

大気中粒子状物質およびベンゾ(a)ピレンの
簡易多点モニタリング法の開発に関する研究

**Fundamental Studies on the Simple Monitoring
Methods for Particulate Matters and Benzo(a)pyrene in
Atmospheric Environment at Many Spots.**

2005年9月

齊藤 貢

目次

第 1 章 緒論

1.1 研究の背景	1
1.2 既往の研究	4
1.3 研究の位置付け	6
1.4 研究の目的	9
1.5 研究の方法および論文の構成	10
参考文献	16

第 2 章 街路樹の葉を利用した大気モニタリング法

2.1 緒言	19
2.2 樹種の選定	20
2.2.1 葉の採取地点および採取方法	20
2.2.2 吸着粒子状物質量および B(a)P 分析方法	22
2.2.3 結果および考察	23
2.2.4 重回帰分析	24
2.3 サンプリング条件の検討	30
2.3.1 降雨の影響	30
2.3.2 サンプリング日の特定	32
2.4 ツツジの葉を利用した多点モニタリング	35
2.4.1 モニタリング地点および期間	35
2.4.2 結果および考察	35
2.5 モニタリング法の再検討	41
2.5.1 実験方法	41
2.5.2 結果および考察	41
2.6 結言	45
参考文献	46

第 3 章 簡易型捕集材を利用した大気モニタリング法

3.1 緒言	48
3.2 捕集材の選定	49
3.2.1 捕集材の設置方法および捕集期間	49
3.2.2 捕集粒子状物質量および B(a)P 分析方法	49
3.2.3 結果および考察	50
3.3 大気モニタリングに適した捕集条件の検討	53

3.3.1	捕集期間	53
3.3.2	捕集材の設置条件	55
3.4	定点でのマイクロ繊維シートによるモニタリング結果の妥当性の検討	66
3.4.1	SPM (PM10) との比較	66
3.4.2	PM2.5 との比較	67
3.5	マイクロ繊維シートを利用した多点モニタリング	70
3.5.1	モニタリング地点および期間	70
3.5.2	結果および考察	70
3.6	結言	75
	参考文献	76

第 4 章 街路樹の葉および簡易型捕集材を利用した大気モニタリングの影響因子に関する考察

4.1	緒言	77
4.2	ツツジの葉およびマイクロ繊維シートによる多点モニタリング結果の比較	78
4.2.1	モニタリング地点および期間	78
4.2.2	結果および考察	78
4.3	大気モニタリング法に影響を及ぼす因子の統計解析	84
4.3.1	モニタリング地点および期間	84
4.3.2	影響因子の選定と調査方法	84
4.3.3	結果および考察	86
4.3.4	影響因子の抽出	89
4.4	大気モニタリング法に影響を及ぼす因子の影響評価実験	95
4.4.1	降雨の影響についての検討	95
4.4.1.1	実験方法	95
4.4.1.2	結果および考察	96
4.4.2	日射の影響についての検討	101
4.4.2.1	実験方法	101
4.4.2.2	結果および考察	103
4.5	結言	106
	参考文献	107

第 5 章 B(a)P の光分解挙動に関する実験的検討

5.1	緒言	109
5.2	溶液中での太陽光照射による B(a)P 光分解実験	110

5.2.1	実験方法	110
5.2.2	結果および考察	111
5.2.3	B(a)P 分解速度式	113
5.3	溶液中での水銀ランプ照射による B(a)P 光分解実験	116
5.3.1	実験方法	116
5.3.2	結果および考察	118
5.3.2.1	紫外線強度変化実験	118
5.3.2.2	温度変化実験	120
5.3.2.3	気相中の湿度変化実験	122
5.3.2.4	液相変化実験	123
5.4	結晶状 B(a)P 光分解実験	125
5.4.1	太陽光照射による B(a)P 光分解実験	125
5.4.1.1	実験方法	125
5.4.1.2	結果および考察	126
5.4.2	B(a)P 分解速度式	127
5.5	光分解率を考慮したマイクロ繊維シート捕集材による大気中 B(a)P 濃度の推定	130
5.5.1	B(a)P 含有量の推定に用いるモニタリングデータ	130
5.5.2	マイクロ繊維シート表面での光分解速度の算出	130
5.6	結言	134
	参考文献	135

第 6 章 B(a)P の光分解生成物の同定と光分解反応のモデルシミュレーション

6.1	緒言	137
6.2	光分解生成物の同定	138
6.2.1	実験方法	138
6.2.2	結果および考察	141
6.2.2.1	B(a)P 光分解生成物の同定	141
6.2.2.2	B(a)P 光分解生成物の時間的挙動	142
6.3	B(a)P 光分解反応のモデルシミュレーション	146
6.3.1	シミュレーション方法	146
6.3.2	生成熱の計算	147
6.3.3	フロンティア電子密度の計算	149
6.3.4	遷移状態の計算	152
6.4	結言	159

参考文献	160
------	-----

第7章 結論および今後の展開

7.1 結論	162
--------	-----

7.2 今後の展開	165
-----------	-----

参考文献	167
------	-----

第 1 章 緒論

1.1 研究の背景

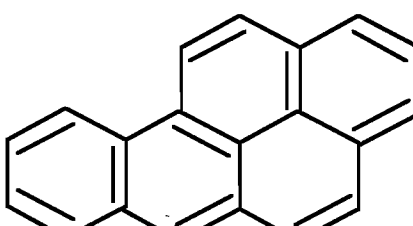
我々が日常の生活環境において呼吸している空気は、ガス状物質や粒子状物質など様々な物質で構成されている。人間は長い間にわたり「粒子状物質」いわゆる「粉じん」による大気汚染によって、生活妨害から健康被害に到るまで様々な影響を受けてきている。いわば「粉じん」は、最も古くから付き合いのある汚染物質といえる。1952年にイギリスのロンドンで発生したスモッグは、粒子状物質による大気汚染の健康被害を疫学的に明らかにした最初の事例である。ロンドンスモッグは、ほぼ 10 日間継続し、その間の大気中粒子状物質濃度は最高で $1.6\text{mg}/\text{m}^3$ に達し、高齢者や心肺疾患患者を中心に約 4000 人の過剰死亡が発生したと報告されている¹⁾。日本での粒子状物質による大気汚染問題は、1960年代の高度経済成長とともに工業地帯で、その後、北海道・東北・北陸地方などの寒冷地域において、スパイクタイヤ粉じんとして経験することとなった。

公害問題への行政の対策は、1967年に施行された公害対策基本法の下、環境基準が“人の健康を保護し生活環境を保全するために維持されることが望ましいレベル”として設定されるようになった。1972年には、粒径 $10\mu\text{m}$ 以下の浮遊粒子状物質 (SPM) に対して、1時間値の1日平均値が $0.1\text{mg}/\text{m}^3$ 以下であり、かつ、1時間値が $0.2\text{mg}/\text{m}^3$ 以下であることという環境基準値が制定された。1974年以降、一般大気環境測定局 (一般局) における SPM 濃度年平均値の推移は、1980年頃までは漸次低下の傾向を示し、その後は微小な増減を繰り返しながら横ばい状態となっている²⁾。芳住ら³⁾は、東京都における SPM の約 40% がディーゼル車由来であることを報告しており、SPM 環境基準値達成率の改善が進まない理由の一因として、ディーゼル車からの排出粒子が懸念されている。実際、固定発生源からの粒子状物質排出規制はばいじん規制として強化されてきたが、ディーゼル車からの排出粒子に対しては、自動車保有台数の増加とディーゼル車の割合の増加という状況にも関わらず、1972年に設定された黒煙規制のみが 1993年までほとんど不変のまま続けられてきた経緯がある。1994年に黒煙規制の強化に加えて粒子状物質の排出基準が初めて設定され、1998年12月の中央環境審議会では、ディーゼル車排出ガス規制に関する新短期目標および新長期目標を答申するなど、ようやくディーゼル車の排出ガス対策に着手するようになってきた⁴⁾。その結果、平成 11、12年度の一般局における環境基準値達成率は 80% を越えるものとなった²⁾。しかし、平成 13年度では一般局で 66.6%、自動車排出ガス測定局 (自排局) で 47.3%⁵⁾、平成 14年度では一般局で 52.6%、自排局で 34.3%⁶⁾ と、平成 11年度をピークとして徐々に低下するなど改善は一時的なものに過ぎず、SPM 濃度は、

