

## バイオモニタリングによる道路近傍の環境濃度評価

三原幸恵<sup>2</sup>、村重陽志<sup>1</sup>、守口 要<sup>1</sup>、嶋寺 光<sup>1</sup>、松尾智仁<sup>1</sup>、

近藤 明<sup>1</sup>、松井敏彦<sup>2</sup>、原井信明<sup>2</sup>、重吉実和<sup>2</sup>、世良耕一郎<sup>3</sup>

<sup>1</sup>大阪大学

565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1

<sup>2</sup>中央復建コンサルタンツ株式会社

533-0033 大阪府東淀川区東中島 4-11-10

<sup>3</sup>岩手医科大学サイクロトンセンター

020-0603 岩手県滝沢市留が森 348-58

### 1 はじめに

大気中の浮遊粒子 Particulate Matter (PM) の大きさは、直径で数 nm から数十  $\mu\text{m}$  まで、様々である。PM は様々な発生源起源（自然起源や人為起源）を持ち、主に炭素、イオン、元素成分から構成されている。大気中の微小粒子状物質（PM<sub>2.5</sub>、粒径 2.5  $\mu\text{m}$  以上の粒子を 50%カットした粒子）は、人間へ健康被害を引き起こす<sup>1,2</sup>。日本では PM を原因とした大気汚染の健康影響が懸念されており、特に大都市における沿道では問題視されている。浮遊粒子状物質 Suspended Particulate Matter (SPM、粒径 10  $\mu\text{m}$  以上の粒子を 100%カットした粒子) と PM<sub>2.5</sub> の環境基準はそれぞれ 1973 年と 2009 年に定められた。SPM の環境基準がほぼ達成されているのに対し、PM<sub>2.5</sub> の達成率は 2015 年における自動車排出ガス測定局（以下、自排局）の有効測定局 219 局のうち 58.4%であり<sup>3</sup>大阪市ではすべての測定局で未達成であった。

大気汚染濃度は、大気汚染観測地点で自動測定装置を用いて測定されている。しかし、測定局数は限られており、沿道大気汚染状況を把握できていない地点が存在している可能性が高い。そこで、本研究では、バイオモニタリングによる大気汚染濃度状況の把握に着目した。バイオモニタリングは経済性に優れ、容易に多地点観測が可能であり、手法の自由度が高い等の利点がある。研究の対象地域は、日本で 3 番目に大きい都市である大阪市の沿道とし、バイオモニターは沿道に多数植樹されている落葉樹であるイチョウの葉<sup>4,5,6</sup>とした。葉の表面に付着した粒子の元素分析は、公益社団法人日本アイソトープ協会仁科記念サイクロトンセンター (NMCC) の Particle Induced X-ray Emission (PIXE) システムにより行った。以上の方法により、バイオモニタリングを用いた大気汚染推定手法の確立及び大阪市沿道の大気汚染状況の把握を本研究の目的とした。本報告では、2014 年から 2016 年のデータを用い、(1) 分析結果の採取時期による変動、(2) バイオモニタリング結果と発生源プロファイル<sup>18</sup> の比較、(3) バイオモニタリング結果と近傍自排局における SPM 粒子中の元素の比較、(4) イチョウとケヤキのバイオモニタリング結果の比較について結果を示した。

## 2 方法

### 2.1 葉の採取

葉の採取地点は、イチョウが植樹されている主要幹線道路の御堂筋 (A-1~A-5)、新なにわ筋 (B-1~B-7) の計 12 地点及びケヤキが植樹されている今里交差点とした。それぞれの位置は図 1、代表的な採取地点の写真は図 2 に示すとおりである。

御堂筋は、大阪市内の中心部を南北に走る大阪を代表する 6 車線の幹線道路であり、沿道には中高層の建物が連担し、約 970 本のイチョウが植樹されている。平成 22 年度 (2010 年度) 道路交通センサス<sup>7</sup>による地点別の日交通量は表 1 に示すとおりである。A-2~A-3 区間では 51,748 台、A-4~A-5 区間では 37,623 台であり、大型車混入率は 5.8~6.5% である。A-1 地点では御堂筋本線は高架となり、採取はその側道 (平面道路) の沿道とした。A-1 地点の日交通量は 9,145 台であり、大型車混入率は 10.7% である。

新なにわ筋は、大阪市内の西方を南北に走る 6 車線の幹線道路であり、沿道にはイチョウやクスノキ等が植樹されている。平成 22 年度 (2010 年度) 道路交通センサス<sup>7</sup>によると、日交通量は B-1~B-5 区間で 28,479 台、大型車混入率は 13.2% である。B-1~B-3 区間は新なにわ筋の上を阪神高速道路が高架道路として走っている。B-6~B-7 区間の日交通量は 42,071 台、大型車混入率は 28.7% であり、測定地点の中で最も高い値である。

