

令和 4 年 6 月 10 日現在

機関番号：24403

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2021

課題番号：18K18204

研究課題名（和文）PM2.5に寄与するバイオマス燃焼の種類を識別する指標の開発と発生源解析への応用

研究課題名（英文）Indicators for biomass burning source discrimination in PM2.5

研究代表者

藤井 佑介 (Fujii, Yusuke)

大阪府立大学・人間社会システム科学研究科・助教

研究者番号：90780099

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、バイオマスの主要構成要素であるリグニンの熱分解生成物に着目し、バイオマス燃焼（もみ殻、稲わら、泥炭火災）により発生したPM2.5等の微小粒子状物質に含まれる主要なグアイアシル/シリンギル/p-ヒドロキシフェニル核リグニン熱分解生成物をガスクロマトグラフ質量分析計により定量した。リグニン熱分解生成物に関する排出係数や発生源プロファイル（粒子化学組成）はバイオマス燃焼発生源の種類によって異なり、リグニン熱分解生成物の指標としての有効性が示された。また、ベトナムやマレーシアで捕集されたPM2.5試料から、多くのリグニン熱分解生成物が検出された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

バイオマス燃焼はPM2.5を含む微小粒子状物質の主要な発生源であるが、国内のバイオマス燃焼に関する研究事例は少なく、バイオマス燃焼による大気汚染の全国的な実態解明が求められており、本研究はその実態解明に繋がる内容である。また、一般的なバイオマス燃焼の発生源指標としてカリウムやレボグルコサンが用いられることが多いが、これらのみでPM2.5に寄与するバイオマス燃焼発生源の種類まで特定することは極めて難しい。それに対し、本研究を通してリグニンの多様な熱分解生成物が各種バイオマス燃焼の指標になり得ることを示すことができた。

研究成果の概要（英文）：In this study, guaiacyl-, syringyl-, and p-hydroxyphenyl-lignin pyrolysis products in fine particulate matter (especially, PM2.5) emitted from biomass burning (rice husk burning, rice straw burning, and peatland fire) were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry. Emission factors and source profiles regarding lignin pyrolysis products were clearly different among biomass burning sources. Thus, lignin pyrolysis products are expected to be used as indicators for biomass burning source discrimination. Then, many lignin pyrolysis products were detected in PM2.5 samples collected in Vietnam and Malaysia.

研究分野：大気環境科学

キーワード：Lignin pyrolysis Biomass burning PM2.5 Rice husk Rice straw Peatland fire

## 1. 研究開始当初の背景

バイオマス燃焼 (森林火災、野焼き、薪の燃焼等のバイオマス (植物) の燃焼) は PM<sub>2.5</sub> を主とする微小粒子状物質の主要な発生源であるが、国内のバイオマス燃焼に関する研究事例は少なく、バイオマス燃焼による大気汚染の全国的な実態解明が求められている。バイオマス燃焼の種類は数多く存在し、一般に大気中の PM<sub>2.5</sub> に対して複数のバイオマス燃焼発生源からの寄与があると考えられる。また、バイオマス燃焼発生源における PM<sub>2.5</sub> 化学性状は植生種により異なり得る。よって、対象地域において、影響が支配的なバイオマス燃焼発生源を特定し、且つその寄与率を明らかにした上で環境影響評価を行う必要がある。

現在、一般的なバイオマス燃焼の発生源指標として、カリウムやセルロース熱分解生成物であるレボグルコサンが用いられることが多いが、これらの成分のみで PM<sub>2.5</sub> に寄与するバイオマス燃焼発生源の種類まで特定することは極めて難しい。よって、新たな有用な指標が必要であるが、そのような検討は十分にされていない。

## 2. 研究の目的

本研究ではリグニン (バイオマスの主要構成要素) の基本骨格であるグアイアシル (G) 核、シリングル (S) 核、*p*-ヒドロキシフェニル (P) 核を母体とする有機化合物に着目し、バイオマス燃焼から発生した微小粒子状物質に含まれるリグニン熱分解生成物の有機化合物分析を一般的な化学成分 (水溶性イオン成分等) 分析も併せて行い、それらの組成の違い等の特徴について明らかにすることを主な目的とした。特に、国内で見受けられる稲に関連するバイオマス燃焼発生源 (もみ殻及び稲わら) や、東南アジアの泥炭火災発生源について注力して研究を行った。

