

バイオモニタリングによる道路近傍の環境濃度測定

北島育美¹、近藤 明¹、嶋寺 光¹、齊藤勝美²、松井敏彦³、重吉実和³、原井信明³、
世良耕一郎⁴、水野祐介⁵

¹大阪大学

565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1

²イサラ研究所

028-7302 岩手県八幡平市松尾寄木 1-500-82

³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

⁴岩手医科大学サイクロトロンセンター

020-0603 岩手県滝沢市留が森 348-58

⁵株式会社堀場製作所

601-8510 京都市南区吉祥院宮の東町 2

1 はじめに

大気中の浮遊粒子 (PM) の大きさは、直径で数 nm から数十 μm 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) をもち、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_{2.5}、粒形 2.5 μm 以上の粒子を 50%カットした粒子) は、人間の健康被害を引き起こす^{1,2}。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 (SPM、粒径 10 μm 以上の粒子を 100%カットした粒子) の大気環境質の基準と PM_{2.5} の基準はそれぞれ 1973 年と 2009 年に定められた。SPM の大気環境基準が、ほぼ達成されているのに対し、PM_{2.5} の大気環境基準の達成率は、2012 年における 123 か所の沿道大気汚染観測地点で 33.3%であり³、大阪では、全ての観測点で大気環境基準は未達成であった。

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、観測局数は限られており、沿道の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、本研究では沿道の樹木の葉に着目し、イチヨウの葉をバイオモニターとして利用^{4,5,6}することにより、大気汚染濃度状況把握の可能性を検討した。イチヨウは、落葉広葉樹であり、日本の沿道では多く植樹されている。対象地域は、日本で 3 番目に大きい都市である大阪市にある、沿道 12 地点と長居公園、大阪大学の計 14 地点とした。本報告では、バイオモニタリングの実験方法と、春、夏、秋の 3 回採取したイチヨウの葉の表面に付着した粒子の元素分析結果を述べる。元素分析は公益社団法人日本アイソトープ協会岩手県仁科記念サイクロトロンセンターの Particle Induced X-ray Emission (PIXE) システムにより行った。

2 測定地点

交通密度と大気汚染の関係を考慮して、大阪市の主要幹線道路を測定地点として選択した。図1に示した主要幹線道路沿いに植樹されているイチョウの樹12地点と長居公園、大阪大学の計14地点から葉を採取した。また、地点A-3、B-4、C-1、C-2の様子を図2に示した。地点A-1からA-5は高層ビルが立ち並ぶ御堂筋沿道に位置している。また、地点B-1からB-5は商業地と住居地が入り混じる新なにわ筋沿道に位置している。地点C-1とC-2は新なにわ筋沿道の商業地に位置している。

表1に、2010年度交通センサス結果⁷⁾から得たサンプリング地点近傍の交通量データを示す。交通密度は一日当たり9000から42000台となっており、また、地点C-1での大型交通量は29%であったが、地点C-1以外の地点では大型交通量は6から13%となっていた。

道路に近接している(約1~2m以内)イチョウの樹の高さ約3~5mの葉を採取した。採取は2014年5月13日(春)、7月25日(夏)、10月10日(秋)に行った。

表1 サンプリング地点近傍の交通密度

地点	A-1	A-2・A-3	A-4・A-5	B-1・B-5	C-1
交通密度 ⁷⁾ [車/日]	9,150	51,750	37,620	28,480	42,070
大型交通量の割合[%]	10.7	5.8	6.5	13.2	28.7

