

交通との関係に着目した大阪市道路沿道の金属元素濃度解析

三原幸恵²、守口 要¹、村重陽志¹、嶋寺 光¹、松尾智仁¹、

近藤 明¹、松井敏彦²、原井信明²、重吉実和²、世良耕一郎³

¹大阪大学

565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1

²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

³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

現在日本では、自動車排出ガスの対策として「自動車から排出される窒素酸化物及び粒子状物質の特定地域における総量の削減等に関する特別措置法」(2001年)(以下、自動車NO_x・PM法)が施行されている。対象地域は大気汚染が著しい地域の埼玉県、千葉県、東京都、神奈川県、愛知県、三重県、大阪府、兵庫県が指定されている¹。これらの地域を含め、日本全国では大気汚染物質常時監視測定局により大気汚染状況が把握されている。

近年大阪府では、NO₂・SPMともに、強い黄砂の影響を受けた平成23年を除き、概ね全ての測定局で環境基準を達成しており、年平均濃度についても緩やかな減少傾向で推移している²。しかし、汚染物質濃度は幹線道路沿い等の排出源近傍で局所的に高くなることが知られている³。測定局の設置場所や数は限られており、局所的な高濃度汚染を検出する程の空間解像度の観測は望めない。局所的な汚染にも対応した観測を行うために、測定局を増やすことはコストや設置場所の観点から現実的ではない⁴。そこで、本研究ではバイオモニタリングに着目した。

バイオモニタリングを用いた環境調査手法は、経済性に優れているとともに、多地点測定が容易である。本研究では、高密度な自動車交通の影響を受ける大阪市沿道を対象に街路樹のイチョウの葉をバイオモニターとし、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目的に、2014年度から研究を継続している。2016年度までの成果として、(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、(2)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⁵と概ね一致、(4)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。(5)葉に蓄積する粒子と自排局で捕集されたSPMの元素質量比は、粒子径の違いと葉からの降雨等による脱離しやすさにより、ほとんどの元素で一致しないことが挙げられるが、バイオモニタリング結果と交通量との関連性が示されていないことが課題である。そこで、本報告では、前年度に引き続きバイオモニタリングの有用性を把握するとともに、交通量との関係について検討した結果を示した。

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)、大型車交通量の多い弁天町付近(E-1~E-2)、自動車NO_x・PM法対象外の京都国道の2地点(F-1~F-2)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27年度(2015年度)道路交通センサス⁶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5.1%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8.7%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27年度(2015年度)道路交通センサスによると、日交通量はB-1~B-5区間で28,479台、大型車混入率は12.4%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39,689台、大型車混入率は30.1%である。

弁天町付近は、大型車交通量が多くディーゼルエンジンに由来する大気汚染物質の影響を確認できると考えられる。平成27年度(2015年度)道路交通センサスによると、日交通量は32,327台、大型車混入率は32.5%と大型車交通量が多い。なお、E-1、E-2では2017年春・夏・秋に採取を行った。

京都国道は、自動車NO_x・PM法規制対象外であり、規制対象の大阪市よりも大気汚染濃度が高いと推測される。平成27年度(2015年度)道路交通センサスによると、日交通量は52,631台、大型車混入率は22.4%である。なお、F-1、F-2では2017年秋に採取を行った。

表1 採取地点近傍の交通量⁶

地点	A-1	A-2~A-3	A-4~A-5	B-1~B-5	B-6~B-7	E-1/E-2	F-1~F-2
交通量(台/日)	9,145	51,748	37,623	28,479	39,689	32,327	52,631
大型車混入率(%)	8.7	5.1	5.1	12.4	30.1	32.5	22.4



