

キーワード：泥炭火災、ヘイズ、PM

1. 緒言

泥炭地火災はヘイズ（煙害）の原因となる粒子状物質(PM)、CO₂やCH₄といった温室効果ガスを排出するため、環境汚染や気候変動に対する影響が懸念されている。ヘイズとは日本の気象庁において乾いた微粒子により視程が10 km未満の状態であると定義される。泥炭火災により引き起こされるヘイズは健康被害を引き起こし、短期暴露では結膜炎症状や鼻炎症状、長期暴露では呼吸器疾患や循環器疾患の発症や悪化、肺がんリスクの増加を引き起こすと言われているⁱ。泥炭火災には一般的な火災(**flaming**)と炎を出さずに燻り燃焼する火災(**smoldering**)(図1)ⁱⁱとがあり、一般的な火災と比べて緩やかに燃え広がり長期間持続するⁱⁱⁱ。**Smoldering**は酸素の供給が少ない下層泥炭で起こる。

地球上の陸地のうち泥炭地は3%の面積を占め、土壌有機炭素の23-35%が蓄積されている^{iv}。泥炭とは樹木や葉などが微生物分解されずに地表に積み重なったものであり、インドネシアの泥炭地には55 Gt程度の炭素が貯留しているといわれている^v。

インドネシアではプランテーションに伴う森林伐採や自然起源及び人為起源による熱帯雨林の面積の減少が著しい。森林減少により、土壌が乾燥し地下水位が低下し、土地の乾燥化が進んでおり、さらにエルニーニョ現象が起こると降水量が減り土壌がより一層乾燥し、引火しやすい状態になる。焼畑農業の飛び火やタバコのポイ捨てにより容易に引火するため乾季には泥炭火災が多数発生しており、泥炭火災により発生した排出物が季節風に乗り周辺諸国に広まり、国際問題となっている。

泥炭火災による排出物がPM発生や健康被害等への影響を知るためにガス状排出物を特



Flaming Smoldering

図1 Flaming and smoldering

定することが必要である。PMの成分分析についての成分分析は行われているが、発生したガス状物質成分やその挙動の詳細は明らかとされていない。本研究では泥炭燃焼時に排出される揮発性有機化合物(VOC)の成分組成を明らかにし、その環境や健康リスク等への影響への指針を得ることを目的とした。

2. 実験方法

インドネシアのリアウ州ブンカリスにおいて採取した土壌サンプルを用い、燃焼時に排出される揮発性有機化合物分析をTG/MSとGC/MSを用いて行った。TG/MSでは、分子イオンを直接観測できる光イオン化法(PI)を用いた。TG/MSの昇温条件は100°C

まで 20°C/min で 昇温し 30 分保持して水分を除去し、その後 20°C/min で 950°Cまで昇温した。TG の分析部のイオン化法は PI 法と電子衝撃イオン化法(EI)を選択できるようになっている。PI は分子を壊さず揮発性分を解析するのに適している。PI 法においてヘリウム雰囲気と酸素雰囲気の 2 つの条件でそれぞれ測定した。

GC/MS による分析では泥炭に直接着火させたものと熱分解装置(パイロライザー)の 2 つの前処理を用いた。泥炭サンプルはマッフル炉内に静置し、100°Cで 24 時間加熱し水分を除去した。その後泥炭に直接火を着け、発生した煙をシリンジで採取し GC/MS へ注入した。パイロライザーはパイロホイルに包んだ固体試料や液体試料を加熱し、発生したガス(気体)を GC に導入する前処理装置である。smoldering を想定し 255°C、315°C、358°C、445°C、590°Cのパイロホイルを使用し、発生ガスを GC/MS に注入した。GC/MS の設定は以下の通りである。

昇温条件: 40°C(2min 保持) - 6°C/min 昇温 - 160°C (0 min 保持) - 20°C/min 昇温 - 300°C (18 min 保持)