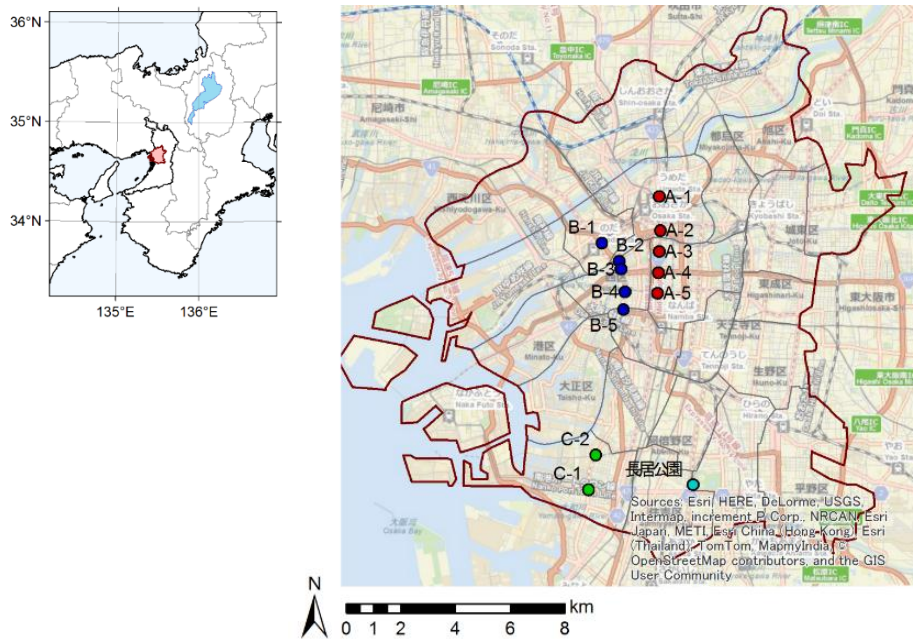


図1 採取地点



A-3

B-4

C-1

C-2

図2 A-3、B-4、C-1、C-2 地点の様子

3 方法

3.1 測定方法

PIXE 分析用試料作製手順を図 3 に示す。採取した葉を 300mL のエタノール溶液に浸し、超音波洗浄器（本多電子、W-103T）にかけて、葉表面に蓄積した粒子をエタノール溶液中に取り除いた。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（堀場製作所、TFH-25R）に粒子を捕集した。吸引装置は 0.02MPa の条件で行った。ろ過後のフィルタは自然乾燥により乾燥させた。また、フィルタはろ過前後で電子天秤（ザルトリウス、BP211D）により質量の測定を行い、これを粒子総量とした。PIXE 分析用試料は各地点 3 サンプルずつ作製を行った。作製した試料は公益社団法人日本アイソトープ協会岩手県仁科記念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⁸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（6mm φ）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 300μm 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⁹を利用した。本研究では、PIXE 分析で測定した 28 元素のうち自動車由来の 12 元素¹⁰ (K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Br、Pb) を対象に解析した。また、葉面積当たりの元素*i*の質量 m_i [ng]は PIXE 分析で測定された有効面積当たりの質量 $m_{p,i}$ [ng/cm²]、フィルタの有効面積 A_{ef} [cm²]、葉面積 A_{leaf} [cm²]を用いて(1)の式で算出した。

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

3.2 試料作製条件決定実験

2014 年 5 月 13 日（火）に地点 A-2 で採取した葉により、PIXE 分析にかける試料の作製条件を、エタノール含有率と超音波洗浄時間で検討した。図 3 の試料作製手順に従って、葉 10 枚をエタノール水溶液 300mL に浸した。このときのエタノール含有率を、100、50、20、10%の 4 通り、超音波洗浄にかける時間を 5、10 分の 2 通りの計 8 通りの方法で検討した。試料を PIXE 分析にかけた結果から、8 通りの方法において各測定元素の単位葉面積当たりの元素量を図 4 に示す。8 通りの方法間で、測定された元素の成分構成比に大きな違いは見られなかった。また、8 通りのそれぞれの方法で得られた 12

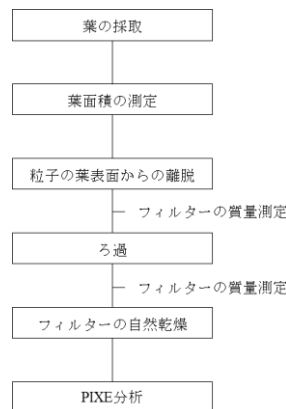


図 3 PIXE 分析用試料作製手順

元素合計量の関係を表 2 に示す。表 2 から、100%5min、50%10min、20%10min、10%10min の各条件で単位葉面積当たりの 12 元素の合計量はそれぞれ、76.9ng/cm²、77.6ng/cm²、70.5ng/cm²、82.4ng/cm² と大きな差はなかった。ここで、超音波洗浄時間の違いによる溶液の色の違いを図 5 に示す。超音波洗浄時間の 5-7 分から 7-10 分にかけて、エタノール溶液の色が白色から緑色に変化したため、超音波洗浄時間 7-10 分では葉の内部にある葉緑体が溶出し、葉表面に蓄積した粒子と同時に測定されてしまう可能性があると考えられた。したがって、試料作製条件はエタノール含有率を 100%、超音波洗浄時間を 5 分とした。

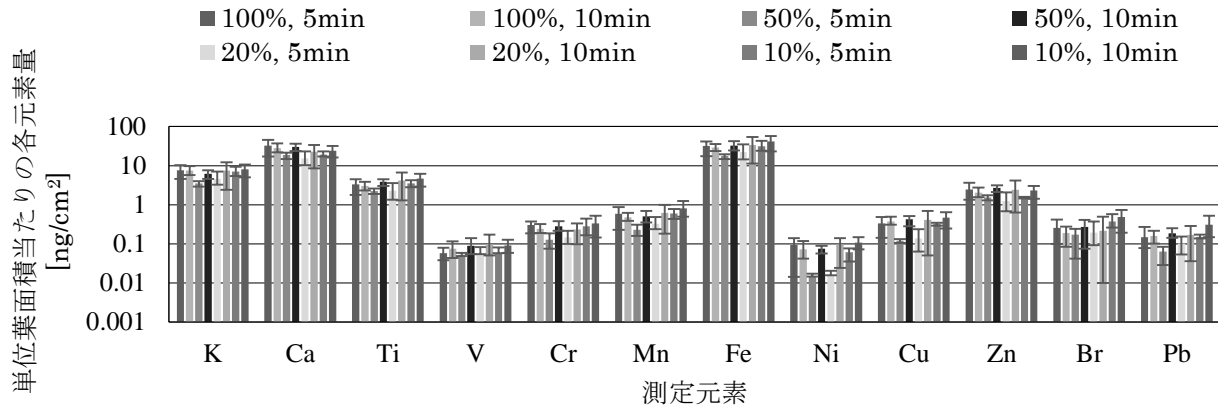
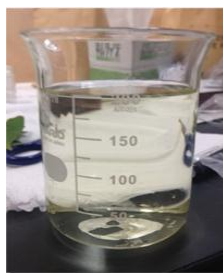


図 4 8 通りの方法における各測定元素の単位葉面積当たりの元素量

表 2 8 通りの方法における 12 元素合計量

エタノール含有率[%]	100		50		20		10	
超音波洗浄時間[min]	5	10	5	10	5	10	5	10
総量[ng/cm ²]	76.9	72.9	43.8	77.6	50.0	70.5	66.9	82.4