道路沿道を中心に現在もなお高い水準で推移していることが浮き彫りとなった。

また、SPM 中には人体への影響が問題視されている化学物質が多種含まれており、SPM 濃度の環境基準値達成率が低い現在、含有する有害物質による健康被害が懸念される。有害物質の 1 つであるベンゾ(a)ピレン (B(a)P) は、有機物の不完全燃焼により非意図的に発生する化合物であり、人体への発がん性が指摘されている⁷⁾。また近年では、喘息や花粉症との関連性、内分泌攪乱物質としての疑いも指摘されており⁸⁾、大気中濃度や発生、拡散状況などを監視すべき化学物質である。表 1.1 に B(a)P の構造と、物理および化学的性質を示す⁹⁾。B(a)P は、1998 年の中央環境審議会で答申された「大気環境中の有害汚染物質における優先取組

表1.1 B(a)Pの構造、物理および化学的性質

(名称)	ベンゾ(a)ピレン (Benzo(a)pyrene) 別名; 3,4-ベンゾピレン、3,4-ベンツピレン	
(構造式)		
	(分子式) C ₂₀ H ₁₂	(分子量) 252.31
(物性等)	外観	淡黄色固体
	融点	179-179.3℃ (960mmHg)
	沸点	495℃ (960mmHg) 、 310~312℃ (10mmHg)
	比重	1.351
	蒸気密度	8.71 (空気=1)
	蒸気圧	0.667Pa (5×10 ⁻⁹ mmHg) (20℃)
	分配係数	log Pow ; 6.35 (実測値) 、 6.12 (計算値)
	吸脱着性	土壌吸着係数 Koc = 5.5×10 ⁶
	溶解性	ベンゾ[a]ピレン/水; 0.003mg/l ベンゼン、トルエン、キシレン、アセトンなどに可溶
	換算係数	1ppm= 10.5mg/m ³ (気体、20℃) 1mg/m ³ = 0.095ppm
(発生源)	天然発生源	種々のバクテリア及び藻類による生合成
	製造過程からの発生源	コールタール処理、石油精製、頁岩油精製、石炭及びコークス処理、灯油処理、発熱生 (ボイラー等) 及び火力発電
	ヒトに起因する発生源 (大気、水)	たばこの燃焼、燃料の燃焼、グリース及びオイル含有排水、道床及びアスファルト浸出液
(毒性等)	慢性毒性	肺癌、皮膚癌、皮膚炎、アレルギー、呼吸器障害、気腫

物質 22 種」¹⁰⁾に指定されたにも関わらず、常時測定が行われている地点は少なく、平成 13 年度に地方公共団体が実施した測定地点は全国で 306 箇所¹¹⁾、平成 14 年度でも 319 箇所¹²⁾のみであり、答申から 7 年を経過した現在でも大気中 B(a)P 濃度の環境基準値は制定されていない現状である。

自動車が生生活の一部となった現代では、道路のない生活空間は皆無とって過言ではない。我々が生活する大気環境を保全し、健康が保護されるレベルを維持し続けるためには、発生源対策を強化するのはもちろんのこと、現状の大気環境状態を把握することが必要不可欠である。

1.2 既往の研究

大気中の粒子状物質に関する研究は、1916年にイギリスでデポジットゲージによる降下ばいじん量の測定がなされて以来¹³⁾、我が国においても工業地帯や道路沿道での降下ばいじん量の測定や、粒径の異なる大気粒子状物質の捕集や測定法などについて研究がなされてきた。

児玉¹³⁾は、降下ばいじん量の測定により大気中粒子状物質汚染は、工業都市型と商業を中心とする一般都市型に分類されることを明らかにした。また、関本ら^{14, 15)}は、寒冷地域で問題となったスパイクタイヤ粉じんによる大気中粒子状物質の長期間にわたる変遷や影響範囲について明らかにした。

環境基準値の設定されている大気中 SPM 濃度測定は、ローボリュームエアサンプラー (LV)、ピエゾバランス法、β線吸収法、光散乱法などが一般的な測定法としてマニュアル化されている¹⁶⁾。ピエゾバランス法、β線吸収法、光散乱法は、1時間毎の SPM を連続測定するモニタリング法として用いられており、LVによるろ過捕集では、SPM 濃度の他にそれに含まれている化学成分が測定されている。近年では、粒径別の化学成分分析には、粒子線励起 X 線分光法 (PIXE) や電子プローブマイクロアナリシス (EPMA) を利用する方法も行われている¹⁷⁾。

また、粒子状物質を微量まで高精度に測定する研究が行われている一方で、精密な装置を使用しない多点での大気モニタリング法に関する報告もなされている。

斉藤¹⁸⁾は、アクティブサンプラーを電源不要のパッシブサンプラーに改良した多点モニタリング結果を報告しており、石橋ら¹⁹⁾は、自然に生育している苔類から重金属を抽出してその濃度を環境指標とするモニタリング法を報告している。また、内藤ら²⁰⁾は、粘着シートに吸着した粒子状物質の比色により大気汚染度を検定する方法を定性モニタリング法として報告している。しかし、これらの方法は、経済的概念を無視したもの、モニタリング地点が限定されるもの、ある特定成分の測定に特化したものなど測定精度や汎用性の面で課題があり、一般的なモニタリング法として定着するまでには至っていない。

B(a)P に関する研究は、1952年にロンドンで初めて環境大気中での存在が確認されて以来²¹⁾、我が国においても環境大気中の測定法^{22, 23)}や反応性について研究がなされてきた。

児玉²⁴⁾や川又ら²⁵⁾は、大気浮遊粉じん中の B(a)P が秋季から冬季にかけて高濃度となることを長期のモニタリングにより明らかにした。田畑ら²⁶⁾は、B(a)P を含む 13 種の多環芳香族炭化水素の大気中濃度を複数地点で定点観測し、季節変動や地域特性からそれらの関連性について報告している。大気中 B(a)P の発生源は世界各国においてその比率に違いはみられるが、約 10~25%は自動車排ガス由来

であり²⁷⁾、交通網の発達した先進国ほどその比率が高い傾向にあるとの報告例もある。

広野ら²⁸⁾は、大気中 B(a)P の約 90% が 2.5 μm 以下の微小粒子、いわゆる PM2.5 中に含まれていることを明らかにし、呼吸器への沈着による健康影響を憂慮する報告をしている。また、後藤ら²⁹⁾や松下ら³⁰⁾は、大気浮遊粉じん中の B(a)P のモニタリングにより B(a)P と変異原活性、肺がんとの関係について考察している。

B(a)P の大気環境下での化学反応性についての研究は、光化学反応と酸化反応に関するものがほとんどである。

Falk ら³¹⁾は、すずくに吸着した B(a)P は暗室では反応が進行せず、光照射下で光化学反応を示すと報告している。Tebbens ら³²⁾や Thomas ら³³⁾は、人工光源による固体状 B(a)P の分解について報告しており、松田ら³⁴⁾は、高圧水銀ランプによる紫外線照射によって B(a)P キノン類が生成することを報告している。また、稲津ら³⁵⁾は、高圧水銀ランプ照射下における B(a)P と二酸化窒素 (NO₂) との反応、鈴木ら^{36,37)}は、硝酸イオンや亜硝酸イオンとの反応により 2 次生成物として変異原性を示すニトロアレーンが生成することを報告している。このように、光分解性を示す報告や特定物質との反応による生成物の同定に関する報告はなされているが、環境大気中での光分解生成物の同定や光化学反応過程を解明するような研究は、環境大気条件の再現が困難であり、反応系が複雑化するためほとんど行われていないのが現状である。

