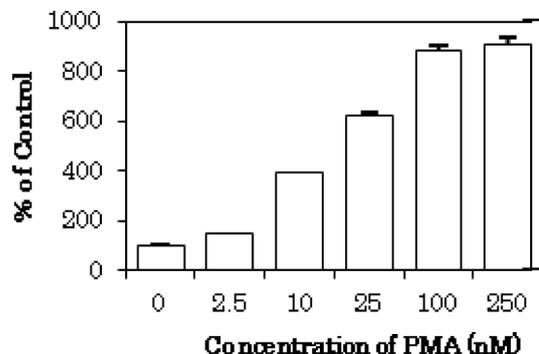
(A) 100nM の PMA に曝露した CHO-NF $\kappa$ B 細胞の化学発光量相対値の経時的変化

#### (イ) 細胞障害性試験

SOA に曝露した細胞における様々な機能変化を調べるために、まず細胞障害性試験を行った。細胞障害性試験は p-SOA と x-SOA の両者について行ったが、細胞毒性に係わる EC<sub>50</sub> は、それぞれ 190 $\mu$ g/mL、184 $\mu$ g/mL と算出され、両者の SOA の細胞障害性に大きな違いが見られなかった (図 8)。細胞障害性が、酸化ストレスに由来することを確認するため、NAC、あるいは BSO で処理した細胞に SOA を曝露したが、抗酸化剤である NAC の添加により SOA の細胞障害性が低下し、グルタチオン枯渇剤である BSO の添加により細胞障害性が増強した (図 9)。これらのことは、SOA の細胞障害性が、酸化ストレスに由来することを示している。一方、SOA の原料物質である  $\alpha$ -ピネンや  $\alpha$ -ピネンオキシドには、このような細胞障害性が認められないことから (図 10)、オゾンの酸化により  $\alpha$ -ピネンから生じた二次生成有機エアロゾルが、細胞に酸化ストレスを与えたものと推定される。原料の  $\alpha$ -ピネンや  $\alpha$ -ピネンオキシドは疎水性の高い有機化合物であり、ここでは 0.2 % の DMSO を用いてこれらの有機化合物を細胞に添加した。添加した物質が疎水性で有るために、必ずしも有効に細胞が被験物質に曝露されていない可能性も否定できない。

#### (ウ) NF- $\kappa$ B プロモーターアッセイ

$\alpha$ -ピネンから生成した SOA を用いて、CHO-NF $\kappa$ B 細胞における NF- $\kappa$ B の活性化を、ルシフェラーゼレポーター遺伝子アッセイを用いて調べたところ、100 $\mu$ g/mL



(B) 0 nM-100nM の PMA に 4 時間曝露した CHO-NF $\kappa$ B 細胞の化学発光量相対値

図 7 CHO-NF $\kappa$ B 細胞における PMA に対する経時的 (A)、濃度依存的応答性 (B)。化学発光量は対照値の相対値として表した。平均値  $\pm$  SEM (N = 3)

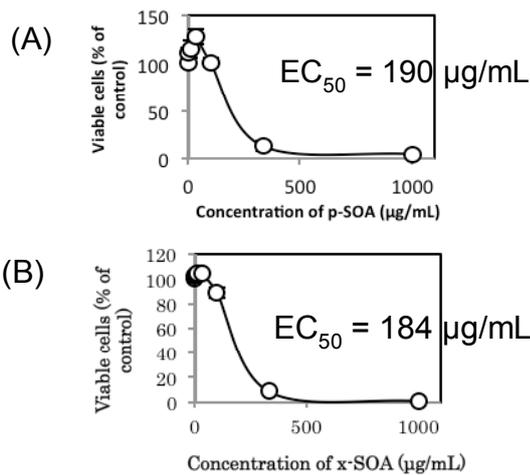


図8 p-SOA (A) あるいは x-SOA (B) の CHO-NFκB 細胞に対する細胞障害性。細胞障害性は対照値の相対値として表した。平均値 ± SEM (N = 3)

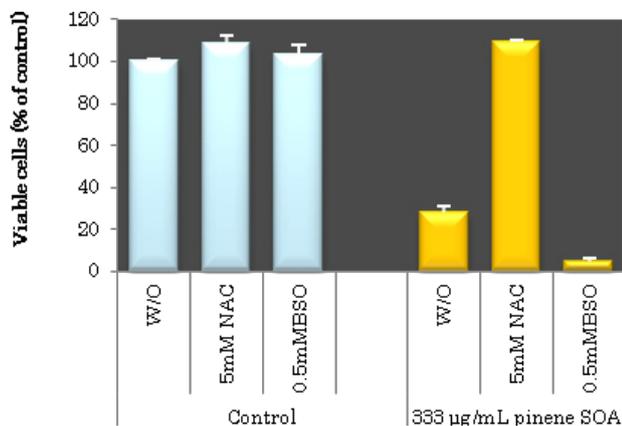


図9 NAC と BSO が p-SOA の細胞障害性に及ぼす影響。データは対照値の百分率で示した。平均値 ± SEM (N = 4)

の濃度の SOA を曝露した場合においてのみ活性上昇が見られた (図 11)。しかし、反応性は陽性対照物質として用いた PMA とは異なり、初期には活性がむしろ低下する傾向を示した。100µg/mL 以上の濃度の SOA は、細胞障害性が見られることから、初期の NF-κB 活性の低下も SOA の細胞毒性に起因している可能性も考えられる。

#### (エ) MAP キナーゼの活性化

MAP キナーゼ系の活性化をウェスタンブロット法を用いて調べた実験では、同じく 100µg/mL の濃度の SOA を曝露した CHO-NFκB 細胞において、ERK に変化は無いものの、JNK と p38 のリン酸化、すなわち酸化ストレス応答に関与する MAP キナーゼ系の

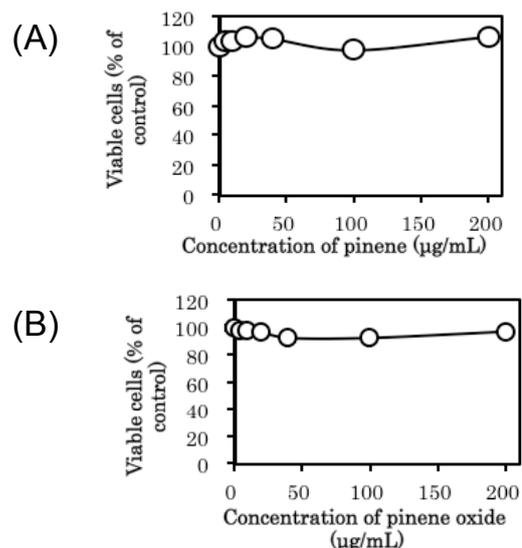


図10 SOA の原料物質である α-ピネン (A) および α-ピネンオキシド (B) の CHO-NFκB 細胞に対する細胞障害性。細胞障害性は WST-8 を用いて測定し、対照値の百分率で示した。各ウェルにおける DMSO の最終濃度は 0.2 % とした。平均値 ± SEM (N = 4)

活性化が見られた (図 12)。また、PMA や tert-butyl hydroquinone (t-BHQ) には、このような変化が見られなかった。以上のことから、SOA が、JNK や p38 の活性化を介して酸化ストレスのシグナルを細胞内に伝達し毒性を示したものと考えられる。

#### (オ) 酸化ストレス応答遺伝子発現

SOA 吸入曝露による標的臓器となりうる呼吸器への影響評価のため、肺胞上皮細胞である SV40-T2 細胞における細胞傷害性マーカーと酸化ストレス応答遺伝子発現の変化を検討した。p-SOA、t-SOA、x-SOA の曝露は SV40-T2 細胞に対しても濃度依存的に障害を与え、酸化ストレスの指標である HO-1 遺伝子発現を増加させた。p-SOA の曝露は濃度依存的に細胞増殖阻害を示し、別の細胞障害性の指標である培地中に漏出した LDH 活性を増加させた (図 13)。HO-1 遺伝子発現の亢進は抗酸化剤である 25mM の NAC の添加により抑制されることから、SOA 曝露が細胞に酸化ストレスを与えることが示された。HO-1 遺伝子発現の亢進は細胞障害性が見られるより低い濃度から認められることから、鋭敏な影響指標であった。さらに、抽出した p-SOA 試料を 4℃ で 1 週間保存した試料では細胞傷害性や HO-1 遺伝子発現亢進が見られなかった。安定な pinene の酸化物であるピン酸 (pinic acid) の曝露では HO-1 遺伝子発現亢進

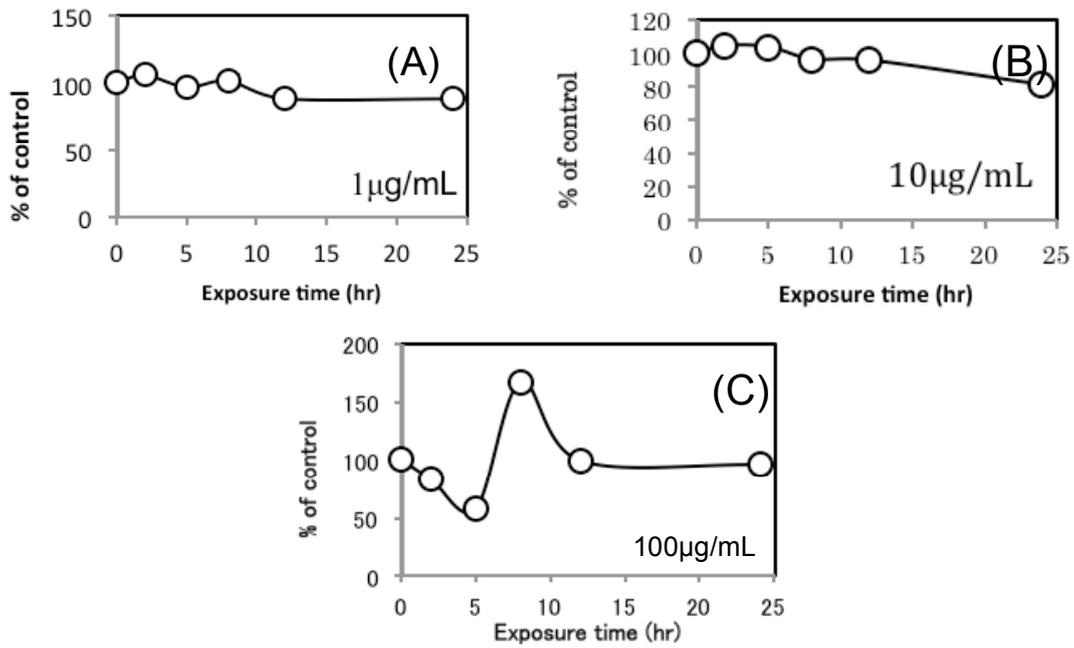


図 11 CHO-NFκB 細胞を用いた p-SOA による NFκB 活性化のレポーターアッセイ。CHO-NFκB 細胞に p-SOA を、1、10、100μg/mL (それぞれ A-C) の濃度で加え、最高 24 時間まで培養した。発光量を対照値の相対値として表した。平均値 ± SEM (N = 4)

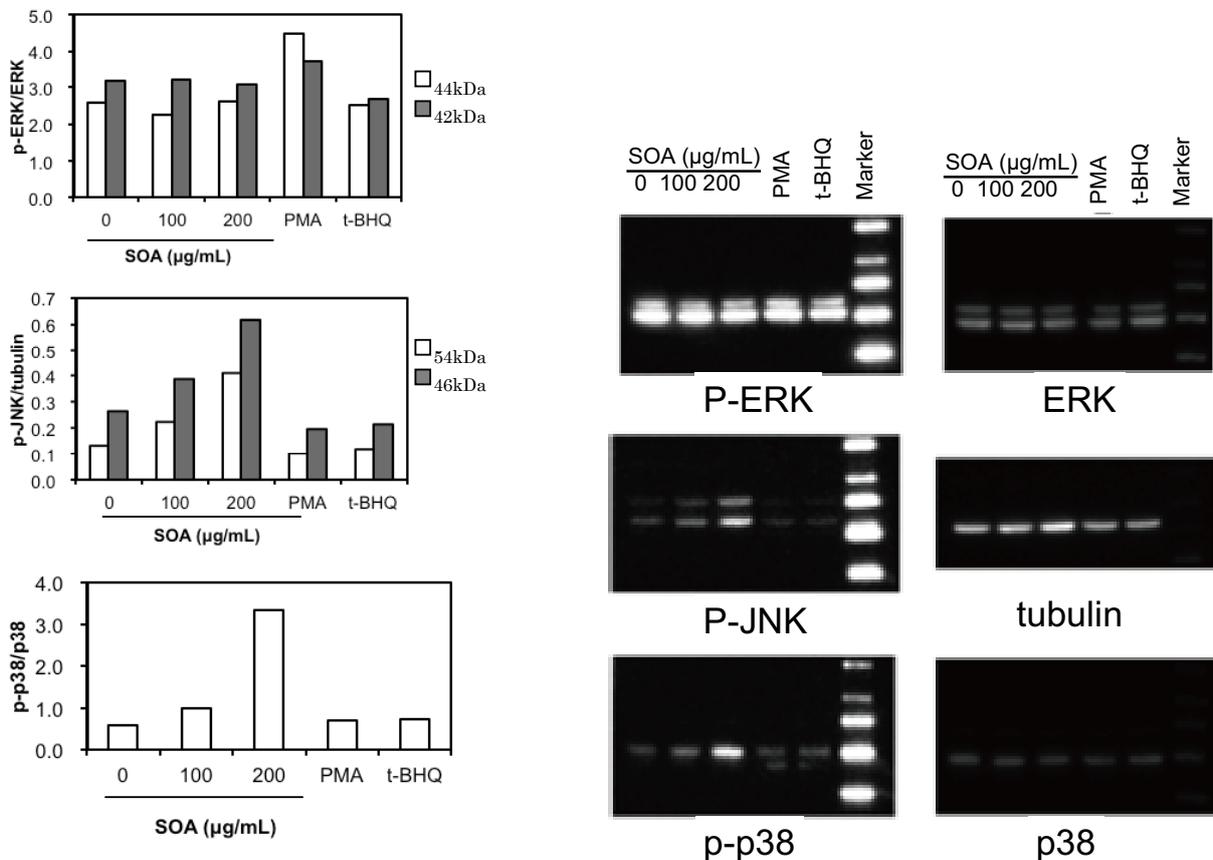


図 12 p-SOA が CHO-NFκB 細胞の MAP キナーゼ活性化に及ぼす影響。細胞は 100、および 200μg/mL の SOA、100nM の PMA、または 2 μg/mL の t-BHQ に 8 時間曝露した。ウエスタンブロット像と補正した各バンドの解析値。

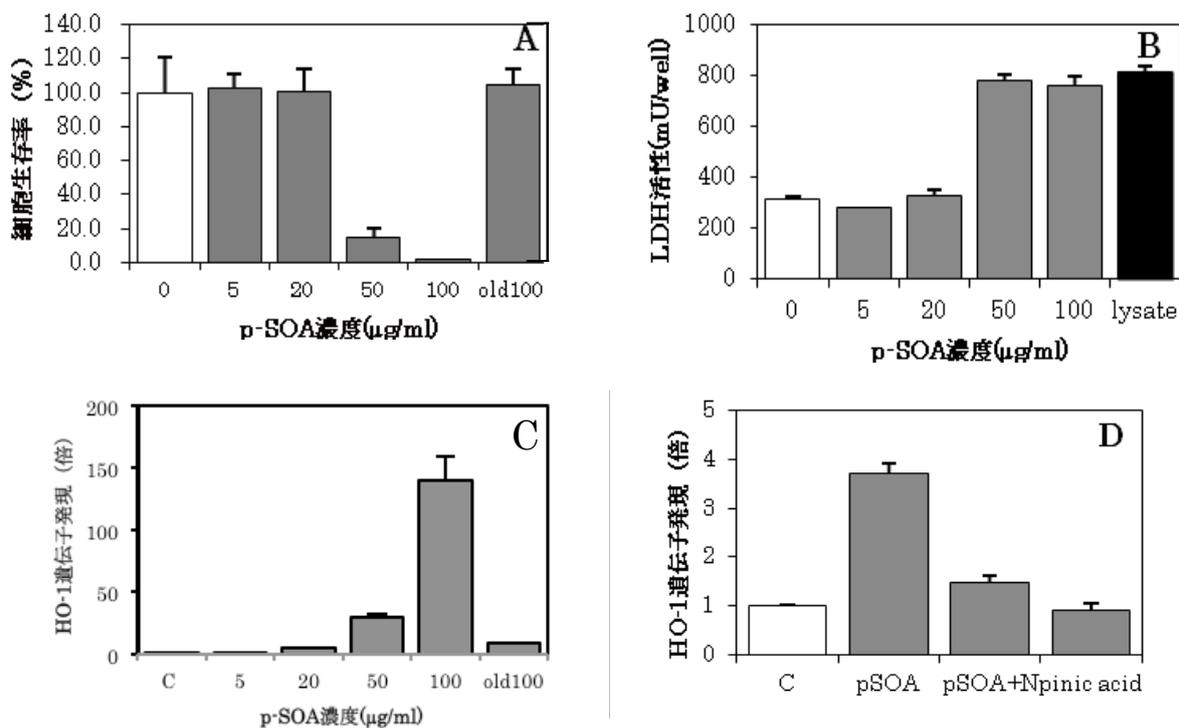


図13 p-SOA曝露によるSV40-T2細胞への影響。曝露24時間後細胞生存率(A)、24時間後の培地中LDH活性(B)、3時間後HO-1遺伝子発現変化(C)、50μg/mlのp-SOAあるいはピン酸に25mMNAC添加後HO-1遺伝子発現変化(D)。遺伝子発現変化はGapdh遺伝子発現で補正した増加率。平均値±SEM(N=4)

はみられないことから、p-SOA曝露による酸化ストレスは反応性の高いpineneの酸化物によって誘導されたと推測された。

一方、t-SOAの曝露は200μg/mLまでの濃度で細胞増殖阻害を示さなかったが、HO-1遺伝子発現は亢進し、25mMNACの添加によりHO-1遺伝子発現は抑止された(図14)。

x-SOA曝露による細胞障害性はp-SOAとt-SOAの間であり、一方、HO-1遺伝子発現は顕著に誘導された(図15)。同濃度のp-SOA、t-SOA、x-SOAの曝露によるHO-1遺伝子発現変化を図16に示す。x-SOA、t-SOA、p-SOAの順で酸化ストレス誘導能が強いことが示された。24時間曝露後のCyp1a1遺伝子発現誘導は、x-SOAで若干増加したがいずれのSOAも低いレベルであったことから、これらのSOA中のPAHの生成は少ないと示唆された。

#### (カ) 肺胞上皮細胞へのSOAの気液界面曝露

SOAを生成させた反応空気質の中には、粒子化していないラジカルやアルデヒド、ジアルデヒドなどの反応性の高いガス状反応生成物が含まれている。SOAのみを曝露するためにガス粒子分離装置で処理したSOAをSV40-T2細胞に2時間の気液界面曝露を行った。3回

の曝露におけるt-SOA、p-SOA、x-SOAのチャンバー内の平均濃度はそれぞれ316、5300、845μg/m<sup>3</sup>であり、2時間の概算曝露量は0.021、0.076、0.057μgであった。清浄空気とSOAの曝露による細胞障害性は低く、HO-1遺伝子発現亢進も弱かった。曝露していない細胞と比較して曝露により、また、x-SOAによりHO-1遺伝子発現が若干増加する傾向が見られた(図17)。細胞障害性が低く抑さえられたことからガス粒子分離は十分に機能していることが示された。気液界面曝露では、SOAの発生濃度は環境中より大変濃いものの、細胞への曝露効率が悪く曝露量が少ないために酸化ストレスの誘導が弱いことが示唆された。

#### (4) まとめ

SOAの呼吸器を中心とした生体影響を、主として培養細胞を用いて明らかにすることを目的として、曝露実験用のSOAを生成させるためにテフロンチャンバーに揮発させたα-ピネン、*m*-キシレン、TMBを導入し、オゾンあるいは一酸化窒素存在下で照射することにより、目的とするSOAを生成させた。生成したSOAはフィルターに捕集したのち培地中に回収し、細胞を用いた実験に供した。一方、SOAを気液界面で直接細胞に曝露させる方法の開発にも着手し、混在するガス成分を

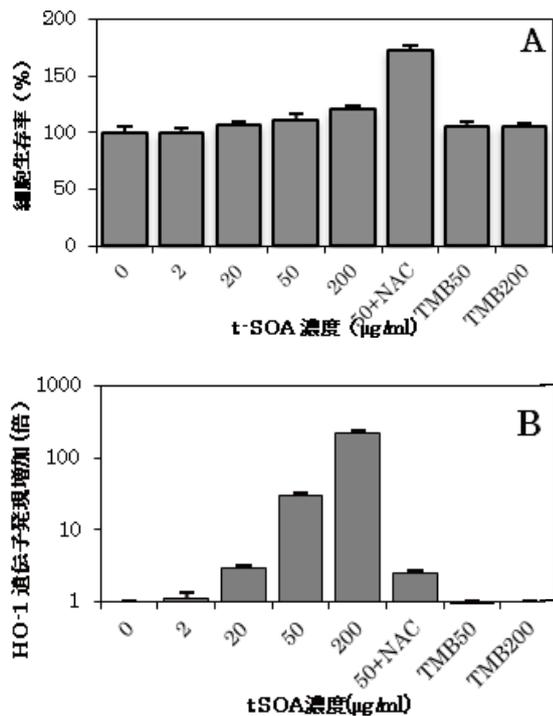


図14 t-SOAあるいはTMB曝露によるSV40-T2細胞への影響。SV40-T2細胞の曝露24時間後細胞生存率(A)、3時間後のHO-1遺伝子発現変化(B)、NAC濃度は25mM。平均値±SEM(N=3)

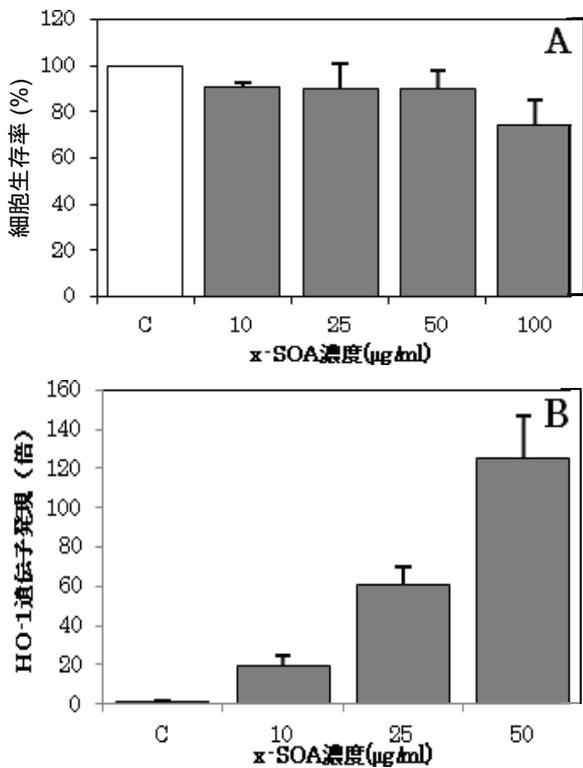


図15 t-SOAあるいはTMB曝露によるSV40-T2細胞への影響。SV40-T2細胞の曝露24時間後細胞生存率(A)、3時間後HO-1遺伝子発現変化(B)、NAC濃度は25mM。平均値±SEM(N=3)

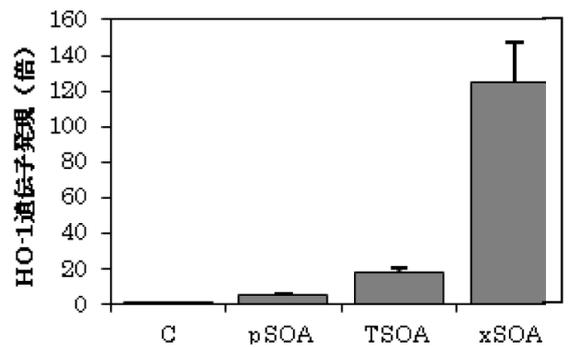


図16 各SOA曝露によるSV40-T2細胞への影響の比較。SV40-T2細胞に50µg/mlのSOAを3時間後のHO-1遺伝子発現変化。平均値±SEM(N=3)

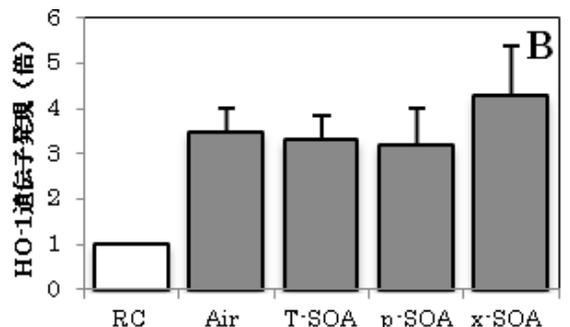
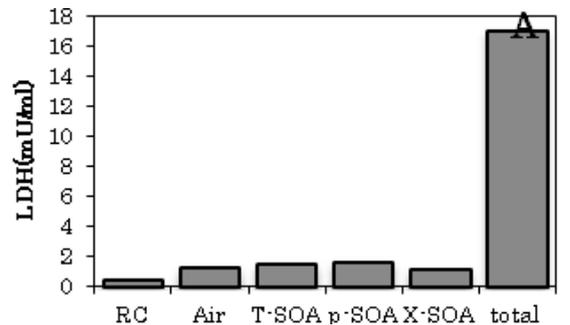


図17 SOAの気液界面曝露によるSV40-T2細胞への影響。曝露24時間後培地中のLDH活性(A)、曝露3時間後HO-1遺伝子発現変化(B)、RC:非曝露、total: cell lysate、平均値±SEM(N=3)

除去するための装置を作成し性能を確認した。培養細胞は、SOAが酸化ストレスを引き起こすことが予想されたため、呼吸器系細胞のほか、遺伝子導入細胞も用いた。SOAの細胞毒性が現れるよりも低い濃度において、ヘムオキシゲナーゼなどストレス誘導性タンパク質の発現昂進が見られたほか、MAPKキナーゼのリン酸化の上昇も見られた。また、一部NF-κBの活性化も認められた。以上のことから、SOAは細胞に酸化ストレスを与えることが示唆される。

## 2 SOA 組成の解明

SOAの毒性を評価するには、SOAの化学組成の理解が必要である。本章では、まず、本研究で作成したFEPバッグ型またはテドラバッグ型反応装置の評価を行うため、 $\alpha$ -ピネンおよび $\Delta^3$ -カレンのオゾン分解実験を同装置で行い、生成するSOAをガスクロマトグラフ質量分析(GC/MS)法で分析した。SOA中には従来のチャンバー実験で報告されている主要成分(オキシカルボン酸およびジカルボン酸)と同じ成分が検出された。GC/MS法では検出できない熱分解性の生成物を調べるため、 $\alpha$ -ピネンのオゾン分解および1,3,5-トリメチルベンゼン(TMB)の $\text{NO}_x$ 光酸化で生成するSOAを液体クロマトグラフ質量分析(LC/MS)法で分析した。 $\alpha$ -ピネンからのSOA中には、ジカルボン酸のほか、低分子量の生成物が重合して生成したオリゴマーを検出した。TMBのSOA中には、主に環解裂によって生成するケトカルボン酸のほか、オリゴマーを検出した。SOA中の有機過酸化物は、SOAの毒性に影響を及ぼすと予想される。KI法を用いてSOA中の有機過酸化物濃度を測定した。チャンバー実験で生成したSOAに含まれる粒子重量あたりの有機過酸化物質量は $0.37 \sim 1.51 \mu\text{mol mg}^{-1}$ と決定された。本研究では、さらに、現状で最も強力な小型真空紫外光源であるエキシマーランプとAMSを組み合わせることによって、光イオン化AMSの開発を行った。開発した装置を用いてタバコ煙粒子の測定に成功したが、イオン化室での光強度は従来型の真空紫外ランプの場合と大差なかった。

### 2.1 SOAの化学組成分析

#### 2.1.1 GC/MSを用いたSOAの化学組成分析

##### (1) はじめに

実験で生成させたSOAの化学組成の全体像を把握し、既存の報告との整合性を確認するため、200LのFEP製バッグ内に発生させた、 $\Delta^3$ -カレンと $\text{O}_3$ との反応によるSOA(c-SOA)、 $\alpha$ -ピネンと $\text{O}_3$ との反応によるSOA(p-SOA)の2種類の組成をGC/MSで測定した。

##### (2) 方法

200Lバッグ内で生成させたc-SOAを、5LPMで10分間吸引することで、47mm $\phi$ のテフロンフィルター上に捕集した。フィルター上の捕集質量は17mgであった。p-SOAも同様にテフロンフィルター上に捕集した。

p-SOAは初期濃度と反応時間を変えた次の3種を生成させ、採取・分析を行った。p-SOA (1):  $\alpha$ -ピネン 10.3 ppm、 $\text{O}_3 > 100\text{ppm}$ 、反応時間 20分、捕集量 2.2 mg、p-SOA (2):  $\alpha$ -ピネン 1.1 ppm、 $\text{O}_3 4.3\text{ppm}$ 、反応時間 20分、捕集量 0.57mg、p-SOA (3):  $\alpha$ -ピネン 1.1ppm、 $\text{O}_3 4.3\text{ppm}$ 、反応時間 22時間、捕集量 0.04mg。

テフロンフィルターに採取したSOA試料は、ジクロロメタン(1~5mL)で15分間超音波抽出し、その抽出液1 $\mu\text{L}$ をGC/MSで分析した。GCには6890(Agilent Technologies)を、GCカラムにはDB5-MS(長さ30m、内径0.25mm、膜厚0.25 $\mu\text{m}$ 、Agilent Technologies)を、MSには二重収束型MS(JMS-700K、日本電子)を用いた。GC Ovenの昇温条件は $40^\circ\text{C}$ (3min)  $\rightarrow 20^\circ\text{C}/\text{min} \rightarrow 150^\circ\text{C} \rightarrow 10^\circ\text{C}/\text{min} \rightarrow 320^\circ\text{C}$ (15min)とした。MSは低質量分解能(分解能1000)でscanモード( $m/z 35 \sim 500$ )で測定した。

### (3) 結果と考察

c-SOAのGC/MSクロマトグラムからは、概ね $\text{C}_{11} \sim \text{C}_{17}$  *n*-アルカンの出現位置に相当する範囲に大きなハンブ(ベースラインの盛り上がり)が検出された。ディーゼル排気粒子(DEP)のハンブは概ね $\text{C}_{19} \sim \text{C}_{34}$  *n*-アルカンに相当する範囲に現れる<sup>1)</sup>ことから、DEPよりもだいたい揮発性の高い複雑な混合物がc-SOAの主体であると考えられる。また、クロマトグラム上にはシャープな形状のピークが20ヶほど検出され、そのなかにはマススペクトルから3-caric acid, nor-3-caric acid, nor-3-caronic acid(またはその異性体)など、チャンバーを用いた同じ反応系での生成が報告されている成分<sup>2)</sup>と思われるピークが強い強度で検出された。

p-SOA (1)のGC/MSクロマトグラムを図18に示す。c-SOAの場合と異なり、ハンブは目立たず、シャープで大きなピークが5つあった(図中にマーキング)。このうち、*cis*-pinonic acidとpinic acidは、標準試薬と保持時間が一致し、同定できた。残りの3つのピークも、マススペクトルが*cis*-pinonic acidやpinic acidと似ていることから、類似の化合物であると推測される。標準試薬のピーク強度との比較から大雑把に見積もると、この5成分で粒子質量の多くを説明し得ることが示唆された。*cis*-pinonic acidとpinic acidは、チャンバー実験での $\alpha$ -ピネンと $\text{O}_3$ との反応による主要生成物質であることから<sup>1)</sup>、バッグを用いた本実験においてもチャンバー実験

と同様の反応が生じていると考えられた。

$\alpha$ -ピネンと  $O_3$  の濃度を 10 分の 1 程度に下げた実験 (p-SOA (2)) でも、高濃度ケース (p-SOA (1)) とほぼ同じ成分が検出されたが、各成分の粒子質量あたり濃度は高濃度ケースの半分程度であった。

反応時間を 20 分から 22 時間に延ばすと (p-SOA (3))、粒子 (SOA) 濃度は 7% に激減した。これは主にバッグ内面への沈着によるロスが原因と思われる。試料量が少ないためはっきりしたことは言えないが、主要な成分は p-SOA (1) の場合と変わらない様子であった。

GC/MS と LC/MS (次節で説明) によって SOA 中から検出された主要成分の一覧を表 3 に示す。

#### (4) まとめ

c-SOA と p-SOA の GC/MS 分析を行った結果、チャンバー実験による同じ反応系で報告されている主要生成成分が

検出された。よって、バッグを用いた本実験においてもチャンバー実験と同様の反応が生じていると考えられた。

#### 参考文献

- 1) Fushimi A., Hasegawa S., Tanabe K., Kobayashi S. (2007) Investigation of characterization method for nanoparticles in roadside atmosphere by thermal desorption gas chromatography/mass spectrometry using a pyrolyzer. *Science of the Total Environment*, 386, 83-92.
- 2) Yu J., Cocker III D. R., Griffin R. J., Flagan R. C., Seinfeld J. H. (1999) Gas-phase ozone oxidation of monoterpenes: gaseous and particulate products. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 34, 2, 207-258.

