

令和 3 年 6 月 14 日現在

機関番号：13201

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K20464

研究課題名（和文）土壌を起源とする森林火災煙中の多環芳香族炭化水素類とその生態リスクの解明

研究課題名（英文）Evaluation of polycyclic aromatic hydrocarbons and toxicity in fire smoke emitted from soil

研究代表者

佐澤 和人（Sazawa, Kazuto）

富山大学・学術研究部理学系・助教

研究者番号：80727016

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究ではインドネシアの熱帯泥炭を実験室内において異なる条件で加熱し、発生した煙霧粒子に含まれる多環芳香族炭化水素（PAHs）の濃度・組成を明らかにすることを目的とした。泥炭火災は、一般的な地表火に加え、地下の泥炭が燃える地中火が起こりやすい傾向がある。これに着目し、酸化的、還元的雰囲気下で加熱した試料の比較を行うことで泥炭火災と他の森林火災との違いを評価した。また、煙霧粒子の毒性を調べた。実験の結果、標準空気下比べ、窒素雰囲気下において高温で加熱した泥炭からは高濃度のPAHsを含む煙霧粒子が放出されていることが明らかとなった。また、煙霧粒子の水抽出物は強い細胞毒性を示すことが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

大規模森林火災時に土壌有機層から発生する煙霧は、ヒトの健康や生態系に深刻な影響を及ぼす。特に、煙霧に含まれる強毒性物質である多環芳香族炭化水素の生成条件を明らかにすることは重要な課題である。本研究で対象にしたインドネシアの泥炭火災は土壌の表層が燃える「地表火」に加え、地下の有機層が燃える「地中火」が起こりやすい。実験の結果、地表火と地中火が共に生じる泥炭火災では煙霧による環境リスクが他の森林火災に比べて高い可能性が示された。泥炭火災時に生じる煙霧粒子について地表火・地中火に着目し、その環境リスクを評価した研究は本報告が初めてであり、大規模森林火災が環境に与える影響評価として重要な知見となる。

研究成果の概要（英文）：This study evaluated the effect of heating temperature and atmosphere on the concentration and composition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the fire smoke emitted from Indonesian peat soils. As a result of the laboratory heating experiments, smoke particle from peats were released by heating above 300 °C, and this phenomenon occurred not only in the aerobic atmosphere but also anaerobic atmosphere. The smoke particles emitted from heating of the peats under anaerobic conditions contained a higher concentration of PAHs compared with the heating under aerobic conditions. As a result of the cell viability test, it was found that the water-extracted component from the smoke particles had cytotoxicity. During a fire event, it is known that peat is not only heated in an aerobic atmosphere, but also in an anaerobic atmosphere. The findings of this study reveal that peat fires have a higher environmental risk due to smoke particles than other forest fires.

研究分野：環境リスク制御・評価

キーワード：森林火災 泥炭火災 土壌有機成分 多環芳香族炭化水素 細胞毒性

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

大規模森林火災は温暖化、乾季の長期化によって増加する自然災害の一つであり、現在、地球規模で深刻化している環境問題の一つである。また、多くの研究者によってこの問題は長期化することが指摘されており、環境に与える影響評価と対応策の提示が重大な課題となっている(Flannigan *et al.*, 2013)。森林火災の頻発地であるアラスカの北方林やインドネシアの熱帯林では、植生だけでなく土壌有機層が焼失する大規模森林火災が急増しており、その影響が注目されている(Yulianti *et al.*, 2013)。特に、火災時に土壌から発生する煙霧は、越境大気汚染として当事国だけでなく周辺国の環境や人々の生活・健康・社会経済に深刻な被害を与えていることから、その発生機構の解明と生体への影響評価が求められている。

多環芳香族炭化水素 (PAHs) は芳香環が縮合した炭化水素の総称であり、有機物質が不完全燃焼した際に発生する有害物質の代表であることから、煙霧が生体に与える影響を評価する上で重要な指標となる。実際に、全世界で大気中に放出されている PAHs の 10~20% は森林火災由来であり、その中には国際がん研究機関 (IARC) によって発がん性リスクが指摘されているものが多数存在している(Kim *et al.*, 2013; Zhang *et al.*, 2009)。しかし、その報告の多くは植物バイオマス起源の PAHs にフォーカスしており、大規模火災時に燃焼土壌から放出される煙霧中 PAHs の種類や濃度、および、生成条件は解明されていない。

