

道路近傍ツツジ葉中の多環芳香族炭化水素類の濃度分布

山本 高士[†]・関口 幹周[†]・小野 芳朗[†]

(受付 2004年3月31日;改訂 2004年6月15日)

要 旨

自動車排気ガスの構成成分中には発癌性の疑いがある多環芳香族炭化水素類(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons:以下 PAHs)が含まれる。そこで、ツツジ葉を沿道大気モニタリングの対象生物試料として利用し、岡山市内沿道におけるツツジ葉に含まれる PAHs の分布を統計的に評価することを目的とした。沿道 13 ポイントのツツジ葉を 9 月から 12 月の 4ヶ月間に渡って採取し、葉中 PAHs 含有量を GC/MS により定量した。ツツジ葉 PAHs 含有量とその生育地点の交通量との間には相関性が認められ、葉中 PAHs 含有量はその生育地点の交通量に比例すると推察された。また、成分別では自動車排気ガス由来と考えられる Phenanthrene, Fluoranthene, Pyrene の含有量が多く、交通量とも相関性が認められた。よって、ツツジ葉の PAHs 汚染が自動車由来とするものと示唆された。さらに、ツツジ葉中 PAHs 成分のプロファイルをクラスター分析法を用いて分類した結果、プロファイルによる分類は交通量による分類と対応していると考えられ、ツツジ葉中 PAHs のプロファイルは交通量の多寡に関係すると推察された。

キーワード: 道路環境, 多環芳香族炭化水素類, クラスタ分析。

1. はじめに

今日、自動車交通の発展により我々の生活が便利になった反面、自動車交通が環境に与える負荷が益々増大してきている。その中でも現在、自動車排気ガスの人への曝露が懸念されている。自動車排気ガスの構成成分中には多くの炭化水素が含まれており、その中には多環芳香族炭化水素類(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons:以下 PAHs)も含まれる。PAHs には高い発癌性を示すものや発癌性を促進させるものなどが数多く存在する。なかでも Benzo[a]pyrene は、IARC(International Agency for Research on Cancer)国際癌研究機関による発癌性評価は 2A(人に対して発癌性を示す可能性の高い物質)とされている。また、大気汚染防止法においても有害大気汚染物質(低濃度であっても長期的な摂取により健康影響が生ずるおそれのある物質)に定められている。けれども、自動車排気ガス中の NO_x(窒素酸化物), PM(粒子状物質)は規制されているが、PAHs に対しては現在のところ規制は無い。

しかし、我々は日常から自動車を交通手段として利用し、道路環境に接する機会も多い。この時、自動車排気ガスから大気中に放出される PAHs を呼吸により吸入している可能性がある。そのため道路近傍における大気環境の安全性を確認する必要がある。しかしながら、自動車由来の PAHs の影響を強く受ける沿道大気モニタリング方法は少なく、従来の方法ではコスト・

[†] 岡山大学 環境理工学部環境デザイン工学科: 〒700-8530 岡山市津島中 3-1-1

時間がかかるため、これに代わる簡便なモニタリング方法が必要である。植物は直接道路近傍の大気に接し、呼吸によって大気を摂取することができる。さらに、環境汚染物質を蓄積・分解できる能力を持ち、近年ではその能力を利用して大気環境を修復させる研究も進められている。また、中島 他(1995)によって街路樹葉中 PAHs の動態に関する研究もされている。そこで植物が対象生物試料として適しており、沿道大気のモニタリングに利用可能性があるのではないかと考えた。

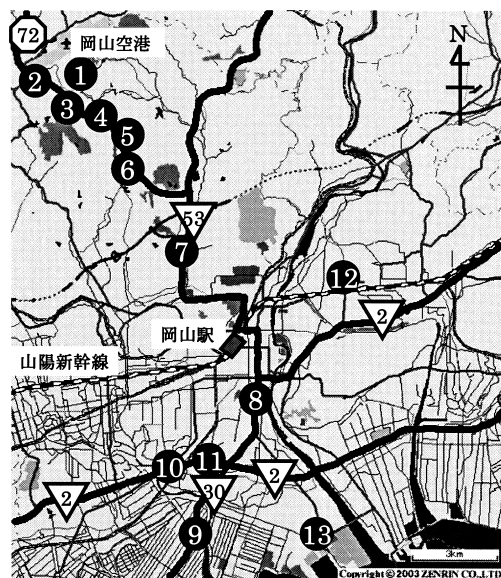
本研究では、PAHs 汚染度分布マップを作成することを目的とし、岡山市内沿道におけるツツジ葉中の PAHs 含有量を月に 1 回、9 月から 12 月までの 4 ヶ月にわたって測定した。結果から、ツツジ葉中 PAHs 含有量とその生育地点の交通量には関係があると推察された。そこで本稿では、岡山市内におけるツツジ葉に含まれる PAHs の分布を統計的に評価した。

