

令和 6 年 6 月 11 日現在

機関番号：13201

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K12276

研究課題名（和文）大規模森林火災跡地に生成する多環芳香族炭化水素類の挙動と毒性発現機構の解明

研究課題名（英文）Behavior and toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons formed at large forest fire site

研究代表者

佐澤 和人（Sazawa, Kazuto）

富山大学・学術研究部理学系・講師

研究者番号：80727016

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）：熱帯泥炭の加熱実験を行い、加熱残渣中に含まれるPAHsを定量することで、泥炭火災における加熱条件の違いがPAHsの生成に及ぼす影響を評価した。泥炭火災では、地表の泥炭が燃焼する「地表火」と、地下の泥炭がくすぶり燃焼する「地中火」といった燃焼形態がみられる。未火災地で採取した泥炭を標準空気または窒素ガスを流しながら200～600℃で加熱し、その残渣のPAHs濃度について分析を行った。その結果、地中火は毒性の高いPAHsを生成しやすいことが明らかとなった。抽出実験より、泥炭火災によって生成したPAHsは水によって溶脱せず、土壌中のアルカリ抽出画分と相互作用し長期間残留し得ることが示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで我々はインドネシアの泥炭湿地を対象に、火災跡地に生成するPAHsの分析を行ってきた。その研究において、表層だけでなく下層においてもPAHsが生成していることや、火災から10年以上経過した土壌でも高いPAHsが残留していることが分かっている。本研究と過去に分析した火災跡地の結果から、下層におけるPAHsの生成は地中火が関与していることが明らかとなった。また、嫌氣的雰囲気下において高温で加熱された泥炭中に生成するPAHsの溶脱性は低く、長期的に残留することが分かった。本研究で得られた成果は、泥炭火災跡地におけるPAHsの生成とその環境リスクについての重要な知見であるといえる。

研究成果の概要（英文）：This study evaluated the effect of different heating conditions on the formation and elution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Indonesian peat soils. The concentration ratio of light PAHs and heavy PAHs (H/L) were evaluated. The samples heated under nitrogen gas showed H/L values above 0.1 at 300 to 400℃. The H/L values of peat collected at the fire sites were above 0.1. This indicates that the peat at the fire site was affected by smoldering fire. The concentration of PAHs in the heating residue before and after extraction indicated that 60-90% of PAHs remained in the water-extracted samples. On the other hand, alkali extraction revealed that more than 80% of PAHs were leached from the samples. The finding of this study revealed that smoldering fire during peat fires tend to produce highly toxic PAHs, and that PAHs in burned peats at subsurface layer can interact with high molecular weight organic compounds such as humic acid and persist for long periods of time.

研究分野：環境リスク制御・評価

キーワード：泥炭火災 森林火災 多環芳香族炭化水素 土壌有機成分

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

大規模な森林火災は多くの国、地域において発生しており、その原因は急激な気候変動にあることが広く認知され始めている。従来、森林火災は生態系の維持、更新を支えるために必要な自然攪乱のひとつであった。しかし、近年発生している森林火災の規模はその範疇を明らかに超え、自然環境に対して不可逆な影響を与えている。従って、大規模森林火災による新たな環境問題の顕在化が予測され、そのリスク評価と具体的な対策が求められている。

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。従って、火災跡地に生成した PAHs の濃度や組成は森林火災が土壌生態系に与える影響を評価する上で重要な指標となる。森林火災発生時、土壌の加熱状況は深度によって大きく異なる。土壌表層 (0-5 cm) は大気雰囲気下において 400 °C 以上で酸化燃焼される一方、下層 (10 cm 以下) は嫌氣的雰囲気下において 200 °C 以下で加熱される (Usup et al., 2004)。PAHs は 300 °C 以上の加熱により生成することが知られており (Knicker et al., 2007) 火災跡地の PAHs を調査した研究は表層土壌のみを対象にしたものが多かった (Kim et al., 2011; Campo et al., 2017 など)。

