

微小粒子状物質検討会
研究成果最終報告書

PM_{2.5}等のレボグルコサン分析に関する研究

研究代表者 坂本 和彦 埼玉大学大学院理工学研究科教 授
研究協力者 岡本 敬義 埼玉大学大学院理工学研究科大学院生

もくじ

1. はじめに.....	1
2. 調査地点・研究方法	1
3. 結果と考察.....	2
3.1. レボグルコサン、char-EC、soot-EC 成分の挙動変化.....	2
3.2. レボグルコサンと OC, EC, K ⁺ , POC との相関	6
3.3. レボグルコサンと char-EC、soot-EC との相関.....	10
3.4. HYSPLIT Model を用いた後方流跡線解析	14
3.5. バイオマス燃焼寄与率の推定.....	18
3.6. PM _{2.5} 発生源調査サンプルにおけるレボグルコサン等の分析結果.....	19
【参考文献】	20

1. はじめに

日本の都市部ではこれまで、ディーゼル自動車等が主として挙げられる化石燃料燃焼起源の粒子状物質による大気汚染が問題であったが、1990年から最近にかけてのディーゼル自動車に対する規制強化の結果、大気中微小粒子 (PM_{2.5}) 濃度は大幅に減少した。この結果を受けて、ディーゼル自動車以外の PM_{2.5} の寄与について目を向ける必要性が増し、近年バイオマス起源の影響が注目され始めた。バイオマス燃焼により生成したススや有機エアロゾルが大気中へ寄与していることが確認されていることから、重要な一次発生源として挙げられる。さらに、これら一次排出粒子からの二次生成粒子の生成への寄与も確認されている (Takahashi *et al.*, 2007; Hagino *et al.*, 2006)。このため、今後の大気質の改善を図るには、バイオマス燃焼由来の有機粒子や二次生成粒子についても注目していく必要がある。

本研究では、東京都内にて季節別に PM_{2.5} のサンプリングを行い、バイオマス燃焼時にセルロース熱分解生成物として発生するレボグルコサン (levoglucosan; 1,6-anhydro-β-D-glucose) を始めとした有機成分やバイオマス燃焼の起こる地点で主要な成分として検出される有機炭素 (OC)、元素状炭素 (EC)、K⁺等に注目し、極性有機粒子の挙動について調査を行った。

また、EC においては生成における燃焼過程や性質の違いから char-EC と soot-EC とに分けられる (Han *et al.*, 2007)。char-EC は低温での不完全燃焼成分であり、主に各種バイオマスの燃焼から生成する成分であることが報告されており、一方の soot-EC は、高温における不完全燃焼時のガス-粒子化により超微小粒子として発生したものが粒子に凝集して生成し、主にディーゼルトラックに由来する成分とされている (Han *et al.*, 2007 and 2010)。本研究ではこれらの物質についても調査を行い、バイオマス燃焼の PM_{2.5} に対する影響評価を行った。

2. 調査地点・研究方法

サンプリング条件ならびにサンプリング地点を Table 1、Fig.1 にそれぞれ示す。自排局のうち、Oji (周辺区部) と Kunitachi (多摩部) は、日交通量が平均 3~5 万台、大型車混入率が 15 % 以上となっており、Shinkawa (周辺区部) では日交通量 5 万台以上、大型混入率 15 % 以上となっている地点である (東京都, 2010)。一般局 2 地点における SPM 濃度年平均値は、Harumi (都心部) で 0.029 mg/m³、Shishibone (周辺区部) で 0.026 mg/m³ と地域差が見られた。このように各地点における地域性の違いを考慮した上で地点の選出を行なった。FRM により捕集した PM_{2.5} 中、含酸素有機化合物の定量分析は以下の手順にて行った。試料石英繊維フィルターの 1/4 をガラス製バイアル瓶に入れ、ジクロロメタン (特級、Wako) / メタノール (特級、Wako) (2:1) 混合溶媒 5 mL を加え、氷浴中にて 20 分間超音波抽出した。その後、PTFE 製のディスクポーザブルフィルター (ADVANTEC[®] DIMIC[®]-13_{HP}, 0.20 μm pore size, Toyo Roshi

Table 1. Sample conditions

Sampler	SIBATA LV-250 (Impactor method)
Flow rate	16.7 L/min
Filter	47 mm φ quartz fiber filter (Pallflex)
Sampling time	23.5 h
Sampling period	Spring ; 2008/5/19-2008/6/1 Summer ; 2008/7/28-2008/8/10 Autumn ; 2008/11/4-2008/11/17 Winter ; 2009/2/2-2009/2/15

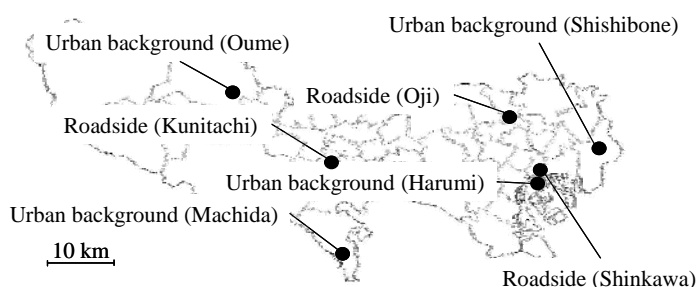


Fig. 1. Sampling sites.

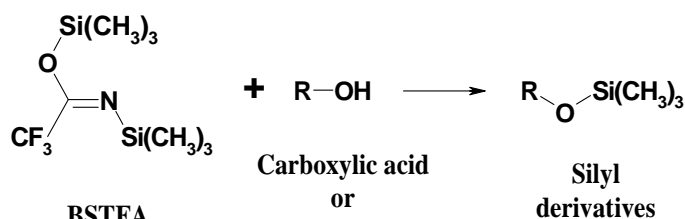


Fig. 2. Derivatization reactions.

Kaisha, Ltd.) により濾過した。濾液を 1 mL リアクティブバイアルビンに移しながら、乾燥窒素気流下で濃縮し、最終的に溶媒を完全に揮発させた。そこに、ジクロロメタン (脱水、Wako) /ヘキサン (脱水、Wako) (1:1) 混合溶媒を 50 μL 、さらにシリル化試薬として BSTFA + 1 %

Table 2. Analytical conditions for GC/MS

GC/MS (GCMS-QP2010, Shimadzu)	
Column	Fused silica capillary column DB-5 (0.32 mmID \times 30 m \times 0.32 μm)
Injection	Splitless, 2 μL
Temperature	60 $^{\circ}\text{C}$ (2 min)-10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ -250 $^{\circ}\text{C}$ -5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ -300 $^{\circ}\text{C}$
Carrier gas	He; 3.7 mL/min
Ion source	230 $^{\circ}\text{C}$ for EI mode (400 mA, 70 eV)

TMCS (*N,O*-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide with 1% trimethylchlorosilane, Thermo Scientific) を 50 μL 、内部標準溶液 (IS, 50 mg/L *n*-dodecylbenzene, TCI) 10 μL を添加し、75 $^{\circ}\text{C}$ にて 2.5 h 加熱することでシリル化反応を行った (Fig. 2)。反応終了後、GC/MS 用ミニバイアルへと移し入れ、GC/MS (GCMS-QP2010, Shimadzu) により分析を行った。GC/MS 分析は、Table 2 示す実験条件により行った。ピークの同定はリテンションタイム ($t_{\text{R}} = 14.4 \text{ min}$) で判断し、さらに定量用イオン ($m/z = 73$)、確認イオン ($m/z = 204, 333$) を設定し、MS スペクトルのライブラリー検索によりレボグルコサンの MS スペクトルと合致するかを確認した。定量には内部標準法により行った。また、添加回収試験の結果、抽出効率は 80-95 % であり、大気サンプル中のレボグルコサンは完全にシリル化したものと判断して得られた定量値に対する補正等を行っていない。検出下限値は、検量線に用いた最低濃度 (50 ng/ μL) の標準溶液を 6 回測定し、その標準偏差の 3 倍として算出した。なお、ここで示した検出下限値を本研究における捕集条件で大気中濃度に換算すると、1.53 ng/ m^3 に相当する。

3. 結果と考察

3.1. レボグルコサン、char-EC、soot-EC 成分の挙動変化

Fig. 3 に四季におけるレボグルコサン濃度の経日変化 (ただし、Oume は夏、Machida は夏・冬の結果が欠損) を、Fig. 4 に POC、char-EC、soot-EC、OC/EC、そして char-EC/soot-EC 値の経日変化を、Table 3 にレボグルコサンの各季節平均濃度をそれぞれ示す。

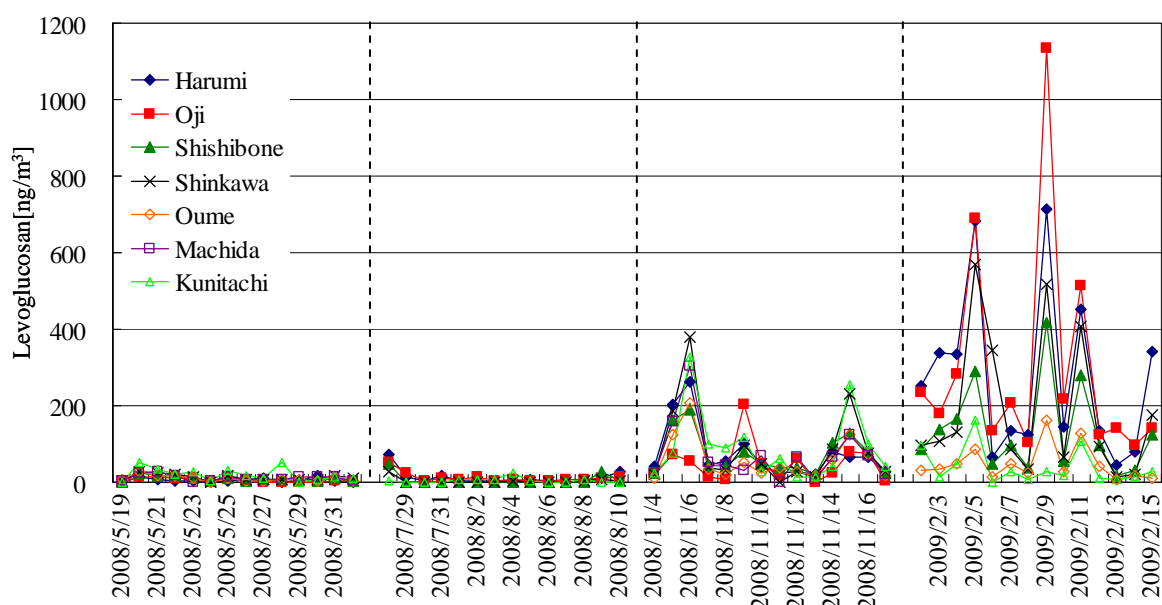


Fig. 3. Diurnal variations of levoglucosan concentrations in $\text{PM}_{2.5}$ by site.

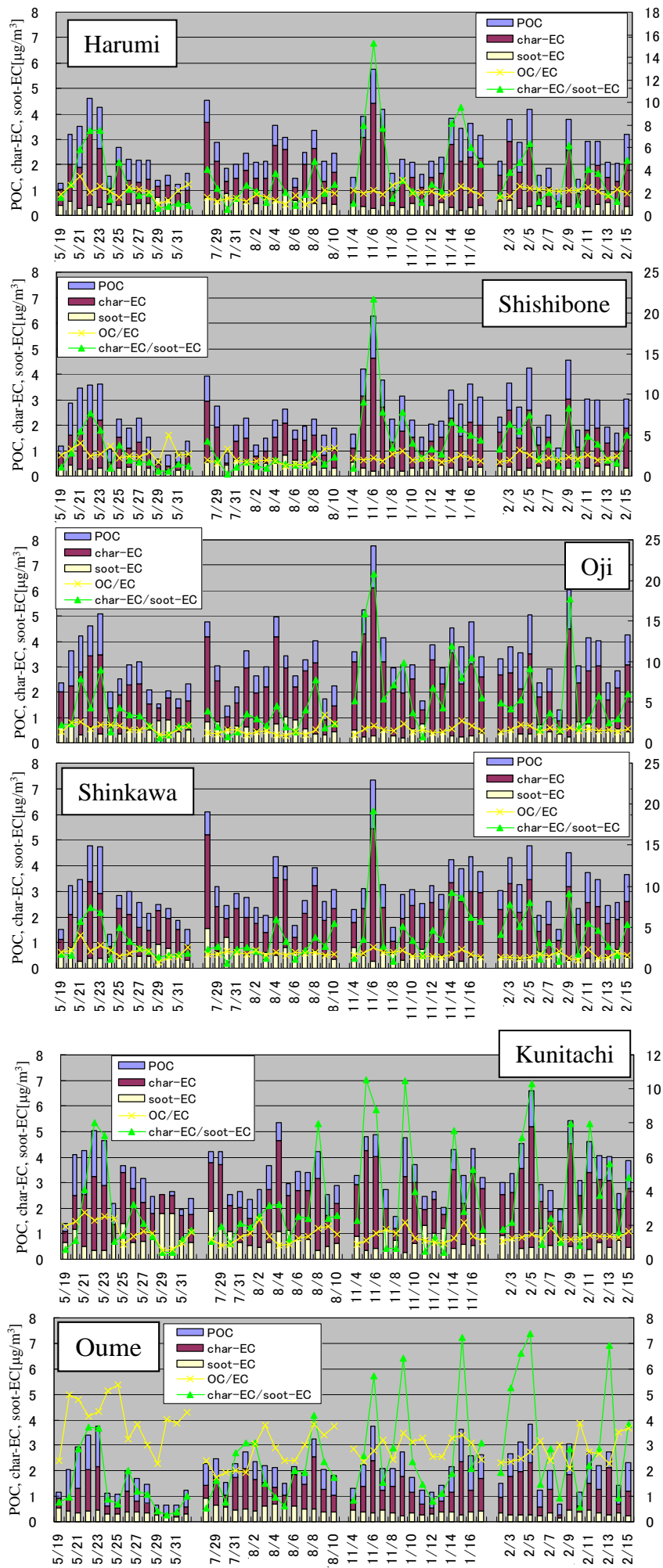


Fig. 4. Diurnal variations of POC, char-EC, soot-EC concentrations OC/EC and char-EC/soot-EC ratios in $\text{PM}_{2.5}$ by site.

