

東京大学大学院新領域創成科学研究科

環境システム学専攻

平成 30 年

修士論文

泥炭燃焼時に排出される揮発性有機化合物の
大気環境への影響

2018 年 8 月 24 日提出

指導教員 戸野倉 賢一 教授

保坂 祐紀

目次

1. 緒言
 - 1.1 泥炭火災
 - 1.2 インドネシアにおける泥炭火災
 - 1.3 泥炭火災の特徴
 - 1.4 ヘイズとは
 - 1.5 本研究の目的
 2. 実験方法
 - 2.1 TG/DTA
 - 2.2 GC/MS
 3. 結果と考察
 4. 結言
- 謝辞
- 参考文献

1. 緒言

1.1 泥炭火災

泥炭地火災はヘイズ(Haze; 煙害)の原因となる粒子状物質(PM)や、二酸化炭素(CO₂)やメタン(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。ヘイズとはインドネシア・スマトラ島などにおける大規模な野焼きや森林火災により生じた煙が、南西季節風(モンスーン)により、マレー半島やシンガポールに流されることにより生じる煙害を指し、例年乾季に当たる5月～10月に観測される(外務省)。近年、インドネシアの泥炭火災によるヘイズがシンガポールやマレーシアをはじめとした東南アジアの国々に環境、健康被害をもたらしていることが国際問題となっている。日本においては気象庁において乾いた微粒子により視程(水平方向で見通せる距離)が10 km未満の状態であると定義される。

泥炭とは植物遺体が微生物分解されないまま地表に堆積したものであり、有機物を多く含んでいる。熱帯泥炭地は主に倒木や根が枯死したもの等、樹木で構成される(Figure 1)。このような木質泥炭にはリグニンが含まれ、これが分解する過程で生成するフェノール系の有機物が原因で熱帯泥炭は酸性度が高いと言われている。また酸性度が高いと高温下でも酸化分解を受けにくく、有機物は一度泥炭化すると自然な状態ではほとんど分解が進まないⁱⁱ。

泥炭地はツンドラから熱帯まで分布し(Figure 2)、その面積は地球上の陸地のうちの3%の面積である $5 \times 10^6 \text{ km}^2$ 程といわれている。インドネシアには世界中の泥炭地の約10%が存在しているⁱⁱⁱ。インドネシア、マレーシアには熱帯泥炭地のうちの70-80%が存在しており、大きな炭素の貯留地となっている。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^{iv}。



Peat under a palm plantation, Indonesia.
Photo: Susanna Tol

Figure 1 インドネシアの泥炭

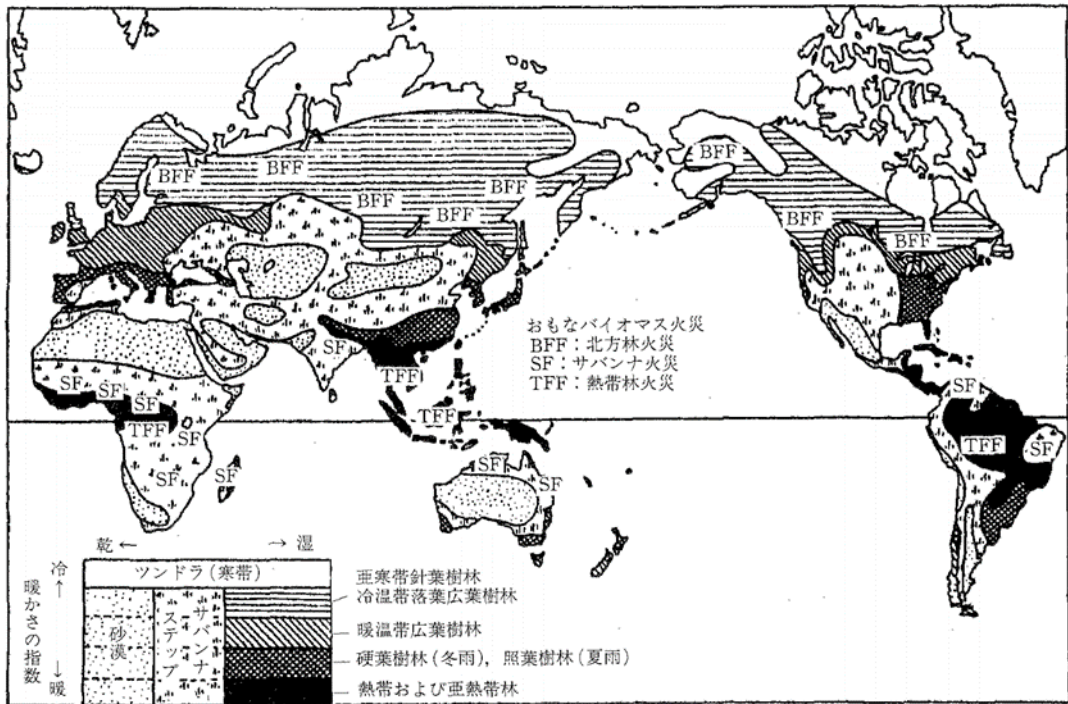


Figure 2 バイオマス火災の分布^{vi}

1.2 インドネシアにおける泥炭火災

インドネシアはブラジルに次ぎ熱帯雨林の減少面積が大きく、1990年から2000年の森林減少面積は約191万haと報告されている^{vii}。その原因にはプランテーションに伴う森林伐採や野焼きによる火災が挙げられるが現地農家や企業の収入源となっているため規制が難しい。さらにMega Rice Projectが実行され、大規模な森林伐採が起こり多くの灌漑水路が掘られたため泥炭が露出し、地下水位が低下し、土壌の乾燥化が進んだ荒廃した泥炭地が広がっている。

森林の開発が進むことによる地下水位の低下とエルニーニョ現象により、土地の乾燥化が進んでいる。エルニーニョ現象とは、太平洋赤道域の東部～中部にかけての広い海域で海面水温が平年に比べて高い状態が半年～1年程度続く現象である(Figure 3)。平年インドネシア近海では海水温が高い。高水温域では海面からの蒸発が盛んで大気中に多量の水蒸気が供給され、対流活動が活発で降雨が多くなっている。しかしエルニーニョが発生すると太平洋の熱帯域で東風が弱まり、対流活動が活発な海域が平常時より東に移動する^{viii}。その結果インドネシアでは乾期の降水量が減少し、火災が起こりやすい状況になる。近年アジアにおける熱帯泥炭火災は急速に増えており、泥炭地の急速な開発と劣化によって干ばつでない年にも火災が起こっている^{ix}。

エルニーニョの影響により1997年から1998年にかけて発生した森林火災は20世紀最大規模であり、約700万haの森林が被害を受けたといわれている。また森林火災により発生した煙霧によりインドネシアでは視界不良が多発しており、2015年にスマトラ島北西部のメダンにおいては旅客機の墜落事故が発生した。このときの大火災ではパランカラヤは視程の低下(Figure 4)により空港の閉鎖が起き、その後大統領令によって火入れが禁止されたが、今も泥炭火災は頻発し社会問題となっている。

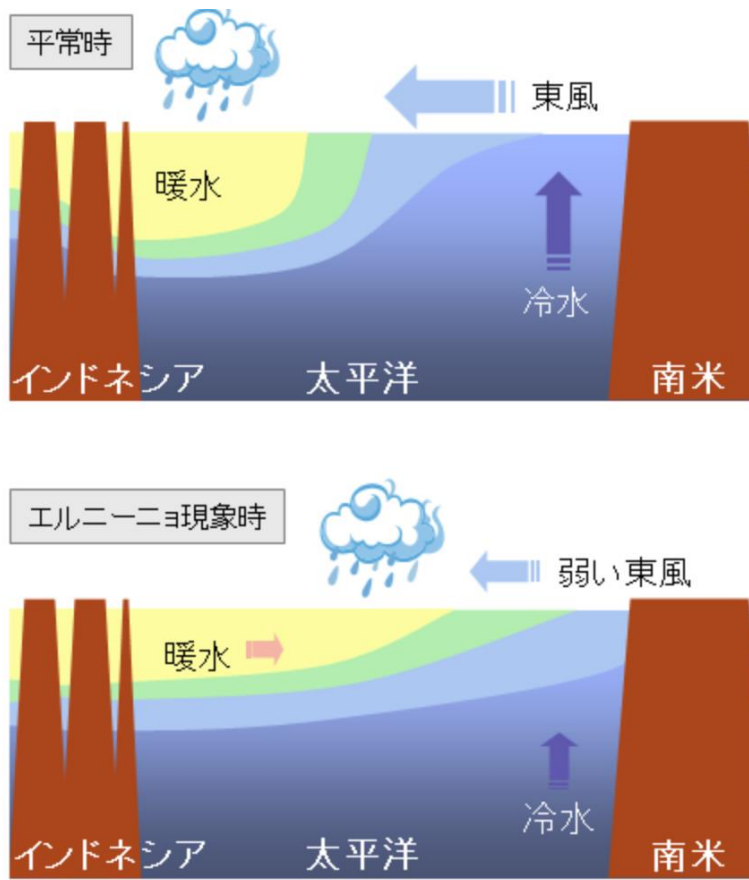


Figure 3 エルニーニョ (気象庁 エルニーニョ/ラニーニャ現象とは^x)



Figure 4 ヘイズ時のパランカラヤ市内の様子

1.3 泥炭火災の特徴

泥炭火災では一般的な炎を上げて燃える火災(flaming)の他に、炎を出さずに燻り燃焼する火災(smoldering)が起こる(Figure 5)。燻焼は比較的低温で炎を上げない火災であり、地下で進行する。表層泥炭火災の拡大速度が 92 cm/day なのに対して、下層泥炭の燻焼の延焼速度は 31 cm/day ほどと遅い^{xi}。

泥炭の着火には着火源、環境状態、泥炭の水分量、無機炭素が影響する^{xii}。地表に堆積した葉や枝等の地表可燃堆積物は着火すると 270°C前後で炎を上げて燃焼する。泥炭は分解が進んだ可燃ガスを放出する物質をあまり含んでいないため 360°C前後で燃焼する炭化物燃焼が主体となる。地表可燃堆積物の燃焼により、泥炭は着火しその温度も炭化物燃焼温度まで上昇する。また泥炭の水分量は地下水位に依存する。地下水位とは平均海面を基準として測った地下水までの深さであり、地下水位が 30 cm より高いと火災はほとんど起こらず、40 cm 以下まで下がると泥炭火災が活発化する。地下水位が低いと、深さ 20-50 cm の下層で燻焼が起こる。

