

B-44 沿道におけるツツジ葉中 多環芳香族炭化水素類(PAHs)濃度の変動

○山下 喬子^{1*}・栗栖 聖²・星子 智美³・花木 啓祐³

¹ 東京大学大学院 工学系研究科 都市工学専攻 (〒113-8656 東京都文京区本郷7-3-1)
(現所属: 日本下水道事業団 技術戦略部 (〒160-0004 東京都新宿区四谷3-3-1))

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)

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

* E-mail: Yamashitak@jswa.go.jp

1. 背景, 目的

多環芳香族炭化水素類 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs) は, 主に化石燃料やバイオマスの不完全燃焼により生成する有機化合物である。生物にとって有害な物質で, BaPが国際がん研究機関 (IARC) の発がんリスク分類 Group 1に分類され¹⁾, その他のPAHsの多くに変異原性が指摘されている²⁾。したがって, ヒトや他の生物への曝露という観点からPAHsの排出, 輸送経路を把握することは重要な課題である。

都市域の大気中には, 自動車排気由来のPAHsが多く存在する。粒子態及びガス態で存在している大気中PAHsは, 乾性沈着や湿性沈着により土壌, 水域などへ輸送されるが, 道路近傍では街路樹の葉へ捕捉される。

これを利用し, 大気PAHsのバイオモニタリングへの街路樹葉の利用が提案されている。機器を使用した大気中PAHs濃度測定では, ポンプ吸引による粒子やガスの捕集を行う。しかし, 植物葉を用いたモニタリングでは, 大気捕集用の特殊な装置や電力は不要であり, 更に, 普遍的な樹種を使用すれば広範囲で同時に採集可能である。

植物葉によるPAHsのバイオモニタリングに関しては, これまでに, 季節変動³⁾や, 広範囲にわたる多地点観測⁴⁾⁵⁾に基づいた研究がなされている。しかし, 葉の採集における留意点を明らかにする観点から, より短時間での葉中PAHs濃度変動や, より狭い範囲での葉中PAHs濃度分布といった特性は重要であるが, これまでにこれらの検討を行った研究は見られない。

そこで本研究では, 大気PAHsモニタリングに沿道街路樹葉を用いる際の特性を調べることを目的とし, 沿道方向及び時間的な葉中PAHs濃度の変動を調査した。対象とする植物葉は, オオムラサキツツジ (*Rhododendron*

pulchrum cv. *Oomurasaki*, 以下ツツジ) とした。なお, ツツジ類は日本国内において最も多く植樹されている低木街路樹で⁶⁾, オオムラサキツツジは都市域の街路樹として多く見られる種類である。

2. 沿道 PAHs 濃度分布

(1) 概要

本実験では, 国道 17 号線の 200 m 程度の区間を対象とし, 沿道方向の大気中及びツツジ葉中 PAHs 濃度分布を調べることを目的として, それぞれの PAHs 濃度を測定した。

(2) 実験方法

a) 沿道大気 PAHs 濃度分布測定

沿道方向のツツジ葉中 PAHs 濃度測定は既報⁹⁾にて行っている。本実験では, 同区間における大気中 PAHs 濃度分布を測定した。

沿道の大気 PAHs 濃度分布測定は, パッシブサンプラー (PAHs サンプラー) を用いて行った。PAHs サンプラーは Wania ら⁹⁾ の使用したものを参考にして作成した。ステンレス製メッシュで覆われた円筒構造 (直径 2 cm, 長さ 8.5 cm) で, 内部に XAD-2 (SUPELCO 製, Supelpak-2) を 10 g 詰めて使用した。

PAHs サンプラーは, 図 1 に示した 18 箇所のガードレール (高さ 1 m) に, 1 箇所につき 3 個ずつ設置した。PAHs サンプラーは 2011 年 6 月 15 日 19:10 より順次設置し, 1 週間後の同月 22 日に回収した。回収したサンプラーから XAD-2 を取り出し, b) に示す方法により捕集した PAHs を分析した。

b) XAD-2 中の PAHs 測定

取り出した XAD-2 を褐色びんに移し、内部標準物質 (SUPELCO 製, Semivolatile internal standard mix) 5 µg/mL を 40 µL, 浸る程度の DCM 20 mL を加え、超音波処理 (BRASON 製, SONIFIER450) を 30 分間行った。抽出液は吸着剤と分離し、40 °C ウォーターバスにおける窒素ガス吹き付けと、試験管エバポレーターを組み合わせて溶媒を全て蒸発させた。ここへ DCM 1 mL を加え、これを GC/MS により分析した。本実験では、Naphthalene (Nap), Acenaphthylene (Acy), Acenaphthene (Ace), Fluorene (Flu), Phenanthrene (Phe), Anthracene (Ant), Fluoranthene (Flt), Pyrene (Pyr) の 8PAHs を分析した。

