

PIXE 分析による *Parmotrema tinctorum* (ウメノキ苔) 中の微量元素含有量 分析とその結果を用いた大気粉塵汚染調査研究の試み

平井深由、藤巻宏和、世良耕一郎*

東北大学大学院理学研究科地学専攻
980-8578 宮城県仙台市青葉区青葉 6-3

*岩手医科大学サイクロトロンセンター
岩手県岩手郡滝沢村滝沢字留が森 348-58

1 はじめに

大気中の汚染物質が生物に与える影響を調査することは、環境中に数十万種以上存在するといわれる化学物質の有害性を理解する上で重要である。通常、化学物質の測定には計測機器などを用いた物理化学的な分析方法を用いられるが、以下のような理由から生物に対する有害性の評価がなされているかという点で疑問視されている。

- ①化学物質の濃度は測れても、生物に対する有害性についての評価はできない。
- ②個々の有害化学物質が低濃度でも、それらが合わさることで生物に悪影響を与えることがある。物理化学的な分析では、この複合汚染が生物に与える影響を評価できない。
- ③一時的・部分的な変化を測定してしまう恐れがある（大雨の後に化学物質の濃度が低く測定されるなど）。また、数十万種にもものぼる微量化学物質の環境での実態を把握することは、費用・労力・時間の面で限界があるため、従来の化学分析とは異なる評価システムが必要とされている。

そこで、新たな評価システムとして期待されているのが、バイオアッセイ (bio assay) と呼ばれる生物を用いて化学物質の安全性や毒性を評価する方法である。バイオアッセイは、日本語では「生物検定法」「生物学的 (毒性) 試験」といい、以下の点で物理化学的な分析方法より有利である。

- ①化学物質に対する生物の反応を見ることで、その物質が有する有害性を直接的に評価できる。
- ②化学物質総体としての複合作用が生物に与える影響を評価できる。
- ③環境汚染に敏感な生物 (指標生物) の生育状況をもとに汚染状態を判断するため、長期的な環境変化を知ることができる。
- ④複数の微量化学物質による複合作用を推測する際には、個々に化学的な評価を行うよりも生物を指標とした方が簡便である。

このような利点から、大気中の汚染物質の毒性を総合的に評価する一つの選択肢として、バイオアッセイが利用され始めている。本研究では、古くから指標生物として使われてきた *Parmotrema tinctorum* (和名:ウメノキ苔) が体内に取り込んだ微量元素の定量分析を行った。その結果を通して、仙台近郊での大気の粉塵汚染の程度を見積もることを試みた。

2 *Parmotrema tinctorum* (和名:ウメノキ苔) について

Parmotrema tinctorum とは、地衣類という菌類と藻類の共生体の一種である。菌類は藻類に安定した住み家と生活に必要な水分を与えるかわりに、藻類が光合成で作った栄養（炭水化物）を利用して生活している。

Parmotrema tinctorum は、偽根という根に似た構造で樹木や岩石などの基物に固着するが、偽根には基物から栄養を吸収する能力はない。そのかわりに、*Parmotrema tinctorum* は、雨水に含まれる水分や CO₂、その他成長に必要な無機栄養塩類を、体の表面から直接吸収して生育している。その養分の取り込み方が原因で、*Parmotrema tinctorum* は養分と一緒に雨水に含まれる SO_x、NO_x、重金属などの大気汚染物質を体内に取り込んでしまう。そのため、汚染の影響を直接的に受けてしまい、大気汚染物質の濃度が高い市街地や工業地域では姿を消しつつある。先行研究では、0.02 ppm の亜硫酸ガスが存在するだけで、枯死してしまうという^{1,2)}。

また、以下のような特性が知られていて、*Parmotrema tinctorum* は優れた大気汚染指標生物として、今までも用いられてきた^{1, 2)}。

- ①生活に必要な水分・養分を雨水に頼っているため、草や樹木に比べ汚染物質の体内蓄積量が多い。
- ②成長速度が遅く、一度汚染されると回復まで時間がかかる。
- ③多年生植物であるため、年間を通じて汚染の影響を受けるため、長期モニタリングに優れている。