## 3. 研究の方法

### (1) 野外実験

もみ殻燻炭を作製する際に発生する煙に含まれる PM<sub>2.5</sub> の捕集を野外で稲作農家の方の協力の下、実施した。PM<sub>2.5</sub> を捕集する際、活性炭八ニカム型の VOC (Volatile Organic Compounds) デニューダ 2 つを PM<sub>2.5</sub> インパクト付属のサンプリングカートリッジに装着し、大気吸引流量 10 L min<sup>-1</sup> で 2 時間 PM<sub>2.5</sub> を石英繊維フィルタ上に捕集した。試料捕集後、有機炭素 (OC: Organic Carbon)、元素炭素 (EC: Elemental Carbon)、水溶性有機炭素 (WSOC: Water-Soluble OC)、水溶性イオン成分の定量を行った。

泥炭火災発生源 PM<sub>2.5</sub> 試料に関し、2015 年にインドネシアのスマトラ島・リアウ州の泥炭火災発生源において PM<sub>2.5</sub> を直接フィルタ上に捕集した試料を用いた。これらの試料に対し、PM<sub>2.5</sub> 質量、OC、EC、WSOC、フミン様物質の炭素量 (HULIS-C (carbon content of humic-like substances))、水溶性イオン成分、リグニン熱分解生成物を含む有機化合物の定量を行った (分析の詳細は Fujii *et al.*, *Atmos. Pollut. Res.*, **10**, 1260–1266, 2019, Fujii *et al.*, *Sci. Total Environ.*, **753**, 142009, 2021, Fujii *et al.*, *Atmos. Environ. X*, **11**, 100116, 2021 に記載)。その他、所属研究機関の建物屋上 (大阪府堺市) やマレーシア、ベトナムで捕集した PM<sub>2.5</sub> 試料の一部に対して同様の化学分析を行った。

### (2) 室内実験

図 1 に示す実験系で、もみ殻や稲わらの熱分解による粒子生成実験 (燃焼実験) を行った。粉末化したもみ殻や稲わら試料 (< 500 μm の粉末) 約 50 mg をセラミックポートに量り取り、加熱炉に挿入した石英管内に設置した。石英管内の粉末試料は熱電対先端を接触させた状態にし、試料温度を実験の間、測定した。試料温度を 100 °C 設定で一定時間保った後、100 °C から 600 °C まで一定の昇温速度 (2 ~ 15 °C min<sup>-1</sup>) で加熱し、微小粒子状物質を発生させた。その際、走査式移動度粒径測定器 (SMPS: Scanning Mobility Particle Sizer) で生成粒子の粒度分布を測定すると共に、フィルタで粒子を捕集した。粒子捕集後、OC、EC、WSOC、リグニン熱分解生成物を含む有機化合物の定量を行った。また、本燃焼実験に先立ち、実験条件 (燃焼させる際の最大設定温度) を決定するために、粉末状のもみ殻と稲わらの熱重量分析を行った (雰囲気ガス: 窒素、セル: 白金、昇温速度: 10 °C min<sup>-1</sup> (室温 ~ 800 °C))。

## 4. 研究成果

野外実験において、もみ殻燻炭作製時に発生した PM<sub>2.5</sub> は OC が支配的であり、OC の約 50% は WSOC であった (比較として非作製時に捕集した PM<sub>2.5</sub> は水溶性イオン成分が支配的)。泥炭火災発生源における PM<sub>2.5</sub> はもみ殻燻炭作製時と同様に OC が支配的であったが、WSOC の OC に占める割合はわずか 8.5% であり、顕著な違いが認められた。水溶性イオン成分については、もみ殻燻炭作製時に発生した PM<sub>2.5</sub> に占める割合は極めて小さく、もみ殻燻炭作製時にほとんど水溶性イオン成分が検出下限以下であった (塩化物イオンと硝酸イオンのみ全試料から検出)。泥炭火災発生源 PM<sub>2.5</sub> に占める水溶性イオン成分も小さかったが (PM<sub>2.5</sub> 質量の 3.4% (平均値))、塩化アンモニウムの粒子形態としての存在が示唆される等、興味深い結果が得られた (詳細は Fujii *et al.*, *Atmos. Pollut. Res.*, **10**, 1260–1266, 2019 に記載)。

図 2 に粉末状のもみ殻と稲わらの熱重量分析により得られた結果を示す。両方の試料とも 330 ~ 350 °C 付近に重量減少のピークがあり、セルロースの熱分解による影響であると言える。稲わらは 250 °C 付近にも重量減少が見られ、これはヘミセルロースの分解による影響であると考えられる。もみ殻と稲わらのいずれも、500 °C 以降から重量減少はほとんど見られないことから、図 1 の燃焼実験における燃焼温度の最大設定値を 600 °C とした。