洗浄時間 5-7 分



洗浄時間 7-10 分

図 5 超音波洗浄時間による溶液の色の違い

4 結果

4.1 春季測定結果を用いた解析

大阪市沿道 11 地点 (A-1~A-5、B-1~B-5、C-1) で採取した葉の表面から脱離した粒子を用いて、葉面積当たりのフィルタに捕集した粒子総量と 12 元素合計量の比較を図 6 に示す。また、表 3 にフィルタに捕集した粒子総量と 12 元素合計量の割合を示す。地点 A-1 で 12 元素合計量は最少で、地点 C-1 で最大であった。同様に、大型車交通密度も地点 A-1 で最少であり、地点 C-1 で最大であった。このことから、大型車交通密度が、粒子総量や 12 元素合計量に影響を与えることが示唆された。また、11 地点における葉面積当たりのフィルタに捕集した粒子総量と葉面積当たりの 12 元素の元素量の割合は、5.4%~10.9%と変動した。粒子は主に、土壌、海塩粒子、有機炭素、元素状炭素¹⁰からなる。したがって、各地点の割合の違いはこれらの物質の含有量の差である可能性がある。

図 7 に 12 元素合計量と、大型車交通密度の関係を示す。大型車交通密度は、地点 A-1 と地点 C-1 の 12 元素合計量と関係がみられる。しかし、大型車交通密度が一日当たり 3000 台の地点 A-2~A-5、B-1~B-5 では、12 元素合計量と大型車交通密度の関係は明らかではない。ここで、道路からの距離の影響を考慮するために、道路端から採取した葉までの距離の逆数を地点 A-4 の値で基準化した値と、12 元素合計量の地点 A-4 で基準化した値を図 8 に示した。この結果から、道路からの距離の違いから生じる拡散希釈の影響が、地点 A-2~A-5 と地点 B-1~B-5 における 12 元素合計量の違いの原因の一つであることが示唆された。したがって、葉の表面に蓄積される粒子は道路の影響を強く受けていることがわかる。

11 地点の葉面積当たりの各元素量を図 9 に示す。また、各地点の Ca の値で基準化した 12 元素の割合を図 10 に示す。11 地点の各成分の傾向は概ね同様であった。

国立環境研究所が提案しているプロファイルデータ¹¹で道路粉塵に強く関係する元素として K、Cr、Mn、Fe、Zn の 5 元素がある。そこで、葉の表面に付着した粒子に含まれる上記 5 元素について全地点の平均値を算出し、Fe の値で基準化した。その結果とプロファイルデータと同様に Fe の値で基準化した結果の比較を図 11 に示す。11 地点の平均値は、Zn の値はプロファイルデータより少し大きい値となったが、残りの 4 つの元素の各平均値はプロファイルデータと概ね一致した。この結果から、葉の表面に付着した多くの粒子は、道路粉塵由来である可能性が示唆された。

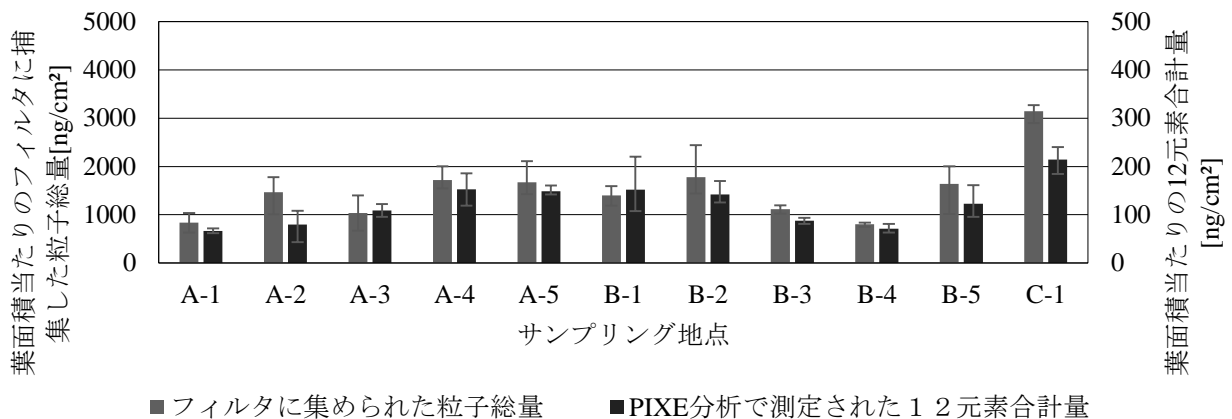


図 6 春の測定結果から得た葉面積当たりのフィルタに捕集した粒子総量と 12 元素合計量の比較

表 3 春季測定結果から得たフィルタに捕集した粒子総量と 12 元素合計量の割合

	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	C-1
割合[%]	8.0	5.4	10.6	8.8	8.9	10.9	8.0	7.8	8.8	7.4	6.8