インドネシア共和国の広大な低湿地林の足下には植物残渣を主成分とした有機物質含量 50% 以上の土壌「泥炭」が存在している。近年、同国が抱える環境問題の一つとして乾燥化した泥炭に森林火災の火が着くことで生じる「泥炭火災」がある。これは土壌から大量の CO₂ を放出させるだけでなく、発生した煙霧が様々な問題を引き起こしている。実際に、2015 年に発生した森林火災では煙霧によって約 50 万人が何らかの健康被害を受けたことが報告されている(Uda *et al.*, 2019)。また発生した大量の煙霧は近隣諸国へと広がり、周辺国でも同様の健康被害を引き起こす「越境ヘイズ」と呼ばれる問題を引き起こしている。従って、その重要性から本研究ではインドネシア共和国の熱帯泥炭を対象に実験を進めた。

2. 研究の目的

本研究ではインドネシアの熱帯泥炭、および、土壌有機物質の主要構成成分である腐植物質やセルロース、リグニンを実験室内において様々な条件下で加熱し、発生した煙霧粒子量を評価した。また、泥炭から発生した煙霧粒子に含まれる PAHs の濃度・組成を明らかにした。泥炭火災は、一般的な地表火に加え、地下の泥炭が燃える地中火が起こりやすい傾向がある。これに着目し、酸化的、還元的雰囲気下で加熱した試料の比較を行うことで泥炭火災と他の森林火災との違いを評価した。また、煙霧粒子の毒性を明らかにすることを試みた。

3. 研究の方法

・使用した試料

インドネシア・カリマンタン島パラカラヤの未火災地において泥炭を採取した。採取した土壌は風乾し、細根を取り除き 2 mm のふるいを通させたものを実験に供した。また、国際腐植物質学会で定められた手法によりフミン酸を抽出・精製した。セルロース、リグニンは市販のものを用いることにした。

・煙霧粒子の捕集と PAHs の分析

本実験に使用した加熱装置を図 1 に示す。管状炉に通した石英管内で泥炭 1 g を標準空気(O₂: N₂=2:8) または窒素ガスを流量 1 L/min で流しながら 600 °C まで加熱した。各温度で生成する煙霧粒子量を評価するため、300, 400, 500, 600 °C ごとに温度を 30 分維持しながらガラス繊維ろ紙 (孔径 0.3 μm) に煙霧粒子を捕集し、温度ごとに交換した。捕集した煙霧粒子量を捕集前のガラス繊維ろ紙の重量を差し引くことで算出した。煙霧粒子からの PAHs の抽出は超音波および