2. 方法

2.1 試料

沿道植物中の PAHs 汚染度を把握するため、街路樹として沿道に多在し、常緑広葉樹であるオオムラサキツツジ (*Rhododendron oomurasaki*) を対象植物とした。

対象場所には岡山市主要幹線道路である国道 2 号線、国道 53 号線及び市街と岡山空港を結ぶ県道 72 号線沿道 11 ポイント、工場地域沿道 1 ポイント、比較的自動車影響が少ないと考える山林地域沿道 1 ポイント、計 13 ポイントを選定した(図 1)。なお、県道 72 号線沿道でサンプリングポイントが多いのは、9 月採取分の測定で特異的な結果を示したため、10 月から新たに 2 ポイント増やしたためである。ここで今回対象とした道路環境は非点源の PAHs 汚染源で



番号ポイント名

1	山林地域
2	r72 A
3	r72 B
4	r72 C
5	r72 D
6	r72 E
7	R53 A
8	R53 B
9	R53 C
10	R2 A
11	R2 B
12	R2 C
13	工業地域

▽ 内数字：国道番号、○内数字：県道番号、● 内数字：サンプリングポイント

ポイント名における各道路の表記は下記の通りであり、以下もこれに従う。

R2：国道 2 号線、 R53：国道 53 号線、 r72：県道 72 号線

図 1. サンプリングポイント図。

ある。しかし、サンプリングポイントの中には付近に工場や産廃中間処理施設の点源の PAHs 汚染源が存在するポイントが含まれる。よって、道路環境によるツツジ葉の PAHs 汚染を考える場合、点源汚染源の存在を考慮する必要がある。

ツツジ葉のサンプリングは、各ポイントのツツジ葉を 9 月から 12 月の 4ヶ月間、毎月 1 回、定めた一株のツツジ全体から新芽や古葉に偏ることのないように留意し、約 40 枚の葉を採取した。なお、PAHs は紫外線により分解される性質をもつ。そこで、汚染の季節特性を考慮すると、1 年を対象とするべきであるが、ツツジ葉に対する道路環境以外の要因の影響をできる限り除外するため、紫外線による影響が少ない 9 月から 12 月の 4ヶ月を対象期間とした。

また、角本 他(2003)は大気中 PAHs は街路樹葉中で主に脂質分に含まれていることを示している。さらに本研究の予備実験を行った結果、ツツジ葉においても大部分の PAHs は葉中の脂質分に含まれていることが確認された。よって本稿ではツツジ葉中の脂質分の PAHs を測定したと考える。

2.2 含有量試験

PAHs とはベンゼン環を 2 個以上持つ化合物の総称である。現在では 100 種類以上の PAHs が発見されている。その中でも今回対象とした PAHs は環境中で良く検出される 2 環から 6 環までの 15 物質とした(表 1)。また、本研究における分析方法は平成 10 年度化学物質分析法開発報告書(環境省環境安全課(1999))を参考とした。分析に用いたサンプルは、1N の KOH/エタノール溶液を用いて室温アルカリ分解を行いヘキサンで液液抽出後、5%含水シリカゲルカラムクロマトグラフィーでクリーンアップした。その後、GC/MS QP5050(島津製作所)により、

表 1. 対象 PAHs .

	分子式	分子量	融点(°C)	沸点(°C)	Log-POW	水溶解度(mg/L)	CAS No.
Fluorene	C ₁₃ H ₁₀	166.22	114.8	295.0	4.18	1.89	86-73-7
Benzophenone	C ₁₃ H ₁₀ O	182.22	47.8	305.4	3.18	137	119-61-9
Phenanthrene	C ₁₄ H ₁₀	178.23	99.2	340.0	4.46	1.15	85-01-8
Anthracene	C ₁₄ H ₁₀	178.23	215.0	339.9	4.45	0.0434	120-12-7
9-Methylphenanthrene	C ₁₅ H ₁₂	192.26	—	—	—	—	883-20-5
Pyrene	C ₁₆ H ₁₀	202.26	107.8	384.0	5.16	0.26	129-00-0
Fluoranthene	C ₁₆ H ₁₀	202.26	151.2	404.0	4.88	0.135	206-44-0
Chrysene	C ₁₈ H ₁₂	228.29	84.0	437.6	5.76	0.0094	218-01-9
Benzo[a]anthracene	C ₁₈ H ₁₂	228.29	258.2	448.0	5.81	0.002	56-55-3
Benzo[b]fluoranthene	C ₂₀ H ₁₂	252.31	168.0	480.0	5.78	0.0015	205-99-2
Benzo[k]fluoranthene	C ₂₀ H ₁₂	252.31	217.0	480.0	6.11	0.0008	205-82-2
Benzo[a]pyrene	C ₂₀ H ₁₂	252.31	176.5	311.0	6.13	0.00162	50-32-8
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	C ₂₂ H ₁₂	276.33	163.6	536.0	6.70	0.00019	193-39-5
Dibenz[a,h]anthracene	C ₂₂ H ₁₄	278.35	269.5	524.0	6.75	0.00249	53-70-1
Benzo[g,h,i]perylene	C ₂₁ H ₁₆	268.35	278.0	>500	6.63	0.00026	191-24-2