熱帯泥炭はバイオマスが微生物による分解を受けずに堆積した、有機物に富んだ土壌である。熱帯泥炭地の大半を有するインドネシア共和国では、気候変動や農地開発を原因とする乾燥化により引き起こされる「泥炭火災」が大きな環境問題となっている。泥炭火災は土壌有機物 (SOM) の変性や、生態毒性を有する多環芳香族炭化水素 (PAHs) の発生を引き起こす。これまでに我々の研究室ではインドネシア共和国の火災跡地に含まれる PAHs に関する研究を行ってきた (佐澤, 若手研究(B), 課題番号: 26740042; 倉光, 国際(B), 課題番号: 18KK0295)。その研究において、泥炭火災直後に採取した表層土壌の PAHs 濃度は未火災地と比較して高いだけでなく、深度約 50 cm で採取した火災跡地の泥炭も表層と同程度の PAHs 濃度を示すことが分かった。これは、PAHs の生成機構が土壌下層に存在している、もしくは表層で生成した PAHs が溶脱している可能性を示している。また、火災から 10 年以上経過した土壌でも高い PAHs が検出され、火災跡地に生成された PAHs が長期的に残留していることが分かった。

泥炭火災では、地表のバイオマスや泥炭が燃焼する「地表火」と、地下の泥炭がくすぶり燃焼する「地中火」といった燃焼形態がみられる。地中火は、地下の嫌氣的条件でゆっくりと燃え広がり、数週間から数年の長期間にわたって延焼するため、泥炭火災による被害を拡大させる要因となっている。地中火では不完全燃焼により PAHs のような燃焼副生成物が多く生成することが予想される。また、火災跡地における植生回復や微生物群集構造の再形成は表層に比べ火災による攪乱が少ない下層が基盤となる。従って、土壌の下層部における PAHs の生成機構や PAHs の移行挙動を解明することは火災跡地が有する環境リスクを評価する上で重要であるが、既存の研究報告はほとんどないのが現状である。

2. 研究の目的

本研究では、インドネシアで採取した泥炭の室内加熱実験を行い、加熱残渣中に含まれる PAHs を定量することで、泥炭火災における加熱雰囲気の違いが PAHs の生成に及ぼす影響を明らかにした。また、泥炭中に生成した PAHs の挙動を明らかにするため、実験室内で加熱した泥炭について水またはアルカリ抽出を施し、その残渣に含まれる PAHs の定量から泥炭火災跡地における PAHs の溶脱性を評価した。また、土壌中の pH 変化が PAHs の溶脱に及ぼす影響を評価した。

3. 研究の方法

インドネシア共和国カリマンタン島パラカラヤの未火災地で採取した泥炭を管状炉内に入れ、標準空気または窒素ガスを流しながら 200-600 °C で加熱した (佐澤, 若手研究, 課題番号: 19K20464)。加熱による土壌有機炭素の変質を重量変化、元素分析から評価した。加熱残渣中の PAHs をソックスレー抽出、アルカリ分解、液-液抽出、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを用いることで抽出・精製し、GC/MS により定量した (倉光, 国際共同(B), 課題番号: 18KK0295)。今回の研究で分析の対象とした PAHs は以下のとおりである、3 環: Acenaphthylene, Acenaphthene, Fluorene, Phenanthrene, Anthracene; 4 環: Fluoranthene, Pyrene, Benz[a]anthracene, Chrysene; 5 環: Benzo[b]fluoranthene, Benzo[k]fluoranthene, Benzo[a]pyrene, Dibenz[ah]anthracene; 6 環: Benzo[ghi]perylene。

加熱残渣に生成した PAHs の溶脱特性について評価を行った。管状炉では実験に必要な試料量を得ることが困難であったため、泥炭をガス置換マッフル炉内に窒素ガスを流しながら 200-400 °C で加熱した。加熱後の試料に脱イオン水を加え 24 時間振とうしたのち、ガラス繊維ろ紙でろ過することで水抽出残渣を得た。さらに、その残渣に 0.1 M NaOH を加え、ろ過することでアルカリ抽出残渣を得た。GC/MS を用い、抽出操作前の泥炭、水抽出残渣、アルカリ抽出残渣中の PAHs 濃度を定量した。また、各抽出液の全有機炭素濃度 (TOC)、腐植化度 (E4/E6)、DOC に対する腐植様物質の蛍光ピークの割合 (Peak C/DOC) を評価した。次に、窒素ガス下において 300 °C で加熱した泥炭を用意し、硫酸と水酸化カルシウムを用いて pH を 4、5、6 に調整した溶液を加え、24 時間振とう後、抽出残渣に含まれる PAHs 量を分析した。