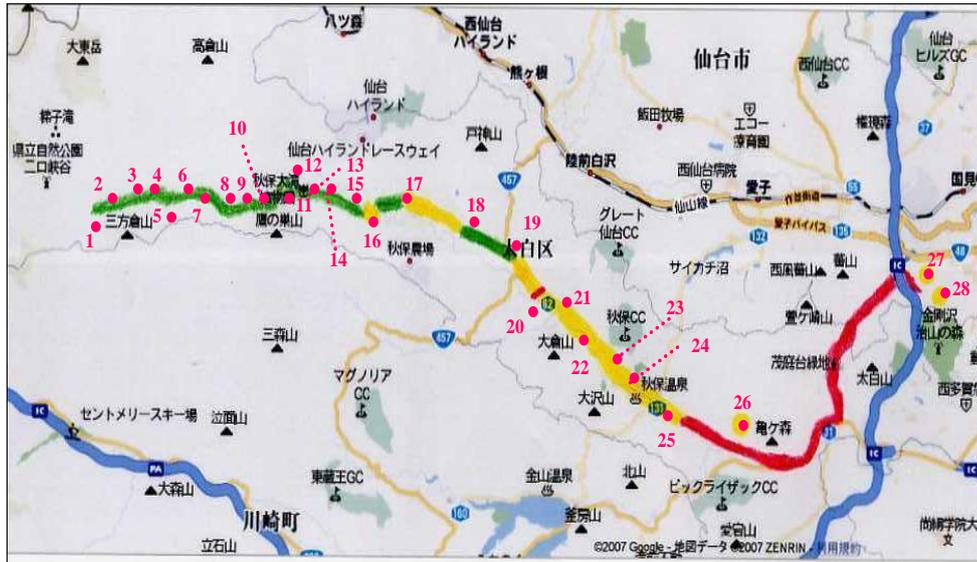
3 試料採集と分析の準備

前述のとおり、*Parmotrema tinctorum* は様々な無機物を体内に蓄積する。そのため、粉塵汚染の指標として、粉塵汚染が何に由来するかを示唆する可能性が大きいと考えた。本調査では、仙台市二口溪谷から青葉区西公園にかけての調査を行い、地球化学的な調査を行った。ここではその結果を報告する。

試料の採集調査は、仙台市二口溪谷から青葉区西公園にかけて行った。調査地点は道路沿いに 32 箇所、隣り合う調査地点がほぼ同じ間隔になるようにした（ただし、*Parmotrema tinctorum* が枯死していて等間隔に採取できない地点もあった）（図 1、2）。実験用試料は 1 週間以上降雨の無かったときに、カッターやピンセットを用いて採取した。また、採取する際には、最も新鮮だと考えられる周辺部（フィルム状で樹木から浮き上がっている箇所）から集めるように努めた。そして、採取した *Parmotrema tinctorum* は、個々にビニール袋で密閉して持ち帰った。

各地点で採取した *Parmotrema tinctorum* を 1 週間風乾させた。次にピンセットで木くずを取り除き、エタノールで洗った *Parmotrema tinctorum* の重量を量った。試料をテフロンビーカーに入れ、内部標準としてインジウムの希硝酸溶液を加え、インジウムとして 100 µg になるように調節した。さらに、試料に 12 規定の硝酸を加え、ホットプレート上で 120 °C、48 時間をかけて湿式灰化をさせた。最後に、灰化した試料を希硝酸で溶解し、0.2 ml を PIXE 分析用とし世良およびニッ川の方法に従って分析した^{3,4)}。

仙台市西部の二口温泉から秋保温泉、茂庭、青葉山から西公園までの間のウメノキ苔の分布（分布は極端に変化する）



2km 緑：多数見られる（90%程度の桜の樹木）、黄色：希に見られる（10%程度の桜の樹木）、赤：道路沿いには見られない

図1 調査地域

仙台市西部の茂庭、青葉山から西公園までの間のウメノキ苔の分布（分布は極端に変化する）



緑：多数見られる（90%程度の桜の樹木）、黄色：希に見られる（10%程度の桜の樹木）、赤：道路沿いには見られない

500m

図2 調査地域

4 同一試料中の各元素濃度の比較実験

あらかじめ予察的な実験を行い、同一の *Parmotrema tinctorum* 中の元素分布がどのようになっているかを調べた。No.8(野尻町西)の試料を用いて同一試料中の各部分について調べた。この試料は直径 20 cm 程度に成長している円形の *Parmotrema tinctorum* で(図3)、外側から周辺部(No.8-Margin)、中間部(No.8-Middle)、中心部(No.8-Center)とし、それぞれに含まれる元素の濃度を比較した。