なお、これ以後の図表中の PAHs の表記は簡略したものをを用いている (Fluorene : Flu、Benzophenone : Bp、Phenanthrene : Phe、Anthracene : Ant、9-Methylphenanthrene : 9-Me、Fluoranthene : Fluo、Pyrene : Pyr、Benzo[a]anthracene : B[a]a、Chrysene : Chry、Benzo[b+k]fluoranthene : B[b+k]f、Benzo[a]pyrene : B[a]p、Indeno[1,2,3-cd]pyrene : Ind、Dibenz[a,h]anthracene : Di[a,h]a、Benzo[g,h,i]perylene : B[g,h,i]p)。

表 2. GC/MS 分析条件 .

使用カラム	キャピラリーカラム：5%フェニルメチルシリコン (J&W社DB-5MS) 0.25mm i.d.×30m、0.25(film)
カラム温度	50°C(2min)-20°C/min-120°C-7°C/min-310°C/min(10min)
注入口温度	270°C
注入方法	スプリットレス法
イオン化電圧	70eV
イオン化温度	210°C

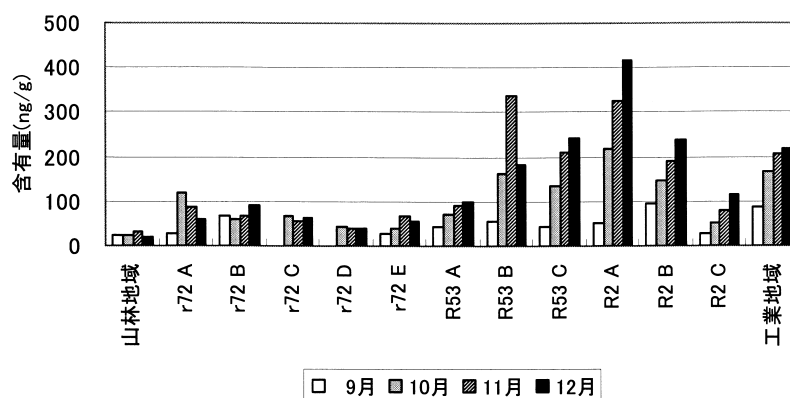


図 2. ポイント別全 PAHs 含有量 .

PAHs 分析を行い, Phenanthrene-d10 を内標準物質とした内標準法により定量を行った. 分析条件は表 2 に示した.

3. 結果と考察

3.1 ツツジ葉中 PAHs 含有量と交通量の関係

地点別のツツジ葉中 PAHs 含有量を図 2 に示す. 全 PAHs 含有量で見ると, 特に国道 2 号線 A において最も高い含有量が検出され, 49.8~417.5ng/g であった. 続いて国道 2 号線 B, 国道 53 号線 B, 国道 53 号線 C, 工業地域においても高い含有量が検出された. また, 山林地域及び県道 72 号線における 5 ポイントでの含有量が低くなっていた. そこで, 各試料中の PAHs 含有量と自動車交通量との関係の評価を試みた. なお, 自動車交通量のデータは平成 11 年度道路交通センサス(国土交通省道路局(2001))のデータを用い, 各試料採取地点に最も近い地点における交通量観測点の平日 24 時間自動車類交通量のデータを使用した.

平成 11 年度道路交通センサスによると国道 2 号線 A で 103,209 台/24h, 国道 2 号線 B で 101,323 台/24h, 国道 53 号線 B で 39,528 台/24h となり, ツツジ葉中に高い PAHs 含有量が検出されたポイントでは交通量が多いことが確認された(表 3). ツツジ葉中 PAHs 含有量と交通量の相関をとると, 9 月から 12 月の間で $R^2 = 0.24 \sim 0.72$ となった(図 3). なお, 本稿ではどの程度散布図の点が近似曲線にあてはまっているかを表すため, 相関係数の 2 乗である R^2 値で表示した. ここでプロットがはずれたのは工場地帯, 産廃中間処理施設付近の 2 ポイント(ポイント名: 工場地帯, 県道 72 号線 B)で, これらのポイントは他の固定発生源の影響が大きいと

表 3. 対象ポイント交通量 .