4. 研究成果

・加熱雰囲気が土壌重量の変化に及ぼす影響

泥炭を異なる雰囲気下で温度を変えて加熱することで生じる重量の変化と 500 °C 以上で加熱した試料の様子を図 1 に示す。試料の重量減少は加熱雰囲気によって大きく異なり、窒素雰囲気下で加熱した試料は標準空気下で加熱した試料よりも重量減少率が低かった。特に 500 °C 以上では、標準空気下で加熱した試料のほとんどが焼失していたのに対し、窒素雰囲気下では重量減少率は 56% に留まっていた。

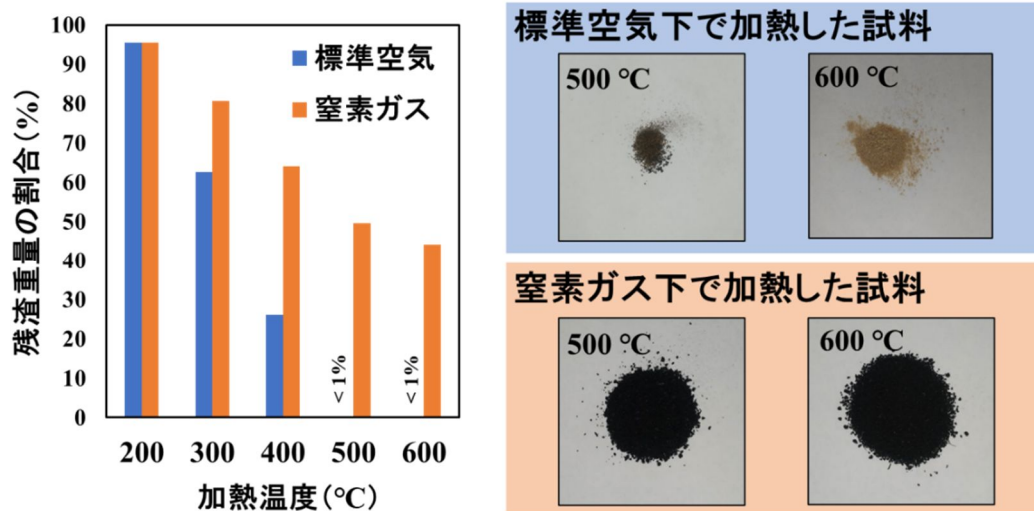


図 1. 加熱によって生じる泥炭の重量変化と 500 °C 以上で加熱した試料の様子

・加熱による SOM の化学的組成変化

標準空気、窒素ガス下で加熱することで得た残渣について元素分析を行った。加熱温度の上昇に伴い、標準空気、窒素ガス下で加熱した試料で共に H/C、O/C の減少が観察された。これは、加熱による脱水反応を示しており、既に我々が報告している加熱土壌の H/C、O/C の減少と同様の結果であった (Sazawa et al., 2018, 2020)。現地で採取した未火災地の泥炭は H/C が 1.15–1.20、O/C が 0.50–0.53 であったのに対し、火災跡地は H/C が 0.99–1.25、O/C が 0.36–0.55 と比較的低い値を示すことが分かった。加熱した試料との比較より、現地で採取した火災跡地の泥炭は低温 (300 °C 以下) で加熱されていることが明らかとなった。一方、現地試料が地表火、地中火どちらの影響を強く受けているかを元素分析から判別することは困難であった。

・加熱後の残渣に含まれる PAHs

加熱残渣に含まれる PAHs について、未加熱の土壌 1 g から生成する濃度に換算した結果を図 2 に示す。加熱試料の総 PAHs 濃度は標準空気では 200 °C、窒素ガス下では 500 °C が最も高く、未加熱の試料と比較すると約 5 倍高い値であることが分かった。標準空気下で加熱した試料では、