図3 1個体の *Parmotrema tinctorum* 中で、微量元素がどのように分布しているかを調べた試料。直径が約 20 cm の試料で周辺部、中間部、中心部と区別して採集し、個別に分析を行った。

分析結果を外縁部、中間部、中心部について変化を図4に示した。図4ではアルカリ金属元素から鉛までの各種の元素含有量を示しているが、外縁部、中間部、中心部のすべてで調和的に変化している。また図4では変化が認められな Ni から Pb までの部分を図5に拡大表示した。K、Ca や鉄はウメノキ苔にとって必須主要な元素の可能性もあるが、これらを含めても元素間の相関は非常に良い。またこれらに限らず拡大して示した Ni や Pb は特に必要な元素とは考えられないが、互いに良い相関を示している。このことから、吸収された元素は大きなウメノキ苔でもほぼ均一に分配されており、特別異常な状態を考慮しない限りどの部分でも1個体を代表していると判断される。また図4で他と比べて外縁部がやや Si に富むようにみえるが、中間部、中心部ともにそれほど多くはないので、外縁部についての微小な砂ほこりなどが混染してしまった可能性も否定はできない。

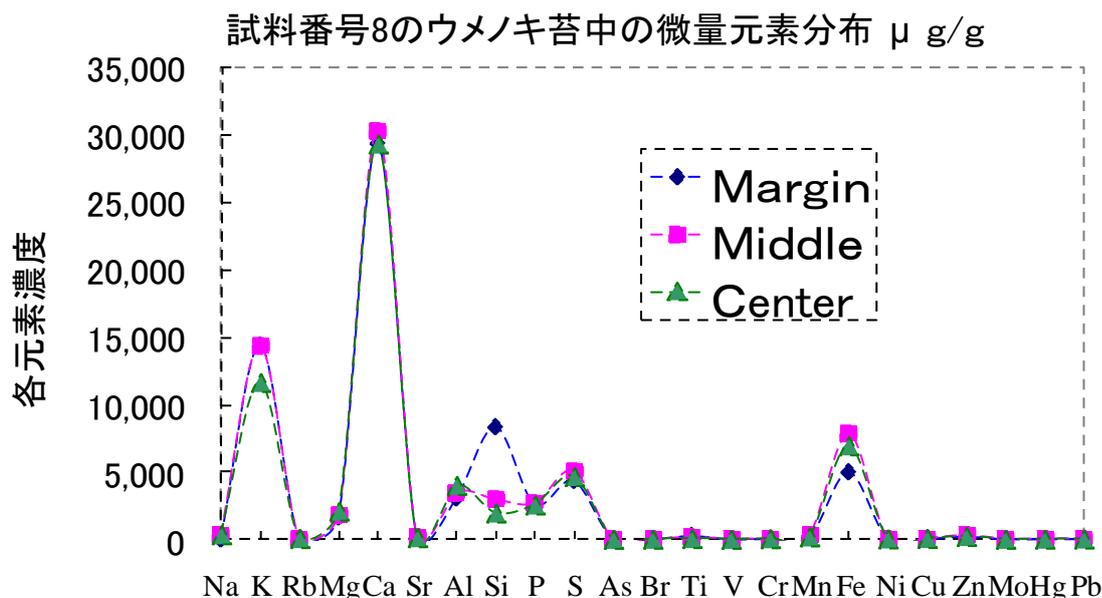


図4 試料番号8のウメノキ苔中の外縁部、中間部、中心部の各元素濃度の変化

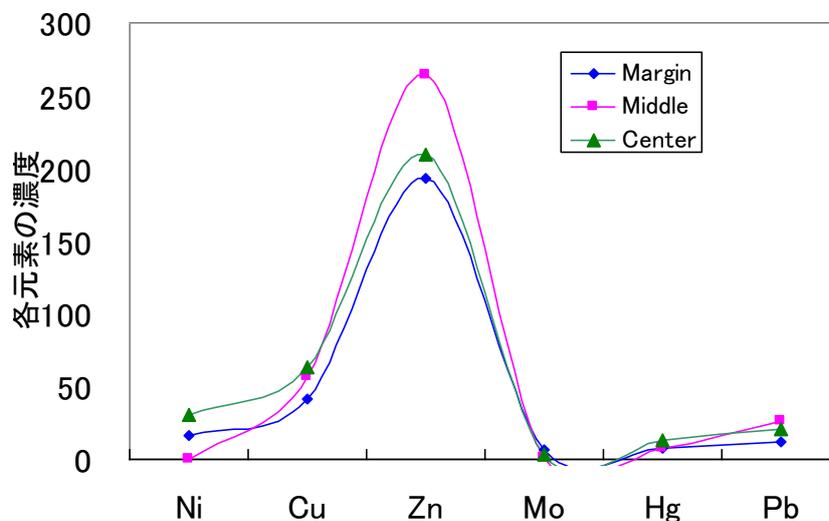
試料番号 8 のウメノキ苔の微量元素濃度変化 (部分拡大図 $\mu\text{g/g}$)