Figure 6 に示すように下層泥炭は一般に酸素供給が少なく火災が進みにくいが、表層泥炭が燃焼していなくても燻燃が起こることがある。地下部では樹木が巨大な根を広げており、その根系部分は空隙が多く、地下水位が低下すると乾燥し空気が取り込みやすくなり、火災が進みやすくなる特徴がある。

泥炭火災が起こるとまず初めに 150°Cくらいまでの温度域で土壌中の水分が蒸発する。その後 260°Cまでの温度域に有機物の熱分解と酸化反応が起き、260-360°Cの温度域で炭化物が形成され、次に炭化物の熱分解と酸化反応が起こる。

火災により泥炭の pH は上がり、炭素および窒素は低下する。特に火災によって微生物によって分解されにくいリグニン、セルロース、ヘミセルロースの量が低下する^{xiii}。インドネシアの泥炭は木質系であり、木質泥炭に多く含まれる木片の主な構成物質はセルロース、ヘミセルロース、リグニンである。セルロースの分解温度は 240-350°C、ヘミセルロースの分解温度は 200-260°C、リグニンの熱分解温度は 250-300°Cである。泥炭火災が起こりリグニンが分解されると炭化残留物、留出物(水性留出物、油状物)およびガス(炭酸ガス、一酸化炭素、メタン等)を生成する。



flaming smoldering

Figure 5 Flaming と Smoldering^{xiv}

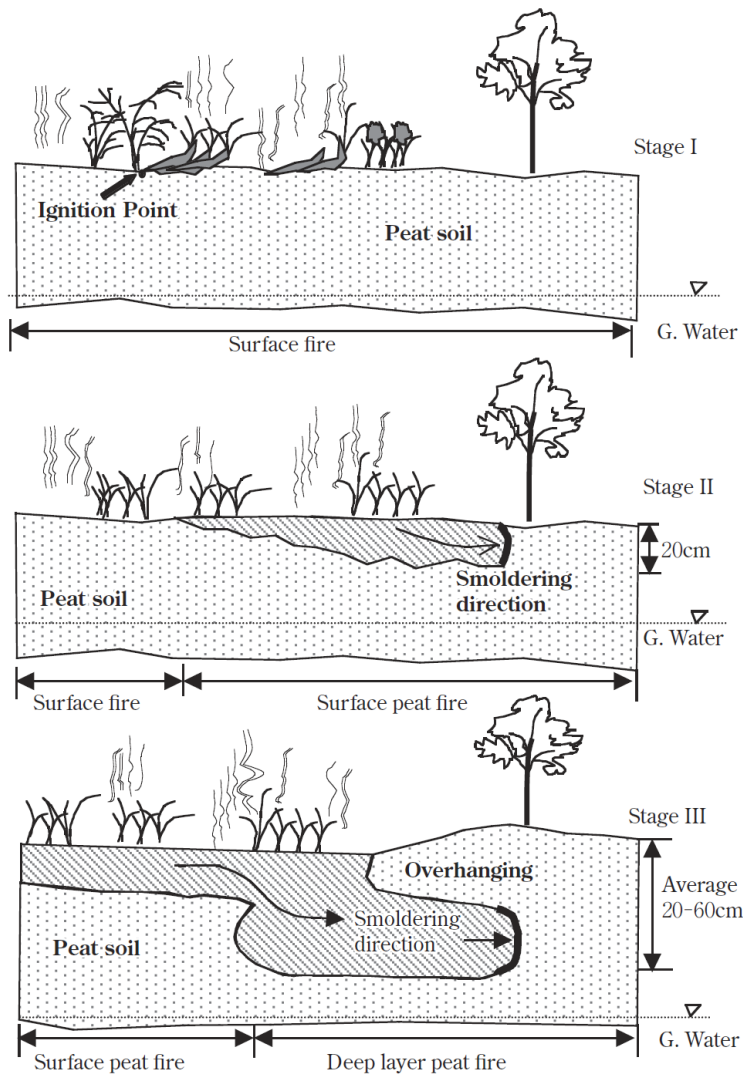


Figure 6 燻焼の進行^{xv}

1.4 ヘイズとは

森林火災から排出されるヘイズには、粒子状物質(PM)、一酸化炭素、窒素酸化物、硫黄化合物等があり、環境や健康影響、交通障害を引き起こしている。ヘイズによってもたらされる健康被害には、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、肺癌リスクの増加が報告されている。実際に、PM₁₀濃度 10 µg/m³ の増加に伴い、日死亡率は 0.2~0.6 %増加するという報告^{xvi}や、PM_{2.5}長期暴露において心肺疾患と肺癌による死亡率が 10 µg/m³増加あたりに、それぞれ 6.8 %増加するという報告がある^{xvii}。またインドネシアの地元紙によると、2015 年の火災時に煙害で 10 人が死亡し、50 人以上が呼吸器疾患と診断された^{xviii}。

バイオマス燃焼である泥炭火災では PM が発生し、その粒子体積の 80%以上が PM_{2.5} である。PM はその粒子の小ささから呼吸を通して体の奥まで到達し、健康に悪影響を与えると言われている。

PM_{2.5} は主に無機塩、有機物、元素状炭素といった成分で構成され、発生源は人為起源・自然起源が存在し、さらに発生源から直接排出されるもの(一次粒子)と光化学反応等によりガス状物質から発生するもの(二次粒子)とが存在する極めて複雑な大気汚染物質である^{xix}。微小粒子(2.5 µm以下)は燃焼によって生成され、主に硫黄酸化物、窒素酸化物、炭素、金属の二次生成物である。Dockery ら^{xx}により、粒子曝露により心血管系や呼吸器系疾患で退院する患者が増加すること、子どもの喘息、呼吸器症状の増加と肺機能低下に関係していることが報告されている。PM 曝露により有病率(喘息による入院、子どもの長期欠席、呼吸機能障害)と高齢者の死亡率の増加が認められている^{xxi}。

インドネシアから排出されるヘイズは季節風に乗ってマレーシアやシンガポールといった近隣諸国へ移流し被害をもたらしている。マレーシアはスマトラ島の対岸に位置するマレー半島の西海岸域に経済活動が集中しているため、スマトラ島の火災の影響を受けやすい。2005 年の森林火災では学校や工場が一時閉鎖された。そのためマレーシア政府は大気汚染物質のリアルタイム計測を実施し、煙害情報を提供している。マレーシア全土のネットワークにより観測されたデータを基に、マレーシア環境省は、独自に設定した総合大気汚染指数(API: Air Pollution Index)等を算出し、リアルタイムの煙害情報を提供している。API は PM₁₀、SO₂、CO、NO₂、O₃ の 5 つを指標物質としている。それぞれの測定値を 1 時間値をもとにして PM₁₀ と SO₂ が日平均値、CO が 8 時間平均値の日最高値、NO₂ と O₃ が 1 時間値の日最高値として算出する。5 つの指標物質の濃度を Table 1 に当てはめ副指数を決定し、その中の最大値が API 値となる。平均濃度をそのまま用いないで副指数を計算するのは、それ

それぞれの汚染物質によって同じ濃度でも影響が異なるからである。シンガポールでは PSI(Pollutant Standards Index)が提供されている。PSI はアメリカ合衆国環境保護庁(United States Environmental Protection Agency, EPA)が開発し、Federal Register に手法が示されている。PSI は汚染物質濃度とその影響度を基礎とした 1 日単位の指数であり、環境監視に有効であると考えられている。測定値は 1 時間値をもとにして PM₁₀ と PM_{2.5} と SO₂ が日平均値、CO が 8 時間平均値の日最高値、NO₂ と O₃ が 1 時間値の日最高値である。API 値、PSI 値ともに 0-50 が良好、51-100 が中程度、101-200 が不健康、201-300 が非常に不健康、301 以上が不健康と評価される(Table 2)。SPI には指標物質として API には含まれない PM_{2.5} が含まれるため、シンガポールとマレーシアの近い都市でも SPI 値の方が高くなることがある。

1997/1998 年の森林火災を経て 2002 年に越境煙害に関する ASEAN 協定が締結された。しかしインドネシアは長い間この協定に批准せず、2014 年の 9 月ようやく批准した。そこでインドネシアの泥炭火災からの排出物の特定や健康影響等に関する科学的知見に基づいた情報が求められるが、越境へイゾ汚染に対する政策のための知見は不足している^{xxii}。

Table 1 API 算出の副指数 (A GUIDE TO AIR POLLUTANT INDEX IN MALAYSIA^{xxiii})

API	Gravimetric Units					Volumetric Units			
	CO mg/m ³	O ₃ µg/m ³	SO ₂ µg/m ³	NO ₂ µg/m ³	PM ₁₀ µg/m ³	CO ppm	O ₃ ppm	SO ₂ ppm	NO ₂ ppm
5	0.50	10	5.25	16.00	5.00	0.45	0.005	0.002	0.009
10	1.00	20	10.50	32.00	10.00	0.90	0.010	0.004	0.017
15	1.50	30	15.75	48.00	15.00	1.35	0.015	0.006	0.026
20	2.00	40	21.00	64.00	20.00	1.80	0.020	0.008	0.034
25	2.50	50	26.25	80.00	25.00	2.25	0.025	0.010	0.043
30	3.00	60	31.50	96.00	30.00	2.70	0.030	0.012	0.051
35	3.50	70	36.75	112.00	35.00	3.15	0.035	0.014	0.060
40	4.00	80	42.00	128.00	40.00	3.60	0.040	0.016	0.068
45	4.50	90	47.25	144.00	45.00	4.05	0.045	0.018	0.077
50	5.00	100	52.50	160.00	50.00	4.50	0.050	0.020	0.085
55	5.50	110	57.75	176.00	60.00	4.95	0.055	0.022	0.094
60	6.00	120	63.00	192.00	70.00	5.40	0.060	0.024	0.102
65	6.50	130	68.25	208.00	80.00	5.85	0.065	0.026	0.111
70	7.00	140	73.50	224.00	90.00	6.30	0.070	0.028	0.119
75	7.50	150	78.75	240.00	100.00	6.75	0.075	0.030	0.128
80	8.00	160	84.00	256.00	110.00	7.20	0.080	0.032	0.136
85	8.50	170	89.25	272.00	120.00	7.65	0.085	0.034	0.145
90	9.00	180	94.50	288.00	130.00	8.10	0.090	0.036	0.153
95	9.50	190	99.75	304.00	140.00	8.55	0.095	0.038	0.162
100	10.00	200	105.00	320.00	150.00	9.00	0.100	0.040	0.170
105	10.35	210	139.75	360.50	160.00	9.30	0.105	0.053	0.192
110	10.70	220	174.50	401.00	170.00	9.60	0.110	0.066	0.213
115	11.05	230	209.25	441.50	180.00	9.90	0.115	0.079	0.235
120	11.40	240	244.00	482.00	190.00	10.20	0.120	0.092	0.256
125	11.75	250	278.75	522.50	200.00	10.50	0.125	0.105	0.278
130	12.10	260	313.50	563.00	210.00	10.80	0.130	0.118	0.299
135	12.45	270	348.25	603.50	220.00	11.10	0.135	0.131	0.321
140	12.80	280	383.00	644.00	230.00	11.40	0.140	0.144	0.342
145	13.15	290	417.75	684.50	240.00	11.70	0.145	0.157	0.364
150	13.50	300	452.50	725.00	250.00	12.00	0.150	0.170	0.385
155	13.85	310	487.25	765.50	260.00	12.30	0.155	0.183	0.407
160	14.20	320	522.00	806.00	270.00	12.60	0.160	0.196	0.428
165	14.55	330	556.75	846.50	280.00	12.90	0.165	0.209	0.450
170	14.90	340	591.50	887.00	290.00	13.20	0.170	0.222	0.471
175	15.25	350	626.25	927.50	300.00	13.50	0.175	0.235	0.493
180	15.60	360	661.00	968.00	310.00	13.80	0.180	0.248	0.514
185	15.95	370	695.75	1008.50	320.00	14.10	0.185	0.261	0.536
190	16.30	380	730.50	1049.00	330.00	14.40	0.190	0.274	0.557
195	16.65	390	765.25	1089.50	340.00	14.70	0.195	0.287	0.579
200	17.00	400	800.00	1130.00	350.00	15.00	0.200	0.300	0.600