1.3 研究の位置付け

平成 15 年度に大気中 SPM 濃度のモニタリングが行われた場所は、一般局 1,520 箇所と自排局 390 箇所⁶⁾であり、最もモニタリング点の少ない鳥取県では県内 3 箇所の測定局でしか継続した定期モニタリングは行われていない³⁸⁾。つまり、定期的な観測データは近隣市町村にまたがるメソスケールが対象となっているため、住民生活空間に直結しているデータとは言い難く、測定値の評価に疑問が残る。岩手県を例に挙げると、大気測定局は、一般局 16 箇所、自排局 6 箇所の計 22 箇所であり、そのうち SPM の測定を行っているのが、一般局 15 箇所、自排局 3 箇所のみである。**表 1.2** に大気測定局の測定項目を示す³⁹⁾。岩手県内 43 市町村を 20 箇所の測定結果で評価していることになる。しかも、道路沿道を対象に測定している自排局に至っては、盛岡市・北上市・一関市・宮古市・釜石市でのわずか 6 箇所のみである。このように、道路交通状況が全く異なる地域があるにもかかわらず、生活空間全体の大気モニタリングが充分に行われ、その測定結果が住民にフィードバックされているとは言い難い現状である。これは、環境省で定めた

表1.2 岩手県内の大気測定局

種別	測定局名称	市・町・村	測定項目						
			SO ₂	NO	NO ₂	NO _x	CO	O _x	SPM
一般局	津志田	盛岡市	◎	◎	◎	◎			◎
一般局	松尾町	盛岡市	◎	◎	◎	◎			◎
一般局	青山	盛岡市	◎	◎	◎	◎			◎
一般局	巣子	滝沢村		◎	◎	◎			◎
一般局	藤原	宮古市	◎	◎	◎	◎			◎
一般局	茶屋前	大船渡市	◎	◎	◎	◎			◎
一般局	猪川町	大船渡市		◎	◎	◎			◎
一般局	大手町	水沢市	◎	◎	◎	◎			◎
一般局	花城	花巻市	◎	◎	◎	◎			◎
一般局	芳町	北上市	◎	◎	◎	◎			◎
一般局	八日町	久慈市	◎	◎	◎	◎			◎
一般局	竹山町	一関市	◎	◎	◎	◎		◎	◎
一般局	新町	釜石市	◎	◎	◎	◎			◎
一般局	中曾根	二戸市	◎	◎	◎	◎			◎
一般局	下江釣子	北上市	◎						◎
一般局	松川	東山町		◎	◎	◎			◎
自排局	盛岡市役所	盛岡市	◎	◎	◎	◎	◎		◎
自排局	上田	盛岡市		◎	◎	◎	◎		◎
自排局	新川町	宮古市		◎	◎	◎			◎
自排局	鬼柳	北上市		◎	◎	◎			◎
自排局	三反田	一関市		◎	◎	◎			◎
自排局	嬉石町	釜石市		◎	◎	◎			◎

測定マニュアルに沿ってモニタリングを行っているためであり、各地域の測定者間での測定誤差を最小限に食い止める効果はあるものの、様々な生活空間の大気状況をミクロスケールで把握するためには足かせとなっていることは否めない。住民サイドに立って考えると、数十 km 離れた定点観測データよりも、自分の「今住んでいる場所」の大気環境情報を知りたいのが心情である。例えば、国道や都道府県道、市町村道路など生活に密着した道路沿いの大気モニタリングをミクロスケールで同時に行うためには、「LV が何台必要となるのか?」、「オペレータが何人必要なのか?」などを考えると既存のモニタリング方法では、経済面や人手の面で不可能であり、継続的なモニタリングとなればなおさらのことである。大気環境問題が、かつての高レベル局地型から低レベルであるが広域化している現状を考えると、幹線道路沿いや市街地ばかりではなく、住宅地や生活道路沿いの住民に近接した地点での大気モニタリングの必要性が増している。このように住民サイドに立った大気モニタリングを考えた場合、微量の測定精度を追求することはもちろん大切であるが、相対的な評価であったとしても多点でモニタリングを行うことは、あらゆる生活空間における大気環境状況を把握できるばかりでなく、各人が環境問題をより身近に感じられる点において有用であると考えられる。

本研究のモニタリング対象物質は、大気中粒子状物質と粒子中に含まれている B(a)P とした。モニタリング対象とする地域は、近年、粒径 $2.5 \mu\text{m}$ 以下の粒子状物質である PM_{2.5} の発生源として注目されているディーゼル車排ガスの影響が大きい道路沿道とした。消費型の都市では粒子状物質の主たる排出源は自動車排ガスといわれており³⁾、道路沿道は大気環境が変化し易く継続したモニタリングを必要とする地点の一つといえる。また、自排局の観測データ²⁾が示すとおり、道路沿道は大気中 SPM 濃度の環境基準値達成率が低い場所でもある。そこで、交通量や車速、交差点近傍など様々な自動車走行形態を取る一般道路沿いで大気中粒子状物質および B(a)P のモニタリング法の検討を行った。

これまで行われてきた大気モニタリングは、行政指導の下マニュアルに沿った方法で行われてきた。これらのデータは、最近になってインターネットなどによる情報公開が行われてはいるが、積極的に地域住民への情報提供がなされているとは言い難い。地域住民の環境に対する意識が低いと言ってしまうまでもだが、生活環境に密接な情報が不足していることも事実である。大気の汚染状態はなかなか目視で判断できるものではないため、「自分のところは大丈夫!」といった過信を招く懸念がある。実際に、有機物の不完全燃焼由来である B(a)P に関しては、自動車のほとんど通らないいわゆる“田舎”において、稲わら焼きや野焼きから大量に発生していることが指摘されており、地域によっては稲わら焼きの自粛を喚起したり、条例で禁止期間を設けているところもある⁴⁰⁾。しかしながら、

これらの情報が、多くの住民に周知されているかどうかは疑わしい。そのためにも、多点におけるミクروسケールでの大気環境情報を定期的に提供できるようなモニタリング法を開発することは意義深いものと考えられる。

1.4 研究の目的

本研究は、『簡易的な多点での大気モニタリング法を提案し、測定値が大気環境指標として信頼できるものかどうかを検証することで、様々な生活空間における大気環境評価の基礎的データの提供』を終局的な目的としている。以下にその目的を達成するための具体的な3つの目的を示す。

これまでに大気中粒子を対象とした電源を必要としない多点での大気モニタリング法に関する研究は種々検討されてはいるが、地域を限定することなく汎用性に富み、長期に渡り継続的に行える方法として確立された例はない。そこで本研究の第1の目的は、ミクروسケールの大気情報が得られ、どのような地点でもモニタリングが可能であり、住民が取り扱うことができる“住民サイドに立ったモニタリング法”を確立するために、道路沿道の大気状況を反映する『簡易的な大気モニタリング法の開発』とする。様々なモニタリング材を用いた道路沿道での大気モニタリングを行い、各モニタリング材の持つ特徴からモニタリング対象物質に対する捕集能力を検討して、大気モニタリング材としての適正を評価する。

本研究で提案する大気モニタリング法により得られる測定データは、既存の測定方法と異なるために数値そのもので「絶対的」な評価が行えない。そのため、得られた測定データは、各モニタリング地点において既存の大気モニタリング方法であるLVによる測定結果と比較することで、その精度および指標としての信頼性を「相対的」に評価する必要がある。簡易的な大気モニタリング法として確立するためには、交通状況はもちろんのこと、気象条件が異なるあらゆる地点や期日においても道路沿道の大気状況を正確に反映することが不可欠である。そこで本研究の第2の目的は、年間を通して信頼性が高く継続的に精度の高いモニタリングを行うために、『モニタリング結果に影響を与える因子の解明』とする。得られたデータを統計的に解析することで、大気環境に及ぼす影響因子の抽出を行い、モニタリング材への影響度合いを定量的に評価する。

大気中に存在するB(a)Pは、光化学反応を示すため大気モニタリング結果に影響することが予想される。また、大気中B(a)Pの光分解生成物が有害な2次生成物へ変換されているならば、別の大気汚染問題が表面化する恐れがある。そこで本研究の第3の目的は、大気中B(a)P濃度を精度よく推定するのみならず、B(a)Pの環境基準値を設定する際に、参考データとして提供できるだけの信頼性を高めるために、『B(a)Pの光分解挙動の解明』とする。B(a)P光分解生成物や反応機構、反応速度について検討し、大気モニタリングへの影響度合いを定量的に評価する。