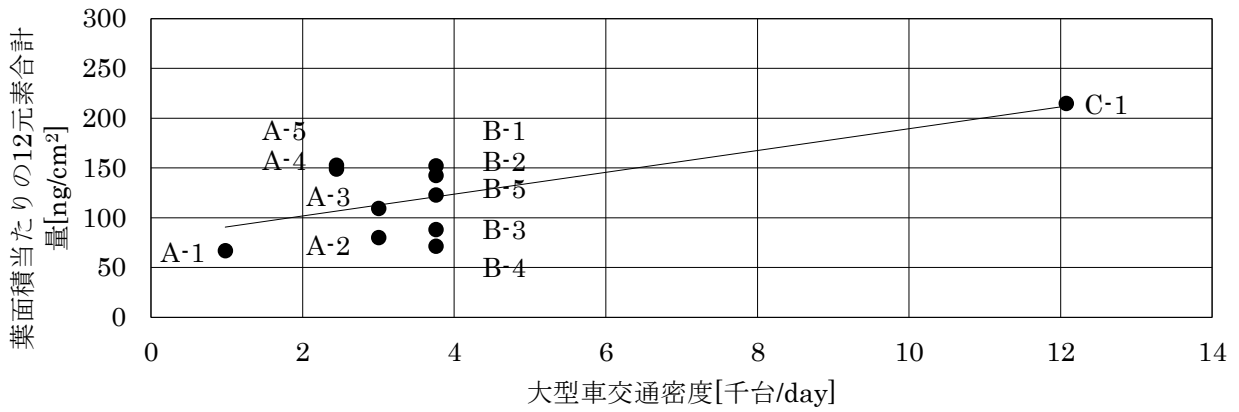


図 7 春の測定結果から得た 12 元素合計量と大型車交通密度の関係

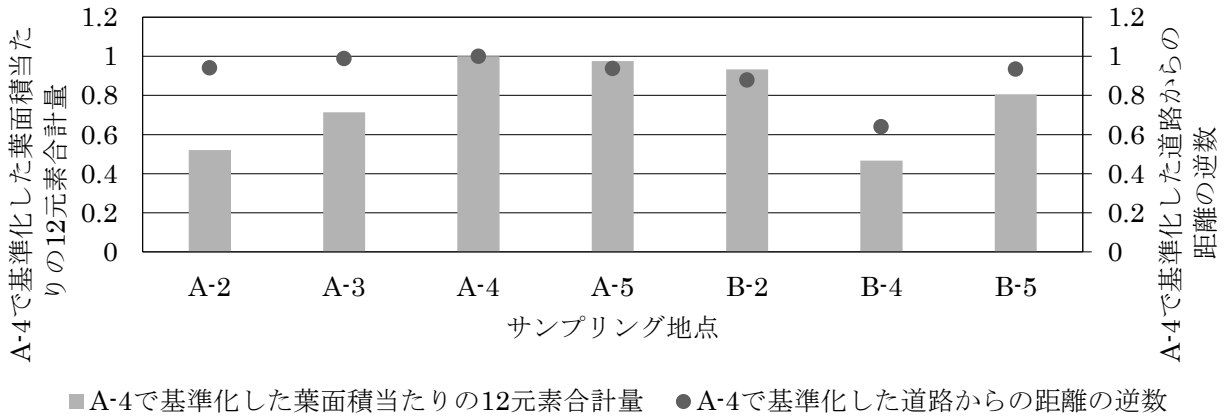


図 8 春の測定結果から得た道路端から採取した葉までの距離の逆数の値と 12 元素合計量の値の傾向比較

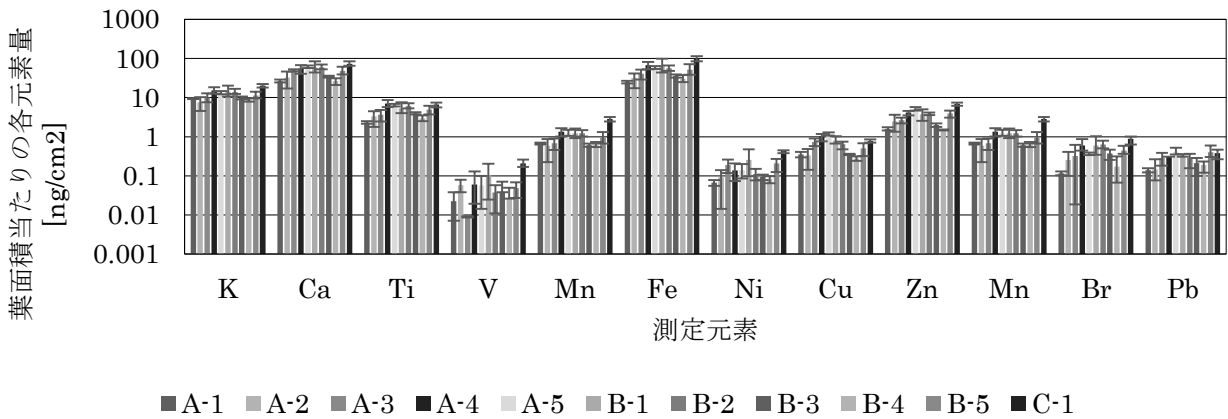


図 9 春の測定結果から得た 11 地点の葉面積当たりの各元素量

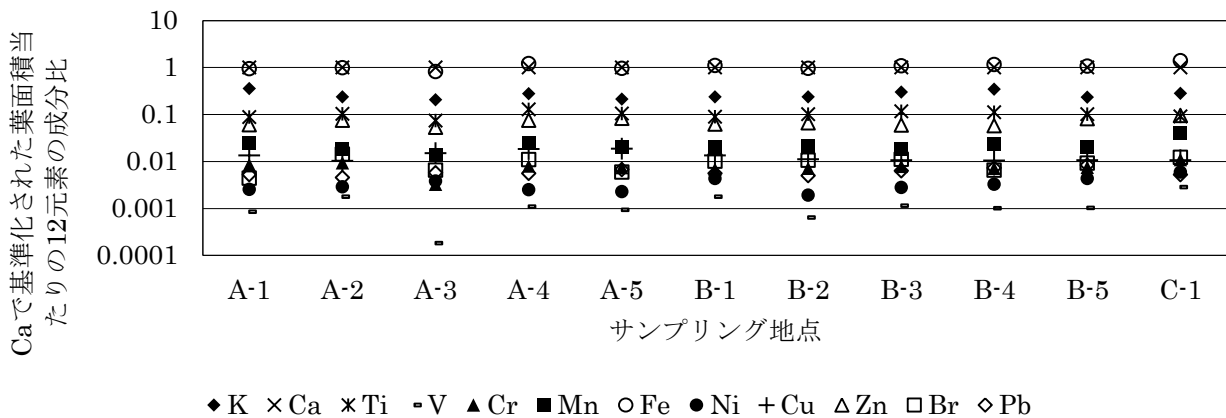


図 10 春の測定結果から得た各地点の Ca の値で基準化した 12 元素の割合

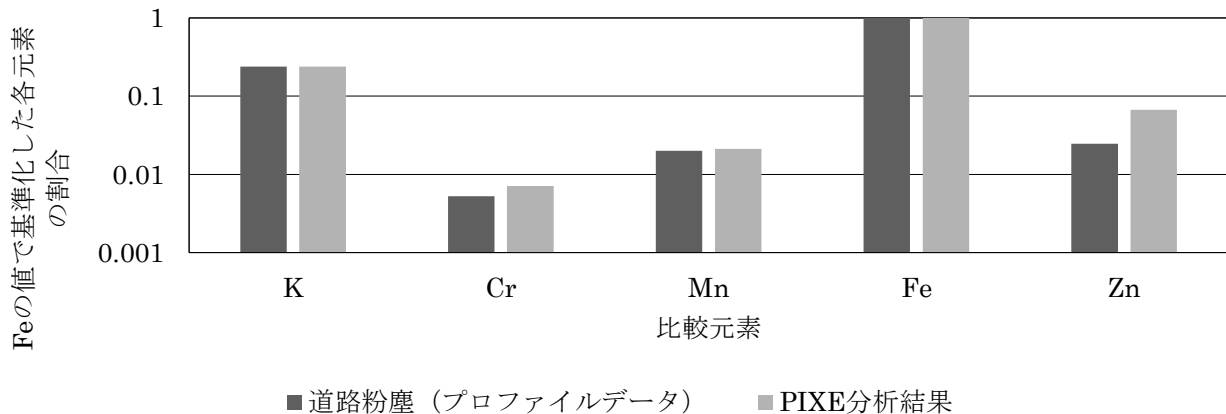


図 11 春の測定結果から得た葉の表面から脱離した粒子の 5 元素の値の平均値を Fe の値で基準化した値とプロフィールデータの 5 元素の値を Fe で基準化した値の比較

4.2 春、夏、秋の結果比較による解析

4.1 において、春の結果を用いて解析を行った。同様の方法で、夏、秋においても解析を行い、その結果を春、夏、秋で比較した。図 12 に単位葉面積当たりの 12 元素合計量の各地点の比較結果を示す。各地点で、単位葉面積当たりの 12 元素合計量に増加の傾向が見られた。