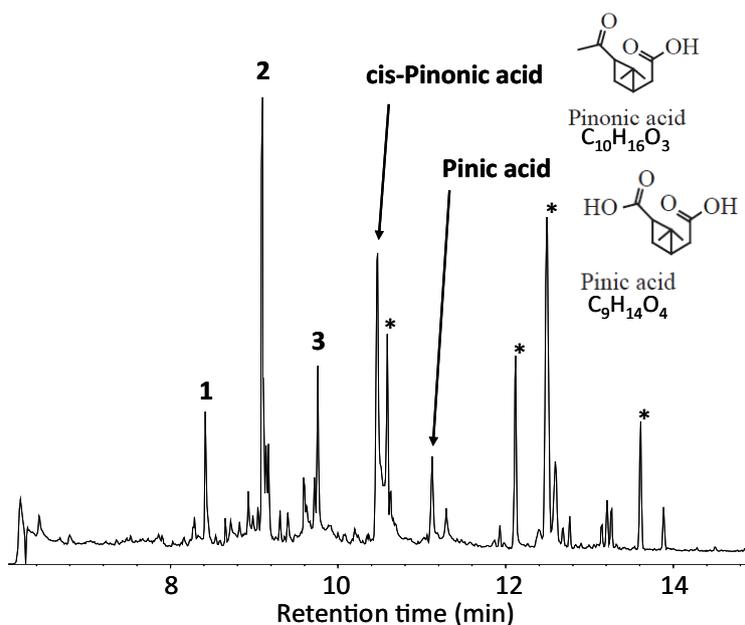


図 18 p-SOA (1) のトータルイオンクロマトグラム。\*は操作ブランク由来のピーク。

表 3 SOA 中から検出された成分

	p-SOA	t-SOA <sup>a)</sup>	c-SOA
LC/MS	ノルピン酸、ピノン酸、ピン酸、 水酸化ピノン酸、分子量358の オリゴマー	主に環解裂によって生成する ケトカルボン酸類(図 3. 7)	—
GC/MS	cis-pinonic acid, pinic acid のほ か類似 3 成分	—	3-Caric acid, Nor-3-caric acid, Nor-3-caronic acid(またはその 異性体)

a) 1, 3, 5-トリメチルベンゼンの酸化で生成する SOA を表す。

## 2.1.2 LC/MS を用いた SOA の化学組成分析

### (1) 背景

SOA の毒性を評価するための基礎的なデータとして、SOA の分子レベルの化学組成を理解する必要がある。GC/MS 法による分析はかなり前から行われているが、GC/MS によって検出可能な成分は SOA の一部に過ぎないと考えられている<sup>1)</sup>。最近、LC/MS 法やレーザーイオン化質量分析 (LDIMS) 法など従来よりも大きな分子に適した方法でも分析されるようになり、オリゴマーのような GC/MS では分析できない熱分解性の生成物が見つかっている<sup>2-4)</sup>。

芳香族炭化水素の NO<sub>x</sub> 光酸化からの SOA については、これまでにほとんどの反応系で LC/MS 法を用いた分析が行われていない。本研究では、大型チャンバーを用いて、 $\alpha$ -ピネンのオゾン分解および TMB の NO<sub>x</sub> 光酸化から生成する SOA の LC/MS 分析を行った。TMB からの SOA については、これまで、LDIMS 法<sup>2)</sup> やイオンクロマトグラフ質量分析 (IC/MS) 法<sup>3)</sup> による化学組成の研究が行われている。しかし、TMB からの SOA を LC/MS 分析した例は、われわれが知る限り初めてである。

### (2) 実験方法

6 m<sup>3</sup> の真空排気型のチャンバーを用いて実験を行った。VOC、オゾン、NO、および NO<sub>2</sub> の濃度を FT-IR でモニターした。生成する SOA の粒径分布を SMPS でモニターし、粒径分布から粒子の体積濃度を計算した。SOA が十分に生成し、SOA の濃度がレベルオフしてから直径 47mm のテフロン膜フィルターに SOA 粒子を捕集した。分析までの間、フィルターは -15℃ の冷凍庫に保管した。

サンプルフィルターを 5 mL のメタノール中で 30 分間超音波抽出した。抽出液を、ゆっくりとした乾燥窒素の気流下でほぼ乾燥するまで濃縮した。濃縮液を、1 mL のメタノール水溶液で希釈して分析試料とした。分析試料を、液体クロマトグラフ四重極型質量分析計 (島津社製、LCMS-8000 $\alpha$ ) または液体クロマトグラフ飛行時間型質量分析計 (アジレント社製、LC-TOF) によって分析した。

### (3) 反応物と生成物の時間変化

$\alpha$ -ピネンのオゾン分解の実験では、1 気圧の精製空気

で満たしたチャンバー内に 300ppb ~ 500ppb の  $\alpha$ -ピネンを導入した (図 19)。その後、オゾン発生器を用いてチャンバー内に 300ppb ~ 1ppm のオゾンを導入した。オゾンの導入と同時に、SOA が生成した。オゾン導入の約 1 時間後から SOA の捕集を開始した。

TMB の NO<sub>x</sub> 光酸化の実験では、チャンバー内に TMB (1500ppb)、NO<sub>x</sub> (NO および NO<sub>2</sub>、合計で約 1 ppm)、および OH ラジカルソースの CH<sub>3</sub>ONO (50ppb ~ 1 ppm) を導入した (図 20)。パイレックスフィルターを通したキセノンランプの光を照射し、反応を開始した。反応開始後、NO から NO<sub>2</sub> への変換が進み、NO が消失した後に SOA が生成した。光照射開始の約 4 時間後に SOA の捕集を開始した。

### (4) $\alpha$ -ピネンからの SOA

$\alpha$ -ピネンからの SOA のオフラインサンプルを、カラムで分離せずに、負イオンモードの大気圧化学イオン化

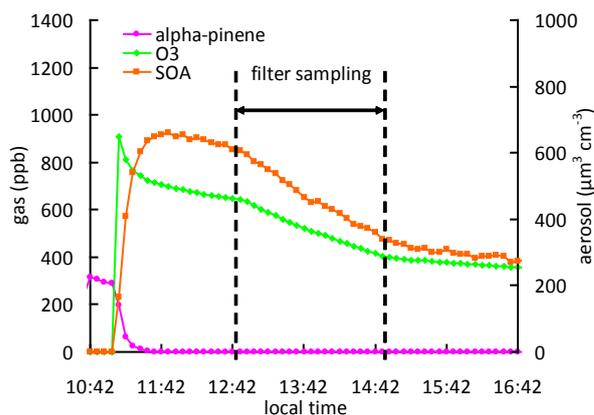


図 19  $\alpha$ -ピネンのオゾン分解における反応物と生成物の時間変化

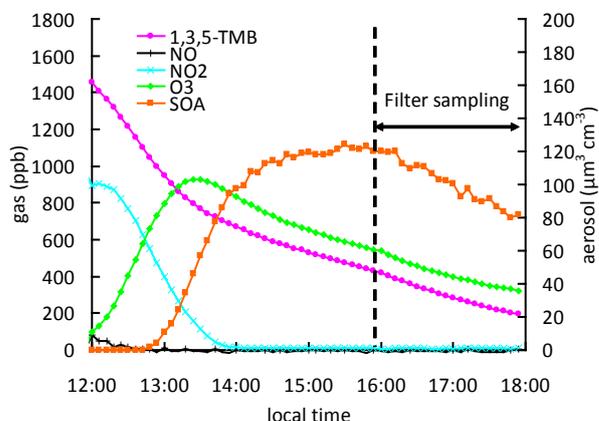


図 20 TMB の NO<sub>x</sub> 光酸化における反応物と生成物の時間変化

(APCI)法で分析して得られた質量スペクトルを示す(図21)。質量数171、185、および199などに強いピークが見られた。負イオンモードで検出された信号は、主にカルボン酸の脱プロトン化イオンであると考えられる。質量数が250以上の領域には、オリゴマーによる信号が見られた。

同じオフラインサンプルを、カラムで分離して調べた抽出イオンクロマトグラムを示す(図22)。質量数171、183、185、199、および357の信号は、それぞれノルピン酸(分子量172)、ピノン酸(分子量184)、ピン酸(分子量185)、水酸化ピノン酸(分子量199)、および分子量358のオリゴマーに同定された。ノルピン酸、ピノン酸、ピン酸、水酸化ピノン酸などの生成物は、 $\alpha$ -ピネンからのSOAを構成する生成物として従来からよく知られる<sup>4,6)</sup>。

分子量358のオリゴマーは、われわれが知る限り、本研究で初めて見つかった生成物である。質量数357のクロマトピークは28分の保持時間に現れている。同じ保持時間には、質量数171や質量数185にも弱いクロマトピークが検出されている。これらの弱いクロマトピークはオリゴマーの娘イオンであると考えられる。検出されたオリゴマー分子は、質量数172および質量数186の低分子量の生成物同士が付加重合して生成したオリゴマーであると予想される。

#### (5) TMBからのSOA

TMBからのSOAを、カラムで分離せずに、負イオンモードの大気圧化学イオン化(APCI)法で分析して得られる質量スペクトルを示す(図23)。質量数300以上の領域にも微弱な信号が検出されたので、図の内部に

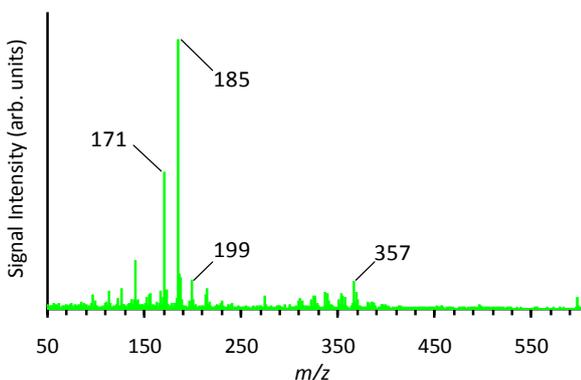


図21  $\alpha$ -ピネンからのSOAを負イオンモードのAPCI-MSで分析して得られた質量スペクトル

は、この領域の信号強度を拡大した図もあわせて示した。この質量領域には、有機物に特有な14、16、および18の質量数差を持つマスパターンが見られた。LDIMS法によっても、メチルグリオキサールをモノマーとするオリゴマーなどが質量数1000以下の領域に見つまっている<sup>2)</sup>。

オフラインサンプルを、液体クロマトグラフ飛行時間型質量分析計で分析し、質量数が250以下の生成物のうち、信号強度が強いものを選んで、分子式を決定した。決定した分子式と、SOA前駆体分子の構造とから分子構造を推定したものを示す(図24)。図に示した生成物の構造式はあくまでも推定であり、示された生成物の異性体に同定することも可能である。推定された生成物は、

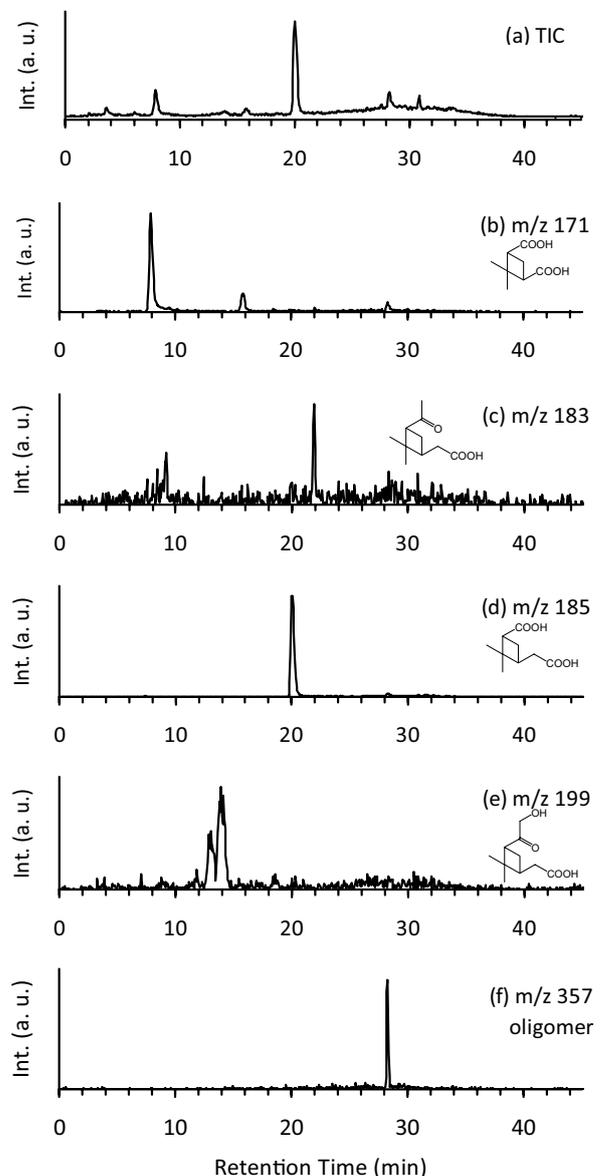


図22  $\alpha$ -ピネンからのSOAをLC/MS分析して得られた抽出イオンクロマトグラム

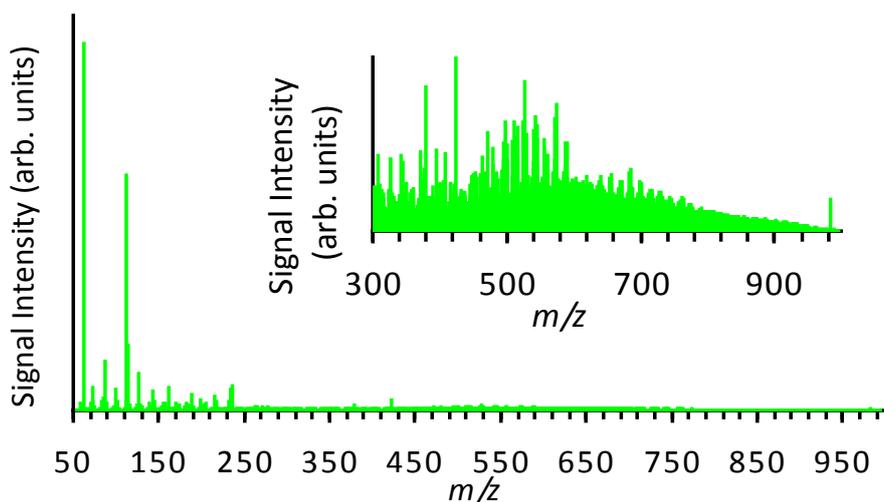


図 23 TMB からの SOA を負イオンモードの APCI-MS で分析して得られた質量スペクトル

いずれも環解裂反応を経由して生成した鎖状の多官能基性生成物であった。その多くは、ケトン基とカルキシル基を両端に持つケトカルボン酸型の生成物であった。

以前にトルエンからの SOA を LC/MS 分析したときには、鎖状生成物以外にも、ニトロフェノールのような環状の生成物も検出された<sup>1)</sup>。ニトロフェノールは、芳香族炭化水素からの SOA 中の代表的な生成物であるが<sup>7,8)</sup>、TMB からの SOA からは、環状生成物の強い信号は検出されなかった。これは、環解裂生成物が主な SOA の組成であるとする IC/MS 法による分析結果の結論<sup>9)</sup>と一致している。TMB からの SOA 中に環状生成物があり見られないのは、TMB のメチル基が立体障害となってニトロ基やヒドロキシ基によってさらに官能基化されるのが困難なためか、TMB が酸化によって分解しやすいためではないかと考えられる。

#### (6) まとめ

$\alpha$ -ピネンからの SOA 中には従来からよく知られるジカルボン酸の組成のほか、低分子量の生成物が重合して生成したオリゴマーが存在した。本研究では、これまでに知られていないオリゴマー分子を検出した。TMB からの SOA を初めて LC/MS で分析した。生成物は主に環解裂によって生成するケトカルボン酸類であった。

#### 参考文献

- 1) Sato K., Hatakeyama S., Imamura T. (2007) Secondary organic aerosol formation during the photo-oxidation of toluene: NO<sub>x</sub> dependence of chemical

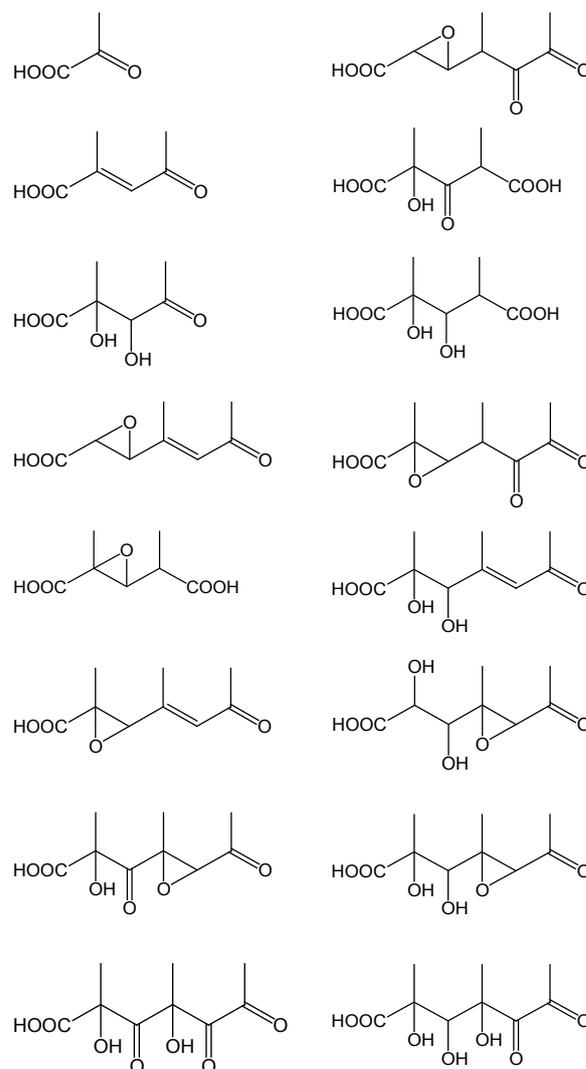


図 24 TMB からの SOA 中に存在することが推定される生成物（分子式から推定したもので、図に示した分子の異性体も可能）

- composition. *J. Phys. Chem. A*, 39, 9796–9808.
- 2) Kalberer M., Paulsen D., Sax M., Steinbacher M., Dommen J., Prevot A. S. H., Fisseha R., Weingartner E., Frankevich V., Zenobi R., Baltensperger U. (2004) Identification of polymers as major components of atmospheric organic aerosols. *Science*, 303, 1659–1662.
  - 3) Tolocka M. P., Jang M., Ginter J. M., Cox F. J., Kamens R. M., Johnston M. V. (2004) Formation of oligomers in secondary organic aerosol. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 1428–1434.
  - 4) Gao S., Ng N. L., Keywood M., Varutbangkul V., Bahreini R., Nenes A., He J., Yoo K. Y., Beuchamp J. L., Hodyss R. P., Flagan R. C., Seinfeld J. H. (2004) Particle phase acidity and oligomer formation in secondary organic aerosol. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 6582–6589.
  - 5) Fisseha R., Dommen J., Sax M., Paulsen D., Kalberer M., Maurer R., Hofler F., Weingartner E., Baltensperger U. (2004) Identification of organic acids in secondary organic aerosol and the corresponding gas phase from chamber experiments. *Anal. Chem.*, 76, 6535–6540.
  - 6) Jang M., Kamens R. M. (1999) Newly characterized products and composition of secondary aerosols from the reaction of  $\alpha$ -pinene with ozone. *Atmos. Environ.*, 33, 459–474.
  - 7) Forstner H. J. L., Flagan R. C., Seinfeld J. H. (1997) Secondary organic aerosol from the photooxidation of aromatic hydrocarbons: molecular composition. *Environ. Sci. Technol.*, 31–1345–1358.
  - 8) Kleindienst T. E., Smith D. F., Li W., Edney E. O., Driscoll, D. J., Speer R. E., Weathers W. S. (1999) Secondary organic aerosol formation from the oxidation of aromatic hydrocarbons in the presence of dry submicron ammonium sulfate aerosol. *Atmos. Environ.*, 33, 3669–3681.

### 2.1.3 KI法による過酸化物の測定

#### (1) 背景

粒子中やその水溶液中において酸化還元反応を引き起こす化学物質は、粒子組成の大気中でのエイジングや人

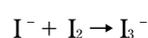
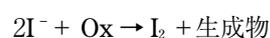
の健康に影響を及ぼす<sup>1)</sup>。これらの酸化還元反応を引き起こすのは、主に活性酸素（過酸化水素、OHラジカル、スーパーオキシドアニオン、および有機過酸化物等）と考えられている<sup>2)</sup>。ヨウ素滴定分光光度法（KI法）による評価から、植物起源のモノテルペン類のオゾン分解によって生成するSOA中には、有機過酸化物が豊富に存在することが知られる<sup>3)</sup>。

本研究では、KI法を用いてモノテルペンのオゾン分解反応および芳香族炭化水素のNO<sub>x</sub>光酸化反応で生成するSOA粒子中の有機過酸化物の総量を決定し、測定結果を大気エアロゾル中に観測されるオキシダントの濃度を比較した。本研究の目的は、SOA中のオキシダント総量と前駆体VOCによる違いを把握することによって、SOAの酸化ストレスと比較するためのデータを提供することである。

#### (2) 実験方法

粒子の生成には、6 m<sup>3</sup>の真空排気型チャンバー、200LのFEP製バッグまたは1 m<sup>3</sup>のテドラーバックを用いた。 $\alpha$ -ピネンのオゾン分解、TMBのNO<sub>x</sub>光酸化、あるいは*m*-キシレンのNO<sub>x</sub>光酸化でSOAを生成した。SOAの生成に関してはLCMSなどを用いたSOA組成の化学組成分析の章で述べたとおりであった。生成したSOAをテフロン膜フィルター上に捕集してKI法のオフラインサンプルとした。捕集したフィルター試料は、分析までの間、-15℃の冷凍庫に保管された。

室内実験で生成したSOA粒子に含まれるオキシダント全量をヨウ素滴定分光法により定量した<sup>4,5)</sup>。0.6～2.2 mgのSOA粒子を捕集した直径47mmテフロン膜フィルターを1.5mLの酢酸エチル中で超音波抽出し、抽出液に2.25mLの酢酸-クロロホルム-水混合溶液(53:27:20 v/v/v)を加えて弱酸性とした。混合溶液のうち3 mLを反応容器に移し、窒素のバブリングによってオキシダントのバックグラウンドとなる混合溶液中の溶存酸素を取り除いた。反応容器に48mgのヨウ化カリウムを加えて密封し、1時間反応させた。オキシダントと大過剰のヨウ化物イオンとの反応によって、オキシダントと等モル数の三ヨウ化物イオンが生成した(図25)。



ここでOxはオキシダント分子を表す。生成した三ヨウ化物イオンの470nmの吸光度を可視紫外分光光度計

(島津社製、Biospec-mini) で測定した。三ヨウ化物イオンのモル吸光係数(後述)を用いて、吸光度をモル数に変換した。ブランクフィルターを分析ごとに準備し、サンプルフィルターの分析で得られたモル数(平均  $1.13\mu\text{mol}$ ) からブランクフィルターの分析結果(平均  $0.25\mu\text{mol}$ ) を差し引いた。分析は基本的にフィルター捕集当日に行われた。サンプルの劣化について調べるため、 $\alpha$ -ピネンのオゾン分解のサンプルを  $-15^\circ\text{C}$  の冷凍庫に1ヶ月間保存した後のサンプルについても分析を行い、捕集当日に分析した結果と比較を行った。当日と1ヶ月後のオキシダント濃度の結果は、誤差範囲内で一致した。

### (3) モル吸光係数の決定

有機過酸化物の標準物質としてベンゾイルペルオキシ

ドを用いた。ベンゾイルペルオキシの酢酸エチル溶液と過剰のヨウ化カリウムとの反応で生成する三ヨウ化物イオンの  $420\text{nm}$  における吸光度を測定した。ベンゾイルペルオキシの濃度の関数として吸光度を調べた(図26)。プロットは直線で近似された。近似直線の傾きは三ヨウ化物イオンのモル吸光係数に対応し、その値は  $829\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  であった。決定されたモル吸光係数の値を、粒子中のオキシダントの定量に用いた。

### (4) 過酸化物の測定結果

オキシダントの測定結果を図27に示す。 $\alpha$ -ピネンからのSOA中に含まれるオキシダントの濃度は  $1.51 \pm 0.87\mu\text{mol mg}^{-1}$  であった(誤差は  $\sigma, n = 17$ )。この値は、以前の研究結果<sup>3)</sup> ( $1.94 \pm 0.50\mu\text{mol mg}^{-1}$ ) と一致した。



図25 KI法で生成する三ヨウ化物イオンの呈色(右へ行くほど高濃度になっている)

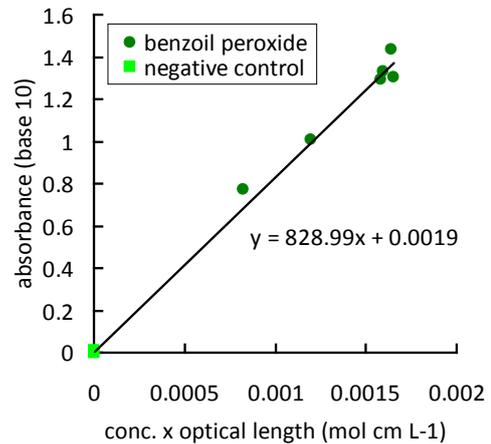


図26 ベンゾイルペルオキシとKIの反応で生成する三ヨウ化物イオンの  $420\text{nm}$  における吸光度

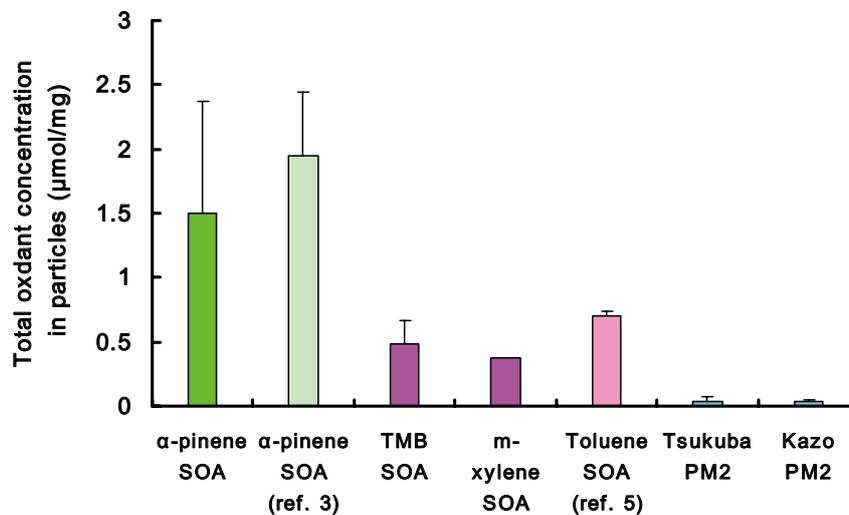


図27 本研究や以前の研究で測定された微粒子中のオキシダント濃度。つくばと加須における野外の測定結果(水色)は、本研究報告書のII 3.1章の結果

TMB からの SOA のオキシダント濃度は  $0.49 \pm 0.18 \mu\text{mol mg}^{-1}$  ( $n = 3$ )、*m*-キシレンからの SOA のオキシダント濃度は  $0.37 \mu\text{mol mg}^{-1}$  ( $n = 1$ ) であった。これらの値は、以前に我々が報告したトルエンからの SOA のオキシダント濃度 ( $0.70 \pm 0.04 \mu\text{mol mg}^{-1}$ ) に近かった。これらの芳香族炭化水素の NO<sub>x</sub> 光酸化からの SOA に含まれるオキシダントの濃度は、 $\alpha$ -ピネンのオゾン分解からの SOA に比べて低かった。

つくばと加須での大気 PM の観測とその毒性評価の章で述べるように、夏場のつくばにおける微粒子中のオキシダント濃度は  $0.039 \pm 0.033 \mu\text{mol mg}^{-1}$ 、夏場の加須における微粒子中のオキシダント濃度は  $0.032 \pm 0.016 \mu\text{mol mg}^{-1}$  であった。大気微粒子中のオキシダント濃度の結果はいずれも、SOA の結果よりかなり低かった。これは、大気微粒子中には、有機エアロゾル以外に元素上炭素、硫酸塩、硝酸塩、アンモニウムなどの無機物の寄与もあるためであろう。大気微粒子中のオキシダントには有機エアロゾル由来のものが寄与していると考えられる。

### (5) 過酸化物の生成メカニズム

SOA 中のオキシダントは主に有機過酸化物であると考えられる。 $\alpha$ -ピネンのオゾン分解からの有機過酸化物の生成プロセスを示す (図 28)。この反応では、オゾンが  $\alpha$ -ピネンの二重結合を攻撃し、活性化 Criegee 中間体 (RC (CH<sub>3</sub>) OO<sup>•</sup>) を生成する。活性化 Criegee 中間体は異性化して過酸化物 (RC (= CH<sub>2</sub>) OOH) を生成するか、他の分子との衝突によって安定化 Criegee 中間体 (SCI) を生成する。SCI は液相のアルデヒドとの反応によってセカンダリーオゾンニドを生成したり、気相の水との反応によってヒドロキシヒドロペルオキシドを生成したりする。過酸化物はさらに、粒子中でカルボニルと反応して過酸化ヘミアセタールおよび過酸化アセタールを生成して高沸点の組成に変換されると考えられている<sup>3)</sup>。これらの反応によって生成する粒子状の有機過酸化物はいずれもオキシダントとして振舞うと予想される。

芳香族炭化水素の NO<sub>x</sub> 光酸化からの有機過酸化物の生成プロセスを示す (図 29)。芳香族炭化水素は OH ラジカルとの反応によって酸化される。OH ラジカルとの反応によって生成するラジカルやその分解生成物のラジ

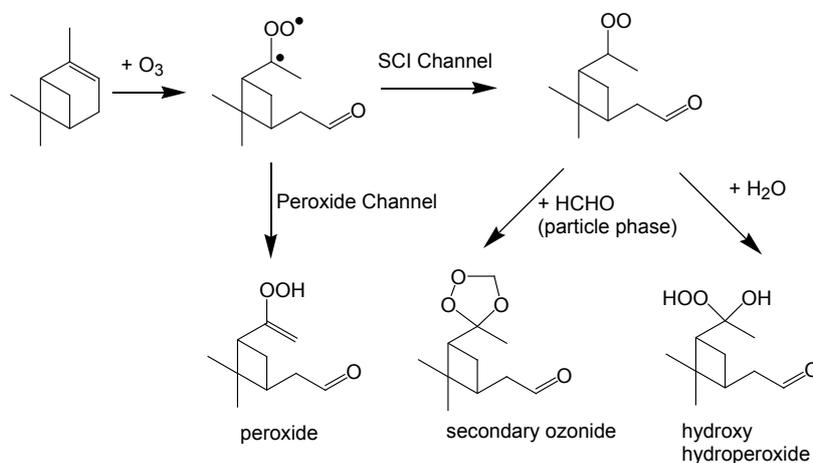


図 28  $\alpha$ -ピネンのオゾン分解からの有機過酸化物の生成プロセス

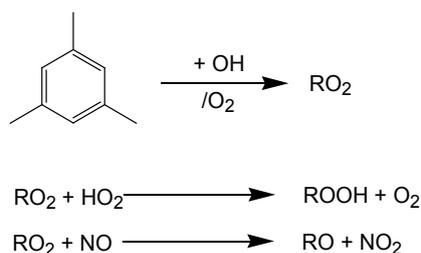


図 29 芳香族炭化水素の NO<sub>x</sub> 光酸化からの有機過酸化物の生成プロセス

カルは空気中の酸素と反応して、過酸化ラジカル (RO<sub>2</sub>) を生成する。NO の存在下では、RO<sub>2</sub> は NO と反応してアルコキシラジカル (RO) + NO<sub>2</sub> に変換され、RO は後続酸化でカルボニルに変換される。一方、酸化反応の進行によって NO 濃度が十分に低い条件になると、RO<sub>2</sub> は HO<sub>2</sub> ラジカルとの反応によって過酸化物 (ROOH) + O<sub>2</sub> を生成するようになる。過酸化物は、粒子に吸収されてカルボニル類と反応し、粒子状の過酸化ヘミアセタールまたは過酸化アセタールになると考えられている<sup>3)</sup>。NO<sub>x</sub> 存在下の光酸化では NO との反応によって有機過酸化物の前駆体である RO<sub>2</sub> が除去されるため、過酸化物の生成が抑制されると考えられる。

#### (6) まとめと今後の展望

SOA は野外で採取される微粒子に比べてオキシダントに富むことが明らかになった。SOA 中のオキシダントは主に有機過酸化物であると考えられる。今後は、テルペンや芳香族炭化水素以外の反応で生成する SOA についても調べて、毒性評価との比較を進める計画である。

#### 参考文献

- 1) Faust B. C. (1994) Photochemistry of clouds, fogs, and aerosols. *Environ. Sci. Technol.*, 28, 217-222.
- 2) Ayres J. G., Borm P., Cassee F. R., Castranova V., Donaldson K., Ghio A., Harrison R. M., Hider R., Kelly F., Kooter I. M., Marano F., Maynard R. L., Mudway I., Nel A., Sioutas C., Smith S., Baeza-Squiban A., Cho A., Duggan S., Froines J. (2008) Evaluating the toxicity of airborne particulate matter and nonparticles by measuring oxidative stress potential—a workshop report and consensus statement. *Inhalation Toxicology*, 20, 75-99.
- 3) Docherty K. S., Wu W., Lim Y. B., Ziemann P.J. (2005) Contributions of organic peroxides to secondary aerosol formed from reactions of monoterpenes with O<sub>3</sub>. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 4049-4059.
- 4) Banerjee D. K., Budke C. C. (1964) Spectrophotometric determination of traces of peroxides in organic solvents. *Anal. Chem.*, 36, 792-796.
- 5) Sato K., Hatakeyama S., Imamura T. (2007) Secondary organic aerosol formation during the photo-

oxidation of toluene: NO<sub>x</sub> dependence of chemical composition. *J. Phys. Chem. A*, 39, 9796-9808.

