

(65) 沿道ツツジ葉中への多環芳香族炭化水素類 (PAHs) の取り込みと脱離に関する研究

山下 喬子^{1*}, 栗栖 聖², 星子 智美¹, 花木 啓祐¹

¹ 東京大学大学院 工学系研究科 (〒113-8656 東京都文京区本郷7-3-1)

² 東京大学 先端科学技術研究センター (〒153-8904 東京都目黒区駒場4-6-1)

* E-mail: yamashita@env.t.u-tokyo.ac.jp

沿道ツツジ葉中における多環芳香族炭化水素類 (PAHs) の取り込み及び葉からの脱離に関する挙動を明らかにするため、ツツジ葉中のPAHs濃度測定を行った。まず、大気と葉中のPAHs濃度を実測すると共に、葉からのPAHsの逐次抽出を行うことによって、大気と葉中濃度は平衡の関係にあること、粒子態でしか存在しないPAHsであっても葉の内部組織まで浸透していることが示唆された。雨水と葉との接触実験により、降雨による脱離は、最大でもphenanthreneの7%に留まり、実降雨による脱離分は極めて小さいと結論付けられた。また、採集した葉を長時間空気に晒すことによって揮発による葉からのPAHsの脱離速度を測定し、鉢植えを用いた既往研究と同程度の速度定数であることを確認した。

Key Words : polycyclic aromatic hydrocarbons, *Rhododendron oomurasaki*, leaf, roadside, atmospheric environment

1. 背景, 目的

大気環境に関わる街路樹の機能として、大気浄化作用や、モニタリングを目的とした大気汚染物質の簡易パッシブサンプラーとしての利用が挙げられる。このような街路樹利用を考慮する上で、街路樹葉による大気汚染物質の取り込みメカニズムに関する知見の蓄積は重要である。

本研究では大気汚染物質として多環芳香族炭化水素類 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs) に着目した。PAHsは複数の芳香環からなる炭化水素類の総称で、主に化石燃料やバイオマス等の不完全燃焼によって生成し、沿道では自動車排気の寄与が大きいと考えられる。PAHsは半揮発性物質であり、特に芳香環が5環以上の高分子PAHsは高い割合で粒子表面に付着して存在するとされる^{1a)}。また、PAHsの中にはIARCの発がん性リスク分類でgroup 1 (発がん性が認められる) に分類されているbenzo(a)pyrene³⁾をはじめとして健康影響の懸念される物質も多く、都市域の汚染物質として重要である。

PAHsが大気中から葉に吸収されることは知られており、パッシブサンプラーとしての利用に関して、季節変動⁴⁾や、広範囲にわたる多地点観測に基づいた^{5a)}研究は

多数なされている。ミクロな観点からは、葉中PAHsの存在形態^{7a)}、揮発^{9a)}や溶出¹¹⁾といった挙動について考察している研究も個別に行われている。その一方で、植物の種類による取り込み量や取り込み経路に差異が見られる^{12), 13), 14)}ことから分かるように、それぞれ異なる樹種に対してなされた考察を一般化することが適切かどうかは不明である。すなわち、これまでは、ある樹種の葉をパッシブサンプラーとして利用する際の、降雨イベントによる葉中濃度の減少や、揮発による消失といった、短期間における葉中PAHs濃度の変化という観点で研究がなされてこなかった。

本研究では、街路樹としてオオムラサキツツジ (*Rhododendron oomurasaki*) を取り上げ、パッシブサンプラーとしてのツツジ葉の特性、気象条件に伴うツツジ葉中PAHs濃度の変化を明らかにすることを目的とする。大気から葉中へ取り込んだPAHsについて考察を加えると共に、葉中PAHsが降雨や揮発によって減少する可能性に着目し、これらに関する知見を得る。PAHsは、表-1に示す2-5環PAHsを対象とし、対象樹種として、日本国内において低木街路樹としては最も多く植樹されており¹⁵⁾、その中で、都市域の街路樹として多く見られるオオムラサキツツジを選択した。

表-1 本研究で対象とする PAHs

名称	略称	分子式	分子量	環数	$\log K_{OA}^{16)}$	IARC 発がんリスク分類 ¹⁷⁾
Naphthalene	Nap	C ₁₀ H ₈	128	2	5.37	2B
Acenaphthylene	Acy	C ₁₂ H ₈	152	3	-	-
Acenaphthene	Ace	C ₁₂ H ₁₀	154	3	6.43	3
Fluorene	Flu	C ₁₃ H ₁₀	166	3	6.84	3
Phenanthrene	Phe	C ₁₄ H ₁₀	178	3	7.62	3
Anthracene	Ant	C ₁₄ H ₁₀	178	3	7.71	3
Fluoranthene	Flt	C ₁₆ H ₁₀	202	4	8.48	3
Pyrene	Pyr	C ₁₆ H ₁₀	202	4	8.65	3
Benz(a)anthracene	BaA	C ₁₈ H ₁₂	228	4	8.69	2B
Chrysene	Chr	C ₁₈ H ₁₂	228	4	9.85	2B
Benzo(k)fluoranthene	BkF	C ₂₀ H ₁₂	252	5	-	2B
Benzo(e)pyrene	BeP	C ₂₀ H ₁₂	252	5	-	3
Benzo(a)pyrene	BaP	C ₂₀ H ₁₂	252	5	10.48	1

* K_{OA} : オクタノール-大気分配係数

2. 実験手法

(1) 大気中及びツツジ葉中 PAHs の同時測定

大気中 PAHs 濃度と葉中 PAHs 濃度の関係を把握することを目的とし、東京都文京区における国道 17 号(平日自動車類 12 時間交通量 25,597 台、休日自動車類 12 時間交通量 17,867 台、平日大型車混入率 9.1%¹⁸⁾) 沿道を対象場所として測定を実施した。大気捕集場所とツツジ葉採集場所を図-1に、それぞれのサンプリング実施日時を表-2に示す。サンプリングは、2010 年の 12 月より、概ね月に一回の頻度で設定し、2011 年 4 月 2 日(土)~3 日(日)を除き、全て平日に実施した。

大気捕集は、車道からの距離約 10m、高さ約 3m の大学敷地内に装置を設置し、アクティブサンプリングにより行った。前段に多段インパクタ (MSP 製、MOUDI 100-S4)、後段に吸着剤 (SUPELCO 製、Supelpak-2) を接続し、ポンプにより流速 30 L/min にて 24 時間捕集を行った。前段の多段インパクタは PTFE フィルタ上に粒子態を 18, 10, 2.5, 1.0 μm (50%カットオフ値) に分級して捕集し、最後段に設置したグラスフィルタに 1.0 μm 未満の粒子を捕集する構造とした。また、後段の吸着剤には、前段の多段インパクタを通過したガス態が捕集される。捕集後のフィルタは 8 等分に切断して、吸着剤はそのまま褐色バイアルへと移し、PAHs の抽出に供した。

ツツジ葉の採集にあたっては、樹高 1 m 程度のツツジの木から、葉齢に偏りが出ないように注意し、ランダムに約 160 枚の葉を採集した。また、採集の際にはプラスチック製の手袋を着用することで手が直接葉に触れることを避け、採集した葉はアルミホイルで覆うことで遮光した。採集したツツジ葉はハサミで切断した後、凍結乾燥器 (ELEYA 製、FDU-540) を用いて圧力 13.3~20 Pa の下で

