

論文の内容の要旨

論文題目 多環芳香族炭化水素類のバイオモニタリングへ向けた沿道ツツジ葉の利用可能性評価

氏名 山下 喬子

多環芳香族炭化水素類 (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、その他の PAHs の多くに変異原性が指摘されている。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。一般に大気中の 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。この性質を利用して、これまでに大気 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。大気中 PAHs は粒子態及びガス態で存在しており、大気中 PAHs 濃度の把握のために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において同時に採集可能である。

本研究の目的は、ツツジを用いた大気 PAHs モニタリングを行う上で、葉中 PAHs 濃度の変動要因を考察し、バイオモニタリング利用の際に考慮すべき点を議論することである。ツツジ葉中 PAHs 濃度の変動に関して、(1) 沿道大気汚染物質濃度分布 (NO_2 , PAHs) の把握、(2) 気象条件によるツツジ葉中 PAHs 濃度の変化、(3) 沿道大気及びツツジ葉中 PAHs の時間変化を検討した。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。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、そのうち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定した。

ツツジ葉中 PAHs 濃度を測定するに先立ち、分析前処理方法の検討を行った。これは、前処理を行わずに分析すると妨害成分が存在し目的の葉中 PAHs を測定できない問題や、多量の夾雑物は分析機器に悪影響を与えるという問題が生じるためである。しかし、既往の研究における植物葉中 PAHs の分析前処理方法は多様であり、ツツジ葉に対して適当な方法が不明なため、手法を検討する必要性が生じた。検討の結果、ツツジ葉からの抽出液中に含まれる色素の除去と添加回収率の観点から、フロリジルによる固相抽出法を選択した。

初めに沿道大気濃度の空間分布を詳細に把握するため、本研究で対象とする現場 (東京都文京区 国道 17 号線) 沿道の NO_2 及び PAHs 濃度分布を、パッシブサンプラーを用いて測定した。

NO_2 については、大学に沿った東側沿道での濃度分布が観測された。敷地外まで迫り出た木の樹冠による障壁のある地点で高濃度、障壁の無い門付近では濃度の低い大学構内との大気の混合が促進され、低濃度であった。PAHs 濃度分布も NO_2 と同様の傾向で、正門付近での大気の混合が示唆された。

また、PAHs 濃度分布測定を行った場所と同じ区間の 4 箇所において、ツツジ葉を採集し、濃度を比較したところ、沿道方向における濃度差は見られず個体内のばらつきが大きい結果となった。

次に、様々な気象条件によるツツジ葉中 PAHs 濃度の変動として、降雨による葉表面からの流出、再揮発、太陽光による光分解によるツツジ葉からの PAHs の脱離を評価するための実験を行った。

初めに、逐次的抽出を行ってツツジ葉中 PAHs の存在分布を調べたところ、PAHs は主に葉表面のワックス層中に存在しており、比較的濃度の高い Pyr, Flt のような物質は、更に内部に浸透していた。

降雨によるツツジ葉中 PAHs 濃度の変化を明らかにするため、降雨イベント前後での濃度比較と、雨水接触実験による濃度比較を行った。降水量の異なる 3 回の降雨イベント前後においてツツジ葉中 PAHs 濃度の比較を行ったが、濃度減少は見られなかった。次に、採集した葉を雨水と接触させたところ、葉中 PAHs 濃度を比較する限りにおいて濃度差はなかった。接触後の雨水から Phe, Flt, Pyr, BaA が検出されたがいずれも微量で、葉からの脱離割合は最大でも元の量の 7.1% であり、葉に一旦取り込まれた PAHs はワックス層からは簡単に脱離しないと分かった。

揮発によるツツジ葉中 PAHs の脱離速度を明らかにするため、ツツジ葉を揮発実験装置中に放置して算出した減少速度は $0.0018\sim 0.0053\text{ h}^{-1}$ であった。これは 12 時間放置による減少量 2~6% に相当する。