CO is measured as an 1-hr average, O₃ and NO₂ are 1-hr averages, SO₂ and PM₁₀ are 24-hr averages

API	Gravimetric Units					Volumetric Units			
	CO mg/m3	O3 µg/m3	SO2 µg/m3	NO2 µg/m3	PM10 µg/m3	CO ppm	O3 ppm	SO2 ppm	NO2 ppm
205	17.85	420	640	1187	353.50	15.75	0.210	0.315	0.630
210	18.70	440	680	1243	357.00	16.50	0.220	0.330	0.660
215	19.55	460	920	1300	360.50	17.25	0.230	0.345	0.690
220	20.40	480	960	1356	364.00	18.00	0.240	0.360	0.720
225	21.25	500	1000	1413	367.50	18.75	0.250	0.375	0.750
230	26.25	505	1005	1469	372.5	23.75	5.25	5.375	5.75
235	22.95	540	1080	1526	374.50	20.25	0.270	0.405	0.810
240	23.80	560	1120	1582	378.00	21.00	0.280	0.420	0.840
245	24.65	580	1160	1639	381.50	21.75	0.290	0.435	0.870
250	25.50	600	1200	1695	385.00	22.50	0.300	0.450	0.900
255	26.35	620	1240	1752	388.50	23.25	0.310	0.465	0.930
260	27.20	640	1280	1808	392.00	24.00	0.320	0.480	0.960
265	28.05	660	1320	1865	395.50	24.75	0.330	0.495	0.990
270	28.90	680	1360	1921	399.00	25.50	0.340	0.510	1.020
275	29.75	700	1400	1978	402.50	26.25	0.350	0.525	1.050
280	30.60	720	1440	2034	406.00	27.00	0.360	0.540	1.080
285	31.45	740	1480	2091	409.50	27.75	0.370	0.555	1.110
290	32.30	760	1520	2147	413.00	28.50	0.380	0.570	1.140
295	33.15	780	1560	2204	416.50	29.25	0.390	0.585	1.170
300	34.00	800	1600	2260	420.00	30.00	0.400	0.600	1.200
305	34.85	810	1625	2297	424.00	30.50	0.405	0.610	1.220
310	35.20	820	1650	2334	428.00	31.00	0.410	0.620	1.240
315	35.80	830	1675	2371	432.00	31.50	0.415	0.630	1.260
320	36.40	840	1700	2408	436.00	32.00	0.420	0.640	1.280
325	37.00	850	1725	2445	440.00	32.50	0.425	0.650	1.300
330	37.60	860	1750	2482	444.00	33.00	0.430	0.660	1.320
335	38.20	870	1775	2519	448.00	33.50	0.435	0.670	1.340
340	38.80	890	1800	2556	452.00	34.00	0.440	0.680	1.360
345	39.40	890	1825	2593	456.00	34.50	0.445	0.690	1.380
350	40.00	900	1850	2630	460.00	35.00	0.450	0.700	1.400
355	40.60	910	1875	2667	464.00	35.50	0.455	0.710	1.420
360	41.20	920	1900	2704	468.00	36.00	0.460	0.720	1.440
365	41.80	930	1925	2741	472.00	36.50	0.465	0.730	1.460
370	42.40	940	1950	2778	476.00	37.00	0.470	0.740	1.480
375	43.00	950	1975	2815	480.00	37.50	0.475	0.750	1.500
380	43.60	960	2000	2852	484.00	38.00	0.480	0.760	1.520
385	44.20	970	2025	2889	488.00	38.50	0.485	0.770	1.540
390	44.80	980	2050	2926	492.00	39.00	0.490	0.780	1.560
395	45.40	990	2075	2963	496.00	39.50	0.495	0.790	1.580
400	46.00	1000	2100	3000	500.00	40.00	0.500	0.800	1.600

CO is measured as an 1 hr average, O3 and NO2 are 1-hr averages; SO2 and PM10 are 24-hr averages

API	Gravimetric Units					Volumetric Units			
	CO mg/m ³	O ₃ μg/m ³	SO ₂ μg/m ³	NO ₂ μg/m ³	PM ₁₀ μg/m ³	CO ppm	O ₃ ppm	SO ₂ ppm	NO ₂ ppm
405	46.58	1010	2126	3038	505.00	40.50	0.505	0.810	1.620
410	47.15	1020	2152	3075	510.00	41.00	0.510	0.820	1.640
415	47.73	1030	2178	3113	515.00	41.50	0.515	0.830	1.660
420	48.30	1040	2204	3150	520.00	42.00	0.520	0.840	1.680
425	48.88	1050	2230	3188	525.00	42.50	0.525	0.850	1.700
430	49.45	1060	2258	3225	530.00	43.00	0.530	0.860	1.720
435	50.03	1070	2282	3263	535.00	43.50	0.535	0.870	1.740
440	50.60	1080	2308	3300	540.00	44.00	0.540	0.880	1.760
445	51.18	1090	2334	3338	545.00	44.50	0.545	0.890	1.780
450	51.75	1100	2360	3375	550.00	45.00	0.550	0.900	1.800
455	52.33	1110	2386	3413	555.00	45.50	0.555	0.910	1.820
460	52.90	1120	2412	3450	560.00	46.00	0.560	0.920	1.840
465	53.48	1130	2438	3488	565.00	46.50	0.565	0.930	1.860
470	54.05	1140	2464	3525	570.00	47.00	0.570	0.940	1.880
475	54.63	1150	2490	3563	575.00	47.50	0.575	0.950	1.900
480	55.20	1160	2516	3600	580.00	48.00	0.580	0.960	1.920
485	55.78	1170	2542	3638	585.00	48.50	0.585	0.970	1.940
490	56.35	1180	2568	3675	590.00	49.00	0.590	0.980	1.960
495	56.93	1190	2594	3713	595.00	49.50	0.595	0.990	1.980
500	57.50	1200	2620	3750	600.00	50.00	0.600	1.000	2.000

CO is measured as an 1 hr average, O₃ and NO₂ are 1-hr averages; SO₂ and PM₁₀ are 24-hr averages

Table 2 PSI、API の人間への影響^{xxiv}

PSI または API	健常者	高齢者、妊婦、 子ども	心肺に持病がある人
良好 0-50	影響なし	影響なし	影響なし
中程度 51-100	影響なし	影響なし	影響なし
不健康 101-200	継続的または激しい 屋外活動を減らす	継続的または激しい 屋外活動を最小 限にする	継続的または激しい 屋外活動を避ける
非常に不健康 201-300	継続的または激しい 屋外活動を避ける	屋外活動を最小限 にする	屋外活動を避ける
危険 >300	屋外活動を最小限に する	屋外活動を避ける	屋外活動を避ける

1.5 本研究の目的

工場や事業所等の人為起源の大気汚染物質による健康影響評価は多数報告されているが、黄砂や森林火災等の自然起源による健康影響は近年関心が集まってきたところである。泥炭火災から発生するヘイズは、人為起源大気汚染物質と組成が異なると考えられるため、健康影響評価への重要な知見となる。インドネシア泥炭火災からの排出物は、フィルターにPM_{2.5}を採取して秤量や溶液抽出しての分析が行われてきた^{xxv}。しかし直接排出物を測った研究例はほとんどない。それはインドネシアにガス成分分析に適した装置が火災現場近くにないことから困難であるからである。

本研究ではインドネシア泥炭サンプルを前処理装置を用いて加熱し排出されるガス状物質を特定し、その健康影響を評価することを目的とした。

2. 実験方法

Figure 7 に示すインドネシアのリアウ州ブンカリスの焼け跡サイトの表層泥炭サンプルを用いて TG/MS(リガク; 示差熱天秤-光イオン化質量分析同時測定装置 Thermo Mass Photo)と GC/MS(ガスクロマトグラフィー-質量分析法 Gas Chromatography - Mass spectrometry (Agilent Technologies; 6890N))を用いて成分分析を行った。

2.1 TG-DTA

TG-DTA(熱重量測定 - 示差熱分析装置 Thermogravimetry - Differential Thermal Analysis)(Figure 8)は熱天秤と質量分析装置が連結された装置で、試料及び基準物質の温度をプログラムに従って変化させながら、試料の重量変化測定(TG)及び試料と基準物質の温度差を測定する示差熱測定(DTA)を同時に行うことができる。イオン化モードは電子衝撃イオン化(EI)法と光イオン化(PI)法とのモード選択が可能である。

EI法は、測定対象のガスに加速した電子を衝突させることにより、ガスをイオン化させる方法であり、分子がそのままイオン化した分子イオンの他に分子が解裂したフラグメントイオンを生じる。光ソフトイオン化(Photo Ionization; PI)法では、10.2 eV という比較的エネルギーの低い光を照射し発生ガスのイオン化を穏やかに行うため、フラグメントイオンの生成が抑えられ、発生ガスの分子構造を壊さずそのまま分子イオンの状態で計測することが可能であり、試料の熱分解挙動をより詳細に明らかにすることができる (NSST)。