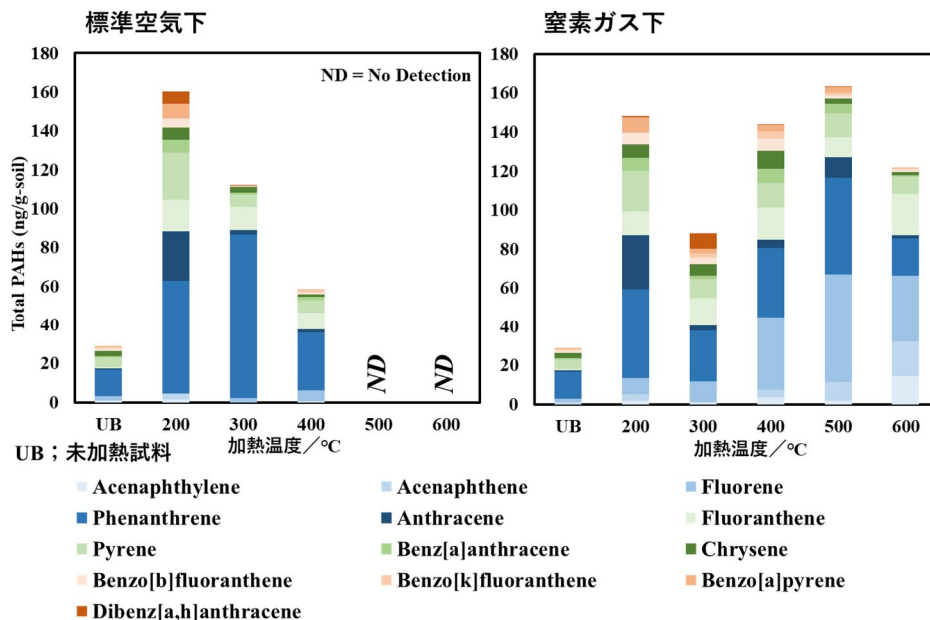


図 2. 加熱残渣に含まれる PAHs 濃度

総 PAHs 濃度は加熱温度の上昇に伴い低下した、一方、標準空気では加熱した場合とは異なり、窒素ガス下において 200 から 600 °C で加熱した場合、どの試料からも未加熱と比べ高濃度の PAHs が検出されることが明らかとなった。PAHs の毒性は環数が多いほうが強い傾向を持つ。得られた分析結果について、3-4 環の Light PAHs (LPAHs) と 5-6 環の Heavy PAHs (HPAHs) の濃度比 (H/L) を評価した (図 3)。その結果、200 °C では燃焼雰囲気に関わらず H/L の値は 0.1 であった。標準空気下で加熱した場合、温度上昇に伴い H/L は低下した。一方、窒素雰囲気下で加熱した試料では、300 から 400 °C で H/L は 0.1 以上の値を示した。これは、窒素雰囲気下において 300、400 °C で加熱した試料は他の加熱残渣と比較して HPAHs を多く含んでいることを示している。現地の火災跡地で採取した泥炭に含まれる PAHs の H/L と比較を行った。現地で採取した試料の H/L は 1 地点を除き 0.1 以上であった。これは、採取した泥炭試料が地中火による影響を受けていることを示している。これらの結果より、泥炭特有の燃焼形態である地中火は毒性の高い PAHs を生成しやすく、その影響を考慮したリスク評価が必要であることが明らかとなった。