光分解によるツツジ葉中 PAHs 濃度の変化を観察するために、採集した葉に中圧 UV ランプを照射したが、個体差以上の有意な濃度減少が確認されなかった。

時間変動として、長期及び短期間でのツツジ葉中 PAHs 濃度変動を測定した。

長期的なツツジ葉中濃度の変動を把握するため、年間を通じたツツジ葉の採集及び大気捕集を行い、ツツジ葉中 PAHs 濃度と大気 PAHs 濃度の関係を考察した。ツツジ葉中の PAHs 濃度と大気濃度の関係を調べると、ガス態 PAHs について、Phe, Flt, BaA, Chr は気温依存性の分配比に従って濃度が変動していると考えられた。また、主に粒子態で存在する高分子 PAHs は、大気との分配ではなく、ツツジ葉中に取り込まれるのみであると推察された。大気中 PAHs 濃度とツツジ葉中ガス態 PAHs 濃度比を $K_{leaf/air}$ とし、オクタノール-大気分配係数 K_{OA} の関係を調べると高い相関が得られ、ツツジ葉中 PAHs 濃度は、大気中濃度と平衡状態となっており、気温に応じてその分配比が変化すると考えられた。また、PAHs は主にツツジ葉表面ワックス層に存在することから、主にワックス層と大気との平衡関係になっていると考えられ、ワックス層はオクタノールのような溶媒層として機能していると示唆された。気象パラメータやツツジ葉そのものの季節変化に伴う葉中 PAHs 濃度の変動は認められなかった。

短期での濃度変動を把握するため、日内のツツジ葉中 PAHs 濃度の変動を、3 時間おきのサンプリングにより比較した。同時に測定した大気濃度は、交通量の増加する朝 6 時以降に上昇する傾向が見られた一方で、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った。

ツツジ葉中 PAHs 濃度プロファイルを、沿道 PAHs サンプラーに捕集された PAHs や大気 PAHs 濃度のプロファイルと比較すると、PAHs サンプラー捕集量と大気ガス態濃度が類似したプロファイルを示していた。10PAHs (Nap, Acy, Ace, Flu, Phe, Ant, Flt, Pyr, BaA, Chr) に関して PAHs サンプラー捕集量、ツツジ葉中濃度、大気ガス態濃度の相関係数を算出すると、PAHs サンプラー捕集量と大気ガス態濃度の関係のみ、強い相関 ($r=0.961$) が見られ、ツツジ葉中濃度プロファイルは大気中のものと異なっていた。パッシブサンプラーは時間経過と共に吸着剤への捕集量が比例する段階を経て、最終的には大気との平衡に到達するものであるが、設置期間 1 週間の PAHs サンプラーは大気ガス態 PAHs の濃度に応じた捕集量であった一方、常緑樹のツツジ葉は曝露時間が長く、大気と平衡状態に達していたことを示している。

PAHs 種について個別に検討すると、低~中分子量 PAHs では比較的揮発しづらく、存在量も多い Phe, Flt,

Pyr, BaA, Chr が明らかに気温に依存した季節変動を示すことが示された。また、高分子量 PAHs では BkF, BeP, BaP が年間を通じて安定的に検出されており、採集地域特有の濃度を示すのではないかと考えられた。

以上の検討より、大気 PAHs のバイオモニタリングにおけるツツジ葉の性質として、場所の代表性、時間解像度、簡便性、適用先の可能性に関してまとめた。まず、本研究で検討した範囲から、ツツジ葉は大気濃度分布の観測される沿道方向においても 200 m の範囲を代表することが分かった。また、PAHs 濃度はツツジ葉と大気間で気温に強く依存した平衡関係にあるが、1 日の間での温度変動には鈍感で、ツツジ葉中 PAHs が濃度変化を示すのは月単位だった。

降雨や揮発、光分解といった気象に関する要因によってツツジ葉中 PAHs 濃度が極端に減少することはなく、バイオモニタリングの際に降雨や先行晴天時間、日射量といった気象条件を考慮せずとも、ツツジ葉中 PAHs 濃度を評価可能である。更に、必要なツツジ葉量は、沿道に植栽されているツツジの総葉数と比較しても十分に少なく、外観を損ねずにモニタリングを行うことができる。

ツツジは日本で最多の低木街路樹であるため、広範囲でツツジ葉によるバイオモニタリングを行い、濃度比較を行うことが可能である。特にツツジ葉中の高分子 PAHs (BkF, BeP, BaP) 濃度の大小は大気濃度レベルを直接的に反映すると考えられ、濃度レベルを比較するための最も単純な手法として用いることができる。その他の PAHs も大気とツツジ葉間で気温に依存した平衡関係にある。特に高濃度で検出される Phe, Flt, Pyr に着目し、ツツジ葉中濃度によって地域間の大気濃度レベルを比較できる。比較を行う地域の気温を確認する必要があるが、これら 3 物質の気温依存性を明らかにしており、大気-ツツジ葉分配比を温度補正することが可能である。

また、植栽された地域によって葉の性質が異なる可能性があるが、ツツジ葉と大気との分配によって葉中 PAHs 濃度が決定するときには、ツツジ葉の光合成機能の変動は影響を与えないものと考えられ、気温差のみを考慮すれば十分である。