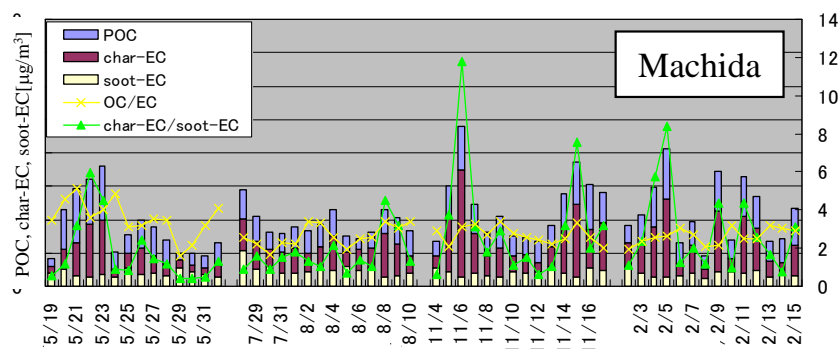


Fig. 4. Continued.

Table 3. Levoglucosan [ng/m^3], char-EC [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] and soot-EC [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] max, min and mean concentrations in $\text{PM}_{2.5}$ by site

Harumi

Component [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Spring			Summer			Autumn			Winter		
	Mean	Max.	Min.	Mean	Max.	Min.	Mean	Max.	Min.	Mean	Max.	Min.
levoglucosan [ng/m^3]	5.6	18.5	0.0	12.2	72.9	1.7	75.7	262.9	19.6	274.1	712.5	43.4
char-EC	1.1	2.9	0.4	1.4	2.9	0.5	1.7	4.1	0.5	1.3	2.3	0.3
soot-EC	0.5	0.7	0.3	0.6	0.9	0.4	0.4	0.5	0.2	0.4	0.6	0.3

Oji

Component [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Spring			Summer			Autumn			Winter		
	Mean	Max	Min	Mean	Max	Min	Mean	Max	Min	Mean	Max	Min
levoglucosan [ng/m^3]	5.3	14.2	0.0	11.7	51.4	2.1	48.6	204.7	0.7	299.9	1136.0	95.0
char-EC	1.5	3.1	0.5	1.8	3.4	0.4	2.6	5.8	0.5	2.0	4.2	0.5
soot-EC	0.6	0.9	0.3	0.7	1.0	0.3	0.4	0.8	0.2	0.5	0.8	0.2

Shishibone

Component [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Spring			Summer			Autumn			Winter		
	Mean	Max	Min	Mean	Max	Min	Mean	Max	Min	Mean	Max	Min
levoglucosan [ng/m^3]	8.9	24.5	1.3	5.6	46.7	0.0	73.2	190.9	22.4	134.8	417.9	17.6
char-EC	0.8	2.1	0.1	0.9	2.4	0.1	1.7	4.4	0.6	1.4	2.7	0.4
soot-EC	0.3	0.5	0.2	0.5	0.8	0.3	0.3	0.5	0.2	0.3	0.5	0.2

Shinkawa

Component [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Spring			Summer			Autumn			Winter		
	Mean	Max	Min	Mean	Max	Min	Mean	Max	Min	Mean	Max	Min
levoglucosan [ng/m^3]	11.9	28.7	1.6	3.4	28.0	0.0	97.6	379.1	15.0	190.0	567.9	12.9
char-EC	1.4	3.0	0.4	1.8	3.6	0.6	2.1	5.2	0.5	1.8	3.1	0.5
soot-EC	0.5	0.9	0.3	0.7	1.6	0.4	0.5	0.8	0.3	0.5	0.7	0.3

Kunitachi

Component [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Spring			Summer			Autumn			Winter		
	Mean	Max	Min	Mean	Max	Min	Mean	Max	Min	Mean	Max	Min
levoglucosan [ng/m^3]	21.3	51.6	0.3	3.9	25.5	0.0	91.7	328.0	12.2	41.0	163.4	0.0
char-EC	1.4	2.9	0.4	1.8	3.5	1.0	2.0	3.9	0.5	2.2	4.7	0.8
soot-EC	0.9	1.8	0.4	0.8	1.9	0.4	0.8	1.3	0.3	0.7	1.4	0.4

Table 3. Continued

Oume

Component	Spring			Summer			Autumn			Winter		
	Mean	Max.	Min.	Mean	Max.	Min.	Mean	Max.	Min.	Mean	Max.	Min.
levoglucosan [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	9.4	26.5	2.4	-	-	-	58.7	205.4	12.0	48.4	163.5	5.3
char-EC	0.6	1.7	0.1	1.0	2.1	0.4	1.0	2.1	0.2	1.0	2.0	0.1
soot-EC	0.4	0.5	0.2	0.6	0.9	0.4	0.4	0.5	0.2	0.3	0.5	0.1

Machida

Component	Spring			Summer			Autumn			Winter		
	Mean	Max	Min	Mean	Max	Min	Mean	Max	Min	Mean	Max	Min
levoglucosan [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	11.7	26.3	2.5	-	-	-	79.5	304.0	7.7	-	-	-
char-EC	0.6	1.6	0.2	0.7	1.3	0.4	1.1	3.2	0.3	1.0	2.3	0.3
soot-EC	0.4	0.5	0.3	0.5	1.1	0.3	0.4	0.6	0.3	0.4	0.6	0.2

レボグルコサンの経日変化を見てみると、春季や夏季が低濃度に推移しているのに対して、秋季ならびに冬季においては顕著に高い濃度で推移しており、季節によってその排出量が異なっていることが推測される結果となった。レボグルコサンは植物中に含まれるセルロースが熱分解して生成する化合物であり、バイオマス燃焼によって、その排出が確認されていることからバイオマス燃焼指標物質として用いられている (Simoneit *et al.*, 1999)。本研究においても、レボグルコサンが検出されたことから、都市大気においてもバイオマス燃焼により生成した粒子の影響を受けていることが示唆された。さらに、秋季ならびに冬季において高濃度に検出していたことから、気温低下による逆転層の形成が影響していることが考えられたため、レボグルコサン経日変化 (Fig. 3)、混合層高度 (Fig. 5, Table 4)、さらに日平均風速を平均化した値 (Table 5) との比較を行った。なお、混合層高度 H (m) (混合層の上面高度) は、その日に照射された積分日射量 I (cal/cm^2) の2分の1乗に比例するものとし、測定結果のプロットに適合する曲線として導かれた次式を用いて算出した (森川ら, 1990)。

$$H = 76.8 I^{0.499}$$

最も平均風速が小さいのは秋であり、夏と冬ではほぼ同等な結果を得たが、混合層高度にて各季節間で差が見られた。Fig. 5において混合層高度が低い日 (<1000m程度以下) と、レボグルコサン濃度が極大値を示している日とが一致している日が多く見られた。また、これら極大値を示す日は、 $\text{PM}_{2.5}$ 濃度、各イオン濃度、char-EC/soot-ECが高濃度となる日とも一致していた。これらのことから、秋季や冬季にて見られる高濃度日は、気温低下による接地逆転層の形成が原因の一つとして考えられ、大気汚染物質の高濃度化しやすい気象条件化にあったと推測される。レボグルコサンの季節別平均濃度においても、各地点にて秋季・冬季が、春季・夏季における平均濃度と比較すると高い値を示していた (Table 3)。

Table 4. Seasonal means of maximum mixing depth

	Spring	Summer	Autumn	Winter
Mixing height [m]	1401	1571	921	1188

Table 5. Seasonal means of wind speed by site and by season

	Spring	Summer	Autumn	Winter
Harumi	1.4	1.6	1.4	1.6
Shinkawa				
Oji	2.2	2.0	1.4	1.9
Shishibone	2.2	1.9	1.8	2.0
Kunitachi	2.1	1.6	1.4	1.7

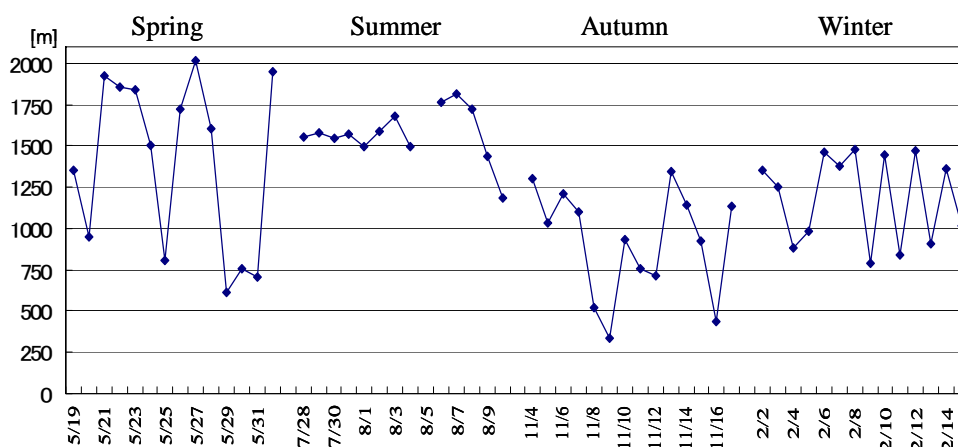


Fig. 5. Diurnal variations of maximum mixing depth calculated at Tokyo.

レボグルコサン濃度は季節間においてその差が顕著に見られたが、レボグルコサン濃度が極大となる日にちが重なるなど、地域間において類似した変動を見せていた。Table 6 に各地点間におけるレボグルコサン濃度の相関をとった際の相関係数を示す。

Kunitachi を除く地点において各地点ともに正の高い相関が得られた。このことから、それぞれの測定局近傍の局所的な発生源影響よりも広域的な影響がレボグルコサン濃度の変動に起因していることが推測される結果であったといえる。この影響に関しては後述にて示すものとする。

Table 6. Site to site correlation coefficients of levoglucosan concentrations by season (*: $p < 0.05$; **: $p < 0.01$; ***: $p < 0.001$)

	Harumi	Oji	Shishibone	Shinkawa	Oume	Machida	Kunitachi
Harumi		0.909***	0.947***	0.888***	0.919***	0.920***	0.375
Oji			0.889***	0.837***	0.554*	0.385	0.214
Shishibone				0.827***	0.963***	0.919***	0.506
Shinkawa					0.771**	0.956***	0.577*
Oume						0.957***	0.742**
Machida							0.841***
Kunitachi							

3.2. レボグルコサンと OC, EC, K⁺, POC との相関

OC、EC、K⁺はバイオマス燃焼の起こる地点で主要な成分として検出され、レボグルコサンと良い相関を示すことが報告されている (Andreae, 1983; Chacier *et al.*, 1995) ことから、これら成分との相関を観察した。さらに、POC にはレボグルコサンなどの高分子量な水溶性有機炭素成分 (WSOC) が、構成成分として大きく寄与しているとの報告 (Schneider, 2005) がなされていることから、これら成分との相関も示した。また、Cl⁻はバイオマス燃焼に伴って生成することが確認されている (William *et al.*, 1999) ことから、これら成分についてもその相関を観察した。Fig. 6 には各地点、各季節におけるレボグルコサンと OC、EC、POC、K⁺との相関を (ただし、4 季節の結果が得られていない地点 Oume、Machida を除く)、そして Table 7 には Fig. 6 で得られた各相関係数をそれぞれ示す。

OC との相関は、春季・夏季において、いずれの地点においても見られず、秋季では Oji を除く地点にて正の相関が、冬季においては Oume を除く地点で正の高い相関がそれぞれ見られた。さらに、冬季におけるその相関は秋季よりも高い相関を示していた。また、POC との相関においては、OC の場合と同様に、秋季よりも冬季において正の高い相関が観察されたが、OC との相関と比較すると低い結果となった。

EC との相関も OC との相関と同様な季節間変化を示しものの、OC の場合と比較すると相関係数は小さい傾向を示していた。これは、EC の排出源はバイオマス燃焼のほか自動車排ガスによる排出も影響すること、さらに、燃焼条件によりその排出量が増減するためと考えられる。