(3) 結果

沿道大気中 PAHs 濃度は、2010 年 6 月に同場所にて測定した NO₂ 濃度分布⁹⁾との共通点が見られた。また、東京管区気象台における風向風速観測値の 1 時間値を、2011 年 6 月 15 日 19:00-22 日 19:00 にかけてまとめると、卓越する風向は南であり、2010 年 6 月の NO₂ バッジ設置時と同様であった。更に付近の自排局 (春日通り大塚) における NO₂ 濃度観測値が 2010 年 6 月と 2011 年 6 月で同様であったことより、2 回の観測時は同様の環境であったとみなせる。そこで、PAHs 捕集量と NO₂ 濃度について濃度の相関係数を算出したところ、Nap, Acy, Flu, Phe, Flt, Pyr, Chr において比較的高い正の相関関係があった ($r=0.52-0.71, p<0.05$)。この結果より、沿道における大気 PAHs 濃度分布は NO₂ と類似していると言える。

一方でツツジ葉中 PAHs 濃度は 4 箇所の採取場所において濃度に違いは見られなかった⁹⁾。

沿道方向の濃度分布について、PAHs 濃度は大気濃度

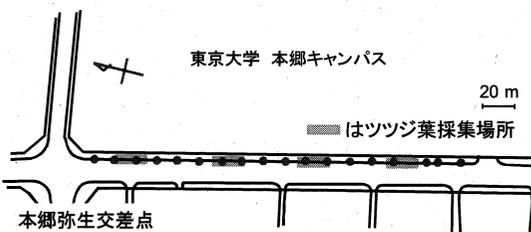


図1 PAHs サンプラー設置場所

表1 PAHs サンプラー測定値と NO₂ 濃度測定値⁹⁾の相関係数 ($n=17$, 測定場所の異なる 1 か所を除く)

Nap	0.52 *	Ant	0.27
Acy	0.67 *	Flt	0.68 *
Ace	0.19	Pyr	0.71 *
Flu	0.64 *	BaA	0.38
Phe	0.57 *	Chr	0.58 *

*: $p<0.05$

の沿道方向の値と比べて、ツツジ葉中濃度の沿道方向の値が小さい。すなわち、本観測の対象区間内でツツジ葉中 PAHs の沿道方向における濃度分布の幅は、大気 PAHs 濃度の変動ほどではないと推測される。これは、PAHs サンプラーの設置期間が 7 日であったのに対し、ツツジ葉は植栽時から採集までの期間、沿道大気に曝露していることから、沿道大気と PAHs サンプラー又は沿道大気とツツジ葉間での PAHs の関係が異なっていたものと推測される。すなわち、PAHs サンプラー中の PAHs 濃度は、PAHs サンプラーの吸着容量と比べて十分に小さく、大気濃度の大小がサンプラーへの捕集量に反映される一方で、ツツジ葉中 PAHs は大気と平衡状態に到達しており、大気濃度の細かな変動に素早く反応しなかったのではないかと考えられた。また、PAHs サンプラーの設置間隔 9-15 m 程度であったのに対して、ツツジ葉は 20-22 m の区間に植栽されたものをランダムに採集したことで、ツツジ葉中 PAHs 濃度のばらつきが平滑化されたとも考えられた。

以上より、本実験で対象とした 200 m 程度の範囲内においては、採集したツツジ葉試料を対象地域の代表として用いることが可能であると示唆された。

3. 短時間におけるツツジ葉中 PAHs 濃度変動

(1) 目的

大気捕集とツツジ葉採集を 3 時間おきに行ない、1 日を通じた PAHs 濃度の日内変動を把握することを目的とした。

(2) 実験方法

a) 大気中の PAHs 濃度変動

サンプリングは、2011 年 11 月 8-9 日に実施した。

大気中 PAHs はハイボリュームエアサンプラー (柴田科学製、ハイボリュームエアサンプラー HV-1000F 型) により行った。ハイボリュームエアサンプラーは、前段に石英繊維フィルタ (柴田科学製、角型ろ紙 QR-100)、後段にポリウレタンフォーム (PUF; 柴田科学製) を 2 個接続した構造とし、捕集流量は 700 L/min とした。

大気捕集場所を図 2 に、スケジュールを表 2 に示す。ポンプで吸引する時間は 2 時間 45 分とし、ポンプを一旦停止させて 15 分の間に新しいフィルタ、PUF と交換した後に、正時にポンプを再稼働して次の捕集を開始した。但し、11/8 の 21:00 からの回は、21:13 より捕集を開始し、捕集時間は 2 時間 32 分であった。

捕集後のフィルタは切断し、PUF はそのままびんに移し、内部標準物質 (SUPELCO 製, Semivolatile internal standard mix) 5 µg/mL をそれぞれ 40 µL, 100 µL 添加し、DCM を

100 mL, 270 mL ずつ加えて超音波処理 (BRASON 製, SONIFIER450) を 30 分間行った. 分離した抽出液を, 40 °C のウォーターバスとエバポレーターを組み合わせで濃縮し, GC/MS により分析した. Nap, Acy, Ace, Flu, Phe, Ant, Flt, Pyr, Benz(a)anthracene (BaA), Chrysene (Chr), Benzo(k)fluoranthene (BkF), Benzo(e)pyrene (BeP), Benzo(a)pyrene (BaP) の 10PAHs を分析した.

b) ツツジ葉中 PAHs 分析方法

ツツジ葉採集場所及びスケジュールを図 2, 表 2 に示す.