21 時間乾燥させた。その後、細かく砕いた乾燥葉 1 g 程度に対し(5)に示す PAHs の抽出、分析を行った。

(2) 葉中 PAHs の存在比

採集したツツジ葉のどの部位に PAHs が蓄積しているかを明らかにするため、2011 年 2 月 15 日に採集したツツジ葉 (10 枚) に対し、以下の通り PAHs を逐次的に抽出し、各画分の分析を行った。

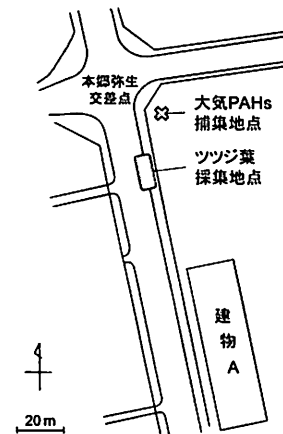


図-1 大気及びツツジ葉サンプリング実施場所

表-2 大気及びツツジ葉サンプリング実施日時

大気捕集		ツツジ葉採集	
実施日	開始, 終了時刻	採集日	採集時刻
2010/12/23~24	19:52	2010/12/24	17:54
2011/01/25~26	18:07	2011/01/26	17:13
2011/02/21~22	16:07	2011/02/22	15:00
2011/04/02~03	18:25	2011/04/02	15:56
2011/04/25~26	15:15	2011/04/25	15:19

a) 水洗浄による葉表面から脱離する画分

葉をプラスチック製遠沈管に入れ、Milli-Q 水 10 mL を加え、アルミホイルで遮光した上で水平振とう器により 120 min^{-1} で 1 時間振とうした。振とう後の水は固相 (Waters 製, Sep-pak PS-2) に濃縮し、内部標準物質 (SPELCO 製, Semivolatile internal standard mix; naphthalene- d_6 , acenaphthene- d_{10} , phenanthrene- d_{10} , chrysene- d_{12} , perylene- d_{12}) を添加した後に 10 mL のジクロロメタン (DCM) で溶出して回収した。これを試験管エバポレーターにより濃縮し、DCM にて 1 mL 定容にして分析に用いた。

b) 葉表面ワックス層

葉を DCM 20 mL に浸し、2 分間振とうすることにより表面ワックス層を抽出した。ツツジ葉の表層は主にテルペノイド、アルカン、脂肪族アルコールから成っており¹⁹⁾、ここではこの表層部分を抽出することを目的とした。本抽出液に内部標準物質を加え、窒素ガス吹き付けと試験管エバポレーターによる濃縮を行い、最後に DCM で 1 mL とし、分析に用いた。

c) 内部組織

最終的に残った葉は切断の後、(5)に示すように PAHs の抽出、分析を行い、本画分を内部組織へ取りこまれた PAHs 画分として評価した。

(3) 降雨による脱離

降雨によって、表面に付着した粒子などは簡単に脱離することが予想される。従って、粒子態で葉に捕捉された PAHs の場合、降雨により粒子と共に葉から脱離し、結果として葉中濃度が減少すると考えられる。そこで本項では、実降雨イベント前後での葉中濃度を比較するに加え、採集した葉を雨水と接触させることにより、降雨による PAHs の脱離現象を検証することを目的とする。

a) 実際の降雨イベント前後での濃度変動評価

2010 年 6 月 15 日 (19:00) 及び翌 16 日 (11:00) に沿道ツツジ葉を採集し、それぞれ降雨前、降雨後のツツジ葉試料とした。なお、この間の降水量は 14.5 mm (気象庁東京管区気象台における観測値) であった。採集した葉は分析までフリーザー内にて -80°C で保管した。

b) 実験室内での雨水との接触による葉からの PAHs 脱離評価

上記に加えて、降雨に伴う葉からの PAHs 脱離ポテンシャルを把握することを目的とし、実験室内において、雨水との接触実験を行った。対象沿道から 2010 年 12 月 6 日に採集したツツジ葉 10 枚を 1 組とし、試料とした。これをプラスチック製遠沈管 (容量: 50 mL) に入れ、雨水 10 mL を加えた後、アルミホイルで遮光した上で水平振とう器 (120 min^{-1}) で 1 時間振とうすることにより、雨水と葉を接触させた。雨水は、図-1 に示した 11 階建て建

物 A の屋上にて、2010 年 9 月 8 日に採集した後、0.45 μm PTFE フィルタでろ過し、粒子態 PAHs を取り除いたものを用いた。接触後の葉は、遠沈管より取り出してハサミで切断した後に凍結乾燥し、(5)の方法により PAHs を分析した。また、雨水と接触させていない葉についても 10 枚を 1 試料として同様に葉中 PAHs を分析した。葉と接触前後の雨水中 PAHs についても別途(5)に示す方法により分析した。

(4) 揮発による脱離

半揮発性物質の挙動を把握する上で、大気から植物葉への取り込み及び葉から大気への再揮発は重要なプロセスの一つである^{20,21)}。本項では、ツツジからの PAHs 揮発速度を実験的に求めることを目的とし、図-2 に示す装置にて実験を行った。エアポンプ (A) からの排気を、活性炭 (B) を通過させ、水のパブリング (C) および水滴トラップ (D) を通じて葉を並べた容器 (E) に 2.75 L/min で導入する仕組みとした。(E) 部の大きさは、H 10 cm $\times$ W 29.5 cm $\times$ D 20.5 cm であり、気体の滞留時間は 2 min であった。装置全体を恒温室内に設置することで、 25°C に保った条件下で実験を行った。(E) 部内に、採集したツツジ葉 30 枚を 1 組として並べ、実験開始から 24, 72, 121 時間後に 1 組ずつ回収し、(5)の PAHs 分析に供した。なお、揮発実験装置に設置しない葉を同時に 30 枚用意し、実験開始 0 時間の試料とした。

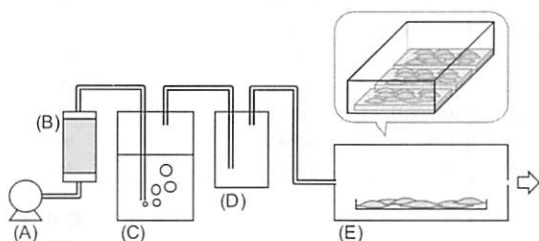


図-2 揮発実験装置

(5) PAHs 分析方法

褐色バイアルに入れた試料に 5 $\mu\text{g/mL}$ の内部標準物質溶液 40 μL を添加し、試料が浸る程度の DCM を加え、容器外より超音波振動を (BRASON 製, SONIFIER450) 30 分間与えることで、PAHs 抽出を行った。

大気粒子を捕集したフィルタからの PAHs 抽出液は試験管エバポレーターにより、ガス態を捕集した吸着剤からの抽出液は窒素ガス吹き付けと試験管エバポレーターの併用により、それぞれ濃縮を行い、最後に DCM で 1 mL にして分析に供した。