路線名	交通量観測地点	交通量(台/24h)	対象ポイント
三和西菅野線	岡山市田原	981	山林地域
岡山賀陽線	岡山市三和	7,856	r72 A
岡山賀陽線	岡山市三和	7,856	r72 B
岡山賀陽線	岡山市三和	7,856	r72 C
岡山賀陽線	岡山市三和	7,856	r72 D
岡山賀陽線	岡山市富吉	8,674	r72 E
一般国道53号	岡山市田益	24,245	R53 A
一般国道2号	岡山市清輝本町	39,528	R53 B
一般国道30号	岡山市藤田錦	36,618	R53 C
一般国道2号	岡山市新保	103,209	R2 A
一般国道2号	岡山市豊成3丁目	101,323	R2 B
今在家東岡山停車場線	岡山市雄町176-2	13,406	R2 C
岡山港線	岡山市千鳥町8-15	16,264	工業地域

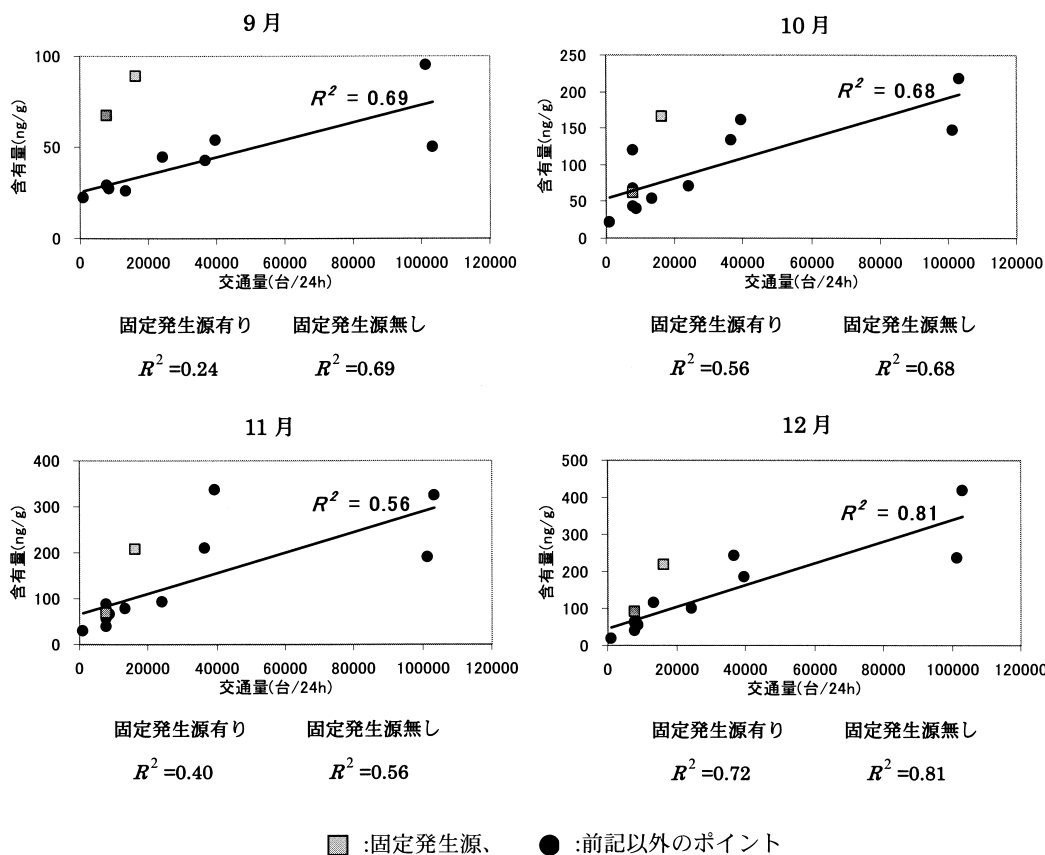


図 3. ツツジ葉中全 PAHs 含有量と交通量の関係 .