図1 採取地点位置



図2 採取地点の様子

2.2 試料作製

PIXE 分析用資料の作製は次の手順で行った。採取した葉を 300 mL のエタノール溶液に浸し、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、エタノール溶液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吸引装置（アズワン、DAS-01）を用いて吸引ろ過（アドバンテック、KGS-04）にかけ、PTFE フィルター（堀場製作所、TFH-25R）に粒子を捕集した。吸引装置は 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、公益社団法人日本アイソトープ協会仁科サイクロトロンセンター（NMCC）保有の PIXE 分析装置にて元素分析を行った。世良ら⁷に従い、小型のサイクロトロンから 2.9 MeV のプロトンビーム（6mmφ）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⁸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) の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 の単位面積当たりの質量

$m_{p,i}$: 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捕集粒子量を図3に示した。地点ごとに値の大きさにばらつきはあるものの、全ての地点において春から夏にかけて捕集粒子量が増加し、半数の地点において夏から秋にかけて増加した。このことから、時間が経過するにつれて捕集粒子量が増加し、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.⁹の結果と一致した。2016年秋のPIXE分析結果及び捕集粒子量は著しく小さい値を示したため、信頼性が低いと判断し、平均の計算から除外することとした。

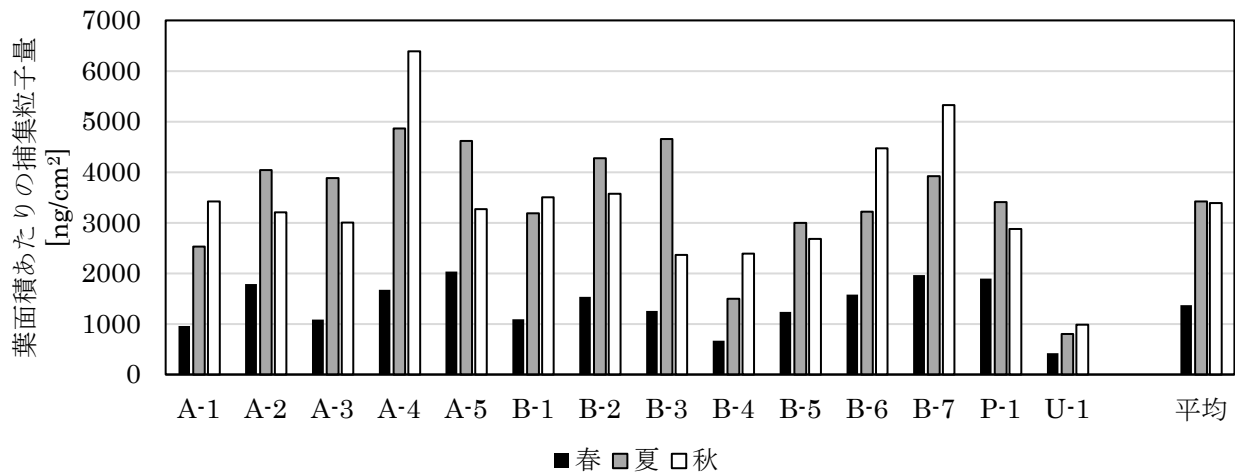


図3 沿道における各採取地点及び平均の単位葉面積当たりの捕集粒子量

3.2 バイオモニタリング結果と発生源プロファイルの元素質量比比較

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⁵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4に示した。なお、バイオモニタリング結果は、2014年春~2017年秋 (2016年秋は除く) のA-1~B-7の測定値を平均したものである。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。