K⁺との相関は、秋季ならびに冬季において正の相関が得られており、秋季の方が冬季よりも相関が高い傾向が観察された。前述のように、K⁺はバイオマス燃焼に伴ってその生成が確認されており、バイオマス燃焼指標物質 (Duan *et al.*, 2004) とされているが、レボグルコサンとの相関はそれほど高くない。この理由として、K⁺は海洋起源、土壌起源、生物残骸からの寄与、さらに都心部では肉調理によってその発生が確認 (Zhang *et al.*, 2008) され、発生源が混在しているためであると考えられる。このことから、数多くの発生源が混在する都市部において、PM_{2.5} の K⁺をバイオマス燃焼指標物質として扱うのは困難と考えられる。

Cl⁻との相関は、秋季においてはいくつかの地点で相関が見られるが、冬季において高い相関を示す傾向が見られた。相関が見られたことから、大気中の微小粒子に存在する Cl⁻の起源は、バイオマス燃焼に伴って生成した粒子が含まれていることが示唆されたが、そのほとんどが海洋起源であることが報告されている (William *et al.*, 1999)。さらに、バイオマス燃焼に伴って Cl⁻が排出されるのは確かではあるが、燃料や燃焼条件 (燃焼温度、空燃費) によってその排出量が増減するとの報告が成されている (Khalil and Rasmussen, 2003)。このため、これら成分の相関から燃焼影響評価は可能ではあるが、バイオマス燃焼寄与を推定するのは困難であると考えられる。

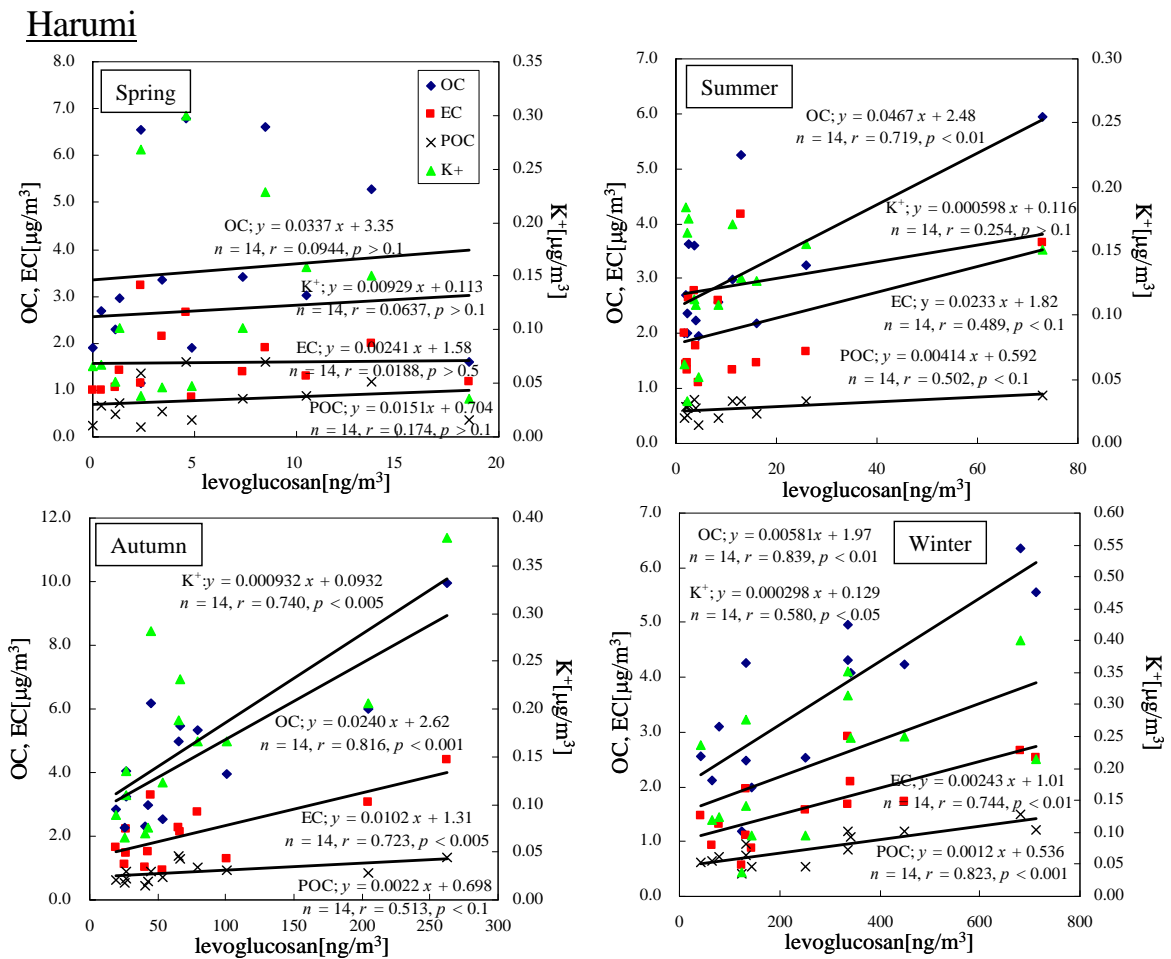


Fig. 6. Correlation of levoglucosan to OC, EC, POC and K⁺ by site and by season.

Shishibone

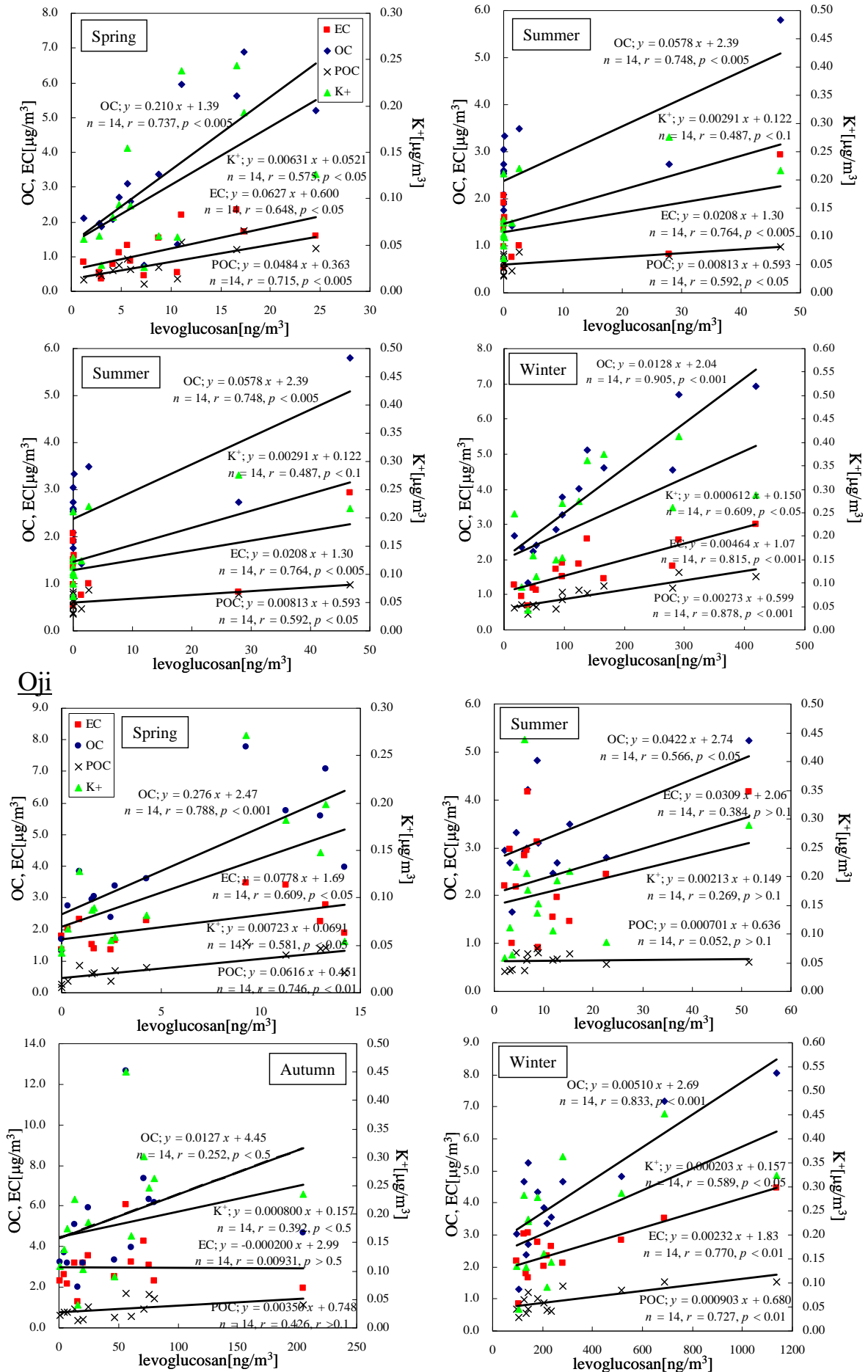
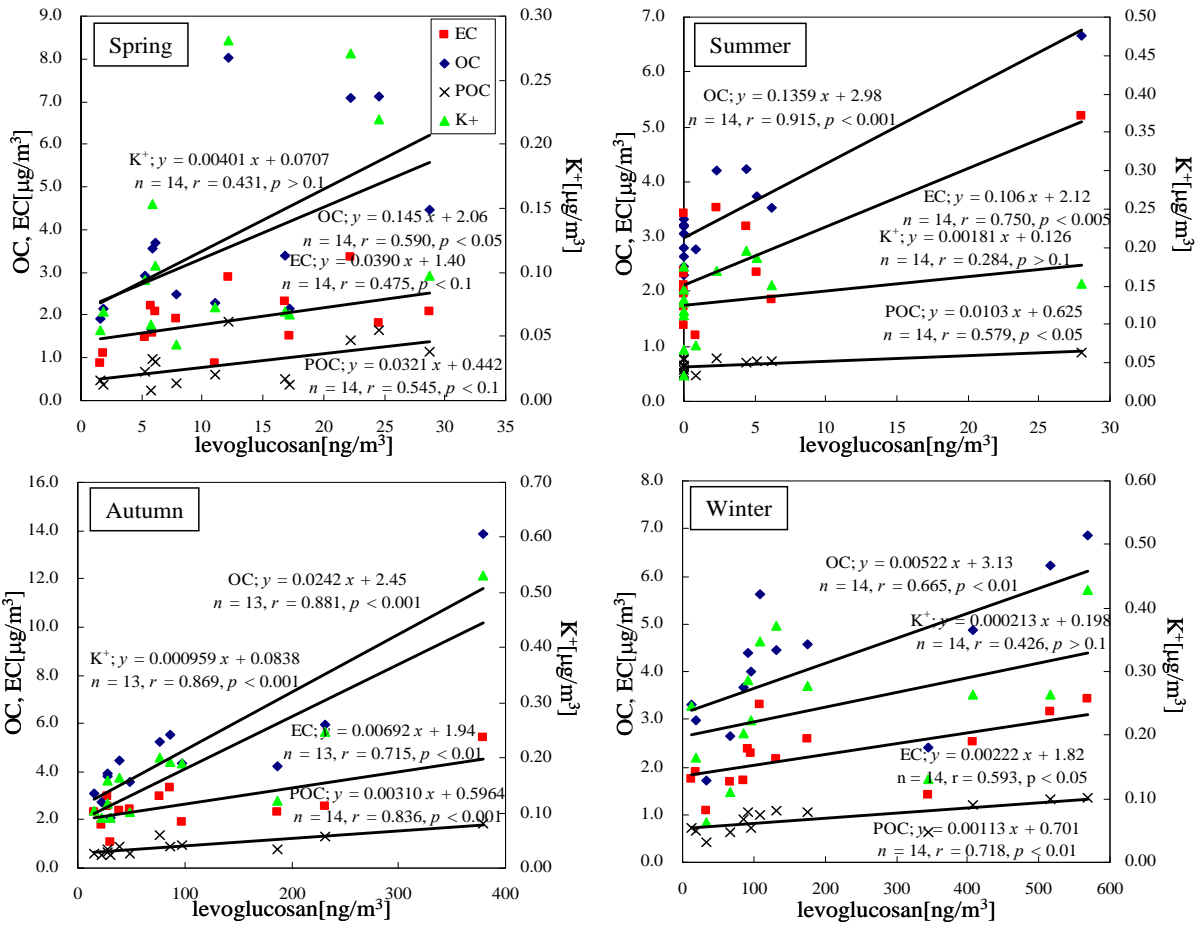


Fig. 6. Continued.