## 2.2 光イオン化による SOA 分析法の開発

### (1) 背景

有機エアロゾル (OA) は微小粒子状物質の主要な成分であるが、分子レベルでの化学組成は未解明な部分が多い。現在、同定できる OA 成分は、水やメタノールなどの溶媒に溶解し、LC や GC によって同定できる分子に限られているので、OA については主要な安定物質について同定されているのみである。

エアロゾル質量分析計は粒子を真空チャンバーに引き込み、空力学的レンズにより粒子ビームを生成し、粒子ビーム中の粒子を蒸発器やレーザー光によって蒸発させて分子状にする。その分子を電子衝撃法やレーザーイオン化法などによってイオン化し、質量分析計によってイオン成分を検出する<sup>1-4)</sup>。エアロゾル質量分析計はエアロゾルのその場分析が可能であるため、フィルターサンプリングの際に起こる蒸発や凝縮といったアーティファクトが小さく、質量分析計を利用していることから感度がよいため時間分解能も高い。エアロダイン社のエアロゾル質量分析計 (Aerodyne Aerosol mass spectrometer: AMS) では質量スペクトルから既知のガス成分や硫酸塩など無機成分のフラグメントを計算し、その残りを有機物としている。現時点では定量的に微小粒子状物質中の OA の質量濃度を測定できるほぼ唯一の装置である<sup>3)</sup>。(カーボンモニターは OA 中の炭素原子の質量濃度のみ測定できる。) さらに飛行時間型質量分析計 (Time-of-Flight mass spectrometer: ToFMS) を用いた ToFAMS も開発されており、感度は非常に高くなっている<sup>5)</sup>。

AMS ではイオン化に電子衝撃法 (Electron Ionization: EI) を用いており、フラグメンテーションが起こる。フラグメンテーションが起こると、特徴的な官能基は判別できるが、親分子はわからない。レーザーイオン化法を用いている装置でも、多光子によるイオン化を行うため、レーザー光強度を強くする必要があり、その結果、分子のフラグメンテーションが起きる。また多光子過程という非線形の過程を含むため、シグナルと質量濃度は単純な比例関係ではない。さらには、イオン化効率は周囲の媒体によってその効率が異なることが知られており、蒸発とイオン化を同時に行う場合には、定量的な測定が困難となる<sup>4)</sup>。

レーザーを用いた多光子過程のイオン化と対照的に、希ガス (Xe, Kr, Ar) を用いた波長が約 200nm より短い真空紫外 (Vacuum Ultra Violet: VUV) 光を用いるイオン化法がある<sup>6,7)</sup>。VUV 光は一光子で 10eV 程度のエネルギーを持つため、多くの有機化合物は一光子でイオン化できる。しかし、VUV 光は水や酸素など空気中の成分に吸収され、またガラスなどは透過できないため、強度を維持するためには光軸を真空に保つ必要があり取り扱いが難しい。また、放電によって希ガスを発光させるタイプのランプでは、発光場所が点ではなく空間的に広がっているために、集光できない。

近年、特殊なセラミックフィルムを通して電子ビームを照射し、点光源から強いエネルギーを放出して、希ガスを連続的に発光させるタイプの VUV 光源が開発された<sup>6)</sup> (図 30)。点光源からの発光であるため VUV 光を集光することが理論的には可能であり、これまでの光源より強い VUV 光を用いて分子をイオン化できる可能性が出てきた。

本サブテーマでは、高い感度を持つ HR-ToFAMS のイオン化部に VUV 光を連続照射できる光源を導入し、光イオン化 HR-ToFAMS システムを作成し、その性能評価を行った。

## (2) 実験方法

AMS の構造は以下の通り (図 31)。大気試料は連続したアパーチャからなる空力学的レンズを通過することにより、試料中の粒子がビームへと収束し、600℃ に加熱された蒸発器で蒸発し分子となる。空力学的レンズでは、空力学的粒径が 60 ~ 600nm の粒子はほぼ 100% 通過する。その後、粒子は試料導入部と空力学的粒径測定チャンバーとの圧力差を利用して加速される。粒子の粒径は粒子がチョッパーを通過してから検出部に到達するまでの時間を計測することで空力学的粒径が計算される。蒸発した分子は、EI により生成した各成分のフラグメントを ToFMS で分析し、エアロゾル化学組成を測定する<sup>5)</sup>。今回は EI の部分を VUV 光で代用しイオン化する。

VUV 光源はドイツ OPTIMARE 社製の E-Lux を用いた。この光源の特徴は、電子ビームを生成する容器と希ガスを封入している容器が、SiN でできている非常に薄いセラミックフィルムで隔離されており、電子ビームをフィルムに向けて照射し、そのフィルムを透過した電子によって希ガスを励起し、点光源から VUV 光を発光できる装置である<sup>6)</sup>。公称の発光光子数は 1W の電子ビームを照射したとき、 $3 \times 10^{17}$  photons/s である。

Northway らの文献<sup>7)</sup> で用いられていた VUV ランプでは、 $6.2 \times 10^{14}$  photons/ (s cm<sup>2</sup>)、今回導入した E-Lux は  $2.2 \times 10^{16}$  photons/ (s cm<sup>2</sup>) と見積もられ、

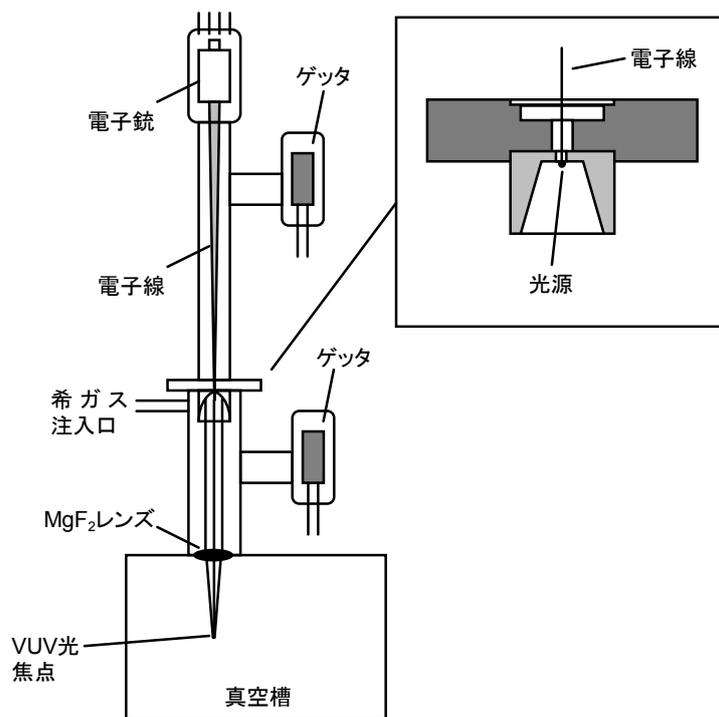


図 30 エキシマーランプの概略図

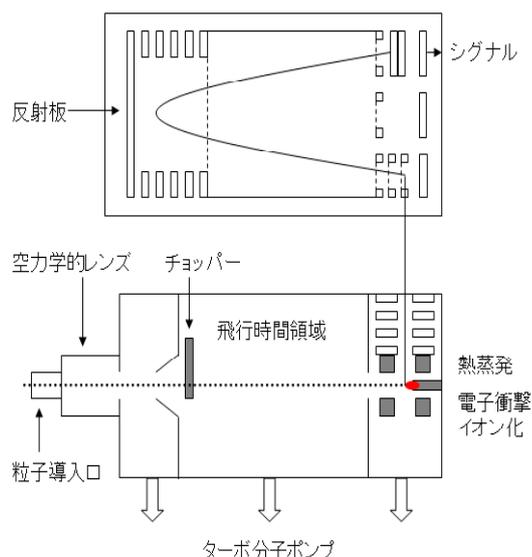


図 31 HR-ToF-AMS の概略図

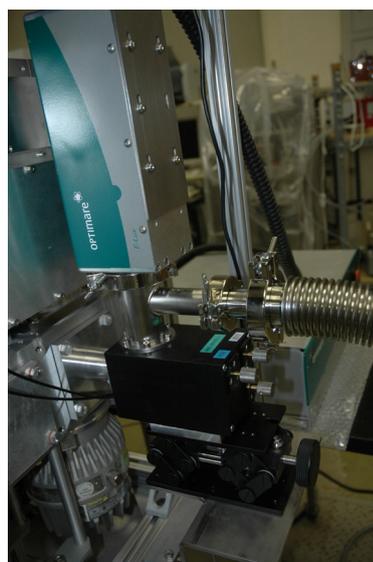


図 32 E-Lux を取り付けけた HR-ToF-AMS

二けた程度 E-Luxの方が光子フラックスは大きいという結果になった。その他、国内の市販の装置や自作の光源も性能評価を行ったが、集光できるという点で、E-Luxが最適であるという評価となった。

E-LuxとToFAMSを組み合わせるため、ToFAMSの片側のフィラメントを取り除き、その面に長さ2mm程度の穴をあけて、VUV光が蒸発器の直上にあたるようにした(図32)。E-LuxはToFAMSのフレームに固定し、フランジを挟んで、E-LuxとToFAMSを接続した。高真空を保つため、フランジ部分にもターボポンプを接続した。

E-LuxからのVUV光をできるだけ有効利用する(=利用可能な光の立体角をできるだけ大きく取る)ため、楕円鏡を用いてAMSのイオン化室に集光した。真空を破らずにVUV光のアラインメントを微調整可能できるように、楕円鏡には調節ねじを取り付けた。

改造前のAMSにはそれぞれ独立に使用可能な二つのEI用フィラメントがあった。改造の際に取り外さなかった片側のEIのフィラメントは、改造後もEIのソースとして利用できるようにした。つまり、EIとVUV光イオン化(PI)の選択については、フィラメントやE-LuxのON/OFFによって簡便に変更することが可能であった。

### (3) 結果

タバコ煙を用いて、作成した光イオン化AMS装置の性能評価を行った。タバコ煙を用いたのは、粒子の発生

が簡便であり、VUV光でイオン化することが確実なためである。なお、以前にNorthwayらによって開発されたVUVランプによる光イオン化AMSの性能評価にもタバコ煙が採用されている<sup>7)</sup>。

タバコの呼気を20Lのテドラーバッグに捕集したのち、テドラーバッグ内の空気を光イオン化AMSによって測定した。EI法によってタバコ煙を測定すると、粒子の壁面への吸着によるロスのため、タバコ煙粒子の濃度は捕集後時間とともに急激に減少した。吸着によるロスを避けるため、捕集後10分以内に測定を行うようにした。まず、PI法によってタバコ煙粒子の信号を検出できるかチェックを行った。タバコ煙を導入した状態で光イオン化を行うと質量数400以下の領域に、微弱な信号が得られた。PI法で測定した信号が最大となるように、楕円鏡のアラインメントを調節した。

アラインメントの後、再びタバコ煙を導入した際に、EI法で測定された質量スペクトルを示す(図33a)。質量数10-420の領域で測定を行った。有機物に特有な、14、16、および18の質量数差を持つ質量分布のパターンが観測された。信号は、測定した質量数範囲の上限である質量数400程度まで分布していた。質量数281および355に強いピークが検出されているが、これらの特徴的なピークはタバコ煙由来ではなく、テドラーバッグからの捕集管として使用したシリコン製導電性チューブ由来の粒子によるものである<sup>8)</sup>。これらのイオンは、 $\text{SiO}(\text{CH}_3)_n^+$  ( $n=3$ および $4$ )に帰属された。しかし、それ以外の大部分の信号は、基本的にタバコ煙

粒子によるものと考えられる。硝酸塩粒子の感度補正係数を用いて AMS の信号強度から見積もった有機物粒子濃度は、 $5,500\mu\text{g m}^{-3}$  ( $\text{NO}_3\text{-eq.}$ ) であった。

次に、EI 用のフィラメントを消し、E-Lux を点灯して質量スペクトルを測定した (図 33b)。質量数 400 以下の領域に、微弱な信号が現れた。信号の多くは、最小のカウント数をやっと超えるレベルであった。なお、この測定を行ったときの信号の積算時間は 30 秒 (チョッパー開のとき 15 秒+閉のとき 15 秒) であった。バルブを閉めてタバコ煙の導入を止めると、信号はほとんどなくなった (図 33c)。また、E-Lux を消した場合、信号は全くなくなった。タバコ煙導入・E-Lux 点灯時に測定された信号は、E-Lux の光またはその二次電子によってタバコ煙成分がイオン化して得られた信号であると考えられる。

Northway らの VUV ランプの実験<sup>7)</sup>では、EI/PI の信号強度比は  $10^5$  程度であった。もしも、E-Lux の強度がカタログ値どおりであれば、EI/PI の信号強度比として  $10^3$  程度が予想される。しかし、実際に測定して得られた EI/PI の信号強度比は、 $4.23 \times 10^5$  であり、Northway らの VUV ランプの結果と同レベルであった。イオン化室における VUV 光強度が弱いため、十分なシグナルが得られなかったと考えられる。

イオン化室における VUV 光が弱かった理由として考えられるのは、①反射鏡によって集められる光の立体角が期待ほど十分大きくないこと、② VUV 光の散乱光がイオン化室周辺部に当たって生じる二次電子によるイオン化を防ぐために挿入した直径 2mm 程度の絞りによって必要以上に光をカットしたことである。しかし、反射鏡の位置や焦点距離は、E-Lux、AMS および楕円鏡の規格によって限定され、これらの改造や作成にまで踏み込まないと、改善の余地はない。また、イオン化室の大きさの制約のため、絞りの直径についても拡大の余地は少ない (最大直径 3 mm)。今回作成した E-Lux と AMS とを接続する部品の簡易な修正による大幅な感度の向上は望めないと予想されるため、これ以上の改造は行わなかった。

#### (4) 研究期間中の海外における研究動向

本研究では、新たに開発された VUV 光源を用いて高感度光イオン化 AMS の開発を目指した。一方、本研究の期間中、海外では、シンクロトロン放射光施設からの

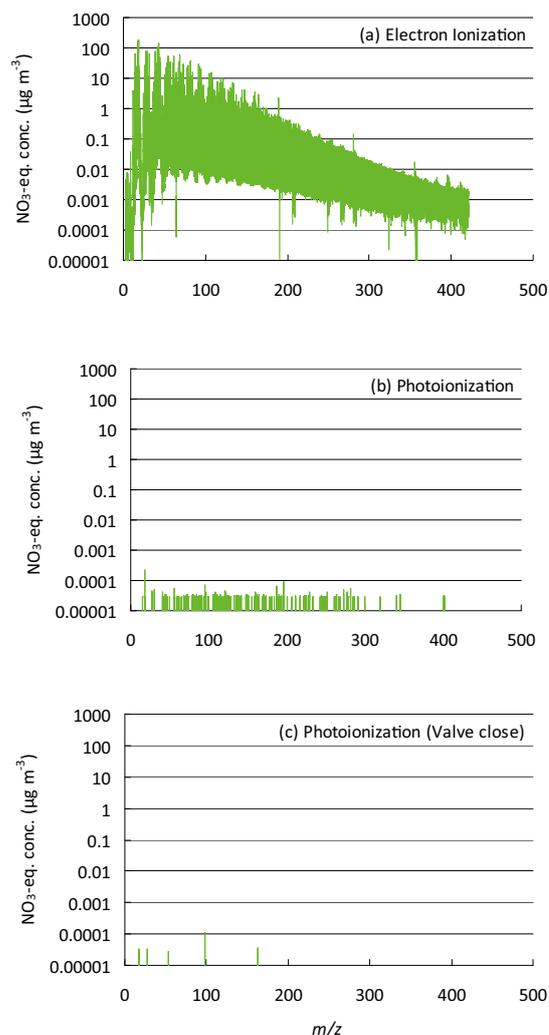


図 33 (a) 電子イオン化測定、(b) 光イオン化測定、および (c) 光イオン化測定でバルブを閉じたときのタバコ煙の測定結果

波長可変 VUV 光を利用した光イオン化 AMS の開発について相次いで報告された<sup>9-11)</sup>。

米国の国立ローレンス・バークレー研究所や中国の国立シンクロトロン放射光研究所など大型の放射光施設のピットに AMS とエアロゾル発生用の実験装置を付設し、SOA の組成が分析された。こうした報告が相次いでいるのは、光イオン化 AMS が、有機エアロゾル分析の有力なツールとして認識されている証拠であろう。

放射光施設からの VUV 光を用いる場合、波長可変で強力な光を得られるので、実用的な光イオン化 AMS が既存の技術によって開発できる。しかしその反面、このアプローチでは、装置を特定の場所に移動して測定を行うことが困難である。光イオン化 AMS を野外における観測などに応用するには、持ち運び可能かつ強力な光源による装置の開発が望まれる。

本研究では、現状で最も光が強力で持ち運び可能な VUV 光源である E-Lux を用いて、光イオン化 AMS の感度をチェックした。E-Lux の強度は測定には不十分であることが明らかになったが、今後強力な VUV の光源が新たに開発されれば、その都度光イオン化 AMS への応用を検討していく必要がある。

#### (5) 結論

E-Lux を用いてもイオン化室における VUV 光強度が弱く、高濃度の有機エアロゾルを測定しても十分なシグナルは得られなかった。野外観測などにも応用できる持ち運び可能な光イオン化 AMS を開発するには、今後さらに強力な小型な VUV 光源の開発が期待される。

#### 謝辞

核物質管理センターの加藤吉康博士、青山学院大学の磯崎輔助教、神戸大学の中川和道教授、内田里沙氏、および福田さや花氏の研究協力に感謝します。

#### 参考文献

- 1) Prather K. A., Nordmeyer T., Salt K. (1994) Real-time characterization of individual aerosol particles using time-of-flight mass spectrometry. *Anal. Chem.*, 66, 1403-1407.
- 2) Jayne J. T., Leard D. C., Zhang X., Davidovits P., Smith K. A., Kolb C. E., Worsnop D. R. (2000) Development of an aerosol mass spectrometer for size and composition analysis of submicron particles. *Aerosol Science & Technology*, 33, 49-70.
- 3) Canagaratna, M. R., Jayne, J. T., Jimenez, J. L., Allan, J. D., Alfarra, M. R., Zhang, Q., Onasch, T. B., Drewnick, F., Coe, H., Middlebrook, A., Delia, A., Williams, L. R., Trimborn, A. M., Northway, M. J., DeCarlo, P. F., Kolb, C. E., Davidovits, P., Worsnop, D. R. (2007) Chemical and microphysical characterization of ambient aerosols with the Aerodyne aerosol mass spectrometer. *Mass Spectrometry Reviews*, 26, 185-222.
- 4) Murphy D. M. (2007) The design of single particle laser mass spectrometers. *Mass. Spec. Rev.*, 26, 150-165.
- 5) DeCarlo P. F., Kimmel J. R., Trimborn A., Northway M. J., Jayne J. T., Aiken A. C., Gonin M., Fuhrer K., Horvath T., Docherty K. S., Worsnop D. R., Jimenez J. L. (2006) Field-deployable, high-resolution, time-of-flight aerosol mass spectrometer. *Anal. Chem.*, 78, 8281-8289.
- 6) Mühlberger F., Wieser J., Ulrich A., Zimmermann, R. (2002) Single photon ionization (SPI) via incoherent VUV-excimer light: robust and compact time-of-flight mass spectrometer for on-line, real-time process gas analysis. *Analytical Chemistry*, 74, 3790-3801.
- 7) Northway M. J., Jayne J. T., Toohey D. W., Canagaratna M. R., Trimborn A., Akiyama K.-I., Shimono A., Jimenez J. L., DeCarlo P. F., Wilson K. R., Worsnop D. R. (2007) Demonstration of a VUV lamp photoionization source for improved organic speciation in an aerosol mass spectrometer. *Aerosol Science & Technology*, 41, 829-839.
- 8) Timko M. T., Yu Z., Kroll J., Jayne J. T., Worsnop D. R., Miake-Lye R. C., Onasch T. B., Liscinsky D., Kirchstetter T. W., Destailhats H., Holder A. L., Smith J. D., Wilson K. R. (2009) Sampling artifacts from conductive silicone tubing. *Aerosol Science & Technology*, 43, 855-865.
- 9) Cappa C. D., Wilson K. R. (2011) Evolution of organic aerosol mass spectra upon heating: implications for OA phase and partitioning behavior. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 1895-1991.
- 10) Fang W., Gong L., Shan X., Liu F., Wang Z., Sheng L. (2011) Thermal desorption/tunable vacuum-ultraviolet time-of-flight photoionization aerosol mass spectrometry for investigating secondary organic aerosol in chamber experiments. *Analytical Chemistry*, 83, 9024-9032.
- 11) Fang W., Gong L., Zhang Q., Cao M., Li Y., Sheng L. (2012) Measurements of secondary organic aerosol formed from OH-initiated photo-oxidation of isoprene using online photoionization mass spectrometry. *Environmental Science & Technology*, 46, 3898-3904.

### 3 SOAの環境動態解明

SOAの環境中での動態を知る上では、大気観測とシミュレーションモデルを用いた解析が有用である。本章では、まずつくばと加須における大気観測から、大気微小粒子中の過酸化物質濃度や酸化ストレス強度などを調べた。その結果、実験的に生成させたSOAと同様に大気微小粒子も酸化ストレスを引き起こすこと、酸化ストレスは過酸化物質濃度、オゾン濃度と良い相関を示すことから、SOAが大気微小粒子による酸化ストレスの一因であることが示唆された。一方、シミュレーションモデルはSOA濃度を大きく過小評価するなど様々な問題が知られていることから、4種のSOAモデルを相互比較して、各モデルの類似点・差異点を整理した。その結果、各モデルで計算されるSOA濃度は大きくばらついており、POAの蒸発・エイジング・SVOCやIVOCの放出量・生成物の飽和蒸気圧などの扱いにおける課題が明らかとなった。また、自動車からの大気汚染物質及びその前駆物質排出量推計精度の向上を目的に、調査データの不足から不確実性が高いと考えられていたエンジンの始動回数や走行係数、重量車の車両重量等について、全国をカバーした調査である道路交通センサスの自動車OD調査データの解析から推定した。さらに、作成したデータを基に排出量推計を行い、これまでの推計値と比較した結果、これまでの推計では始動時や大型車からの排出量が過大評価されていることがわかった。

#### 3.1 つくばと加須での大気粒子の観測と毒性評価

##### (1) はじめに

前章までに述べたように、実験的に生成させたSOAに関しては、過酸化物質の量や酸化ストレスの強さの情報が得られた。しかしそれだけでは人への曝露を考えたときに、それらがどのようなレベルのものなのか分からない。そこで、本節では、大気微小粒子中の過酸化物質濃度と酸化ストレス強度を明らかにすることを目的に研究を行った。そして、過酸化物質濃度と酸化ストレスに関して、SOAと大気試料の相対的な関係を示す。さらに、酸化ストレスと過酸化物質濃度との関係を把握することを第二の目的とした。

##### (2) 方法

###### (ア) 試料採取

茨城県つくば市（国立環境研究所 大気モニター棟脇

の地上）と埼玉県加須市（旧騎西町、埼玉県環境科学国際センター エコロジ屋上）の2地点において（図34）、2011年7月21日～8月2日に大気中の微小粒子を採取した。採取時間は午前10時頃からの24時間を基本としたが、週末は3日間とし、平日の日中のみの試料も採取した。試料数はつくばが9、加須が6である。試料採取にはアンダーセン分級器（AH-600、東京ダイレック）を装着したハイボリウムエアサンプラー（HVC-1000AまたはAH-600F、柴田科学）を用い、流量566LPMで屋外大気を吸引し、8×10インチのテフロンフィルター（POREFLON、WP500-50、住友電工）上に粒径2.0 $\mu\text{m}$ 以下の微小粒子を捕集した。なお、粒径2.0 $\mu\text{m}$ 以下の粒子を捕集するため、アンダーセン分級器の4段目（カットオフ径：1.1 $\mu\text{m}$ ）の衝突板を取り外し、かわりにスパーサーを装着した。アンダーセン部には石英繊維フィルター（AHQ-630、東京ダイレック）をセットし、約1週間ごとに交換した。微小粒子を採取した後のテフロンフィルターから47mm $\phi$ を12枚打ち抜き、水溶性有機炭素（WSOC）、過酸化物質総量、酸化ストレスの測定に1～6枚ずつ用いた。フィルター試料は分析直前まで-30 $^{\circ}\text{C}$ 以下のフリーザーに保管した。

###### (イ) O<sub>3</sub>、PM<sub>2.5</sub>、NO<sub>x</sub>

常時監視項目として、オゾン（O<sub>3</sub>）（加須はオキシダ

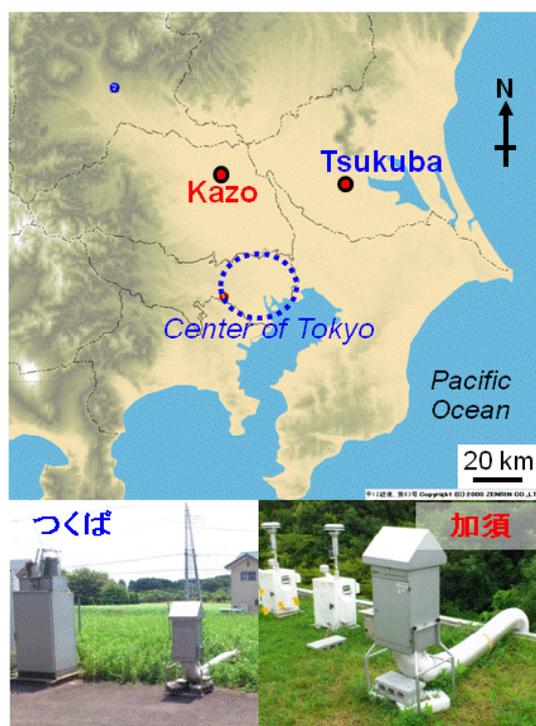


図34 試料採取地点

ント：Ox)、PM<sub>2.5</sub>、窒素酸化物 (NO<sub>x</sub>) 等を1時間ごとに測定した。PM<sub>2.5</sub>濃度の測定にはTEOMを用い、つくばではTEOM 1400a (加熱除湿、除湿部・捕集部の設定温度：35℃)を用い、加須ではSES (除湿管)付TEOM (捕集部設定温度：50℃)を用いた。ハイボリウムエアサンプラーのテフロンフィルター試料の粒子質量はTEOMの測定値から推定した。

#### (ウ) 水溶性有機炭素 (WSOC)

WSOCはSOAの指標となり得るため<sup>1,2)</sup>、フィルター試料中のWSOCを分析した。まず、47mmφに打ち抜いたテフロンフィルター試料1枚を純水1mLで15分間超音波抽出した。抽出液約400μLを500μLマイクロバイアル (Whatmann, Mini-uniprep, 0.2μm PTFE filter)に移し、ろ過した。ろ液90μLを焼き出し (400℃×10分×空気) 済みの8mmφ石英繊維フィルターに6回に分け滴下し、窒素を吹きつけながら赤外線ランプで乾燥させた。この石英繊維フィルターを通常の炭素分析の際と同様、熱分離・光学補正式炭素分析計 (DRI Model 2001 Carbon Analyzer)によりIMPROVEプロトコルで分析し、OC<sub>1</sub>～EC<sub>3</sub>のフラクションごとにブランクフィルターの分析値を減算し、全フラクションの分析値の合計をWSOC量とした。

#### (エ) 過酸化物質

KI法による過酸化物質の分析には、サンプルフィルターからポンチで打ち抜いた直径47mmの円形フィルターを6枚用いた。分析方法は、II 2.1.3項で説明したのと基本的に同じであるが、以下に述べる点を修正して分析を行った：6枚のサンプルフィルターを10mLの酢酸エチル中で15分間超音波抽出した。シリンジフィルターを用いて抽出液からスス成分などの不溶物質を除去した。抽出液をゆっくりとした窒素の気流下で風乾し、1.2mLになるまで濃縮した。濃縮した抽出液に1.8mLの酢酸クロロホルム-水混合溶液を加えて、溶液の全量を3mLとした。この混合溶液を用いて、SOA粒子の場合と同様にエアロゾル中のオキシダントを定量した。

#### (オ) 細胞毒性

細胞毒性評価のため、培地 (10%牛胎児血清添加DMEM培地)に直径47mmの大気粒子フィルターを入れ、氷冷下で超音波法により生成物を抽出した。ここで

培地の量は、大気粒子の質量が1mg/mLになるよう調節した。ブランクフィルターを同様に処理した抽出液をコントロール実験に用いた。細胞はラットの肺胞上皮株細胞 (SV40-T2細胞)を用いた。プラスチック培養皿上に播種し10%牛胎児血清加DMEM培地を加えて24時間培養した細胞に、上で調製した大気粒子抽出試料を添加した。3時間培養した後、細胞からRNAを抽出してリアルタイムRT-PCR法によりヘムオキシゲナーゼ-1 (HO-1) 遺伝子発現の変化を検出して酸化ストレスマーカーとした。大気粒子抽出試料を添加して24時間培養した細胞は、WST-8を用いて細胞増殖阻害を測定した。

### (3) 結果と考察

#### (ア) 天気とO<sub>3</sub>、PM<sub>2.5</sub>、NO<sub>x</sub>、WSOC濃度

つくばと加須におけるO<sub>3</sub>、PM<sub>2.5</sub>、NO<sub>x</sub>、WSOC濃度の経時変化を図35に示す。関東甲信地方では7月9日頃に梅雨明けしたが、観測期間中は台風や前線の接近によりしばしば雨が降り、気温は低めで、夏の典型的な晴天とはならなかった。つくばと加須におけるO<sub>x</sub> (またはO<sub>3</sub>、以下同様)の日最高濃度は、それぞれ最大で70と83ppb (いずれも7月27日)であり、100ppbを超えるような高濃度には至らなかったことから、大気中での光化学反応はあまり活発でなかったと予想される。PM<sub>2.5</sub>濃度は日最高O<sub>x</sub>濃度との相関が弱かったが (図36)、WSOC濃度は日最高O<sub>x</sub>濃度と比較的高い相関が認められた (図37)。このこともWSOCがSOAの指標となり得ることを支持する結果である。日最高O<sub>x</sub>濃度もWSOC濃度もつくばより加須の方が高く、両濃度の相関も加須の方が高かった。よって、加須の方が光化学反応による生成物が多かったことが示唆される。

#### (イ) 過酸化物質

つくばと加須における粒子質量あたり過酸化物質濃度の経時変化を図38に示す。両地点における濃度レベルと経時変化は比較的似ていた。図39には粒子質量あたり過酸化物質濃度と日最高O<sub>x</sub>濃度との関係を示す。つくばでは過酸化物質濃度と日最高O<sub>x</sub>濃度との間に相関は認められなかったが、加須では弱い相関が認められた。加須ではWSOC濃度も日最高O<sub>x</sub>濃度と相関があることから、大気粒子中の過酸化物質に対して大気中での光化学反応が一定程度寄与していることが示唆された。ただし、

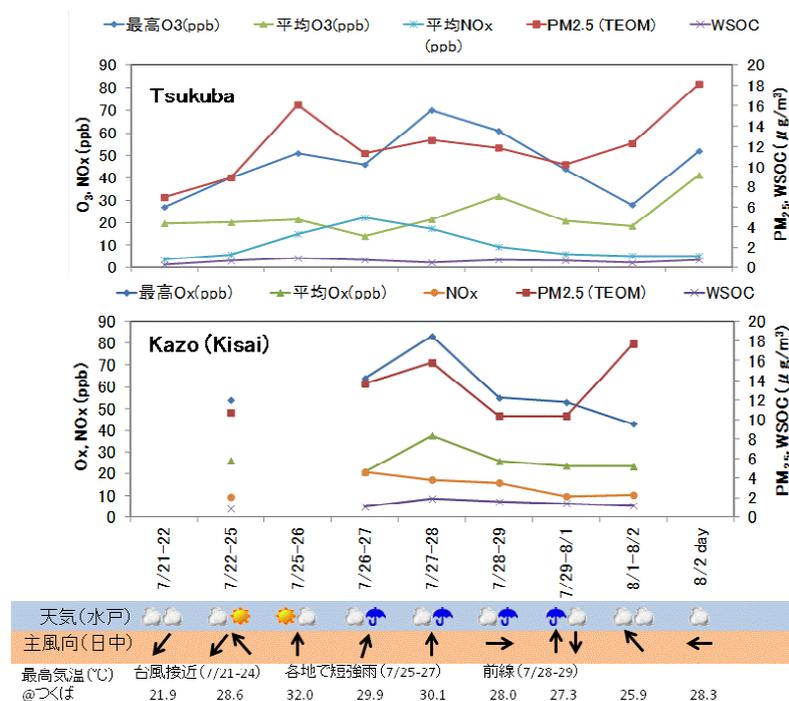


図35 つくばと加須におけるO<sub>3</sub>、PM<sub>2.5</sub>、NO<sub>x</sub>、WSOC濃度の経時変化。フィルター試料の採取時間に合わせて平均化してある。

粒子質量あたり WSOC 濃度と粒子質量あたり過酸化水素濃度との間に相関は認められなかった (図 40)。

本研究で得られた大気微小粒子中の粒子質量あたりの過酸化水素濃度は、室内実験で生成した SOA よりも低かった。大気微小粒子中には過酸化水素に関与しない成分が含まれるか、野外での過酸化水素濃度は大気中での分解により低下していると考えられる。本課題とほぼ同時進行で、米国では、カリフォルニア大気資源局 (CARB) の資金提供の下、粒子中に存在する過酸化水素および低分子量の有機過酸化水素の総量を高速液体クロマトグラフ (HPLC) 法によって測定する研究プロジェクトが行われた。彼らが測定した過酸化水素は、有機過酸化水素よりも主に過酸化水素であった。大気粗大粒子や微小粒子中の過酸化水素は鉄、銅、亜鉛などの遷移金属と高い相関を示した<sup>3,5)</sup>。さらに、微小粒子では酸化還元作用のあるキノンなども粒子中の過酸化水素生成に関与することが、ジチオトレイトール (DTT) を用いた試験によって示された。室内実験で生成する SOA 中には、大気微小粒子サンプルよりも高濃度の過酸化水素が存在することからも<sup>4)</sup>、大気微小粒子中の過酸化水素の生成には、何らかの有機物が関与すると示唆された。一方、過酸化水素は大気中のラジカル反応によって生成したものが水分を含む粒子に取り込まれるプロセスも起こりうることから、米国での観測結果の解釈にはさらに検討の余地があるのではないかと考えられる。

SOA からの有機過酸化水素がそれ自身オキシダントとして働くほか、有機過酸化水素が粒子中で分解して生成する OH ラジカルの後続反応によって、その一部は再び過酸化水素に変換される。キノンの関与する酸化還元反応によって過酸化水素が生成する。また、遷移金属が触媒となって OH ラジカルが生成することが知られる。本研究や米国での結果をふまえると、有機エアロゾルや遷移金属が大気微小粒子中の過酸化水素生成に関与すると考えられる。

#### (ウ) 細胞毒性

つくばと加須のすべての大気粒子試料は 100μg/mL までの濃度で顕著な細胞増殖阻害を示さなかった。つくばと加須の大気粒子試料曝露により濃度依存的に弱い HO-1 遺伝子発現の誘導が見られた。大気粒子試料 100μg/mL を曝露したときの HO-1 遺伝子発現を Gapdh 遺伝子発現で補正した増加率を図 41 に示す。加須の試料は、粒子質量あたりの酸化ストレスがつくば試料の 2 倍以上となる日が多かった。これら大気試料による酸化ストレスの強さは実験的に生成させた SOA によるものより弱かった (図 42)。ただし、実験 SOA は質量の大半が水溶性であるのに対して、大気粒子には EC など不溶性成分も含まれるため、粒子質量あたりで評価すると大気粒子の方が強度が弱いのは不思議ではない。なお、水溶性有機物の量を揃えて比較すれば、大気粒子