A-2 及び A-6 地点の近傍には、大阪市の自動車排出ガス測定局 (自排局) がある。A-2 地点近傍の梅田新道局では、平成 27 年度 (2015 年度) の SPM の平均濃度は 0.024 mg/m<sup>3</sup>、NO<sub>2</sub> の年平均濃度は 0.028 ppm である<sup>8</sup>。B-6 地点の近傍の住之江交差点局では、SPM の観測は実施されておらず、NO<sub>2</sub> の年平均値は 0.029 ppm である<sup>8</sup>。両自排局ともに PM<sub>2.5</sub> の観測はされていないが、大阪市内では全測定局 (一般局、自排局) で PM<sub>2.5</sub> の環境基準を超過していることから、本調査の測定地点でも PM<sub>2.5</sub> の環境基準を超過しているものと推測される。

表 1 採取地点近傍の交通量<sup>7</sup>

地点	A-1	A-2~A-3	A-4~A-5	B-1~B-5	B-6~B-7
交通量 (台/日)	9,145	51,748	37,623	28,479	42,071
大型車混入率 (%)	10.7	5.8	6.5	13.2	28.7

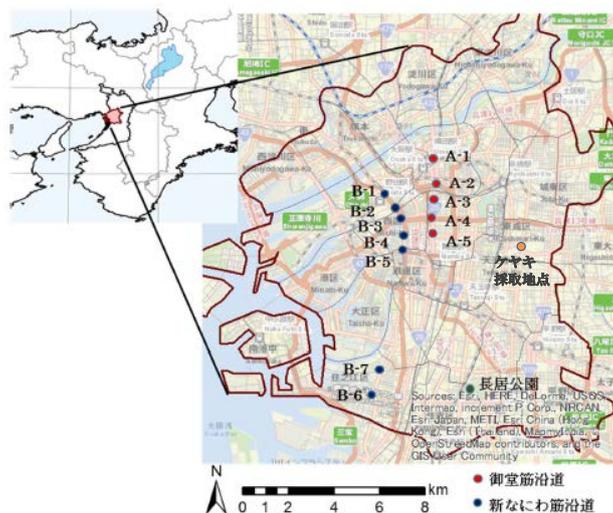


図 1 採取地点位置



図 2 採取地点の様子

## 2.2 試料作製

PIXE 分析用試料の作製は次の手順で行った。採取した葉を 300 mL の 100%エタノールに浸し、超音波洗浄器（本多電子、W-103T）にかけ、葉表面に付着した粒子をエタノール溶液中に脱離した。超音波洗浄後、エタノールから取り出した葉をスキャナにかけてスキャンし、画像処理を行うことで葉面積を測定した。また、葉を取り除いた後のエタノールはろ過装置（アドバンテック KO-47）、吸引装置（アズワン、DAS-01）を用いて吸引ろ過にかけ、PTFE フィルター（堀場製作所、TFH-25R）に粒子を捕集した。吸引ろ過は 0.02 MPa の条件で行った。ろ過後のフィルターは自然乾燥により乾燥させた。また、ろ過前後で電子天秤（ザルトリウス、BP211D）によりフィルターの質量測定を行い、質量の差を粒子質量とした。

## 2.3 PIXE 分析

作製した試料は、NMCC 保有の PIXE 分析装置にて元素分析を行った。世良ら<sup>9</sup>に従い、小型のサイクロトロンから 2.9MeV のプロトンビーム（6 mmφ）を試料に照射し、発生した特性 X 線を低エネルギー用と高エネルギー用の Si(Li)検出器で同時に検出することでスペクトルを得た。X 線吸収装置として、厚さ 300 μm の Mylar 吸収体を利用した。スペクトルからピーク面積を解析するため、PIXE 用スペクトル解析プログラム SAPIX(Spectrum Analysis for PIXE)を利用した。また、ピーク面積から定量値を求める方法は外部標準法<sup>10</sup>を利用した。PIXE による元素分析の結果、一度でも検出された元素は 32 元素であったが、うち 12 元素は半分以上の試料において測定元素質量が検出下限値の 1/2 を下回り、データの信頼性が低いため、本研究の対象元素から除外した、したがって、本研究では 20 元素（Na、Mg、Al、Si、P、S、Cl、K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Sr、Zr、Pb）を対象に解析を行った。また、葉面積当たりの元素の質量は、(1)式を用いて算出した。