カラム : InertCap 5MS/NP, 30 m, 0.25 mm Φ, 0.25 μm フィルム厚

3.結果と考察

泥炭に直接着火した煙とパイロライザーで熱分解したときの GC/MS での主な排出物を表 1 に示す。好気条件下での着火は地表泥炭火災の排出物を、嫌気条件下を再現するパイロライザーでは下層泥炭の燻焼の排出物を表す。パイロライザー処理をした方が GC/MS でのピークが多く検出された(図 2, 3)。燻焼は長引きやすいため、一度下層部に火が着いてしまうと地表泥炭よりも排出物の種類と量が多くなると考えられる。パイロライザーは無酸素状態で泥炭を加熱しているため、熱分解を再現できる。インドネシア泥炭は植物遺体から成る木質泥炭であるため、好気条件下ではバイオマス燃焼の指標であるレボグルコサン(m/z = 185)が、嫌気条件下では植物体を構成するセルロースやヘミセルロース、リグニンの分解物であるレボグルコセノン(m/z = 148)やバニリン(m/z = 152)等バイオマス燃焼で排出物が検出された(表 1)。255°C~445°Cまで検出されたフルフラール(m/z = 96)は VOC(揮発性有機化合物)であり、大気酸化反応により光化学オキシダントや PM の生成に寄与する。また 445°Cや 590°Cの高温域では、255°Cや 315°Cでは見られなかった脂肪酸であるオレイ

表 1 各温度での熱分解で検出された熱分解ガス状成分

| 255°C | | 315°C | | 358°C | | 445°C | | 590°C | |
|-----------|----------|------------------|----------|---------------------|----------|-------------------|----------|-------------------|----------|
| | R.T. | | R.T. | | R.T. | | R.T. | | R.T. |
| Phenol | 9:52 | Furfural | 5:46 | Levogluconenon | 13:25 | Furfural | 5:49 | Phenol | 10:17 |
| Levoglu | 13:25 | Phenol | 10:08 | Vanillin | 20:19 | Phenol,2-methoxy | 13:07 | Levogluconenone | 13:39 |
| 2-Metho | 18:26 | Levogluconenon | 13:35 | n-Hexadecanoic acid | 26:40:00 | Levogluconenon | 13:40 | 2-Methoxy-4-vinyl | 18:31 |
| Vanillin | 20:31 | 2-Methoxy-4-vin | 18:26 | Octadecanoic acid | 27:44:00 | Vanillin | 20:25 | Vanillin | 20:30 |
| 1-Tricos | 25:35:00 | Vanillin | 20:20 | 17-Pentatriacontene | 29:12:00 | Phenol,4-ethyl-2- | 17:42 | Z-5-Nanodecane | 25:06:00 |
| Tetratetr | 30:08:00 | n-Hexadecanoic | 26:41:00 | Lupeol | 35:04:00 | 2-Methoxy-4-viny | 18:32 | 1-Tricosanol | 25:35:00 |
| | | 1-Tricosanol | 29:12:00 | Friedelan-3-one | 39:30:00 | Phenol,2,6-dimeth | 19:21 | n-Hexadecanoic ac | 26:43:00 |
| | | Tetratetracontan | 30:07:00 | | | Oleic acid | 27:39:00 | Oleic acid | 27:41:00 |
| | | Lupeol | 35:03:00 | | | Octadecanoic acid | 27:45:00 | Octadecanoic acid | 27:46:00 |
| | | Friedelan-3-one | 39:29:00 | | | 17-Pentatriacont | 29:13:00 | 17-Pentatriacont | 29:13:00 |