図 3 に、もみ殻を昇温速度 2 °C min<sup>-1</sup> で燃焼させた際に発生した微小粒子状物質を SMPS により測定した結果 (体積基準の粒度分布) の一例を示す。ここで体積基準の粒度分布は、球形粒子として個数濃度 [cm<sup>-3</sup>] を体積基準濃度 [μm<sup>3</sup> cm<sup>-3</sup>] に変換したものである。もみ殻を 2 °C min<sup>-1</sup> で燃焼させた際、大まかに 180 ~ 280 °C の範囲の温度域で粒径 30 ~ 200 nm の粒子が発生し、熱分解生成粒子の体積のほとんどを占めた。昇温速度を大きく設定した場合、粒子発生

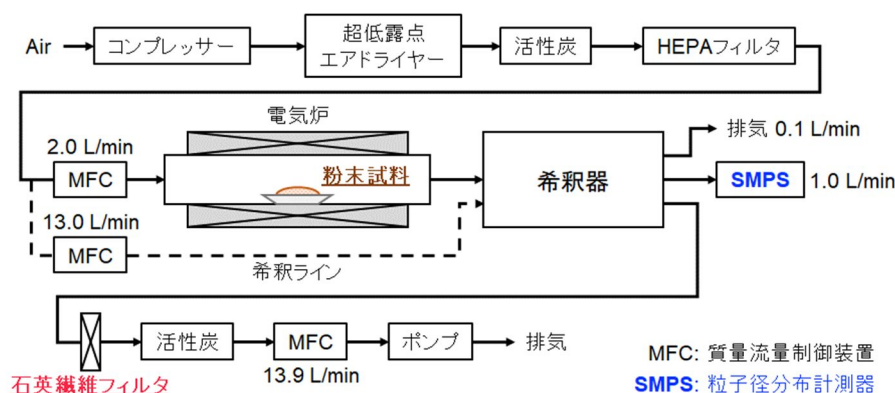


図 1. 燃焼実験系の概略図。

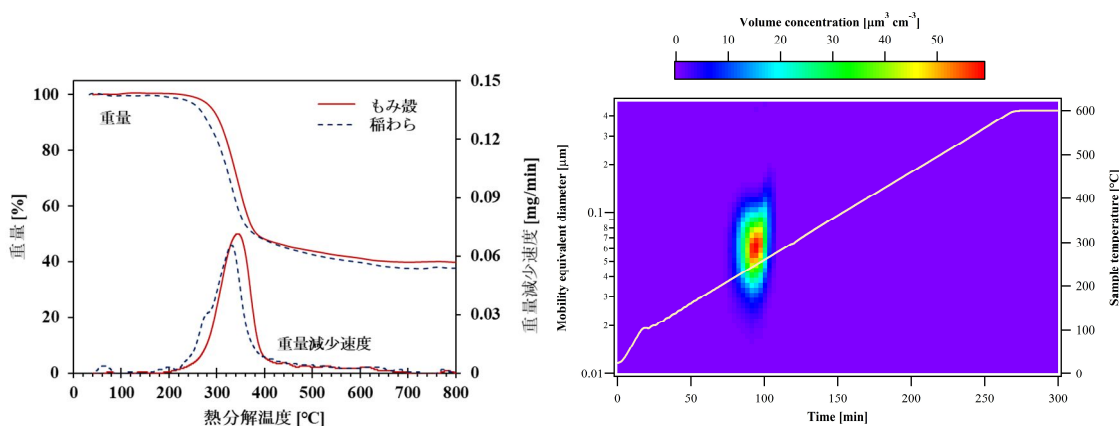


図 2. もみ殻と稲わらの熱重量分析結果。

図 3. 昇温速度 2 °C min<sup>-1</sup> 条件におけるもみ殻熱分解生成粒子の粒度分布。

する温度域は大差なかったが、発生粒子濃度（体積基準）は明らかに増加した。稲わらについても似た結果が得られた。SMPS 測定の際、フィルタ試料も同時に捕集したため、それらの試料の各種成分分析を通し、もみ殻や稲わら 1 g あたりの各成分の生成量 (mg) (= 排出係数) を求めた。その結果、やはり昇温速度が上がるにつれて主要成分である OC や WSOC の排出係数 (mg g<sup>-1</sup>) は有意に増加した (もみ殻の OC 排出係数 (平均値) の場合: 昇温速度 2 °C min<sup>-1</sup> = 0.58 mg g<sup>-1</sup>、10 °C min<sup>-1</sup> = 2.5 mg g<sup>-1</sup>、15 °C min<sup>-1</sup> = 3.3 mg g<sup>-1</sup>)。