$$m_i = \frac{m_{p,i}A_{ef}}{A_{leaf}} \quad (1)$$

$m_i$  : 元素  $i$  の単位葉面積当たりの質量

$m_{p,i}$  : フィルターの単位有効面積当たりの元素の質量

$A_{ef}$  : フィルターの有効面積

$A_{leaf}$  : 葉面積

### 3 結果

#### 3.1 元素質量の時間経過による変動

沿道採取地点における、単位葉面積当たりの総元素質量を図 3、総粒子質量を図 4 に示した。地点ごとで値の大きさにばらつきはあるものの、平均では 2016 年秋を除いて、春夏秋と時間が経過するにつれて総元素質量、総粒子質量ともに増加しており、イチョウの葉の表面には粒子が蓄積していくことが示唆された。このような時間変動は Martínez-Carrillo et al.<sup>11</sup>の結果と一致しており、信頼性の高い結果が得られたと考えられる。また、総粒子質量に対する総元素質量の比を図 5 に示した。総元素質量と総粒子質量と同様、2016 年秋は著しく小さい値を示した。したがって、2016 年秋の PIXE 分析結果及び総粒子質量は信頼性が低いと判断し、他の採取時期との平均を算出する際には計算から除外することとした。総元素質量及び総粒子質量は、採取地点別に見ると全ての地点で必ずしも増加しておらず、他の値と比較して突出した値を示す試料も見受けられた。主な理由として、選定した葉の差が考えられる。本研究では、原則毎回同じ樹から葉を採取しているが、採取する葉については明確な基準を設けていない。発芽して日の浅い葉は大気への曝露時間が短く、蓄積している粒子の量が他の葉と異なるため、このような葉から試料を作製した場合に小さな値を取りうると推察される。今後は、特異な値が生じないように、葉の選定基準を設け、高精度な結果を得ることが必要とされる。