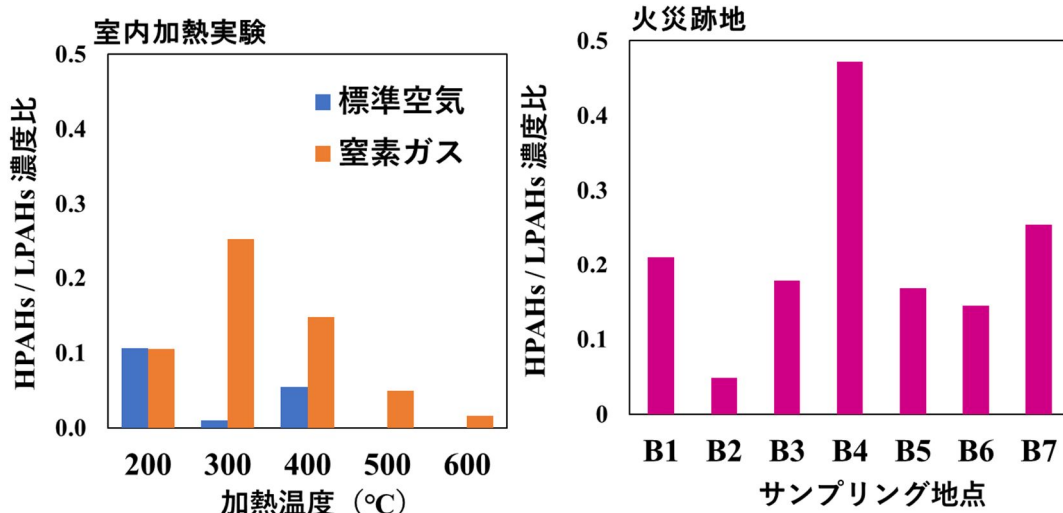


図 3 . Heavy PAHs (HPAHs) と Light PAHs (LPAHs) の比

・加熱後の残渣に含まれる PAHs の溶脱性に関する研究

加熱残渣に含まれる PAHs の溶脱性を評価するため、ガス置換マッフル炉を用い窒素ガス下で加熱試料を作成した。加熱試料の水抽出物について分析を行った結果を図 4 に示す。水抽出液中に含まれる DOC 濃度は 200 °C で最も高く (285 mg/L)、加熱温度が上昇に伴って著しく減少した。200 °C で加熱された泥炭から溶脱する DOC は腐植化度が低いことが示された。また、加熱温度の上昇に伴い、DOC に含まれる蛍光性の腐植成分の割合は高くなることが明らかとなった。

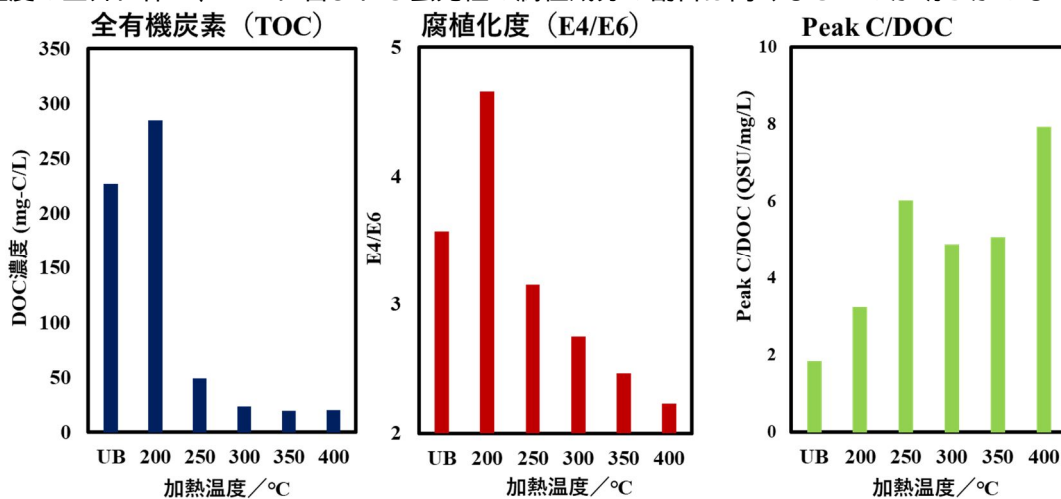


図 4 . ガス置換マッフル炉で加熱した泥炭に含まれる DOC の化学的特性

水抽出、および、アルカリ抽出後の加熱残渣に含まれる PAHs を分析した結果を図 5 に示す。ガス置換マッフル炉と管状炉では加熱残渣に含まれる PAHs 濃度は異なり、ガス置換マッフル炉のほうが 2 倍程度高い値を示すことが明らかとなった。抽出前後において生じる加熱残渣中の PAHs 濃度の変化を評価した結果、水抽出では 60 ~ 90% の PAHs が残留していることが明らかとなった。一方、アルカリ抽出では高温で加熱した試料では 80% 以上が溶脱することが明らかとなった。これらの結果は、泥炭火災によって生成した PAHs は水によって溶脱せず、土壌中のアルカリ抽出画分 (フミン酸など) と相互作用し長期間残留し得ることを示唆している。pH を 4 ~ 6 に調整した溶液を窒素雰囲気下において 300 °C で加熱した試料に加え抽出操作を行った。その