図 4 にもみ殻や稲わらのリグニン熱分解生成物を含む有機化合物の排出係数 (昇温速度条件: 10 °C min<sup>-1</sup>、15 °C min<sup>-1</sup>) を示す。ここでリグニンの基本骨格を有する化合物は、*p*-hydroxybenzaldehyde (P 核)、*p*-hydroxybenzoic acid (P 核)、vanillin (G 核)、vanillic acid (G 核)、homovanillic acid (G 核)、syringaldehyde (S 核)、syringic acid (S 核)、homosyringic acid (S 核) であり、実際のマレーシアやベトナム等の大気中の PM<sub>2.5</sub> 試料からもこれらの成分が検出された。定量したリグニン熱分解生成物の排出係数 [μg g<sup>-1</sup>] は、OC や WSOC と同様に、昇温速度 15 °C min<sup>-1</sup> の方が 10 °C min<sup>-1</sup> より値が大きくなる傾向を示した。そして、もみ殻と稲わらで多くの化合物において排出係数の値の違いが認められた (*p*-hydroxybenzaldehyde、*p*-hydroxybenzoic acid、vanillic acid、syringaldehyde、homosyringic acid)。これらのリグニン熱分解生成物のデータを泥炭火災発生源のデータと比較しても、明らかな違いが認められた (OC ベース [mg g<sup>-1</sup> OC] での比較)。

以上より、これらのリグニン熱分解生成物を定量して解析に活用することで、PM<sub>2.5</sub> 等の微小粒子状物質に寄与する主要なバイオマス燃焼発生源の識別性が向上すると大いに考えられる。しかし、バイオマス燃焼により発生した微小粒子状物質は、発生源から遠く離れた場所 (リセプター) に到達するまでの間に、酸化剤 (オゾンや OH ラジカル等) との化学反応による変質が生じ得る。よって、リセプターにおいてもリグニン熱分解生成物が発生源指標として有効かどうかとも明らかにしていくことが必要であり、今後取り組む予定である。