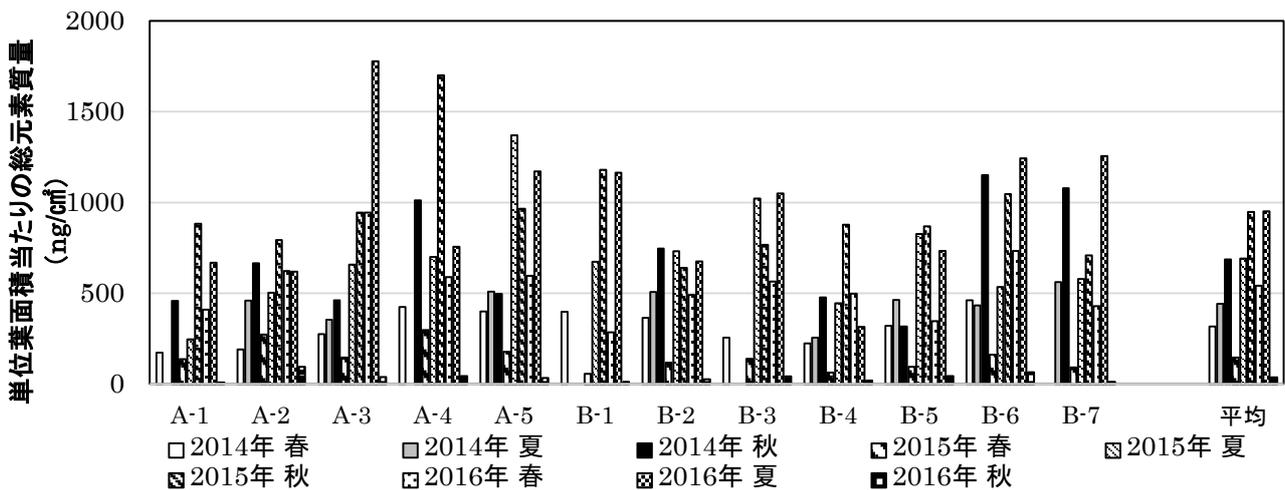


図 3 沿道における各採取地点及び平均の単位葉面積当たりの総元素質量

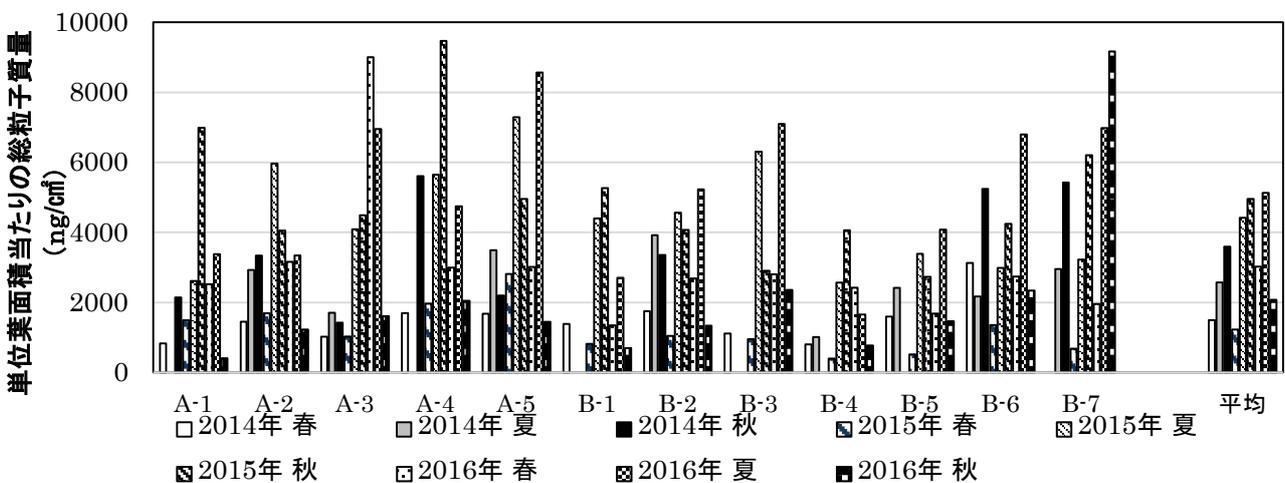


図 4 沿道における各採取地点及び平均の単位葉面積当たりの総粒子質量

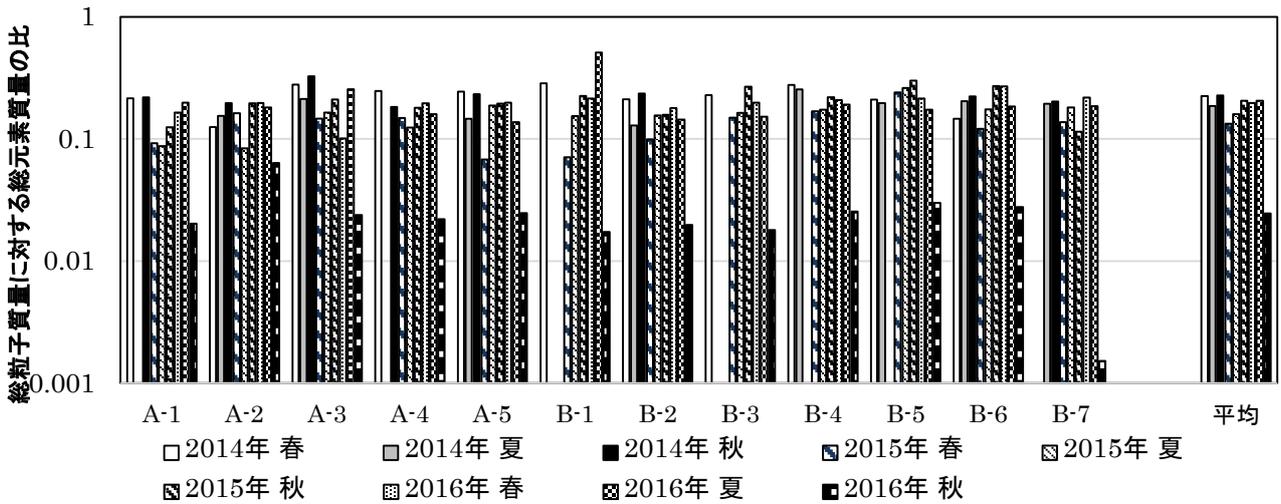


図5 沿道における各採取地点及び平均の総粒子質量に対する総元素質量の比

### 3.2 採取時期別の元素質量比

沿道採取地点における総元素質量に対する各元素質量の比を春の値で基準化した結果を図6に示した。また、採取時期が異なる場合の元素質量比の差を検討するため有意差検定を行った。採取時期による差がないものはV、Ni、Zn、Srの4元素のみであり、多くの元素の質量比が採取時期により変動した。Na、Mg、Al、Si、P、S、Cl、K、Caは春に大きな値を示す傾向にあり、Ti、Cr、Mn、Fe、Cu、Zr、Pbは比較的夏や秋で大きい値を示す傾向にあった。

春に大きい値を示した元素は、黄砂による元素成分と考えられる。S. L. Gong et al.<sup>12</sup>が行った黄砂の元素組成分析の結果では、Si、Ca、Al、Fe、K、Mgが確認された。また、黄砂が大陸より長距離輸送されるような気象条件では、硫酸化物(硫酸塩)や海塩粒子等の化学物質が共に輸送される<sup>13</sup>ことが知られており、Yamada et al.<sup>14</sup>では、黄砂イベント時にリンの乾性沈着量が増大したという知見がある。本研究においても、黄砂の元素成分並びにNa、Cl、S、Pが春に大きな値を示していたため、春の分析結果には黄砂の影響が大きいことが示唆された。一方夏秋に大きな値を示した元素は、既往文献において道路粉塵やブレーキ粉塵、自動車排出ガス等の交通由来の発生源からの排出が報告されている<sup>15-17</sup>。春から夏秋にかけて葉に粒子が蓄積されるにつれて、元素質量比が大きくなったものと考えられる。