ツツジ葉試料からの PAHs 抽出液はグラスフィルタに

よろろ過の後に窒素ガス吹き付けによって濃縮し、フロリジルカートリッジ (ジーエルサイエンス社製, InertSep FL 5 g/20 mL) に添加して DCM/Hexane (1:1) による溶出を行うことで夾雑物を除去した。溶出液は試験管エバポレーターを用いた濃縮の後、DCM で 1 mL 定容にした。

水試料については、固相抽出法によって試料中の PAHs を分析した。初めに、DCM-メタノール-Milli-Q 水を順に流して固相 (Waters 製, Sep-pak PS-2) を洗浄し、その後に約 15 mL/min の流速で水試料を流して固相上に PAHs を濃縮した。PAHs の濃縮された固相に窒素ガスを通過させることによって水分を乾燥させた。10 mL の DCM により固相から PAHs を溶出させ、これに内部標準溶液を添加した。

なお、いずれの試料も試験管エバポレーターによる濃縮を行う前に、揮発による回収率低下の抑制を目的としてジメチルスルホキシドを 10 μ L 程度加えた。

表-3 検出下限値及びフロリジルカートリッジからの PAHs 回収率

	大気濃度 [ng/m ³]	ツツジ葉中濃度 [ng/g-dw]	フロリジルカートリッジ からの回収率[%]
Nap	0.003-0.041	0.13-4.2	111
Acy	0.0039-0.027	0.17-3.9	103
Acc	0.013-0.056	0.52-2.6	110
Flu	0.013-0.053	0.56-5.1	128
Phe	0.00081-0.025	0.034-4.4	86
Ant	0.016-0.043	0.67-6.8	123
Flt	0.012-0.032	0.51-2.6	105
Pyr	0.0073-0.041	0.31-1.8	108
BaA	0.0051-0.025	0.11-2.4	100
Chr	0.017-0.076	0.73-5.6	116
BkF	0.0093-0.043	0.36-8.5	89
BeP	0.0074-0.045	0.29-4.5	86
BaP	0.025-0.070	0.24-3.0	46

上記のように準備した試料に対し GC/MS (SHIMADZU 製, GCMS-QP2010) を使用して PAHs 濃度を分析した。GC カラムは Agilent 製 HP-5 (5% polymethylsiloxane, 0.25 μ m $\times$ 250 μ m $\times$ 30 m) を使用し、注入温度は 280 $^{\circ}$ C, カラム温度条件は 50 $^{\circ}$ C, 5 min - (30 $^{\circ}$ C/min) - 230 $^{\circ}$ C - (5 $^{\circ}$ C/min) - 300 $^{\circ}$ C, 6 min - (10 $^{\circ}$ C/min) - 310 $^{\circ}$ C とした。MS は電子イオン化方式 (イオン化温度 230 $^{\circ}$ C), SIM モードにて検出を行った。

検出限界は分析ごとに算出した (表-3)。また、ツツジ葉中 PAHs の前処理に用いたフロリジルカートリッジからの PAHs の添加回収率は 46-128% であった (表-3)。PAHs 濃度の計算の際には、回収率補正は行わなかった。

3. 結果と考察

(1) 大気中及びツツジ葉中 PAHs の測定

5 回のサンプリングより得られた大気中 PAHs 濃度範囲及び粒子態濃度の割合を表-4 に示す。但し、Nap のガス態濃度の定量の際には、測定値が検量線の最大値を超えたため、検量線を外挿して定量した。粒子態の割合は、インパクタにおける 5 段階の各粒径画分における濃度の合計を粒子態濃度とし、総濃度 (粒子態濃度とガス態濃度の合計) のうち粒子態濃度の割合として算出した。大気 PAHs 濃度レベルは、同じ季節に日本国内で観測を行った既往研究²²⁾における観測値と同程度であった。また、国内外の既往研究¹⁹⁾でも示されている通り、大気中 PAHs は 4 環以上の物質について粒子態の寄与が大きくなることが確認された。

5 物質 (Nap, Phe, Pyr, BaA, BeP) の大気中濃度及び粒子態の割合の月変動を、サンプリング時の平均気温と共に図-3

表-4 大気中 PAHs 濃度

	本研究							他研究との比較			
	ガス態 [ng/m ³]		粒子態 [ng/m ³]		合計 [ng/m ³]		粒子態の割合 [%]	①		②	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max		ガス態+粒子態 [ng/m ³] 冬 春		ガス態 [ng/m ³]	粒子態 [ng/m ³]
Nap	73	166	0.025	0.11	73	166	0.03-0.09	0.557 $\pm$ 0.203	0.464 $\pm$ 0.623	160-331	0.090-0.18
Acy	0.34	2.4	ND	0.060	0.37	2.5	0-7.5	3.807 $\pm$ 1.325	1.135 $\pm$ 0.236	-	-
Acc	0.39	0.72	ND	0.076	0.43	0.73	0-12	11.952 $\pm$ 2.936	3.648 $\pm$ 0.638	2.3-9.4	0.02-0.02
Flu	1.18	2.8	ND	0.021	1.2	2.8	0-0.76	5.701 $\pm$ 1.677	3.369 $\pm$ 1.873	6.8-41	0.05-0.1
Phe	2.3	4.7	0.15	0.31	2.4	5.1	5.4-9.3	0.477 $\pm$ 0.239	0.124 $\pm$ 0.122	0.6-1.2	0.02-0.04
Ant	0.10	0.29	ND	ND	0.10	0.29	0	2.378 $\pm$ 0.210	1.342 $\pm$ 0.535	1.4-3.4	0.36-0.97
Flt	0.52	1.1	0.19	0.53	0.71	1.6	27-42	0.991 $\pm$ 0.167	0.564 $\pm$ 0.242	1.0-2.6	0.30-0.75
Pyr	0.65	1.3	0.19	0.48	0.83	1.8	18-35	0.198 $\pm$ 0.032	0.078 $\pm$ 0.039	-	0.14-0.39
BaA	ND	0.032	0.069	0.18	0.07	0.21	76-100	-	-	-	0.34-0.87
Chr	ND	0.068	0.17	0.43	0.17	0.49	84-100	0.184 $\pm$ 0.027	0.055 $\pm$ 0.36	-	0.13-0.43
BkF	ND	0.02	0.07	0.22	0.07	0.25	90-100	0.460 $\pm$ 0.056	0.189 $\pm$ 0.108	-	-
BeP	ND	ND	0.082	0.23	0.08	0.23	100	0.269 $\pm$ 0.063	0.103 $\pm$ 0.048	-	0.18-0.53
BaP	ND	ND	ND	0.22	ND	0.22	100	2006/1/16-2/20 新潟 ²²⁾ (n=20)	2006/4/10-5/15 新潟 ²²⁾ (n=20)	2007/11/27-12/1 金沢 ²²⁾ (n=4)	