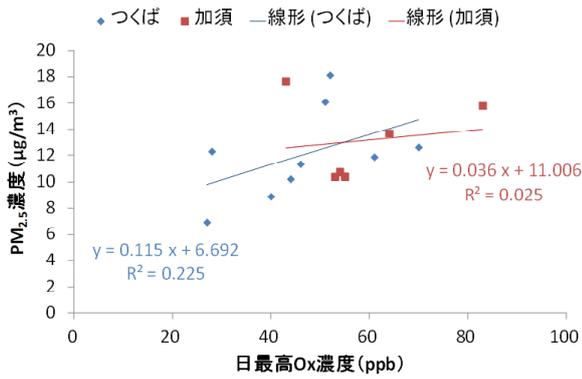


図 36 日最高 Ox 濃度と PM<sub>2.5</sub> 濃度の相関

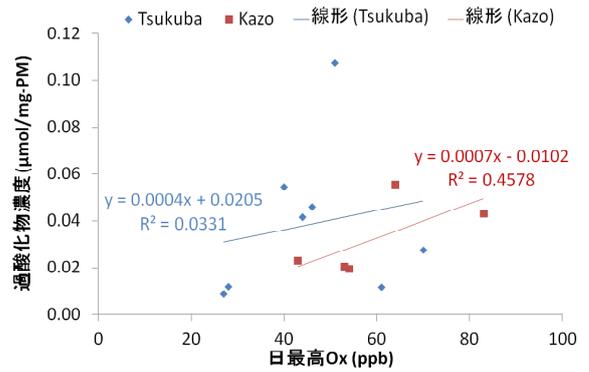


図 39 日最高 Ox 濃度と粒子質量あたり過酸化物濃度との関係

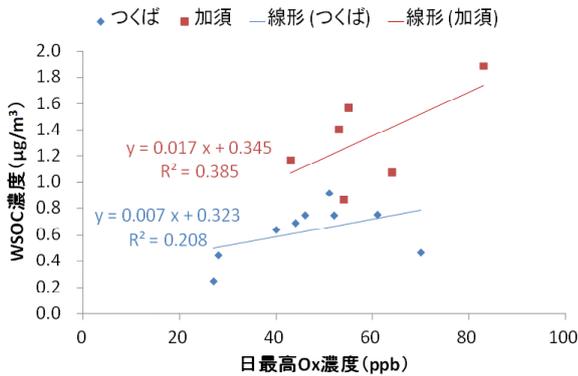


図 37 日最高 Ox 濃度と WSOC 濃度の相関

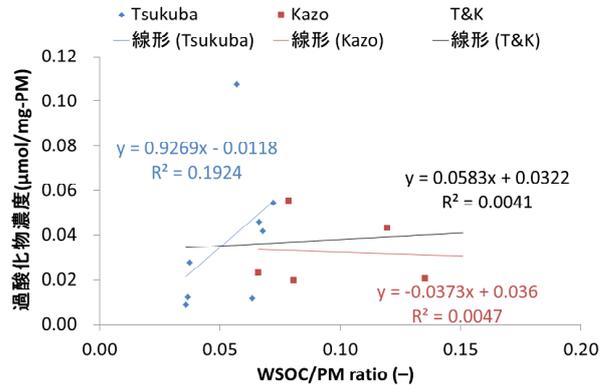


図 40 粒子質量あたり WSOC 濃度と粒子質量あたり過酸化物濃度との関係

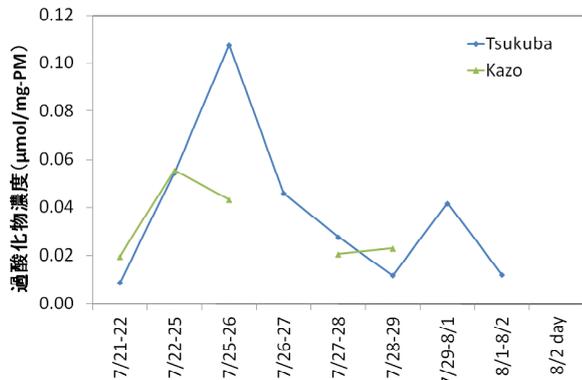


図 38 つくばと加須における粒子質量あたり過酸化物濃度の経時変化

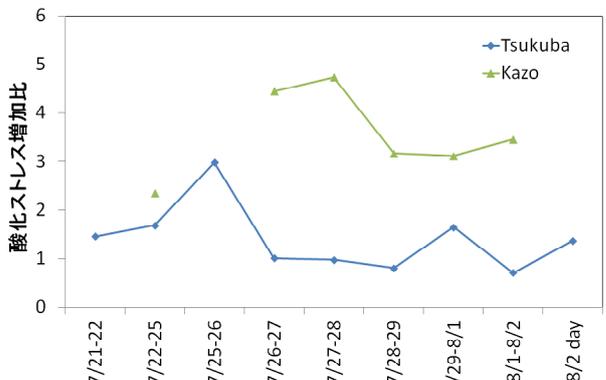


図 41 つくばと加須における粒子質量あたり酸化ストレスの経時変化。コントロール試料による酸化ストレスの強度を 1 とした時の相対的な強度で表示。

による酸化ストレス強度は実験 SOA (p-SOA、t-SOA) と近いレベルになることが予想される。

図 43 に粒子質量あたり酸化ストレス強度と日最高 Ox 濃度との関係を示す。過酸化物濃度の場合と同様、つくばでは酸化ストレス強度と日最高 Ox 濃度との間に相関は認められなかったが、加須では弱い相関が認められた。よって、酸化ストレスに対しても SOA が一定程度寄与していることが示唆された。ただし、粒子質量あたり WSOC 濃度と粒子質量あたり酸化ストレスとの間に

相関は認められなかった (図 44)。

#### (エ) 過酸化物と酸化ストレスとの関係

図 45 に粒子質量あたり過酸化物濃度と粒子質量あたり酸化ストレス強度との関係を示す。つくば、加須のいずれにおいても、両者の間にはよい相関 ( $R^2 = 0.76 \sim 0.77$ ) が認められた。図には実験的に生成させた SOA

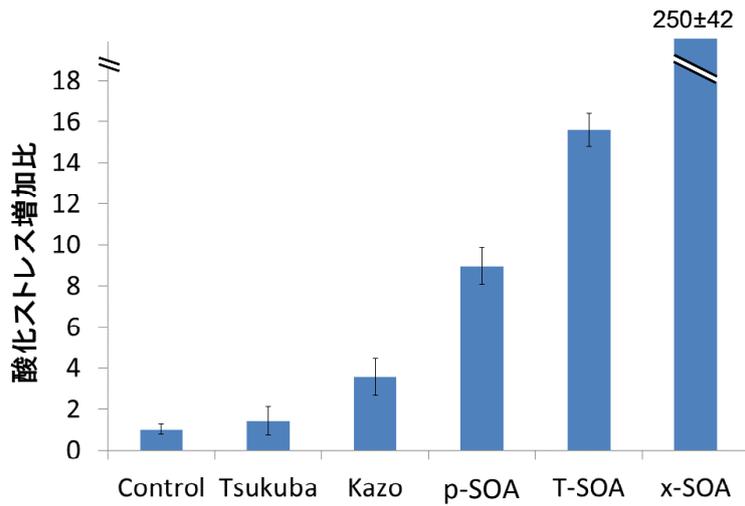


図 42 実験的に生成させた SOA と大気粒子による酸化ストレス強度の比較。平均 ± 標準偏差を表示。

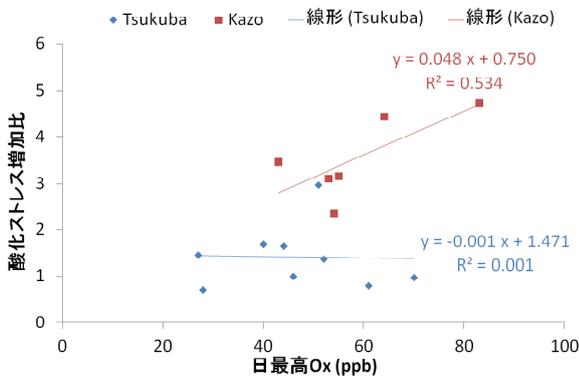


図 43 日最高 Ox 濃度と粒子質量あたり酸化ストレスとの関係

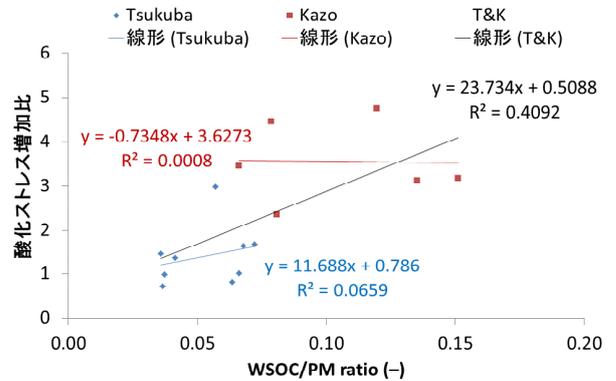


図 44 粒子質量あたり WSOC 濃度と粒子質量あたり酸化ストレスとの関係

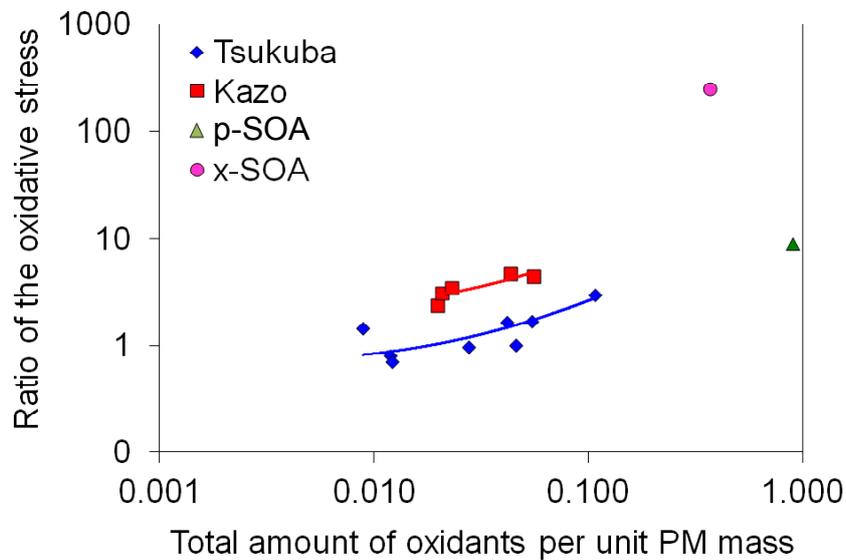


図 45 粒子質量あたりの過酸化物質濃度と酸化ストレス強度との関係。p-SOA は  $\alpha$ -ピネンから生成させた SOA、x-SOA は m-キシレンから生成させた SOA。

の値もプロットしてある。これを見ると、大気中の微小粒子中の過酸化物質、酸化ストレスに対して SOA の寄与があることが伺われる。

#### (4) まとめと課題

チャンバーで生成させた SOA の毒性（酸化ストレス）は、DEP や大気中の PM より強いこと、SOA の元となるガス種によって、酸化ストレスが大きく異なることが明らかになった。さらに、つくばと加須（埼玉）の PM も酸化ストレスを引き起こすこと、酸化ストレスは過酸化物質濃度、オゾン濃度と良い相関を示すことから、SOA が大気微小粒子による酸化ストレスの一因であることが示唆された。

ただし、SOA だけでなく金属元素も酸化ストレスに関与する可能性がある<sup>6)</sup>。上述したように、金属元素は過酸化物質濃度にも影響を与える可能性があるため、SOA の寄与率をより定量的に把握するには金属元素も測定することが望ましい。また、今回は、粒子質量を基準にして過酸化物質と酸化ストレスの測定を行ったが、水溶性物質による影響を判断するための実験系であるから、水溶性有機物の量を基準にした実験の方がよいかもしれない。大気観測に関しては、光化学反応が活発な晴天時の測定、昼夜別測定、都心や加須以北での測定が望まれる。また、比較のためディーゼル排気粒子など発生源試料の測定も重要と思われる。

#### 参考文献

- 1) 河村公隆 (2006) 大気中に存在する有機エアロゾルの組成分布と変質. 地球化学, 40, 65-82.
- 2) Kumagai K., Iijima A., Tago H., Tomioka A., Kozawa K. and Sakamoto K. (2009) Seasonal characteristics of water-soluble organic carbon in atmospheric particles in the inland Kanto plain, Japan. *Atmos. Environ.*, 43, 3345-3351.
- 3) Wang Y., Arellanes C., Curtis D. B., Paulson S. E. (2010) Probing the source of hydrogen peroxide associated with coarse mode aerosol particles in Southern California. *Environ. Sci. Technol.*, 44, 4070-4075.
- 4) Wang Y., Kin H., Paulson S. E. (2011) Hydrogen peroxide generation from  $\alpha$ - and  $\beta$ -pinene and toluene secondary organic aerosols. *Atmos. Environ.*, 45, 3149-3156.
- 5) Wang Y., Arellanes C., Paulson S. E. (2012) Hydrogen peroxide associated with ambient fine-mode, diesel, and biodiesel aerosol particles in Southern California. *Aerosol Sci. Tech.*, 46, 394-402.
- 6) Cheung K. L., Ntziachristos L., Tzankiozis T., Schauer J. J., Samaras Z., Moore K. F., Sioutas C. (2010) Emissions of particulate trace elements, metals and organic species from gasoline, diesel, and biodiesel passenger vehicles and their relation to oxidative potential. *Aerosol. Sci. Technol.*, 44, 500-513.

### 3.2 有機エアロゾルモデルの検討

#### (1) 諸言

PM<sub>2.5</sub> の発生源対策に向けて、発生源解析や二次生成機構の解明などの研究が必要とされている。これらの研究においては、非線形の粒子生成過程やマルチスケールの輸送を計算できるシミュレーションモデル（化学輸送モデル、CTM）が果たす役割は大きい。ただ、CTM は OA 濃度を過小評価することが多いため<sup>1)</sup>、CTM を用いた発生源解析にもおのずと限界がある。

OA の計算精度を向上させるため、近年様々な有機エアロゾルモデルが開発されて、CTM 計算に利用されている。本研究では、様々な有機エアロゾルモデルの特性を評価して類似点・差異点を抽出することを目的に、複数の有機エアロゾルモデルを 0 次元ボックスモデル上で計算して、その結果を比較した。

#### (2) 有機エアロゾルモデル概要

本研究では、表 4 に示した 4 種のモデル（MCM、CACM、SAPRC99、SAPRC99-VBS）を利用した。MCM (v3.2) は CACM や SAPRC99 と比べて成分数・反応数が一桁以上多い。これは、CACM と SAPRC99 では VOC 成分をグルーピングしているのに対して、MCM では一次排出物質・二次生成物質とも多数の VOC をグルーピングせずに計算しているためである。今回、MCM での二次粒子生成は、OA のみを考慮して、OA のガス粒子分配は式 (4.1)、平衡係数 ( $K_p, \text{m}^3 \mu\text{g}^{-1}$ ) は式 (4.2) を用いて計算した<sup>2)</sup>。

表4 有機エアロゾルモデルの概要

	ガス成分数	反応数	SVOC 成分数	一次排出成分数 <sup>#1</sup>	粒子モデル	参考文献
MCM v3.2	5731	16933	1902 <sup>#2</sup>	105	Pankow	[3-5]
CACM	366	366	43	17	MADRID2	[6, 7]
SAPRC99	79	214	10	24	AERO4	[8]
SAPRC99-VBS	92	214 <sup>#3</sup>	9	33	Pankow	[3, 9]

#1: 本研究での推計, #2: 本研究の推計で  $C^* \leq 100 \mu\text{g m}^{-3}$  の成分, #3: エイジング反応を除く

$$F_{i,om} = K_p \times A_i \times M_0 \quad (4.1)$$

$$K_p = \frac{7.501 \times 10^{-9} RT}{MW_{om} \zeta p_L^0} \quad (4.2)$$

ここで、 $F_{i,om}$  は成分  $i$  のエアロゾル濃度、 $A_i$  は成分  $i$  のガス濃度、 $M_0$  は有機エアロゾル濃度（全て  $\mu\text{g m}^{-3}$ ）、 $R$  は気体定数 ( $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )、 $T$  は気温 (K)、 $MW_{om}$  は有機エアロゾルの平均分子数 ( $\text{g mol}^{-1}$ )、 $\zeta$  は活量係数 (1 と仮定)、 $p_L^0$  は蒸気圧 (Torr) である。蒸気圧は米国環境保護庁 (EPA) で開発されたソフトウェア EPI-Suite を用いて計算した<sup>10)</sup>。

CACM と SAPRC99 では、それぞれ多種の VOC をサロゲート (代理)、或いはアグリゲート (統合) させて、成分数・反応数を減らしたうえで、VOC の酸化反応などを計算している。本計算では、EPA で開発された三次元化学輸送モデル CMAQ に用いられているエアロゾルモデル (それぞれ CACM-MADRID2<sup>6)</sup> と SAPRC99-AERO4<sup>11)</sup>) を用いた。なお、CACM-MADRID2 は、Griffin ら<sup>7)</sup> によってパラメタが更新されたので、本研究でもプログラム中のパラメタなどを更新して計算に利用した。

SAPRC99-VBS<sup>9)</sup> では、VOC (主に飽和濃度  $C^*$  が  $10^7 \mu\text{g m}^{-3}$  以上) 起源の SOA 生成の計算において、揮発性に 4 種の酸化生成物 ( $C^* = 1, 10, 100, 1000 \mu\text{g m}^{-3}$ ) を考慮する。この酸化生成物の生成割合は、SAPRC99-AERO4 の収率モデルと同様、式 (4.3) に実験データをフィッティングして求めている。

$$Y = \sum_i Y_i = M_0 \sum_i \left( \frac{\alpha_i K_{om,i}}{1 + K_{om,i} M_0} \right) \quad (4.3)$$

ここで、 $Y$  は SOA 生成収率、 $Y_i$  は成分  $i$  の SOA 生成収率、 $\alpha_i$  は成分  $i$  の気体反応での量論係数、 $K_{om,i}$  は成分  $i$  の分配係数 ( $\text{m}^3 \mu\text{g}^{-1}$ ,  $C^*$  の逆数) である。今回、 $\alpha_i$

は Tsimpidi<sup>9)</sup> の Table 2 を参照した。SAPRC99-AERO4 と SAPRC99-VBS のパラメタを基に式 (4.3) で計算した SOA 生成収率を比較した (図 46)。大気レベル (OA 濃度  $1 \sim 10 \mu\text{g m}^{-3}$  程度) では、SAPRC99-VBS は SAPRC99-AERO4 と比べて芳香族炭化水素からの SOA 生成収率は高く、モノテルペンからの収率は低かったが、その差は数倍の範囲に収まっていた。

SAPRC99-VBS では、VOC モデルに組み込まれていない SVOC (ここでは、飽和濃度  $C^*$  が  $0.01 \sim 10^2 \mu\text{g m}^{-3}$ ) と IVOC ( $C^*$  が  $10^3 \sim 10^6 \mu\text{g m}^{-3}$ ) の一次排出物質も考慮している。これら SVOC・IVOC と人為起源 VOC (AVOC) からの酸化生成物は、OH との酸化反応 (エイジング) により蒸気圧が一桁減少すると設定している。エイジング反応速度は、Tsimpidi<sup>9)</sup> と同様に AVOC からの酸化生成物が  $4 \times 10^{-11}$ 、SVOC・IVOC が  $1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$  で、生物起源 VOC (BVOC) からの酸化生成物はエイジングしないと設定した。また、ガス粒子交換を計算するための蒸発エンタルピーと質量数は Tsimpidi<sup>9)</sup> の Table 3 を参照した。

### (3) 計算手法

今回の 0 次元ボックスモデル計算で利用した排出データは、EAGrid2000<sup>12)</sup> を基に推計した関東 ( $225 \times 195 \text{ km}^2$ ) と東京 ( $90 \times 30 \text{ km}^2$ ) での平均排出量である。VOC は、まず MCM の成分 (105 成分) ベースで排出データを整備した。成分プロファイルは JATOP<sup>13)</sup> の自動車データと環境省<sup>14)</sup> の蒸発発生源データなどを用いた。SAPRC99・CACM への割り振りはそれぞれ参考文献<sup>6,8)</sup> を参考に設定した。SAPRC99-VBS での SVOC・IVOC の排出量は、Tsimpidi の Table 3 を基に、SVOC が POA の 0.5 倍、IVOC が POA の 2 倍と設定した。ただ、東京・関東での、MCM 成分ベースで整備した VOC 排出量において  $C^* = 10^5 \mu\text{g m}^{-3}$  の IVOC が 0.2%、 $C^* = 10^6 \mu\text{g m}^{-3}$  の IVOC が 10~12% 含まれていた。こ

の分は SAPRC99 の VOC にグルーピングされているため、IVOC の排出量から除いた。図 47 に有機成分の排出量を、グループ別に示した。SAPRC99 ではいくつかの OVOC 成分（エステル、エーテルなど）をアルカンとしてグルーピングしているため、MCM でのグループ別排出量と分配が異なっている。

今回の計算で用いた 0 次元ボックスモデルでは、排出された物質は昼夜とも高度 500m まで均一に混ざり、3 時間の時定数でバックグラウンド空気 ( $O_3 = 50$  ppbv、

$C_2H_6 = C_3H_8 = 1$  ppbv、その他はゼロ) と交換すると仮定した。なお、排出量の日変動や沈着過程は考慮しておらず、光解離定数は 8 月の東京での光化学条件（晴天時）を基に計算した。

#### (4) 計算結果比較

図 48、図 49 に SAPRC99、CACM、MCM、SAPRC99-VBS で計算された気体成分濃度の日変動を示した。SAPRC99 と MCM で計算される  $O_3$ 、ラジカル成分、窒

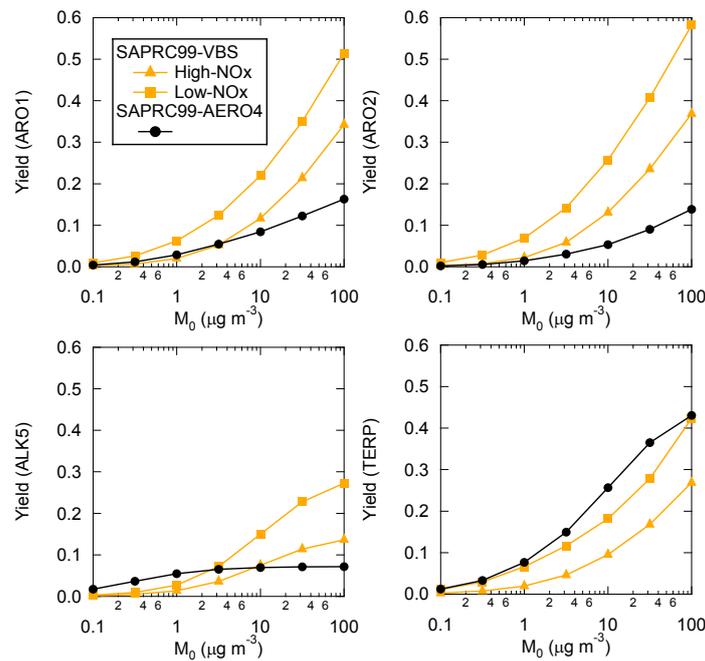


図 46 SAPRC99-VBS と SAPRC99-AERO4 中での有機エアロゾル濃度と収率の関係

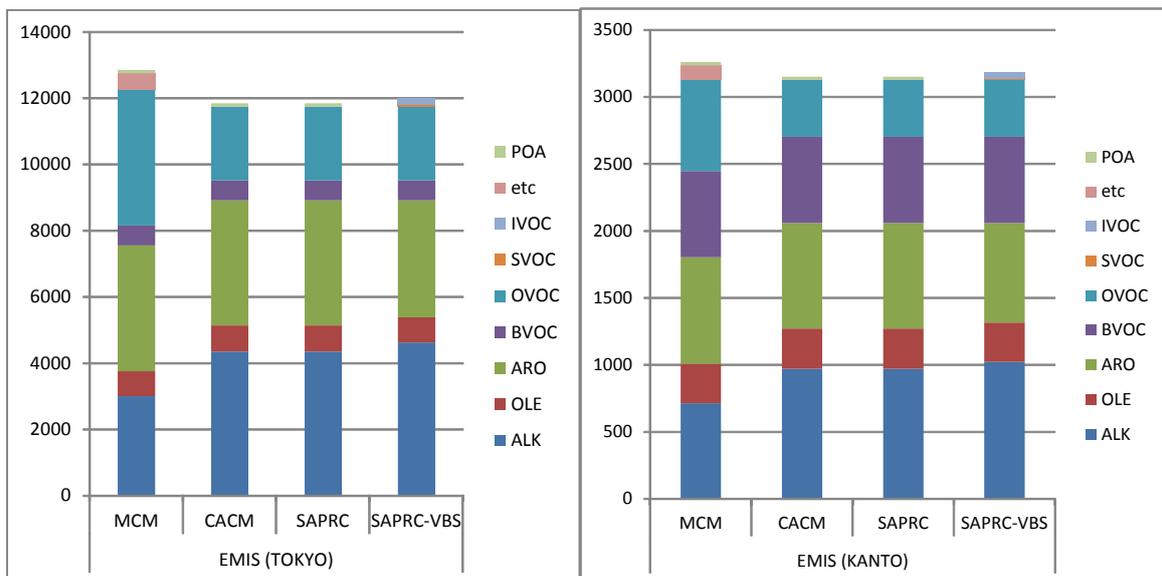


図 47 関東・東京における有機成分の排出量 (g/grid/sec)

素酸化物、VOC成分の濃度は互いによく一致していた。SAPRC99とMCMのラジカル濃度(OHとHO<sub>2</sub>)の一致は、ヒューストンでのボックスモデル計算結果<sup>15)</sup>と整合的である。ただ、CACMで計算されるO<sub>3</sub>や窒素酸化物などの濃度は、他のモデルと異なる傾向を示していた。次節で考察する通り、O<sub>3</sub>濃度が異なる理由の一つはVOCのグルーピングに起因すると考えられ、他の成分にも同様の問題が考えられる。

SOA濃度は、ガス成分と比べてモデルごとの計算結果が大きくばらついていた(図50a、b)。中で

も、MCMで計算されるSOA濃度は他のモデルと比べて顕著に低く、大気濃度を過小評価する収率モデル(SAPRC99-AERO4)と比べても低い。Johnsonら<sup>2)</sup>にならって平衡係数を500倍したところ、日中のSOA濃度がSAPRC99と同程度となることから、今回のMCM計算システムでは粒子相反応など重要なSOA生成計算過程が抜けている可能性が高い。なお、MCMの気体反応を計算するモジュールとして、高精度のSMVGEAR法<sup>16)</sup>と簡易のQSSA(Quasi steady state approximation)法を比較した。両者はSOAを含む全成分で良い一致を

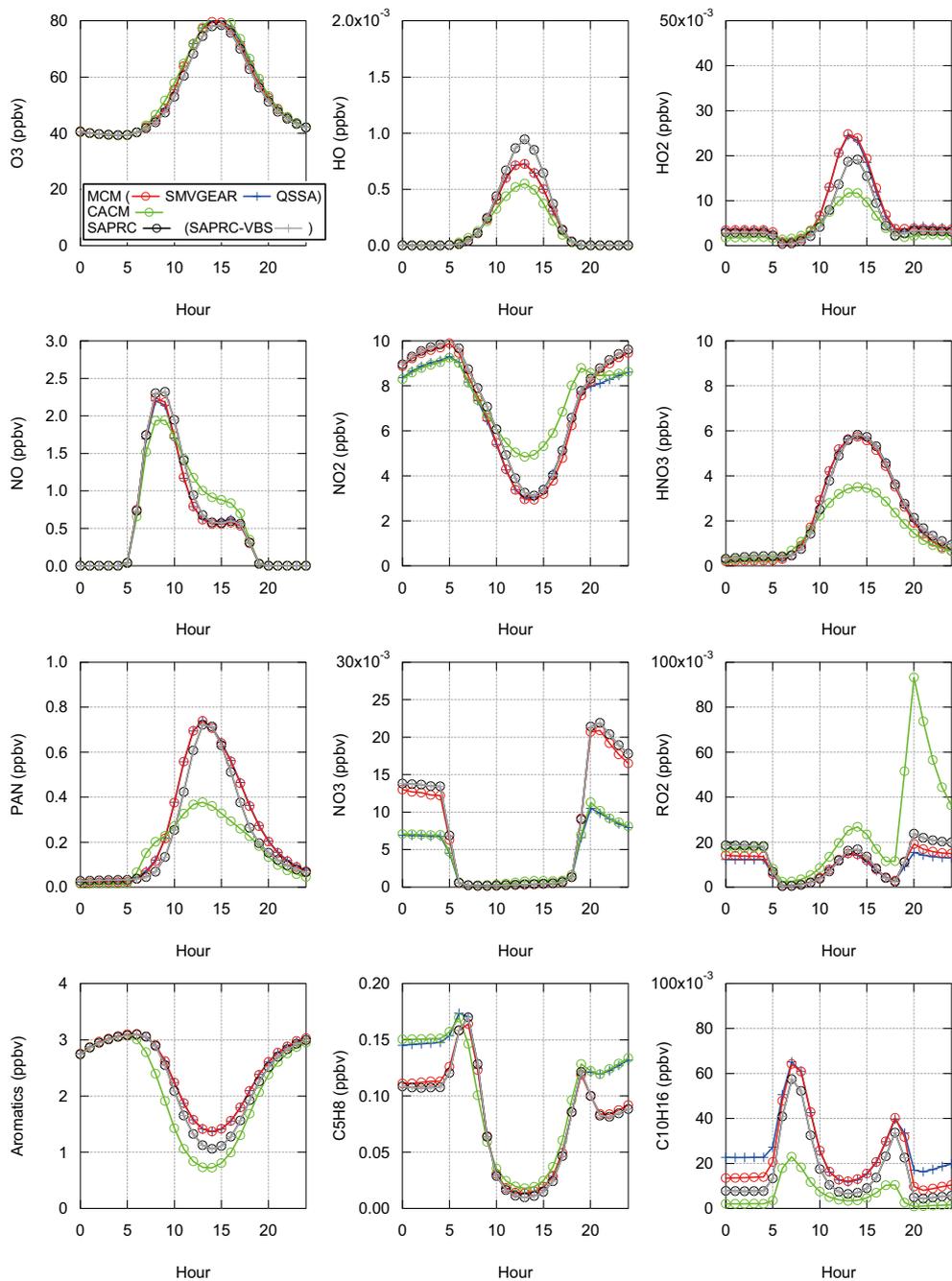


図 48 東京におけるガス成分濃度の計算結果

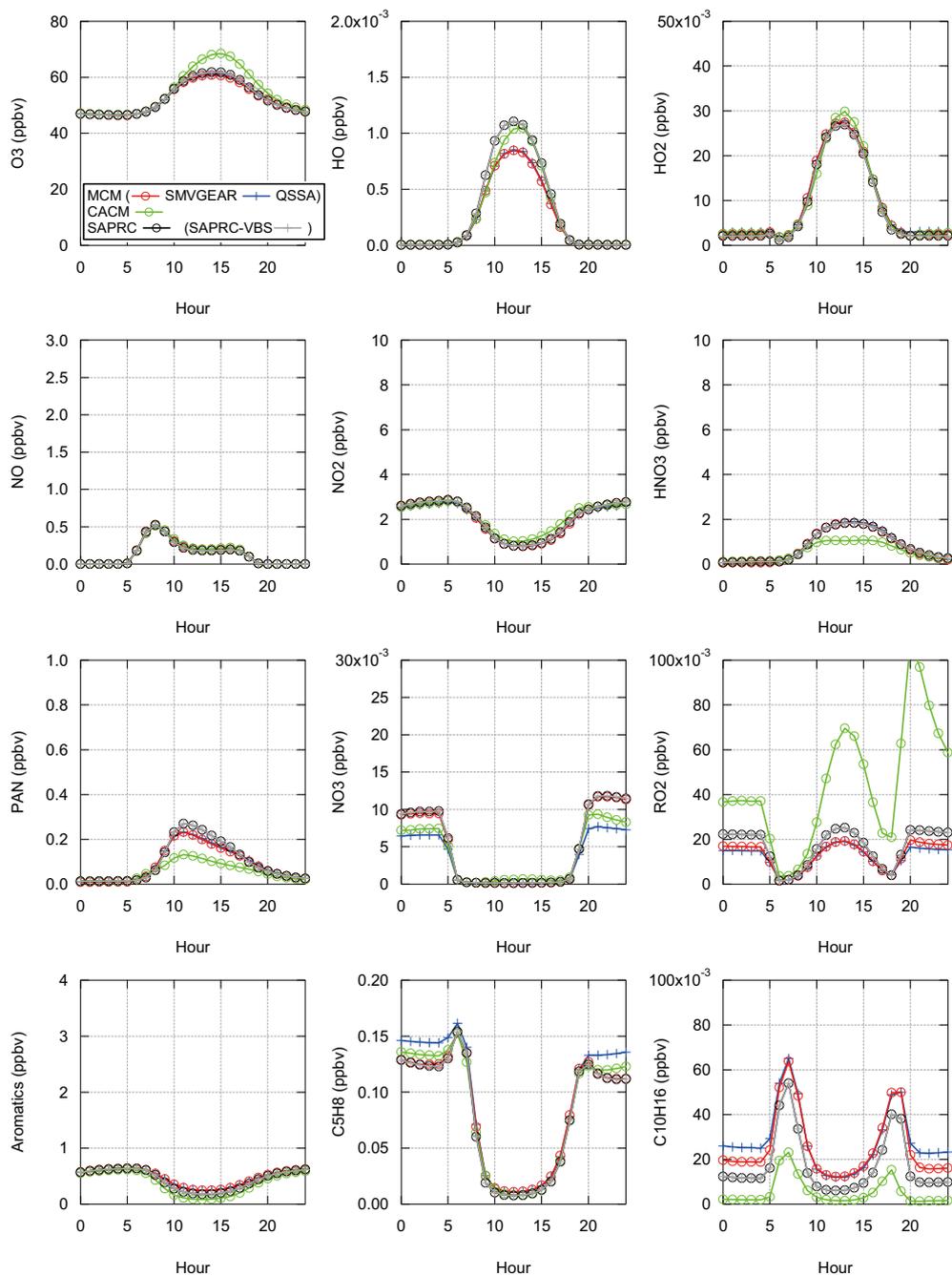


図 49 関東におけるガス成分濃度の計算結果

示したことから、今後の発生源解析では計算負荷の軽い QSSA 法を用いた。

CACM で計算される SOA 濃度は SAPRC99 と比べて高いが、これは Pun ら<sup>17)</sup> によるナッシュビルでの三次元モデル計算結果と整合的である。Pun ら<sup>17)</sup> が示した通り、サロゲートさせた SVOC の飽和蒸気圧が SAPRC99 などの収率モデルで用いられる値よりも低いことが一因と考えられる。

SAPRC99-VBS で計算される SOA 濃度は、日中には、東京で CACM よりも大きく、関東で CACM と同程度で

あった。それに対して夜間の SOA 濃度は他のモデルと比べて低い。ここで、SAPRC99 と SAPRC99-VBS とで計算結果が異なる原因を明確にするために、SAPRC99-VBS の感度実験 (IVOC、SVOC の排出と POA の蒸発を考えない事例、および酸化生成物のエイジングを考えない事例) を実施した (図 50e、f)。この感度実験から、以下の 3 点が明らかとなった。

- (i) POA の蒸発を考えない事例 (v3) と比べて、標準事例 (v1) では夜間に SOA 濃度が顕著に低い。この結果より、SAPRC99 と比べて SAPRC99-VBS で