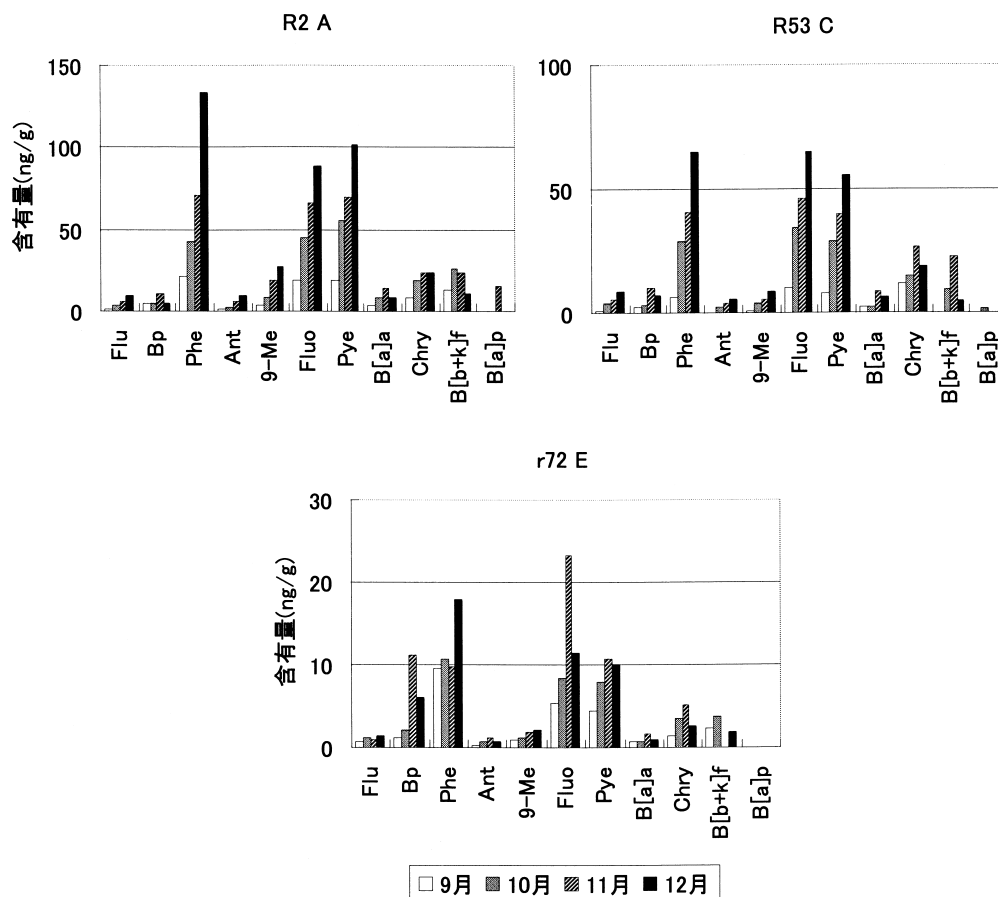


図 4. 成分別 PAHs 含有量(R2A, R53C, r72E).

考えられる．そこでツツジ葉 PAHs 含有量と交通量の純粋な相関をとるために，これらの 2 ポイントを除くと，9 月から 12 月の間で $R^2 = 0.56 \sim 0.81$ となり高い相関が示された(図 3)．このことから，ツツジ葉中 PAHs 含有量はその生育地点の交通量に比例していると推察される．

成分別のツツジ葉中 PAHs 含有量を図 4 に示す．なお，本研究における対象 PAHs は 15 物質であるが，ツツジ葉中 PAHs には Indeno[1,2,3-cd]pyrene 以降の物質が GC/MS 分析により検出されなかったため，本章における図表から除いた．成分別 PAHs 含有量で見ると，特に Phenanthrene, Fluoranthene, Pyrene の 3 物質において高い含有量が検出された(図 4)．ツツジ葉中 PAHs を成分別に交通量と相関をとると Phenanthrene; $R^2 = 0.46 \sim 0.66$, Fluoranthene; $R^2 = 0.51 \sim 0.77$, Pyrene; $R^2 = 0.48 \sim 0.87$, Benzo[a]anthracene; $R^2 = 0.46 \sim 0.86$, Chrysene; $R^2 = 0.58 \sim 0.80$ となり，高い相関が示された(表 4)．その中でも Phenanthrene, Fluoranthene, Pyrene といった物質は含有量が多く，交通量とも相関関係が強い．また，Pengcha 他(2002)によると，これらの物質は自動車排気ガス中に多く含まれていることが知られている．したがって，ツツジ葉の PAHs 汚染は自動車由来のものと推察される．

ツツジ葉中 PAHs 含有量の経時変化に関しては，9 月から 12 月にかけて増加傾向を示して

表 4. 成分別ツツジ葉中 PAHs 含有量と交通量の相関 .

	R^2 値			
	9月	10月	11月	12月
Flu	0.37	0.60	0.33	0.43
Bp	0.09	0.01	0.16	0.04
Phe	0.46	0.60	0.47	0.66
Ant	0.77	0.35	0.27	0.11
9-Me	0.38	0.62	0.59	0.67
Fluo	0.64	0.72	0.51	0.77
Pye	0.78	0.74	0.48	0.87
B[a]a	0.46	0.80	0.52	0.86
Chry	0.58	0.67	0.62	0.80
B[b+k]f	0.28	0.24	0.68	0.87