Shinkawa



Kunitachi

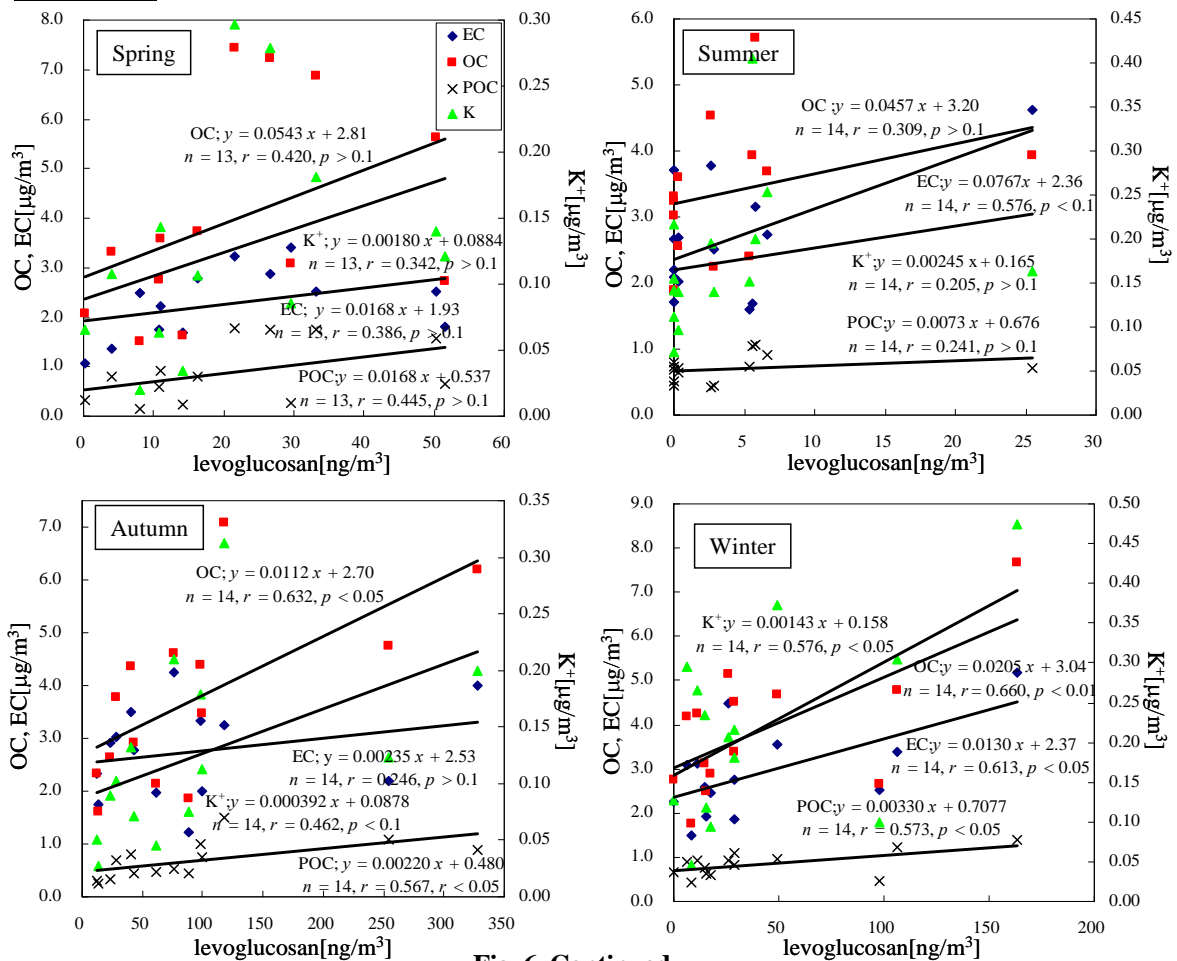


Fig. 6. Continued.

Table 7. Correlation coefficients of levoglucosan to OC, EC, POC, K⁺ and Cl⁻ by site and by season (* : $p < 0.05$; ** : $p < 0.01$; * : $p < 0.001$)**

	Harumi				Oji				Shishibone				Shinkawa			
	Spring	Summer	Autumn	Winter	Spring	Summer	Autumn	Winter	Spring	Summer	Autumn	Winter	Spring	Summer	Autumn	Winter
OC	0.0944	0.719**	0.816***	0.839***	0.788***	0.566*	0.252	0.833***	0.737**	0.748**	0.841***	0.905***	0.590*	0.915***	0.881***	0.665**
POC	0.174	0.502	0.513	0.823***	0.746**	0.052	0.426	0.727**	0.715**	0.592*	0.696**	0.878***	0.475	0.579*	0.836***	0.718**
EC	0.0188	0.489	0.723**	0.744**	0.609*	0.384	0.009	0.770**	0.648*	0.764**	0.730**	0.815***	0.431	0.750**	0.715**	0.593*
K ⁺	0.0637	0.254	0.740**	0.580*	0.581*	0.269	0.392	0.589*	0.575*	0.487	0.818***	0.609*	0.545	0.284	0.869***	0.426
Cl ⁻	0.102	0.179	0.295	0.684**	0.219	0.192	0.600*	0.800***	0.0141	0.112	0.525	0.699**	0.693**	0.126	0.468	0.641*

	Kunitachi				Oume				Machida			
	Spring	Summer	Autumn	Winter	Spring	Summer	Autumn	Winter	Spring	Summer	Autumn	Winter
OC	0.420	0.309	0.632*	0.660*	0.440	-	0.666**	0.336	0.566*	-	0.827***	-
POC	0.445	0.241	0.567*	0.573*	0.422	-	0.567*	0.381	0.550*	-	0.659*	-
EC	0.386	0.576*	0.246	0.613*	0.292	-	0.721***	0.436	0.524	-	0.831***	-
K ⁺	0.342	0.205	0.462	0.576*	0.340	-	0.483	0.111	0.394	-	0.765***	-
Cl ⁻	0.438	0.150	0.187	0.473	0.083	-	0.182	0.588*	0.144	-	0.421	-

3.3. レボグルコサンと char-EC、soot-EC との相関

3.2 にてレボグルコサンと char-EC/soot-EC の経日変化を示したが、特に秋季と冬季においては、双方の変化挙動が類似していることを受けて、レボグルコサンと char-EC、soot-EC、そして char-EC/soot-EC との相関を **Fig. 7** にそれぞれ示す(ただし、4 季節の結果が得られていない地点 Oume、Machida を除く)。さらに、相関係数を **Table 8** に示す。

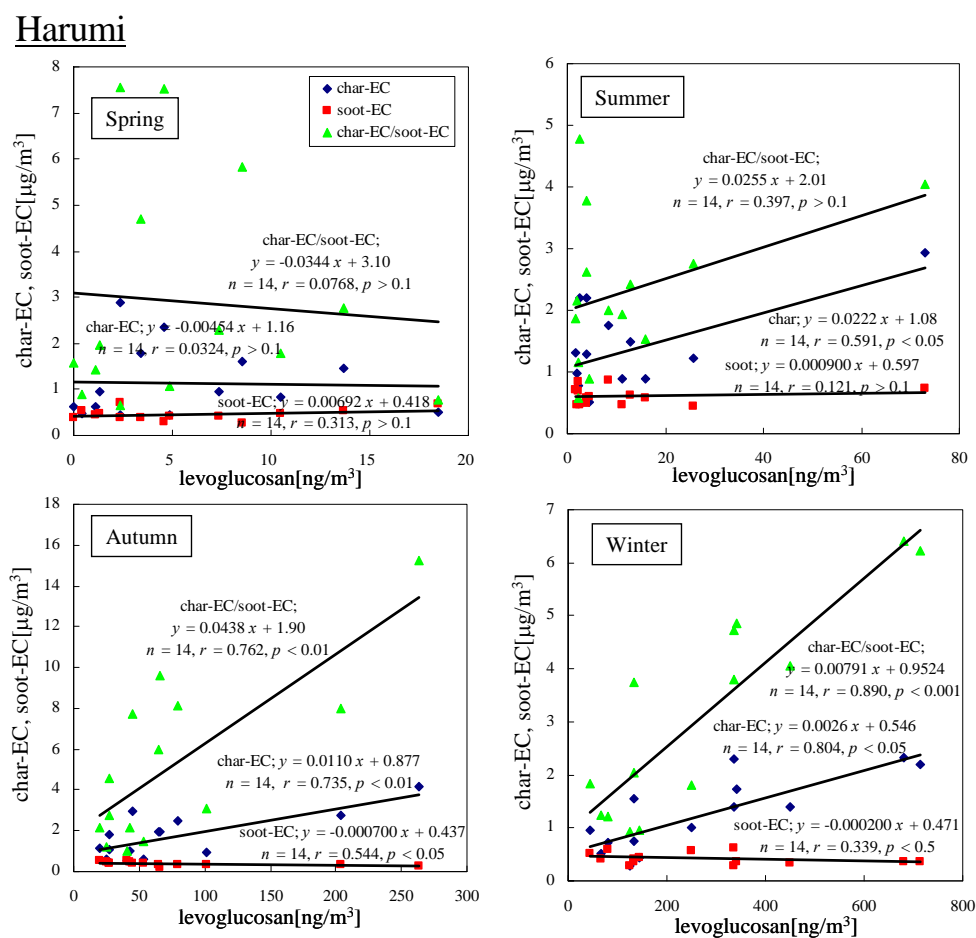


Fig. 7. Correlation of levoglucosan to char-EC, soot-EC and char-EC/soot-EC by site and by season.

Shishibone

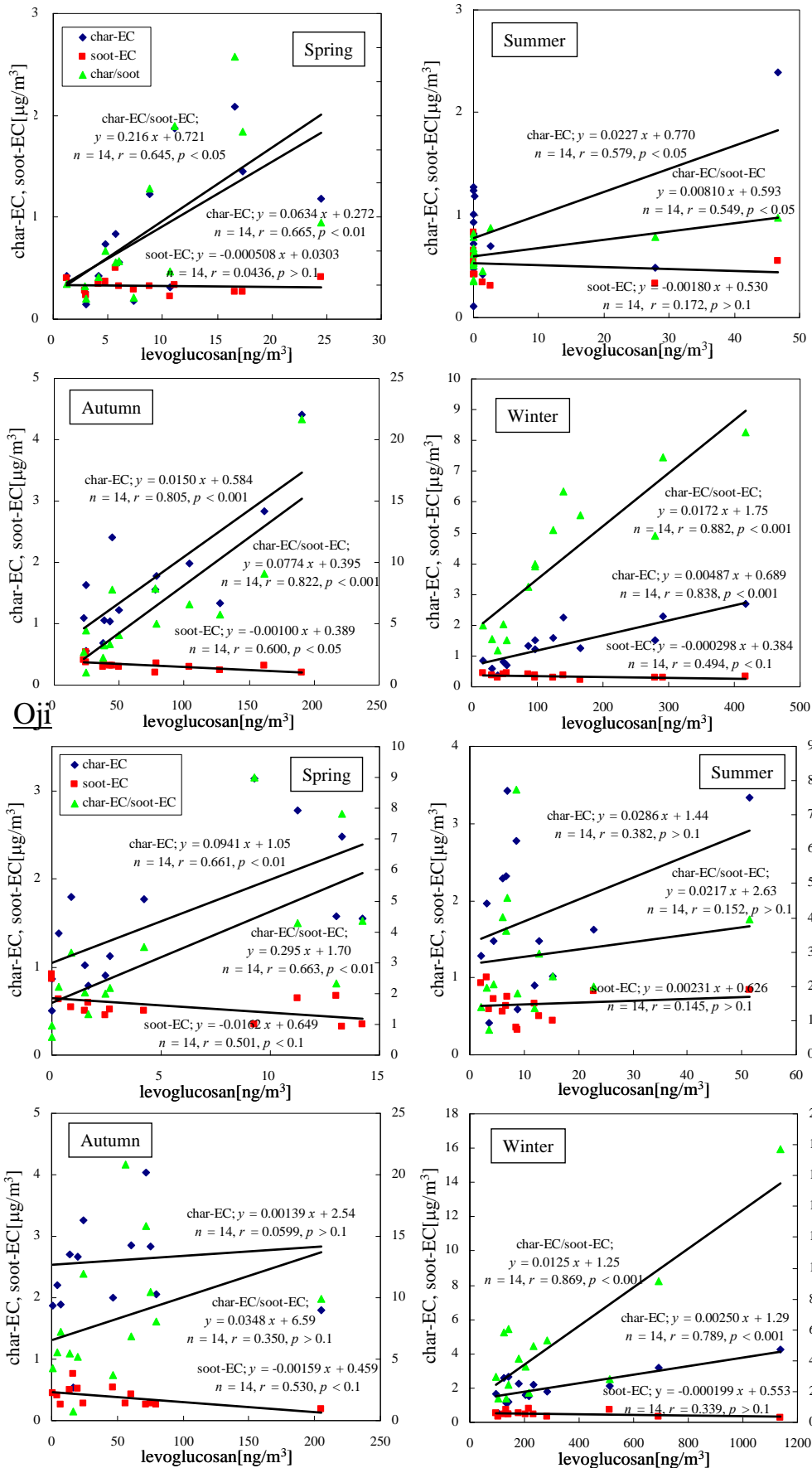
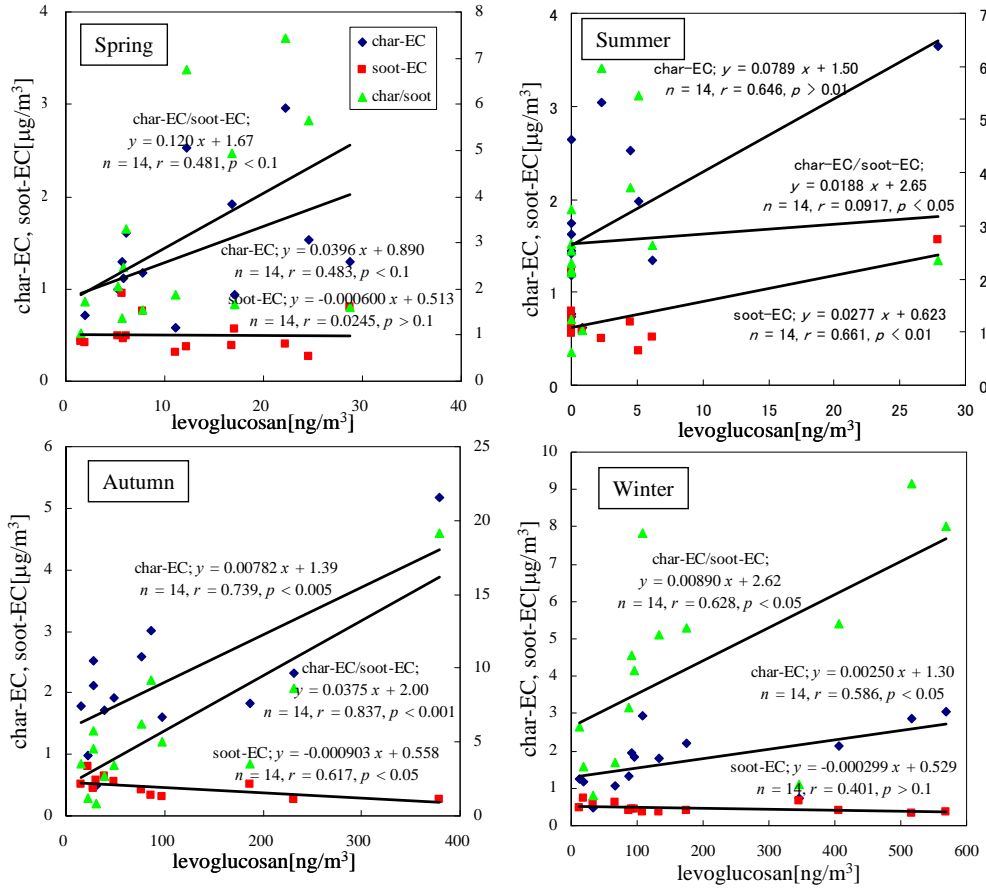