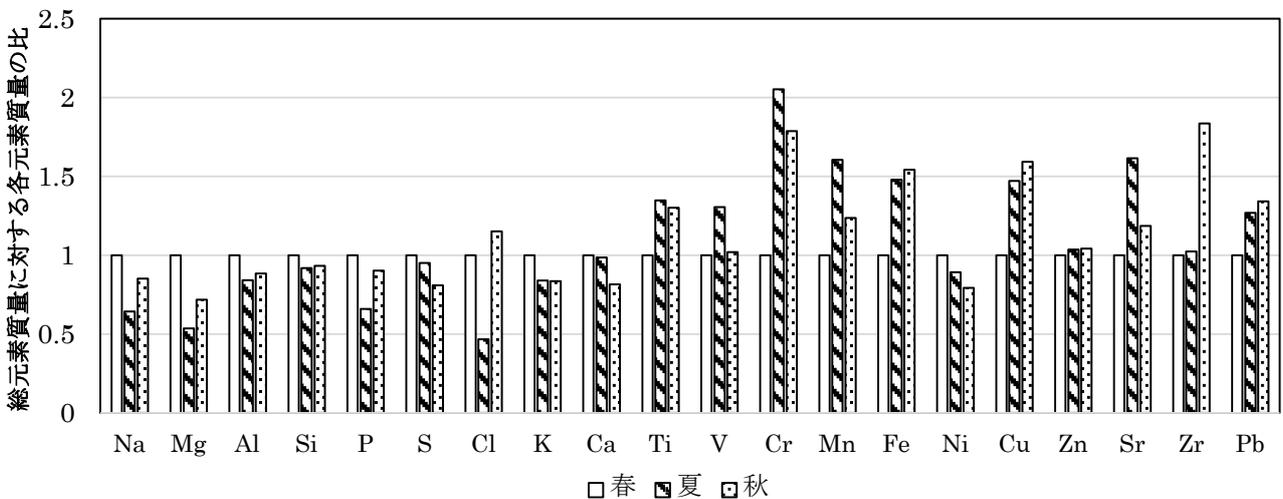


図6 沿道採取地点における総元素質量に対する各元素質量の比(春の値で基準化)

### 3.3 バイオモニタリング結果と発生源プロファイルの比較

本研究のバイオモニタリング手法で沿道の特徴を捉えられているかを検討するために、既存の発生源プロファイルデータ<sup>18</sup>と比較を行った。発生源プロファイルデータは、CMB (Chemical Mass Balance) 法を用いて沿道の発生源寄与解析を行った際に用いられたものである。本研究で測定した元素と発生源プロファイルデータで共通していた元素 (Na、Al、K、Ca、V、Cr、Mn、Fe、Zn) について、総元素質量に対する各元素質量の比を用いてバイオモニタリング結果と発生源プロファイルデータを比較した結果を図7に示した。バイオモニタリング結果は、道路粉塵とブレーキ粉塵のプロファイルデータと概ね一致し、自動車排出ガスもV、Zn以外の元素についてはほぼ同様の質量比を示した。したがって、バイオモニタリング結果は、交通由来の元素質量比と概ね一致しており、沿道の特徴を捉えられていることが示唆された。

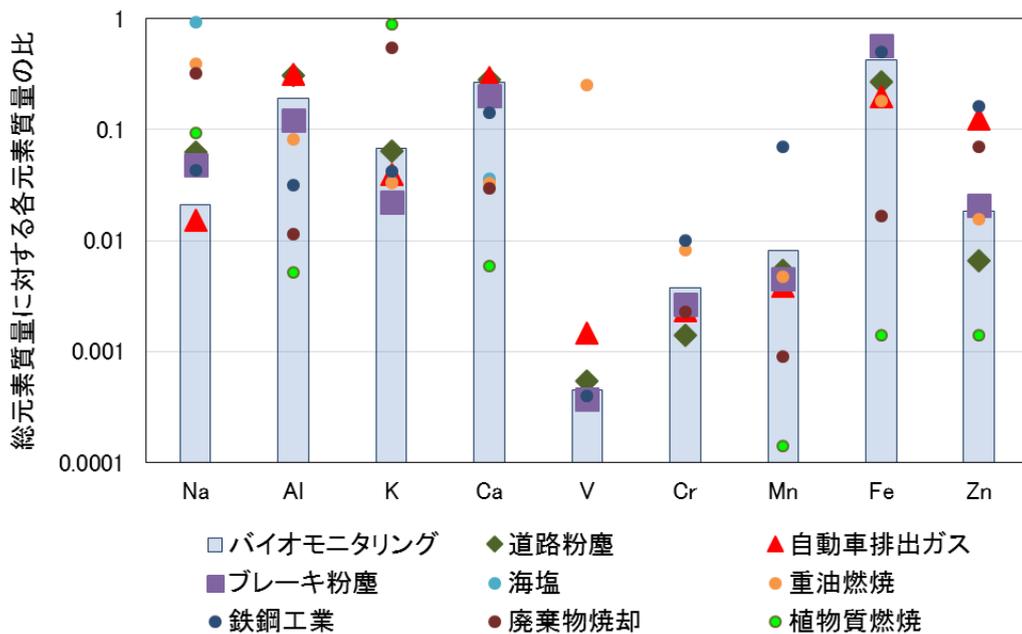


図7 バイオモニタリング結果と各発生源プロファイルデータの比較

### 3.4 バイオモニタリング結果と近傍自排局におけるSPM粒子中の元素の比較

本研究手法が大気環境の特徴を捉えられているか検証を行うため、A-2地点のバイオモニタリング結果と近傍の自排局(梅田新道局)で捕集されたSPM粒子の元素分析結果を比較した。梅田新道局はA-2地点から約80m離れた御堂筋沿いに位置しており、両者の大気環境は類似していると考えられる。