備考 n=5, *ND: 不検出

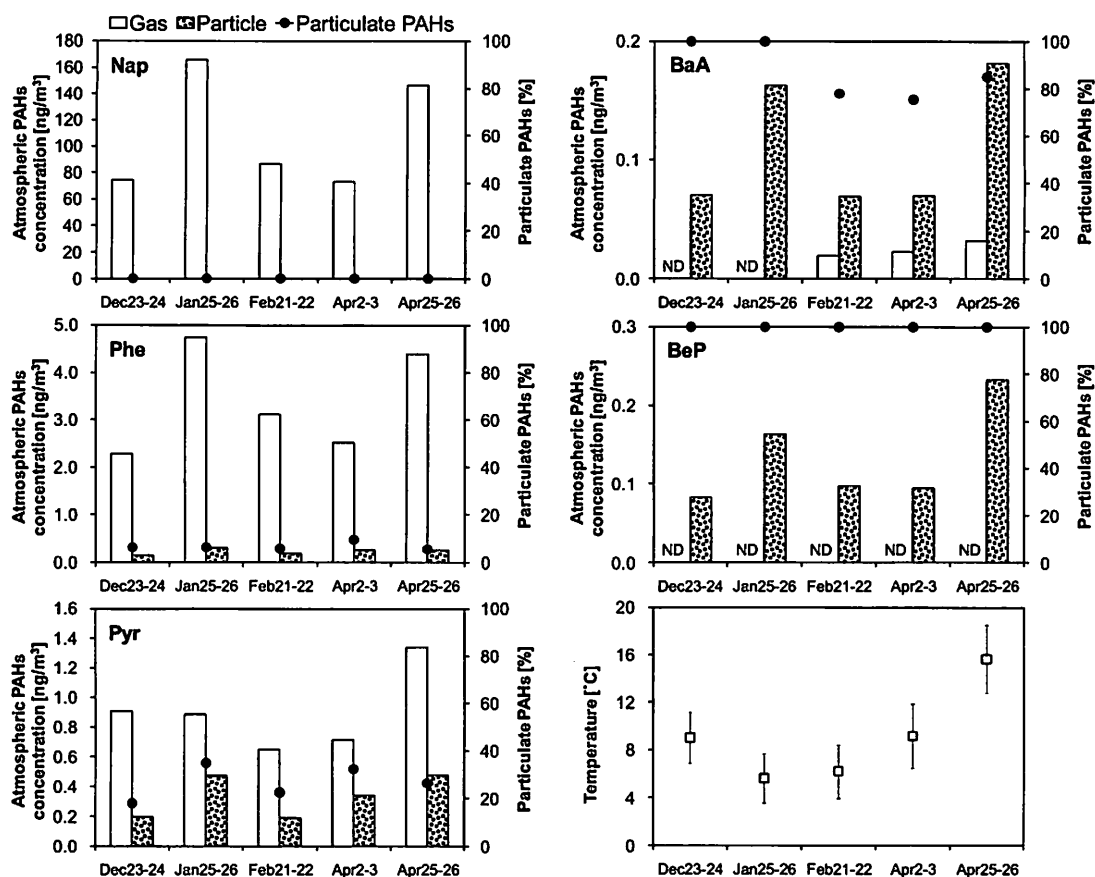


図3 大気 PAHs 濃度，粒子態の割合及びサンプリング時の平均気温
(但し，気温は気象庁東京管区気象台における 24 回の 1 時間平均値の平均及び SD を示す)

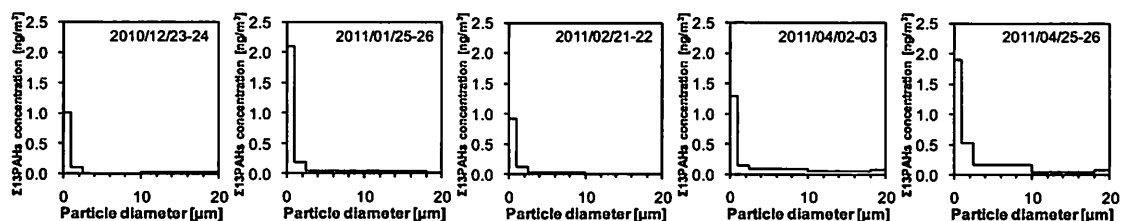


図4 粒子態 PAHs の粒径別濃度分布

に示す。ガス態の Nap, Phe, 粒子態の BaA, BeP は，1 月に高濃度を示し，2 月と 4 月 2-3 日は低濃度で，4 月 25-26 日に再び高濃度を示している。4 月 2-3 日は土休日であり，通常，交通量は平日の約 70%に減少する¹⁸⁾。更に，他の 4 回 (2.3-2.9 m/s) と比べて，比較的高い平均風速 (3.7 m/s) であった。これらのことが，低濃度の要因となったと考えられる。気温が低下すると大気の混合層高さが低くなり大気汚染物質が滞留する²³⁾ことから，気温の低い冬期に大気中 PAHs 濃度が上昇することが様々な既往研究に示されている²⁴⁾²⁵⁾²⁶⁾。本観測結果において

も，気温が最も低くなる 1 月に高い大気中 PAHs 濃度が観測されているが，一方で，気温上昇後の 4 月 25-26 日においても，Pyr, BaA, BaP などでは，1 月と同程度の高い PAHs が観測されており，気温との有意な相関は見出せなかった。

ガス態及び粒子態の存在比の月変動は，図-3に示した 5 物質によって異なる傾向を示した。2 環 PAHs の Nap は 5 回の観測において 99.9%以上がガス態で存在していた。反対に，5 環の BeP は全ての観測において粒子態のみが検出された。3 環である Phe における粒子態の寄与

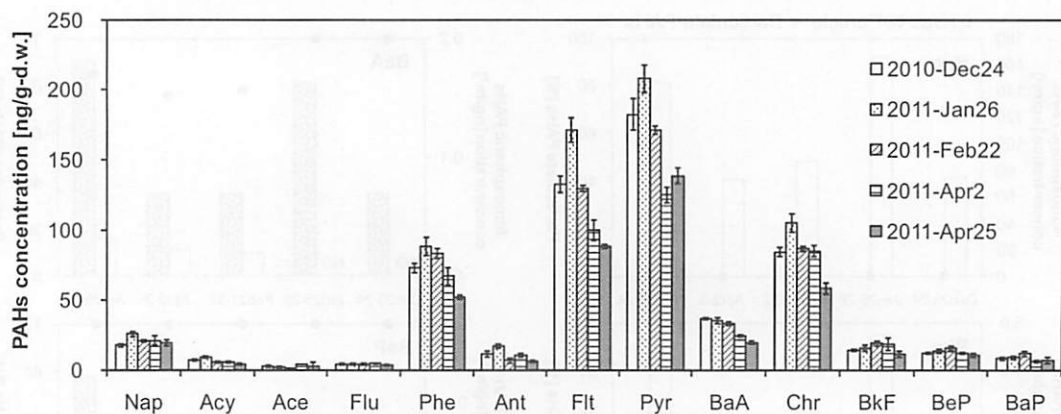


図-5 葉中 PAHs 濃度の変動 ($n=3$, バーは SD を示す)

表-5 ツツジ葉採集日の平均気温と葉中 PAHs 濃度の相関係数

Nap	-0.46	Flt	-0.93 **
Acy	-0.78	Pyr	-0.91 **
Ace	0.74	BaA	-0.93 **
Flu	-0.26	Chr	-0.82 *
Phe	-0.95 **	BkF	-0.36
Ant	-0.54	BeP	-0.77
		BaP	-0.74