熱分析まずは電子天秤によって支持されたアルミナ製のパンに試料を乗せる。昇温を行い、その時の重量変化と吸・発熱特性を測定する。また熱分析空間をヘリウムまたは酸素で満たすことにより、還元雰囲気と酸化雰囲気を作り出すことができる。還元雰囲気下では下層泥炭の酸素供給が少ない中での火災排出物の挙動を、酸化雰囲気下では表層泥炭の火災排出物の挙動をみることができる。本実験ではヘリウム雰囲気下で下層泥炭火災を、ヘリウムと酸素雰囲気下で上層泥炭火災の状態を再現した。

以下に TG/MS の実験概要を示す。

- ①Al₂O₃のサンプルパンに、電子天秤を用いて試料を量りとる。
- ②装置の重量測定部の2か所に試料を入れたサンプルパンを静置する。
- ③Loading ボタンを押して試料を導入する。
- ④PCにて質量分析部のMS条件を設定する。本実験では以下のように設定した。

イオン化法：PI法

測定質量範囲：10-210

SEM 電圧：2600 V

⑤PI ランプを on にし、その数値が許容範囲であることを確認し MS 実行を押す。

⑥TG/DTA の設定を以下のように行う。

温度プログラム：100°Cまで 20°C/min で昇温、30 分保持して水分除去後 20°C/min
で 950°Cまで昇温

試料情報の入力

保存データ名の入力

⑦MS のシグナル強度が安定したら測定を開始する。

⑧測定終了後は測定時の状態のまま放置し、試料の温度が 50°C以下になったらサンプル
パンを取り出す。

2.2 GC/MS

GC/MS(ガスクロマトグラフィー四重極質量分析計/日本電子株式会社; JMS-Q1000GCMk II)による分析では前処理装置としてキューリーポイントパイロライザー (Japan Analytical Industry Co. Ltd. ; JCI-22) を用いたものと、泥炭に直接火を着けその煙を採取したものとを 2 種類を分析した。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。

着火した泥炭からの煙はマイクロシリンジで 10 μ L 採取し GC/MS へ注入した(Figure 9)。これにより表層泥炭の火災排出物を分析することができる。

パイロライザー(Figure 10)による前処理では下層泥炭の酸素供給が少ない中での火災排出物を分析することができる。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。微量の試料を瞬間的に熱分解させ、その熱分解生成物をガスクロマトグラフへ導入・分離することができる。強磁性体である Fe, Co, Ni の合金体を高周波電磁誘導によってキューリー一点に瞬間的に到達させ熱分解させる^{xxvi}。パイロライザー処理では 255°C、315°C、358°C、445°C、590°C のパイロホイルを使用し試料を包み、抽出したガスを GC/MS に注入した。

パイロホイルはホイルクリンパを用いてコの字型に成型し、試料をのせる窪みを付けた。電子天秤(Chyo Balance Corp.; JL-180)を用いて泥炭試料を秤量しパイロホイルの窪みへ乗せ、両端と下部を折り試料と密着させた。試料の量はそれぞれの温度で以下の通りである。

255°C : 1.6 mg, 315°C : 1.2 mg, 358°C : 0.6 mg, 445°C : 0.7 mg, 590°C : 0.5 mg

試料を包んだパイロホイルをパイロライザーに入れ、スタートボタンを押した。試料が加熱され、ready 状態になってから GC の試料導入部へガスを注入した。

GC では固定相と気体の移動相よりなる平衡の場において、試料の各成分の両相への相互作用の大きさに差があることを利用して、それぞれの成分を分離する。GC の構成と説明を Figure 11 に示す^{xxvii}。

- ・ キャリヤーガス

キャリヤーガスには窒素、アルゴン、水素、ヘリウム等を使用する。窒素は、安価で安全なガスであるが、最適線速度が遅いため分析時間がかかり、最適線速度域が狭いという欠点を持っている。水素は、安価で最適線速度が速く、また最適線速度域が広いいため、理想的なキャリヤーガスと言えるが、安全面を考慮して日本ではあまり使用されていない。一般的には高価であるが安全で広い最適線速度域を持つヘリウムが多用される。

- ・ キャリヤーガス制御部

キャリヤーガスに用いるガスポンペは高圧充填されているため、調整器により、排出されるガス圧力を制御する必要がある。制御されたガスをガスクロマトグラフに導入し、適切な流量に設定する。

- ・ 試料導入部

注入口で導入された試料は、キャリヤーガスによってカラムへ送り込まれる。一般的には高温に加熱された注入口にシリンジを用いてサンプルを注入する。気体試料はそのまま、液体試料は気化されてカラムへ移動する。

- ・ カラム

試料注入部で気化した試料混合物は、キャリヤーガスによって運ばれ、カラム内に入る。カラム中では試料成分とカラム中の固定相との相互作用（吸着、分配）により、各成分が選択的に遅延することにより検出器までの到達時間に差が現れて分離される。カラムの種類には、ステンレスやガラスなどの内径 2~4 mm の管の中に粒子状の充填剤をつめた充填カラム（パックドカラム）と、フェーズドシリカやステンレスなどで内径 1 mm 以下の管の内面に液相や充填剤を保持させたキャピラリーカラムがある。

本実験の GC/MS の分析条件は以下の通りである。

昇温条件 : 40°C (2 min 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：Inert Cap 5MS/NP, 30 m, 0.25 mm ϕ , 0.25 μ m 膜厚

イオン源温度：200°C

イオン化エネルギー：70 eV

GCITF 温度：250°C

注入口温度：250°C

キャリアーガス：ヘリウム

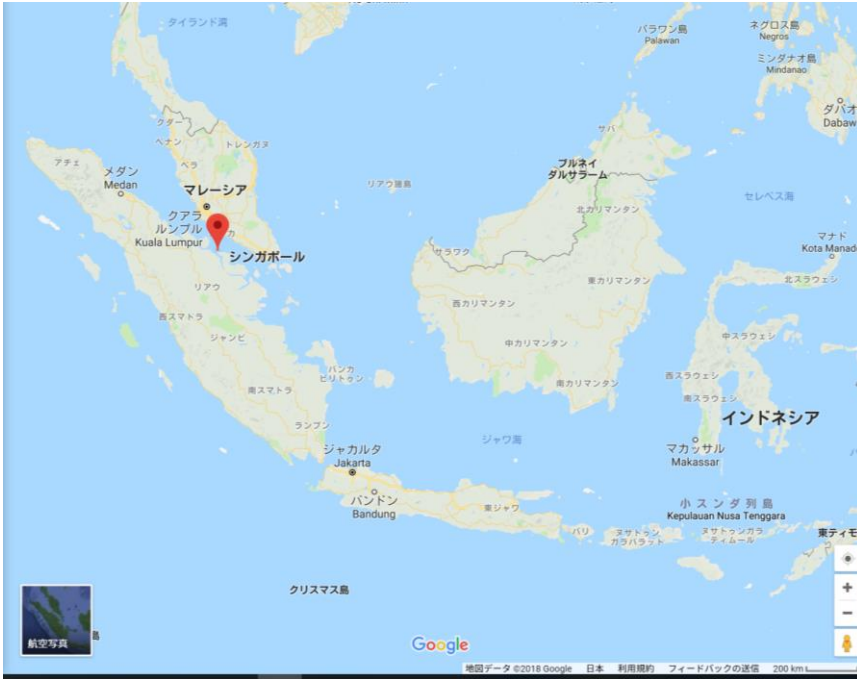


Figure 7 サンプリングサイト(インドネシアのリアウ州ブンカリス) Google map^{xxviii}



Figure 8 示差熱天秤－光イオン化質量分析同時測定装置 Thermo Mass Photo(Rigaku)



Figure 9 泥炭直接着火の様子

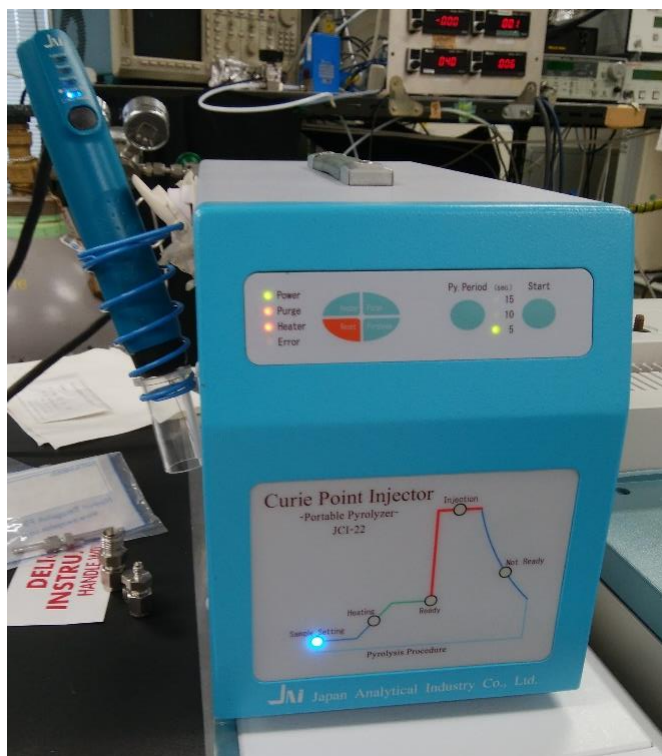


Figure 10 パイロライザー
(JCI-22, Japan Analytical Industry Co. Ltd.)