Fig. 7. Continued.

Shinkawa



Kunitachi

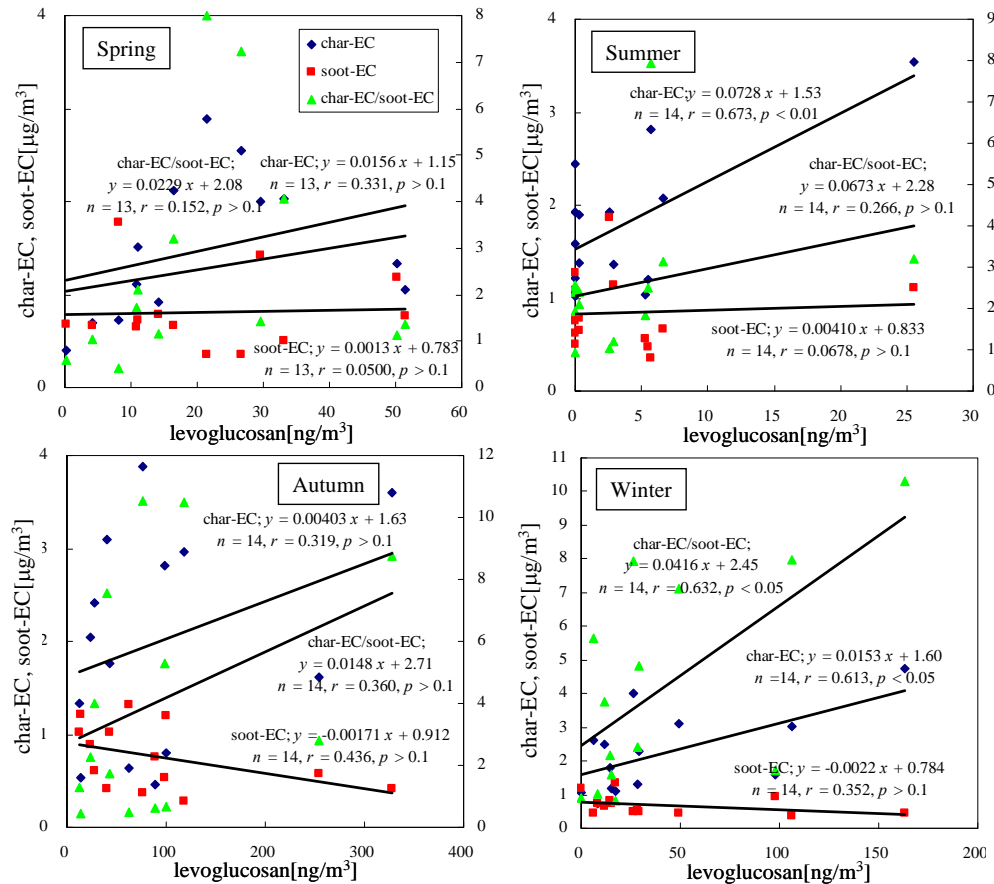


Fig. 7. Continued.

Table 8. Correlation coefficients of levoiglucozan to char-EC, soot-EC and char-EC/soot-EC by site and by season (*: $p < 0.05$; **: $p < 0.01$; *: $p < 0.001$)**

	Harumi				Oji				Shishibone				Shinkawa			
	Spring	Summer	Autumn	Winter	Spring	Summer	Autumn	Winter	Spring	Summer	Autumn	Winter	Spring	Summer	Autumn	Winter
char-EC	0.0320	0.591*	0.735**	0.804***	0.661**	0.382	0.0599	0.789***	0.665**	0.579*	0.805***	0.838***	0.481	0.646*	0.739**	0.586*
soot-EC	0.313	0.121	0.544	0.339	0.501	0.145	0.530	0.339	0.044	0.172	0.600*	0.494	0.483	0.661*	0.617*	0.401
char-EC/soot-EC	0.0768	0.397	0.762**	0.890***	0.663**	0.152	0.350	0.869***	0.645*	0.549*	0.822***	0.882***	0.0245	0.579*	0.837***	0.628*

	Kunitachi				Oume				Machida			
	Spring	Summer	Autumn	Winter	Spring	Summer	Autumn	Winter	Spring	Summer	Autumn	Winter
char-EC	0.331	0.673**	0.319	0.613*	0.284	-	0.722**	0.345	0.402	-	0.844***	-
soot-EC	0.0489	0.068	0.436	0.352	0.235	-	0.179	0.691**	0.382	-	0.488	-
char-EC/soot-EC	0.152	0.266	0.360	0.632*	0.628*	-	0.629*	0.071	0.292	-	0.868***	-

soot-EC との正の相関は Oume (Autumn) のみ見られたが、他の地点ならびに季節においては見られていなかった。むしろ、soot-EC 濃度はレボグルコサン濃度とは無関係に秋季ならびに冬季ではほぼ一定の濃度で存在しており、四季を通じてその濃度はほぼ一定に存在していたことから、季節変化に伴う濃度変化は見出されなかった。季節変化による交通量変化が小さいと考えれば、これら soot-EC は自動車排ガスに由来する成分であることが推測される。

char-EC との相関は、Oji (Autumn) ならびに Kunitachi (Autumn) を除く結果に関して、秋季ならびに冬季においてそれぞれ見られていた。さらに、いずれの結果においても、EC とレボグルコサンとの相関と比較すると (Table 7 参照)、その相関係数はレボグルコサンと char-EC との相関結果の方が高い相関を示す結果となっていた。これらの結果から、char-EC の大部分はバイオマス燃焼由来成分であることが推定される。また、Fig. 6 において、char-EC との相関における回帰直線では、それぞれ char-EC 切片が存在しているのが見て取れる。このことから、切片はバイオマス燃焼以外による char-EC の発生を示唆していると考えられる。char-EC は、バイオマス燃焼によりその生成が確認されていると同時に、ディーゼル自動車からの排出も確認されている (Cao *et al.*, 2006; Han *et al.*, 2007 and 2010) いる。今後の検証が必要と考えられるが、この char-EC 切片分はディーゼル車由来の可能性が高いと考えられる。

レボグルコサンの経日変化 (Fig. 3) と char-EC/soot-EC の経日変化 (Fig. 4) を比較すると、ここまでの結果からバイオマス燃焼寄与が高いと考えられる秋季ならびに冬季においてその変化の挙動が類似していることが分かる。そこで、これら成分間との相関を求めたところ、特に冬季の結果において正の高い相関を示す結果となった。また、本研究において得られた char-EC/soot-EC の値を季節ごとの平均値としてまとめたものを Table 9 に示し、文献により報告されている発生源影響別 char-EC/soot-EC 係数を Table 10 にまとめる。

Table 9. char-EC/soot-EC mean coefficients by season and site

	Spring	Summer	Autumn	Winter
Harumi	2.9	2.3	5.2	3.1
Shishibone	2.6	1.7	6.1	4.1
Oji	3.3	2.9	8.3	5.0
Shinkawa	3.1	2.7	5.4	4.3
Kunitachi	2.4	2.5	4.1	4.2

Table 10. char-EC/soot-EC coefficients reported

	char-EC/soot-EC	Site	ref
Diesel exhaust	0.3	Hong Kong roadside	Cao <i>et al.</i> , 2006
Diesel exhaust	0.07		Han <i>et al.</i> , 2007
Diesel exhaust	0.04		Han <i>et al.</i> , 2007
Gasoline emission	0.7	Hong Kong roadside	Cao <i>et al.</i> , 2006
Motor vehicle	0.6		Chow <i>et al.</i> , 2004
Coal combustion	1.9	Xi'an city	Cao <i>et al.</i> , 2005
Biomass burning	11.6	Xi'an city	Cao <i>et al.</i> , 2005
Biomass burning	22.6		Chow <i>et al.</i> , 2004

Table 10 より、自動車 (ディーゼル自動車、ガソリン車) や石炭といった化石燃料燃焼による寄与が高い場合、char-EC/soot-EC は小さい値を示す、言い換えればこれらからの EC の排出は、そのほとんどが soot-EC であるといえる。一方のバイオマス燃焼の場合、バイオマス燃焼寄与が高い地点におけるサンプリング結果から算出した値 (Cao *et al.* 2005) と発生源調査により算出した値 (Chow *et al.*, 2004) とがあるが、いずれにおいてもその値は化石燃料燃焼の場合と比較すると大きい値を示す傾向が見られる。これら値の違いは、char-EC と soot-EC の生成過程に由来するものと考えられている。パ

バイオマス燃焼におけるくすぶり燃焼時ならびに着火時においては、低温燃焼状態が続くため、生成する粒子は未燃焼成分の凝縮が起こり、より大きな粒子を生成する（直径 1~100 μm ）。一方、火災燃焼時では、高温燃焼により生じるガス成分同士が結合を繰り返して、多環芳香族炭化水素 (PAH) のような成分が凝縮核として生成するため、小さい粒子 (0.1~1 μm) となる傾向が高い (Frenklach *et al.*, 2002; Han *et al.*, 2010)。バイオマスの燃焼において、燃料の種類、化学的組成、そして空燃費等によりその燃焼特性は異なるが、農業廃棄物の燃焼処理や民生用燃料として用いる場合、高温状態を維持したまま燃焼させることは難しい。このことから、バイオマス燃焼により生成する EC 成分は大半を char-EC が占め、結果として char-EC/soot-EC 値が大きくなると考えられる。

本研究により得られた結果において (Table 9) その値を比較すると、いずれの地点においても秋季から冬季にかけて char-EC/soot-EC が大きな値を示していることが見てとれる。この結果からも、秋季ならびに冬季においては、バイオマス燃焼によって生成した粒子が都市大気中微小粒子に寄与していることが示唆された。