以上の目的を達成することにより、大気環境指標として信頼性の高い住民サイドに立った大気中粒子状物質およびB(a)Pの簡易的な多点モニタリング法の構築を目指す。

1.5 研究の方法および論文の構成

図 1.1 に本論文の構成を示す。

第1章は緒論であり、本研究の背景、位置付け、目的について述べている。

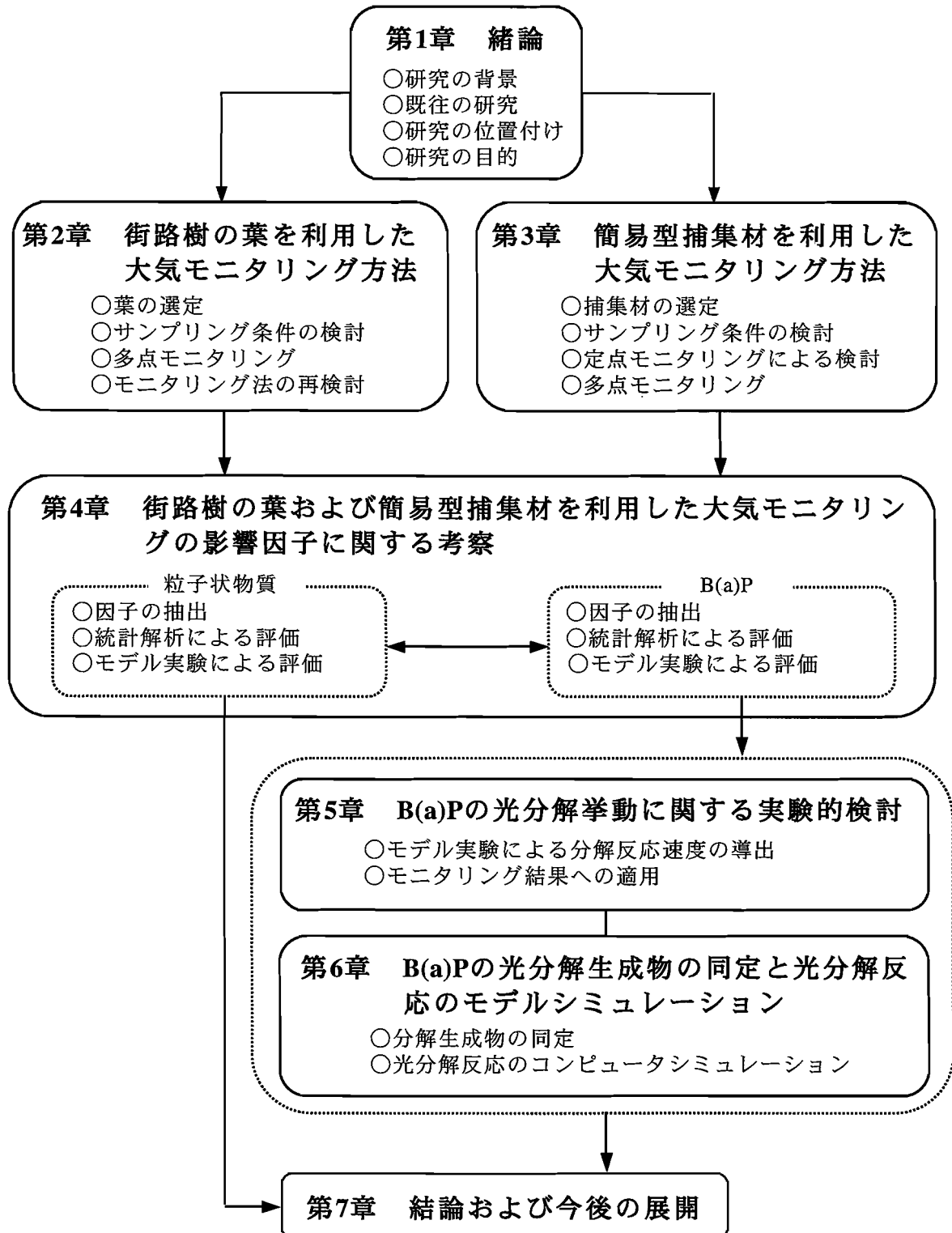


図 1.1 論文の構成

第2章では、既設物である街路樹の葉を利用した大気モニタリング法について言及する。その方法と手順を図1.2に示す。大気中の浮遊粒子状物質の捕集に適する植物の葉の物理的および化学的特徴を抽出し、継続した大気モニタリングを行うための条件の検討、さらにはエアサンプラーによるモニタリング結果との比較から大気モニタリング法としての評価を統計的な見地から考察している。

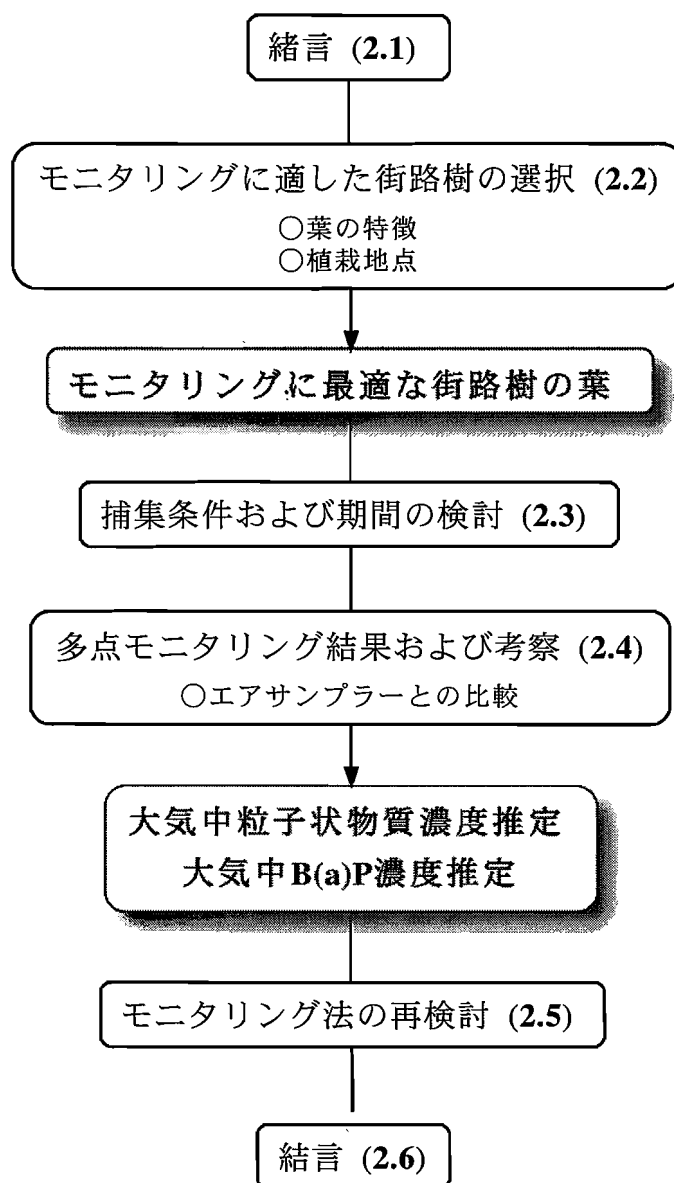


図1.2 第2章の方法と手順

第3章では、安価で入手が容易な捕集材を利用した大気モニタリング法について言及する。その方法と手順を図1.3に示す。第2章から得られた捕集材に適した特徴を有する捕集材の選択、そして大気モニタリングを行うための設置条件の検討、さらには大気モニタリング法としての妥当性の評価について考察している。