次に、春の採取から秋の採取の間に葉の表面に蓄積された葉面積当たりの 12 元素合計量と大型車交通密度の関係を図 13 に示す。春の結果と同様に春の採取から秋の採取にかけて蓄積された 12 元素合計量は地点 A-1 が小さく、地点 C-1 で大きかった。春の結果と同様に、道路端から採取した葉までの距離の逆数の値と 12 元素合計量の値を地点 A-2 で基準化した値の傾向比較を夏、秋についてもを行い、3 つの季節について比較を行った。その結果を図 14 に示す。春、夏、秋において、多少のばらつきは見られるが概ね同様の傾向が見られた。このことから、12 元素合計量は道路からの影響を強く受けることが確かめられた。次に、春、夏、秋において各地点の各元素量を各地点の Ca の値で基準化した 12 元素の割合を図 15 に示す。各地点で、春、夏、秋において 12 元素の割合に大きな変化は見られなかった。図 12 に示したように、12 元素合計量は各地点で増加傾向が見られたので、各元素は同様に増加したと考えられる。次にプロフィールデータ

を用いて、道路粉塵に關係する元素の K、Cr、Mn、Fe、Zn について全地点の平均値を Fe の値で基準化した結果と、プロファイルデータの同 5 元素の値を Fe の値で基準化した結果を図 16 に示す。全季節において、抽出した粒子の各 5 元素のうち、Zn の値がプロファイルデータの値を上回った。したがって、全季節で同様の傾向を示し、葉の表面に付着した粒子はどの季節においても道路粉塵由来の可能性が高いことを示唆した。