ここで本研究において、char-EC とレボグルコサンとの相関結果 (Fig. 7) により得られた回帰式において、切片分の char-EC をディーゼル自動車からの char-EC 排出分と仮定し、さらに観測期間中の soot-EC 平均濃度をディーゼル自動車からの排出と仮定した場合の char-EC/soot-EC 値を char-EC_D/soot-EC_D (char-EC_D, soot-EC_D はそれぞれディーゼル自動車排出由来を表す) として算出した。これらの仮定から、本研究におけるディーゼル自動車より排出される EC 成分における char-EC/soot-EC の算出が可能となる。算出にあたっては、秋冬においてレボグルコサンと char-EC との相関の高かった Harumi と Shishibone の結果を用いた。さらに、これらの値を用いて char-EC に対するバイオマス燃焼寄与率 (Biomass Burning contribution; BB contribution) [%] の算出を行った。上記にない、回帰式における切片分の char-EC をディーゼル自動車由来の char-EC 排出量と仮定し、観測期間中の soot-EC 平均濃度をディーゼル自動車からの排出 (soot-EC_D) と仮定し、下記の関係式より算出を試みた。それぞれの算出結果を Table 11 に示す。

$$\text{char-EC}_{\text{BB}} = \text{char-EC} - \text{char-EC}_{\text{D}}$$

char-EC : 観測期間中における char-EC 平均濃度、char-EC_{BB} : バイオマス燃焼由来 char-EC

$$\text{BB contribution} [\%] = \frac{\text{char-EC}_{\text{BB}}}{\text{char-EC}} \times 100$$

char-EC_D/soot-EC_D の値は Cao や Han らによって求められている値と比較すると、本研究により求めた値の方がかなり大きな値を示していることが見て取れる。また、char-EC に対するバイオマス燃焼寄与率は、秋冬においてその割合が 5~6 割と高い割合を占める結果となった。バイオマス燃焼寄与率に関しては後述にて議論する。

Table 11. char-EC_D/soot-EC_D coefficients and BB contributions

	Harumi		Shishibone	
	Autumn	Winter	Autumn	Winter
char-EC _D /soot-EC _D	2.30	1.28	1.83	1.97
BB contribution [%]	48.6	67.6	53.5	49.0

3.4. HYSPLIT Model を用いた後方流跡線解析

前述のように、レボグルコサンと相関を示す各成分の濃度変化が、地点間で類似した傾向を示すといった結果を受けて、観測場所近隣における局所的な発生源影響よりも他地点からの移流影響などの広域的な影響が、各種成分濃度変化に寄与している可能性が推測された。このため、期間中における HYSPLIT Model (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model) (NOAA, 2003) による後方流跡線解析結果を Fig. 8 (地上 10 m) に示す。

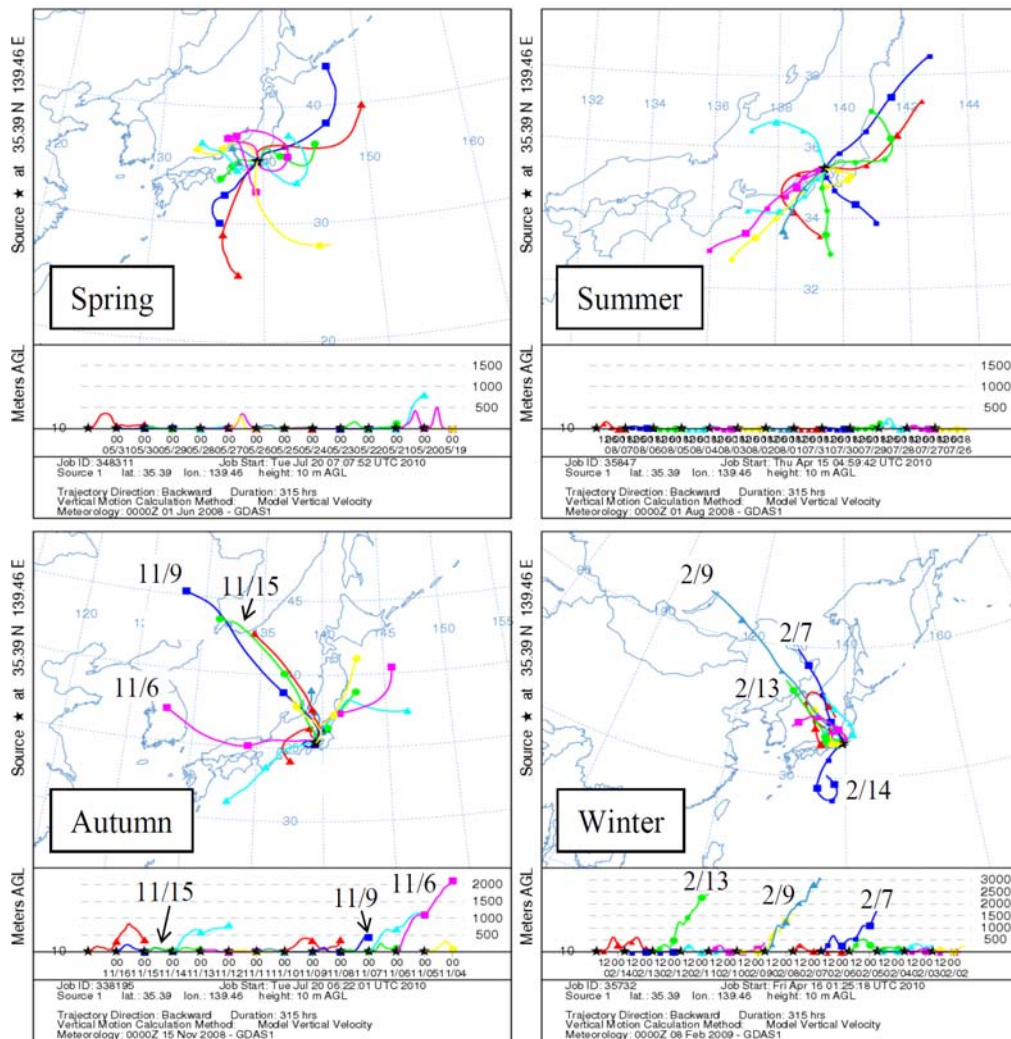


Fig. 8. Backward trajectories by the HYSPLIT model in the different seasons (AGL;10 m) (NOAA, 2003).

一般的に春や秋は、低気圧や移動性高気圧（長江気団）が交互に通過していくことから、天気は周期的に変わることが知られている。低気圧の通過前には南風が強まり気温が上昇し、通過後は北風が強まり気温が低下する。また、これらの季節においては長江気団によって黄砂の飛来が確認されるなど、中国大陸からの移流影響も見られる点が特徴的である。

夏の日本は小笠原気団（太平洋気団）に覆われて、南高北低型の気圧配置をとることが多い。このような気圧配置をとることにより、南よりの季節風が卓越するようになるが、それほど強い風ではない。HYSPLIT による結果においても、南風が卓越し、比較的近距離からの移流を受けていることが見て取れる。冬はシベリア内陸に強い高気圧（シベリア高気圧）が発達し、日本の東の海上には低気圧が発達することから、西高東低の気圧配置になる。日本では、シベリア高気圧から吹き出す北西の季節風が卓越するようになる。

Fig. 8 より、春季ならびに夏季においては上記に示すとおりの一一般的な傾向（春季：主に南側、時に中国大陸からの移流、夏季：主に南側からの移流）が見られ、秋季から冬季にかけて北西からの移流影響がそれぞれ卓越しているのが見て取れる。

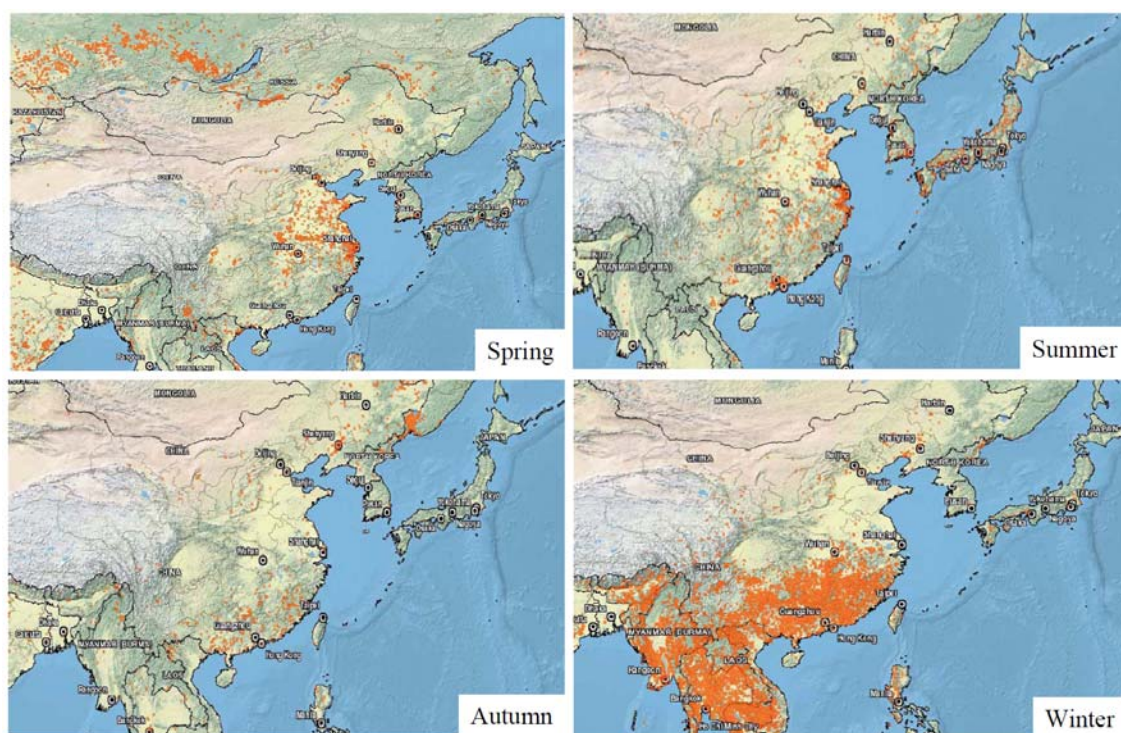


Fig. 9. Results of FIRMS in the four seasons (NASA, 2010).

ここで、FIRMS (The Fire Information for Resource Management System; FIRMS (NASA, 2010)) によるサンプリング期間中におけるホットスポットマップを Fig. 9 に示す。地図上に示されたオレンジ色のスポットが衛星によりホットスポットとして捉えられたことを意味し、距離分解能は 1 km である。

日本においては夏季においてホットスポットが最も多く検出されており、続いて春季と冬季が同等程度、そして秋季ではほとんど検出されていない。一方のアジア諸国では、春季から秋季にかけて、いずれもまばらにホットスポットが検出されているが、冬季では特に中国南部ならびに東南アジア諸国にて多く検出されている。FIRMS による観測では衛星からの熱的異常を検出し、これを地図上にマッピングすることでホットスポットマップを得ているため、検出したホットスポットがバイオマス燃焼であるとは断定できないが、本研究ではこれらスポットをバイオマス燃焼としてみなした。しかし、このようにして考えた場合、日本における夏季にてバイオマス燃焼が盛んに行われているにも関わらず、夏季におけるレボグルコサン濃度に変動は見られていない (Fig. 3)。この原因としては、①夏季における混合層高度は秋季や冬季と比べてかなり高く、拡散が大きいこと、②レボグルコサンは極性有機粒子でありかつ WSOC であるため、夏においては湿性沈着を起こしやすいこと、③夏季においてはクリーンな海洋性気団が卓越し、そのほとんどが南側からの移流となること、④夏季においては光化学反応による影響が高くなり、生成した OH ラジカルによるレボグルコサンの分解が考えられる (Hoffman *et al.* (2010))。Hoffman *et al.*によると、OH ラジカルとの反応により、夏季では $7.2 \text{ ng/m}^3\text{h}$ 、冬季では $4.7 \text{ ng/m}^3\text{h}$ の減少率でレボグルコサンが分解するとの報告がされている。また、バイオマス燃焼が夏季と比較して盛んではない冬季に対しては、混合層高度が低く、逆転層の形成が起こりやすいことから高濃度化し、レボグルコサンの経日変動に示すような変化ならびに季節中平均濃度の増加が見られたものと推測できる。混合層高度が冬よりも低い秋においてレボグルコサンの変動ならびに平均濃度が冬よりも低いことの要因としては、冬季と比較してもバイオマス燃焼が盛んに行われていないこと、さらにアジア諸国からの移流影響が小さいことが考えられる。

秋季と冬季におけるレボグルコサンを始めとした $\text{PM}_{2.5}$ 成分のアジア諸国からの移流影響が、HYSPLIT による結果からも推測されたため、その影響について記す。HYSPLIT の結果において、秋季ならびに冬季における北西からの長距離にわたる移流影響が見られる日にち (Fig. 8 内の日にち記載日) と、 $\text{PM}_{2.5}$ 濃度やレボグルコサン濃度の経日変化において極大を示す日にちとが一致する日 (秋季: 11/6、9、15、冬季: 2/7、9、13) が見られる。さらに、これら長距離輸送が見られる日にちにお

ける輸送高度は、大気境界層（およそ高度 2000 km 以下）よりも高く、高高度地点からの移流が見られており、距離かつPM_{2.5}の寿命 (Fig. 10) (Seinfeld and Pandis, 1998)、そしてレボグルコサンの寿命を考慮した上で、日本への輸送が充分考えられる距離だといえる。

サンプリング期間中における HYSPLIT 結果によると、日本海を挟んだ国々、さらに長距離では東南アジアを含むアジア諸国からの、日本への長距離輸送も懸念されることから、アジア諸国におけるバイオマス利用について触れておく。Fig. 11 (Street *et al.*, 2003) は、アジア諸国における年間バイオマス消費量の概算とその内訳を示したものである。この概算に従うと、最もバイオマスの消費が激しい国として中国が挙げられ、インドや東南アジア諸国が続く結果となっている。さらに、バイオマス種の内訳を見てみると、インドネシアやミャンマーが代表として挙げられるように、東南アジアでは Savanna/Grassland や Forest の比率が高くなっている。これは、焼畑農業が盛んな地域であることを示唆している。一方、中国やインドでは Crop Residue の割合が高く、東南アジアとは異なる特徴を示している。これら地域では、農業活動によって発生した農業廃棄物を、調理燃料ならびに暖房用燃料といった家庭用の民生燃料として用いられている結果を反映したものである。