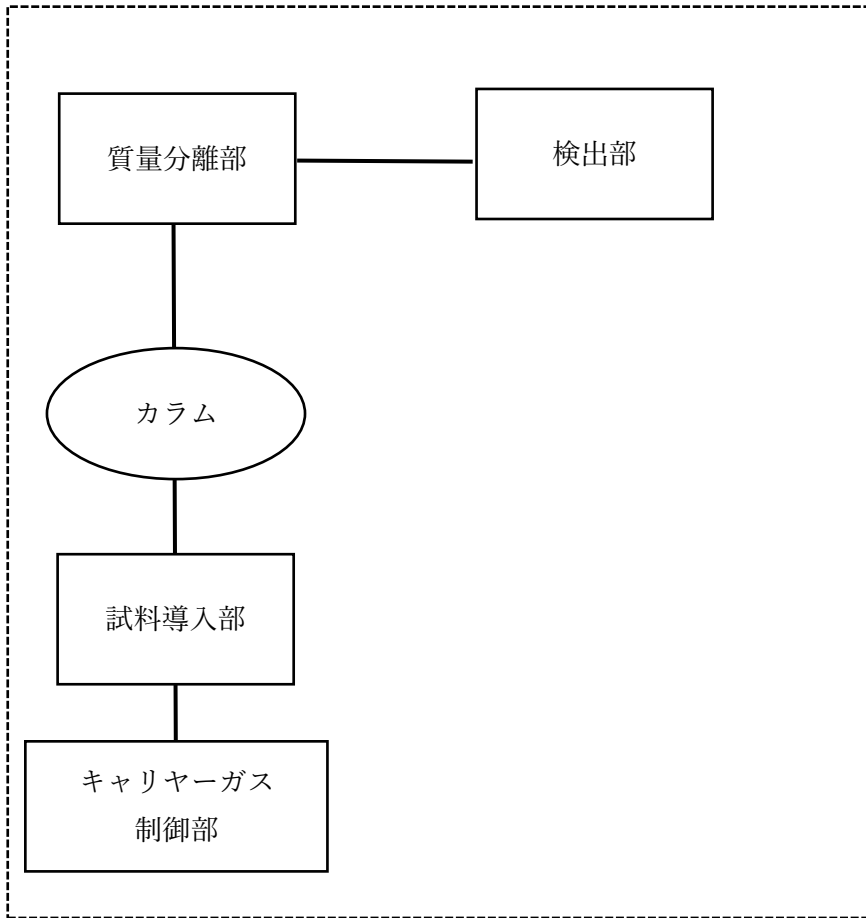


Figure 11 GC/MS の構成

3. 結果と考察

泥炭直接着火のクロマトグラフを Figure 12 に示す。主な排出物はレボグルコサン($m/z = 185$)であった。レボグルコサンはバイオマス燃焼により排出される主要な物質であり、微小粒子中の一次排出有機粒子の指標である^{xxix}。

パイロホイルの各温度、255°C、315°C、358°C、445°C、590°Cのクロマトグラフを Figure 13-17 に、主な排出物を Table 3 に示す。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、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($m/z = 152$)が各温度域で検出された。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。グリコシル転移反応によりレボグルコサンに分解され、それからさらに水分子が 2 つ外れたものがレボグルコセノンである。さらに熱分解が進むことによりレボグルコセノンからフルフラール($m/z = 96$)が生成される。フルフラールはセルロースの脱水反応によっても生成される。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^{xxx}。

フルフラールは 255°C~445°Cの温度範囲で検出された。フルフラールは VOC(揮発性有機化合物)であり、大気酸化反応により PM を生成する前駆物質である。VOC は日本で環境汚染物質として規制されており^{xxxi}、視程の低下や光化学オキシダントの生成に寄与する^{xxxii}。また蒸気を吸入した場合、のどの粘膜が激しく刺激され頭痛が起こる。高濃度の場合呼吸器、粘膜の炎症や肺水腫を起こし、中枢神経障害によりまひ、けいれん等を起こすことがある^{xxxiii}。

パイロライザー処理では、温度が高くなるほど排出物の種類が多くなった(Figure 18)。泥炭を構成する木質は分解が進むとさらに反応が進み二次生成物が生成されるため(Figure 19)、高温になるほど排出物が多くなったと考えられる。

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ン酸やステアリン酸が検出された。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^{xxxiv}。オレイン酸やステアリン酸はオゾンや OH ラジカルによって酸化される。これらの有機エアロゾルは水溶性で、また反応時に生成する物質が界面活性剤として機能し雲凝結核特性を向上させている^{xxxv}。このことから泥炭下層部で燻焼が広がり高温になると脂肪酸が排出され、PM の生成や視程の低下に繋がると考えられる。オレイン酸は炭素-炭素の二重結合を含み、その部分がオゾンとの反応性を有し、大気中のオゾンとの

反応の間にクリーギー中間体が発生する^{xxxvi}。クリーギー中間体は2つの不對電子を持つジラジカル的一种で、オレフィン（C=C 二重結合を持つ不飽和炭化水素）とオゾンの反応の中間体として生成する。RR'COO の化学式で表され、反応性が極めて高い^{xxxvii}。またオレイン酸がオゾンに曝露されることにより、雲凝結核活性が高まることが知られている^{xxxviii}。凝結核は吸湿性の粒子であり、水蒸気が凝結する際に核として働き、微水滴（雲粒）を生成する^{xxxix}。

泥炭に直接着火して発生した煙は好気条件下であるので地表泥炭火災の排出物を、パイロライザーで熱分解すると嫌気条件下であるので下層泥炭の燻焼の排出物を表すと考えられる。パイロライザー処理をしたガスの方がGC/MSでのピークが多く検出された。好気条件下では有機物が完全燃焼に近い状態であり、嫌気条件下では不完全燃焼によって燃料の一部が燃焼しその時に発生した熱により他の部分が分解されず発生するため^{xl}、ガスクロマトグラム中のピーク数はパイロライザー処理の方が多くなったと考えられる。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り、健康や環境に影響がでることが示唆された。

Figure 20, 21 に示す TG/MS の結果より、ヘリウム雰囲気下では 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。熱帯泥炭を構成する木質を形成しているヘミセルロース、セルロース、リグニンそれぞれの熱分解温度は 180°C~300°C、240°C~400°C、280°C~550°C である。この温度域においては熱分解物が盛んに生成される。地表泥炭火災の火炎最高到達温度が 1000°C 程度なのに対して、下層泥炭燻焼の火炎最高到達温度は 600°C 以下と言われている^{xli}ため、加熱温度の低い下層泥炭火災の方が地表で泥炭火災よりも排出物が多く発生すると考えられる。

ヘリウム雰囲気下の方が酸素雰囲気下よりも信号強度が強かったため、地中火災の方が地上火災よりも排出物が多かったと考えられる (Figure 20, 21)。

またこの温度域で排出されたフェノールはリグニン、たんぱく質、セルロース等複数の物質から生成される^{xlii}。粉塵を吸入や皮膚や粘膜からの吸収により、全身倦怠や嘔吐・不眠症等の症状が起り、皮膚につくと葉傷、飲むと吐き気や激しい腹痛が起る (Table 4)。多量の時には死亡することがあり、ヒトへの無毒性量は 4.5 mg/m³ と報告されており^{xliii}、嫌気条件下での分解が遅い^{xliiii}。下層泥炭は上層泥炭と比べてと鎮火が遅く、下層泥炭では排出ピークのある 300~400°C での燻焼が長期間続くため、火災からの排出量が多量になると考えられる。またフェノールは大気化学反応により二次有機エアロゾルを生成することが知られている^{xliiv}ため、泥炭火災から排出されたガス状物質は毒性を持つだけでなく、二次生成

してエアロゾルや PM の生成に寄与する可能性を持つ。そのため排出されたガスが大気中でどのような反応をするかを知ることがヘイズの成分や健康影響評価をする上で必要となると考えられる。

PM の元となるエアロゾルには有機炭素(OC : Organic Carbon)と元素状炭素(EC : Elemental Carbon)があり、OC にはさらに一次生成有機粒子(POA : Primary Organic Aerosol)と二次生成有機粒子(SOA : Secondary Organic Aerosol)とがある。POA は発生源から直接排出される粒子であり、SOA はガス状物質の大気中での光化学反応により生成される粒子である。EC は黒色炭素(BC : Black Carbon)あるいはすす(Soot)とほとんど同じであると考えられており、炭化水素が高温で不完全燃焼する際等に排出される一次生成粒子である^{xiv}。

泥炭火災は火災そのものだけが問題となっているのではなく、いくつもの要因が相互に作用している(Figure 22)。泥炭火災により排出される CO₂ は気候変動の原因に、レボグルコサンやフルフラール、脂肪酸といった POA や SOA は大気汚染や視程の低下、人間への健康被害に寄与している。それらは季節風に乗って周辺諸国へも影響を与え、国際問題を引き起こしている。気候変動が起こると干ばつやエルニーニョ現象が起こりやすくなり、泥炭火災が起こりやすい環境が作られる。また大気汚染や視程の低下、人間への健康被害は人口や観光等の経済活動に影響を与える。人間活動による焼き畑やタバコのポイ捨ては泥炭火災の着火源となっている。本研究で目的とした泥炭火災から排出されるガス状物質を特定することは、大気汚染や健康被害、気候変動への泥炭火災の影響を知る一助となるが、研究にはいくつか課題が得られた。

まず泥炭に直接着火し煙を吸うと、火の着き方や煙の吸い方に個人差がでる。また本研究では好気条件下である地表泥炭火災の排出物を分析するため、マッフル炉にサンプルを静置し、各パイロヒールと同温度に昇温しマッフル炉内のガスを採取し GC/MS へ注入し分析を行った。しかしクロマトグラムにピークが見られなかった。これはマッフル炉の大きさに対して泥炭サンプルが少なかったこと、マッフル炉内のガスが外部に漏れてしまったことが考えられる。泥炭への直接着火は燃焼温度を特定することが出来ないため、燃焼温度を設定して泥炭を燃焼させ分析できると燻焼と地表泥炭火災との排出物の違いがより明確化できる。

次に本実験では排出物の定量を行っていないため、人体への毒性評価が難しい。定量を行うことによって、泥炭火災より排出されるガス状物質の人間への毒性を知ることができ

る。また排出ガスの大気化学反応を合わせて分析することによって、泥炭火災によるヘイズの環境や健康への影響を評価する指針となると考えられる。

Table 3 パイロホイル処理による各温度の主な排出物

225°C

Compounds	R.T.
Phenol	9:52
Levogluosenon	13:25
2-Methoxy-4-vinylphenol	18:26
Vanillin	20:31
1-Tricosanol	25:35:00
Tetratetracontane	30:08:00

315°C

compounds	R.T.
Furfural	5:46
Phenol	10:08
Levogluosenon	13:35
2-Methoxy-4-vinylphenol	18:26
Vanillin	20:20
n-Hexadecanoic acid	26:41:00
1-Tricosanol	29:12:00
Tetratetracontane	30:07:00
Lupeol	35:03:00
Friedelan-3-one	39:29:00

358°C

compounds	R.T.
Levogluosenon	13:25
Vanillin	20:19
n-Hexadecanoic acid	29:12:00
Octadecanoic acid	27:44:00
17-Pentatriacontene	29:12:00
Lupeol	35:04:00
Friedelan-3-one	39:30:00

445°C

compounds	R.T.
Furfural	5:49
Phenol,2-methoxy	13:07
Levoglucosenon	13:40
Vanillin	20:25
Phenol,4-ethyl-2-methoxy	17:42
2-Methoxy-4-vinylphenol	18:32
Phenol,2,6-dimethoxy	19:21
Oleic acid	27:39:00
Octadecanoic acid	27:45:00
17-Pentatriacontene	29:13:00