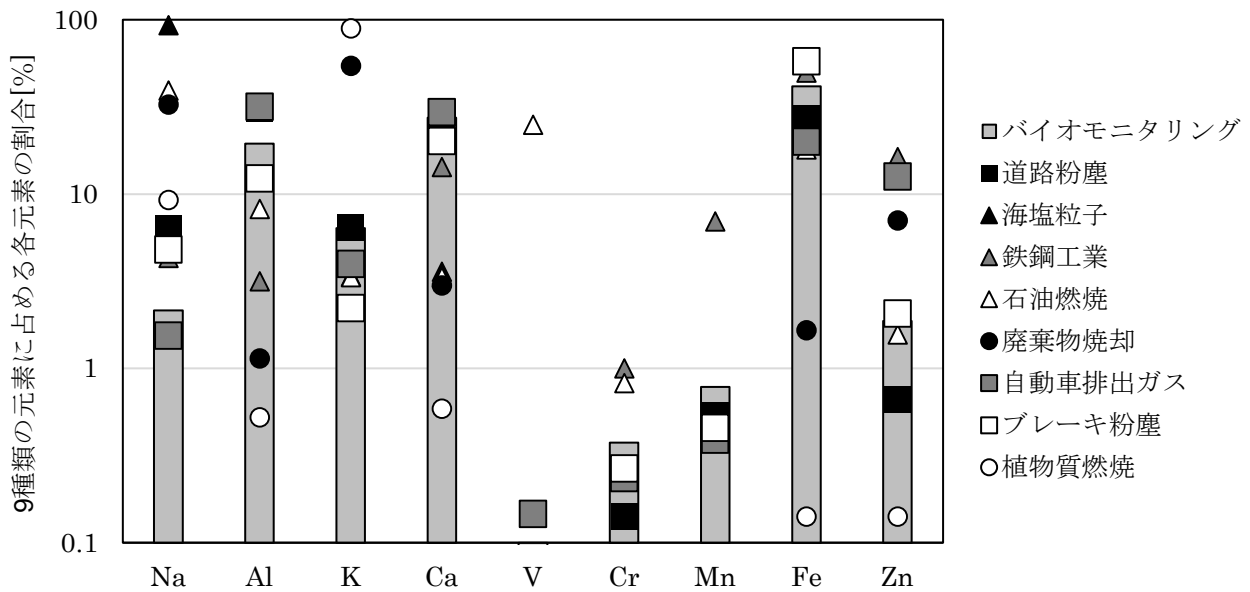


図4 バイオモニタリング結果と各発生源プロフィールデータの比較

3.3 自動車 NO_x・PM 法の規制の有無による元素の組成比の違い

大阪市内は、自動車 NO_x・PM 法の規制対象であるため、大阪市内の採取のみでは大型車に特徴的な元素量の挙動を測定できない可能性がある。そこで、2017 年秋では、自動車 NO_x・PM 法規制対象外の京都国道沿道のうち、京都府京都市大手筋交差点付近 (F-1)、横大路交差点付近 (F-2) において、イチョウの葉の採取を行い、粒子の PIXE 分析を行った。2017 年秋における御堂筋 (A-2)、新なにわ筋 (B-6、B-7)、弁天町付近 (E-1、E-2)、京都国道 (F-1、F-2) 地点における単位葉面積あたりの各元素量を図 5 に、総元素質量に対する各元素質量の割合を図 6 に示す。単位葉面積あたりの各元素量は、Cr や Fe 等一部の元素で A-2 地点よりも、大型車交通量の多い B-6、B-7 地点で大きい値を示した。しかし、より大型車交通量の多い E-1、E-2 地点の方が小さい値を示した元素が複数あり、大型車交通量による元素量の特徴は見られなかった。また、自動車 NO_x・PM 法規制対象外の F-1、F-2 地点についても、大阪市内の地点よりも値が小さい元素が複数あり、自動車 NO_x・PM 法の規制の有無による差が見られなかった。総元素質量に対する各元素質量比は、Cl が F 地点で比較的高い値を示し、Cr、Mn、Fe が F 地点で低い値を示した。P は F-1 地点で観測されなかったものの、大型車交通量が多い地点で比較的高い値を示した。

今回の結果は、2017 年秋のみのデータであり、自動車 NO_x・PM 法の規制の有無による差を判断することは困難であった。今後さらにデータを積み重ねることで、自動車 NO_x・PM 法の規制の有無による差及び大型車に特徴的な元素量の挙動を確認することができると考えられる。