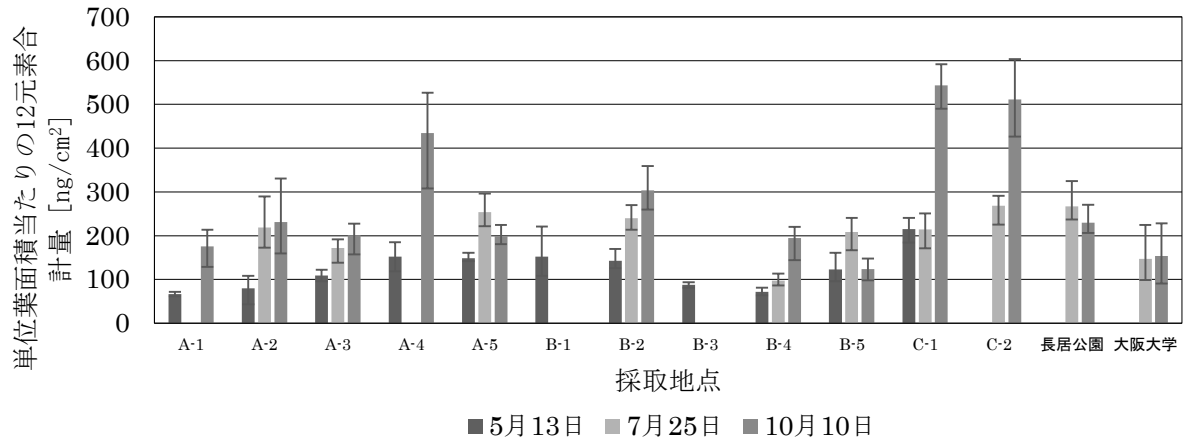


図 12 春、夏、秋の測定結果から得た単位葉面積当たりの 12 元素合計量の各地点の比較結果

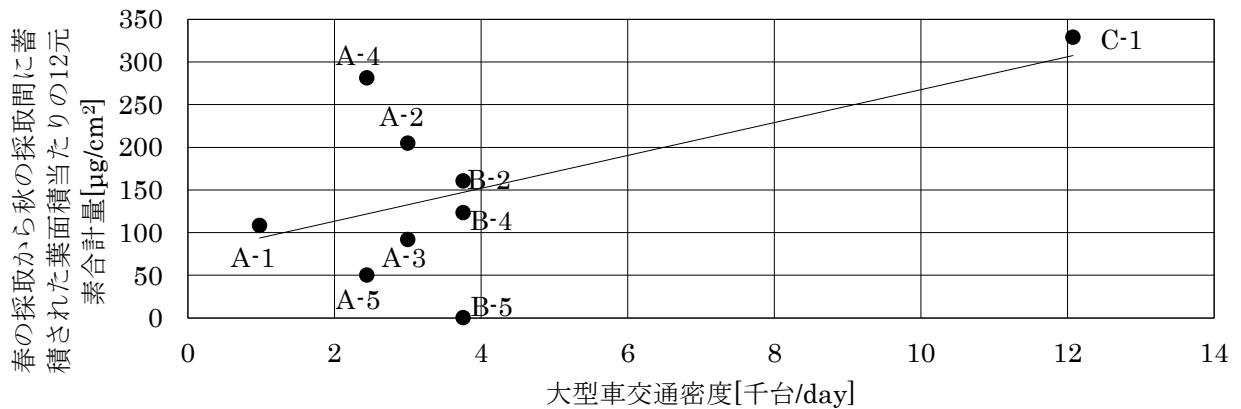


図 13 春の採取から秋の採取の間に葉の表面に蓄積された葉面積当たりの 12 元素合計量と大型車交通密度の關係

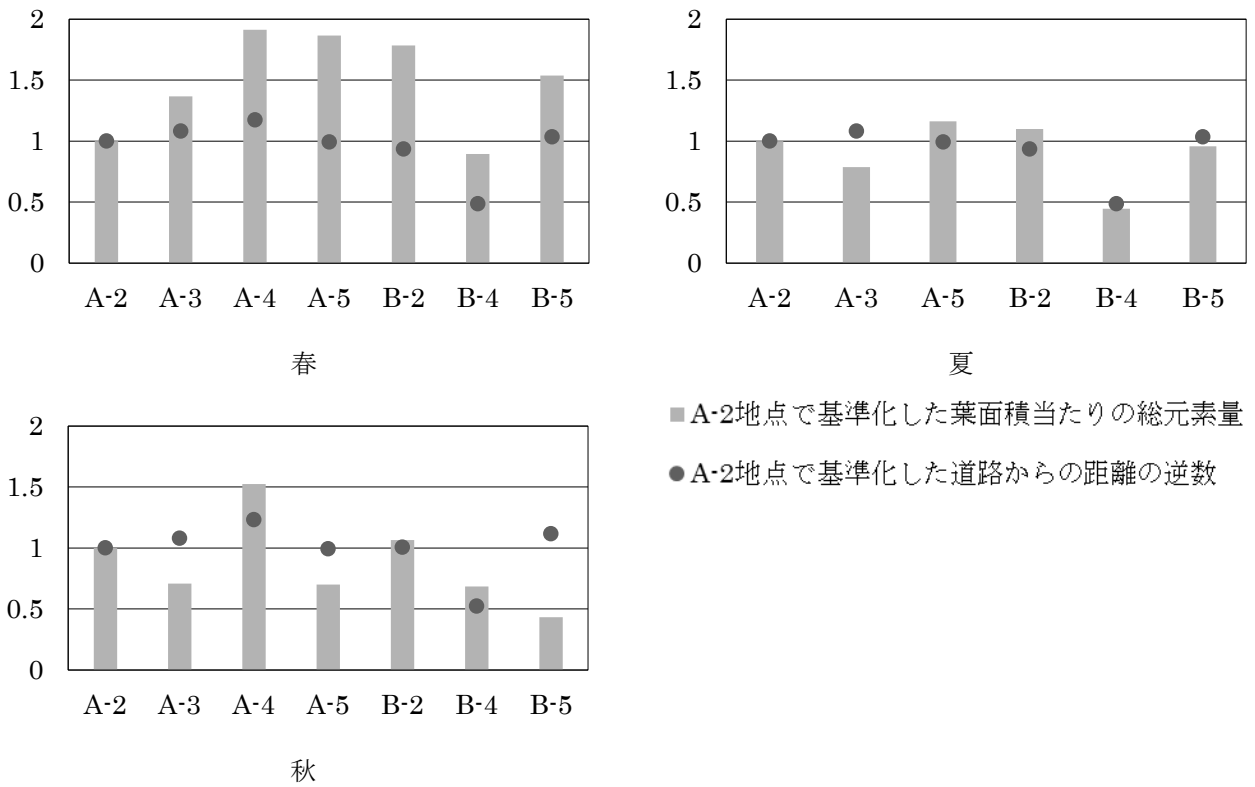


図 14 春、夏、秋の道路端から採取した葉までの距離の逆数の値を地点 A-2 で基準化した値と 12 元素合計量の値を地点 A-2 の値で基準化した傾向比較

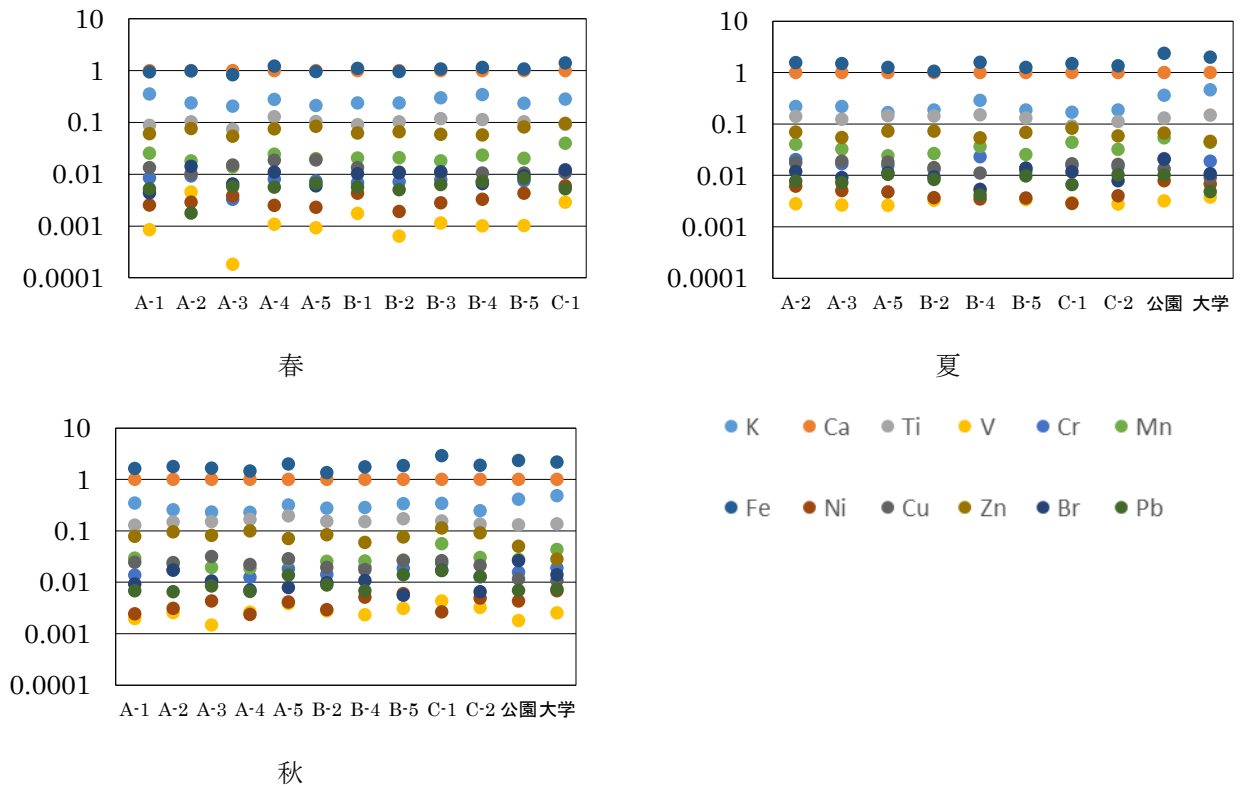


図 15 春、夏、秋の測定結果から得た各地点の各元素量を各地点の Ca の値で基準化した 12 元素の割合

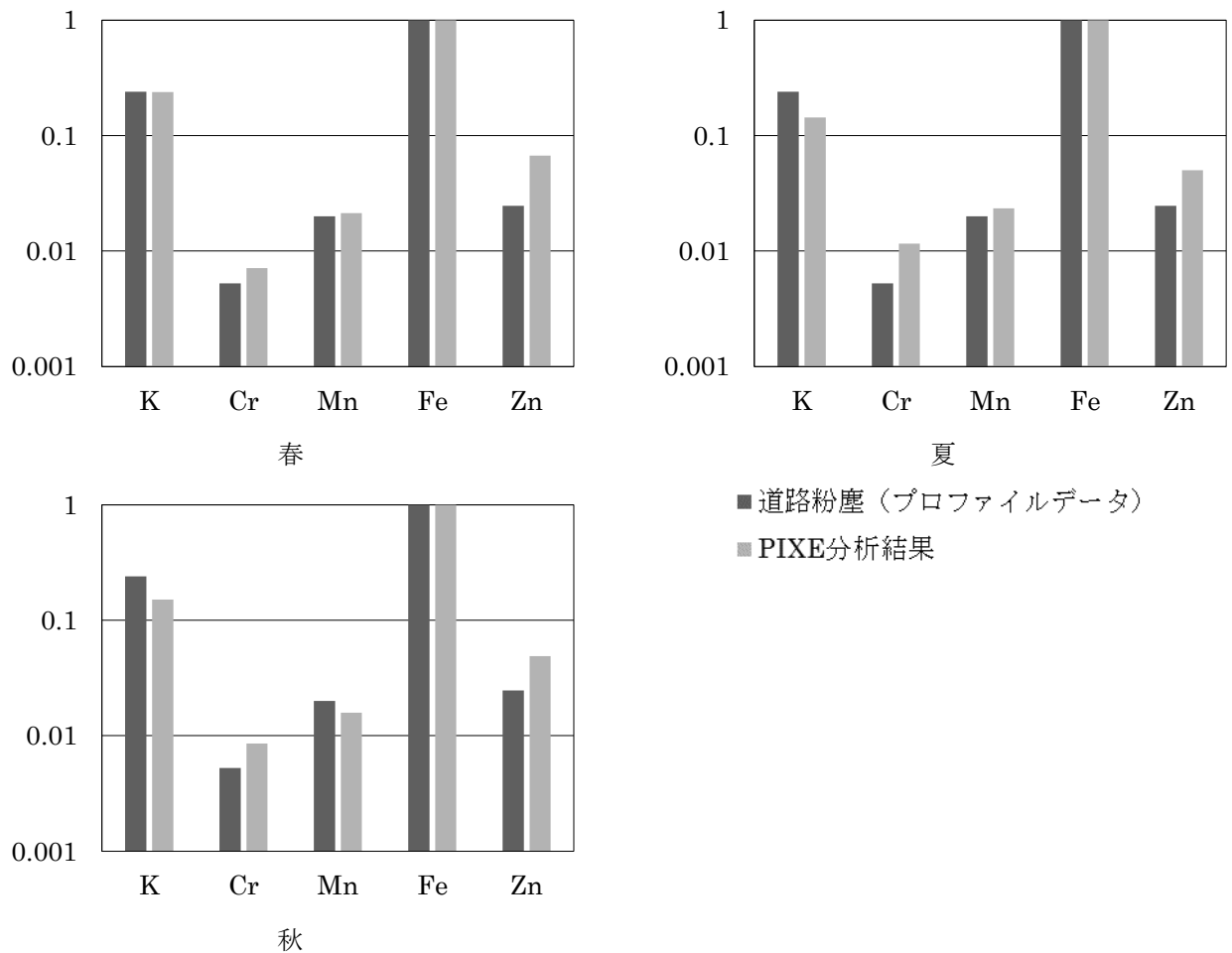


図 16 春、夏、秋の測定結果から得た葉の表面から脱離した粒子中の 5 元素の値の平均値を Fe の値で基準化した値とプロファイルデータの 5 元素の値を Fe の値で基準化した値の傾向

5 結論

大阪市の主要幹線道路において、落葉広葉樹であるイチョウの葉を収集した。採取は春、夏、秋の計 3 回行った。葉の表面に付着した粒子を取り除くために予備実験を行い、試料作製条件を決定した。また、この試料作製条件を用いて作製した試料を PIXE 分析にかけ、その分析結果と大型車交通密度の関係、道路粉塵との関係について解析した。また、春、夏、秋の分析結果の傾向について比較した。以上から得られた成果を以下にまとめる。

- (1) イチョウの葉の表面に付着した粒子をフィルタに捕集することで作製した試料の PIXE 分析結果から、試料作製条件をエタノール含有率 100%、超音波洗浄時間 5 分に決定した
- (2) 大型車交通密度と交通由来の元素に相関が見られ、同様の交通密度をもつ地点での 12 元素合計量の違いは道路と街路樹の距離の違いから生じる、拡散希釈の違いが原因の一つであることが示唆された
- (3) 葉の表面に付着した粒子の道路粉塵に関係する粒子の割合は、プロファイルデータで示される粒子の割合と概ね一致した
- (4) 単位葉面積当たりの 12 元素合計量は、時間の経過とともに蓄積されることが示唆された
- (5) 春、夏、秋の解析結果の傾向は全季節において概ね同様の傾向が見られた