590°C

compounds	R.T.
Phenol	10:17
Levoglucosenone	13:39
2-Methoxy-4-vinylphenol	18:31
Vanillin	20:30
Z-5-Nanodecane	25:06:00
1-Tricosanol	25:35:00
n-Hexadecanoic acid	26:43:00
Oleic acid	27:41:00
Octadecanoic acid	27:46:00
17-Pentatriacontene	29:13:00

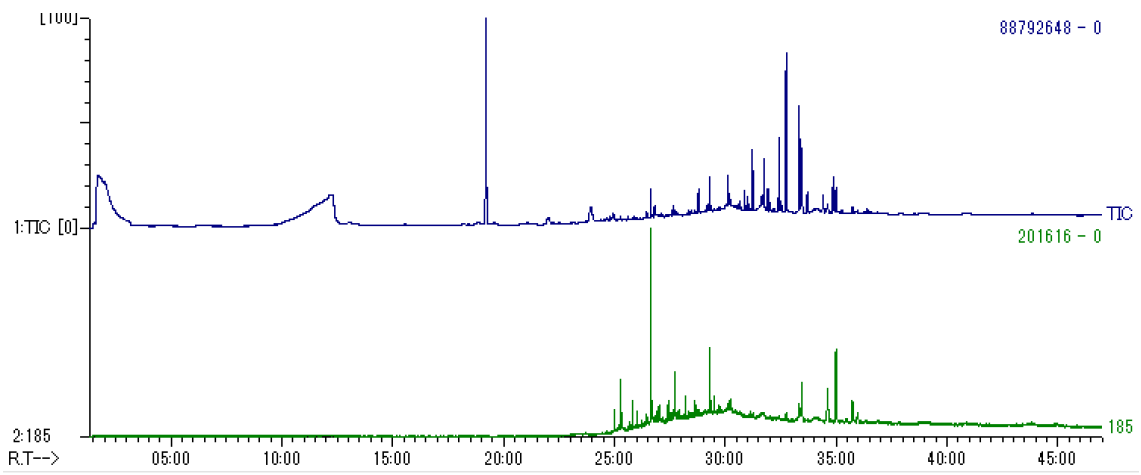


Figure 12 直接泥炭着火のクロマトグラム レボグルコサン(m/z=185)