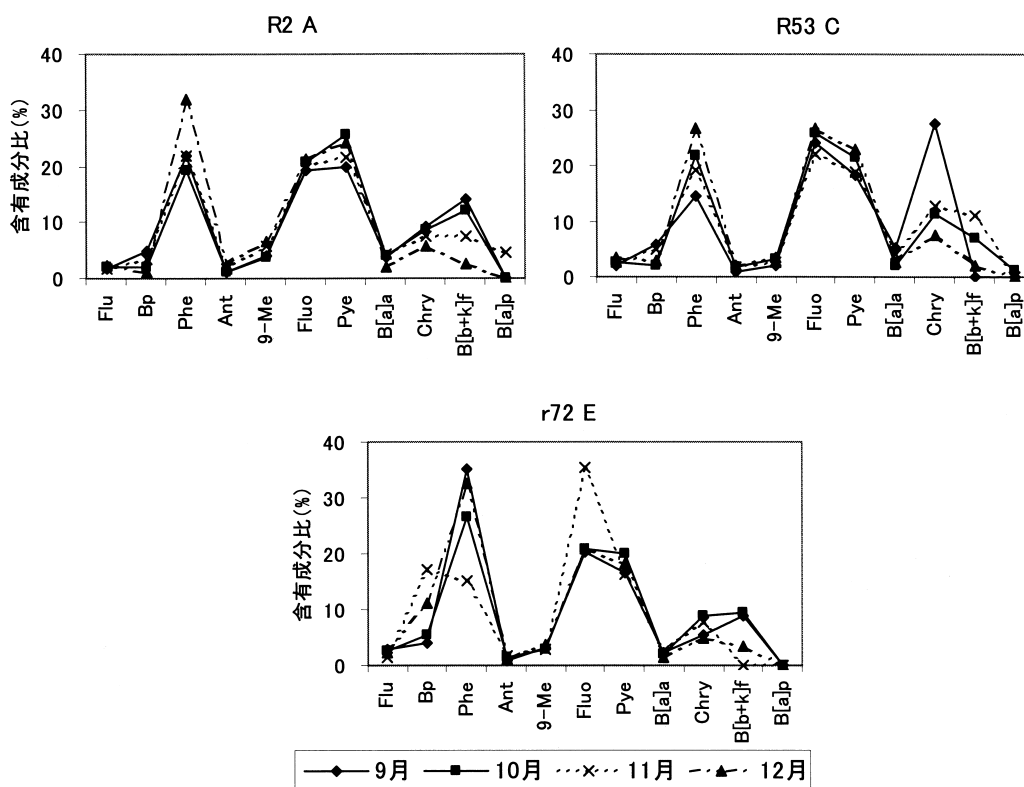


図 5. 各月における PAHs プロファイル(R2A, R53C, r72E).

いる . 増加の割合は地点により異なっており , 自動車交通量の多い地点ほど増加率が高い傾向が示されている . また , 特に Phenanthrene , Fluoranthene , Pyrene の 3 物質の増加が著しかった . よって , ツツジ葉における顕著な PAHs 含有量の増加が確認されたことから , ツツジ葉が PAHs を葉中に蓄積する性質を有していることが推察される .

表 5. ツツジ葉中 PAHs プロファイル・成分構成比(単位: %).

	Flu	Bp	Phe	Ant	9-Me	Fluo	Pyr	B[a]a	Chry	B[b+k]f	B[a]p	Ind	Di[a,h]aB[g,h,i]p
山林地域	2.9	27.5	29.1	0.7	5.0	12.5	10.8	0.9	8.1	2.4	0.0	0.0	0.0
r72 A	1.7	13.6	22.5	1.6	3.3	18.6	20.2	3.2	8.7	6.7	0.0	0.0	0.0
r72 B	2.0	11.5	22.6	1.2	2.6	17.3	15.0	3.5	11.4	12.9	0.0	0.0	0.0
r72 C	1.6	12.0	21.9	0.8	3.0	14.9	19.4	3.7	8.4	14.2	0.0	0.0	0.0
r72 D	1.6	19.4	23.0	1.0	3.5	11.4	15.0	2.8	10.8	11.6	0.0	0.0	0.0
r72 E	2.4	9.4	27.3	1.4	3.2	24.4	17.8	2.1	6.7	5.5	0.0	0.0	0.0
R53 A	2.1	5.6	19.8	1.2	3.1	20.9	23.2	3.1	10.7	10.4	0.0	0.0	0.0
R53 B	2.4	4.1	20.6	1.8	2.7	21.5	24.8	4.9	9.0	6.7	1.4	0.0	0.0
R53 C	2.9	3.8	22.6	1.8	2.9	23.1	20.5	3.1	14.0	5.1	0.3	0.0	0.0
R2 A	1.9	2.9	23.8	1.6	5.0	20.4	22.8	3.5	7.8	9.1	1.2	0.0	0.0
R2 B	1.5	3.6	17.0	1.1	2.8	21.7	25.4	4.8	13.4	6.7	2.0	0.0	0.0
R2 C	2.7	11.7	29.4	1.4	2.7	19.8	17.1	3.2	9.4	2.6	0.0	0.0	0.0
工業地域	1.7	6.8	17.3	1.1	2.5	20.5	19.8	3.8	11.2	14.1	1.2	0.0	0.0