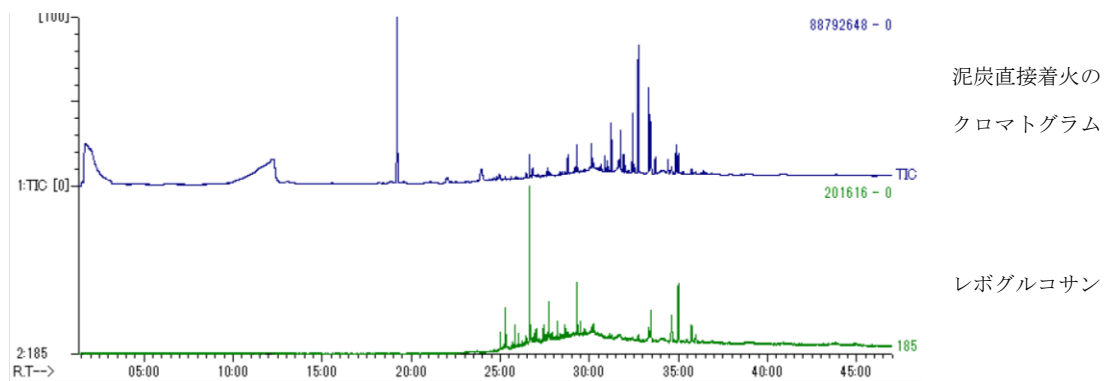


図2 泥炭直接着火のクロマトグラム

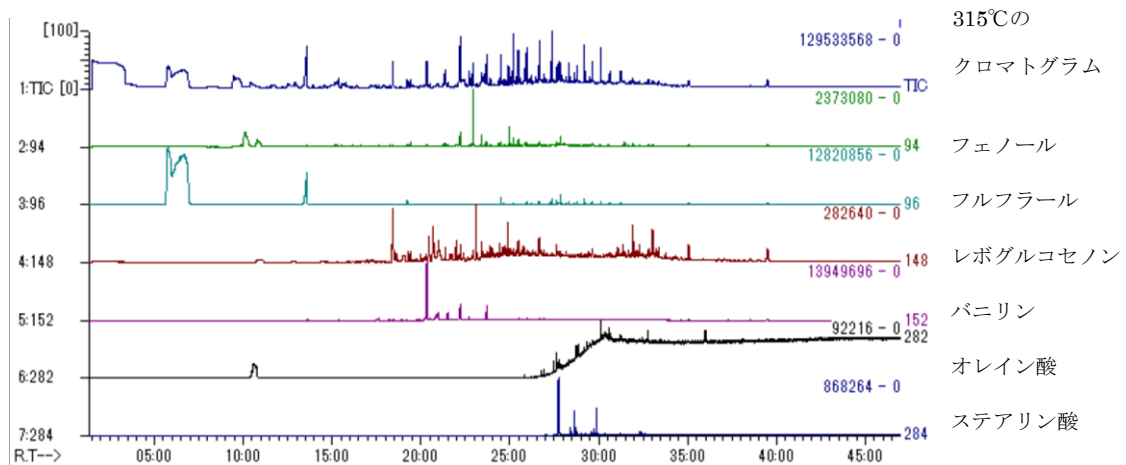


図3 泥炭の熱分解時のクロマトグラム 315°C

ン酸($m/z = 282$)やステアリン酸($m/z = 284$)が検出された。煙害期間中にフィルター採取された PM サンプルにおいて、煙霧が濃い期間のサンプルの方が、煙霧が薄い期間のサンプルよりも脂肪酸濃度が高いことが報告されている^{vi}。パイロライザーを用いた熱分解実験の結果は、泥炭下層部で燻焼が持続すると脂肪酸が排出され、煙霧が濃くなり視程の低下につながることを示唆している。

セルロースは加熱されると脱水反応やグリコシル転移反応により分解される。脱水反応ではフルフラールが生成され、グリコシル転移反応ではレボグルコサンが生成される。レボグルコサンから水が2分子外れたものがレボグルコセノンである^{vii}。レボグルコサンは熱分解中にさらにフルフラールを生成する。レボグルコサンは水溶性物質であり、その純物質から成る粒子は吸湿性を示すため、エアロゾルが形成された際に濃度の上昇に寄与する^{viii}。図4、5のTG/MSの結果より、ヘリウム雰囲気下、酸素雰囲気下ともに300~400°Cの温度域が排出物のピークであることが示された。Flamingの火炎最高到達温度が1000°C程度なのに対して、smolderingの火炎最高到達温度は600°C以下と言われている^{ix}。地下部は低