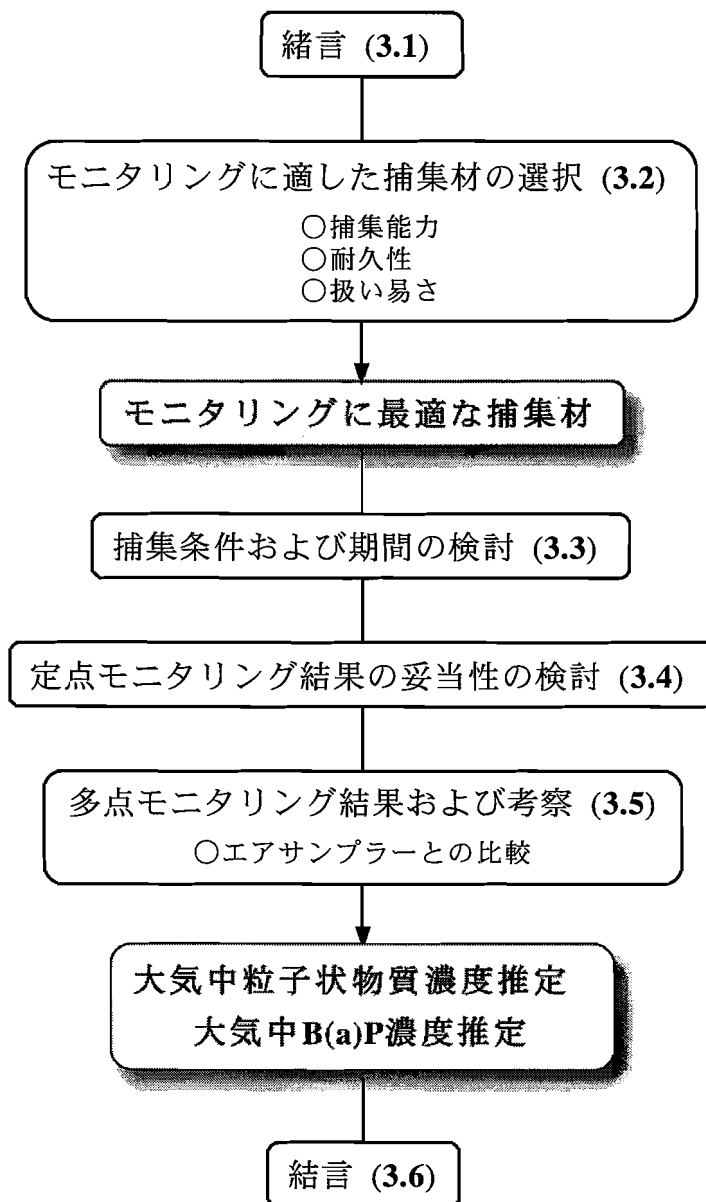


図1.3 第3章の方法と手順

第4章では、第2、3章の結果を踏まえて大気モニタリングに影響を及ぼす交通および気象因子について言及する。その方法と手順を図1.4に示す。狭い範囲でありながら複数の影響因子の検討が可能となる交差点で大気モニタリングを行い、その結果を重回帰分析により定量化することで大気環境指標としての有効性を示している。また、重回帰分析により抽出された影響因子については、定点および室内モデル実験により、その影響度合いを検証している。

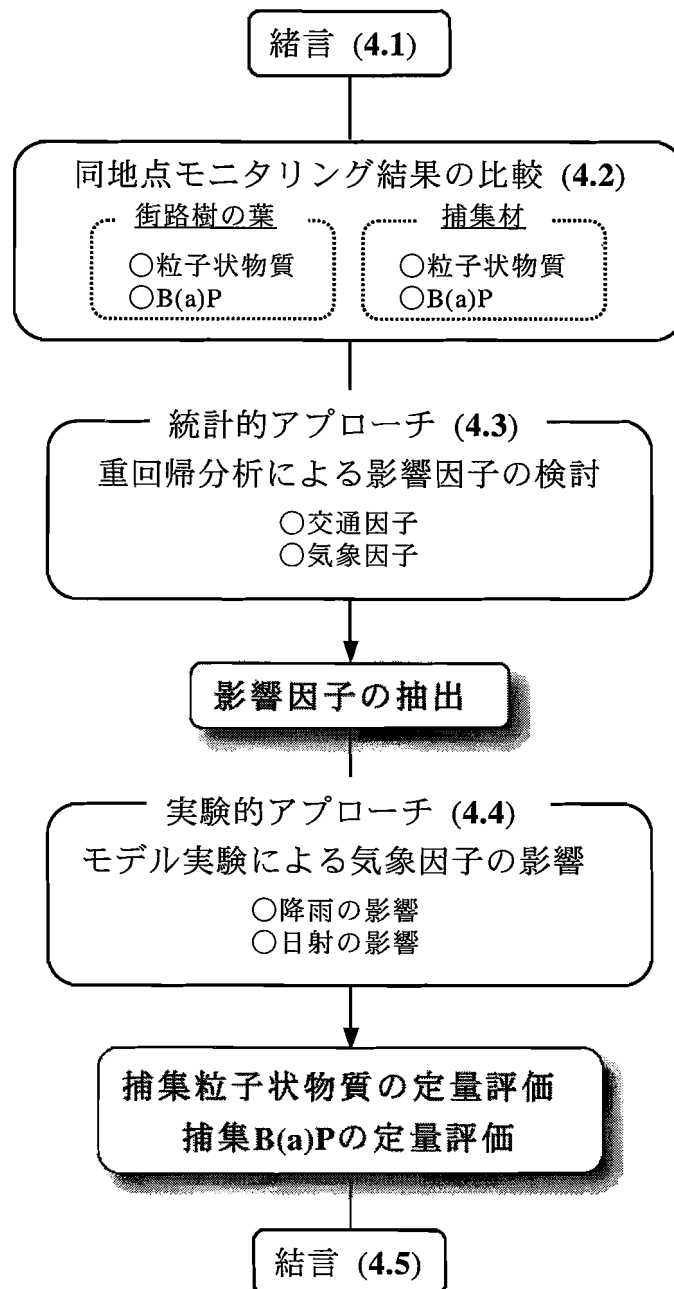


図1.4 第4章の方法と手順

第5章では、B(a)Pの光分解挙動について実験的な観点から言及する。その方法と手順を図1.5に示す。本研究の測定対象物であるB(a)Pを精度よく測定し、定量的な評価を行うためには、モニタリング期間中におけるB(a)P光分解の程度を知る必要がある。様々な光照射条件下でのB(a)P光分解実験から光分解率および分解速度式の導出を行い、いかなる自然条件にも適応するようなB(a)P濃度推定法について検討している。