$n=5$, **, $p<0.05$, *, $p<0.10$

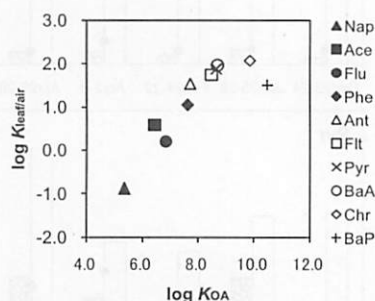


図-6 $\log K_{ow}$ と $\log K_{oa}$ の関係
(2011 年 4 月 25-26 日の結果)

は、12-2月には6%程度であったが、4月2日に9%に増加し、4月25日には再び5%に戻っている。4環のPyrは同様の変動を示し、12月から増減を繰り返した。PAHsは大気中において、気相と粒子相に一定の比で分配されており、気温が上昇すると気相への分配比が大きくなる^{27,28)}。以上に挙げた4物質については気温に従う挙動は観測されなかったが、12-1月には粒子態のみで存在していたBaAが、2月以降にガス態からも検出されたことは、気温の上昇に伴う気相への分配を示していると考えられる。

大気中粒子態 PAHs の粒径別濃度分布を図-4に示す。いずれも、2.5 μm 以下の画分の寄与は87-97%と大きく、粒子態の寄与が大きい4環以上の物質について個別に算出しても、73-100%が2.5 μm 以下の画分に含まれていた。この結果は、大気から検出された粒子態 PAHs のうち、4環以上の物質について、54-92%が1.9 μm 未満²⁹⁾、60-90%が1.3 μm 未満³⁰⁾であったという報告と同様の傾向である。

特定の PAHs の濃度比を算出することで、燃焼の起源を推定することが可能である。本観測における Flt(Flt+Pyr)、BeP(BeP+BaP)、BaA/Chr の濃度比を算出したところ、それぞれ 0.41-0.47、0.52-0.55、0.36-0.51 であった。

これらは文献値^{31,32)}に示されているガソリン起源の値(0.4, 0.6-0.8, 0.47-0.59)と同等の値を示しており、ディーゼル起源(0.6-0.7, 0.29-0.4, データなし)や木の燃焼(0.74, 0.48, 0.66-0.92)と比較しても、本測定における PAHs の起源としてガソリン車の寄与が大きいことが示唆された。

ツツジ葉中 PAHs 濃度の月変動を図-5に示す。Phe, Flt, Phe, Chr は同様の増減傾向を示し、12月から1月にかけて増加した後、4月にかけて減少している。大気-粒子間の分配同様に、大気-植物間の PAHs の分配は、気温が低下すると植物の方へと傾くことが知られている³³⁾。そこで、葉の採集当日の平均気温(気象庁東京管区気象台における観測値)と葉中濃度の単相関係数を各 PAH につき求め、表-5に示した。全体的に、気温との間に負の相関関係が認められ、特に Phe, Flt, Pyr, BaA について高い負の相関関係が有意($p<0.05$)に見られた。

葉中 PAHs における Flt(Flt+Pyr)、BeP(BeP+BaP)、BaA/Chr の比は 0.39-0.45、0.57-0.66、0.29-0.44 であった。したがって、葉中 PAHs についても、大気中 PAHs 同様にガソリン燃焼起源であることが示された。また、ツツジ葉中 PAHs 濃度と大気中 PAHs 濃度の関係を考察するため、2011 年 4 月 25-26 日の結果につき、葉中濃度と大気濃度(粒子態とガス態の合計)の比 K_{ow} とオクタノール-大気分配係

数 K_{OI} (値が得られている Nap, Acy, Ace, Flu, Phe, Ant, Flt, Pyr, BaA, Chr, BaP のみ) の関係を図-6 に示した。Chr, BaP を除く 9 物質では, $\log K_{Ox}$ と $\log K_{OI}$ の間に $r=0.968$ の高い相関が得られた。同 9 物質については, 他の時期の 4 試料についても同様の高い相関係数 ($r=0.963\sim0.988$) が得られた。よってこれら Nap, Acy, Ace, Flu, Phe, Ant, Flt, Pyr, BaA の 9 物質については, 葉中濃度と大気濃度が平衡に達していると言える。一般に, 半揮発性有機化合物は $\log K_{OI}$ の値がおおよそ 8.5 を境として, 8.5 より小さい物質は大気と植物間の平衡により分配しており, 8.5 より大きな物質は平衡に達していないという傾向が見られるが⁸⁾, 本研究で着目している PAHs も 4 環の PAHs が $\log K_{OI}=8.5$ に近く, Nap, Acy, Ace, Flu, Phe, Ant, Flt, Pyr, BaA の 9 物質が平衡状態であり, 一方で $\log K_{OI}$ がそれぞれ 9.85, 10.48 である Chr, BaP は葉中濃度と大気濃度は平衡に達しておらずに, 葉による粒子の捕捉が律速となっていると示唆された。

但し, 本研究での大気捕集場所は沿道から 10 m 程度離れた場所で行っており (図-1), ツツジ葉の置かれた環境と比べて大気 PAHs 濃度, 特に粒子態濃度を過小評価していると考えられる。そのため, 粒子態の寄与が比較的大きな Flt, Pyr, BaA については $\log K_{Ox}$ の値を過大評価しており, $\log K_{OI}$ の値が 8.5 付近であるこれら 3 物質は, 葉中濃度が大気濃度との平衡に達していない可能性も残された。

(2) 葉中 PAHs の存在比

2. (2) の操作定義により分画した葉中 PAHs 各画分の構成割合を図-7 に示す。Milli-Q 画分は Phe, Flt, Pyr のみが検出された。Flt, Pyr は大気中で粒子態として存在する割合が Phe よりも大きいことが大気捕集結果より明らかとなっている (表-4) が, それぞれ 97, 98% がワックス層または内部組織に存在していた。この結果は, 後の雨水接触実験結果で示すように, 水が葉に接触することによって流出する粒子の割合は非常に小さいことを示している。更に, BkF や BeP といった 5 環の PAHs に関しても内部組織まで存在していることから, 大気中での存在形態が粒子態のみである PAHs であっても, 粒子からワックス層に移行して吸収され, 更に内部まで拡散していると考えられる。同じく 5 環 PAH である BaP は内部組織からは検出されなかったが, 粒子態として葉表面に捕捉された後はワックス層に吸収されていることが明らかとなった。一方, 存在比に関しては, 物質ごとにそのばらつきが異なる点に注意が必要である。例えば, 同じ 3 環である Phe と Ant を比べると, Ant の葉中総濃度は Phe の 10 分の 1 程度であるために, ばらつきが異なり, 存在比構成に影響を与えている可能性もある。