SPMの分析対象期間は、2014年春は4月28日～5月18日、2014年夏は7月1日～21日と採取時期別に設定した。2015年においては、発芽から粒子の蓄積を考慮し、4月2日からそれぞれの季節の採取日の前日までを対象とした。したがって、2015年春は4月2日～5月13日、2015年夏は4月2日～7月30日、2015年秋は4月2日～10月7日とした。SPMのPIXE分析用試料は、採取時期別に対象期間分のテープろ紙を用い、イチョウの葉と同様の方法で作成し、PIXE分析を行った。

採取時期で平均したA-2地点及びSPMにおける総元素質量に対する各元素質量の比を図8に示した。Mg、P、K、Cu、Zn以外の元素において、1%有意水準で有意な差が認められた。Al、Si、Cl、Ca、Ti、Cr、Sr、Zrでは、A-2地点のバイオモニタリング結果の方が大きな値を示し、Na、S、V、Mn、Fe、Ni、Pbでは、SPM分析結果で大きな値を示した。

SPMは、粒子径10μmで100%の捕集効率を持つ分粒装置を透過する粒子であるため、10μmを超える粒子は100%カットされているが、イチョウの葉には10μmを超える粒子が多く存在していることが推測される。Al、Si、Ca、Ti、Fe、Sr等が含まれる土壌粒子は、5μm程度で粒子径のピークを持ち、10μmを超

えるものも多く存在する<sup>19</sup>ことが知られている。バイオモニタリング結果の方が Al、Si、Ca、Ti、Sr の質量比が大きくなっているのは、捕集できる粒子径の違いに起因しているものと考えられる。一方、SPM の方が元素質量比が大きい Na、S、V、Mn、Fe、Ni、Pb は、大気中で様々な化合物を形成するが、多くが水溶性を示すことが知られている<sup>19</sup>。このことから葉に蓄積したのちも雨などで葉から流出しやすく、SPM で大きな値となったことが考えられる。以上から、葉上には粒子径の大きい粒子に含まれる元素質量比は大きく、葉から流出しやすいものは質量比が小さいことが示唆された。

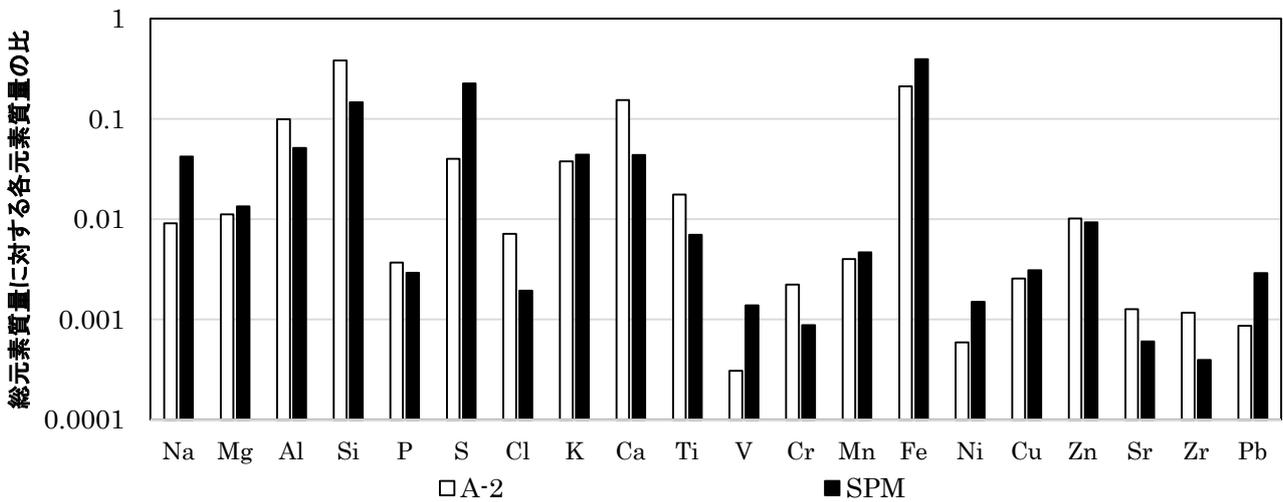


図8 A-2 地点及び SPM の総元素質量に対する各元素質量の比

### 3.5 イチョウの葉とケヤキの葉を用いたバイオモニタリング結果の比較

本研究手法の他の樹種への適用可能性を検証するため、ケヤキの葉を用いたバイオモニタリングを行い、イチョウの葉を用いた結果との比較を行った。総元素質量に対する各元素質量の比較は図9に示すとおりである。各元素において、1%有意水準で有意な差が認められたのは Sr のみであり、PIXE 分析により測定できる元素の構成比は概ね一致していた。したがって、特定の樹種ではなく、幅広い植物へ応用できる可能性が示唆された。