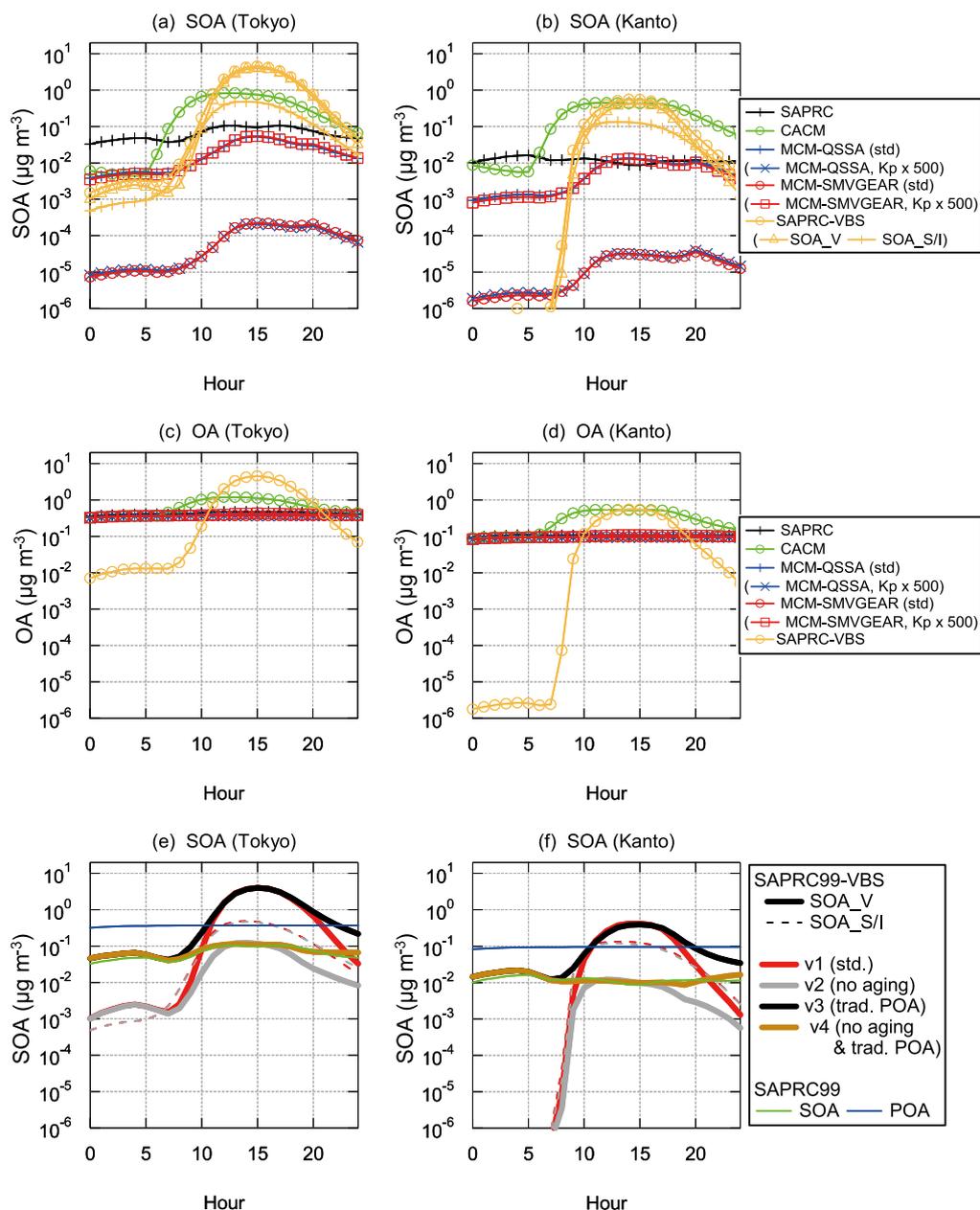


図 50 東京と関東における SOA 濃度の計算結果

夜間の SOA 濃度が低い理由は、POA の蒸発を考慮している SAPRC99-VBS で POA 濃度が低く (図 50c、d)、酸化生成物のガス粒子分配がガス寄りになっているためであることが分かる。なお、SOA 生成が活発な日中にはこの影響は小さい。

- (ii) エイジングを考慮しない事例 (v2) では、標準事例 (v1) と比べて夜間の SOA 濃度はあまり変わらないが、日中の SOA 濃度が一桁以上低い。SAPRC99 と比べて SAPRC99-VBS で日中の SOA 濃度が高い理由として、AVOC の酸化生成物のエイジングが大きな寄与を持つことが分かる。東京・関東ともに、一次排出された SVOC や IVOC を起源とする SOA

(SOA\_S/I) よりも、VOC の酸化生成物を起源とする SOA (SOA\_V) の寄与の方が大きかった。

- (iii) エイジングと POA の蒸発を考えない事例 (v4) では、SAPRC99-AERO4 で計算される SOA 濃度とほぼ一致していた。これは、2-product の取率モデル (SAPRC99-AERO4) と 4-product の SAPRC99-VBS において、SOA 生成に関するパラメタ ( $\alpha_i$  と  $K_{om,i}$ ) が整合的であることを意味する (図 46)。

#### (5) 前駆体別、寄与解析

図 51、図 52 に、 $O_3$ 、SOA に対する前駆 VOC 別寄与解析の結果を示した。ここでは、標準事例と単一成分の

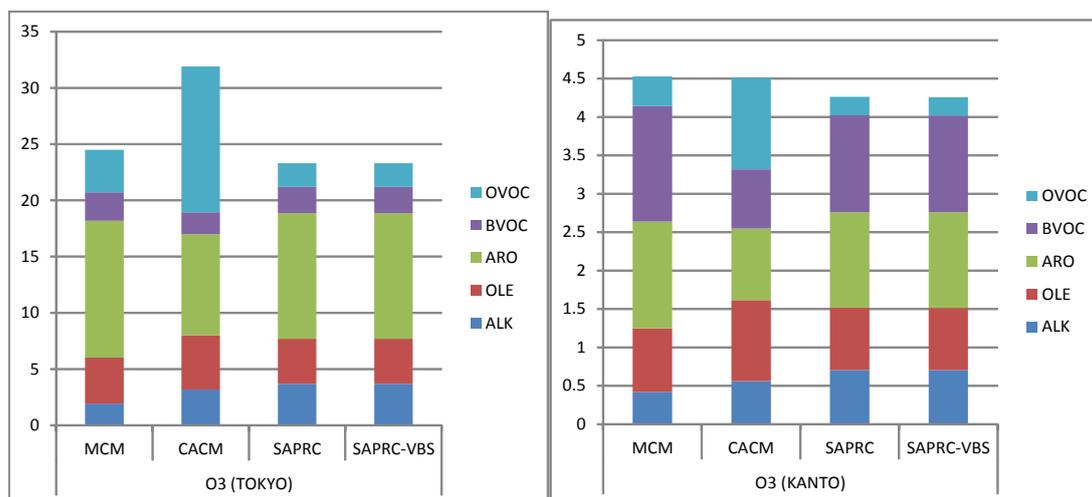


図 51 東京と関東における O<sub>3</sub> 濃度 (10-18 時平均) に対する前駆 VOC の寄与濃度 (ppbv)

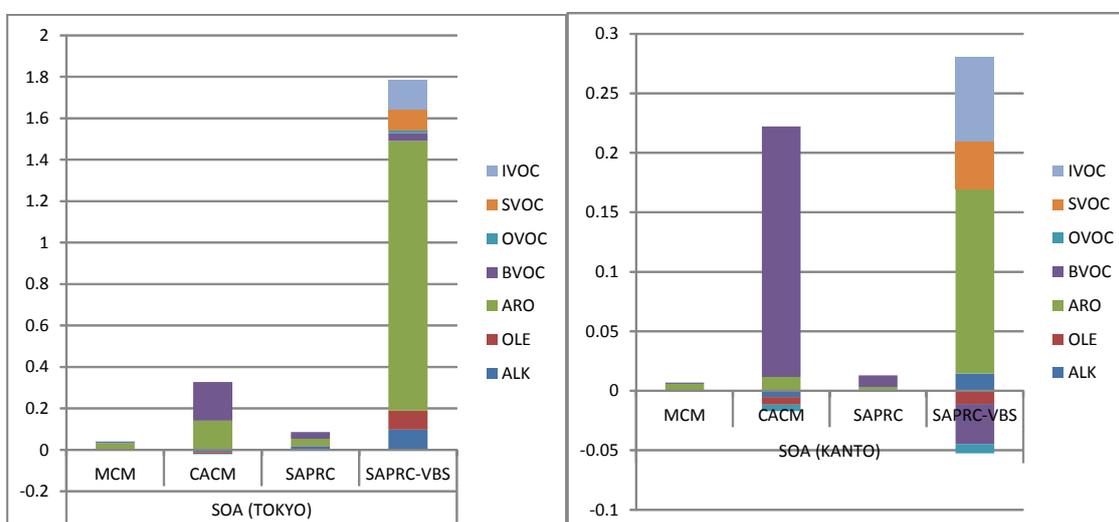


図 52 東京と関東における SOA 濃度 (24 時間平均) に対する前駆 VOC の寄与濃度 (μg m<sup>-3</sup>)

排出量を 20% 減らした事例を計算して、両事例の差分の 5 倍が、各一次 VOC の O<sub>3</sub> 生成・SOA 生成に対する寄与であると考えた。

MCM と SAPRC99 では O<sub>3</sub> 生成に対する各 VOC の寄与割合は同程度であり、東京では芳香族とアルケン、関東では BVOC と芳香族がそれぞれ主要な寄与を示した。それに対して、CACM では OVOC が最も大きな寄与を示し、特に低炭素数のケトン (KETL) が主要な寄与を持つと計算された。なお、他のモデルではケトンの寄与は小さい。CACM では炭素数が 3 から 6 のケトンを、OH との反応速度の速い炭素数 5 の 2-ペンタノンでサロゲートしているために、オゾン生成速度を過大評価している可能性が考えられる。

SOA に対しては、概ねどのモデルも芳香族と BVOC の寄与が高いが、その寄与はモデルごとに大きく異なる。

特に、SAPRC99-VBS では、BVOC は逆に SOA 濃度を減少させていた。ここで、上述の通り、SAPRC99-VBS では AVOC からの酸化生成物はエイジング反応を起こすが、BVOC からの酸化生成物はエイジングしないと設定していることに注意が必要である。そのため、このモデルでは BVOC 起源 SOA よりも AVOC 起源 SOA の寄与が卓越しやすい。さらに前節で示した通り、SAPRC99-VBS で計算される SOA 濃度はエイジング反応に感度が高いため、BVOC が OH 濃度を減少させる効果によって SOA 濃度が減少していると考えられる。

#### (6) 考察

・SAPRC99-VBS では、他のモデルと比べて SOA 濃度が高く計算されており、三次元モデル上で計算すると実測値をよりよく再現すると推測される。ただ、エ

エイジング反応を、室内実験で得られた収率を基にした SOA 生成計算と独立に計算しているため、エイジングを考慮した VBS モデルでは、室内実験での SOA 生成量を過大評価する可能性がある。室内実験データを用いた VBS モデルの検証や、SOA 生成における一次酸化とエイジングの寄与分離などが今後の課題である。

- ・ SAPRC99-VBS において、一次排出される SVOC・IVOC が SOA に対して重要な寄与を持つと計算された。ただ、SVOC・IVOC の排出係数の実測データはとて限られており、今回もアメリカでのディーゼル発電機の測定結果<sup>18)</sup>を基にしている。今後、その寄与評価においては、日本における SVOC・IVOC の発生源データの整備・精緻化が必要である。特に、各規制年代における排出係数のデータの取得が望まれる。
- ・ MCM では他モデルと比べて SOA 生成量が非常に小さく計算される。粒子化計算に利用するパラメータ（蒸気圧など）の妥当性評価、生成物（酸化度）の妥当性、先行研究との比較など、今後 SOA 発生源評価への適用可能性をさらに調査する必要がある。
- ・ 今回の計算では液相反応を全く考慮していない。ただ、メキシコシティでグリオキサールの液相反応による生成物が SOA に大きな寄与を持つという推計もあるため<sup>19)</sup>、今後モデルでの考慮とその寄与評価が必要である。
- ・ 今回示したように、各有機エアロゾルモデルで計算される SOA 濃度のばらつきはとて大きかった。その選択・精度評価などにおいては、室内実験や実大気での実測データとの比較が必要である。特に、発生源情報を持つ実測データ（放射性同位炭素 (<sup>14</sup>C) や有機トレーサーなど）との比較が特に重要となる。

#### (7) まとめ

4つの有機エアロゾルモデル(MCM, CACM, SAPRC99, SAPRC99-VBS)を0次元ボックスモデル上で計算して、SOA濃度の計算結果を比較した。その結果、各モデルはガス濃度に対してはCACMでの一部成分を除いて比較的近い計算結果を示したが、SOA濃度の計算結果はモデル間で大きく異なっていた。各VOC(例えば芳香族炭化水素やモノテルペン)からのSOA生成量も大きく異なっており、特にSAPRC99-VBSで計算されるSOA濃度が高かった。この結果は、AVOCの酸

化生成物のエイジングを考慮したこととSVOC・IVOCの一次排出・エイジングを考慮したことに起因していた。ただ、SAPRC99-VBSで利用しているパラメータは検証が不十分である。今後、エイジング速度などのパラメータの妥当性評価・精緻化やSVOC・IVOCの排出係数の整備・検証が重要な課題である。

#### 参考文献

- 1) Hallquist M., Wenger J. C., Baltensperger U., Rudich Y., Simpson D., Claeys M., Dommen J., Donahue N. M., George C., Goldstein A. H., Hamilton J. F., Herrmann H., Hoffmann T., Iinuma Y., Jang M., Jenkin M. E., Jimenez J. L., Kiendler-Scharr A., Maenhaut W., McFiggans G., Mentel T. F., Monod A., Prevot A. S. H., Seinfeld J. H., Surratt J. D., Szmigielski R., Wildt J. (2009) The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues. *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 5155-5236.
- 2) Johnson D., Utembe S. R., Jenkin M. E., Derwent R. G., Hayman G. D., Alfarra M. R., Coe H., McFiggans G. (2006) Simulating regional scale secondary organic aerosol formation during the TORCH 2003 campaign in the southern UK. *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 403-418.
- 3) Pankow J. F. (1994) An absorption-model of the gas aerosol partitioning involved in the formation of secondary organic aerosol. *Atmos. Environ.*, 28, 189-193.
- 4) Jenkin M. E., Saunders S. M., Wagner V., Pilling M. J. (2003) Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part B): tropospheric degradation of aromatic volatile organic compounds. *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 181-193.
- 5) Saunders S. M., Jenkin M. E., Derwent R. G., Pilling M. J. (2003) Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part A): tropospheric degradation of non-aromatic volatile organic compounds. *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 161-180.
- 6) Griffin R. J., Dabdub D., Seinfeld J. H. (2002)

- Secondary organic aerosol - 1. Atmospheric chemical mechanism for production of molecular constituents. *J. Geophys. Res.*, 107, 4332, doi:10.1029/2001JD000541.
- 7) Griffin R. J., Dabdub D., Seinfeld J. H. (2005) Development and initial evaluation of a dynamic species-resolved model for gas phase chemistry and size-resolved gas/particle partitioning associated with secondary organic aerosol formation. *J. Geophys. Res.*, 110, D05304, doi:10.1029/2004JD005219.
  - 8) Carter, W. P. L. (2000) Documentation of the SAPRC-99 chemical mechanism for VOC reactivity assessment.
  - 9) Tsimpidi A. P., Karydis V. A., Zavala M., Lei W., Molina L., Ulbrich I. M., Jimenez J. L., Pandis S. N. (2010) Evaluation of the volatility basis-set approach for the simulation of organic aerosol formation in the Mexico City metropolitan area. *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 525-546.
  - 10) Stein S. E., Brown R. L. (1994) Estimation of normal boiling points from group contributions. *J. Chem. Inf. Comp. Sci.*, 34, 581-587.
  - 11) Byun D., Schere K. L. (2006) 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.
  - 12) Kannari A., Tonooka Y., Baba T., Murano K. (2007) Development of multiple-species 1 km x 1 km resolution hourly basis emissions inventory for Japan. *Atmos. Environ.*, 41, 3428-3439.
  - 13) 石油エネルギー技術センター (2012) PM<sub>2.5</sub> 広域大気シミュレーション用発生源組成プロファイル (VOC、PM および NO<sub>x</sub>), JATOP 技術報告書.
  - 14) Ministry of Environment, Japan (2003) Report on emissions of volatile organic compounds (VOC), Tokyo, Japan.
  - 15) Chen S. A., Ren X. R., Mao J. Q., Chen Z., Brune W. H., Lefer B., Rappengluck B., Flynn J., Olson J., Crawford J. H. (2010) A comparison of chemical mechanisms based on TRAMP-2006 field data. *Atmos. Environ.*, 44, 4116-4125.
  - 16) Jacobson M. Z., Turco R. P. (1994) SMVGear- a sparse-matrix, vectorized Gear code for atmospheric models. *Atmos. Environ.*, 28, 273-284.
  - 17) Pun B. K., Wu S. Y., Seigneur C., Seinfeld J. H., Griffin R. J., Pandis S. N. (2003) Uncertainties in modeling secondary organic aerosols: three-dimensional modeling studies in Nashville/Western Tennessee. *Environ. Sci. Technol.*, 37, 3647-3661.
  - 18) Shrivastava M. K., Lipsky E. M., Stanier C. O., Robinson A. L. (2006) Modeling semivolatile organic aerosol mass emissions from combustion systems. *Environ. Sci. Technol.*, 40, 2671-2677.
  - 19) Dzepina K., Volkamer R. M., Madronich S., Tulet P., Ulbrich I. M., Zhang Q., Cappa C. D., Ziemann P. J., Jimenez J. L. (2009) Evaluation of recently-proposed secondary organic aerosol models for a case study in Mexico City. *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 5681-5709.

### 3.3 発生源データの改良

近年、自動車に対する厳しい排出規制の導入により、新型自動車から排出される大気汚染物質の排出量は年々減少する傾向にある。その一方、自動車の平均使用年数や平均車令は増加する傾向にあるため、窒素酸化物等の排出量は依然として大きな割合を占めている。

自動車からの大気汚染物質やその前駆物質の排出量は、環境省<sup>1)</sup>や自動車と石油業界の共同研究 JCAP (Japan Clean Air Program)<sup>2)</sup>、その後継プログラムである JATOP (Japan Auto Oil Program) 等で排出総量の推計が実施されてきた。特に、JCAP、JATOP で実施されている推計は走行時の排出量に加えて、コールドスタートや蒸発ガスの排出量を含んだ実態に近いものとなっており、大気環境予測モデルへの入力データとして、各所で使用されている。このような自動車からの大気汚染物質排出量の推計には、走行量や保有台数に加えて、始動回数や年式別の走行比率、走行時の車両重量などのデータが必要とされる。これらのデータは、通常、アンケートやナンバープレート調査などから推定されているが、対象地域やサンプル数が限定されているなどの課題があるため不確実性が高く、推計精度に大きく影響を及ぼす。

本研究では、排出量推計精度の向上を目的に、全国をカバーした調査である道路交通センサス起点終点調査

(以下、自動車 OD 調査)<sup>3)</sup> データを解析し、始動回数や走行係数、走行時の車両重量等の排出量推計精度に影響を及ぼす活動データを推定した。

### (1) 自動車 OD 調査

自動車 OD 調査は、登録自動車からサンプルを抽出して、一日の運行状況（出発地：起点 **origin**、目的地：終点 **destination**、運行目的、運行時間、積載品目、積載量等）を把握するために行う調査で、その結果は交通の現況分析や将来の交通需要を予測するための基礎データと使用されている。本研究では、国土交通省が平成 17 年度に全国を対象に実施した道路交通センサスの自動車 OD 調査データを使用した。自動車 OD 調査には、オーナーインタビュー OD 調査と路側 OD 調査の 2 種類あるが、ここでは、オーナーインタビュー OD 調査のマスターデータを用いた。調査対象台数は、約 170 万台である。

### (2) 始動時排出量推計のための活動データ

始動時の排出量は、図 53 に示すように、保有 1 台当たりの始動時刻別、ソーク時間（始動時までの駐車時間）別の始動回数等のデータを用いて推計される。本研究では、自動車 OD 調査データに記載されている 1 台ごとのトリップチェーンデータを解析し、休日、平日、車種、業態、地域毎に、時刻別、ソーク時間別に始動回数を求めた。

図 54～55 に自動車 OD 調査データの解析から求めた始動回数データの一例を示す。図 54 は、平日及び休日の自家用乗用車についての全国平均の始動回数である。

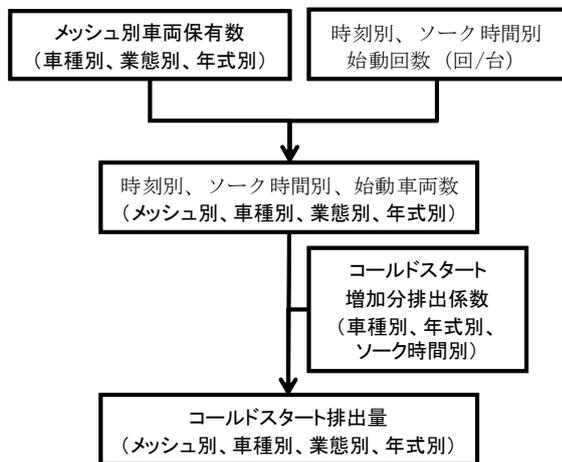


図 53 コールドスタート排出量の推計フロー

図 55 は、小型貨物車についての結果である。乗用車については、平日には、通勤目的と考えられる朝夕に始動回数のピークが見られるのに対し、休日には、買い物や娯楽目的と考えられるピークが正午前後に見られるなど、平日、休日別の自動車の使用実態を反映していると考えられる妥当な結果が得られている。

小型貨物車については、自家用は就業開始から正午位までにコールドスタートの回数が多いが、営業用は、コールドスタートの回数が少なく、常に、短時間のソークでの再始動が多いなど、営業車の稼働率が高い状況を反映した結果が得られている。

図 56 は、始動回数について、本研究で得られた結果とこれまで始動時排出量の推計に使用されてきた JCAP による調査結果<sup>2)</sup> とを比較したものである。本研究で得られた保有台当たりの始動回数の結果は、JCAP の結果に比べて、自家用車では少なく、営業車では多い結果となった。JCAP による自家用車に対する調査結果は、本研究における稼働台あたりの結果に近い値を示していることから、実働率が考慮されていない稼働台当たりの調査結果ではないかと推察された。すなわち、これまでの推計は、始動時排出量を過大評価していた可能性がある。

図 57 に、始動時排出量への寄与が大きい自家用乗用の始動回数と実働率について、首都圏の県別に解析した結果を示す。この結果から、東京都のような人口密度が高く、鉄道などの公共交通機関が発達している地域では、平日には、自家用乗用車はあまり使用されていないため、その周辺県に比べて、始動回数が極めて少ないことがわかる。

これまで、始動回数については、十分な情報がないため、全国一律のデータを使用してきたが、東京のような大都市では、自動車の使用実態が他の地域と大きく異なっており、始動時排出量を過大評価していたことになる。

一方、これらの結果は、大都市では休日にしか使用しないような車両、すなわち、長期間エンジンを始動しない車両が多く存在する可能性があることを示唆しており、駐車車両からの燃料蒸発ガス（燃料タンクの呼吸ロス、**Diurnal Breathing Loss: DBL**）の発生を過小評価していた可能性が考えられる。

### (3) 走行係数

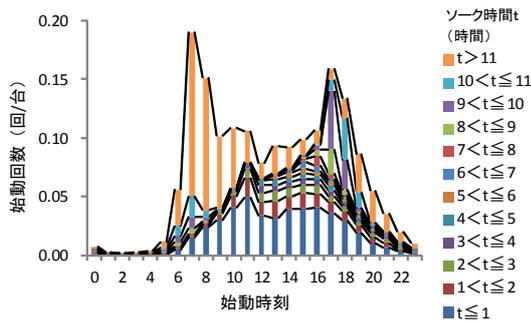
一般に、路上を走行している車両は、新しい車両ほど

使用頻度が高いと考えられている。走行係数は、このような年式別の保有台数と実際に走行している車両台数の割合が異なることを補正するためのものである。

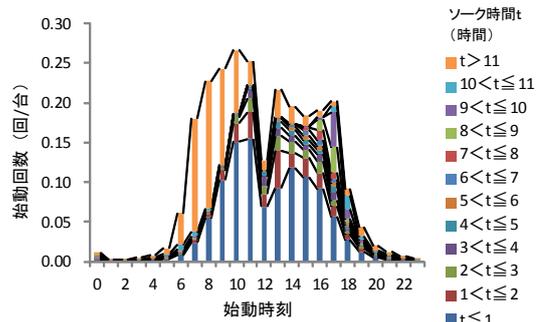
走行係数は、これまで各所で実施されてきた排出量の推計でも使用されてきたが、これまで使用されてきたデータは、主に、ナンバープレート調査データをもとに設定されてきた。具体的には、ある特定の地点において走行する車両のナンバープレートを読みとり、登録データと照合して年式別の走行割合を求め、調査地点が属す

る地域の年式別保有割合とから走行係数を算出してきた。この手法は、路側における実測調査データをもとにするためデータ数が限定されることに加えて、調査地点を走行する車両にはその地域外の登録車両も含まれるなど、課題も多い。

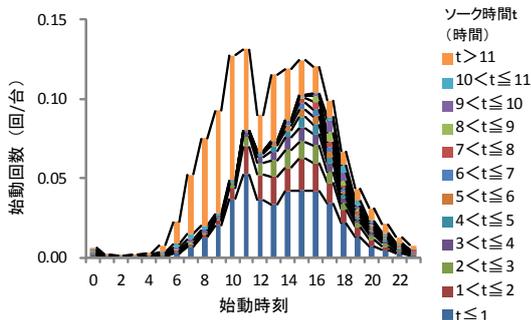
そこで、本研究では、全国をカバーし、ナンバープレート調査よりも多くのデータがある自動車OD調査データをもとに、走行係数を算出した。自動車OD調査データには、初度登録年やトリップごとの走行距離データが



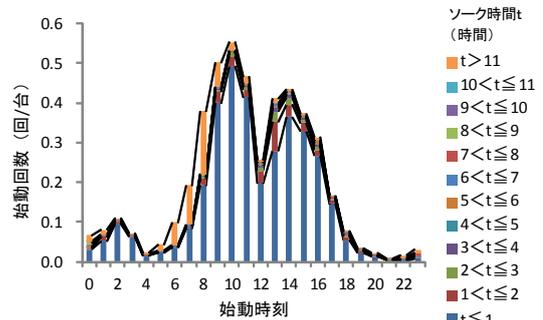
(a) 平日



(a) 自家用



(b) 休日



(b) 営業用

図54 自家用乗用車の時刻別、ソーク時間別始動回数 (全国平均)

図55 小型貨物車の時刻別、ソーク時間別始動回数 (全国平均)

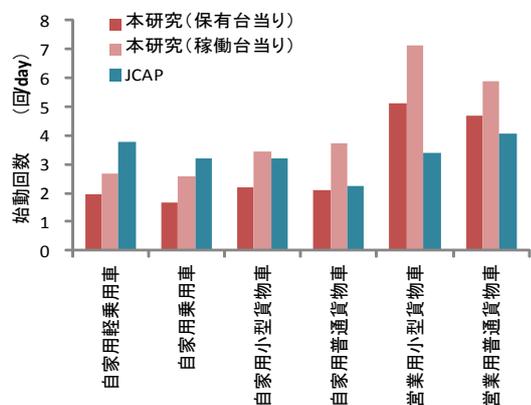


図56 始動回数についての本研究と従来調査結果 (JCAP) との比較 (平日、全国平均)

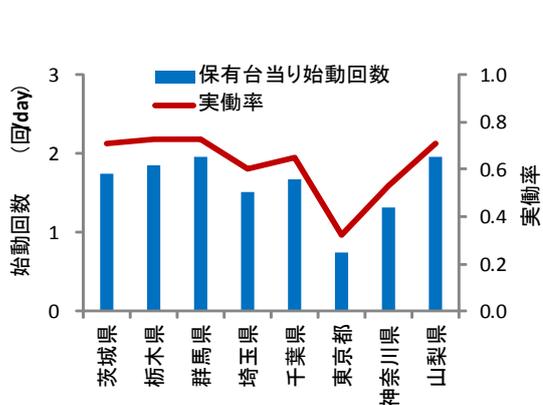


図57 首都圏における自家用乗用車の始動回数と実働率 (平日)

記載されているため、車種別、業態別、地域別に初度登録年別の一日の走行距離を求め、それら関数近似して、登録年別の走行距離比率をもとめ、それを走行係数とした。

図 58 に、本研究で算出した走行係数をこれまで JCAP で使用されてきたものと比較して示す。

いずれの車種も、これまでのものに比べて、古い車両の走行割合が多くなる結果であったが、特に乗用車は、車令が高くなっても走行割合があまり減少せず、自動車が通勤など、日常の足となっている状況を示しているものと考えられる。

#### (4) 走行時車両重量

重量車の排出係数は、一般に車両重量当たり (g/km/t) として定義されており、それに走行時の平均車両重量を乗じて排出係数を算出する。

走行時の車種別平均車両重量は、これまで、自動車保有台数データから求めた平均車両総重量をもとに、自動車の諸元データから推定した車両重量と最大積載量との関係と自動車輸送統計<sup>4)</sup>から推定した積載率とを用いて推定してきた。この手法では、自動車輸送統計の輸送量が、普通車、小型車、軽自動車の3区分から構成されて

いるため、それぞれ各区分一律の積載率データを用いて、排出ガス規制区分の車種別に平均車両重量を推定してきた。

そこで、本研究では、自動車 OD 調査データの解析から走行時の車種別平均車両重量を推定した。自動車 OD 調査データには、最大積載量と積載量及び走行距離が記載されている。本研究では、これらのデータを用いて、走行時の車両重量を次式で求めた。

$$\text{車両重量} = \text{車両総重量} - \text{最大積載量} + \text{積載量} \quad (4.4)$$

ここで、車両総重量は、自動車諸元表データ<sup>5)</sup>の解析から、車両総重量と最大積載量との関係式を作成し、最大積載量から推定した。さらに、走行時の平均車両重量を求める際には、単に台数の平均ではなく、次式を適用して、走行距離の重みづけをした平均車両重量を求めた。

$$\text{平均車両重量} = \frac{\sum (\text{車両重量} \times \text{走行距離})}{\sum \text{走行距離}} \quad (4.5)$$

図 59 に、普通貨物車の車両重量をこれまでの値<sup>1,2)</sup>と比較して示す。それぞれ、重量区分が異なる部分があるが、軽、中量車では、JCAP > 本研究 > 環境省  
重量車では、環境省 > 本研究 > JCAP  
と、本研究で推定した値は、概ね、環境省と JCAP で用いている値の中間の値となった。

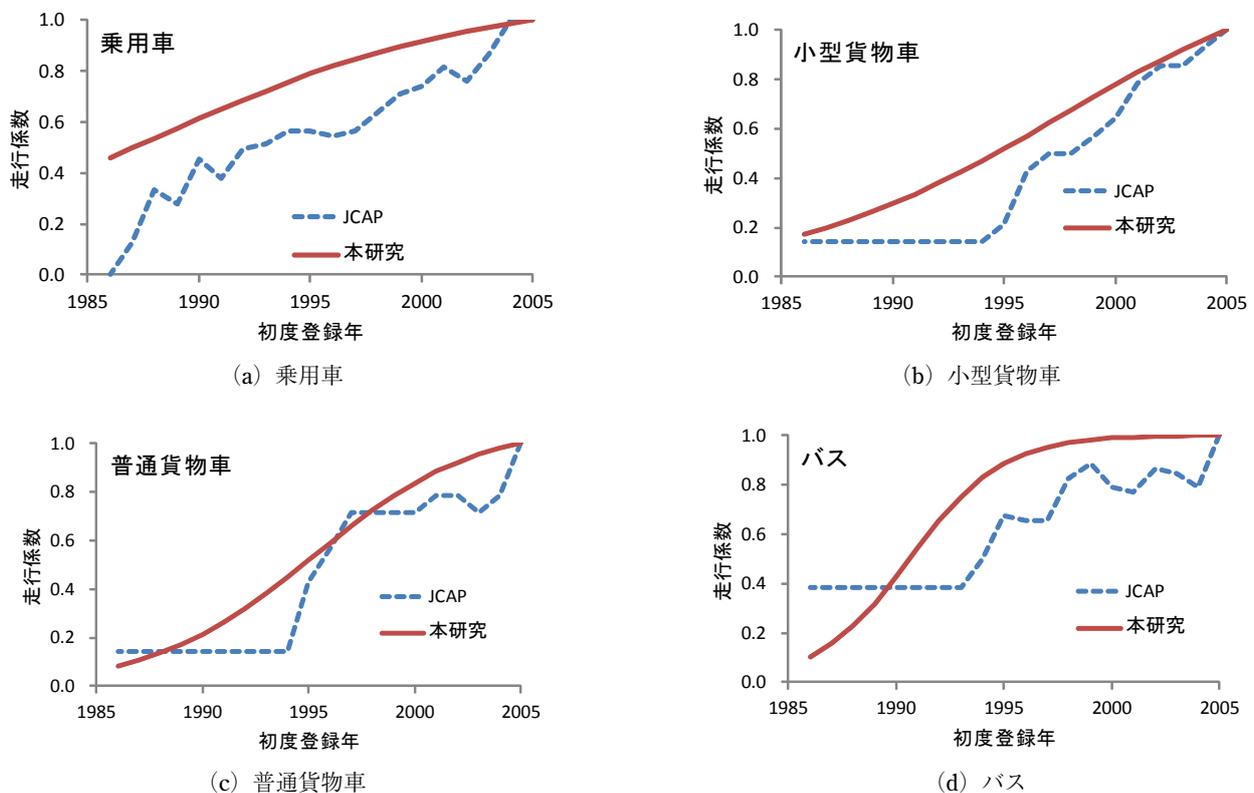


図 58 走行係数 (2005 年基準)

(5) 排出量推計に与える影響

本研究で得られた結果を使用して、排出量を推計し、公表されている推計値<sup>1,2)</sup>と比較した。排出量の推計は、JCAPで開発されたシステムに一部修正を加えたものを使用した。

図 60 は、本研究で得られた始動回数等のデータを用いて推計した始動時排出量を JCAP の推計値と比較したものである。始動時排出量に対する寄与が大きい自家用乗用車等の始動回数が減少したため、CO、THC の排出量がこれまでの推計値に比べて大きく減少する結果となった。

図 61 は、走行時排出量を環境省の推計値と比較したものである。環境省推計に比べて、ガソリン車の排出量が多いのは、触媒の劣化を考慮しているためである。大型車の車両重量が軽くなったため、ディーゼル車からの NOx 排出量が大きく減少する結果となった。

これらの結果は、これまでの推計は始動時やディーゼル主体の大型車の排出量を過大評価していたことを示している。

(6) まとめと今後の課題

本研究では、自動車からの大気汚染物質及びその前駆物質排出量推計精度の向上を目的に、調査データの不足から不確実性が高いと考えられていたエンジンの始動回数や走行係数、重量車の車両重量等について、全国をカバーした調査である道路交通センサスの自動車 OD 調査データの解析から推定した。更に、作成したデータを用いて、排出量推計を行い、これまでの推計値と比較したところ、始動時や大型車からの排出量が過大評価されていることがわかった。

始動時の排出量については、公共交通の発達した東京

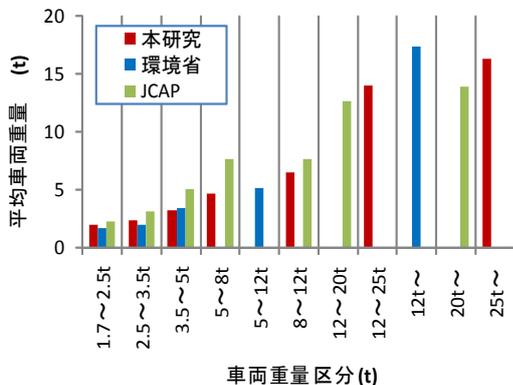


図 59 重量区分別平均車両重量 (普通貨物、全国平均)

のような大都市において、自動車の実働率が低下している影響が大きいことが示されたが、この結果は、大都市では休日にしかエンジンを始動しない長期間停車している車両が多く存在することを示唆しており、これらの車両からの燃料蒸発ガス (燃料タンクの呼吸ロス、Diurnal Breathing Loss :DBL) の発生を過小評価している可能性が考えられる。