HYSPLIT 結果では、秋冬における中国からの移流影響が懸念され、また、中国においてバイオマス燃焼が盛んに行われることが示唆された。このことを受けて、Han *et al.* (2009)、Wang *et al.* (2006) により中国各都市において夏季ならびに冬季にて行われた一斉サンプリング結果から、char-EC、soot-EC、OC 成分についてまとめた結果を Fig. 12 (Han *et al.*, 2009) に示す。Han *et al.*は、中国における char-EC の排出は、バイオマス燃焼ならびに石炭燃焼によるものが主であるとし、冬季において char-EC 濃度ならびに char-EC/soot-EC 値が高い値を示している。これは、冬季において暖房用の民生燃料としての需要が高くなるためであるとし、特に中国東北部における農業地帯では農業廃棄物をバイオマス燃料として用いているためであるとしている。

これらのことから、中国において発生した char-EC やレボグルコサンを含む PM_{2.5} が偏西風の影響を受けて長距離輸送されることにより、都内におけるサンプリング結果に影響を及ぼしていたことが懸念された。

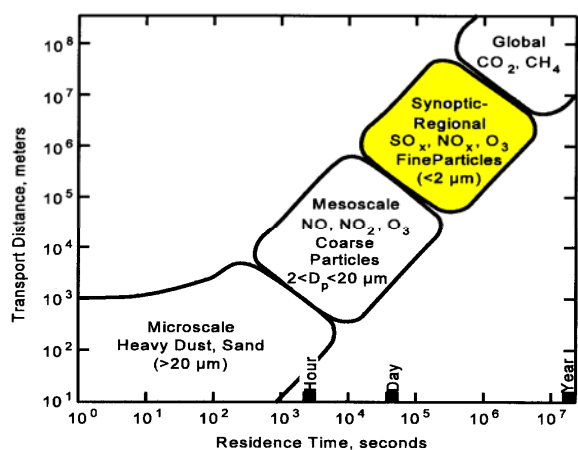


Fig. 10. Atmospheric lifetime and PM_{2.5} transport range (Seinfeld and Pandis, 1998).

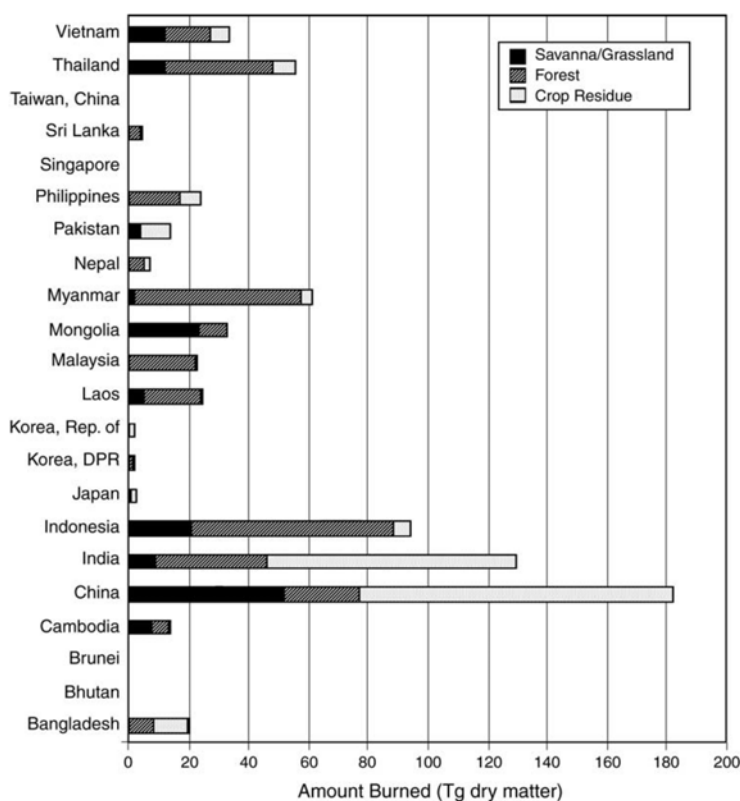


Fig. 11. Estimates of the amounts of vegetation burned annually, by country and biomass type (Street *et al.*, 2003).

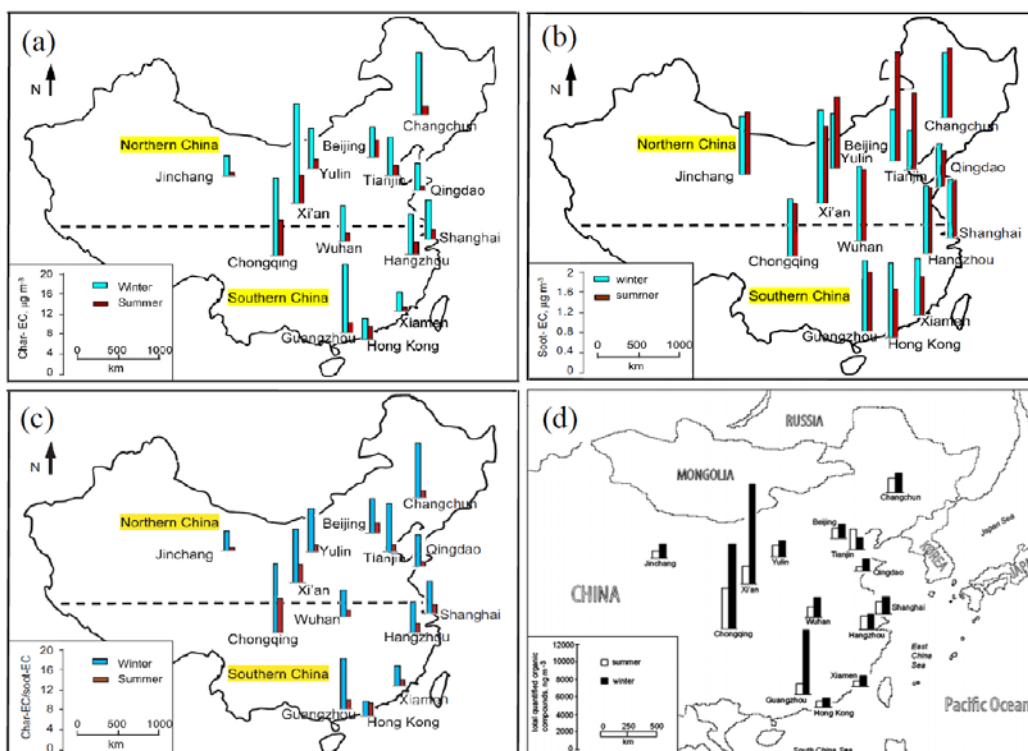


Fig. 12. Spatial distributions of concentrations of total quantified (a) char-EC, (b) soot-EC, (c) char-EC/soot-EC, and (d) OC during summer and winter (Han *et al.*, 2009).

3.5. バイオマス燃焼寄与率の推定

バイオマス燃焼に伴うレボグルコサン発生量は、バイオマス中のセルロース含有率に比例することが報告されている。このことから、バイオマス燃焼に際して用いる燃料によってその排出量に変化するといえる。Hoch *et al.* (2007) のバイオマス中セルロース含有率のまとめによると、木材：40～45%、麦わら：35～40%、草：30～35%、葉：15～20%としている。このように、用いる燃料種によりレボグルコサンの排出量も変化することから、レボグルコサンを用いてのバイオマス燃焼寄与率を計算する際の係数も異なってくる。東京都内においては野焼きが禁止されており、都内におけるレボグルコサン発生源としては、木材燃焼によるボイラーの利用、喫煙所が主として挙げられる（東京都, 2011）。また、近隣の県ならびに中・長距離（北関東・中国）からの移流影響も無視できないと考えられる。

Table 12 に、他の研究により算出されたレボグルコサン排出係数をそれぞれ示す。Zhang *et al.* (2007)、Sheesley *et al.* (2003)、Sullivan *et al.* (2008) によって報告されている数値はバイオマス燃料種やサンプリング場所は異なるが、OC 中に含有するレボグルコサン割合は 3.1-3.7% までを示している。一方で、Graham *et al.* (2002) は TC 中におけるレボグルコサン割合を算出し、その値は 6% であるとしている。本研究では、Graham *et al.* の仮定のもと、都内におけるバイオマス燃焼寄与率を算出した。その結果を **Table 13** に示す。

Table 12. Emission factors of levoglucosan (LG) as a fraction of OC and TC from different combustion studies

Biomass type	Experiment type	Source location (measured PM type)	Emission factor	ref
Cereal straw	Dilution chamber	China (PM _{2.5})	3.7 % (AVG LG/OC)	Zhang <i>et al.</i> (2007)
Rice straw, cowdung, briquettes, leaves and jackfruit branches	Wood stove	South Asia (PM _{2.5})	3.5 % (AVG LG/OC)	Sheesley <i>et al.</i> (2003)
Rice straw	Chamber	Taiwan (PM _{2.5})	3.5 % (AVG LG/OC)	Sullivan <i>et al.</i> (2008)
Branches, grasses, duffs, needles, straw, leaves	Chamber or stack	USA (PM _{2.5})	3.1 % (AVG LG/OC)	Sullivan <i>et al.</i> (2008)
Pasture, wood, charcoal,	-	Brasil (PM _{2.5})	6 % (AVG LG/TC)	Graham <i>et al.</i> (2002)

Table 13. Contribution of biomass-burning to TC (%) by season

	Spring	Summer	Autumn	Winter
Harumi	0.7	1.1	5.6	25
Oji	0.4	1.1	3.3	21
Shishibone	1.1	0.5	5.5	11
Shinkawa	1.1	0.2	5.7	15
Kunitachi	1.8	0.3	7.3	3.2
Oume	1.3	-	4.8	5.4
Machida	1.6	-	6.2	-

Table 13 の結果では、春季では 0.4 - 2 %、夏季では 0.2 - 1.1 %、秋季では 3.3 - 7.3 %、冬季では 3.2 - 25 % と、秋季ならびに冬季においてバイオマス燃焼寄与が春季や夏季のいずれの地点でも高い傾向が観察された。また、地点間におけるバイオマス燃焼寄与率を比較すると、秋季においては地点間による大きな差は見られなかったが、冬季においては 23 区部内においても Harumi や Oji にて寄与率約 20 % と高い寄与率を示し、一方の多摩部である Kunitachi、Oume においては低い値を示す結果となった。バイオマス燃焼の寄与が高いとされる秋冬において Table 11 の結果と比較すると、Table 11 では char-EC に対するバイオマス燃焼寄与率であるが秋冬ともに約 5~6 割と高い寄与率を示していた。双方とも仮定に基づいての算出結果ではあるが、Takahashi *et al.* (2007) の報告では、冬季における東京都心において全炭素の約 50 % がバイオマス由来であると報告されている。Hagino *et al.* (2006) の報告では、冬季におけるさいたま市において全炭素 (Total Carbon; TC) の約 30 % がバイオマス由来と推定している。これらのことから、燃焼寄与率の算出にあたっては、更なる議論が必要であると考えられるが、共通して言えることは、バイオマス燃焼寄与が見られた秋冬において、バイオマス由来粒子の排出抑制も今後考慮する必要があるといえる。

3.6. PM_{2.5} 発生源調査サンプルにおけるレボグルコサン等の分析結果

PM_{2.5} の発生源別寄与割合を推定するためには、発生源から排出される有機粒子等の成分構成を把握し、炭素成分ならびにイオン成分等の関係を考察する必要がある。特に、バイオマス燃焼指標物質であるレボグルコサンが各発生源からどの程度排出されているかを把握することは、今後の都内におけるバイオマス燃焼寄与割合の推定において必要であるといえる。

各排出源からの PM_{2.5} サンプルにおけるレボグルコサン、OC、char-EC、soot-EC の排出濃度をまとめたものを Fig. 13 と Table 14 に、さらにバイオマス燃焼に伴って排出することが知られている Cl⁻、K⁺ (Andreae, 1983; Chacier *et al.*, 1995; William *et al.*, 1999) とレボグルコサンとの排出濃度を比較したものを Fig. 14 にそれぞれ示す。

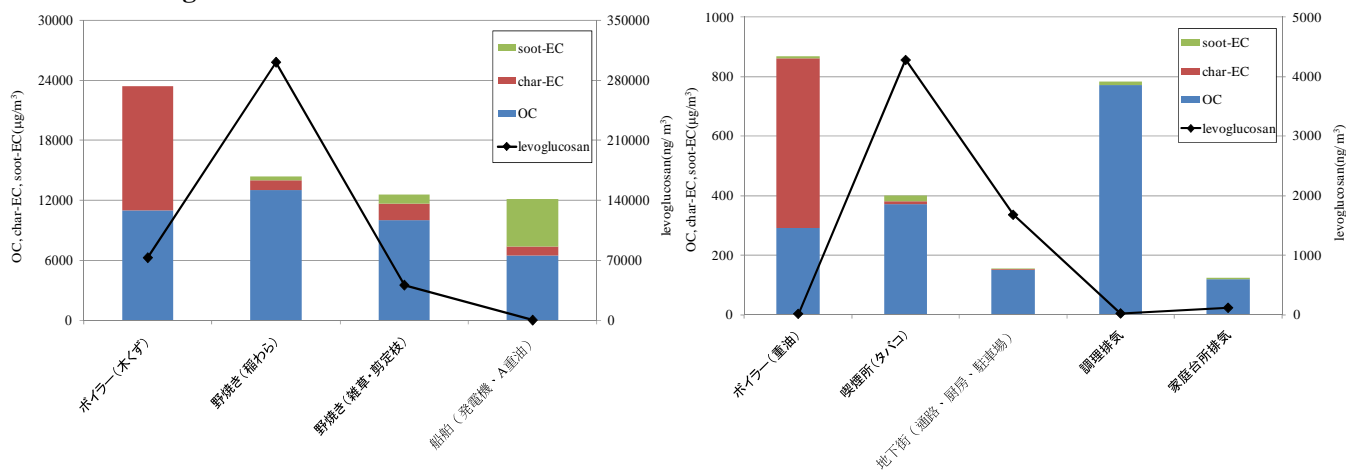


Fig. 13. Levoglucosan, char-EC and soot-EC concentrations by each source.