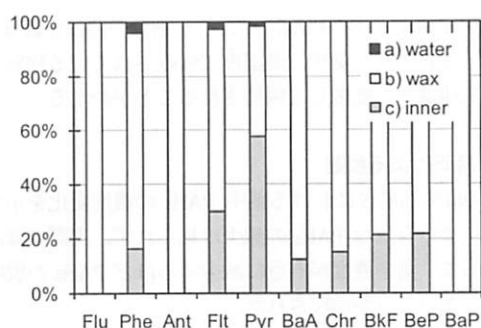


図-7 葉中 PAHs 存在部位の比率

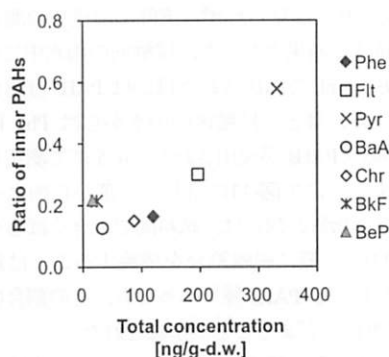


図-8 内部組織中の PAHs の割合と葉中総濃度の関係

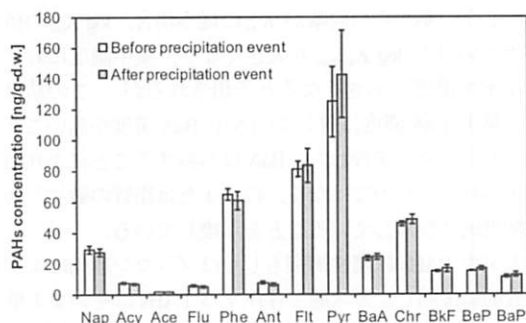


図-9 降雨前後における葉中 PAHs 濃度
($n=3$, バーは SD を示す)

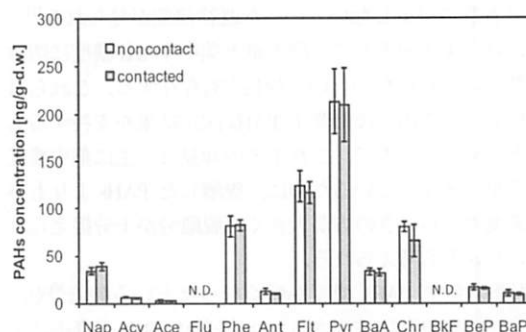


図-10 雨水接触の有無による葉中 PAHs 濃度
($n=3$, バーは SD を示す)

葉中総濃度と内部組織に存在する割合の関係を図-8に示す。これより、葉中に高濃度で吸収されている物質ほど内部組織まで拡散して保持されることがわかる。

(3) 降雨による脱離

図-9に降雨前後における葉中 PAHs の濃度変化を示す。降雨による有意な PAHs の減少は見られず、実際の降雨によって、葉中濃度が有意に減少するほど PAHs の脱離は起きないことが示唆された。

脱離ポテンシャルを見るための、実験室での雨水接触実験の結果を図-10に示す。

本結果からも、雨水の接触前後では、有意な葉中 PAHs 濃度の減少は見られず、実降雨前後での測定結果を概ね支持する結果となった。接触前の雨水中には Phe が ND-0.03 ng/mL で検出されたほかは PAHs は認められなかった一方、葉との接触後の雨水からは Phe, Flt, Pyr, BaA の 4 種の PAHs が検出された。n=5 にて測定した各測定結果を、○にて図-11に示した。葉から雨水へ脱離したこれら 4 物質の割合は、試料間で大きくばらついており (図-11)、一概に脱離割合を議論することは難しいが、脱離の起こる PAHs 種であっても、その割合は最大でも 7%程度にとどまることが示唆された。

ここで、これら 4 種の PAHs について、雨水接触後の、ツツジ葉中 PAH 濃度と雨水中 PAH 濃度の比を $K_{leaf/rain}$ と定義し、オクタノール-水分配係数 K_{ow} との関係を図-12に示した。葉からの脱離が K_{ow} に従う場合、 $\log K_{ow}$ の値が大きいほど $\log K_{leaf/rain}$ も大きくなり、葉中濃度に対する雨水中濃度が小さくなると予想されるが、この結果は、葉中 BaA 濃度に対して雨水中 BaA 濃度が高いことを示している。すなわち、BaA は溶解することにより雨水中へ移行したのではなく、粒子または脂質の破片と共に物理的に脱落していることを示唆している。

大気中 PAHs は慣性衝突もしくはブラウン運動により葉表面に接触し、ガス態で存在する PAHs はそのまま葉表面のワックス層へと吸収され、粒子態は粒子が捕捉された後ワックス層へ吸収される⁴⁾と考えられている。そのため、水による洗浄を繰り返しても、葉表面の PAHs 量は有意に減少しないといった既往研究が見られる¹¹⁾。更には、実現象として、降水量と葉中 PAHs 濃度に明確な関係は見られないという報告³⁰⁾も存在する。これらは、本研究での降雨前後の葉中 PAHs 測定結果を支持するものと言える。一方で、これまでの知見は、主に葉中濃度の変化で議論しているために、脱離した PAHs よりも葉中濃度のばらつきの方が大きく、脱離分が十分捉えられていないとも考えられる。

雨季の葉中 PAHs 濃度が低くなったという報告³⁰⁾や、ツツジの葉表面に捕捉された粒子態の BaP が降雨によ

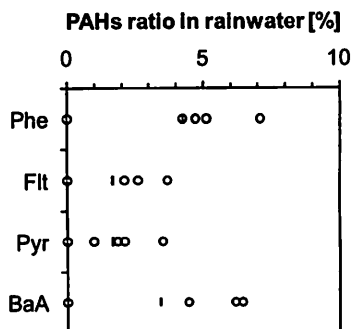


図-11 葉と接触させた雨水中 PAHs の割合 (バーは平均値を示す)

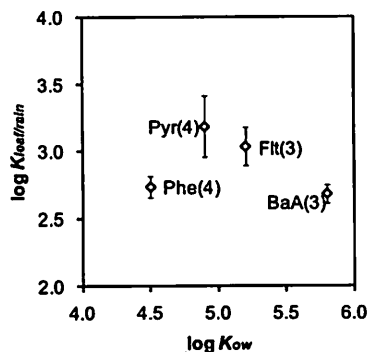


図-12 $\log K_{ow}$ と $\log K_{leaf/rain}$ の関係 (括弧内は用いたサンプル数を示す)

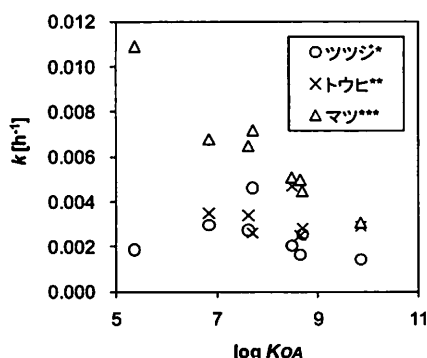
って最大 85%除去されるといった報告も一方では存在し¹³⁾、既往研究の示すところも一様ではない。本実験の平面抽出の結果からは、高濃度で葉に含まれる Phe, Flt, Pyr に関しては水で洗い流すことによって、数%は水から検出されるレベルで移行することが確認されており、葉と接触後の雨水から BaA が検出されたことは、何らかの形で葉表面から固体として剥離した可能性も示している。

BaA のような高分子 PAHs は、主にガス態で存在する低分子 PAHs に比べワックス層や葉内部まで入り込むことができず、粒子態として葉表面から容易に脱離するのではないかと当初は考えられた。しかし、水による BaA の脱離分は極めて小さく、それ以上の高分子 PAHs においても大部分がワックス層に、更に少なからず葉内部にまで浸透していることが明らかとなった。降雨による脱離ポテンシャルを測定するための実験室における実験においても、C1r 以上の高分子 PAHs の水分画への脱離は見られない。更に、実降雨前後においても、高分子 PAHs の有意な減少は見られなかった。このことより、降水時に葉への沈着粒子が脱落することによる PAHs の脱離の影響は極めて小さいと結論づけられる。