図 5 試料 8 番のウメノキ苔中の各部の Ni、Cu、Zn、Mo、Hg、Pb の含有量変化

また図 5 からわかるように、200-300ppm 程度しか含まれていない元素でも、非常に良い相関があることがわかる。これらのことから、ウメノキ苔 1 個体のどの部分を実験に用いてもかまわないと判断されるが、ウメノキ苔の体内に吸収された元素は、全体に速やかに配分されると考えられ、ここに示した結果はウメノキ苔が樹木に着床した過去から現在までの積分値であると判断される。そのため、ほぼ同じ大きさのウメノキ苔を採取して実験に用いることにした。実際の分析に用いた試料は直径が 10 cm 以上あり、その中心部分を分析に用いた。年におよそ 1 cm 程度成長する^{1, 2)} とすればこれは過去 5 年間程度の状態の積分値を示していると考えられる。

5 分析結果と考察

有意義と考えられる結果を以下に示す。粉塵汚染の由来が推定できそうな元素から示していく。初めに、以下の点が指摘される。山間部と都市部とで大きな違いは認められなかった。また、原因が説明できないものの、山間部と都市部の間で様々な微量元素が大きく変動する。特定の元素については似たような変化を示すものがあり、これらは粉塵汚染の由来を示しているものと考えられる。図 6 に硫黄とリンの濃度変化を示した。両者は微量元素とよぶほどは少なくはないが、山間部と都市部のあいだで調和的に変化し、この二つの元素の粉塵としての由来が同じであったことを示唆している。ウメノキ苔は着生している樹木から栄養分をえてはいないので、硫黄もリンも雨水に溶けた粉塵由来の元素と考えられ、両者の相関が図 6 のように良いということから、これらは化学肥料由来の粉塵であろうと推定される。同様にカリウムとの相関をみると非常に似た相関を示す。図 7 に硫黄とリンの相関関係を示し、相関係数を求めた図を示す。この図からも両元素の相関の良いことが示されている。カリウムもリンもコケ類にとって微量元素だとは言えないが、これらの元素濃度の相関は非常に良い。これらは試料採取地点 25 番で最も濃度が高くなるが、この周辺は他の試料採取場所より田畑が多い場所である。しかし、周囲にある田畑多少に関わらず、山間部のウメノキ苔でも多くの硫黄、リン、カリウムを含むものもあり、田畑の多少と直接的にはどのような関係があるか不明である。次に工業的なものに由来していると考えられる粉塵に原因があると考えられる元素について述べる。多くの元素が互いに良い相関関係を示さないにも関わらず、いくつかの元素は良い相関を示す。その代表がニッケルとクロムである。試料の採取

地点近傍には超塩基性が露出していることはない。そのためこれらの元素は自然の状態で植物中の濃度に良い相関が認められるとは考えにくい。図8にニッケルとクロムの含有量変化を示した。これらの元素は特別に相関が良くなる理由はないにも関わらず、良い相関を示す。都市部に近づくに従って両者の濃度も上昇する。しかし、山間部と都市部の間に両元素が著しく増加する地点があり、偶然とは考えにくい。逆にこのようになる原因も見つからない。ニッケルやクロムは特有な天然の岩石には多く含まれているが、調査地域には露出しておらず、このような良い相関は産業由来の粉塵がウメノキ苔に吸収され、蓄積されているものと考えられる。このほか多くの元素について、その由来を明らかにできないかと試みたが、困難であった。また多くの元素の濃度変化が説明不可能なほど著しく変化する。これはウメノキ苔の成長速度の推定が、予測と大きく異なっているかもしれない。