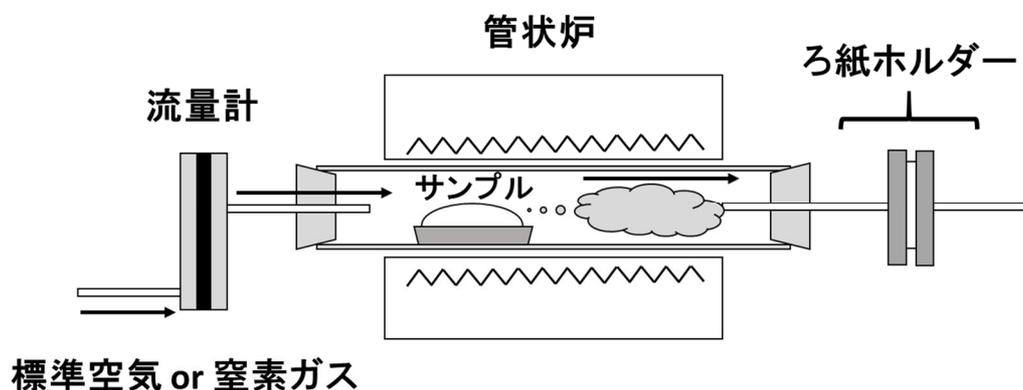


図 1. 本実験で使用した加熱装置の概要

ソックスレー装置を用いた手法を検討した。抽出溶媒としてジクロロメタンを用いた。抽出物は環境省により定められた大気粉塵中の PAHs 分析操作を参考にシリカゲルカラムによるクリーンアップを行い、GC-MS で PAHs を分析した。PAHs はアメリカ環境保護庁でリストアップされている 15 種 (Naph: ナフタレン, Acnly: アセナフチレン, Acena: アセナフテン, Fluo: フルオレン, Phen: フェナントレン, Anth: アントラセン, Fluant: フルオランテン, Pyr: ピレン, Bzaan: ベンゾ(a)アントラセン, Chry: クリセン, BaP: ベンゾ(a)ピレン, Bzbf1: ベンゾ(b)フルオランテン, Bzkl: ベンゾ(k)フルオランテン, Dibzan: ジベンゾ(a,h)アントラセン, Bzper: ベンゾ(ghi)ペリレン) を対象にした。また、5 種の重水素体 PAHs (ナフタレン-d₈, アセナフチレン-d₁₀, フェナントレン-d₁₀, クリセン-d₁₂, ペリレン-d₁₂) をサロゲート化合物として、Hexachlorobenzene-¹³C₆ を測定用内標準として添加した。

・毒性試験

泥炭を 600 °C で 1 時間加熱後、ガラス繊維ろ紙に付着した煙霧粒子に純水を固液比が 1:100 になるように加えた。24 時間振とう後、孔径 0.7 μm のガラス繊維ろ紙でろ過することで水抽出試料を得た。全有機炭素 (TOC) 濃度を測定後、水抽出成分を 96 well マイクロプレートに培養したラット副腎髄質腫由来 PC12 細胞に添加した。暴露から 24 時間後、細胞の生存率を MTT 比色量法から評価した。この手法は 3-(4,5-Dimethylthiazol-2-yl)-2,5-Diphenyltetrazolium Bromide (MTT) を基質とし、細胞の還元反応による Formazan の生成量から評価を行う。

4. 研究成果

・煙霧粒子量の測定

泥炭を異なる雰囲気下で加熱し、温度ごとに発生した煙霧粒子量の測定結果を図 2 に示す。標準空気、窒素のどちらを流した場合でも 200 °C 以下では煙霧粒子は発生しなかった。実験より煙霧粒子は 300 °C 以上で発生していることが分かった。標準空気下ではそのほとんどが 300 °C で放出されている一方で、窒素雰囲気下で加熱した場合は 400 °C で最も多くの煙霧粒子が生成していることが分かった。この実験において発生した煙霧の総量は、標準空気下の加熱では 31 mg/g-soil であるのに対し、窒素雰囲気下では 53 mg/g-soil であった。この結果は地表火と地中火が共に生じる泥炭火災では煙霧の発生量が他の森林火災に比べて多い可能性を示している。煙霧粒子の起源を探索するため、市販のセルロースとリグニン、泥炭から抽出したフミン酸を標準空気下で加熱させた。その結果、セルロースでは 300 °C 以上で煙霧粒子の発生が確認できたのに対して、リグニンやフミン酸では 600 °C 以上で加熱しても煙霧が発生していないことが明らかとなった。このことから、セルロースが標準空気下で泥炭から発生する煙霧の原因物質の一つであることが分かった。今後は、リグニンやフミン酸といった難燃性の有機物質が窒素雰囲気下の加熱によって煙霧粒子を発生していないかを調査したい。