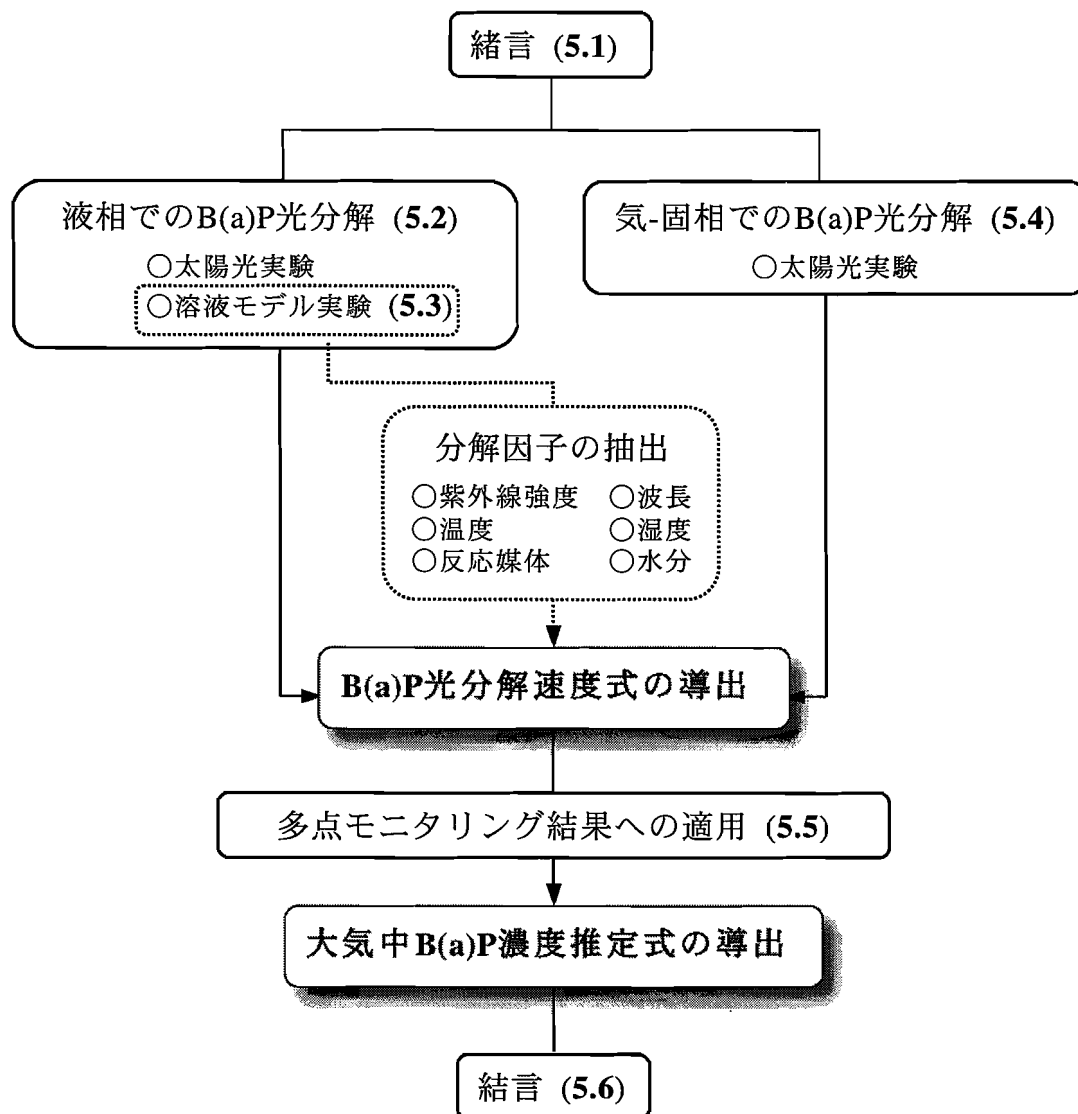


図1.5 第5章の方法と手順

第6章では、B(a)Pの光分解生成物の同定と光分解反応の理論的検討について言及する。その方法と手順を図1.6に示す。人体への影響が懸念されているB(a)Pの大気中濃度を住民へ情報提供する一方で、その安全性を確認するためにもB(a)Pの物理および化学的变化を十分理解することが重要である。光分解生成物の同定を行い、さらには、主生成物の生成過程を分子軌道計算により検証している。

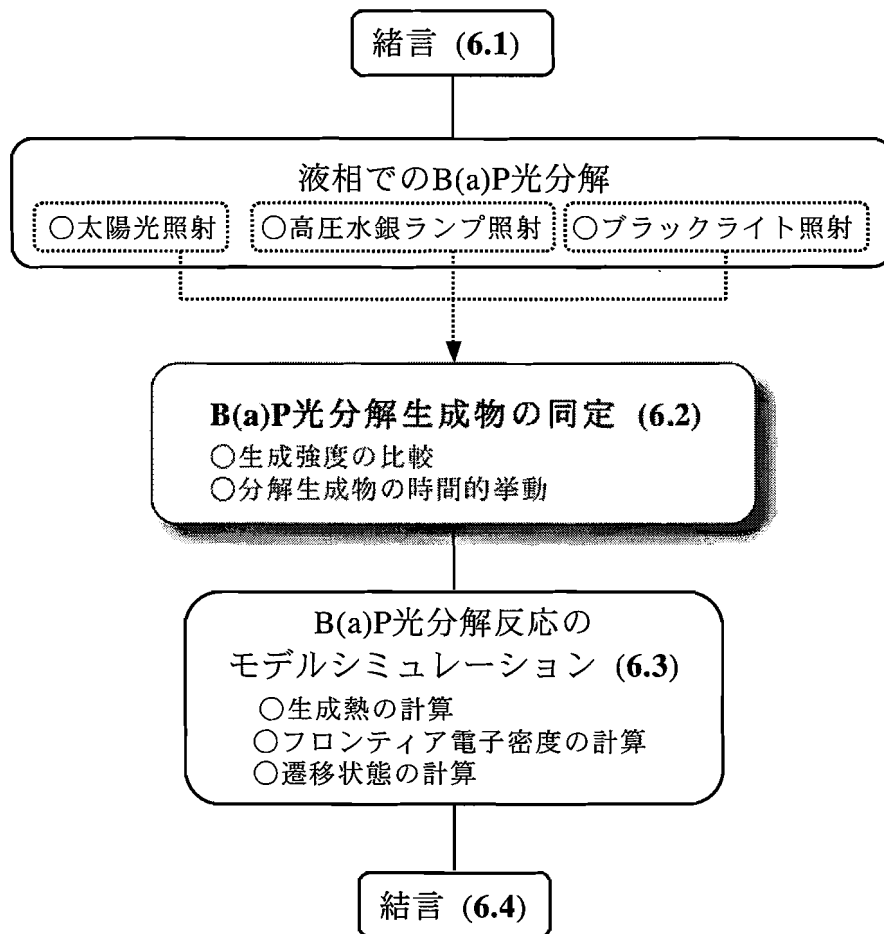


図1.6 第6章の方法と手順

第7章では、結論として結果を要約し、本研究の今後の発展性について記述している。

参考文献

- 1) Ministry of Health: Mortality and Morbidity during the London Fog of December 1952, Report on Public Health and Related Subjects, No. 95, Her Majesty's Stationary Office, London (1952)
- 2) 環境省：全国の二酸化窒素及び浮遊粒子状物質による大気汚染の平成13年度の状況及び最近の動向について，官公庁公害専門資料，**37(6)**，150-168 (2002)
- 3) 芳住邦雄・渡辺武春・石井康一郎・吉岡秀俊・朝来野国彦・田村健夫・管道彦・吉野 昇：東京都における浮遊粒子状物質へのリセプターモデルによる発生源寄与の評価，*東京都環境科学研究所年報*，3-10 (1989)
- 4) 横山栄二・内山巖雄：大気中微小粒子の環境・健康影響，(財)日本環境衛生センター，1-7 (2000)
- 5) 環境省ホームページ：http://www.env.go.jp/air/osen/jokyo_h13/rep02.pdf (2005)
- 6) 環境省ホームページ：http://www.env.go.jp/air/osen/jokyo_h15/rep02.pdf (2005)
- 7) H. L. Falk, P. Kotin and A. Miller: Aromatic Polycyclic Hydrocarbons in Polluted Air as Indicators of Carcinogenic Hazards, *Int. J. Air.Poll.*, **2**, 201-209 (1960)
- 8) 同 4), 63-139 (2000)
- 9) (財)化学物質評価機構ホームページ：化学物質安全性（ハザード）評価シート，http://qsar.cerij.or.jp/SHEET/S96_22.pdf (2003)
- 10) 中央環境審議会大気部会専門委員会：有害大気汚染物質に係るリストについて－健康リスク総合専門委員会報告－，*大気環境学会誌*，**32**，11-15 (1997)
- 11) 環境省：平成13年度地方公共団体等における有害大気汚染物質モニタリング調査結果について，官公庁公害専門資料，**38(1)**，153-166 (2003)
- 12) 環境省：平成14年度地方公共団体等における有害大気汚染物質モニタリング調査結果について，
http://www.env.go.jp/air/osen/monitoring/mon_h14/index.html (2003)
- 13) 児玉 泰：環境大気中のベンゾ(a)ピレン濃度－北九州市における推移－，*大気汚染学会誌*，**26(3)**，105-119 (1991)
- 14) 関本善則・大塚尚寛：スパイクタイヤにより発生する道路粉じん，*安全工学*，**27(6)**，401-407 (1988)
- 15) 大塚尚寛・関本善則：降下ばいじんからみた道路粉じんの影響範囲，*安全工学*，**34(2)**，102-106 (1995)
- 16) 環境庁：浮遊粒子状物質の測定法，官公庁公害専門資料，**22(5)**，43-58 (1987)
- 17) 劉 国林・尾張真則・二瓶好正・山田治彦。山本秀行・鈴木周一：X線マイクロアナライザーによる粒径別分析に基づく沿道環境浮遊粒子の起源解析，*環境科学会誌*，**4(4)**，273-282 (1991)