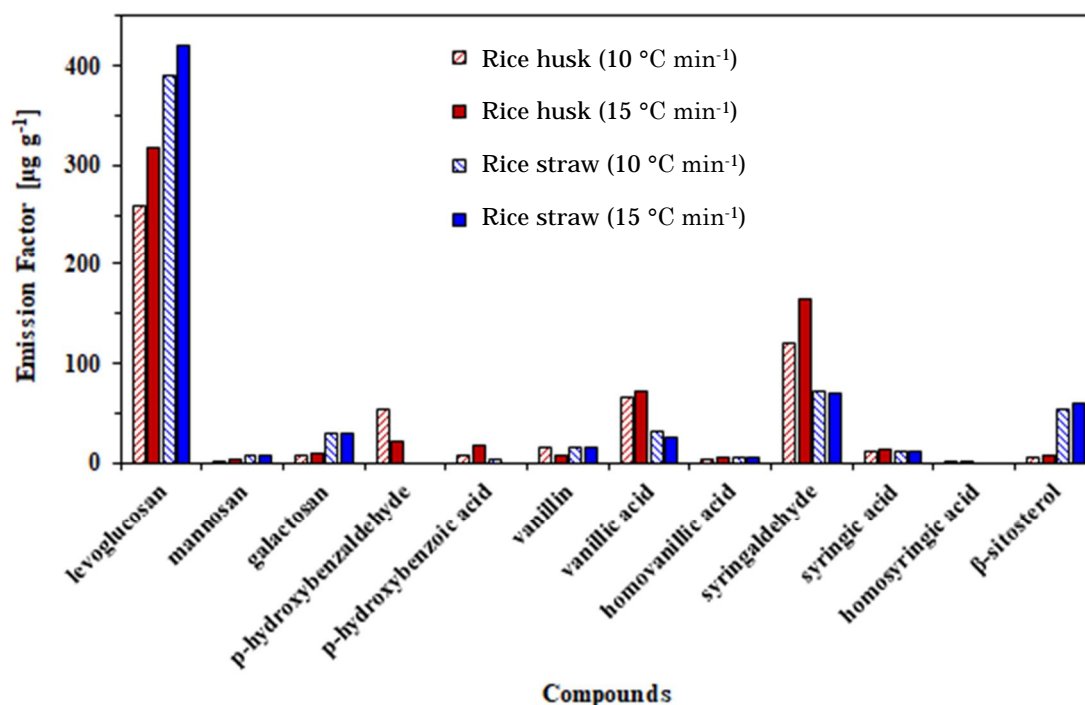


図 4. 定量した有機化合物の昇温速度別 (10 °C min<sup>-1</sup>、15 °C min<sup>-1</sup>) の排出係数。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 6件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Fujii Yusuke, Tohno Susumu, Kurita Hiroki, Huboyo Haryono Setiyo, Zaman Badrus	4. 巻 11
2. 論文標題 Characteristics of organic components in PM2.5 emitted from peatland fires on Sumatra in 2015: Significance of humic-like substances	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Atmospheric Environment: X	6. 最初と最後の頁 100116 ~ 100116
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.aeaoa.2021.100116	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 藤井 佑介、東野 達	4. 巻 36
2. 論文標題 インドネシアの泥炭火災によるヘイズ汚染 - 粒子状物質の化学性状を中心に -	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 エアロゾル研究	6. 最初と最後の頁 184 ~ 195
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.11203/jar.36.184	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Fujii Yusuke, Tohno Susumu, Ikeda Kazuhiro, Mahmud Mastura, Takenaka Norimichi	4. 巻 753
2. 論文標題 A preliminary study on humic-like substances in particulate matter in Malaysia influenced by Indonesian peatland fires	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Science of The Total Environment	6. 最初と最後の頁 142009 ~ 142009
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.scitotenv.2020.142009	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Suradi Hamidah, Khan Md. F., Alias Nor F., Mustapa Kama Shah Syazwani, Yusoff Sumiani, Fujii Yusuke, Othman Murnira, Latif Mohd T.	4. 巻 5
2. 論文標題 Influence of Tropical Weather and Northeasterly Air Mass on Carbonaceous Aerosol in the Southern Malay Peninsula	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Earth and Space Chemistry	6. 最初と最後の頁 553 ~ 565
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsearthspacechem.0c00319	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Pham Kim Oanh, Yasuyuki Itano, To Thi Hien, Yusuke Fujii, Norimichi Takenaka	4. 巻 35
2. 論文標題 Preliminary study on influence of cultural activities during Vietnamese New Year holidays on PM2.5-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 エアロゾル研究	6. 最初と最後の頁 118 ~ 128
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.11203/jar.35.118	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Fujii Yusuke, Huboyo Haryono Setiyo, Tohno Susumu, Okuda Tomoaki, Syafrudin	4. 巻 10
2. 論文標題 Chemical speciation of water-soluble ionic components in PM2.5 derived from peatland fires in Sumatra Island	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Atmospheric Pollution Research	6. 最初と最後の頁 1260 ~ 1266
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.apr.2019.02.009	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Sulong Nor Azura, Latif Mohd Talib, Sahani Mazrura, Khan Md Firoz, Fadzil Muhammad Fais, Tahir Norhayati Mohd, Mohamad Noorlin, Sakai Nobumitsu, Fujii Yusuke, Othman Murnira, Tohno Susumu	4. 巻 219
2. 論文標題 Distribution, sources and potential health risks of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in PM2.5 collected during different monsoon seasons and haze episode in Kuala Lumpur	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemosphere	6. 最初と最後の頁 1 ~ 14
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.chemosphere.2018.11.195	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計14件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 7件)