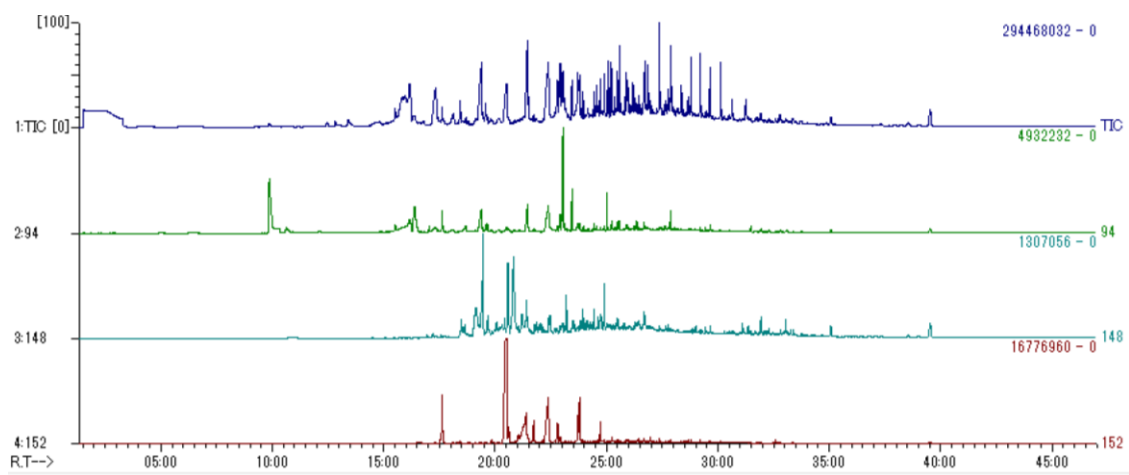


Figure 13 泥炭の熱分解時のクロマトグラム 255°C

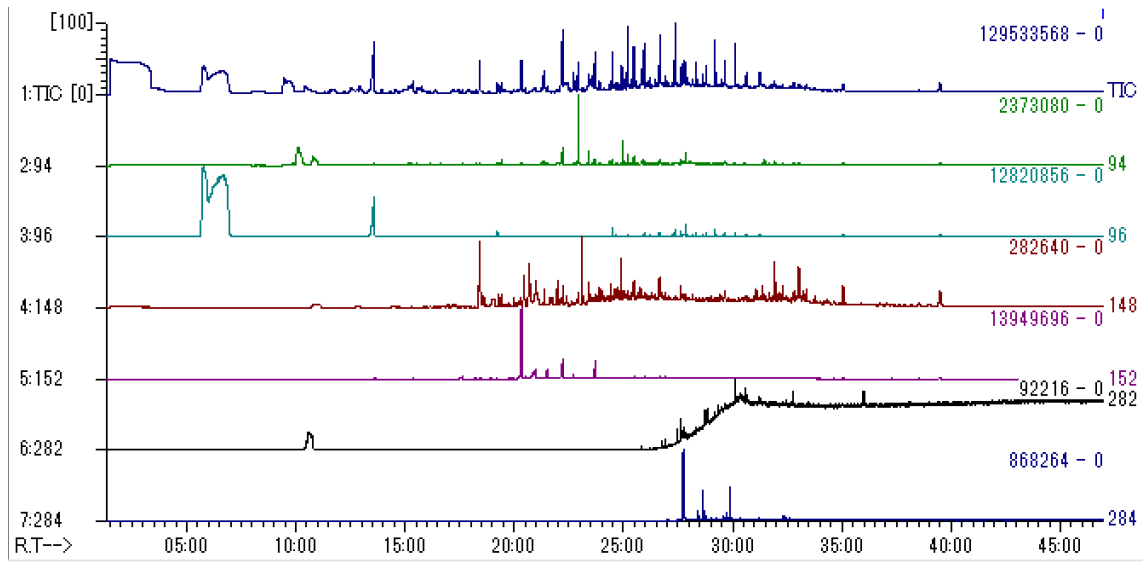


Figure 14 泥炭の熱分解時のクロマトグラム 315°C

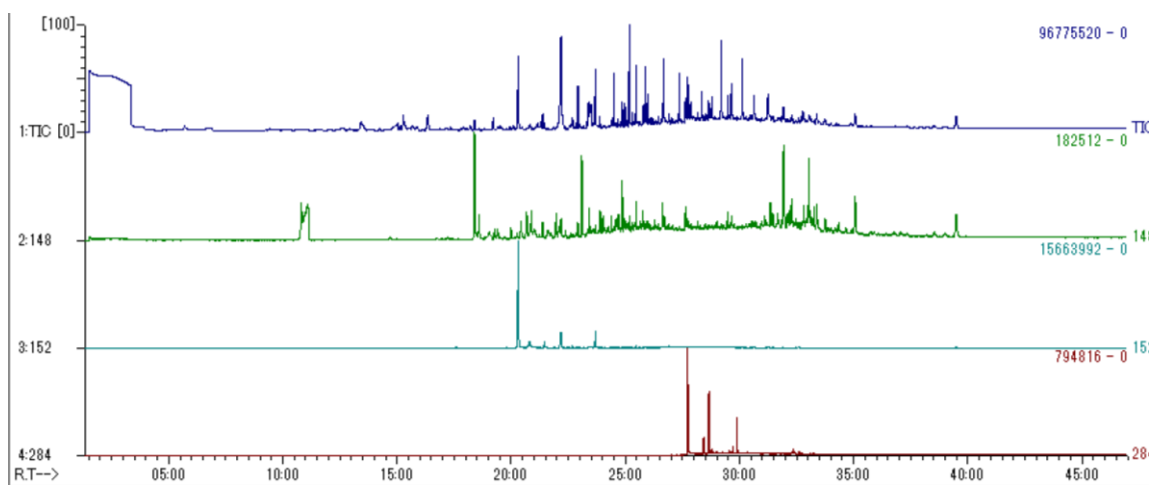


Figure 15 泥炭の熱分解時のクロマトグラム 358°C

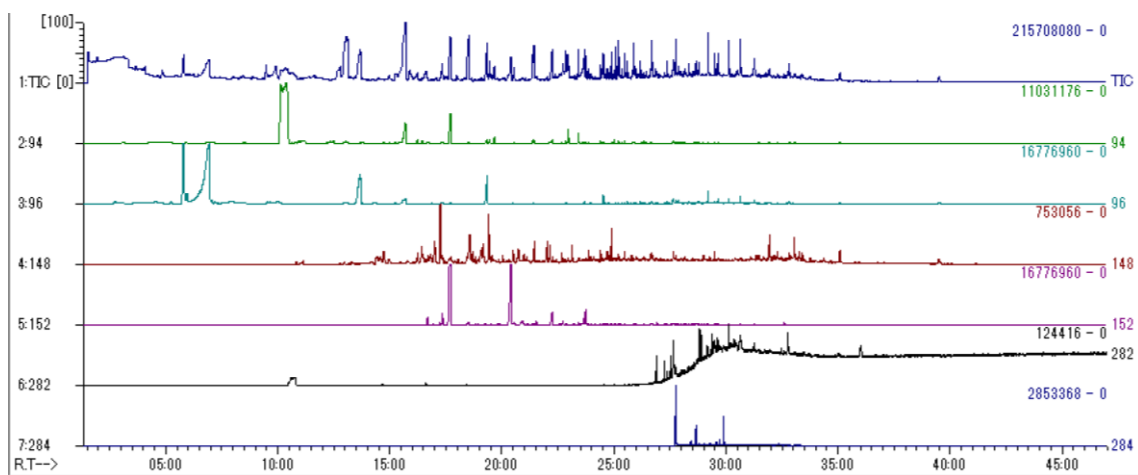


Figure 16 泥炭の熱分解時のクロマトグラム 445°C

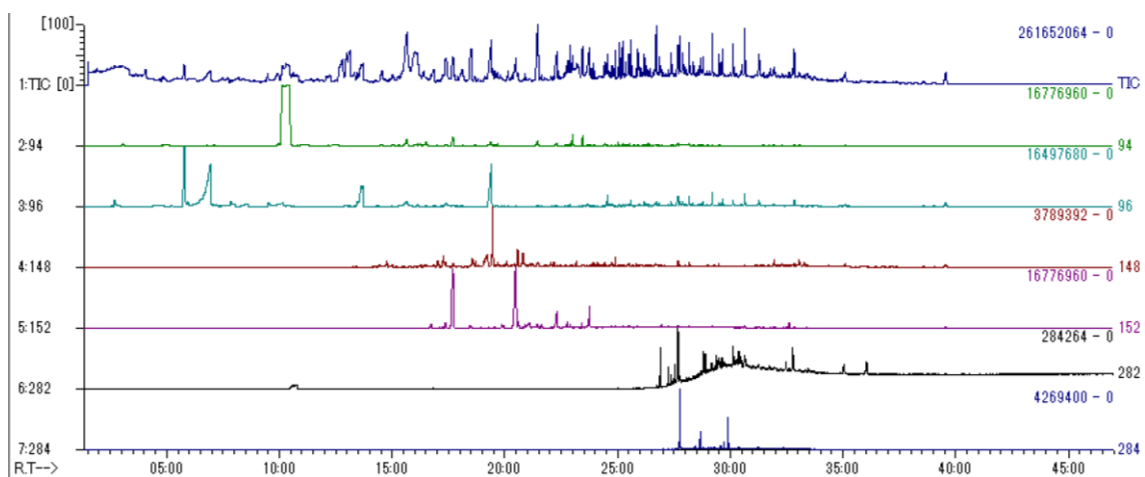


Figure 17 泥炭の熱分解時のクロマトグラム 590°C

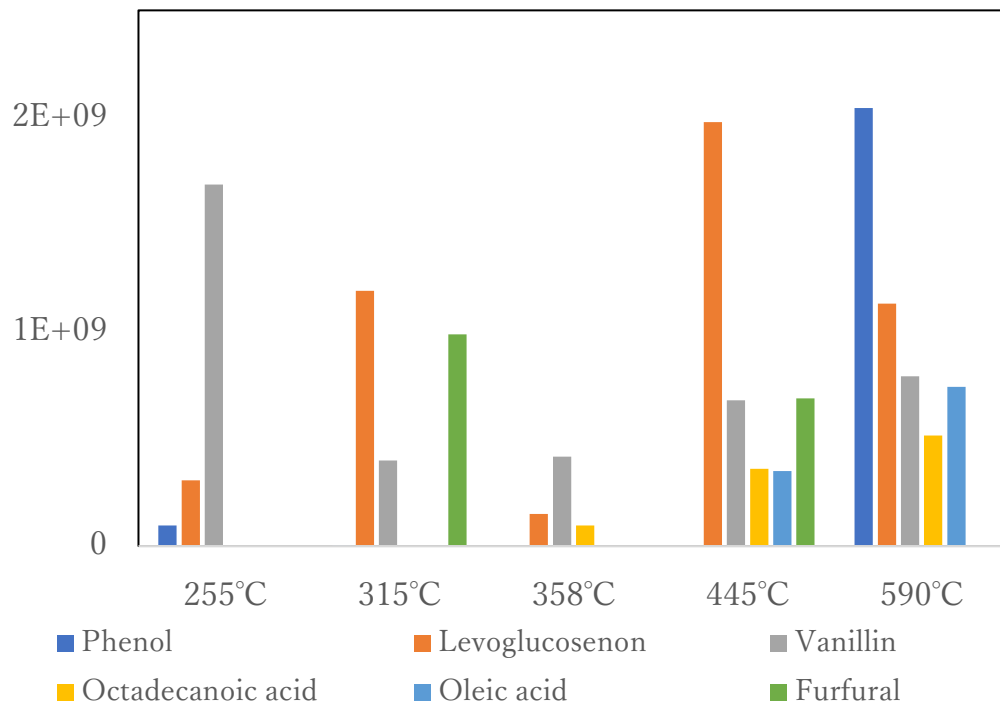


Figure 18 パイロライザー処理の各温度域の排出物量

パイロホイル処理での排出物

バニリン (m/z = 152)、レボグルコセノン(m/z = 148)、

フルフラール (m/z = 96)

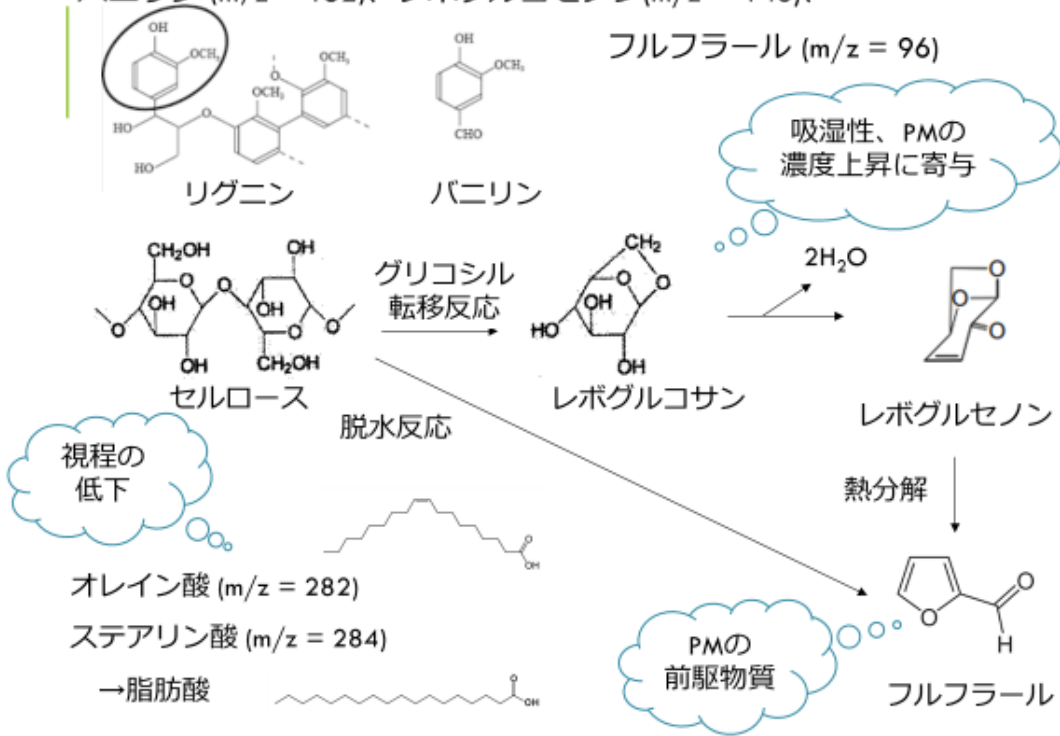


Figure 19 パイロホイル処理での排出物

Table 4 各化合物の特性

物質名	質量数	特性
フェノール	94	粉塵の吸入や皮膚、粘膜からの吸収により全身倦怠や嘔吐、不眠等の症状。
フルフラール	96	VOC。蒸気の吸入でのどの粘膜への刺激、頭痛。
レボグルコセノン	148	植物体構成物質の分解物。
バニリン	152	植物体構成物質の分解物。
レボグルコサン	185	バイオマス燃焼の指標。
オレイン酸	282	煙霧の原因。オゾンとの反応でクリーギー中間体を生成。
ステアリン酸	284	煙霧の原因。

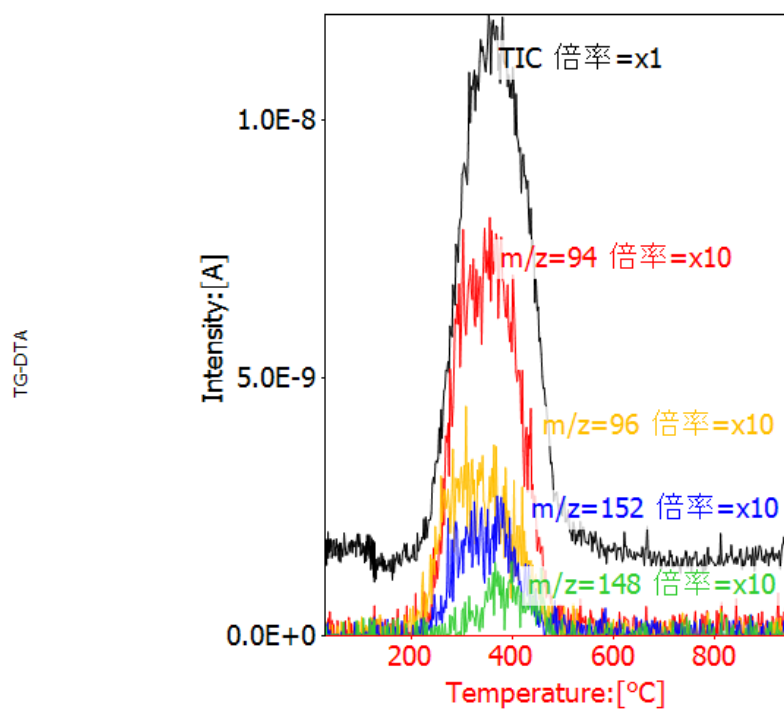


Figure 20 TG/MS 酸素流入なし TIC (Total Ion Current)、 $m/z = 94$ フェノール、 $m/z = 96$ フルフラール、 $m/z = 148$ レボグルコセノン、 $m/z = 152$ バニリン