結果、pHの違いによってPAHsの溶脱性はほとんど変わらないことが示された。腐植物質の画分の一つであるフミン酸はpH 2以下で不溶である。従って、今後はより酸性の条件下で試験を行い、PAHsの溶脱性について評価を行う。

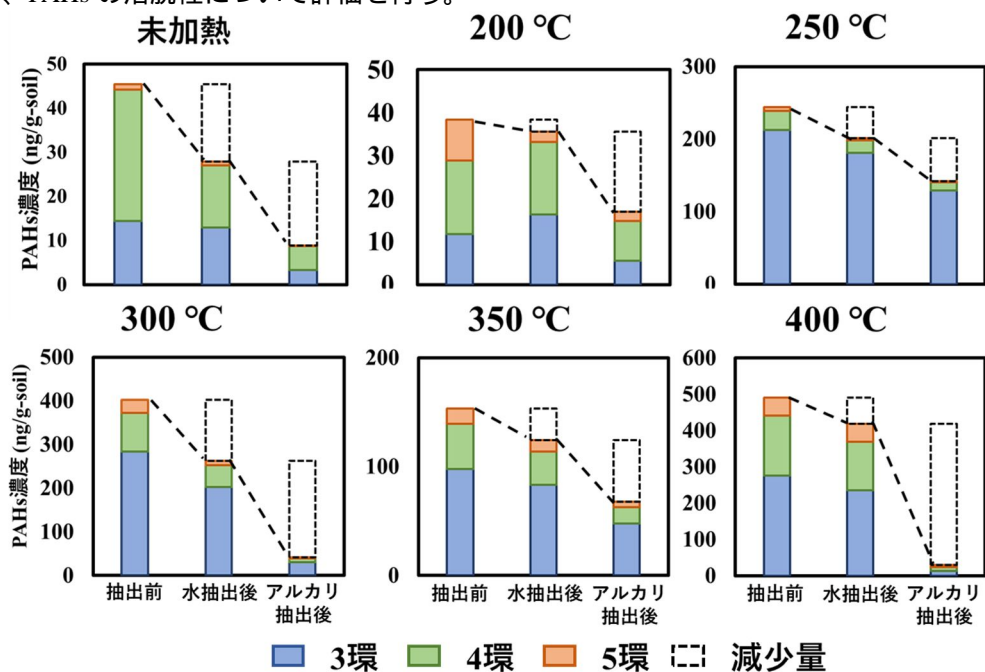


図5. 水抽出、アルカリ抽出が加熱残渣に含まれるPAHs濃度に及ぼす影響

・まとめ

本研究の結果から以下のことが分かった。 元素分析の結果、加熱した試料との比較より現地採取した火災跡地の泥炭は比較的低温(300°C以下)で加熱されていることが示された。元素分析から、現地試料が地表火、地中火どちらの影響を強く受けているかを判別することは困難であった。 燃烧雰囲気かを考慮した加熱実験より、泥炭特有の燃焼形態である地中火は毒性の高いPAHsを生成しやすいことが明らかとなった。 Heavy PAHs と Light PAHs の比より、実際の泥炭火災跡地が地中火の影響を受けていることが示唆された。 純水、アルカリ溶液を用いたPAHsの抽出実験より、泥炭火災によって生成したPAHsは水によって溶脱せず、土壌中のアルカリ抽出画分(フミン酸など)と相互作用し長期間残留し得ることが分かった。加熱時に熱帯泥炭から発生するPAHsについて、地中火に着目し、その溶脱性まで評価した研究は本研究が初めてであり、泥炭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>

Campo, J., Lorenzo, M., Cammeraat, E.L.H., Picó, Y., Andreu, V., 2017. Emerging contaminants related to the occurrence of forest fires in the Spanish Mediterranean. *Sci. Total Environ.* 603–604, 330–339. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.005>

Kim, E.J., Choi, S.D., Chang, Y.S., 2011. Levels and patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils after forest fires in South Korea. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 18, 1508–1517. <https://doi.org/10.1007/s11356-011-0515-3>