1. 発表者名 藤井佑介、東野達、坂井伸光、Nor Azura Sulong、Mahammad Ikram A Wahab、Md Firoz Khan、Mohd Talib Latif、竹中規訓
2. 発表標題 インドネシアの泥炭火災に由来する植物起源の二次有機エアロゾル生成
3. 学会等名 第38回エアロゾル科学・技術研究討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松永優介、藤井佑介、竹中規訓、Md Firoz Khan、Mohd Talib Latif
2. 発表標題 マレーシアのクアラルンプールにおける粒径別エアロゾルの化学組成：インドネシア泥炭火災の影響
3. 学会等名 第38回エアロゾル科学・技術研究討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tran Thi Minh Ngoc, Yusuke Fujii, Norimichi Takenaka, To Thi Hien
2. 発表標題 PM2.5 chemical composition in the rainy season in Ho Chi Minh City
3. 学会等名 第61回大気環境学会年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yusuke Fujii, Hiroki Kurita, Nozomi Saitoh, Maya Asano, Yuta Kamiya, Takayuki Kameda, Haryono Setiyo Huboyo, Susumu Tohno
2. 発表標題 Chemical speciation of carbonaceous aerosols emitted from peatland fires in Sumatra Island
3. 学会等名 11th Asian Aerosol Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yusuke Fujii, Hiroki Kurita, Susumu Tohno, Haryono Setiyo Huboyo, Nor Azura Sulong, Mohd Talib Latif
2. 発表標題 Characteristics of fresh and aged PM2.5 derived from Indonesian peatland fire
3. 学会等名 European Aerosol Conference 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤井佑介、東野達、Mohd Talib Latif
2. 発表標題 マレーシアのクアラルンプールにおけるPM2.5化学組成の季節変動
3. 学会等名 第36回エアロゾル科学・技術研究討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 竹中規訓、藤井佑介、Duong Huu Huy、To Thi Hien
2. 発表標題 ベトナムホーチミンにおける大気中窒素酸化物及びアンモニア濃度
3. 学会等名 第36回エアロゾル科学・技術研究討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Pham Kim Oanh, Yasuaki Maeda, Yusuke Fujii, Norimichi Takenaka
2. 発表標題 Chemical characteristics of PM2.5 from incense sticks and candles
3. 学会等名 第36回エアロゾル科学・技術研究討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hiroki Kurita, Yusuke Fujii, Susumu Tohno, Nozomi Saito, Yuta Kamiya, Takayuki Kameda, Regina Hitzenberger, Theresa Haller, Kazuhiro Ikeda, Nobumitsu Sakai, Nor Azura Sulong, Mohd Talib Latif, Takeshi Ohura
2. 発表標題 Comprehensive assessment of carbonaceous PM2.5 in Malaysia during haze events influenced by Indonesia peatland fire and non-haze period
3. 学会等名 10th International Aerosol Conference (国際学会)
4. 発表年 2018年



1. 発表者名 Norhaniza Amil, Mohd Talib Latif, Md Firoz Khan, Maznorizan Mohamad, Yusuke Fujii, Susumu Tohno
2. 発表標題 Seasonal variability and source apportionment of fine particulate matter in the Klang Valley urban-industrial environment
3. 学会等名 2018 joint 14th iCACGP Quadrennial Symposium and 15th IGAC Science Conference (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Mohd Talib Latif, Nor Azura Sulong, Md Firoz Khan, Mohd Faiz Fadzil, Tahir Norhayati Mohd, Noorlin Mohamad, Mazrura Sahani, Yusuke Fujii, Susumu Tohno
2. 発表標題 Composition, source apportionment and health risk assessment of PM2.5 in Kuala Lumpur city centre in 2015-2016
3. 学会等名 2018 joint 14th iCACGP Quadrennial Symposium and 15th IGAC Science Conference (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Md Firoz Khan, Mohd Talib Latif, Mohd Shahrul Mohd Nadzir, Mazrura Sahani, Mohd Tahir Norhayati, Maulud Khairul Nizam Abdul, Abdullah Sharifah Mastura Syed, Yusuke Fujii, Susumu Tohno, Akira Mizohata
2. 発表標題 Comprehensive changes of aerosol compositions and reactive gases during south-westerly summer monsoon in a Southeast Asian urban site
3. 学会等名 2018 joint 14th iCACGP Quadrennial Symposium and 15th IGAC Science Conference (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 藤井佑介、東野達、Regina Hitzenberger、Theresa Haller、坂井伸光、斉藤想、亀田貴之、Nor Azura Sulong、Mohd Talib Latif
2. 発表標題 一年間の観測に基づくマレーシアのクアラルンプールにおけるPM2.5中のBC及びEC濃度比較
3. 学会等名 第35回エアロゾル科学・技術研究討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yusuke Fujii, Hiroki Kurita, Nozomi Saito, Maya Asano, Yuta Kamiya, Takayuki Kameda, Haryono Setiyo Huboyo, Susumu Tohno
2. 発表標題 Chemical speciation of carbonaceous aerosols emitted from peatland fires in Sumatra Island
3. 学会等名 Asian Aerosol Conference 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
マレーシア	マレーシア国民大学	マラヤ大学		
ベトナム	ベトナム国家大学ホーチミン市校			
インドネシア	ディボネゴロ大学			
オーストリア	ウィーン大学			