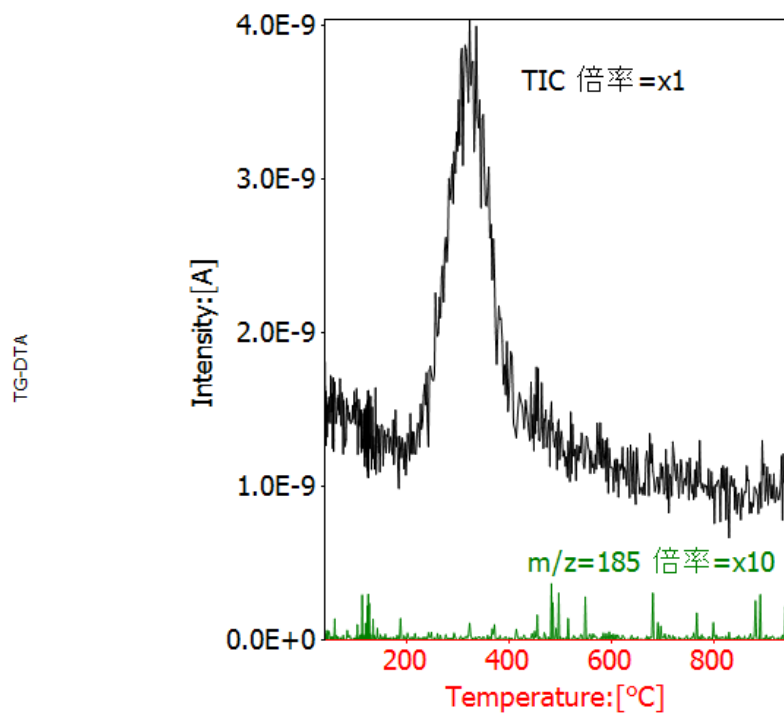


Figure 21 TG/MS 酸素流入あり TIC (Total Ion Current)、m/z = 185 レボグルコサン

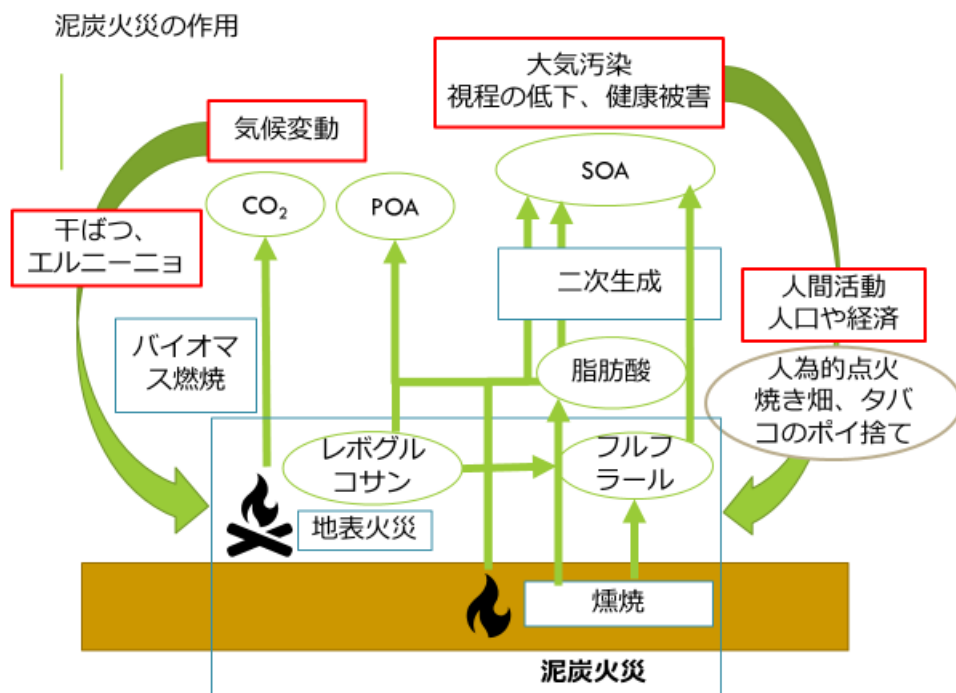


Figure 22 泥炭火災と相互作用

4. 結言

本研究ではパイロライザーと TG/MS を用い、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。

パイロライザーを使用することによって、特に問題となっている燻焼の排出物の定性分析をすることができた。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。燃焼温度が高くなると分解された排出物の反応がさらに進み二次生成物が生成されるため、処理温度が高くなるほど排出物の種類は多くなった。パイロライザー処理では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とすることができると考えられる。

謝辞

修士研究を進めるにあたり、多くの方々からご指導、ご協力を賜りました。簡単にではありますが、ここに謝辞を述べさせていただきます。

はじめに指導教員である戸野倉賢一先生(環境システム学専攻教授)には、本当にお世話になりました。出来の悪い私を根気強く指導してくださり、戸野倉先生のおかげで卒業を迎えることが出来たと思います。副査の大島義人先生(環境システム学専攻教授)には2度の副査面談にて研究についてのご助言をいただき、新しい視点をいただきました。また三島さん(神戸工業試験場)には本研究で使用した装置を貸していただき、その操作方法を丁寧にご指導くださいました。そして戸野倉研究室のスタッフ、学生、専攻の皆様、生活を支えてくれた家族にも感謝しております。ありがとうございました。

参考文献

- i 外務省 海外安全ホームページ
https://www.anzen.mofa.go.jp/info/pcspotinfo_2013C284.html#ad-image-0
- ii 原口昭, 国際協力による泥炭・森林火災対策, 環境と消防 第3巻 第1号
- iii Immirzi P, Maltby E, Clymo RS (1992) The global status of peatland and their Role in carbon cycling
- iv J.Jaenicke, J.O. Rieley, C. Mott, P Kimman, F.Siegert, 2008, Determination of the amount of carbon stored in Indonesian peatlands, Geoderma 147 151-158
- v Harri Vasander, Kari Minkkinen, Jyrki Jauhiainen, 2014, Forestry practices on peatlands., Food and Agriculture Organization of the United Nations(FAO)
- vi 早坂洋史, 2010, 世界各地の森林と泥炭火災と防止技術, 日本燃焼学会誌 第52巻 160号 113-120
- vii FAO, 2010, Global Forest Resources Assessment
- viii 気象庁 エルニーニョ/ラニーニャ現象とは,
https://www.data.jma.go.jp/gmd/cpd/data/el_nino/learning/faq/whatiselnino.html
- ix Gaveau et al., 2014, Major atmospheric emissions from peat fires in Southeast Asia during non-drought years: evidence from the 2013 Sumatran fires, SCIENTIFIC REPORTS 4 : 6112
- x 気象庁 エルニーニョ/ラニーニャ現象とは,
https://www.data.jma.go.jp/gmd/cpd/data/el_nino/learning/faq/whatiselnino.html
- xi 高橋英紀, 2006, 熱帯泥炭火災 Tropical Peat Fire, 農土誌 74 (8) 757
- xii Downward and Upward Spread of Smoldering Peat Fire, Xinyan Huang et al., 2017
- xiii Fernandez, I., A. Cabaneiro and T. Carballas. (1997) Organic matter changes immediately after a wildfire in an Atlantic forest soil and comparison with laboratory soil heating. Soil biology & biochemistry, 29, 1-11
- xiv Guillermo Rein, 2009, Smouldering Combustion Phenomena in Science and Technology, International Review of Chemical Engineering, Vol 1, pp3-18

- xv Aswin USUP, 2004, Combustion and thermal characteristics of peat fire in tropical peatland in Central Kalimantan, Indonesia, TROPICS Vol. 14 (1)
- xvi Samoli, E.; Peng, R.; Ramsay, T.; Pipikou, M.; Touloumi, G.; Dominici, F.; Burnett, R.; Cohen, A.; Krewski, D.; Samet, J.; et al. Acute effects of ambient particulate matter on mortality in Europe and North America: results from the APHENA study. Environ. Health Perspect. 2008, 116 (11),1480–1486.
- xvii Pope III, C. A.; Burnett, R. T.; Thun, M. J.; Calle, E. E.; Krewski, D.; Ito, K.; Thurston, G. D. Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate

-
- air pollution. *J. Am. Med. Assoc.* 2002, 287 (9), 1132–1141.
- ^{xviii} Tribun Pekanbaru 紙, 2015/10/25
- ^{xix} 大気中微小粒子の環境・健康影響, 横山栄二、内山巖雄, 大成美術印刷所
- ^{xx} Dockery et al., 1994, Acute Effects of Summer Air Pollution on Respiratory Symptom Reporting in Children.; Joel Schwartz et al., 1996, Is Daily Mortality Associated Specifically with Fine Particles?
- ^{xxi} Pope et. al., 1997, Schwartz, 1993, Dockery et. al., 1995, Neas et. al., 1995, USEPA, 1996
- ^{xxii} Yusuke Fujii et. al., 2016, A Key Indicator of Transboundary Particulate Matter Pollution Derived from Indonesian Peatland Fires in Malaysia, *Aerosol and Air Quality Research*, 16: 69-78.
- ^{xxiii} A GUIDE TO AIR POLLUTANT INDEX IN MALAYSIA, 1997, Department of Environment Ministry of Science, Technology and the Environment
- ^{xxiv} 外務省 海外安全ホームページ
https://www.anzen.mofa.go.jp/info/pcspotinfo_2013C284.html#ad-image-0
- ^{xxv} 藤井佑介, 2016, マレーシア PM2.5 の化学性状特性に対するインドネシア泥炭火災の影響
- ^{xxvi} 山本修一, 吉岡秀佳, 石渡良志, 2007, 環境中のケロジェン及び腐植物質の熱分解及び化学分解ガスクロマトグラフィー/質量分析法と地球化学への応用, *BUNSEKI KAGAKU* Vol. 56, No. 2, pp. 71-91
- ^{xxvii} アジレント・テクノロジー株式会社, ガスクロ基礎講座
<https://www.chem-agilent.com/contents.php?id=53712>
- ^{xxviii} Google map <https://www.google.co.jp/maps/@35.848441,139.9341369,13z?hl=ja>
- ^{xxix} 坂本和彦, 2014, 大気中における微小粒子状物質の動態, *J. Jpn. Soc. Atmos. Environ.* Vol. 49 No.1
- ^{xxx} Mochida, M. et al., 2004, Hygroscopic Properties of Levoglucosan and Related Organic Compounds Characteristic to Biomass Burning Aerosol Particles,
- ^{xxxi} 環境省, <https://www.env.go.jp/air/osen/voc/voc.html>
- ^{xxxii} 星純也, 2008, 大気中 VOC の成分組成の経年変化とオゾン生成への寄与について, 東京都環境科学研究所年報, 10-17
- ^{xxxiii} 厚生労働省 職場の安全サイト, <http://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen/gmsds/0924.html>
- ^{xxxiv} 森永茂生, 2000, 東アジアエアロゾルの有機地球科学的特徴
- ^{xxxv} 桑田幹哲, 2012, 有機エアロゾル粒子の雲凝結特性, *Eurozoru Kenkyu*, 27 (1), 34-40
- ^{xxxvi} 持田隆宏ら, 2014, 大気中における有機物の関与する不均一/多相反応：オゾン酸化およびアルデヒドの反応, *Eurozol Kenkyu*, 29 (1), 66-71
- ^{xxxvii} 江波進一, 2017, 大気中の粒子成長の鍵となるプロセスを解明(お知らせ), <https://www.nies.go.jp/whatsnew/20170407/20170407.html>
- ^{xxxviii} Shilling et al., 2007: Mass Spectral Evidence That Small Changes in Composition

Caused by Oxidative Aging Processes Alter Aerosol CCN Properties, *J. Phys. Chem, A*, 111, 3358-3368

^{xxxix} エアロゾルペディア, <https://sites.google.com/site/aerosolpedia/yong-yurisuto/risuto-jue-ding-ban/19>

^{xi} 中原乾二, 1969, カーボンブラックの生成機構

^{xli} 早坂洋史, 2002, 地球規模のバイオマス火災と地球温暖化

^{xlii} 化学物質の環境リスク初期評価, <https://www.env.go.jp/chemi/report/h14-05/chap01/03/28.pdf>

^{xliii} IPCS, 1994, *Environmental Health Criteria*, 161

^{xliv} 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)

^{xlv} 長谷川就一, 2006, 都市域におけるエアロゾル中炭素成分の実態, *J. Aerosol Res.*, 21 (4) 312-321