Knicker, H., 2007. How does fire affect the nature and stability of soil organic nitrogen and carbon? A review. *Biogeochemistry* 85, 91–118. <https://doi.org/10.1007/s10533-007-9104-4>

倉光 英樹, 2018–2021 国際共同(B), 熱帯泥炭火災に由来する多環芳香族炭化水素と誘導体の土壌残存性とそのリスクの解明, 課題番号: 18KK0295

Sazawa, K., Sugano, T., Kuramitz, H., 2020. High-heat effects on the physical and chemical properties of soil organic matter and its water-soluble components in Japan's forests: A comprehensive approach using multiple analytical methods. *Anal. Sci.* 36, 601–609. <https://doi.org/10.2116/ANALSCI.20SBP14>

Sazawa, K., Wakimoto, T., Fukushima, M., Yustiawati, Y., Syawal, M.S., Hata, N., Taguchi, S., Tanaka, S., Tanaka, D., Kuramitz, H., 2018. Impact of Peat Fire on the Soil and Export of Dissolved Organic Carbon in Tropical Peat Soil, Central Kalimantan, Indonesia. *ACS Earth Sp. Chem.* 2, 692–701. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.8b00018>

佐澤 和人, 2014–2016 若手研究(B), 加熱土壌の遺伝毒性評価とその原因物質の探索, 課題番号: 26740042

佐澤 和人, 2019–2020 若手研究, 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, 課題番号: 19K20464

Usup, A., Hashimoto, Y., Takahashi, H., Hayasaka, H., 2004. Combustion and thermal characteristics of peat fire in tropical peatland in Central Kalimantan, Indonesia. *Tropics* 14, 1–19. <https://doi.org/10.3759/tropics.14.1>

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 阿部隼也, 佐澤和人, 原聖樹, 廣多啓輔, 藏崎正明, 斎藤健, 倉光英樹
2. 発表標題 加熱雰囲気と温度の違いが熱帯泥炭中に生成・残留する多環芳香族炭化水素の濃度と組成に及ぼす影響評価
3. 学会等名 第82回分析化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 阿部隼也, 倉光英樹, 高麗大地, 佐澤和人
2. 発表標題 熱分解GC/MSを用いた3D van Krevelen diagramによる土壌有機成分の化学的組成評価
3. 学会等名 第39回分析化学中部夏期セミナー
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大木俊平, 佐澤和人, 原聖樹, 藏崎正明, 斎藤健, 倉光英樹
2. 発表標題 熱帯泥炭土壌の加熱により生じる水溶性有機成分の化学的特性と酸化能および生態毒性評価
3. 学会等名 日本分析化学会第71年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大木俊平, 佐澤和人, 藏崎正明, 倉光英樹
2. 発表標題 熱帯泥炭土壌の加熱により生じる水溶性有機成分の化学的特性の変化と毒性評価
3. 学会等名 第56回日本水環境学会年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 佐澤和人, 日備野正伸, 原 聖樹, 廣多啓輔, Yustiawati Yustiawati, 倉光英樹
2. 発表標題 インドネシア共和国中部カリマンタン州における油ヤシ栽培が熱帯泥炭土の化学的特性に与える影響評価
3. 学会等名 第56回日本水環境学会年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 息野 彩, 佐澤和人, 倉光英樹
2. 発表標題 蛍光消光法による多環芳香族炭化水素誘導体の腐植物質への分配と溶解度変化の評価
3. 学会等名 2021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 2021年

1. 発表者名 阿部隼也, 倉光 英樹, 佐澤和人
2. 発表標題 好気的および嫌気的条件下の加熱により熱帯泥炭中に生成する多環芳香族炭化水素の濃度・組成に関する研究
3. 学会等名 2021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 2021年

1. 発表者名 原聖樹, 廣多啓輔, 佐澤和人, 倉光英樹
2. 発表標題 熱帯泥炭土壌を起源とする森林火災煙に含まれる多環芳香族炭化水素の濃度および組成に加熱雰囲気を与える影響評価
3. 学会等名 第52回 中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2021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		
インドネシア	National research and innovation agency		