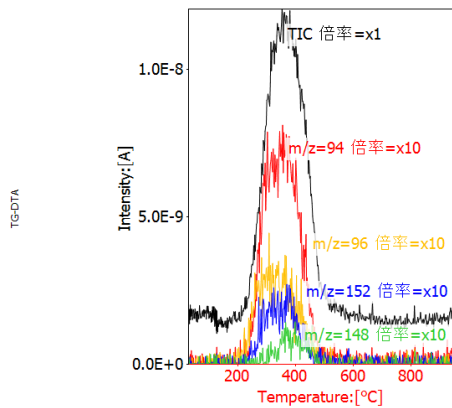


図 4 TG/MS 酸素流入なし

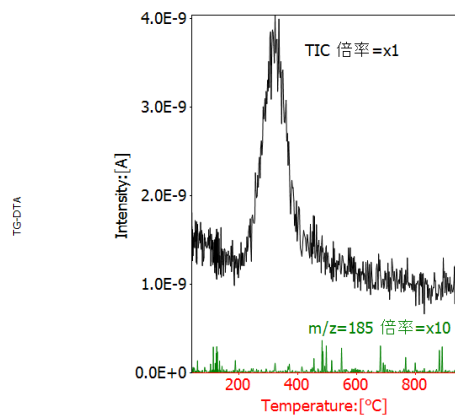


図 5 TG/MS 酸素流入あり

濃度上昇へ寄与しうることを明らかにした。今後定性分析だけでなく定量的な分析を行うことで、泥炭から排出されるガス状物質の PM への寄与率や健康影響への指針が得られることが期待される。

酸素供給であるため不完全燃焼が起き、地上部よりもスス等が多く排出されると考えられる。またこの温度域で排出されるフェノール($m/z = 94$)はその高い大気酸化能により大気化学反応により二次生成エアロゾルを生成することが知られている^x。そのため泥炭火災が起こり 300-400°Cの温度域で長い時には 4 か月程度も続く燻焼が起こると、火災からの持続的な排出により大気中でエアロゾルを生成し、ヘイズの期間の環境や健康に影響を及ぼすと考えられる。

4.結言

本実験ではパイロライザーと TG/MS を用いて、これまで分析されていなかったインドネシア泥炭から排出される揮発性有機化合物の成分分析を行った。燻焼で排出されるガス状物質は地表泥炭排出物とは異なり、バイオマス燃焼の排出物と類似する。オゾン生成能が高く、PM の前駆物質となるフルフラールやフェノールといった物質が排出され、吸湿性を持ち PM の

i A. Hassan et al., Short communication: Diagnosis of lung cancer increases during the annual southeast Asian haze periods, *Lung Cancer* 113 (2017) 1-3

ii Guillermo Rein, 2009, *Smouldering Combustion Phenomena in Science and Technology*

iii 原口昭, 泥炭火災と地球環境, *環境と消防* Vol.3 No.1 (2014) 2-7

iv 上江洲一也, インドネシアの泥炭火災抑制技術の開発, *環境と消防* Vol.5 No.1 (2016) 2-5

v Guillermo Rein *et al.*, The severity of smouldering peat fires and damage to the forest soil, *Catena* 74 (2008) 304-309

vi 森永茂生, 2000, 東アジアエアロゾルの有機地球科学的特徴

vii 河本晴雄, セルロースの熱分解反応と分子機構

viii Mochida, M. et al., 2004, Hygroscopic Properties of Levoglucosan and Related Organic Compounds Characteristic to Biomass Burning Aerosol Particles,

ix 早坂洋史, 2002, 地球規模のバイオマス火災と地球温暖化

x Nakao, S., Clark, C., Tang, P., Sato, K. and Cocker III, D.: Secondary Organic Aerosol Formation from Phenolic Compounds in the Absence of NO_x, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 10649–10660 (2011)