表-6 揮発速度定数

	ツツジ*		トウヒ ⁹⁾		マツ ¹⁰⁾	
	k [h ⁻¹]	R ²	k [h ⁻¹]		k [h ⁻¹]	
Nap	0.00187	0.74	-		0.0109	
Ace	0.00312	0.77	0.0044		0.009	
Flu	0.00297	1.0	0.0035		0.0068	
Phe	0.00274	0.94	0.0034		0.0065	
Ant	0.00462	0.90	0.0026		0.0072	
Flt	0.00205	0.91	0.0047		0.0051	
Pyr	0.00165	0.65	0.0025		0.0050	
BaA	0.00256	0.94	0.0028		0.0045	
Chr	0.00144	0.67	0.0029		0.0031	

* 本研究での測定結果

図-13 $\log K_{oa}$ と揮発速度の関係
(*: 本研究, **: 文献9), ***: 文献10))

(4) 揮発による濃度減少

葉表面からの PAHs の揮発に関しては、葉からの脱離速度が葉中濃度に比例すると仮定し²⁰⁾、脱離速度定数 k [h⁻¹]を用いて濃度 C [ng/g-d.w.]は

$$\frac{dC}{dt} = -kC \quad (1)$$

と表すことができる。経過時間 t と初期濃度との濃度比の対数である $\ln(C/C_0)$ との関係において、 R^2 値が 0.5 より大きい値を示した 9PAHs に関して、算出した k の値を表-6に示す。Niu ら⁹⁾はトウヒを対象とし、Wang ら¹⁰⁾はマツを用いて、人工的に PAHs を曝露させた植物葉からの PAHs 濃度減少を測定し、本研究同様に一次モデルを用いて減少速度定数を算出している。これらの既往研究は鉢植えを用いた試験を行っており、気温や風速など、気象条件がコントロールされていない。一方で、本研究ではそれらの条件は制御している。採集した葉を用いていることから、実際の生育条件とは異なる可能性もあるが、表-6に示すように、本研究において算出した脱離速度定数も、これら既往研究と同オーダーの値となった。

速度定数を算出した 9物質について、 $\log K_{oa}$ と k の関係を図-13に示した。全体として、 $\log K_{oa}$ の大きな物質ほど揮発速度が小さい傾向が確認され、トウヒやマツを

用いた結果と同様の傾向であった。

4. まとめ

本研究では、沿道における大気からツツジ葉への PAHs の取り込み、挙動に関する知見を得た。

ツツジ葉中の PAHs の存在形態について、大気濃度との関係から推察すると、Nap, Acy, Ace, Flu, Phe, Ant, Flt, Pyr, BaA の 9物質については、葉中濃度と大気濃度で平衡に達していると言え、Chr や BaP に関しては、葉による粒子の捕捉が律速になっているものと考えられた。大気中の粒子態 PAHs については、粒径 2.5 μm の粒子の寄与が 73%以上であり、ツツジ葉が捕捉する粒子としても大きな寄与を占めていると考えられる。また、大気中において粒子態で存在する PAHs であっても、葉に捕捉されると、粒子から表面ワックス層に移行し、内部まで拡散して保持されていることが示唆された。また、総濃度が高くなるほど内部まで浸透していることがわかった。

降雨による葉からの PAHs の脱離に関して、これまで明確に葉中濃度が減少することを示した報告は少ない。本研究の結果では、葉と接触した雨水から Phe, Flt, Pyr, BaA が検出されたが、その脱離割合は最大でも 7% と小さかった。葉のいずれの面分に PAHs が存在するかを分析することにより、粒子態であってもその多くが内部組織まで浸透していることが明らかとなり、降雨による脱離は少ないと結論付けられた。

更に、採集した葉を使用して、葉からの揮発速度を算出し、一次反応を仮定して得られた揮発速度係数は、既往研究と比較しても妥当な値であった。これらの手法により、様々な要因により葉から PAHs が減少する量を定量的に議論することが可能といえる。

本研究では、ツツジ葉による大気からの PAHs の取り込みや葉中での存在分布、降雨や揮発による脱離に関する基礎的な知見を得た。本研究の結果より、降雨による葉からの PAHs の脱離は少ない一方で、葉からの PAHs の再揮発が無視できない量であることが明らかとなった。したがって、ツツジ葉を月毎にパッシブサンプラーとして利用する際に、その間の降雨による濃度減少は無視してよいが、再揮発を加味した評価が必要である。

今後は、もう一つの大きな PAHs 減少要因である光分解による消失についても検討し、総減少分に対する、各現象の寄与を議論していくことが必要といえる。

謝辞: 本研究は、科学研究費補助金 (基盤研究 B: 「都市内緑地の持つ多面的効用の定量化と新規緑化形態の評価」、研究代表: 栗栖聖, 課題番号: 22360213) の一環として行われた。