3.2 クラスタ分析を用いた PAHs プロファイルの分類

岡山市内におけるツツジ葉中 PAHs のプロファイルをクラスタ分析を用いて分類した。なお、今回の分析手法にはワード法、距離はユークリッド距離を用いている。

ツツジ葉中 PAHs 含有量は 9 月から 12 月にかけて増加傾向を示した。しかし、ツツジ葉中 PAHs のプロファイルを比較した結果、各物質の成分構成比は 9 月から 12 月にかけて類似したものであった(図 5)。よって、成分構成比の平均を用いてツツジ葉中 PAHs のプロファイルを分類した(表 5)。プロファイルの特徴としては Phenanthrene, Fluoranthene, Pyrene の 3 物質の占める割合が高いことがあげられる。また、Benzo[a]pyrene 以上の高分子量の PAHs はほとんど検出されていない。

岡山市内におけるツツジ葉中 PAHs のプロファイルをクラスタ分析を用いて分類した結果を図 6 に示す。図はワード法によって得られた表のデータに対する樹形図である。この樹形図を高さ 25 のところで切ったときにできるクラスターを I, II, III とする。これらのクラスターの成分を比較すると、I は山林地域の交通量が極端に少ないグループ、II は県道 72 号線の交通量が中程度のグループ、III は国道 2 号線、国道 53 号線の交通量が多いグループとなった。ここで、樹形図とツツジ葉中 PAHs 含有量と交通量の相関図を対応させると、ツツジ葉中 PAHs のプロファイルによる分類は交通量による分類と対応していることが示唆された(図 7)。よって、ツツジ葉中 PAHs のプロファイルは交通量の多寡に関係すると推察される。なお、II には県道 72 号線のポイントのほかに工業地域、国道 2 号線 C の 2 ポイントが含まれるが、この 2 ポイントの交通量は県道 72 号線と同程度であるため、II に分類されたと考えられる。

また、樹形図と相関図の対応図から、ツツジ葉中 PAHs のプロファイルはある基準の交通量により分類されることが示唆された。岡山市においては交通量 20,000 台/24h のラインを基準として、プロファイルの異なる 2 つのグループに分けることができると推察される(図 7)。しかし、山林地域は極端に交通量が少なく、自動車影響がほとんどないと考えられるため、既に PAHs が葉中に存在していた、あるいは自動車以外の影響を受けているなど PAHs の由来が他の 2 グループと異なると考えられる。よって、山林地域はツツジ葉中 PAHs のプロファイルが道路近傍である他の 2 グループと異なり、別の 1 グループの分類になったと推察される。

4. 結論

ツツジ葉中 PAHs 含有量とその生育地点の交通量の相関をとると $R^2 = 0.56 \sim 0.81$ となり、高い相関が示された。このことからツツジ葉中 PAHs 含有量はその生育地点の交通量に比例すると推察される。また、Phenanthrene, Fluoranthene, Pyrene といった自動車排気ガス中に多く含まれていることが知られている物質も含有量が多く、交通量との相関が示された。した

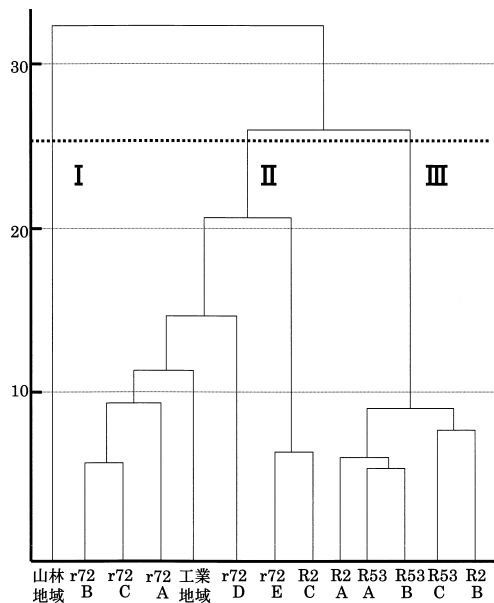


図 6. 表 6 のデータに対する樹形図(ウォード法).