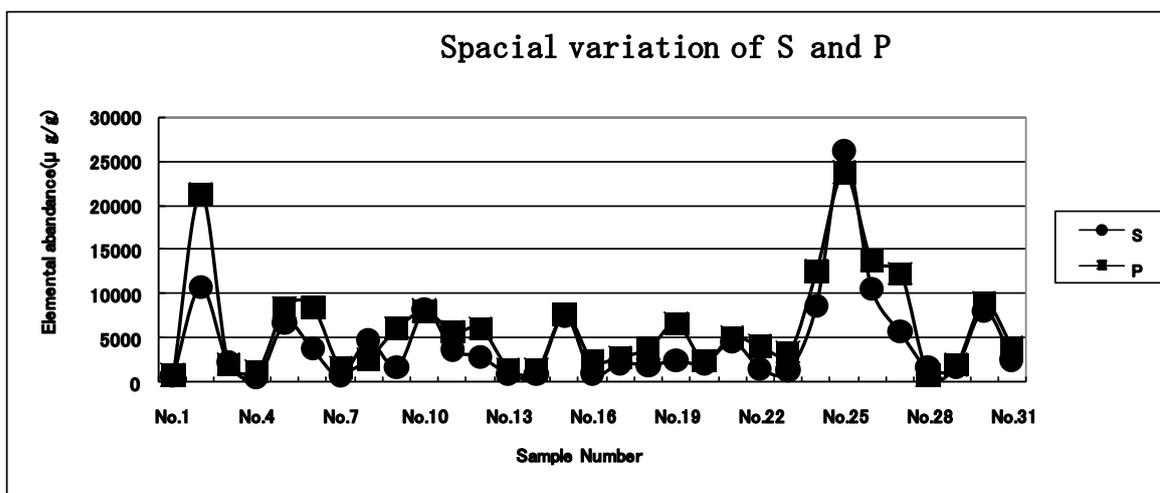


図6 山間部（試料番号1）と都市部（試料番号31）の間の硫黄とリン含有量の変化

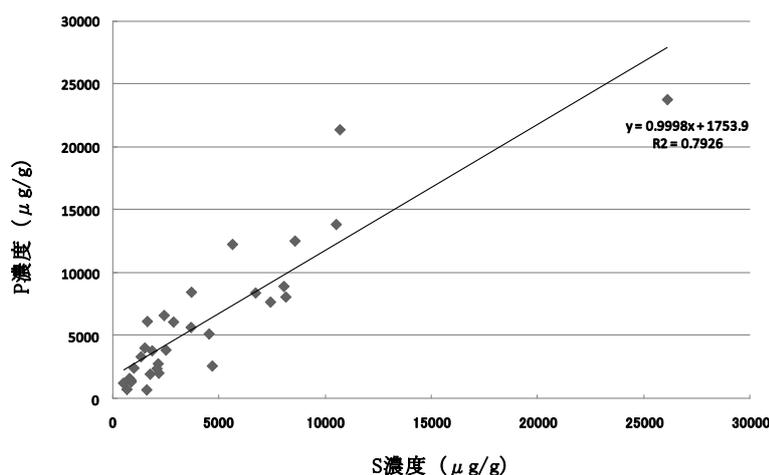


図7 ウメノキ苔中のSとP濃度の相関関係

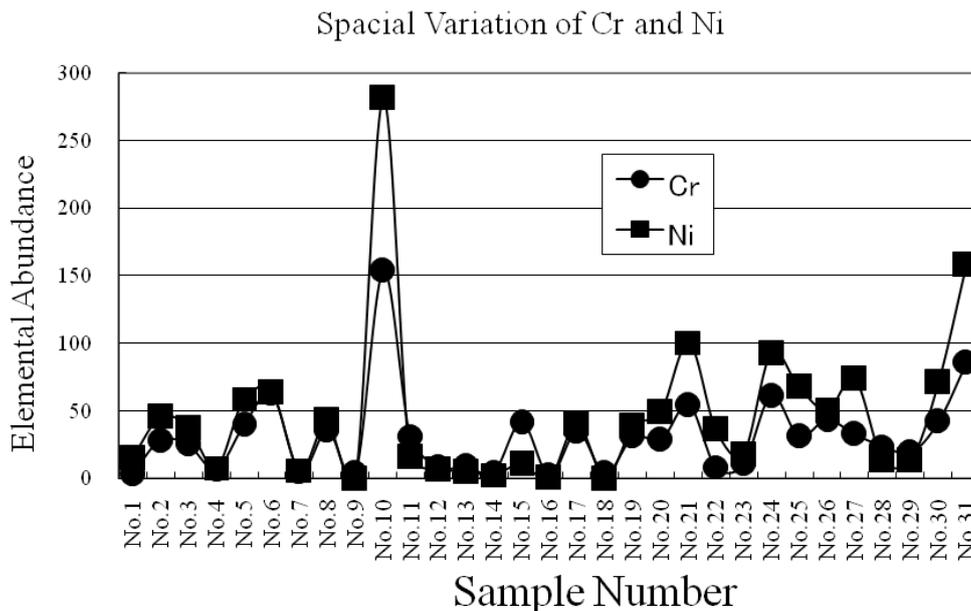


図8 ウメノキ苔中のニッケルとクロムの含有量変化 ($\mu\text{g/g}$)

6 まとめ

山間部から仙台市内まで多くの地点でウメノキ苔を採取してPIXE分析により微量元素の含有量を測定した。その結果、大きなウメノキ苔でもほぼすべての微量元素が全体に均等に配分されており、どの部分を用いて分析しても指標として使用可能であろうことを示唆している。一方、山間部と都市部の間で、カリウム、リン、硫黄などは相関よく変化しており、3元素が化学肥料に起因する粉塵であると推定できる。また調査地域に超塩基性の岩石が露出していないにも関わらず、全調査地域を通して、ウメノキ苔中のニッケルとクロムの含有量変化は良い相関を示した。これらの元素は産業由来の粉塵に起因するものであろうが、都市部または都市近郊にニッケルとクロムの最高濃度のウメノキ苔があるわけではなく、山間部に近い所に最高濃度を示すウメノキ苔がある。これが何を意味しているか説明はできない。

謝辞

本調査を行うにあたり、PIXE分析については岩手医科大学サイクロトロンセンターにお世話になりました。記して謝意を表します。

引用文献

1. 中村俊彦・古木達郎・原田浩 (2002) 「野外観察ハンドブック 校庭のコケ」, 全国農村教育協会, 36,92-105,142-143
2. 吉村庸 (1974) 「原色日本地衣植物図鑑」, 保育社, X-X III,82-85
3. Sera, K. and S. Futatsugawa.; A few approaches to remove ambiguous factors in X-ray spectrum analysis, Inst. J. PIXE. 3, 283-294 (1993).
4. Sera, K. and S. Futatsugawa.; Personal computer aided data handling and analysis for PIXE, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res., B. 109-110, 99-104 (1996).

An attempt for evaluation of air dusts by PIXE analysis of

Parmotrema tinctorum

M. Hirai, H. Fujimaki and K. Sera*

Department of Earth and Planetary Material Sciences, Graduate School of Tohoku University
8-6 Aoba, Aoba, Sendai, Miyagi 980-8578, Japan

*Cyclotron Research Center, Iwate Medical University
348-58 Tomegamori, Takizawa, Iwate 020-0173, Japan

Abstract

Dust pollution in the air has been examined along the way from Futakuchi valley through Akiu hot spring to metropolitan Sendai. We used elemental abundances in *Parmotrema tinctorum* as pollution indicators. In order to determine the elemental abundances in the lichen we used PIXE analysis.