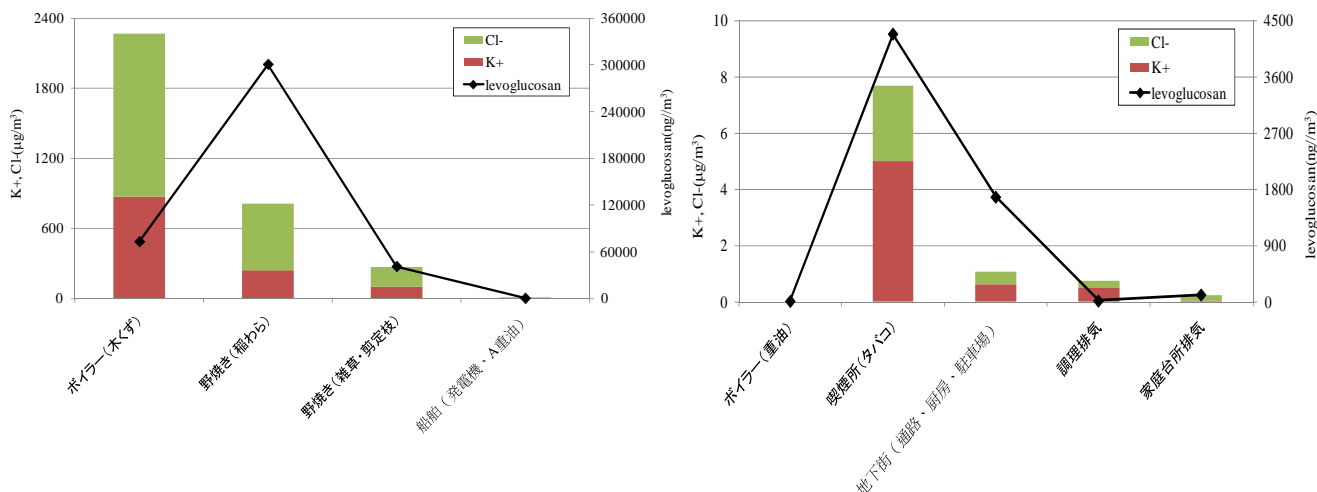


Fig. 14. Levoglucosan, K⁺ and Cl⁻ concentrations by each source.

ボイラー（木くず）、野焼き、喫煙所、地下街においてはレボグルコサンが顕著に検出された。これらの結果はレボグルコサンがバイオマス燃焼に伴って発生する成分であることから妥当な結果であると考えられる。一方で、船舶、ボイラー（重油）、調理排気、家庭台所排気といった発生源においてもレボグルコサンは検出されたが、その濃度は他の発生源と比較すると極めて低い値を示していた。

また、レボグルコサンとイオン成分（K⁺、Cl⁻）の関係では、バイオマス燃焼由来の発生源ではイオン成分、レボグルコサンの両方とも検出できたが、化石燃料燃焼由来ではイオン成分は検出されず、レボグルコサンは微量、検出される結果となった。

Table 14. Levoglucosan concentrations by each source

Sample name	Levoglucosan [ng/m ³]
ボイラー（木くず）	73104
野焼き（稲わら）	300645
野焼き（雑草・剪定枝）	41203
船舶（発電機、A重油）	479
ボイラー（重油）	12
喫煙所（タバコ）	4281
地下街（通路、厨房、駐車場）	1677
調理排気	18
家庭台所排気	114
下水汚泥（セラミックフィルター）	0
下水汚泥（EP）	0
都市ごみ（ストーカ炉）	3
都市ごみ（流動床炉）	0

【参考文献】

- Andreae, M.O., 1983. Soot carbon and excess fine potassium: Long range transport of combustion derived aerosols, *Science*, **220**, 1148-1151.
- Cachier, H., Liousse, C., Buat-Menard, P., Gaudichet, A., 1995. Particulate content of savanna fire emissions, *Journal of Atmospheric Chemistry*, **22**, 123-148.
- Cao, J.J., Lee, S.C., Ho, K.F., Fung, K., Chow, J.C., Watson, J.G., 2006. Characterization of roadside fine particulate carbon and its eight fractions in Hong Kong, *Aerosol and Air Quality Research*, **6**, 106-122.
- Cao, J.J., Wu, F., Chow, J.C., Lee, S.C., Li, Y., Chen, S.W., An, Z.S., Fung, K., Watson, J.G., Zhu, C.S., Liu, S.X., 2005. Characterization and source apportionment of atmospheric organic and elemental carbon during fall and winter of 2005 in Xi'an, China, *Atmospheric Chemistry and Physics*, **5**, 3127-3137.
- Chow, J.C., Watson, J.G., Kuhns, H.D., Etyemezian, V., Lowenthal, D.H., Crow, D.J., Kohl, S. D., Engelbrecht, J.P., Green, M.C., 2004. Source profiles for industrial, mobile, and area sources in the Big Bend Regional Aerosol Visibility and Observational (BRAVO) Study, *Chemosphere*, **54**, 185-208.
- Draxler, R.R., Rolph, G.D., 2003. HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model, NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>).
- Duan, F., Liu, X., Yu, T., Cachier, H., 2004. Identification and estimate of biomass burning contribution to the urban aerosol organic carbon concentrations in Beijing, *Atmospheric Environment*, **38**, 1275-1282.

- Frenklach, M., 2002, Reaction mechanism of soot formation in flames, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **4**, 2028–2037.
- Graham, B., Mayol-Bracero, O.L., Guyon, P., Roberts, G.C., Decesari, S., Facchini, M.C., Artaxo, P., Maenhaut, W., Köll, P., Andreae, M.O., 2002, Water-soluble organic compounds in biomass burning aerosols over Amazonia 1. Characterization by NMR and GC-MS, *Journal of Geophysical Research*, **107** (D20), doi:10.1029/2001JD000336.
- 萩野浩之, 小瀧美里, 坂本和彦, 2006. さいたま市における初冬季の微小粒子中のレボグルコサンと炭素成分, *エアロゾル研究*, **21**, 38-44.
- Hoffmann, D., Tilgner, A., Iinuma, Y., Herrmann, H., 2010, Atmospheric Stability of Levoglucosan: A Detailed Laboratory and Modeling Study, *Environmental Science and Technology*, **44**, 694-699.
- Han, Y.M., Cao J.J., Chow J.C., Watson, J.G., An, Z.S., Jin, Z.D., Fung, K., Liu, S., 2007. Evaluation of using thermal/optical reflectance method to discriminate between soot- and char-EC. *Chemosphere*, **69**, 569–574.
- Han, Y.M., Lee, S.C., Cao J.J., Ho, K.F., An, Z.S., 2009. Spatial distribution and seasonal variation of char-EC and soot-EC in the atmosphere over China, *Atmospheric Environment*, **43**, 6066-6073.
- Han Y.M., Cao J.J., Chow J.C., Lee, S.C., Ho, K.F., An, Z.S., 2010. Different characteristics of char and soot in the atmosphere and their ratio as an indicator for source identification in Xi'an, China, *Atmospheric Chemistry and Physics*, **10**, 595–607.
- Khalil, M.A.K., Rasmussen, R.A., 2003, Tracers of wood smoke, *Atmospheric Environment*, **37**, 1211-1222.
- 森川 多津子, 伊藤 献一, 1990. メタノール自動車排気ガスが光化学オキシダント生成におよぼす影響 : One-Box モデルによる検討. *北海道大学工学部研究報告*, **149**, 71-81.
- National Aeronautics and Space Administration (NASA), 2010. The Fire Information for Resource Management System (FIRMS) (<http://maps.geog.umd.edu/firms/readmore.html>).
- Pio, C.A., Harrison R.M., 1987. The equilibrium of ammonium chloride aerosol with gaseous hydrochloric acid and ammonia under tropospheric conditions, *Atmospheric Environment*, **21**, 2711–2715.
- Sakamoto, K., Wang, Q.Y., Kimijima, K., Okuyama, M., Mizuno, T., Yoshikado, H., Kaneyasu, N., 1994. Spatial distributions of ambient aerosol acidity in early winter at south-Kanto area, *Japan Environmental Science*, **7**, 237–244.
- 坂本 和彦, 王 青躍, 水野 建樹, 吉門 洋, 兼保 直樹, 1998. 南関東平野における初冬季の大気粒子状物質中の塩化物の挙動と起源, *エアロゾル研究*, **13**, 216-221.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 1998. Atmospheric chemistry and physics, *Wiley Inter-sci*.
- Sheesley, R.J., Schauer, J.J., Chowdhury, Z., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 2003. Characterization of organic aerosols emitted from the combustion of biomass indigenous to South Asia, *Journal of Geophysical Research*, **108** (D9), doi:10.1029/2002JD002981.
- Schneider, J., Hock, N., Weimer, S., and Borrmann, S., 2005, Nucleation particles in diesel exhaust: composition Inferred from in situ mass spectrometric analysis, *Environmental Science and Technology*, **39**, 6153-6161.
- Simoneit, B.R.T., Schauer, J.J., Nolte, C.G., Oros, D.R., Elias, V.O., Fraser, M.P., Rogge, W.F., Cass, G.R., 1999. Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles, *Atmospheric Environment*, **33**, 173–182.
- Streets, D.G., Yarber, K.F., Woo, J.-H., Carmichael, G.R., 2003. Biomass burning in Asia: Annual and seasonal estimates and atmospheric emissions, *Global Biogeochemical Cycles*, **17** (4), 1099, doi:10.1029/2003GB002040.
- Sullivan, A.P., Holden, A.S., Patterson, L.A., McMeeking, G.R., Kreidenweis, S.M., Malm, W.C. Hao, W.M., Wold, C.E., Collett, Jr, J.L., 2008. A method for smoke marker measurements and its potential application for determining the contribution of biomass burning from wildfires and prescribed fires to ambient PM_{2.5} organic carbon., *Journal of Geophysical Research*, **113** (D22302), doi:10.1029/2008JD010216.
- Takahashi, K., Hirabayashi, M., Tanabe, K., Shibata, Y., Nishikawa, M., Sakamoto, K., 2007. Radiocarbon Content in Urban Atmospheric Aerosols., *Water Air Soil Pollute*, **185**, 305–310.
- 東京都, 2011. 微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 等排出インベントリ報告書 (案) .
- Wang, G., Kawamura, K., Lee, S.C., Ho, K., Cao, J.J., 2006. Molecular, seasonal, and spatial distributions of organic aerosols from fourteen Chinese cities, *Environmental Science and Technology*, **40**, 4619–4625.
- William, C.K., M., Aslam, K.K., David, J.E.III., Archie M.C., Thomas E.G., 1999. Composite global emissions of reactive chlorine from anthropogenic and natural sources: reactive chlorine emissions inventory, *Journal of Geophysical Research*, **104**, 8429–8440. doi:10.1029/1998JD100084
- Zhang, T., Claeys, M., Cachier, H., Dong, S., Wang, W. and co-authors. 2008. Identification and estimation of the biomass burning contribution to Beijing aerosol using levoglucosan as a molecular marker. *Atmospheric Environmental*, **42**, 7013–7021.
- Zhang, Y.X., Shao, M., Zhang, Y.H., Zeng, L.M., He, L.Y., Zhu, B., Wei, Y.J., Zhu, X.L., 2007. Source profiles of particulate organic matters emitted from cereal straw burnings, *Journal of Environmental Sciences*, **19**, 167-75.
- National Aeronautics and Space Administration (NASA), 2010. The Fire Information for Resource Management System (FIRMS) , (<http://maps.geog.umd.edu/firms/readmore.html>) .