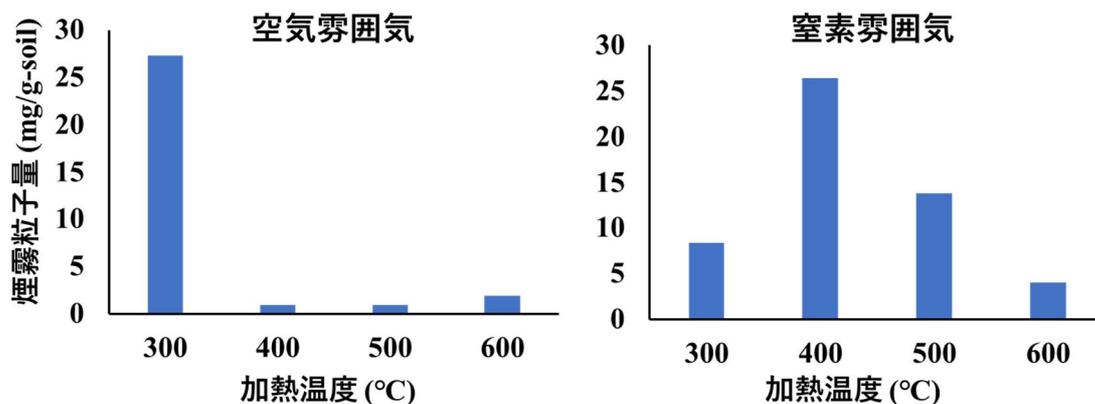


図 2. 異なる雰囲気下で加熱した泥炭から発生する煙霧粒子量

・煙霧粒子に含まれる PAHs の抽出法に関する検討

加熱時に泥炭から発生する煙霧粒子に含まれる PAHs の最適な抽出法について超音波抽出とソックスレー抽出を検討した。比較には標準空気下において 400 °C で加熱した泥炭より得た煙霧粒子を使用した。最適な抽出方法の検討は試料にサロゲートとして加えた重水素体 PAHs の回収率、および、測定された PAHs の濃度や組成のばらつきを比較することで行った。各抽出法の違いは抽出時間と簡便さである。超音波抽出の時間は 10 分程度であり、抽出時間が短く簡便な操作で行える特徴がある。ソックスレーは溶媒の蒸発と凝縮を繰り返す方法であり、抽出に要する時間は約 16 時間と超音波抽出に対して迅速・簡便性において劣るが、有機物質を多量に含む試料に適している。試料を各手法で抽出し PAHs を分析した結果を図 3 に示す。抽出方法によって総 PAHs 濃度のばらつきは異なり、超音波抽出は 95.3 ± 30.9 ng/soil-g であるのに対して、ソックスレー抽出では 169.9 ± 8.3 ng/soil-g であった。従って、ソックスレー抽出のほうが検出される PAHs 濃度が高いだけでなく、測定精度も良好であることが示された。超音波抽出、ソックスレー抽出ともにナフタレン-d₈ の回収率は 60% 以下であり、環境省で定められているサロゲート化合物の範囲以内 (70-130%) に収まっていないことが分かった。これは、ナフタレンが揮発性の

物質であるため、抽出や濃縮操作の過程で損失した可能性が考えられる。加えて、超音波抽出ではアセナフテン-d₁₀の回収率も70%に達しなかった。一方でソックスレー抽出を用いた場合、ナフタレン-d₈を除いた全てのサロゲート化合物が回収率範囲以内に収まっていることが分かった。従って、本研究ではソックスレー装置を用いた分析法を最適とした。

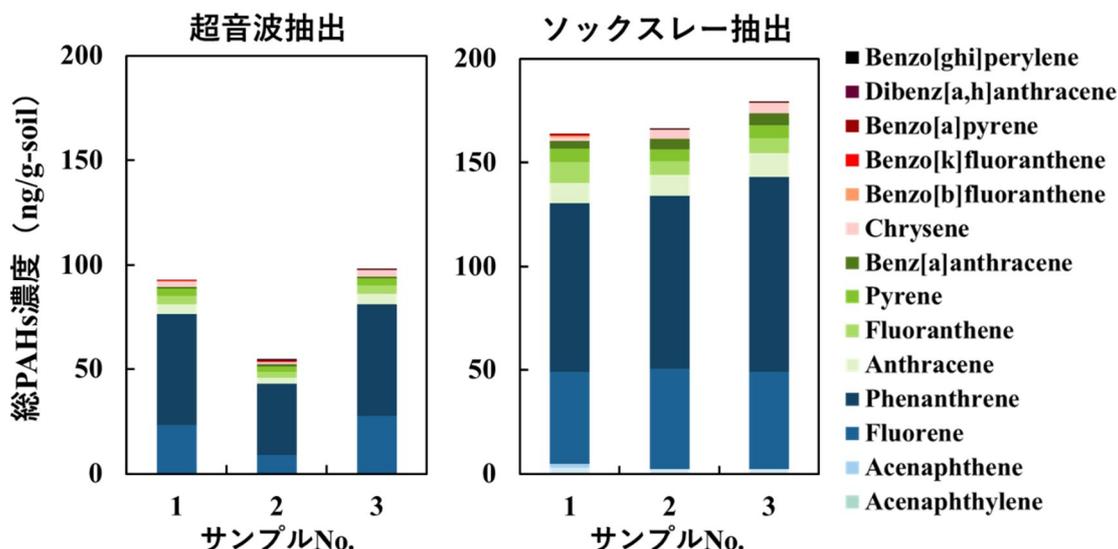


図3. 異なる抽出法で分析した煙霧粒子中に含まれる PAHs 濃度と組成
(使用した試料の加熱条件：標準空気下において 400 °C まで加熱)