採集したツツジ葉は切断後凍結乾燥を行った後, 粉砕した. 褐色びんに乾燥ツツジ葉を入れ, 内部標準物質 (SUPELCO 製, Semivolatile internal standard mix) 5 µg/mL を 40 µL 添加し, 浸る程度の DCM 20 mL を加え, 超音波処理

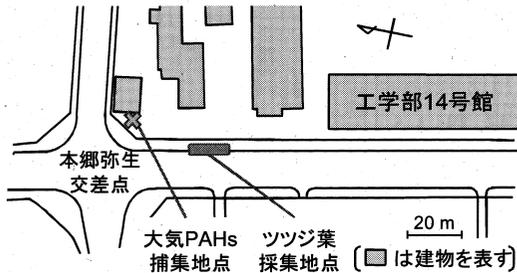


図2 PAHs サンプラー設置場所

表2 24時間サンプリングスケジュール

サンプリング時刻	大気捕集	ツツジ葉採集	
2011/11/08 (火)	12:00	12:00~14:45	12:10~12:20
	15:00	15:00~17:45	15:10~15:21
	18:00	18:00~20:45	18:10~18:21
	21:00	21:13~23:45	21:17~21:28
2011/11/09 (水)	0:00	00:00~02:45	00:10~00:23
	3:00	03:00~05:45	03:10~03:23
	6:00	06:00~08:45	06:10~06:21
	9:00	09:00~11:45	09:11~09:20
	12:00	12:00~15:45	12:10~12:20

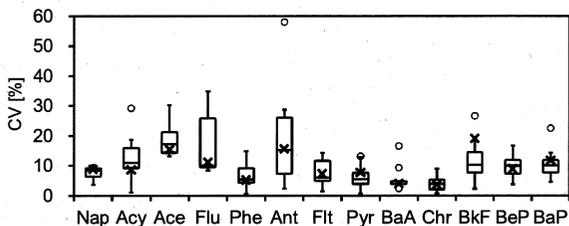


図3 サンプル内及び24時間でのツツジ葉中 PAHs 濃度変動
 $n=9$ (Aceのみ $n=7$), ×: 24時間の変動, 箱ひげ図は各サンプル内の変動, ○: 外れ値を示す.

(BRASON 製, SONIFIER450) を 30 分間行った. グラスフィルターでろ過して分離した抽出液を, 40 °C のウォーターバスにおいて, 窒素ガスを吹き付けながら数 mL まで濃縮した. これを, フロリジルカートリッジ (ジエールサイエンス製, InertSep FL) に添加し, DCM:Hex (1:1) 混合溶媒 15 mL により PAHs を溶出させ, 褐色試験管に受けた. 各試験管にジメチルスルホキシド (DMSO) 10 µL を加え, 40 °C ウォーターバスにおける窒素吹き付けと, 試験管エバポレーターを組み合わせで溶媒を全て蒸発させた. ここへ DCM 1 mL を加え, これを GC/MS により分析した. PAHs は a) と同様に 10PAHs を分析した.

(3) 結果

ツツジ葉中 PAHs 濃度は時間により変動したものの, 大気 PAHs 濃度変動や気温との明確な関係は見出されなかった.

各時間に採集したサンプル内の変動係数と, 24 時間 (9 サンプル) での葉中 PAHs 濃度変動を比較したものを図 3 に示す. 比較的高濃度で検出される物質は CV が小さくなる傾向にあるものの, いずれも 24 時間での CV (4-19%) がサンプル内の CV を上回ることはなく, 24 時間の変動はサンプル内のばらつきよりも小さかった.

4. まとめ

ツツジ葉中 PAHs 濃度について, 沿道方向および 24 時間以内の変動を観測した. 沿道方向には PAHs 濃度変動は見られたが, ツツジ葉中濃度には反映されず, 200 m 程度の範囲内において採集した試料を対象地域の代表として用いることが可能であると分かった. また, 24 時間程度の短期間においては, ツツジ葉中の PAHs 濃度変動はサンプル内の変動と同程度かそれ以下であることが明らかになった.

文献

- 1) IARC, 2005; Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, 92
- 2) Durant et al., 1996; *Mutation Research* **371**, 123-157
- 3) Alfani et al., 2005; *Atmospheric Environment* **39**, 307-314
- 4) Lehndorff et al., 2004. *Atmospheric Environment* **38**, 2793-2808
- 5) Ratola et al., 2010; *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* **58**, 631-647
- 6) Nicola et al., 2011; *Atmospheric Environment* **45**, 1428-1433
- 7) 国土技術政策総合研究所, 2009. わが国の街路樹 VI
- 8) 山下ら, 2010; 第 47 回 環境工学研究フォーラム講演集, 245-247
- 9) Wania et al. 2003; *Environmental Science & Technology* **37**, 1352-1359