我が国における蒸発ガス試験は、試験条件設定後、密閉された試験室内に 24 時間放置して、温度を 20 ~ 35℃の間で変化させ、その間の蒸発ガス発生量を測定する手順で評価されている。このような試験により規制に適合した車両は、通常的气象条件であれば、数日間蒸発ガスが外部に放出されない性能を有していると考え

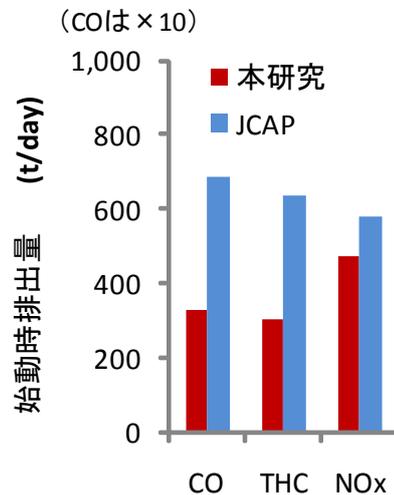


図 60 本研究で求めた活動量データを用いた始動時排出量の推計結果 (2005 年 11 月、全国)

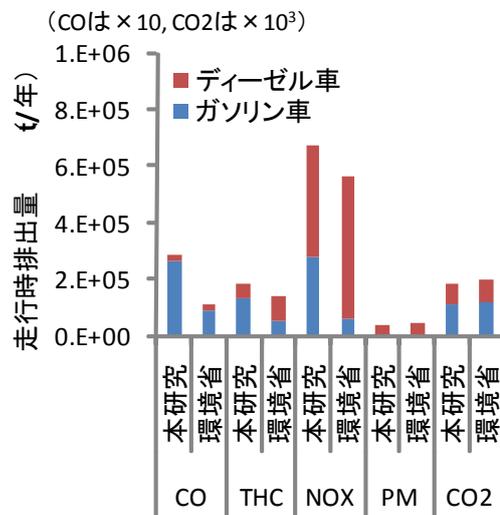


図 61 本研究で求めた活動量データを用いた走行時排出量の推計結果 (2005 年年間排出量、全国)

られるが、休日のみにはしか稼働しないような条件下では、燃料タンク内で蒸発したガスを吸収するキャニスタが破過し、外部に放出される可能性が高いと考えられる。これまでの推計では、このような長期間の駐停車は考慮されていないため、その排出寄与は少ない結果となっているが<sup>2)</sup>、本研究の結果から推察すると大都市においては無視できない量の排出がある可能性は否定できない。今後、地域毎の使用実態を考慮した蒸発ガス排出量の推計を実施していく必要があると考えられる。

#### 参考文献

- 1) 平成 20 年度環境省委託業務結果報告書 自動車排出ガス原単位及び総量算定検討調査, 数理計画 (2009).
- 2) JATOP 技術報告書 PEC-2007AQ-3, 石油産業活性化センター (2007).
- 3) H17 道路交通センサス, <http://www.mlit.go.jp/road/census/>
- 4) 自動車輸送統計, <http://www.mlit.go.jp/k-toukei/jidousya/jidousya.html>
- 5) 2008 年度版自動車諸元表, 自動車技術会

#### 4 まとめと展望

本研究課題の特筆すべき成果は、SOA を対象とした毒性評価システムを構築し、SOA を細胞に曝露して HO-1 遺伝子などを用いて毒性 (酸化ストレス) の評価が可能となったことである。実験結果からは

- 1) SOA の種類によって、酸化ストレス発現の強さが異なること。
- 2) 実験室で生成したキシレン由来の SOA (x-SOA) はピネン由来の SOA、DEP より毒性 (酸化ストレス) が強いこと。
- 3) 大気捕集した粒子状物質からの抽出物でも酸化ストレスが発現し、オキシダントと発現量に相関があったこと。

が明らかとなった。このことにより SOA は酸化ストレスを誘導することが示唆された。

SOA の毒性 (酸化ストレス) についてリスク評価を

行うためには、空間分布の知見が必要であるが、SOA を含む OA の濃度はシミュレーションと観測結果で一致しない。本研究ではシミュレーションで用いられている VOC や SOA の反応に注目し 4 種類のモデルを比較して改良を試みた。その結果、モデル間で SOA の生成量に大きな差があることが判明し、モデルで用いる反応機構や蒸発や凝縮といった物理的過程について、さらなる知見の収集と改良や検討が必要であることが分かった。また、シミュレーションで用いられる排出インベントリについても吟味し、まだまだ不確かな部分が多いことが明らかとなり、排出インベントリについてもさらに検討を加えることが必要である。

そのほかにも、小規模なチャンバーを用いた SOA の生成法、汚染ガスの除去、粒子の細胞への直接曝露法の開発、GC/MS、LC/MS 法を用いた成分分析や指標物質の検討、光イオン化法の改良など幅広く SOA の毒性、組成、動態を解明するための研究が行われ、研究当初に比べ SOA に対する理解が格段に深くなった。

本研究を通じて SOA を含む粒子状物質の削減のためには以下のような課題があることが整理された。そのうちのいくつかを挙げると、

- 1) 野焼き、調理、など未把握な発生源からの VOC、SVOC、POA の排出量の把握、自動車などや植物からの VOC、SVOC、POA の排出量の精緻化
- 2) POA からの SVOC の蒸発と SVOC からの SOA 生成機構の解明
- 3) OA 濃度改善のためのシミュレーション中の OA の反応機構、粒子化、収率などの検討
- 4) 観測とシミュレーション結果を結び付ける指標物質の検討
- 5) 毒性評価のための SOA の細胞への効率的な直接曝露法の開発
- 6) 系統的な SOA の毒性評価
- 7) 過酸化物質など毒性を誘発する物質の解明
- 8) 化学組成に基づく粒子状物質の健康影響調査

である。これらのことが解明できれば、SOA を含む粒子状物質の動態やその影響に対する理解が飛躍的に進み、粒子状物質の削減のための方向性を示すことができると考えられる。

[資 料]

## I 研究の組織と研究課題の構成

### 1 研究の組織

#### [A 研究担当者]

プロジェクトグループリーダー	
地域環境研究センター	高見昭憲
地域環境研究センター	大原利眞
	佐藤 圭
	森野 悠
	加藤吉康 <sup>*)</sup>
環境リスク研究センター	平野靖史郎
	古山昭子
	藤谷雄二
環境計測研究センター	今村隆史
	田邊 潔
	伏見暁洋
	瀬田孝将
	磯崎 輔 <sup>*)</sup>
環境健康研究センター	新田裕史
	伊藤智彦
社会環境システム研究センター	松橋啓介

注) <sup>\*)</sup> は、平成 24 年 3 月以前に所属していた研究者を示す。

#### [B 客員研究員]

##### 客員研究員

小林伸治	(平成 21 年度～平成 23 年度)
米澤健一	(平成 21 年度～平成 23 年度)

#### [C 協力研究者]

森川多津子	(日本自動車研究所)	(平成 21 年度～平成 23 年度)
長谷川就一	(埼玉県環境科学国際センター)	(平成 21 年度～平成 23 年度)
米持真一	(埼玉県環境科学国際センター)	(平成 21 年度～平成 23 年度)
速水 洋	(電力中央研究所)	(平成 21 年度～平成 23 年度)

### 2 研究課題と担当者 (\*客員研究員)

#### (1) サブテーマ 1: SOA の毒性評価

平野靖史郎・古山昭子・藤谷雄二・伊藤智彦・高見昭憲・佐藤 圭・今村隆史・磯崎 輔・田邊 潔・伏見暁洋

(2) サブテーマ2：SOAの組成分析

高見昭憲・佐藤 圭・加藤吉康・今村隆史・瀬田孝将・磯崎 輔・田邊 潔・伏見暁洋

(3) サブテーマ3：SOAの動態解明

大原利眞・森野 悠・田邊 潔・伏見暁洋・高見昭憲・佐藤 圭・平野靖史郎・古山昭子・藤谷雄二・  
小林伸治\*・米澤健一\*・松橋啓介・新田裕史

## II 研究成果発表一覧

### 1 誌上発表

発表者・(刊年)・題目・掲載誌・巻(号)・頁

#### 【査読あり】

Aikawa M., Ohara T., Hiraki T., Oishi O., Tsuji A., Yamagami M., Murano K., Mukai H. (2010) Significant geographic gradients in particulate sulfate over Japan determined from multiple-site measurements and a chemical transport model: Impacts of transboundary pollution from the Asian continent. *Atmos. Environ.*, 44 (3), 381-391

Akiyoshi H., Zhou L.B., Yamashita Y., Sakamoro K., Yoshiki M., Nagashima T., Takahashi M., Kurokawa J., Takigawa M., Imamura T. (2009) A CCM simulation of the breakup of the Antarctic polar vortex in the years 1980-2004 under the CCMVal scenarios. *J. Geophys. Res.*, 114, D03103

Akiyoshi H., Yamashita Y., Sakamoto K., Zhou L.B., Imamura T. (2010) Recovery of stratospheric ozone in calculations by the Center for Climate System Research/National Institute for Environmental Studies chemistry-climate model under the CCMVal-REF2 scenario and a no-climate-change run. *J. Geophys. Res.*, 115, D19301

有賀敏典, 松橋啓介, 米澤健一 (2011) 自然増減と社会増減を明示的に考慮した地域内人口分布の変化 - 1980年から2005年までの全国国勢調査・基準地域メッシュデータを用いて - . 都市計画論文集, 46 (3), 847-852

有賀敏典, 松橋啓介, 青野貞康, 大森宣暁 (2011) 交通手段転換と勤務時間帯の変更を同時に考慮したモビリティ・マネジメント. 土木学会論文集 D3 (土木計画学), 67 (5), I\_1157-I\_1164

有賀敏典, 松橋啓介, 米澤健一 (2011) 自然増減と社会増減を明示的に考慮した地域内人口分布の変化 - 1980年から2005年までの全国国勢調査・基準地域メッシュデータを用いて - . 都市計画論文集, 46 (3), 847-852

Fujitani Y., Saitoh K., Fushimi A., Takahashi K., Hasegawa S., Tanabe K., Kobayashi S., Furuyama A., Hirano S., Takami A. (2012) Effect of isothermal dilution on emission factors of organic carbon and n-alkanes in the particle and gas phases of diesel exhaust. *Atmospheric Environment*, in press

藤谷雄二, 佐藤圭, 古山昭子, 伏見暁洋, 伊藤智彦, 田邊潔, 平野靖史郎, 今村隆史, 高見昭憲 (2012) 二次生成有機エアロゾルの毒性評価を目指した小規模チャンバーによる粒子発生法評価. エアロゾル研究, in press

Fushimi A., Saitoh K., Fujitani Y., Hasegawa S., Takahashi K., Tanabe K., Kobayashi S. (2011) Organic-rich nanoparticles (diameter: 10-30 nm) in diesel exhaust: Fuel and oil contribution based on chemical composition. *Atmospheric Environment*, 45 (33), 6326-6336

Fushimi A., Uchida M., Hasegawa S., Takahashi K., Kondo M., Morino Y., Shibata Y., Ohara T., Kobayashi S., Tanabe K. et al. (2011) Radiocarbon ( $^{14}\text{C}$ ) diurnal variations in fine particles at sites downwind from Tokyo, Japan in summer. *Environmental Science and Technology*, 45 (16), 6784-6792

伏見暁洋, 森野悠, 高見昭憲, 大原利眞, 田邊潔 (2011)  $\text{PM}_{2.5}$ の実態解明に向けて - 最近の研究と今後の課題 - . 大気環境学会誌, 46 (2), 84-100

Fushimi A., Hashimoto S., Ieda T., Ochiai N., Takazawa Y., Fujitani Y., Tanabe K. (2012) Thermal desorption-comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled with tandem mass spectrometry for trace determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives, *J. Chromatogr. A*, in Press

Hara Y., Uno I., Shimizu A., Sugimoto N., Matsui I., Yumimoto K., Kurokawa J., Ohara T., Liu Z. (2011) Seasonal characteristics of spherical aerosol distribution in eastern Asia: Integrated analysis using ground/space-based lidars and a chemical transport model. *Scientific Online Letters on the Atmosphere*, 7, 121-124

橋本征二, 大迫政浩, 阿部直也, 稲葉陸太, 田崎智宏, 南齋規介, 藤井実, 松橋啓介, 森口祐一 (2009) 近未来の資源・廃棄物フローおよび資源循環・廃棄物管理システムに関するシナリオ・プランニング. 土木学会論文集 G, 65 (1), 44-56

Hashimoto S., Takazawa Y., Fushimi A., Tanabe K., Shibata Y., Ieda T., Ochiai N., Kanda O., Ohura T., Tao Q., Reichenbach S. E. (2011) Global and selective detection of organohalogen in environmental samples by comprehensive two-dimensional gas chromatography-tandem mass spectrometry and high-resolution time-of-flight mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, 1218, 3799-3810

- 日置正, 紀本岳志, 長谷川就一, 向井人史, 大原利眞, 若松伸司 (2009) 松山, 大阪, つくばで観測した浮遊粉じん中金属元素濃度比による長距離輸送と地域汚染特性の解析. 大気環境学会誌, 44 (2), 91-101
- 平野靖史郎 (2010) PM<sub>2.5</sub>-第3講 PM<sub>2.5</sub>の毒性. 大気環境学会誌, 45 (5), A69-A73
- Iijima A., Sato K., Fujitani Y., Fujimori E., Saito Y., Tanabe K., Ohara T., Kozawa K., Furuta N. (2009) Clarification of the predominant emission sources of antimony in airborne particulate matter and estimation of their effects on the atmosphere in Japan. *Environ.Chem.*, 6 (2), 122-132
- Inoue Ken-ichiro, Koike E., Yanagisawa R., Hirano S., Nishikawa M., Takano H. (2009) Effects of multi-walled carbon nanotubes on a murine allergic airway inflammation model. *Toxicol.Appl.Pharmacol.*, 237 (3), 306-316
- Inoue Ken-ichiro, Fujitani Y., Masako Kiyono, Hirano S., Takano H. (2011) In vitro effects of nanoparticle-rich diesel exhaust particles on splenic mononuclear cells. *Immunopharmacology and Immunotoxicology*, 33 (3), 519-524
- 磯崎輔 (2009) 芳香族分子における配座異性体固有の分光学的特性. 分光研究, 58 (2), 62-70
- 板橋秀一, 弓本桂也, 鶴野伊津志, 大原利眞, 黒川純一, 清水厚, 山本重一, 大石興弘, 岩本眞二 (2009) 2007年春季に発生した東アジア域スケールの広域的越境汚染の化学輸送モデル CMAQ による解析. 大気環境学会誌, 44 (4), 175-185
- Itoh N., Fushimi A., Yarita T., Aoyagi Y., Numata M. (2011) Accurate quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons in dust samples using microwave-assisted solvent extraction combined with isotope-dilution mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 699 (1), 49-56
- Jimenez L., Canagaratna M.R., Donahue N.M., Prevot A.S.H., Zhang Q., Kroll J.H., DeCarlo P.F., Takami A., Miyoshi T., Hatakeyama S. et al. (2009) Evolution of organic aerosols in the atmosphere. *Science*, 326 (11), 1525-1529
- 神成陽容, 大原利眞 (2009) オゾン週末効果反転現象のメカニズム. 大気環境学会誌, 44 (2), 82-90
- Kanno S., Watanabe K., Yamagishi I., Hirano S., Minakata K., Gonmori K., Suzuki O. (2011) Simultaneous analysis of cardiac glycosides in blood and urine by thermoresponsive LC-MS-MS. *Anal.Bioanal.Chem.*, 399 (3), 1141-1149
- 加藤秀樹, 小林伸治, 近藤美則, 松橋啓介 (2009) 一般道における最高速度抑制のエコドライブ効果に関する評価. 第29回交通工学研究発表会論文集, 209-212
- 加藤秀樹, 小林伸治, 近藤美則, 松橋啓介 (2010) 長期実走行データに基づいたCO<sub>2</sub>排出量に関する寄与要因の推定. 自動車技術会論文集, 41 (5), 1155-1160
- 加藤秀樹, 松橋啓介, 小林伸治, 近藤美則 (2010) 交通量・信号制御の影響を考慮したエコドライブ効果の評価. 土木計画学研究・論文集, 27 (5), 917-924
- 加藤秀樹, 小林伸治, 近藤美則, 松橋啓介 (2010) 長期実走行データに基づいたCO<sub>2</sub>排出量に関する寄与要因の推定. 自動車技術会論文集, 41 (5), 1155-1160
- 加藤秀樹, 松橋啓介, 小林伸治, 近藤美則 (2010) 交通量・信号制御の影響を考慮したエコドライブ効果の評価. 土木計画学研究・論文集, 27 (5), 917-924
- Kato H., Kondo Y., Matsubashi K., Kobayashi S. (2010) Carbon dioxide emission factors of HEVs depending on travel speed. 25th World Battery, Hybrid and Fuel Cell Electric Vehicle Symposium & Exhibition Proceedings,
- 川本俊弘, 新田裕史 (2010) “エコチル調査”の概要とコアセンターの役割. 医学のあゆみ, 235 (11), 1093-1098
- Kondo Y., Morino Y., Fukuda M., Kanaya Y., Miyazaki Y., Takegawa N., Tanimoto H., McKenzie R., Johnston P., Blake D.R. et al. (2008) Formation and transport of oxidized reactive nitrogen, ozone, and secondary organic aerosol in Tokyo. *J.Geophys.Res.*, 113, D21310
- Kondo Y., Takegawa N., Matsui H., Miyakawa T., Koike M., Miyazaki Y., Kanaya Y., Mochida M., Kuwata M., Morino Y. et al. (2010) Formation and transport of aerosols in Tokyo in relation to their physical and chemical properties: A review. *J.Meteorol.Soc.Japan*, 88 (4), 597-624
- 近藤美則, 加藤 秀樹, 松橋啓介, 米澤健一 (2011) 乗用車の長期間の利用実態から見た電気自動車の利用可能性評価. エネルギー・資源, 32 (5), 42-47
- Kondo Y., Ram K., Takegawa N., Sahu L., Morino Y., Liu X., Ohara T. (2012) Reduction of black carbon aerosols in Tokyo: Comparison of real-time observations with emission estimates. *Atmospheric Environment*, 54, 242-249

- Kuribayashi M., Ohara T., Shimizu A. (2011) Temporal variation and vertical structure of the marine atmospheric mixed layer over the East China Sea from mie-scattering Lidar Data. *Science Online Letters on the Atmosphere*, 7, 189-192
- Kurokawa J., Ohara T., Uno I., Hayasaki M., Tanimoto H. (2009) Influence of meteorological variability on interannual variations of springtime boundary layer ozone over Japan during 1981-2005. *Atmos.Chem.Phys.*, 9, 6287-6304
- Kurokawa J., Yumimoto K., Uno I., Ohara T. (2009) Adjoint inverse modeling of NO<sub>x</sub> emissions over eastern China using satellite observations of NO<sub>2</sub> vertical column densities. *Atmos.Environ.*, 43 (11), 1878-1887
- Li C., Taneda S., Taya K., Watanabe G., Li X., Fujitani Y., Ito Y., Nakajima T., Suzuki A.K. (2009) Effects of inhaled nanoparticle-rich diesel exhaust on regulation of testicular function in adult male rats. *Inhal.Toxicol.*, 21 (10), 803-811
- Li C., Taneda S., Taya K., Watanabe G., Li X., Fujitani Y., Nakajima T., Suzuki A.K. (2009) Effects of in utero exposure to nanoparticle-rich diesel exhaust on testicular function in immature male rats. *Toxicol.Lett.*, 185 (1), 1-8
- Li C., Li X., Suzuki A.K., Fujitani Y., Jigami J., Nagaoka K., Watanabe G., Taya K. (2012) Effects of exposure to nanoparticle-rich diesel exhaust on adrenocortical function in adult male mice. *Toxicology Letters*, 209 (3), 277-281
- 松橋啓介 (2009) 低炭素都市の実現に向けた LRT の役割. *IATSS Review*, 34 (2), 39-46
- 松橋啓介, 加藤秀樹 (2009) 低炭素社会に向けたエコドライブの役割. *環境情報科学*, 38 (4), 37-41
- 松橋啓介 (2009) Q27: 車のかしこい使い方. 国立環境研究所地球環境研究センター編著, ココが知りたい地球温暖化 (気象ブックス 26), 成山堂, 163-167.
- Matsui H., Koike M., Takegawa N., Kondo Y., Griffin R.J., Miyazaki Y., Yokouchi Y., Ohara T. (2009) Secondary organic aerosol formation in urban air: Temporal variations and possible contributions from unidentified hydrocarbons. *J.Geophys.Res.*, 114, D04201
- 松橋啓介 (2010) 運輸部門からの CO<sub>2</sub> 排出量の中長期的削減に向けた対策. 大西隆, 小林光編著, 低炭素都市, 学芸出版社, 82-103
- 松橋啓介 (2010) 第 1 章 自転車と環境. 都市型コミュニティサイクル研究会編, コミュニティサイクル, 化学工業日報社, 1-21
- 松橋啓介 (2010) 低炭素都市. 次世代自動車. 3R・低炭素社会検定実行委員会編, 3R・低炭素社会検定公式テキスト, ミネルヴァ書房, 350-351. 354-355
- 松橋啓介, 米澤健一, 有賀敏典 (2011) 市町村別乗用車 CO<sub>2</sub> 排出量の中長期的動向を踏まえた排出量削減率の検討. 都市計画論文集, 46 (3), 805-810
- Matsuhashi K. (2011) Reducing Carbon Dioxide Emissions in the Transport Sector. In: Onishi T., Kobayashi H. 編著, *Low-Carbon Cities*, Gakugei Shuppan-Sha, 84-104
- Morino Y., Chatani S., Hayami H., Sasaki K., Mori Y., Morikawa T., Ohara T., Hasegawa S., Kobayashi S. (2010) Evaluation of ensemble approach for O<sub>3</sub> and PM<sub>2.5</sub> simulation. *Asian J.Atmos.Environ.*, 4 (3), 150-156
- Morino Y., Takahashi K., Fushimi A., Tanabe K., Ohara T., Hasegawa S., Uchida M., Takami A., Yokouchi Y., Kobayashi S. (2010) Contrasting diurnal variations in fossil and nonfossil secondary organic aerosol in urban outflow, Japan. *Environ. Sci.Technol.*, 44 (22), 8581-8586
- 森野悠, 茶谷聡, 速水洋, 佐々木寛介, 森康彰, 森川多津子, 大原利眞, 長谷川就一, 小林伸治 (2010) 大気質モデルの相互比較実験による O<sub>3</sub>, PM<sub>2.5</sub> 予測性能の評価 - 2007 年夏季, 関東の事例. *大気環境学会誌*, 45 (5), 212-226
- Morino Y., Ohara T., Kurokawa J., Kuribayashi M., Uno I., Hara H. (2011) Temporal variations of nitrogen wet deposition across Japan from 1989 to 2008. *J.Geophys.Res.*, 116, D06307
- Morino Y., Ohara T., Yokouchi Y., Oki A. (2011) Comprehensive source apportionment of volatile organic compounds using observational data, two receptor models, and an emission inventory in Tokyo metropolitan area. *J.Geophys.Res.*, 116, D02311
- Nagashima T., Ohara T., Sudo K., Akimoto H. (2010) The relative importance of various source regions on East Asian surface ozone. *Atmos.Chem.Phys.*, 10, 11305-11322

- Nakayama T., Matsumi Y., Sato K., Imamura T., Yamazaki A., Uchiyama A. (2010) Laboratory studies on optical properties of secondary organic aerosols generated during the photooxidation of toluene and the ozonolysis of  $\alpha$ -pinene. *J. Geophys. Res.*, 115, D24204
- Nakao S., Clark C., Tang P., Sato K., Cocker D. III (2011) Secondary organic aerosol formation from phenolic compounds in the absence of  $\text{NO}_x$ . *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11 (20), 10649–10660
- Naser T.M., Kanda I., Ohara T., Sakamoto K., Kobayashi S., Nitta H., Nataami T. (2009) Analysis of traffic-related  $\text{NO}_x$  and EC concentrations at various distances from major roads in Japan. *Atmos. Environ.*, 43 (15), 2379–2390
- Nishimura N., Nishimura H., Ito T., Miyata C., Izumi K., Fujimaki H., Matsumura F. (2009) Dioxin-induced up-regulation of the active form of vitamin D is the main cause for its inhibitory action on osteoblast activities leading to developmental bone toxicity. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 236 (3), 301–309
- 新田裕史 (2009) 疫学研究に求められる課題と展望. *大気環境学会誌*, 44 (6), 384–386
- 新田裕史 (2009) 大気汚染と小児呼吸器疾患. *小児科*, 50 (3), 347–353
- Nitta H., Yamazaki S., Omori T., Sato T. (2010) An introduction to epidemiologic and statistical methods useful in environmental epidemiology. *J. Epidemiol.*, 20 (3), 177–184
- 新田裕史 (2010) 「子どもの健康と環境に関する全国調査」(エコチル調査)の概要. *日本周産期・新生児医学会雑誌*, 46 (4), 955–957
- Noguchi K., Itoh H., Shibasaki T., Hayashida S., Uno I., Ohara T., Richter A., Burrows J.P. (2009) Comparison of tropospheric  $\text{NO}_2$  observations by GOME and the air-quality monitoring network around Tokyo, Japan. *J. Remote Sens. Soc. Jpn.*, 29 (2), 398–409
- Noguchi K., Richter A., Bovensmann H., Hilboll A., Burrows J.P., Irie H., Hayashida S., Morino Y. (2011) A feasibility study for the detection of the diurnal variation of tropospheric  $\text{NO}_2$  over Tokyo from a geostationary orbit. *Advances in Space Research*, 48 (9), 1551–1564
- Ochiai N., Ieda T., Sasamoto K., Takazawa Y., Hashimoto S., Fushimi A., Tanabe K. (2011) Stir bar sorptive extraction and comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to high-resolution time-of-flight mass spectrometry for ultra-trace analysis of organochlorine pesticides in river water. *J. Chromatogr. A.*, 1218, 6851–6860
- Saito T., Nitta H., Kudo O., Yamamoto S., Akiba S., Honda Y., Kurokawa Y., Kabuto M. et al. (2010) Power-Frequency magnetic fields and childhood brain tumors: A case-control study in Jpn. *J. Epidemiol.*, 20 (1), 54–61
- 齊藤勝美, 長谷川就一, 伏見暁洋, 藤谷雄二, 高橋克行, 小林伸治, 田邊潔, 若松伸司 (2011) 沿道大気における微小粒子状物質 ( $\text{PM}_{2.5}$ ) の化学成分特徴と経時的挙動. *大気環境学会誌*, 46 (3), 164–171
- Sato K., Takami A., Iozaki T., Hikida T., Shimono A., Imamura T. (2010) Mass spectrometric study of secondary organic aerosol formed from the photo-oxidation of aromatic hydrocarbons. *Atmos. Environ.*, 44 (8), 1080–1087
- Sato K., Nakao S., Clark C. H., Qi L., Cocker III D. R. (2011) Secondary organic aerosol formation from the photooxidation of isoprene, 1,3-butadiene, and 2,3-dimethyl-1,3-butadiene under high  $\text{NO}_x$  conditions. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11 (14), 7301–7317
- Sato K., Takami A., Kato H., Seta T., Fujitani Y., Hikida T., Shimono A., Imamura T. (2012) AMS and LC/MS analyses of SOA from the photooxidation of benzene and 1,3,5-trimethylbenzene in the presence of  $\text{NO}_x$ : effects of chemical structure on SOA aging. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12 (10), 4667–4682
- 菅田誠治, 大原利真, 黒川純一, 早崎将光 (2011) 大気汚染予測システム (VENUS) の構築と検証. *大気環境学会誌*, 46 (1), 49–59
- 高橋克行, 伏見暁洋, 森野悠, 飯島明宏, 米持真一, 速水洋, 長谷川就一, 田邊潔, 小林伸治 (2011) 北関東における微小粒子状物質のレセプターモデルと放射性炭素同位体比を組み合わせた発生源寄与率推定. *大気環境学会誌*, 46 (3), 156–163
- 高見昭憲 (2011) 大気エアロゾルのモニタリング. 山下善之監修, 計測・モニタリング技術－化学計測・計装の最先端とその応用－, シーエムシー出版, 154–164
- Tanimoto H., Ohara T., Uno I. (2009) Asian anthropogenic emissions and decadal trends in springtime tropospheric ozone over Japan: 1998–2007. *Geophys. Res. Lett.*, 36, L23802

Tin-Tin-Win-Shwe, Mitsushima D., Yamamoto S., Fujitani Y., Funabashi T., Hirano S., Fujimaki H. (2009) Extracellular glutamate level and NMDA receptor subunit expression in mouse olfactory bulb following nanoparticle-rich diesel exhaust exposure. *Inhal.Toxicol.*, 21 (10), 828-836

Tin-Tin-Win-Shwe, 藤谷雄二, 平野靖史郎, 藤巻秀和 (2011) ナノ粒子画分の多いディーゼル排気ガスを曝露したマウスの海馬における学習・行動機能への影響. *日本衛生学雑誌*, 66 (4), 628-633

Turin T.C., Kita Y., Rumana N., Nakamura Y., Ueda K., Takashima N., Sugihara H., Morita Y., Ichikawa M., Nitta H. 他 (2012) Short-term exposure to air pollution and incidence of stroke and acute myocardial infarction in a Japanese population. *Neuroepidemiology*, 38 (2), 84-92

Ueda K., Nitta H., Ono M. (2009) Effects of fine particulate matter on daily mortality for specific heart diseases in Japan. *Circ.J.*, 73 (7), 1248-1254

Ueda K., Nitta H., Ono M., Takeuchi A. (2009) Estimating mortality effects of fine particulate matter in Japan: A comparison of time-series and case-crossover analyses. *J.Air Waste Manage.Assoc.*, 59 (10), 1212-1218

Ueda K., Nitta H., Odajima H. (2010) The effects of weather, air pollutants, and Asian dust on hospitalization for asthma in Fukuoka. *Environ.Health Prev.Med.*, 15 (6), 350-357

上田佳代, 新田裕史 (2011) PM<sub>2.5</sub> の健康影響と環境基準. *ファルマシア*, 47 (3), 253-258

Ueda K., Nagasawa S.Y., Nitta H., Miura K., Ueshima H. (2012) Exposure to particulate matter and long-term risk of cardiovascular mortality in Japan: NIPPON DATA80. *Journal of Atherosclerosis and Thrombosis*, 19 (3), 246-254

Xing J-H., Takahashi K., Yabushita A., Kinugawa T., Nakayama T., Matsumi Y., Tonokura K., Takami A., Imamura T., Sato K. et al. (2010) Characterization of aerosol particles in the Tokyo Metropolitan area using two different particle mass spectrometers. *Aerosol Sci.Technol.*, 45 (3), 315-326

Yamazaki S., Shima M., Ando M., Nitta H. (2009) Modifying effect of age on the association between ambient ozone and nighttime primary care visits due to asthma attack. *J.Epidemiol.*, 19 (3), 143-151

Yokota S., Takashima H., Ohta R., Saito Y., Miyahara T., Yoshida Y., Negura T., Senuma M., Usumi K., Hirabayashi N., Watanabe T., Horiuchi S., Fujitani Y., Hirano S., Fujimaki H. (2011) Nasal instillation of nanoparticle-rich diesel exhaust particles slightly affects emotional behavior and learning capability in rats. *The Journal of Toxicological Sciences*, 36 (3), 267-276

米澤健一, 松橋啓介 (2009) 自治体規模の違いによる自家用乗用車の CO<sub>2</sub> 排出量変化の要因分析. *都市計画論文集*, 44 (3), 109-114

Yonezawa K., Aoyagi-Usui M. (2010) Scenario analysis of generational change of farmland managers for a depopulated rural community in Japanese less favored areas. *Asian Rural Sociol.*, 4, 389-400

#### 【査読なし】

藤谷雄二 (2011) 環境中のナノ粒子の空間分布. *エアロゾル研究*, 26 (1), 72-73

伏見暁洋, 齊藤勝美, 林健太郎, 須藤重人, 小野圭介, 藤谷雄二, 世良耕一郎, 田邊潔 (2010) 野焼き実験による粒子の排出特性と元素組成. *NMCC 共同利用研究成果報文集* 17 (2010), 17, 197-201

加藤秀樹, 小林伸治 (2010) 交通流シミュレーションを用いたエコドライブ普及効果の評価. *自動車技術*, 64 (3), 51-56

Kondo Y., Kato H., Matsuhashi K. (2010) Evaluation of electric vehicles based on Long-term travel activity data of passenger cars. *25th World Battery, Hybrid and Fuel Cell Electric Vehicle Symposium & Exhibition Proceedings*,

工藤祐揮, 本瀬良子, 松橋啓介 (2010) 航続距離・充電時間を踏まえた電気自動車の普及可能性分析. *第38回環境システム研究論文発表会講演集*, 38, 127-132