・ 煙霧粒子中に含まれる PAHs の濃度・組成

標準空気および窒素雰囲気下で泥炭を加熱し温度ごとに煙霧粒子を捕集した。その後、ソックスレー抽出を用い煙霧粒子中に含まれる PAHs を測定した結果を図4に示す。標準空気下で加熱した場合、煙霧粒子中に含まれる総 PAHs 濃度は 300 °C で最も高くその約 90% がフルオレンやフェナントレンといった環数が 4 環以下の PAHs (Light PAHs) であった。加熱温度の上昇に伴う PAHs の組成に着目したところ、400 °C では Light PAHs に対して比較的毒性が高いとされる 5 環以上の PAHs の割合が増大していることが観察された。これは、地表面が高温に達しやすい大規模な森林火災のほうが健康リスクの高い煙霧粒子が生成しやすいことを示している。

加熱温度が 400 °C までの総 PAHs 濃度は標準空気下で 141.3 ng/g-soil、窒素雰囲気下では 106.1 ng/g-soil と大きく変わらなかった。一方、500 °C 以上の加熱では標準空気と窒素雰囲気下で発生した煙霧粒子中に存在する PAHs 濃度は大きく異なることが明らかとなった。標準空気下で発生したものに比べ、窒素雰囲気下で発生した煙霧粒子には約 10 倍の総 PAHs が含まれていた。PAHs の中でも IARC によってヒトに対する発がん性が確認されている BaP に着目した。標準空気下で生成した煙霧粒子中の BaP は 400 °C で最も高く 1.4 ng/g-soil であった。対して窒素雰囲気下で生成した煙霧を分析した結果、BaP 濃度は 500 °C で最も高く 10.4 ng/g-soil、600 °C でも 5.1 ng/g-soil であることが示された。これらの結果は、地表火と地中火が共に生じる泥炭火災では煙霧による環境リスクが他の森林火災に比べて高い可能性を示唆している。