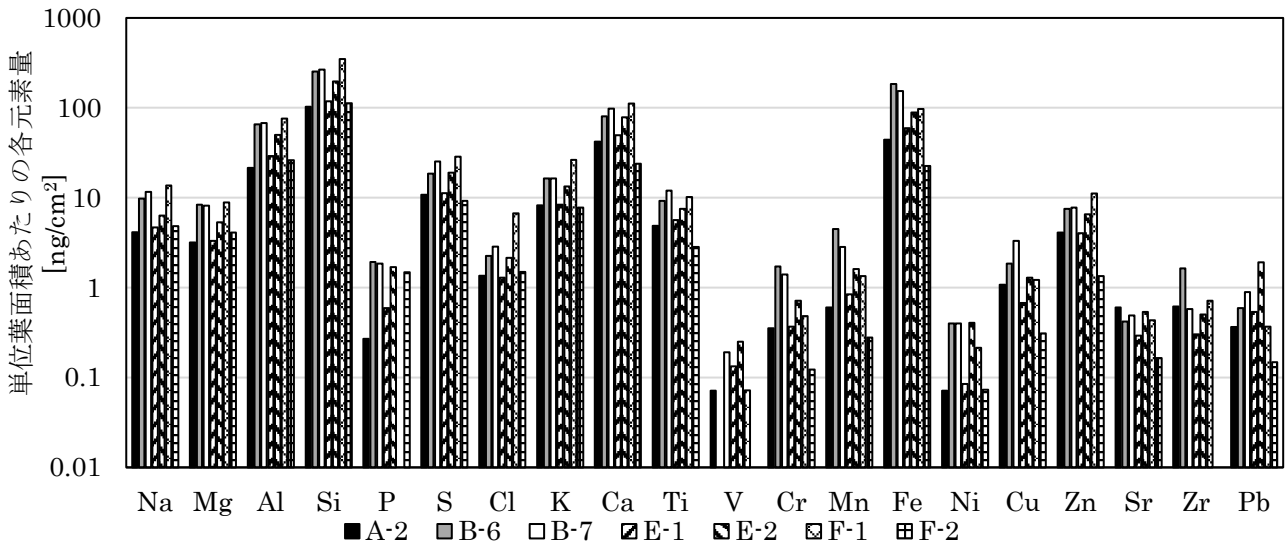


図5 自動車 NOx・PM 法の規制の有無による元素量の違い

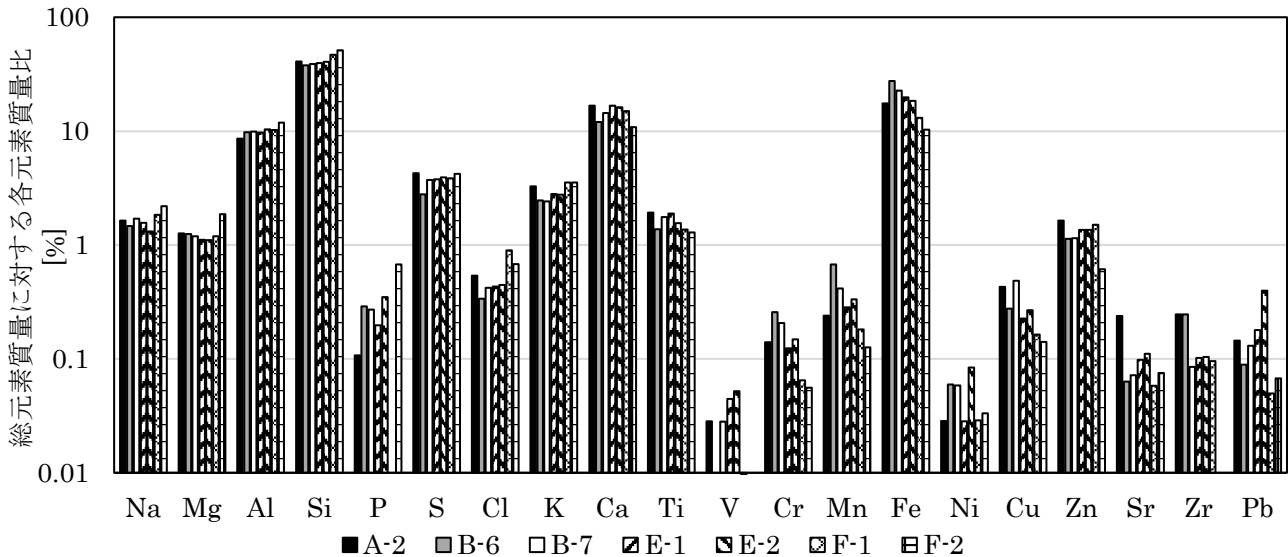


図6 自動車 NOx・PM 法の規制の有無による組成比の違い

3.4 交通量との相関

バイオモニタリング結果と交通量の関係及び交通による特徴が反映されるか検討するため、単位葉面積あたりの元素量と交通量の相関を確認した。ここで用いたバイオモニタリング結果は、大阪市沿道において、秋に採取した葉に付着した粒子の元素量とした。春に付着する粒子は、黄砂の影響が大きい²²と先行研究において指摘され、時間が経過し粒子の蓄積した秋が最も交通量の影響を受けると考えられる。したがって、A-1～A-5 地点、B-1～B-7 地点については、2014 年、2015 年、2017 年の秋に採取した葉上の粒子の元素量とした。全体交通量と各元素量の間で相関を確認したところ、対象元素のうち Na、Mg、Al、Si、S、Cl、Ca、Ti、Fe、Cu、Zn、Sr で弱い性の相関が見られ、決定係数は最高で 0.12 であった。

さらに、各元素量と大型車交通量の間には、Na、Mg、Al、Si、P、K、Ca、Ti、Cr、Fe、Ni、Cu、Sr、Zr で弱い正の相関が見られ、V と Mn で決定係数が 0.3 を上回り、全体交通量との相関よりも強い正の相関が見られた。また、総粒子量と大型車交通量の相関を確認したところ、決定係数 0.46 の正の相関が見られた(図 7)。