以上の結果から、沿道のイチョウを用いたバイオモニタリングは沿道大気汚染のうち自動車由来の粒子

の影響を評価するのに適していることが示唆された。

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 24 年度大気汚染状況 微小粒子状物質(PM2.5), URL: http://www.env.go.jp/air/osen/jokyo_h24/rep07.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. 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)
9. 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),
10. 王 青躍, 坂本 和彦, “大気浮遊粒子状物質発生源寄与の解析手法について”, pp.15(2002)
11. N.Fukuzaki, T.Yanaka, “A fundamental examination of air pollution by roadway dust (Part 1) (A research of indicator elements by multielement analysis Annual Report of Niigata Prefectural Research Laboratory)”, Health and Environment, 8, pp.18-23 (1983)

Measurement of roadside air pollution with a biomonitoring method

I. Kitajima¹, A. Kondo¹, H. Shimadera¹, K. Saitoh², T. Matsui³, M. Shigeyoshi³
N. Harai³, K. Sera⁴ and Y. Mizuno⁵

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

² Environmental Science Analysis & Research Laboratory: ESARLab
1-500-82 Matsuoyoriki, Hachimantai, Iwate 028-7302, Japan

³ Chuo Fukken Consultants Co., Ltd.
4-11-10 Higashi-nakajima, Higashi-yodogawa, Osaka 533-0033, Japan

⁴ Cyclotron Research Center, Iwate Medical University
348-58 Tomegamori, Takizawa, Iwate 020-0603, Japan

⁵ HORIBA Co., Ltd.
2 Kisshoinmiyanohigashicho, Kyoto Minami-ku, Kyoto 601-8510, Japan

Abstract

In Japan air pollution due to atmospheric particulate matter has been a serious problem, however it is difficult to widely cover roadside areas with a limited number of the station. Therefore we focused on biomonitoring technique with ginkgo leaves. Ginkgo leaves were collected along major arterial roads in spring, summer and 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 fluxes of traffic-related elements on leaves and the ratios of elements were almost same in three seasons. The total mass fluxes of traffic-related elements on leaves correlated with the traffic density of large vehicles, and the distance from the roadside to the sampling point. The ratios of mass of road dust-related elements on leaves were nearly equal to those of road dust profile data. These results suggest biomonitoring technique is the effective method to assess roadside air pollution in three seasons.