Each elemental group shows respective special variations: most considerable fluctuations have been recognized for alkaline elements. As for alkaline earth elements, they also fluctuate much, but not so much as the alkaline elements. Transition metals show special variation to similar extents as the alkaline earth elements. Non-metallic elements and light metal shows respective variation along the sampling route. Although silicon is one of the dominant elements as an elemental pollution, calcium, iron, magnesium and potassium abundances in *Parmotrema tinctorum* are much more than silicon abundance.

Assuming that the elemental abundances can be applicable to estimate dust pollution in the air, natural dust and agricultural dust as well as industrial dust can be classified. Sulfide mineral pollutants do not play an important role in the air pollution of the investigated area. Among three dust group, we found significant positive co-variation between sulfur and phosphorus: this might have derived from agricultural fertilizer. Iron and manganese co-vary within small abundances of manganese, but the reason of this co-variation is not clear. Abundance relations among many elements imply that the major dust might have derived from natural sand, natural soil and natural rock powders. None of them displays some kinds of elemental co-variation. It should be emphasized that a remarkably good co-variation between nickel and chromium has been found: this cannot be produced in natural. Such good co-relation must have derived from industrial dust. After all, we would like to point out that air in even countryside area is polluted enough. There is not so much difference between municipal air pollution and countryside air pollution.