松橋啓介 (2009) 2050 年低炭素社会に向けたビジョン構築. *日交研シリーズ A*, 462, 1-11

松橋啓介 (2009) 地球環境時代の交通システムのビジョンと実現策. *都市計画*, 279, 25-28

松橋啓介 (2009) 低炭素社会実現に向けた交通システム改善のポイント. *調査季報*, 164, 36-39

- 松橋啓介, 加藤秀樹 (2009) エコドライブの燃料消費量削減効果に関する研究. 室町泰徳編著, 運輸部門における温室効果ガス削減施策の長期的評価に関する研究 (日交研シリーズ A-489), 日本交通政策研究会, 11月23日
- 松橋啓介 (2011) 環境都市 (エコタウン) 実現に向けた中長期的目標と拠点連携型復興. 都市計画, (291), 109
- 松橋啓介 (2011) 持続可能な交通の分析を踏まえた低炭素都市の構築に関する研究. 環境科学会誌, 24 (1), 64-66
- 松橋啓介 (2011) 低炭素・省エネルギー社会を目指した交通・まちづくり施策の方向性. 次世代都市交通を中心としたまちづくりによるエネルギー利用に関する研究小委員会著, 次世代都市交通を中心としたまちづくりによるエネルギー利用報告書, 土木学会エネルギー委員会 次世代都市交通を中心としたまちづくりによるエネルギー利用報告書
- Nakamura R., Inoue K., Fujitani Y., Kiyono M., Hirano S., Takano H. (2011) In vitro study of the effect of nanoparticle-rich diesel exhaust particles on IL-18 production in splenocytes. *The Journal of Toxicological Sciences*, 36 (6), 823-827
- 新田裕史 (2009) 子どもの健康と環境に関する世界の研究動向. 科学技術動向, 9 (3), 20-28
- 新田裕史 (2009) 子供の健康と環境. 生活と環境, 54 (6), 3
- 新田裕史 (2011) エコチル調査の計画と今後の展開. 日本周産期・新生児医学会雑誌, 47 (4), 741-743
- 新田裕史 (2011) エコチル調査の特徴と米国の動向. 季刊 ビオフィリア, 7 (3), 71-73
- 新田裕史 (2011) 大気汚染の健康影響. 生活と環境, 56 (2), 1
- 新田裕史 (2011) 被災地の生活と環境を想う. 生活と環境, (10), 1
- 大原利眞 (2009) 越境大気汚染 - 広域的な光化学オゾン汚染の現状と要因 -. グローバルネット, (222), 18-19
- 大原利眞 (2009) 光化学大気汚染 - 越境大気汚染問題としての広域移流の最近研究から -. 資源環境対策, 45, 75-80
- 大原利眞 (2011) PM<sub>2.5</sub> の現状と課題, 空気清浄, 48 (5), 3-9
- 大原利眞 (2011) なぜ, 日本の山岳や島嶼でオゾン濃度が上昇しているのか?, 日本生態学会誌, 61, 77-81
- 大原利眞 (2011) 大気汚染の数値モデリングと排出インベントリに関する研究 - 大気環境の統合研究をめざして -, 大気環境学会誌, 46, 201-208
- 齊藤勝美, 世良耕一郎, 伏見暁洋, 藤谷雄二, 田邊潔 (2009) 大気 PIXE 法によるエンジンオイル中元素の定量化. NMCC 共同利用研究成果報文集 16, 16, 134-137
- 佐藤圭, 今村隆史 (2010) 大気中での光化学有機エアロゾル生成. 光化学, 41 (1), 91-96
- 佐藤圭, 竹谷文一, 桜井博, 中尾俊介 (2010) アメリカエアロゾル学会第 29 回年会参加報告. エアロゾル研究, 25 (4), 383-385
- 佐藤圭, 中山智喜, 桑田幹哲, 藤谷雄二, 中澤卓也, 田島奈穂子 (2012) アメリカエアロゾル学会第 30 回年会参加報告. エアロゾル研究, 27 (1), 108-111
- 高見昭憲 (2010) 東アジアにおける越境大気汚染と観測. 中国・日本科学最前線 - 研究の現場から - 2010 年版, 225-228
- 高見昭憲 (2010) 東アジアにおける大気環境を探る - 微粒子の観測. 化学と工業, 74 (8), 409-411
- 上田佳代, Ng Chris Fook Sheng, 新田裕史 (2012) 光化学オキシダントの健康影響 ~ 20 都市研究の結果と海外の知見 ~. 大気環境学会誌, 47 (1), A9-A11

Akiyoshi H., Yamashita Y., Sakamoto K., Zhou L.B., Imamura T. (2009) Ozone and halogen recovery time in the future stratosphere calculated by the CCSR/NIES CCM under the CCMVal-REF2 scenario and a no-climate-change run. IGAC-SPARC Jt. Workshop, Abstracts, 16

秋吉英治, 山下陽介, 坂本圭, Zhou Libo, 今村隆史 (2009) CCSR/NIES 化学気候モデルを用いた CCMVal-REF2 シナリオ実験と気候固定実験における成層圏オゾンとハロゲン濃度の回復時期. 日本地球惑星科学連合 2009 年大会, 同予稿集, F207-007

有賀敏典, 松橋啓介, 青野貞康, 大森宣暁 (2010) 交通手段転換と勤務時間帯の変更を同時に考慮したモビリティ・マネジメントに関する研究. 第 42 回土木計画学研究発表会, 同予稿集

有賀敏典, 松橋啓介, 米澤健一 (2011) 国勢調査基準地域メッシュデータを用いた地域内人口分布の経年変化. 環境科学会 2011 年会, 環境科学会 2011 年会予稿集, 27

芦名秀一, 藤野純一, 米澤健一, 有賀敏典, 松橋啓介 (2011) 日本における地域エネルギーシステム需給分布を考慮した低炭素型エネルギーシステムの実現可能性検討. エネルギー・資源学会 第 27 回エネルギーシステム・経済・環境コンファレンス, 同講演論文集, 22

Clark C.H., Nakao S., Sato K., Qi Li, Asa-Awuku A., Cocker D.R. (2010) Chemical characterization by particle into liquid sampling directly coupled to an accurate mass time-of-flight mass spectrometer (PILS-ToF) of secondary organic aerosol (SOA). 29th Annu.Conf., Abstracts, 67

Clark C., Nakao S., Sato K., Asa-Awuku A., Cocker D. III (2011) Temperature dependence of secondary organic aerosol particle-phase products from isoprene dark ozonolysis and NO photooxidation. AAAR 30th Annual conference, 2011 AAAR Annual conference Abstracts, 5E.9

江端英和, 藤原衛, 武直子, 村山等, 大原利真 (2009) 新潟県内におけるオゾンの生成に寄与する揮発性有機化合物の測定. 第 50 回大気環境学会年会, 同講演要旨集, 305

江端英和, 藤原衛, 武直子, 村山等, 大原利真 (2010) 新潟県内におけるオゾンの生成に寄与する揮発性有機化合物の測定 (第 2 報). 第 51 回大気環境学会年会, 同講演予稿集, 312

藤谷雄二 (2010) リアルタイム自排微粒子解析装置 (EEPS) を用いた沿道近傍の大気環境測定. 第 7 回エアロゾルシンポジウム, 同予稿集, 3-9

藤谷雄二 (2010) 環境中や工業ナノ材料の作業現場でのナノ粒子・個数としての吸入曝露量について. 第 51 回大気環境学会年会, 同講演要旨集, 214-215

藤谷雄二, 猪俣敏, 関本奏子, 谷本浩志, 山田裕之, 堀重雄, 下野彰夫, 正田利秀 (2010) ディーゼル車排ガス中のガス状ニトロ有機化合物の排出. 第 51 回大気環境学会年会, 同講演要旨集, 367

藤谷雄二, 田邊潔, 高見昭憲 (2010) DMA-APM 法によるディーゼル粒子の単分散化の研究. 第 27 回エアロゾル科学・技術研究討論会, 同予稿集, 41-42

Fujitani Y., Sakamoto T., Misawa K. (2011) Novel Method for Investigation of Internal Mixture of Diesel Nanoparticle. AAAR 30th Annual conference, 2011 AAAR Annual conference Abstracts

藤谷雄二, 坂本哲夫, 三澤健太郎 (2011) FIB-SIMS を用いたディーゼル粒子の内部混合状態の計測. 第 7 回エアロゾル学会若手フォーラム, 第 7 回エアロゾル学会若手フォーラムプログラム

藤谷雄二, 坂本哲夫, 三澤健太郎 (2011) ディーゼルナノ粒子の内部混合状態計測への挑戦. 第 28 回エアロゾル科学・技術研究討論会, 第 28 回エアロゾル科学・技術研究討論会講演要旨集, 179-180

藤谷雄二, 坂本哲夫, 三澤健太郎 (2011) ディーゼル起源ナノ粒子内部混合状態の新しい計測法. 第 28 回エアロゾル科学・技術研究討論会, 第 28 回エアロゾル科学・技術研究討論会講演要旨集, 131-132

藤谷雄二, 坂本哲夫, 三澤健太郎 (2011) ディーゼル起源ナノ粒子内部混合状態の新しい計測法. 第 52 回大気環境学会年会, 第 52 回大気環境学会年会講演要旨集, 212

藤谷雄二, 猪俣敏, 谷本浩志, 齊藤伸治, 奥沢和浩, 伏見暁洋 (2011) 陽子移動反応質量分析計を用いた幹線道路沿道でのニトロ有機化合物の高時間分解測定. 第 52 回大気環境学会年会, 第 52 回大気環境学会年会講演要旨集, 301

Fujitani Y., Sakamoto T., Misawa K. (2012) Internal mixture of diesel nanoparticles from FIB-SIMS microscopy. International symposium on aerosol studies explored by electron microscopy, Program of International symposium on aerosol studies explored by electron microscopy

藤谷雄二 (2012) 幹線道路近傍の大気環境中におけるナノ粒子の曝露調査. 大気環境学会健康影響分科会・関東支部健康部会共催セミナー, 大気環境学会健康影響分科会・関東支部健康部会共催セミナープログラム

藤谷雄二, 坂本哲夫, 三澤健太郎 (2012) FIB-SIMS を用いたディーゼル粒子の内部混合状態の計測. 第 11 回 PM 測定・評価部門委員会, なし

Fukuda S., Uchida R., Nakagawa K., Sato K., Imamura T. (2009) Effect of enhanced UV radiation on photochemical ozone and aerosol formation. Int. Workshop Chem. Earth's Atmos., Abstracts, P-24

福田さや花, 内田里沙, 中川和道, 磯崎輔, 佐藤圭, 今村隆史 (2009) 光化学オゾンおよび SOA の生成に対する紫外線増大の影響. 第 15 回大気化学討論会, 同講演要旨集, P-58

福田さや花, 内田里沙, 中川和道, 佐藤圭, 今村隆史 (2009) トルエンからの光化学有機エアロゾル生成 - 紫外線依存性. 2009 年光化学討論会, 同予稿集

福井哲央, 大原利真, 神成陽容, 大泉毅, 武直子, 中田誠, 山下研 (2009) 新潟県におけるオゾンの時間・空間分布のモデル解析. 第 50 回大気環境学会年会, 同講演要旨集, 306

福井哲央, 大原利真, 神成陽容, 大泉毅, 武直子, 中田誠, 山下研 (2010) 新潟県におけるオゾン前駆物質の排出削減効果のモデル解析. 第 51 回大気環境学会年会, 同講演要旨集, 311

古濱彩子, 白石寛明, 今村隆史, 武次徹也 (2012) アミンと O<sub>3</sub> または OH との複合体の構造予測. 第 15 回理論化学討論会, 同予稿集, 103

古山昭子 (2009) ディーゼル排ガス曝露肺における遺伝子発現変化. 大気環境学会健康影響分科会 (関東支部健康影響部分共催) 講演会, なし

伏見暁洋, 橋本俊次, 田邊潔, 小林伸治, 家田曜世, 落合伸夫, 笹本喜久男, 星純也 (2009) 加熱脱着 GC/MS による極微量粒子中 PAHs oxy-PAHs nitro-PAHs, methyl-PAHs の定量に向けた基礎検討. 第 18 回環境化学討論会, 同講演要旨集, 718-719

伏見暁洋, 橋本俊次, 田邊潔, 小林伸治, 家田曜世, 落合伸夫, 笹本喜久男, 星純也 (2009) 加熱脱着 GC/MS による大気粒子及びディーゼル排気粒子中 PAHs (oxy, nitro, methyl 化体を含む) の高感度定量. 第 15 回大気化学討論会, 同講演要旨集, 51

伏見暁洋, 齊藤勝美, 藤谷雄二, 長谷川就一, 高橋克行, 世良耕一郎, 田邊潔, 小林伸治 (2009) ディーゼル排出ナノ粒子 (< 30nm) の化学組成と由来. 第 15 回 NMCC 共同利用研究成果発表会, 同予稿集, 9

伏見暁洋, 和穎朗太, 内田昌男, 加藤和浩, 近藤美由紀, 長谷川就一, 森野悠, 小林伸治, 柴田康行, 田邊潔他 (2009) 2007 年夏季関東における微小粒子広域観測とモデリング (9) 全炭素中 (14) C の経時変化と由来解析. 第 50 回大気環境学会年会, 同講演要旨集, 459

伏見暁洋, 橋本俊次, 家田曜世, 落合伸夫, 高澤嘉一, 小林伸治, 田邊潔 (2010) 加熱脱着 GCxGC-MS/MS による PAH 及び PAH 誘導体の一斉定量. 第 19 回環境化学討論会, 同講演要旨集, 30-31

伏見暁洋, 齊藤勝美, 藤谷雄二, 長谷川就一, 高橋克行, 田邊潔, 小林伸治 (2010) 詳細化学組成に基づくディーゼル排出ナノ粒子に対するオイル寄与率の定量的推定. 第 51 回大気環境学会年会, 同講演要旨集, 508

Fushimi A., Uchida M., Hasegawa S., Takahashi K., Kondo M., Morino Y., Shibata Y., Ohara T., Kobayashi S., Tanabe K. et al. (2011) Radiocarbon Diurnal Variations in Fine Particles at Sites Downwind from Tokyo, Japan in Summer. The 4th East Asia AMS Symposium, Abstracts of The 4th East Asia AMS Symposium, 188-189

伏見暁洋 (2011) ディーゼル排気中の有機ナノ粒子 (粒径 10-30nm). 第 7 回日本エアロゾル学会若手フォーラム - ディーゼル排ガス微粒子を最先端計測で追う -, 第 7 回日本エアロゾル学会若手フォーラム - ディーゼル排ガス微粒子を最先端計測で追うプログラム

伏見暁洋, 齊藤勝美, 林健太郎, 小野圭介, 須藤重人, 藤谷雄二, 世良耕一郎, 高見昭憲, 田邊潔 (2011) 稲わら等の野焼き実験により排出される粒子の化学組成. 第 20 回環境化学討論会, 第 20 回環境化学討論会講演要旨集

Fushimi A., Hasegawa S., Kondo M., Uchida M., Tanabe K., Morino Y., Ohara T., Xu J., Hao J. (2012) Radiocarbon (14C) measurements in fine particles at Beijing and Tokyo. Joint Seminar on Formation Mechanism of Photochemical ozone, VOCs, PM<sub>2.5</sub> in Mexico, China and Japan, Abstracts, 36

伏見暁洋, 齊藤勝美, 林健太郎, 須藤重人, 小野圭介, 常田雅子, 藤谷雄二, 世良耕一郎, 高見昭憲, 田邊潔 (2012) 農作物残渣の野焼きで排出される粒子の化学組成. 第17&18回NMCC共同利用研究成果発表会, 同予稿集, 17  
後藤祐樹, 中山智喜, 松見豊, 佐藤圭, 今村隆史 (2011) 二次有機エアロゾルの密度と化学成分の関係. 第17回大気化学討論会, 第17回大気化学討論会講演要旨集, P41

Hara H., Sato H., Bulugan T., Oizumi T., Ohara T. (2009) Precipitation with pH3.80 at a remote site in Mongolia. WMO/GAW Meet.

Hara Y., Yumimoto K., Uno I., Shimizu A., Ohara T., Sugimoto N. (2009) Seasonal variation of aerosols distribution in East Asia based on ground and space lidar observation and a chemical transport model. Int.Symp.Atmos.Light Scattering Remote Sensing, Abstracts, 35-36

Hara Y., Yumimoto K., Uno I., Shimizu A., Sugimoto N., Ohara T. (2009) Seasonal variation of spherical aerosols distribution in East Asia based on ground and space Lidar observation and a chemical transport model. AGU 2009 Fall Meet., Abstracts, A21A-0125

原由香里, 鶴野伊津志, 清水厚, 杉本伸夫, 大原利眞 (2009) 地上/衛星搭載ライダーと化学物質輸送モデルにより示された東アジア域における球形エアロゾル分布の季節変動. 日本気象学会 2009年度秋季大会, 同講演予稿集, 372

Hara Y., Uno I., Shimizu A., Sugimoto N., Matsui I., Kurokawa J., Ohara T., Liu Z., Zhang Y., Liu X., Wang Z. (2010) An integrated analysis of spherical aerosol distribution in Eastern Asia based on ground/space-based Lidar and a chemical transport model. 25th Int.Laser Radar Conf., Abstracts, 64

Hara Y., Shimizu A., Uno I., Sugimoto N., Matsui I., Kurokawa J., Ohara T. (2011) Spherical aerosols distribution and the long-term trend in eastern Asia derived from Lidar measurements, passive satellite remote sensing and a chemical transport model. The 8th international conference on acid deposition, Abstracts of The 8th international conference on acid deposition, 130-131

林健太郎, 須藤重人, 小野圭介, 伏見暁洋, 藤谷雄二, 田邊潔 (2011) 作物残渣の焼却に伴う温室効果ガスおよび無機エアロゾルの発生. 第52回大気環境学会年会, 第52回大気環境学会年会講演要旨集, 474

本田靖, 中井里史, 小野雅司, 田村憲治, 新田裕史, 上田佳代 (2011) 浮遊粒子状物質が死亡に及ぼす影響の季節・都市による相違. 第81回日本衛生学会学術総会, 日衛誌, 66 (2), 387

飯島明宏, 佐藤啓市, 藤谷雄二, 藤森英治, 斎藤由倫, 田邊潔, 大原利眞, 小澤邦壽, 古田直紀 (2009) 大気中エアロゾル中アンチモンの発生源解析. 第50回大気環境学会年会, 同講演要旨集, 467

Imamura T., Sato K., Nakayama T., Matsumi Y. (2009) Formation and optical property of secondary organic aerosol from photooxidation of aromatic hydrocarbons. Int.Workshop Chem.Earth's Atmos., Abstracts, I-08

今村隆史, 福田さや花, 内田里沙, 佐藤圭, 中川和道 (2010) トルエン光酸化反応系での二次有機エアロゾル生成に対するUV-B強度依存. 2010年光化学討論会, 同予稿集, 9

猪俣敏, 谷本浩志, 藤谷雄二, 山田裕之, 堀重雄, 下野彰夫, 疋田利秀 (2010) PTR-MSを用いたディーゼル車排ガス中含窒素有機化合物のリアルタイム計測. 第58回質量分析総合討論会/第1回アジア・オセアニア質量分析会議, 同予稿集, 114

猪俣敏, 谷本浩志, 藤谷雄二, 山田裕之, 堀重雄, 下野彰夫, 疋田利秀 (2010) ディーゼル車排ガス中の含窒素有機化合物のリアルタイム計測. 自動車技術会2010年春季大会学術講演会, 学術講演会前刷集, 49-10, 11-13

猪俣敏, 谷本浩志, 伏見暁洋, 佐藤圭, 藤谷雄二, 山田裕之, 下野彰夫, 疋田利秀 (2011) ディーゼル車から排出されるニトロ有機化合物. 第28回エアロゾル科学・技術研究討論会, 第28回エアロゾル科学・技術研究討論会講演要旨集, 227-228

猪俣敏, 藤谷雄二, 谷本浩志, 齊藤伸治, 奥沢和浩, 伏見暁洋 (2011) PTR-MSを用いた幹線道路沿道でのニトロ有機化合物の高時間分解測定. 第17回大気化学討論会, 第17回大気化学討論会講演要旨集, 2K8

- 石井克巳, 藤谷雄二 (2009) 道路沿道の両側における大気中ナノ粒子の粒径分布調査 (2). 第50回大気環境学会年会, 同講演要旨集, 529
- 石井克巳, 藤谷雄二 (2010) 道路沿道における冬期大気中ナノ粒子の粒径分布調査. 第51回大気環境学会年会, 同講演要旨集, 270
- 石井克巳, 藤谷雄二 (2011) 道路沿道および後背地における夏季大気中微小粒子の粒径分布調査. 第52回大気環境学会年会, 第52回大気環境学会年会講演要旨集, 229
- Isozaki T., Imamura T. (2009) Kinetic isotope effects in the reactions of deuterated  $\text{CH}_3\text{O}$  radicals with  $\text{O}_2$ . 第25回化学反応討論会, 同予稿集, 100
- Isozaki T., Imamura T. (2009) Kinetic isotope effects in the reactions of methoxy radicals with molecular oxygen. Workshop Chem.Earth's Atmos., Abstracts, 26
- Isozaki T., Imamura T. (2009) Reactions of deuterated  $\text{CH}_3\text{O}$  radicals with  $\text{O}_2$ : A key step for propagation of deuterium in the atmospheric oxidation of  $\text{CH}_4$ . 24th Int.Conf.Photochem., Abstracts, 457
- 磯崎輔, 今村隆史 (2009) 重水素置換した  $\text{CH}_3\text{O}$  ラジカルと  $\text{O}_2$  の反応に対する動的同位体効果. 日本化学会 第89春季年会, 同予稿集, 1E6-50
- 磯崎輔, 内田里沙, 福田さや花, 今村隆史 (2009) 光イオン化質量分析法による RCO ラジカルの反応速度の研究. 第3回分子科学討論会, 同予稿集
- 板橋秀一, 鷗野伊津志, 大原利眞 (2010) 化学物質輸送モデル CMAQ と MODIS エアロゾルセンサーから得られた日本周辺域のエアロゾル光学的厚さの経年変化. 第51回大気環境学会年会, 同講演要旨集, 529
- 板野泰之, 山神真紀子, 大原利眞 (2009) 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 (11) - 常時監視データを用いた  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$  排出比の推定とその経年変化 -. 第50回大気環境学会年会, 同講演要旨集, 241
- 神成陽容, 大原利眞 (2009) オゾン生成レジームの変化要因. 第50回大気環境学会年会, 同講演要旨集, 431
- 加藤秀樹, 小林伸治, 近藤美則, 松橋啓介 (2009) 一般道における最高速度抑制のエコドライブ効果に関する評価. 第29回交通工学研究発表会, 同講演論文集, 209-212
- 加藤秀樹, 松橋啓介, 小林伸治, 近藤美則 (2009) 道路状況に応じたエコドライブ効果の推定に関する研究. 第40回土木計画学研究発表会, 同予稿集
- Kato H., Kondo Y., Matsubashi K., Kobayashi S. (2010) Carbon dioxide emission factors of HEVs depending on travel speed. EVS25, Abstracts, 29
- 加藤秀樹, 小林伸治, 近藤美則, 松橋啓介 (2010) 長期実走行データに基づいた  $\text{CO}_2$  排出量に関する寄与要因の推定. 自動車技術会 2010年春季大会学術講演会, 同前刷集, (22-10), 13-18
- 加藤秀樹, 松橋啓介, 小林伸治, 近藤美則 (2010) 自家用乗用車の日常走行を対象とした簡易なエコドライブ評価手法の開発に関する研究. 第41回土木計画学研究発表会, 同予稿集
- 加藤秀樹, 近藤美則, 松橋啓介, 小林伸治 (2011) 旅行速度に応じたハイブリッド車の二酸化炭素排出係数に関する研究. 第13回 EVS フォーラム, 第13回 EVS フォーラム予稿集, 205-214
- 川上裕司, 橋本一浩, 中島大介, 中山祥嗣, 鈴木剛, 白石不二雄, 新田裕史 (2012) 宮城県石巻市の津波被災によるハエ類の発生と保有微生物. 日本家屋害虫学会第33回年次大会, 日本家屋害虫学会第33回年次大会講演要旨集, 16
- 小林伸治, 松橋啓介 (2010) 持続可能社会のための自動車関連社会インフラ. JSAE2010年春季フォーラム サステイナブル社会を目指した次世代自動車とエネルギー, 同要旨集, 45-60
- 小林伸治, 松橋啓介, 米澤健一 (2011) 自動車からの大気汚染物質および二酸化炭素排出量の推計 - 自動車起点終点調査からの活動量の推定 -. 第52回大気環境学会年会, 第52回大気環境学会年会講演要旨集, 468
- 小林伸治, 松橋啓介, 米澤健一 (2011) 自動車からの大気汚染物質および二酸化炭素排出量の推計 - 自動車起点終点調査からの活動量の推定 -. 第52回大気環境学会年会, 第52回大気環境学会年会講演要旨集, 468
- 小林伸治, 近藤美則, 伏見暁洋, 藤谷雄二, 齊藤勝美, 高見昭憲, 田邊潔 (2012) 最新直噴ガソリン乗用車からの粒子状物質排出特性. 自動車技術会 2012年春季大会, 学術講演会前刷集, (79-12), 1-6

- 近藤美則, 工藤祐揮, 加藤秀樹, 松橋啓介, 小林伸治 (2009) 使用実感から見た市販電気自動車の評価. EVS フォーラム 2008, 同予稿集
- 近藤美則, 加藤秀樹, 小林伸治 (2009) 市販されている電動車両の実性能. 第 50 回大気環境学会年会, 同講演要旨集, 172-173
- 近藤美則, 工藤祐揮, 加藤秀樹, 松橋啓介, 小林伸治 (2009) 使用実感から見た市販電気自動車の評価. EVS フォーラム 2008, 同予稿集
- 近藤美則, 田村憲治, 新田裕史, 小林伸治, 櫻井四郎 (2009) 都市幹線道路周辺の歩行中における PM 曝露 (4) 窒素酸化物濃度の季節間比較. 第 50 回大気環境学会年会, 同講演要旨集, 456
- Kondo Y., Kato H., Matsuhashi K. (2010) Evaluation of electric vehicles based on long-term travel activity data of passenger cars. EVS25, Abstracts, 442
- 近藤美則, 加藤秀樹, 松橋啓介 (2010) 小型電動車両の性能評価と普及に向けた課題. エネルギー・資源学会 第 26 回エネルギーシステム・経済・環境コンファレンス, 同講演論文要旨集, 24 (4), 108
- 近藤美則, 加藤秀樹, 松橋啓介, 米澤健一 (2010) 乗用車の長期実利用データに基づいた次世代電動車両の導入可能性. エネルギー・資源学会 第 26 回エネルギーシステム・経済・環境コンファレンス, 同講演論文集, 24 (3), 107
- 近藤美則, 加藤秀樹, 松橋啓介 (2011) 乗用車の長期間の利用実態からみた電気自動車の利用可能性評価. 第 13 回 EVS フォーラム, 第 13 回 EVS フォーラム予稿集, 67-74
- 栗林正俊, 大原利眞, 片山学 (2009) 日本における硫黄沈着量の経年変動・年々変動に関するモデル解析. 第 50 回大気環境学会年会, 同講演要旨集, 438
- Kuribayashi M., Ohara T., Uno I., Kurokawa J., Hara H. (2011) Long-term trends of sulfur deposition in East Asia during 1981-2005. Air Quality Modeling in Asia 2011 International Conference, Abstracts of Air Quality Modeling in Asia 2011 International Conference, 33
- 黒川純一, 大原利眞, 谷本浩志, 鶴野伊津志, 早崎将光 (2009) 日本の春季オゾン濃度年々変動に対する気象場の影響. 日本気象学会 2009 年度春季大会, プログラム
- 松橋啓介 (2009) 環境からみた交通まちづくり. 第 2 回交通基本法検討会, なし
- 松橋啓介 (2009) 技術革新と行動変化の組み合わせによる交通部門の二酸化炭素削減. 環境省地球環境研究総合推進費 (S-3)「脱温暖化 2050 プロジェクト」ワークショップ, なし
- 松橋啓介 (2009) 自動車 CO<sub>2</sub> 排出量マップでみる地域別現況と対策. 茨城県地球環境フォーラム, なし
- 松橋啓介 (2009) 低炭素社会に向けた交通システムの中長期戦略について. 土木学会エネルギー委員会 次世代都市交通を中心としたまちづくりによるエネルギー利用に関する研究小委員会, なし
- 松橋啓介 (2009) 低炭素社会に向けた都市・交通システムの中長期戦略. 第 2 回低炭素都市づくり研究会, なし
- 松橋啓介, 近藤美則 (2009) ガソリンの価格と消費量の長期的関係に基づく消費量の削減見込み. 環境経済・政策学会 2009 年大会, 同報告要旨集, 136-137
- 松橋啓介, 小林伸治, 工藤祐揮, 森口祐一 (2009) 低炭素社会に向けた交通システムの将来ビジョンについて. 自動車技術会 2009 年春季大会学術講演会, 同前刷集, 17-22
- 松橋啓介 (2010) 交通システムの視点からの長期展望. 第 28 回環境システムシンポジウム, プログラム
- 松橋啓介 (2010) 持続可能な都市交通システムからみた低炭素都市の構築に関する分析. 環境科学会 2010 年会, 同講演予稿集, 15
- 松橋啓介 (2010) 低炭素型交通まちづくりのビジョンと対策. 平成 21 年度第 4 回低炭素型都市研究会, なし
- 松橋啓介, 加藤秀樹, 近藤美則 (2010) 低炭素車両の導入による CO<sub>2</sub> 削減. 第 8 回環境研究シンポジウム, なし
- 松橋啓介 (2011) 地域区分別の乗用車の CO<sub>2</sub> 排出量および走行量等の中長期的な推移の把握と排出量削減率の試算. 平成 23 年度地域づくり WG 第 2 回土地利用・交通 SWG, なし
- 松橋啓介 (2011) 低炭素・省エネルギー社会を目指した交通施策の方向性. 土木学会エネルギー委員会次世代都市交通を中心としたまちづくりによるエネルギー利用に関する報告会, 土木学会エネルギー委員会次世代都市交通を中心としたまちづくりによるエネルギー利用に関する報告会資料

松橋啓介 (2011) 低炭素都市におけるパーソナルモビリティロボットの役割. 第 29 回日本ロボット学会学術講演会, 第 29 回日本ロボット学会学術講演会予稿集

道川武紘, 中井里史, 新田裕史, 田村憲治 (2012) 環境疫学研究における曝露指標の妥当性検討: 屋外と室内の微小粒子状物質濃度の比較. 第 82 回日本衛生学会学術総会, 日本衛生学雑誌, 67 (2), 306

三澤健太郎, 坂本哲夫, 藤谷雄二 (2011) レーザーイオン化法によるディーゼル微粒子中の多環芳香族炭化水素の分析 - 適切なレーザー波長の選定. 日本分析化学会第 60 年会, 日本分析化学会第 60 年会講演要旨集, 208

Morino Y., Chatani S., Hayami H., Sasaki K., Mori Y., Morikawa T., Ohara T., Kobayashi S. (2009) Urban-Scale model intercomparison for O<sub>3</sub> and PM<sub>2.5</sub> simulation in Tokyo metropolitan area in Summer 2007. 8th CMAS Conf., Abstracts

Morino Y., Takahashi K., Fushimi A., Tanabe K., Ohara T. (2009) Source apportionment of carbonaceous aerosol using a receptor model, <sup>14</sup>C measurement, and a chemical transport model at a downwind site of Tokyo. IAMA Conf., Abstracts

森野悠, 高橋克行, 大原利眞, 伏見暁洋, 田邊潔 (2009) 2007 年夏季関東における微小粒子広域観測とモデリング (11) 化学輸送モデルによる排出源寄与推計. 第 50 回大気環境学会年会, 同講演要旨集, 461

森野悠, 大原利眞, 長谷川就一, 速水洋, 小林伸治 (2009) 2007 年夏季関東地方における微小粒子の組成別空間変動. 日本地球惑星科学連合 2009 年大会, 同予稿集, F119-P015

森野悠, 茶谷聡, 速水洋, 佐々木寛介, 森康彰, 森川多津子, 大原利眞, 小林伸治 (2009) モデル相互比較による, 大気質予測モデルの PM<sub>2.5</sub> 予測性能の評価 - 2007 年夏季, 関東の事例. 第 50 回大気環境学会年会, 同講演要旨集, 204-205

Morino Y., Ohara T. (2010) Comparison of numerical chemical solvers for the simulation of a-pinene degradation using master chemical mechanism. 3rd Biennial Conf. Atmos. Chem. Mech., Abstracts

Morino Y., Ohara T. (2010) Comparison of numerical chemical solvers for the simulation of a-pinene degradation using master chemical mechanism. 第 16 回大気化学討論会, 同講演要旨集, 95

Morino Y., Ohara T., Kurokawa J., Kuribayashi M., Uno I., Hara H. (2010) Temporal variations of nitrogen wet deposition over Japan during 1989-2008. AGU 2010 Fall Meet., Abstracts, A53C-0259

森野悠, 大原利眞, 横内陽子, 大木淳之 (2010) 都市域における通年観測データを基にした NMHC の発生源解析. 日本地球惑星科学連合 2010 年大会, なし

森野悠, 大原利眞, 横内陽子, 大木淳之 (2010) 都市域における非メタン炭素水素の発生源解析. 第 51 回日本大気環境学会年会, 講演要旨集, 421

森野悠, 大原利眞, 黒川純一, 栗林正俊, 鶴野伊津志, 原宏 (2010) 1989 年から 2008 年における日本の窒素湿性沈着量の数値シミュレーション. 第 51 回日本大気環境学会年会, 講演要旨集, 460

Morino Y., Fushimi A., Tanabe K., Ohara T., Takahashi K. (2011) Source attribution of secondary organic aerosol in urban outflow calculated by CMAQ-MADRID. Air Q. Modeling Asia 2011, Proceedings

Morino Y., Ohara T., Kurokawa J., Kuribayashi M., Uno I., Hara H. (2011) Temporal variations of nitrogen wet deposition over Japan during 1989-2008. Air Q. Modeling Asia 2011, Proceedings

Morino Y., Ohara T., Kurokawa Y., Kuribayashi M., Uno I., Hara H. (2011) Temporal variations of nitrogen wet deposition across Japan from 1989 to 2008. The 8th International Conference on Acid Deposition, ACID RAIN 2011 Abstracts book, 83-84

森野悠, 大原利眞 (2011) MCM を用いた関東地方における二次有機エアロゾルの成分別シミュレーション. 第 17 回大気化学討論会, 第 17 回大気化学討論会講演要旨集

森野悠, 大原利眞 (2011) MCM を用いた関東地方における二次有機エアロゾルの成分別シミュレーション. 第 52 回大気環境学会年会, 第 52 回大気環境学会年会要旨集, 333

Morino Y., Ohara T., Hasegawa S., Fushimi A., Kondo M., Uchida M., Tanabe K., Zhao B., Xu J., Hao J. (\* (2012) Source apportionment of EC and OC in Tokyo and Beijing: comparison between observation and simulation model. Joint Seminar on Formation Mechanism of Photochemical ozone, VOCs and PM<sub>2.5</sub> in Mexico, China and Japan, -

Nagashima T., Ohara T., Sudo K., Akimoto H. (2011) Source-Receptor analysis of surface ozone in Southeast Asia with tracer-tagging method. 3rd International Workshop on Atmospheric Modeling Research in East Asia, Agenda of 3rd International Workshop on Atmospheric Modeling Research in East Asia

Nagashima T., Sudo K., Akimoto H., Kurokawa J., Ohara T. (2011) Long term change in the relative contribution of various source regions on East Asian surface ozone. Air Quality Modeling in Asia 2011 Conference, Abstracts of Air Quality Modeling in Asia 2011 Conference, 28

Nagashima T., Sudo K., Akimoto H., Kurokawa J., Ohara T. (2011) Long term change in the relative contribution of various source regions on East Asian surface ozone. The 8th International Conference on Acid Deposition, ACID RAIN 2011 Abstracts book, 125-126

永島達也, 秋元肇, 大原利真, 金谷有剛 (2011) 東アジア各地域における前駆物質削減に対する日本の地表オゾンの感度評価. 第17回大気化学討論会, 第17回大気化学討論会講演要旨集

永島達也, 須藤健悟, 秋元肇, 黒川純一, 大原利真 (2011) 東アジアの地表オゾンに対する発生源別寄与の長期変化. 日本気象学会 2011 年度春季大会, 日本気象学会 2011 年度春季大会講演予稿集, 130

永島達也, 須藤健悟, 秋元肇, 黒川純一, 大原利真 (2011) 日本の地表オゾンに対する発生源別寄与の長期変化. 第52回大気環境学会年会, 第52回大気環境学会年会講演要旨集, 493

中島大介, 中山祥嗣, 鈴木剛, 田村憲治, 西川雅高, 白石不二雄, 新田裕史 (2011) 宮城県内の津波被災地における避難所の屋内外粉じん濃度調査. 平成23年度室内環境学会学術大会, 平成23年度室内環境学会学術大会講演要旨集, 156-157