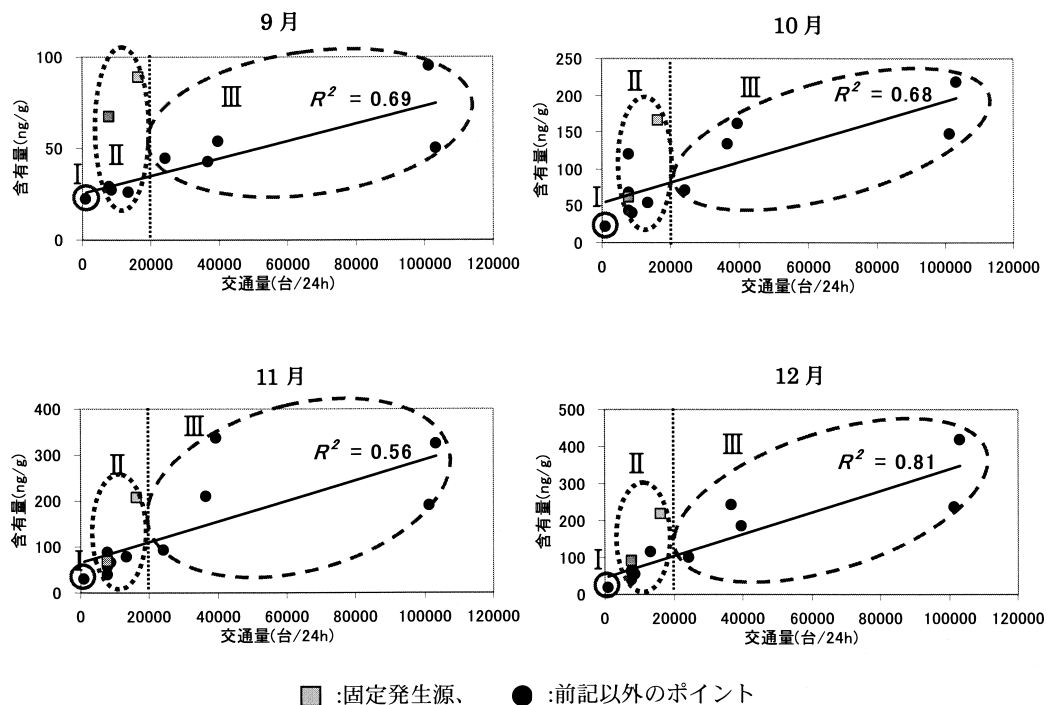


図 7. プロファイルによる分類と交通量による分類との関係.

がって、ツツジ葉の PAHs 汚染は自動車由来のものと同推察される。

ツツジ葉中 PAHs のプロファイルをクラスター分析法を用いて分類した結果、プロファイルによる分類は交通量による分類と対応していると示唆された。よって、ツツジ葉中 PAHs のプロファイルは交通量の多寡に関係すると推察される。また、岡山市においては交通量 20,000 台/24h のラインを基準として、プロファイルの異なる 2 つのグループに分けることができると推察される。

以上より、ツツジ葉中 PAHs はその生育地点の道路環境に関係することが統計的に示された。

参 考 文 献

- 角本宣子, 川野博美, 深沢博子, 高田秀重(2003). 街路樹葉を用いた沿道 PAHs 汚染のモニタリング手法の開発, ワークショップ「道路交通系エミッションに伴う汚染動態の特性評価と管理手法の開発」講演資料集, 23-25.
- 環境省環境安全課(1999). 『平成 10 年度化学物質分析法開発報告書』, 東京.
- 国土交通省道路局(2001). 『平成 11 年度道路交通センサス(全国道路交通情勢調査)』, 東京.
- 中島大介, 内田恭市, 田畑真佐子, 鈴木潤三, 鈴木静夫(1995). 街路樹の葉に捕捉されている変異原及び多環芳香族化合物の季節変化, 環境科学会誌, 8(3), 317-325.
- Petch, Pengcha, 中島典之, 古米弘明(2002). 自動車排出物, タイヤ及び道路舗装材の PAHs プロファイルとそれらの側溝堆積物中 PAHs の寄与, 環境科学会誌, 15(6), 433-442.

Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Concentration in Roadside *Azalea* Leaves

Takashi Yamamoto, Motochika Sekiguchi and Yoshiro Ono

Department of Environmental & Civil Engineering, Okayama University

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) released into the road environment from car exhaust gas are known to have a potential carcinogenic risk. In this study, we carried out a statistical assessment of PAH distribution in the road environment by using *Azalea* leaves as samples for air monitoring. The *Azalea* leaves were collected from 13 roadside points from September to December, 2003 and examined for PAHs by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). The results showed that the PAH content correlated with traffic density. It was found in particular that the contents of Phenanthrene, Fluoranthene and Pyrene, which seemed to be derived from car exhaust gas, were higher and had stronger correlations with traffic density. From this date, we inferred that the content of PAHs in *Azalea* leaves is in proportion to traffic density and that PAH pollution in *Azalea* leaves is caused by car exhaust gas. In order to prove this hypothesis, we classified the PAH profile in *Azalea* leaves using a Cluster Analysis. It was revealed that this profile classification corresponds with the traffic density classification. Therefore, the PAH profile in *Azalea* leaves is directly correlated to the traffic density.