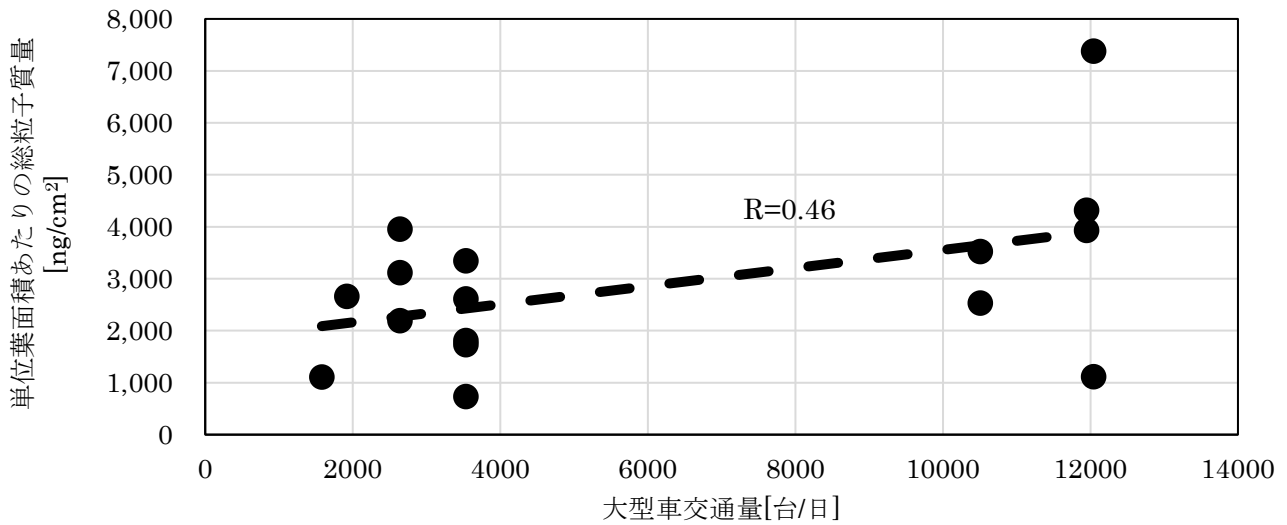


図7 大型車交通量と単位葉面積あたりの総粒子質量の相関

4 結論

本研究では、2014年から2017年の春、夏、秋に大阪市の主要幹線道路において、2017年春、夏、秋に弁天町付近において、2017年秋に京都国道沿道においてイチヨウの葉を採取し、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。粒子量及び元素量の特徴を解析し、交通量との相関、自動車NO_x・PM法の規制の有無による差について検討した。

- (1) 葉に蓄積した粒子および元素量は時間経過に伴い増加する。但し、夏から秋にかけての増加は半数の地点に限られた。
- (2) 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。
- (3) 2017年秋のみの結果では、大型車交通量による元素量の特徴は見られず、自動車NO_x・PM法の規制の有無による差は見られなかった。
- (4) 各元素量及び総元素量と全体交通量の間には、複数の元素で決定係数が0.1程度の弱い正の相関がある。また、各元素量と大型車交通量との間には、複数の元素で正の相関があり、決定係数は最大で0.3であった。総粒子量と大型車交通量との間には、決定係数0.46の正の相関があった。

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、バイオモニタリング結果と交通量の間には正の相関が見られた。

今後の課題は下記に示すとおりである。

- (1) 大型車交通量は、大小で地点数に偏りがあるため、大型車交通量と元素量の相関プロットに偏りがある。大型車交通量の異なる地点を追加し、元素量が線形増加することを裏付ける必要がある。
- (2) 自動車NO_x・PM法の規制の有無によるバイオモニタリング結果の違いを判断するには、2017年秋のみのデータでは不十分である。今後も継続して同地点での採取結果を蓄積していく必要がある。

参考文献

1. 環境省、自動車NO_x・PM法の手引き (2002), <http://www.env.go.jp/air/car/pamph2/04.pdf>
2. 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>

3. 環境省、微小粒子状物質健康影響評価検討会報告書 第4章 (2008)、
<http://www.env.go.jp/air/report/h20-01/mat04.pdf>
4. 片谷教孝、常時監視局の適正配置の考え方と実態、平成20年 大気環境学会 関東支部 講演会 (2008)
5. 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
6. 平成27年度 全国道路・街路交通情勢調査一般交通量調査 集計表、
<http://www.mlit.go.jp/road/census/h27/>
7. 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)
8. 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)
9. 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 (2010) 386–390

Measurement of roadside air pollution with a biomonitoring method and relation of traffic volume

Y. Mihara², K. Moriguchi¹, H. Murashige¹, H. Shimadera¹, T. Matsuo¹,
A. Kondo¹, T. Matsui², N. Harai², M. Shigeyoshi² and K. Sera³

¹Osaka University
2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871, Japan

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

³Cyclotron Research Center, Iwate Medical University
348-58 Tomegamori, Takizawa, Iwate 020-0603, Japan

Abstract

Though air pollution caused by atmospheric particulate matter has been a serious problem in Japan, it is difficult to measure atmospheric particulate matter at a lot of roadsides because of the limited number of the monitoring stations. Therefore we focused on biomonitoring technique with ginkgo leaves. Ginkgo leaves were collected along major arteria roads in Osaka City in spring, summer and autumn in 2014, 2015, 2016 and 2017, and in Kyoto City in 2017 autumn. 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 as time passed. The weight percentile of elements of road, brake wear and vehicle emission dust were nearly equal to those of particles on leaves in all seasons and at all locations. Thought automobile NO_x and PM act isn't applied to Kyoto City, there was no significant difference in chemical profiles between the results in Osaka City and Kyoto City,. The traffic volume and mass of elements had the positive correlation. Especially the amounts of the particles on leaves were strongly correlated with the large size car traffic volumes. These results suggested that biomonitoring technique is the effective method to assess roadside air pollution.