- 18) 斉藤勝美：世界遺産白神山地における大気環境の調査研究—大気環境中ガス状物質濃度とブナの葉の成長に伴う葉内元素組成の変化—, *大気環境学会誌*, **38(3)**, 145-161 (2003)
- 19) 石橋龍吾・杉 泰昭・木藤壽正：環境指標としての着生蘚類中の重金属濃度, *大気汚染学会誌*, **17(1)**, 63-69 (1982)
- 20) 内藤季和・井上智博・押尾敏夫・吉成晴彦・水上雅義・依田彦太郎：交差点周辺における粉じん調査, *第38回大気環境学会年会講演要旨集*, 490 (1997)
- 21) R. E. Waller: The benzo(a)pyrene content of town air, *Brit. J. Cancer.*, **6**, 8-21 (1952)
- 22) 菅 邦子・石黒辰吉・松下秀鶴：高速液体クロマトグラフィーによる大気浮遊粉じん中の多環芳香族炭化水素の迅速分析法, *大気汚染学会誌*, **17(2)**, 117-125 (1982)
- 23) 塩崎卓哉・田辺 潔・松下秀鶴：高速液体クロマトグラフィーによる大気浮遊粉じん中の多環芳香族炭化水素多成分分析法, *大気汚染学会誌*, **19(4)**, 300-307 (1984)
- 24) 児玉 泰・石西 伸:大気中の Benzo(a)pyrene 分布, *大気汚染研究*, **10**, 732-741 (1976)
- 25) 川又和彦・関本善則：盛岡市における大気中の Benzo(a)pyrene(B(a)P)について, *岩手大学工学部研究報告*, **31**, 99-103 (1978)
- 26) 田畑哲一・末田新太郎・重森伸康：北九州市における浮遊粉じん中の多環芳香族炭化水素濃度, *大気汚染研究*, **14**, 11-18 (1979)
- 27) S. O. Baek, R. A. Field, M. E. Goldstone, P. W. Kirk, J. N. Lester and R. Perry: A Review of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Sources, Fate and Behavior, *Water, Air, and Soil Pollution.*, **60**, 279-300 (1991)
- 28) 広野富雄・松下秀鶴・嵐谷奎一・朝来野国彦・大平俊男：自動車専用トンネル, 交差点および走行自動車内空気中のベンゾ(a)ピレンおよび重金属について, *大気汚染研究*. **12(4)**, 1-7 (1977)
- 29) 後藤純雄・加藤幸彦・折井章子・田中一幸・久松由東・松下秀鶴：大気浮遊粉じんの変異原性の経日変動, *大気汚染学会誌*, **17(4)**, 295-303 (1982)
- 30) 松下秀鶴・郭 錦堂・今宮俊一郎：東京, バンコクおよびチェンマイにおける大気浮遊粉じん中の発がん性多環芳香族炭化水素濃度の相互比較, *大気汚染学会誌*, **24(3)**, 234-243 (1989)
- 31) H. L. Falk, I. Markul, P. Kotin and A. Miller: Aromatic Hydrocarbons IV. Their Fate Following Emission into the Atmosphere and Experimental Exposure to Washed Air and Synthetic Smog, *A.M.A. Arch. Ind. Health.*, **13**, 13-17 (1956)
- 32) B. D. Tebbens, J. F. Thomas and M. Mukai: Fate of Arenes Incorporated with

- Airborne Soot, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **27**, 415-422 (1966)
- 33) J. F. Thomas, M. Mukai and B. D. Tebbens: Fate of Airborne Benzo[a]pyrene, *Environ. Sci. Tech.*, **2**, 33-39 (1968)
- 34) Y. Matsuda and M. Kuratsune: Photochemical Oxidation of Benzo[a]pyrene, *Air & Wat. Pollut. Int. J.*, **10**, 805-811 (1966)
- 35) 稲津晃司・小林孝彰・久松由東：粒子担体上のベンゾ(a)ピレンとクリセンの二酸化窒素－空気雰囲気下における気－固不均一光反応速度と生成物分布に及ぼす担体の影響, *日本化学会誌*, **5**, 385-388 (1997)
- 36) J. Suzuki, H. Okazaki, Y. Nishi and S. Suzuki: Formation of Mutagens by Photolysis of Aromatic Compounds in Aqueous Nitrate Solution, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **29**, 511-516 (1982)
- 37) J. Suzuki, T. Hagino, T. Ueki, Y. Nishi and S. Suzuki: Formation of Mutagen by Photolysis of Aromatic Compounds in water Containing Nitrite ion, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **31**, 79-84 (1983)
- 38) 鳥取県生活環境部ホームページ：平成 14 年度大気汚染調査結果（概要）, <http://www.pref.tottori.jp/kankyoseisaku/taiki/taikiosen/h14/gaiyo.pdf> (2003)
- 39) 岩手県ホームページ：岩手県環境影響評価情報, <http://www.pref.iwate.jp/~hp0318/> (2003)
- 40) 秋田県ホームページ：秋田県公害防止条例（第三十七条の二）, http://www.pref.akita.jp/kaikaku/reiki_int/reiki_honbun/au60002961.html (2003)

第2章 街路樹の葉を利用した大気モニタリング法

2.1 緒言

SPM など粒子状物質の大気モニタリングは、エアサンプラー等を用いて捕集し、測定するという手順で行われている。この方法では、1 地点の大気モニタリングを行うのに、設置から撤去に要する時間が長いこと、気象条件に左右されやすいこと、電源の供給を必要とするため多点でのサンプリングが困難なことなどの多くの欠点が挙げられる。そこで本章では、これらの欠点を解消するようなモニタリング法として着目したのが、道路沿道に植栽されている“街路樹の葉”を捕集材として利用する方法である。

人為的に植栽された街路樹の目的は、自動車交通量の増加に伴い人と自動車を分離する安全性の確保であり、さらには、歩行者や運転者の心理的・視覚的な緩衝効果、美観、緑陰、防風および防塵効果などが上げられる。ここでは、街路樹の防風および防塵効果、つまり樹木による大気浄化機能に着目した^{1,2)}。植物は葉の裏側にある気孔を通して空気を吸い込んでおり、大気中に SO_2 ^{3,4)}や NO_2 ⁵⁾、 O_3 ^{5,6)}などの大気汚染物質があれば、これらも一緒に葉の中に“吸収”する。この植物による大気汚染物質の吸収能力は植物の種類によって異なるが、その違いは気孔の開き具合や、葉面の吸収ガス量の違いによることがわかっている^{1,4)}。一方、SPMなどの汚染物質が直接、植物体の外表面に付着する捕捉経路も知られている^{2,7-10)}。本研究では、植物による大気中粒子状物質の捕捉能力を表す用語として、ガス状物質の“吸収”に対して、粒子状物質の“吸着”と表すこととした。

発生源近傍である道路端に植栽されている街路樹の葉には、多くの大気汚染物質が“吸収”および“吸着”されていると推察される。つまり、街路樹の葉を分析することによりその地点の大気環境を評価できると考えた。街路樹の葉を試料として用いれば、短時間かつ同時に広範囲における多くの試料をサンプリングすることが容易となるため、エアサンプラーを用いて大気試料を捕集・分析するよりも街路樹の葉を採取・分析する方がはるかに利便性に優れている。

本章では、モニタリングに最適な街路樹の選定、サンプリング条件、さらには、多点モニタリングの結果から自動車交通による環境汚染の指標として適正であるかどうかについて検討した。

2.2 樹種の選定

2.2.1 葉の採取地点および採取方法

モニタリングに適した樹種は、街路樹として広範囲に植栽されていること、粒子状物質の吸着能が高いこと、季節や天候により葉の変質が小さいこと、サンプリングが容易であることなどが条件として挙げられる。吸着能の優れた葉の特徴として、葉面や葉脈上に毛が多く長いこと、葉幅が小さく葉片が複雑であること等が報告されている^{2,9)}。数ある街路樹の中で、同一地点に植栽されている樹種はせいぜい2、3種類に限られるため、樹種の選定を目的としたモニタリングの実施地点としては、アカマツ (*Pinus densiflora*)、タラノキ (*Aralia elata*)、リュウキュウツツジ (*Rhododendron mucronatum*)、ポプラ (*Populus Sieboldi*)、モモ (*Prunus Persica*)、オオブタクサ (*Ambrosia trifida* L.)の6種の樹種が生育している岩手群滝沢村菓子地区の国道4号線沿いを選定した。これら6種からモニタリングに適した街路樹の葉の特徴を抽出し、多点モニタリングに適用可能な樹種であるかどうか検討することとした。図2.1にそれぞれの葉の形状を、表2.1に吸着能に寄与すると思われる葉の特徴を定性的評価で示す¹¹⁾。