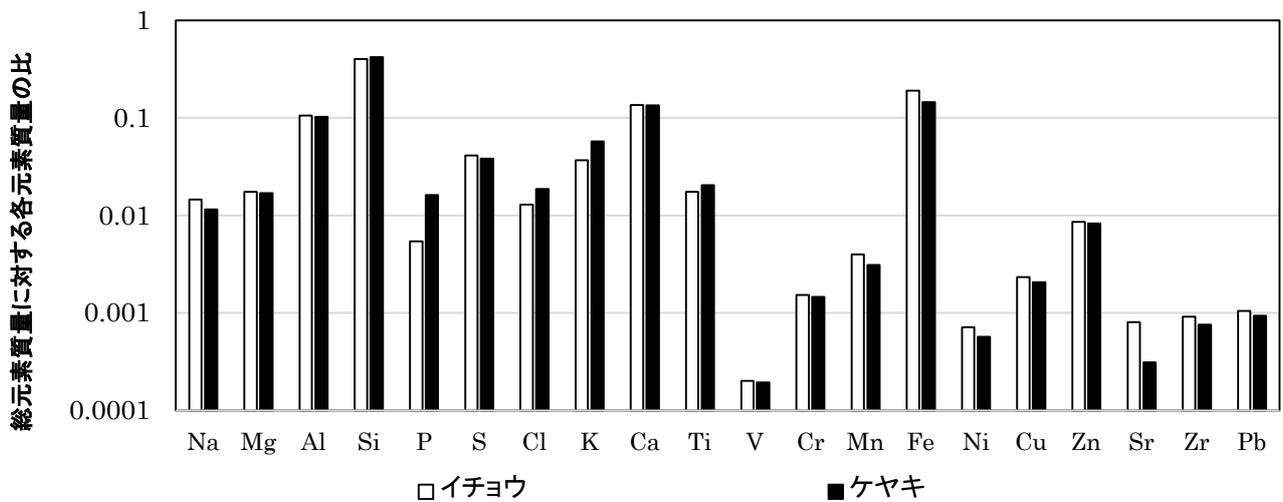


図9 イチョウとケヤキの総元素質量に対する各元素質量の比

## 4 結論

大阪市の主要幹線道路において、イチョウの葉をバイオモニターとして2014年から2016年の春、夏、秋の計9回採取し、葉に付着した粒子の元素をPIXEシステムを用いて分析した。PIXEシステムにより検出された20元素(Na、Mg、Al、Si、P、S、Cl、K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Sr、Zr、Pb)を対象に分析結果について解析を行った。

- (1)葉に蓄積した粒子および元素質量は時間経過に伴い増加する。
- (2)採取時期によって元素質量比の大きさが異なり、春には黄砂、夏秋は交通由来発生源の影響が大きい。
- (3)バイオモニタリング結果は、交通由来の発生源プロファイルと概ね一致し、沿道の特徴を捉えられていることが示唆された。
- (4)葉に蓄積する粒子と自排局で捕集された粒子はほとんど一致せず、その理由として粒子径の違いと葉からの脱離しやすさが考えられる。
- (5)イチョウの葉とケヤキの葉を用いた場合の元素質量比は概ね同程度であり、幅広い植物への適用可能性が示唆された。

以上から、バイオモニタリング手法は沿道大気汚染推定において有効な手法であることが示唆された。

今後の課題は下記に示すとおりである。

- ・同採取時期・同地点におけるPIXE分析結果のばらつきを抑えるため、葉年齢を均一化するような選定基準を設ける必要がある。
- ・本研究手法の適用範囲を拡大するため、イチョウ、ケヤキ以外のバイオモニターを用いて解析を行う必要がある。
- ・SPMと葉の表面粒子の粒径の違いを確認するため、走査型電子顕微鏡(SPM)により観察する必要がある。

## 参考文献

1. Krewski, D, Burnett, R.T., Goldberg, M.S., Hoover, K., Siemiatycki, J., Jerrett, M., Abrahamowicz, M.& White, W.H., “Reanalysis of the Harvard Six Cities study and the American Cancer Society study of particulate air pollution and mortality”, MA: Health Effects Institute, Environmental Quality Standards (2000)
2. Pope, C.A., 3rd., 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” JAMA, 287, pp. 1132-1141 (2002)
3. 環境省, 平成27年度 大気汚染の状況 <http://www.env.go.jp/press/files/jp/105329.pdf>
4. K. Szczepaniak and M. Biziuk, “Aspects of the biomonitoring studies using mosses and lichens as indicators of metal pollution”, Environmental Research, 93, pp. 221–230 (2003)
5. M. Tomašević, Z. Vukmirović, “Characterization of trace metal particles deposited on some deciduous tree leaves in an urban area”, Chemosphere, 61, pp. 753–760 (2005)
6. Material like a minute particle examination working group “Consideration report about receptor model” pp.372 (2011)
7. Ministry of Land, Infrastructure, Transport and Tourism “Fiscal year 2010 average weekday 24-hour traffic volume” General Traffic Volume Survey, (Road Traffic Census) (2010)
8. 平成28年版 大阪府環境白書 二酸化窒素濃度(NO<sub>2</sub>) [自動車排出ガス測定局] <http://www.pref.osaka.lg.jp/attach/11815/00237046/S03-12-3.pdf>
9. K. Sera, T. Yanagisawa, H. Tsunoda, S. Hutatukawa, Y. Saitoh, S. Suzuki, H. Orihara, “Bio-PIXE at the Takizawa facility (Bio-PIXE with a baby cyclotron)”, Int. J. PIXE, 2, pp. 325–330 (1992)