中村哲, 秋吉英治, 今村隆史 (2010) 極成層圏力学過程へのCIOダイマーサイクルの影響と相互作用. 日本地球惑星科学連合 2010 年大会, 同予稿集, AAS003-10

Nakao S., Qi L., Clark C., Sato K., Tang P., Cocker D. (2009) Secondary organic aerosol formation from m-xylene photooxidation: The role of the pehenolic product. AGU 2009 Fall Meet., Abstracts

Nakayama T., Matsumi Y., Yamazaki A., Uchiyama A., Sato K., Imamura T. (2009) Could secondary organic aerosols act as brown carbon?: Laboratory studies of aerosol absorption. IGAC-SPARC Jt.Workshop, Abstracts, P-31

Nakayama T., Matsumi Y., Yamazaki A., Uchiyama A., Sato K., Imamura T. (2009) Measurement of optical properties of secondary organic aerosols. 4th Jpn.-China-Korea Jt.Conf.Meteorol., Abstracts, 232

中山智喜, 松見豊, 山崎明宏, 内山明博, 佐藤圭, 今村隆史 (2009) 二次有機エアロゾルはBrownCarbonとなりうるか?: 光吸収特性の実験的研究. 日本地球惑星科学連合 2009 年大会, 同予稿集, F119-011

中山智喜, 松見豊, 山崎明宏, 内山明博, 佐藤圭, 今村隆史 (2009) 二次有機エアロゾルはBrownCarbonとなりうるか?: 光学特性の実験的研究. 日本気象学会 2009 年度春季大会, 同予稿集

Nakayama T., Matsumi Y., Sato K., Imamura T. (2010) Formation process of light absorbing organic aerosols: Impact on the Earth's radiation balance. 26th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, Abstracts of 26th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, 71

Nakayama T., Matsumi Y., Sato K. et al. (2011) Determination of refractive index of secondary organic aerosols generated during the photooxidation of toluene and the ozonolysis of alpha-pinene. AAAR 30th Annual conference, 2011 AAAR Annual conference Abstracts, 5J8

中山智喜, 池田裕香, 後藤祐樹, 松見豊, 佐藤圭, 今村隆史, 山崎明宏, 内山明博 (2011) トルエンの光酸化反応により生成する二次有機エアロゾルの光吸収特性. 第17回大気化学討論会, 第17回大気化学討論会講演要旨集, P42

中山智喜, 佐藤圭, 松見豊, 今村隆史, 山崎明宏, 内山明博 (2012) トルエンの光酸化反応により生成する二次有機エアロゾルの光吸収特性: 波長およびNOx濃度依存性. 地球惑星科学連合 2012 年大会, 同予稿集, AAS21-07

中山智喜, 松見豊, 佐藤圭, 今村隆史 (2012) 二次有機エアロゾルの光吸収特性と化学特性の関係. 日本化学会第92春季年会, 同予稿集第I分冊, 390

Ng C.F.S., Ueda K., Nitta H., Takeuchi A. (2012) Acute effects of tropospheric ozone on mortality in Japan. The 22nd Annual Scientific Meeting of the Japan Epidemiological Association, 第22回日本疫学会学術総会講演集, 22 (1), 106

新田裕史 (2010) PM<sub>2.5</sub>の健康影響と環境基準. シンポジウム 微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) の現状と今後の課題, 同予稿集, 2-7

- 新田裕史 (2012) 子どもの健康と環境に関する全国調査 (エコチル調査) の概要. 第 46 回富山県公衆衛生学会, 第 46 回富山県公衆衛生学会講演要旨集, 5-7
- 荻野浩之, 中山明美, 佐々木左宇介, 熊谷貴美代, 飯島明宏, 下田美里, 高見昭憲, 長谷川就一, 小林伸治, 関口和彦 (2009) 2008 年夏季関東内陸部における大気微小粒子組成の高時間分解観測. 第 50 回大気環境学会年会, 同講演要旨集, 462
- Ohara T., Kurokawa J., Akimoto H. (2009) Long-term and recent changes in anthropogenic emissions in Asia: REAS inventory, satellite observations, and inverse modeling. 2009 GEIA-ACCENT Open Conf., Abstracts, 44
- 大原利真 (2009) シミュレーションモデルの現状と課題. 第 50 回大気環境学会年会, 同講演要旨集, 70
- 大原利真, 井上忠雄, 入江仁士, 黒川純一, Hezhong T. (2009) OMI/NO<sub>2</sub> による東アジアにおける NO<sub>x</sub> 排出量の時間変動. 第 50 回大気環境学会年会, 同講演要旨集, 421
- 大原利真 (2010) 地域大気汚染の数値モデリングと排出インベントリに関する研究 - 大気汚染の統合研究をめざして -. 第 51 回大気環境学会年会, 同講演要旨集, 54-55
- 大村佳代, 新田裕史, 小野雅司 (2009) 微小粒子状物質の心疾患死亡に対する影響～曝露から死亡に至る時間経過～. 第 19 回日本疫学会学術総会, 同講演集, 19 (1), 167
- 大泉毅, 佐藤啓市, 大原利真, 桜井達也, 秋元肇 (2010) 国内大気測定局データを用いた広域的な光化学オゾン汚染の解析. 第 51 回大気環境学会年会, 同講演要旨集, 310
- 尾村誠一, 藤谷雄二, 小林隆弘 (2009) ハイアイドル時ディーゼル排気短期曝露がラット心臓の遺伝子発現へ及ぼす影響の解析. 第 50 回大気環境学会年会, 同講演要旨集, 287
- 長田和雄, 飯田肇, 木戸端佳, 大原利真, 鶴野伊津志 (2009) 立山・室道平におけるエアロゾル粒子体積濃度の年々変化: 微細粒子濃度の春季増加傾向. 日本気象学会 2009 年度春季大会, プログラム
- 長田和雄, 木戸瑞佳, 大原利真, 鶴野伊津志 (2009) 立山・室堂平における粒子体積濃度の年々変化: 微細粒子濃度の冬春季増加傾向. 第 50 回大気環境学会年会, 同講演要旨集, 242
- Saitoh K., Sera K., Fushimi A., Fujitani Y., Hasegawa S., Takahashi K., Kobayashi S., Tanabe K. (2008) Pixe analysis of atmospheric nano- to micrometer-size particles in roadside atmosphere. BioPIXE 6: 6th Int.Symp.Dedicated Adv.Biol., Med., Environ. Appl. Proton-Induced X-Ray Emiss., Abstracts, 37
- 齊藤勝美, 長谷川就一, 伏見暁洋, 藤谷雄二, 高橋克行, 田邊潔, 小林伸治 (2009) 道路沿道における PM<sub>2.5</sub> の挙動と特徴. 第 50 回大気環境学会年会, 同講演要旨集, 532
- 齊藤勝美, 世良耕一郎, 伏見暁洋, 藤谷雄二, 田邊潔 (2010) 大気 PIXE 法によるエンジンオイル中元素の定量化. 第 16 回 NMCC 共同利用研究成果発表会, 同要旨集, 13
- 坂本哲夫, 三澤健太郎, 藤谷雄二 (2012) 高分解能 TOF-SIMS によるディーゼルナノ粒子の粒別分析. 日本化学会第 92 春季年会, 日本化学会第 92 春季年会講演予稿集
- Sato K., Takami A., Isozaki T., Hikida T., Shimono A., Imamura T. (2009) Mass spectrometric study of secondary organic aerosol from the photooxidation of aromatic hydrocarbons. AAAR 28th Annu.Conf., Program, 145
- 佐藤圭, 高見昭憲, 磯崎輔, 正田利秀, 下野彰夫, 今村隆史 (2009) エアロゾル質量分析計による芳香族炭化水素からの二次粒子測定. 日本地球惑星科学連合 2009 年大会, 同予稿集, F119-P016
- Sato K., Nakao S., Clark C., Qi L., Tang P., Cocker D. (2010) Secondary organic aerosol formation from the photooxidation of conjugated dienes in the presence of NO<sub>x</sub>. 26th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, Abstracts of 26th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, 119
- Sato K., Nakao S., Clark C., Qi Li, Tang P., Cocker D. (2010) Secondary organic aerosol formation from the photooxidation of conjugated dienes under high NO<sub>x</sub> conditions. AAAR 29th Annu.Conf., Abstracts, 186
- 佐藤圭, 高見昭憲, 磯崎輔, 今村隆史 (2010) 芳香族炭化水素の光酸化で生成する二次有機エアロゾルの質量スペクトル. 2010 年光化学討論会, 同予稿集, 184
- 佐藤圭, 中尾俊介, Clark C., Qi L., Tang P., Cocker D. (2010) カリフォルニア大リバーサイド校の室内チャンバーを用いた共役ジエンの光酸化による二次有機エアロゾル生成の研究. 第 27 回エアロゾル科学・技術研究討論会, 同予稿集, 169-170

- 佐藤圭, 中尾俊介, Clark C., Qi L., Tang P., Cocker III D. (2010) 大型テフロンチャンバーを用いたイソプレンや1,3-ブタジエンの酸化で生じるSOA. 第16回大気化学討論会, 同講演要旨集, 52
- Sato K., Takami A., Imamura T. (2011) AMS and LC-MS analysis of SOA formed from the benzene and 1,3,5-trimethylbenzene photooxidation in presence of NO<sub>x</sub>. AAAR 30th Annual conference, 2011 AAAR Annual conference Abstracts, 5E.10
- 佐藤圭, 高見昭憲, 磯崎輔, 加藤吉康, 瀬田孝将, 下野彰夫, 疋田利秀, 今村隆史 (2011) 芳香族炭化水素の光酸化からの二次有機エアロゾル生成とそのエイジング. 第17回大気化学討論会, 第17回大気化学討論会講演要旨集, 2K11
- 佐藤圭, 藤谷雄二, 瀬田孝将, 今村隆史, 高見昭憲 (2011) ヨウ素滴低法による二次有機エアロゾル中のオキシダントの測定. 日本地球惑星科学連合2011年大会, 日本地球惑星科学連合2011年大会予稿集
- 佐藤圭, 藤谷雄二, 瀬田孝将, 今村隆史, 高見昭憲 (2011) ヨウ素滴定法による二次有機エアロゾル中のオキシダントの測定 (II). 第28回エアロゾル科学・技術研究討論会, 第28回エアロゾル科学・技術研究討論会講演要旨集, 205-206
- 佐藤圭, 高見昭憲, 加藤吉康, 瀬田孝将, 疋田利秀, 下野彰夫, 今村隆史 (2012) 芳香族炭化水素の光酸化からの二次有機エアロゾル中に存在する含窒素有機物. 日本化学会第92春季年会, 日本化学会第92春季年会講演予稿集第I分冊, 391
- 佐藤圭, 高見昭憲, 加藤吉康, 瀬田孝将, 疋田利秀, 下野彰夫, 今村隆史 (2012) 芳香族炭化水素の光酸化からの二次有機エアロゾル中に存在する含窒素有機物. 日本化学会第92春季年会, 日本化学会第92春季年会講演予稿集第I分冊, 391
- 佐藤圭, 高見昭憲, 疋田利秀, 下野彰夫, 今村隆史 (2012) AMSとLC/MSによる芳香族炭化水素からのSOAの分析: 化学構造とエイジング速度. 地球惑星科学連合2012年大会, 同予稿集, AAS21-P13
- 佐藤春菜, Bulgan T., 大泉毅, 大原利眞, 原宏 (2009) モンゴル remote サイトにおけるpH3.80の降水の解析-降水化学とモデル計算から-. 第50回大気環境学会年会, 同講演要旨集, 249
- 瀬田孝将, 加藤吉康, 佐藤圭, 今村隆史 (2010) 芳香族炭化水素から二次有機エアロゾル生成-オゾン-オレフィン反応の活用-. 第16回大気化学討論会, 同講演要旨集, 92
- 瀬田孝将, 加藤吉康, 佐藤圭, 今村隆史, 内田里沙, 中川和道 (2010) オゾン-アルケン反応を利用したOH酸化による二次有機エアロゾル生成機構. 第4回分子科学討論会, 同予稿集, 4P005
- 関本奏子, 猪俣敏, 谷本浩志, 藤谷雄二, 山田裕之, 堀重雄, 下野彰夫, 疋田利秀 (2010) Dependence of driving condition on emission factor of nitrated organic compounds in diesel vehicle exhaust. 第16回大気化学討論会, 同講演要旨集, 97
- 関本奏子, 猪俣敏, 谷本浩志, 藤谷雄二, 山田裕之, 堀重雄, 下野彰夫, 疋田利秀 (2010) PTR-MSを用いたディーゼル車排ガス中ガス状ニトロ有機化合物のリアルタイム測定. 第16回大気化学討論会, 同講演要旨集, 2
- Sekimoto K., Inomata S., Tanimoto H., Fujitani Y., Yamada H., Hori S., Shimono A., Hikida T. (2011) On-line measurements of gaseous nitrated organic compounds in diesel vehicle exhaust by proton transfer reaction mass spectrometry. 5th Int.PTR-MS Conf.2011, Proceedings, 61-64
- Shibata Y., Yoshikane M., Takagi M., Hashimoto S., Sasaki Y., Ito H., Nitta H., Sato H. (2011) Blood-sampling method for POPs and other chemicals analysis in Japanese birth cohort study, "Japan Environmental and Children's Study". 31st International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants Dioxin 2011, Abstracts of 31st International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants Dioxin 2011
- シンジャワ, 高橋けんし, 藪下彰啓, 衣川高志, 中山智喜, 松見豊, 戸野倉賢一, 高見昭憲, 佐藤圭, 今村隆史 他 (2009) 二種類の質量分析計による大気エアロゾルの観測. 第57回質量分析総合討論会, 同予稿集
- 菅田誠治, 大原利眞, 黒川純一, 早崎将光 (2010) 大気汚染予測システムVENUSの構築と検証. 第51回大気環境学会年会, 同講演要旨集, 530
- Sugata S., Morino Y., Ohara T., Nishizawa M., Kurokawa J., Hayasaki M. (2011) Air quality perspectives from Japan and response/impact of the recent Earthquake/Tsunami. 3rd International Workshop on Air Quality Forecasting Research, Program of 3rd International Workshop on Air Quality Forecasting Research

Sugata S., Ohara T., Kurokawa J., Hayasaki M. (2011) Development of the air pollution forecast system VENUS and its validation. 10th Annual CMAS Conference, 2011 Conference Agenda of 10th Annual CMAS Conference

鈴木睦, 眞子直弘, 佐野琢己, 今井弘二, 光田千紘, 秋吉英治, 今村隆史, 尾関博之, 内藤陽子, Kinnison D. 他 (2011) ISS/JEM/SMILES による無機塩素系化学種の観測. 第 37 回リモートセンシングシンポジウム, 第 37 回リモートセンシングシンポジウム予稿集

鈴木睦, 眞子直弘, 岩田芳隆, 佐野琢己, 光田千紘, 今井弘二, 秋吉英治, 今村隆史, 内藤陽子, 高橋けんし, 林寛生, 塩谷雅人 (2011) 成層圏塩素化学種 HCl, ClO, HOCl に関する SMILES 観測について. 日本気象学会 2011 年度秋季大会, 日本気象学会 2011 年度秋季大会講演論文集, 310

鈴木睦, 眞子直弘, 岩田芳隆, 佐野琢己, 光田千紘, 今井弘二, 秋吉英治, 今村隆史, 尾関博之, 内藤陽子 他 (2011) ISS/JEM/SMILES 観測に基づく成層圏 ClO<sub>x</sub> 化学について. 第 17 回大気化学討論会, 第 17 回大気化学討論会講演要旨集, 3K6

高橋克行, 森野悠, 伏見暁洋, 田邊潔 (2009) 2007 年夏季関東における微小粒子広域観測とモデリング (10) レセプタモデルによる発生源推定の検討. 第 50 回大気環境学会年会, 同講演要旨集, 460

高橋克行, 長谷川就一, 伏見暁洋, 藤谷雄二, 田邊潔, 小林伸治 (2009) 沿道と一般環境における大気中ナノ粒子の粒径分布の長期観測 (2004-2008). 第 50 回大気環境学会年会, 同講演要旨集, 530

高橋克行, 藤谷雄二, 伏見暁洋, 長谷川就一, 田邊潔, 小林伸治 (2010) 沿道と一般環境における大気中ナノ粒子の粒径分布の長期観測 (2004-2009). 第 51 回大気環境学会年会, 同講演要旨集, 267

高橋克行, 藤谷雄二, 伏見暁洋, 長谷川就一, 田邊潔, 小林伸治 (2011) 沿道と一般環境における大気中ナノ粒子の粒径分布の長期観測 (2004-2010). 第 52 回大気環境学会年会, 第 52 回大気環境学会年会講演予稿集, 455

高橋克行, 藤谷雄二, 伏見暁洋, 長谷川就一, 田邊潔, 小林伸治 (2011) 沿道と一般環境における大気中ナノ粒子の粒径分布の長期観測 (2004-2010). 第 52 回大気環境学会年会, 第 52 回大気環境学会年会講演予稿集, 455

Takami A. (2009) Chemical composition of aerosol in East Asia and its radiative impact. 18th Int.Conf.Nucleation Atmos. Aerosols, Abstracts, 33-42

高見昭憲, 佐藤圭, 今村隆史, シンジャワ, 高橋けんし, 藪下彰啓, 衣川高志, 中山智喜, 松見豊, 戸野倉賢一, 川崎昌博, 疋田利秀, 下野彰夫 (2009) 二種類のエアロゾル質量分析計による 2008 年夏季東京都心のエアロゾル観測. 日本地球惑星科学連合 2009 年大会, 同予稿集, F119-P021

高見昭憲, 長谷川就一, 藤谷雄二, 田邊潔, 小林伸治 (2009) 2008 年夏季関東内陸部におけるエアロゾルの密度の測定. 第 50 回大気環境学会年会, 同講演要旨集, 463

Takami A., Irei S., Hara K., Hayashi M., Kaneyasu N. (2011) Urban and transported aerosols in Fukuoka, Japan. AAAR's 30th Annual Conference, 2011 AAAR Annual Conference Abstracts, 2D.7

高見昭憲 (2011) 国内および東アジアにおける大気汚染の現状. 48 回日本小児アレルギー学会第 16 回アジア太平洋小児アレルギー呼吸器免疫学会, 日本小児アレルギー学会誌, 25 (3), 466

武直子, 大泉毅, 村山等, 大原利眞 (2009) 関東地方から新潟県への高濃度オゾン輸送の観測的研究. 第 50 回大気環境学会年会, 同講演要旨集, 411

武直子, 板野泰之, 山神真紀子, 大原利眞 (2010) ポテンシャルオゾンを用いた O<sub>x</sub> の異常値スクリーニング方法の検討. 第 51 回大気環境学会年会, 同講演要旨集, 543

Tanimoto H., Ohara T., Uno I. (2010) Decadal trend in springtime tropospheric ozone at a mountainous site in Japan: 1998-2007. EGU Gen.Assem.2010, Abstracts, A42C-02

Tanimoto H., Ohara T., Uno I. (2010) Decadal trend in springtime tropospheric ozone at a mountainous site in Japan: 1998-2007. Symp.Atmos.Chem.Phys.Mt.Sites, Abstracts, 84-85

Tanimoto H., Ohara T., Uno I. (2010) Decadal trends in tropospheric ozone over East Asian Pacific rim during 1998-2007: Comparison to European and North American records, and implications for emerging Asian emissions impacts. 12th Symp.Int.Comm.Atmos.Chem.Global Pollut. (CACGP) /11th Sci.Conf.Int.Global Atmos.Chem. (IGAC) Proj., Abstracts

Tanimoto H., Ohara T., Uno I. (2010) Decadal trends in tropospheric ozone over East Asian Pacific rim during 1998–2007: Implications for emerging Asian emissions impacts and comparison to European and North American records. AGU 2010 Fall Meet., Abstracts, A42C-02

Tasaki T., Kameyama Y., Hashimoto S., Matsushashi K., Moriguchi Y., Harasawa H. (2009) National sustainable development indicators(SDI) and a national SDI database and framework. Int.Conf.Sustainability Transition, Abstracts, 123–126

Uchida R., Fukuda S., Nakagawa K., Xing J., Sato K., Imamura T., Hikida T., Shimono A. (2009) Secondary organic aerosol formation in the isoprene ozonolysis. 第 25 回化学反応討論会, 同予稿集

Uchida R., Fukuda S., Nakagawa K., Xing J-H., Sato K., Imamura T., Hikida T., Shimono A. (2009) Secondary organic aerosol formation in ozone-isoprene reaction system. IGAC-SPARC Jt.Workshop, Abstracts, P-07

Uchida R., Fukuda S., Nakagawa K., Xing J-H., Sato K., Imamura T., Hikida T., Shimono A. (2009) Secondary organic aerosol formation in ozone-isoprene reaction system. Int.Workshop Chem.Earth's Atmos., Abstracts, P-23

内田里沙, 福田さや花, 中川和道, シン・ジャワ, 佐藤圭, 今村隆史, 疋田利秀, 下野彰夫 (2009) オゾン-イソプレン反応系での二次有機エアロゾル生成. 第 15 回大気化学討論会, 同講演要旨集, P-17

内田里沙, 瀬田孝将, 加藤吉康, 中川和道, 佐藤圭, 今村隆史 (2010) 暗条件反応下での OH 酸化による SOA 生成. 第 27 回エアロゾル科学・技術研究討論会, 同予稿集, 171–172

Ueda K., Nitta H., Ito N., Mizohata A. (2009) Specific chemical components of particulate matter and daily mortality in a Japanese urban city. Int.Soc.Environ.Epidemiol.Annu.Gen.Meet.2009, Abstracts

上田佳代, 新田裕史, 伊藤憲男, 溝畑朗 (2009) 粒子状物質の成分と死亡との関連～堺市における検討～. 第 50 回大気環境学会年会, 同講演要旨集, 338

Ueda K., Nagasawa S., Nitta H., Miura K., Ueshima H. (2010) Long-term exposure to particulate matter and cardiovascular mortality in a representative Japanese cohort: NIPPON DATA80. 2010 Jt.Conf.Int.Soc.Exposure Sci.Int.Soc.Environ.Epidemiol., Abstracts, S-30A2-3

Ueda K., Nitta H., Inoue K. (2010) The effect of Asian Dust aerosol on emergency visits. 2010 Jt.Conf.Int.Soc.Exposure Sci.Int.Soc.Environ.Epidemiol., Abstracts, PP-31-008

Ueda K., Nitta H., Odajima H. (2010) Does the effect on asthma differ between particles from Asian Dust and those from local air pollutants?. Jt.Sci.Meet.IEA Western Pac.Reg.Jpn.Epidemiol.Assoc., J.Epidemiol., 20(Suppl.1), S138

上田佳代, 新田裕史 (2010) 黄砂エアロゾルが救急搬送リスクに及ぼす影響. 第 51 回大気環境学会年会, 同講演要旨集, 406

上田佳代, 長澤晋哉, 新田裕史, 三浦克之, 上島弘嗣 (2010) 大気中粒子の長期曝露と心血管疾患死亡との関連: NIPPON DATA80 による検討. 第 80 回日本衛生学会学術総会, 日衛誌, 65 (2), 305

上田佳代, Ng Chris Fook Sheng, 新田裕史 (2011) 光化学オキシダントの健康影響 – 20 都市研究の結果と海外の知見 –. 平成 23 年度大気環境学会関東支部講演会, なし (要旨は当日の資料として参加者に配布された)

上田佳代, 山神真紀子, 池盛文数, 久恒邦裕, 新田裕史 (2011) PM2.5 各成分が死亡に及ぼす影響評価. 第 52 回大気環境学会年会, 第 52 回大気環境学会年会講演要旨集, 298

上田佳代, 新田裕史, 井上健一郎, 清水厚 (2011) 黄砂曝露が救急外来受診リスクに及ぼす影響. 第 21 回日本疫学会学術総会, 同講演集, 21 (1), 232

上田佳代, 山神真紀子, 池盛文数, 久恒邦裕, 新田裕史 (2012) 微小粒子状物質成分が死亡に及ぼす影響: 検出下限未満の実測値処理による推定値の違い. 第 82 回日本衛生学会学術総会, 日本衛生学雑誌, 67 (2), 284

上田佳代, 清水厚, 新田裕史, 井上健一郎 (2012) 異なる経路で輸送された黄砂が救急搬送リスクへ及ぼす影響. 第 22 回日本疫学会学術総会, 第 22 回日本疫学会学術総会講演集, 22 (Supplement1), 72

山地一代, 鶴野伊津志, 金谷有剛, 駒崎雄一, 大原利真, 秋元肇 (2009) 中国華北地方におけるバイオマスバーニングによる大気質への影響. 第 50 回大気環境学会年会, 同講演要旨集, 244

山神真紀子, 板野泰之, 大原利真 (2009) 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 (10) – ポテンシャルオゾンを用いた O<sub>x</sub> 濃度上昇傾向の評価 –. 第 50 回大気環境学会年会, 同講演要旨集, 240

山神真紀子, 板野泰之, 武直子, 福田照美, 大原利眞, C型共同研究グループ (2010) ポテンシャルオゾンを用いた O<sub>x</sub> 濃度上昇傾向の評価 (2). 第 51 回大気環境学会年会, 同講演要旨集, 542

山崎清, 松橋啓介, 岩上一騎 (2010) 都市整備に対応した連結階層型応用都市経済モデル. 第 41 回土木計画学研究発表会, 第 41 回土木計画学研究発表会講演集, 41

米澤健一, 松橋啓介 (2009) 自治体規模の違いによる自家用乗用車の CO<sub>2</sub> 排出量変化の要因分析. 第 44 回日本都市計画学会学術研究論文発表会, 都市計画論文集, 44 (3), 109-114

Yonezawa K., Aoyagi-Usui M. (2010) Scenario analysis of generational change of farmland managers for a depopulated rural Community in Japanese less favored areas. Asian Rural Soc. Assoc. (ARSA) 4th Int. Conf., Abstracts, 69

米澤健一 (2010) 中山間地域集落における農林地管理の継続と再自然化の課題. 農村計画学会 2010 年度春期大会学術研究発表会, 同発表会要旨集, 35-36

米澤健一, 松橋啓介 (2010) 地方自治体における自動車の CO<sub>2</sub> 排出量現況値の推計に関する研究. 環境科学会 2010 年会, 同講演予稿集, 16

米澤健一, 青柳みどり (2010) 農村の環境・土地管理対策の政策枠組みに関する日欧比較. 環境経済・政策学会 2010 年大会, 同報告要旨集, 117

---

## (付録：主な略語一覧)

ALK	Alkane Hydrocarbon	アルカン炭化水素
AMS	Aerosol Mass Spectrometer	エアロゾル質量分析計
APCI	Atmospheric Pressure Chemical Ionization	大気圧化学イオン化
ARO	Aromatic Hydrocarbon	芳香族炭化水素
AVOC	Anthropogenic Volatile Organic Compound	人為起源揮発性有機化合物
BSO	Buthionine Sulfoximine	ブチオニンスルホキシミン
BVOC	Biogenic Volatile Organic Compound	植物起源揮発性有機化合物
C*	Vapor concentration related to effective saturated vapor pressure	有効飽和蒸圧における蒸気の濃度（揮発性を表す）
CACM	Caltech Atmospheric Chemistry Mechanism	カリフォルニア工科（で開発された）大学大気化学メカニズム
CARB	California Air Resources Board	カリフォルニア州大気資源局
CHO	Chinese Hamster Ovary	チャイニーズハムスター卵巣細胞
CMAQ	Community Multi-scale Air Quality	コミュニティマルチスケール大気質（モデル）
CTM	Chemical Transport Model	化学輸送モデル
c-SOA	$\Delta^3$ -Carene Secondary Organic Aerosol	$\Delta^3$ -カレンからの二次生成有機エアロゾル
DBL	Diurnal Breathing Loss	ダイアーナルブリージングロス（燃料蒸発ガスのうち、昼夜を含む長時間の駐車中に外気温を熱源として排出されるもの）
DEP	Diesel Exhaust Particles	ディーゼル排気粒子
DMEM	Dulbecco's Modified Eagle Medium	ダルベッコ変法イーグル培地
DMSO	Dimethyl Sulfoxide	ジメチルスルホキシド
DPF	Diesel Particulate Filter	ディーゼル粒子捕集フィルター
EC	Elemental Carbon	元素状炭素エアロゾル
EI	Electron Ionization	電子イオン化
FEP	Perfluoro-Ethylene-Propylene copolymer	パーフルオエチレンプロピレン共重合体
FT-IR	Fourier Transform-Infrared Spectrometer	フーリエ変換赤外分光計
GC/MS	Gas Chromatography/Mass Spectrometry	ガスクロマトグラフ質量分析法
HBSS	Hanks' Balanced Salt Solutions	ハンクス平衡塩溶液
HO-1	Heme Oxygenase 1	ヘメオキシゲナーゼ-1
HPLC	High Performance Liquid Chromatography	高速液体クロマトグラフ法
HR-ToF-AMS	High Resolution-Time of Flight-Aerosol Mass Spectrometer	高分解能飛行時間型エアロゾル質量分析計
IC/MS	Ion Chromatography/Mass Spectrometry	イオンクロマトグラフ質量分析計
IVOC	Intermediate Volatility Organic Compound	中揮発性有機化合物 ( $1 < C^*(\text{mg}/\text{m}^3) < 1,000$ の, SVOC と VOC の中間の揮発性を持つ)
JATOP	Japan Auto-Oil Program	日本の自動車業界と石油業界の共同研究プログラム (2007-2011)
JCAP	Japan Clean Air Program	日本の自動車業界と石油業界の共同研究プログラム (1997-2006)
JNK	c-Jun N-terminal Kinase	c-Jun N 末端キナーゼ
LC/MS	Liquid Chromatography/Mass Spectrometry	液体クロマトグラフ質量分析法
LDH	Lactate Dehydrogenase	乳酸脱水素酵素
LDIMS	Laser Desorption Ionization Mass Spectrometer	レーザーイオン化質量分析計
LDS	Lithium Dodecyl Sulfate	ドデシル硫酸リチウム
LPM	Litter Per Minute	リットル毎分

MADRID	Model of Aerosol Dynamics, Reaction, Ionization and Dissolution	エアロゾルの力学, 反応, イオン化および溶解に関するモデル
MAP	Mitogen-Activated Protein	分裂促進因子活性化タンパク質
MCM	Master Chemical Mechanism	マスター化学反応メカニズム (モデル)
MAPK	Mitogen-Activated Protein Kinase	分裂促進因子活性化タンパク質キナーゼ
MTT	3-(4,5-Di-methylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium bromide, yellow tetrazole	3-(4,5-ジメチル-2-チアゾリル)-2,5-ジフェニルテトラゾリウムブロミド (色素)
NAC	N-Acetylcysteine	N-アセチルシステイン
NO <sub>x</sub>	Nitrogen Oxides	窒素酸化物 (一酸化窒素および二酸化窒素)
NO <sub>y</sub>	Odd nitrogen	窒素酸化物を含む全ての酸化された窒素化合物
NF-κB	Nuclear Factor-kappa B	核内因子 κB
NF-κB-RE	Nuclear Factor-kappa B-Response Element	核内因子 κB 応答配列
OC	Organic Carbon	有機炭素エアロゾル
OA	Organic Aerosol	有機エアロゾル
OD	Origin-Destination	起点終点 (調査)
OLE	Olefine	オレフィン
Ox	Oxidant	酸化剤
PAH	Polycyclic Aromatic Hydrocarbon	多環芳香族炭化水素
PI	Photoionization	光イオン化
PM	Particulate Matter	粒子状物質
PM <sub>2.5</sub>	Particulate Matter up to 2.5 micrometers in size	2.5 マイクロメートル以下の粒子状物質 (大気中の粒子状物質のうち, 粒径が 2.5 マイクロメートルの粒子を 50% の割合で分離できる分粒装置を用いて, より粒径の大きい粒子を除去した後に採取される粒子)
PMA	Phorbol-12-myristate-13-acetate	ボルボール-12-ミリスタート-13-アセタート
POA	Primary Organic Aerosol	一次 (排出) 有機エアロゾル
POD	Peroxidase	ペルオキシダーゼ
POLYSOA	Polymers in Secondary Organic Aerosol	二次生成有機エアロゾル中のポリマー (研究プロジェクト)
ppb	Parts Per Billion	十億分率
ppm	Parts Per Million	百万分率
PVDF	Polyvinylidene Fluoride	フッ化ビニリデン樹脂
p-SOA	α-Pinene Secondary Organic Aerosol (Section 2)	α-ピネンからの二次生成有機エアロゾル
QSSA	Qasi Steady State Analysis	擬定常状態解析 (近似法)
RIPA	Radio-Immunoprecipitation Assay	放射性免疫沈降法
RT-PCR	Reverse Transcription Polymerase Chain Reaction	逆転写ポリメラーゼ連鎖反応
RNA	Ribonucleic Acid	リボ核酸
SAPRC	Statewide Air Pollution Research Center	カリフォルニア大学リバーサイド校州内大気汚染研究センター (モデル)
SCI	Stabilized Creigee Intermediate	安定化クリーギー中間体
SEM	Standard Error of the Mean	標本平均の標準誤差
SMPS	Scanning Mobility Particle Sizer	走査型モビリティ粒子計測器
SMVGEAR	Sparse-matrix, vectorized gear code for atmospheric models	大気モデルのための疎行列ベクトル化ギア法
SOA	Secondary Organic Aerosol	二次生成有機エアロゾル

SVOC	Semi-Volatile Organic Compound	半揮発性有機化合物 ( $10^{-5} < C^*(\text{mg}/\text{m}^3) < 0.1$ の揮発性を持つ)
t-BHQ	Tertiary Butylhydroquinone	ターシャリーブチルヒドロキノン
THC	Total Hydrocarbons	全炭化水素
TMB	Trimethylbenzene	トリメチルベンゼン
ToFMS	Time of Flight Mass Spectrometer	飛行時間型質量分析計
t-SOA	Trimethylbenzene Secondary Organic Aerosol	トリメチルベンゼンからの二次生成有機エアロゾル
VBS	Volatility Basis Set	揮発性基底関数 (モデル)
VOC	Volatile Organic Compound	揮発性有機化合物
VUV	Vacuum Ultraviolet	真空紫外線
W/O	Without	～を用いない場合
WSOC	Water Soluble Organic Carbon	水溶性有機炭素エアロゾル
WST-8	Water Soluble Tetrazolium salt-8	水溶性テトラゾリウム -8 (色素)
x-SOA	<i>m</i> -Xylene Secondary Organic Aerosol	<i>m</i> -キシレンからの二次生成有機エアロゾル

NIES RESEARCH PROJECT REPORT FROM  
THE NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES, JAPAN

国立環境研究所研究プロジェクト報告  
SR - 101 - 2012

---

平成 24 年 9 月 30 日発行

編 集 国立環境研究所 編集委員会

発 行 独立行政法人 国立環境研究所

〒305-8506 茨城県つくば市小野川 16 番 2

電話 029-850-2343 (ダイヤルイン)

---

印 刷 株式会社 イ セ ブ

〒305-0005 茨城県つくば市天久保 2 丁目 11-20

Published by the National Institute for Environmental Studies

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

September 2012

---

無断転載を禁じます

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