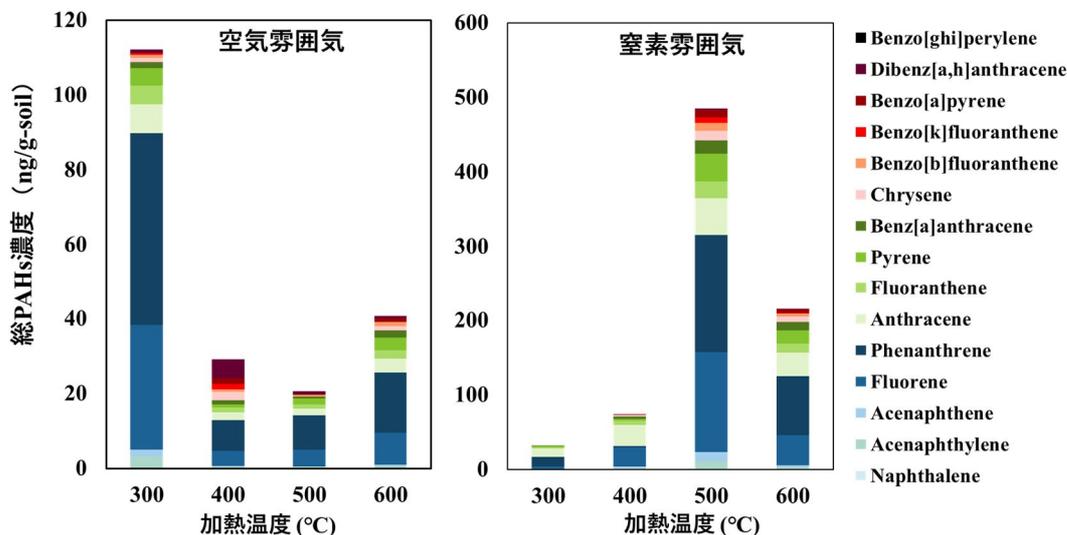


図4. 煙霧粒子中に含まれる PAHs 濃度と組成

・煙霧粒子から得た水抽出物の細胞毒性

泥炭を 600 °C で加熱することで得た煙霧粒子の水抽出物について TOC 濃度を測定した。その結果、標準空気下のは 163 mg/L、窒素雰囲気下のは 138 mg/L であることが分かった。この水抽出物を 20% になるように PC12 細胞の培養液に添加した。その結果、24 時間後の細胞の生存率は 10% 以下であり強い毒性が観察された。これらの結果より、泥炭から発生した煙霧粒子から溶脱する水溶性成分は生態に対して影響を及ぼしていることが示唆された。

・まとめ

本研究の結果から以下のことが明らかとなった。泥炭から煙霧が生成する温度は 300 °C 以上であり、空気雰囲気に加え窒素雰囲気下でも発生する。また、煙霧の原因物質の一つはセルロースであった。泥炭からの煙霧粒子には主に 3 環の PAHs が含まれている。また、標準空気下に比べ窒素雰囲気下において高温で加熱された泥炭からは高濃度の PAHs を含む煙霧粒子が放出されていることが分かった。煙霧からの水抽出成分には細胞毒性を有する成分が含まれていることが示唆された。これらの結果より、地表火と地中火が共に生じる泥炭火災では煙霧による環境リスクが他の森林火災に比べて高い可能性が示された。泥炭火災時に生じる煙霧粒子について地表火・地中火に着目し、その生成条件や環境リスクを評価した研究は本報告が初めてであり、大規模森林火災が環境に与える影響評価として重要な知見となる。

< 引用文献 >

- Flannigan M, Cantin AS, De Groot WJ, Wotton M, Newbery A, Gowman LM 2013: Global wildland fire season severity in the 21st century. *For. Ecol. Manage.*, **294**, 54–61.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.foreco.2012.10.022>.
- Kim KH, Jahan SA, Kabir E, Brown RJC 2013: A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects. *Environ. Int.*, **60**, 71–80.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2013.07.019>.
- Uda SK, Hein L, Atmoko D 2019: Assessing the health impacts of peatland fires: a case study for Central Kalimantan, Indonesia. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **26**, 31315–31327.
<https://doi.org/10.1007/s11356-019-06264-x>.
- Yulianti N, Hayasaka H, Sepriando A 2013: Recent Trends of Fire Occurrence in Sumatra (Analysis Using MODIS Hotspot Data): A Comparison with Fire Occurrence in Kalimantan. *Open J. For.*, **3**, 129–137. <http://dx.doi.org/10.4236/ojf.2013.34021>.
- Zhang Y, Tao S, Shen H, Jianmin M 2009: Inhalation exposure to ambient polycyclic aromatic hydrocarbons and lung cancer risk of Chinese population. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **106**, 21063–21067. <http://www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.0905756106>

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kazuto Sazawa, Daiki Kubota, Hironori Yoshida, Noriko Hata, Naoya Wada, Hideki Kuramitz	4. 巻 20
2. 論文標題 Evaluation of carbon mineralization and structural alterations of organic carbon in high-moor peat soils during incubation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Soils and Sediments	6. 最初と最後の頁 211-219
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s11368-020-02637-9	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 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 廣多啓輔, 波多宣子, 倉光英樹, 佐澤和人
2. 発表標題 熱帯泥炭に含まれる多環芳香族炭化水素GC/MS 分析に関する研究
3. 学会等名 第38回分析化学中部夏期セミナー
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 廣多啓輔, 佐澤和人, 波多宣子, 倉光英樹
2. 発表標題 熱帯泥炭火災跡地に生成する多環芳香族炭化水素に関する研究
3. 学会等名 日本分析化学会第68年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 原 聖樹, 倉光 英樹, 佐澤 和人
2. 発表標題 熱帯泥炭土壌を起源とする煙霧に含まれる多環芳香族炭化水素のGC-MS による定量
3. 学会等名 2020年度日本化学会近畿支部北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2020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
---------	---------