10. Sera, K., Futatsugawa, S. and Saitoh, K., “Method of Quantitative Analysis Making Use of Bromine in a Nuclepore Filter”, *Int'l Journal of PIXE*, 7-1,2, pp. 71-85 (1997),
11. M.A. Martinez-Carrillo, C. Solis, E. Andrade, K. Isaac-Olive, M. Rocha, G. Murillo, Rosa Icela Beltran-Hernandez, C.A. Lucho-Constantino, “PIXE analysis of *Tillandsia usneoides* for air pollution studies at an industrial zone in Central Mexico”, *Microchemical Journal*, 96, pp. 386–390 (2010)
12. S. L. Gong, X. Y. Zhang, T. L. Zhao, I. G. McKendry, D. A. Jaffe, N. M. Lu, “Characterization of soil dust aerosol in China and its transport and distribution during 2001 ACE-Asia: 2. Model simulation and validation”, *JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH*, 108, 2003
13. 日本学術会議、黄砂・越境大気汚染物質の地球規模循環の解明とその影響対策、2010
14. M. Yamada, S. Takeda, K. Tamura, Y. Shiota, H. Yoshimura, “Nutrient supply fluxes from atmosphere to ocean at the eastern East China Sea”, 長崎大学水産学部研究報告 第94号, 2013
15. 福崎紀夫、谷中隆明、漆山佳雄、霜鳥達雄、市川義夫、道路粉じんによる大気汚染実態把握のための基礎的検討、新潟公害研報告、1983
16. 渡邊泉、前畑亜希子、尾崎宏和、久野勝治、日光国立公園尾瀬周辺における道路粉塵の重金属濃度とその地理的分布および季節変動 -1999年の調査-、*環境科学会誌* 15、113–125、2002
17. McKenzie C. H. Lim, “Chemical and physical characterization of aerosols from the exhaust emissions of motor vehicles”, *QUT ePrints Archive*, 2007
18. 東京都環境局、東京都微小粒子状物質検討会 レセプターワーキング報告書、2011
19. 環境省 中央環境審議会大気環境部会、微小粒子状物質環境基準専門委員会報告、2009

## Estimate of roadside air pollution with a biomonitoring method

Y. Mihara<sup>2</sup>, H. Murashige<sup>1</sup>, K. Moriguchi<sup>1</sup>, H. Shimadera<sup>1</sup>, T. Matsuo<sup>1</sup>,  
A. Kondo<sup>1</sup>, T. Matsui<sup>2</sup>, N. Harai<sup>2</sup>, M. Shigeyoshi<sup>2</sup> and K. Sera<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Osaka University  
2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871, Japan

<sup>2</sup> Chuo Fukken Consultants Co., Ltd.  
4-11-10 Higashi-nakajima, Higashi-yodogawa, Osaka 533-0033, Japan

<sup>3</sup> High Energy Medical Research Institute for Biomedical Sciences of Iwate Medical University  
19-1 Uchimaru, Morioka, Iwate 020-0603, Japan

### Abstract

Though air pollution due to atmospheric particulate matter has been a serious problem in Japan, it is difficult to measure atmospheric particulate matter in widely roadside areas with the limited number of the stations. Therefore we focused on biomonitoring technique with ginkgo leaves. Ginkgo leaves were collected along major arterial roads in spring, summer and autumn in 2014, 2015 and 2016. The particles retained on leaves were removed by ultrasonic cleaning into ethanol solution. The ethanol solution including particles was suctioned by an aspirator. Particles were collected on PTFE filter. Particles on filter were quantified by Particle Induced X-ray Emission (PIXE) analysis. The total mass and the total element mass (20 elements: Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr, Zr, Pb) on leaves increased in turn on autumn, summer and spring. It suggested that atmospheric particulate matter accumulated on leaves day by day. Particle on leaves were affected by yellow sand in spring, and by traffic related sources in summer and autumn. The weight rate of elements of road dust and brake wear dust were nearly equal to those of particles on leaves in all seasons and at all locations. The weight rate of elements of particle on leaves were not so equal to those of SPM measured by roadside monitoring station, because particle more than 10  $\mu\text{m}$  can attach to leaves and the water soluble particles on leaves are easily washed out by rain. The weight rate of elements of particle on zelkova leaves were nearly equal to particle on ginkgo leaves. It suggested that biomonitoring technique can be applied to other species of plants. These results showed that biomonitoring technique is the effective method to assess roadside air pollution.