参考文献

- 1) Possanzini, M., Palo, V., Gigliucci, P., Scianò, T., Cocinato, A.: Determination of phase-distributed PAH in Rome ambient air by denuder/GC-MS method, *Atmospheric Environment* Vol. 38, No. 12, pp. 1727-1734, 2004.
- 2) Araki, Y., Tang, N., Ohno, M., Kameda, T., Toriba, A., Hayakawa, K.: Analysis of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in gas/particle phases separately collected by a high-volume air sampler equipped with a column packed with XAD-4 resin, *Journal of Health Science* Vol. 55, No. 1, pp. 77-85, 2009.
- 3) International Agency of Research on Cancer: *Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*, 92 IARC, 2005.
- 4) Alfani, A., Nicola, F., Maisto, G., Prati, M.: Long-term PAH accumulation after bud break in *Quercus ilex* L. leaves in a polluted environment, *Atmospheric Environment* Vol. 39, No. 2, pp. 307-314, 2005.
- 5) Lehndorff, E., Schwark, L.: Biomonitoring of air quality in the Cologne Conurbation using pine needles as a passive sampler-Part II: polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), *Atmospheric Environment* Vol. 38, No. 23, pp. 2793-2808, 2004.
- 6) Ratola, N., Amigo, J., Alves, A.: Levels and sources of PAHs in selected sites from Portugal: Biomonitoring with *Pinus pinea* and *Pinus pinaster* needles, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* Vol. 58, No. 3, pp. 631-647, 2010.
- 7) Kaupp, H., Blumenstock, M., McLachlan, M.: Retention and mobility of atmospheric particle-associated organic pollutant PCDD/Fs and PAHs in maize leaves, *New Phytologist* Vol. 148, No. 3, pp. 473-480, 2000.
- 8) McLachlan, M. S.: Framework for the Interpretation of Measurements of SOCs in Plants, *Environmental Science & Technology* Vol. 33, No. 11, pp. 1799-1804, 1999.
- 9) Niu, J., Chen, J., Martens, D., Quan, X., Yang, F., Kettrup, A., Schramm, K.: Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on spruce [*Picea abies* (L.) Karst.] needles under sunlight irradiation, *Environmental Pollution* Vol. 123, No. 1, pp. 39-45, 2003.
- 10) Wang, D., Chen, J., Xu, Z., Qiao, X., Huang, L.: Disappearance of polycyclic aromatic hydrocarbons sorbed on surfaces of pine [*Pinus thunbergii*] needles under irradiation of sunlight: Volatilization and photolysis, *Atmospheric Environment* Vol. 39, No. 25, pp. 4583-4591, 2005.
- 11) Nicola, F.D., Maisto, G., Prati, M.V., Alfani, A.: Leaf accumulation of trace elements and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in *Quercus ilex* L., *Environmental Pollution* Vol. 153, No. 2, pp. 376-383, 2008.
- 12) Howsam, M., Jones, K., Ineson, P.: PAHs associated with the leaves of three deciduous tree species. I. Concentrations and profiles, *Environmental Pollution* Vol. 108, No. 3, pp. 413-424, 2000.
- 13) Saito, M., Otsuka, N.: Study on simple monitoring method for atmospheric environment by using leaves of roadside trees, *Journal of Japan Society for Atmospheric Environment* Vol. 38, No. 1, pp. 26-34, 2003.
- 14) Wild, E., Dent, J., Thomas, G. O., Jones, K. C.: Visualizing the air-to-leaf transfer and within-leaf movement and distribution of phenanthrene: Further studies utilizing two-photon excitation microscopy, *Environmental Science & Technology* Vol. 40, No. 3, pp. 907-916, 2006.
- 15) 国土交通省国土技術政策総合研究所: わが国の街路樹 VI, *国土技術政策総合研究所資料*, 2009.
- 16) Ha, Y., Kwon, J.: Determination of 1-octanol-air partition coefficient using gaseous diffusion in the air boundary layer, *Environmental Science and Technology* Vol. 44, No. 8, pp. 3041-3046, 2010.
- 17) International Agency of Research on Cancer, 2002. *Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*, 82 IARC
- 18) 国土交通省関東地方整備局, 平成 17 年度道路交通センサス
- 19) Belsdon, J. A., Espelie, K. E., Braman, S. K.: Epi-cuticular lipids from azalea (*Rhododendron* spp.) and their potential role in host plant acceptance by azalea lace bug, *Stephanitis pyrioides* (Heteroptera: Tingidae), *Biochemical Systematics and Ecology* Vol. 23, No. 5, pp. 477-481, 1995.
- 20) Bacci, E., Cerejeira, M., Gaggi, C., Chemello, G., Calamari, D., Vighi, M.: Bioconcentration of organic chemical vapors in plant leaves: The azalea model, *Chemosphere* Vol. 21, No. 4-5, pp. 525-535, 1990.
- 21) Trapp, S., Matthies, M.: Generic one-compartment model for uptake of organic chemicals by foliar vegetation, *Environmental Science and Technology* Vol. 29, No. 9, pp. 2333-2338, 1995.
- 22) 大浦孝祐, 村山等, 家合浩明, 狩野直樹, 今泉洋: 大気・降水中に含まれる多環芳香族炭化水素類 (PAHs) の測定とその挙動, *環境化学* Vol. 17, No. 2, pp. 205-216, 2007.
- 23) Kassomenos, P., Kotroni, V., Kallos, G.: Analysis of climatological and air quality observations from Greater Athens Area, *Atmospheric Environment* Vol. 29, No. 24, pp. 3671-3688, 1995.
- 24) 久保隆, 小野敏路, 浦野純平: 多環芳香族炭化水素類による大気汚染特性, *大気環境学会誌* Vol. 37, No. 2, pp. 131-140, 2002.
- 25) Mantis, J., Chaloulakou, A., Samara, C.: PM10-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Greater Area of Athens, Greece, *Chemosphere* Vol. 59, No. 5, pp. 593-604, 2005.
- 26) Tham, Y. W., Ozaki, N., Sakugawa, H.: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the Aerosol of Higashi Hiroshima, Japan: Pollution Scenario and Source Identification, *Water, Air & Soil Pollution* Vol. 182, No. 1-4, pp. 235-243, 2007.
- 27) Yamasaki, H., Kuwata, K., Miyamoto, H.: Effects of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons, *Environmental Science and Technology* Vol. 16, No. 4, pp. 189-194,

- 1982.
- 28) Pankow, J., Bidleman, T.: Effects of temperature, TSP and per cent non-exchangeable material in determining the gas-particle partitioning of organic compounds, *Atmospheric Environment Part A* Vol. 25, No. 10, pp. 2241-2249, 1991.
 - 29) Allen, J., Dookeran, N., Smith, K., Sarofim, A.: Measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with size-segregated atmospheric aerosols in Massachusetts, *Environmental Science & Technology* Vol. 30, No. 3, pp. 1023-1031, 1996.
 - 30) Albinet, A., Garzandia, E., Budzinski, H., Villenave, E., Jaffrezo, J.: Nitrated and oxygenated derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of two French alpine valleys Part 2: Particle size distribution, *Atmospheric Environment* Vol. 42, No. 1, pp. 55-64, 2008.
 - 31) Dickhut, R., Canuel, E., Gustafson, K., Liu, K., Arzayus, K., Walker, S., Edgington, G., Gaylor, M., MacDonald, E.: Automotive sources of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons associated with particulate matter in the Chesapeake Bay region, *Environmental Science & Technology* Vol. 34, No. 21, pp. 4635-4640, 2000.
 - 32) Kavouras, I. G., Koutrakis, P., Tsapakis, M., Lagoudaki, E., Stephanou, E. G., Von Baer, D., Oyola, P.: Source apportionment of urban particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) using multivariate methods, *Environmental Science & Technology* Vol. 35, No. 11, pp. 2288-2294, 2001.
 - 33) Simonich, S., Hiles, R.: Vegetation-atmosphere partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Environmental Science & Technology* Vol. 28, No. 5, pp. 939-943, 1994.
 - 34) Prajapati, S., Tripathi, B.: Biomonitoring seasonal variation of urban air polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) using *Ficus benghalensis* leaves, *Environmental Pollution* Vol. 151, No. 3, pp. 543-548, 2008.

(2011.5.30受付)

Uptake and Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Roadside Azalea Leaves

Kyoko YAMASHITA¹, Kiyo KURISU², Tomomi HOSHIKO¹ and Keisuke HANAKI¹

¹Dept. of Urban Engineering, The University of Tokyo

²Research Center for Advanced Science and Technology

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in roadside Azalea leaves were analyzed to clarify the contribution of rainfall and re-volatilization events to disappearance of PAHs from the leaves. The results of PAHs concentrations in the leaves and the atmosphere implied that PAHs in the air and leaves are in equilibrium. Sequential extraction to separate PAHs into three components (water-extracted, dichloromethane-extracted, and inner tissue) revealed that not only gaseous PAHs but also particulate PAHs can penetrate into the inner tissue. Although phenanthrene showed 7% removal by rain, it was concluded that PAHs removal by rainfall events was not significant. Fresh air was exposed to the collected leaves, and the re-volatilization rate was also investigated. The estimated re-volatilization kinetic constant was similar to the values reported for other plants.