葉の採取は、2000年9～11月の計3回、晴れまたは曇りの日に行った。道路側に面した葉を、新芽や古葉に偏ることのないように万遍なく採取した。また、採取の際はなるべく葉の表面には触れないように留意した。採取した葉は、チャック付ポリエチレンバックに入れ、測定が終了するまで冷暗室内で保管した。

表2.1 使用した葉の特徴と定性評価

種類	特徴 [§]				大きさ(cm)		採取高さ
	Ha	S	U	V	L	W	
アカマツ (<i>Pinus densiflora</i>)	×	△	△	◎	10.0	0.1	2.3
タラノキ (<i>Aralia elata</i>)	△	○	△	△	7.0	5.0	2.8
リュウキュウツツジ (<i>Rhododendron mucronatum</i>)	○	×	○	○	3.0	1.0	1.0
ポプラ (<i>Populus Sieboldi</i>)	×	△	×	×	7.0	6.0	2.5
モモ (<i>Prunus Persica</i>)	△	◎	△	×	7.0	2.0	2.5
オオブタクサ (<i>Ambrosia trifida</i>)	◎	◎	○	△	14.0	7.0	0.8

[§] Ha: 葉毛, S: 鋸歯, V: 粘着性, U: 表面の凹凸度
◎: 優, ○: 良, △: 可, ×: 不可



アカマツ (*Pinus densiflora*)

- ・樹種：常緑樹
- ・形状：針形（一対）
- ・特徴：高粘着性



タラノキ (*Aralia elata*)

- ・樹種：落葉樹
- ・形状：広卵形
- ・特徴：鋸齒



ポプラ (*Populus Sieboldi*)

- ・樹種：落葉樹
- ・形状：広卵形



リュウキュウツツジ
(*Rhododendron mucronatum*)

- ・樹種：常緑樹
- ・形状：皮針卵形
- ・特徴：粘着性、葉毛



モモ (*Prunus Persica*)

- ・樹種：落葉樹
- ・形状：皮針卵形
- ・特徴：鋸齒



オオブタクサ (*Ambrosia trifida*)

- ・樹種：草本類
- ・形状：広卵形
- ・特徴：鋸齒、葉毛

図2.1 樹種選定の対象とした葉の形状

2.2.2 吸着粒子状物質および B(a)P 分析方法

図 2.2 に吸着粒子状物質および B(a)P 含有量の測定フローチャートを示す。

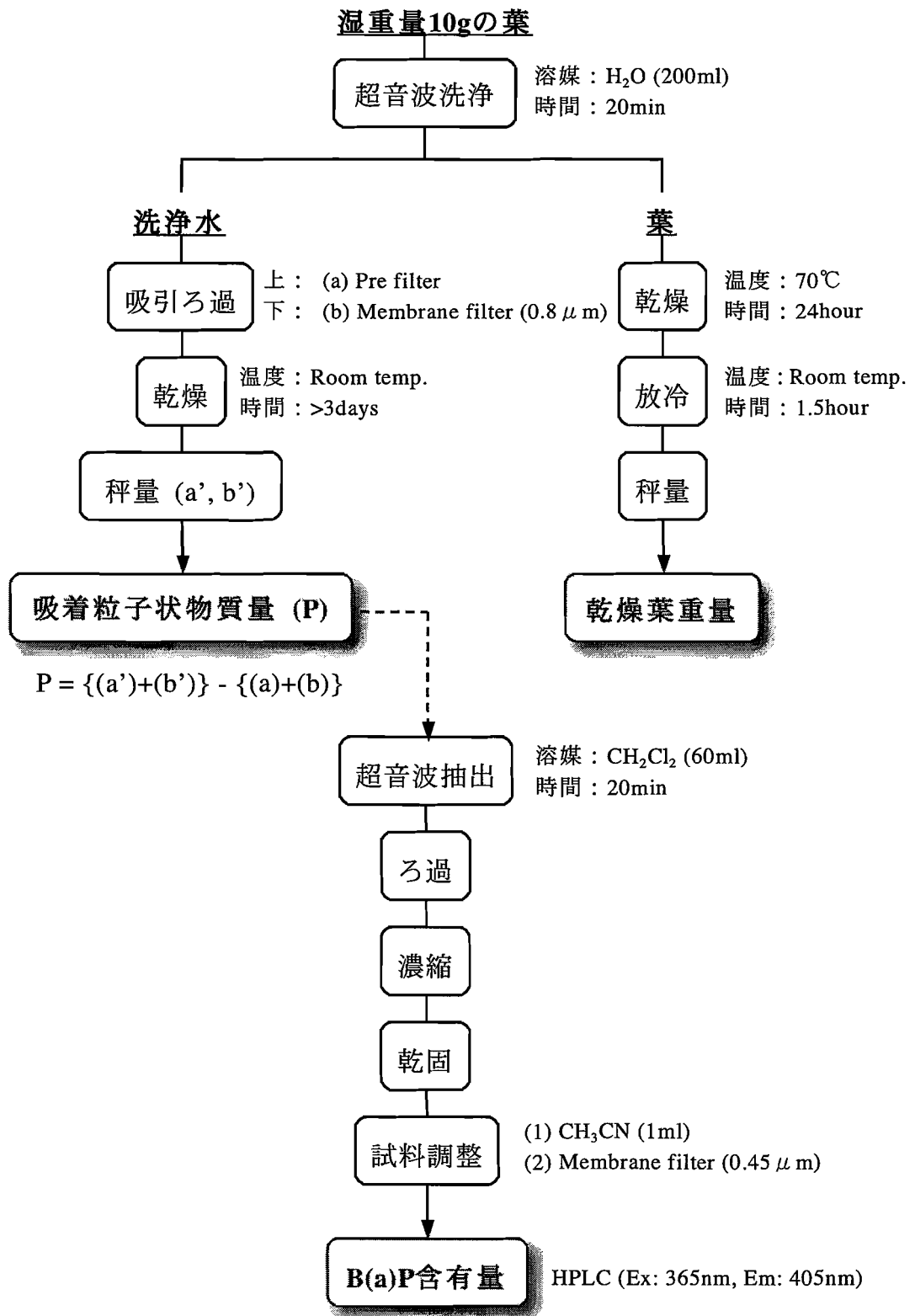


図 2.2 葉に吸着した粒子状物質および B(a)P の測定フローチャート

採取した葉を湿重量で約 10g 分取して蒸留水 200ml 中に入れ、20 分間超音波洗浄し完全に葉から粒子状物質を離脱させる。あらかじめ計量しておいた孔径の異なる 2 枚のろ紙（上：Millipore, AP-20-047-00、下：Millipore, AAWP-047-00、孔径 $0.8\mu\text{m}$ ）を重ね合わせ、吸引ろ過装置（ADVANTEC, KP-47S, $\phi 47\text{mm}$ ）を用いて洗浄水を吸引ろ過した。2 枚のろ紙は、それぞれデシケータ内で乾燥後、 0.01mg の精度で恒量を求めた。吸着粒子状物質量は、ろ過前後の 2 枚のろ紙の重量差から算出した。

粒子状物質を離脱させた葉は、 70°C で 24 時間乾燥した後、デシケータ内で 1.5 時間放冷し葉の乾燥重量を求めた。

また、採取した残りの葉の表面画像をイメージスキャナ（EPSON, GT-9500、解像度:100dpi）で取り込み、フリーソフトウェア“Lia32 for Windows95”で葉の表面積を測定した。大気中粒子の吸着面は表と裏の両面であるため、得られた面積を 2 倍し、使用した葉の枚数を乗じた値を『吸着面積』とした。

B(a)P 分析は、B(a)P 抽出に超音波抽出法、分離定量に高速液体クロマトグラフィー（HPLC）-分光蛍光法を用いた^{10, 12, 13}。離脱粉じんを秤量したろ紙をジクロロメタン（Kanto Chemical Co., Best Grade）60ml 中で 20 分間超音波抽出し、ロータリーエバポレーターで 2~3ml 程度にまで減圧濃縮する。窒素ガスを充填したデシケータ内で濃縮液を乾固させ、アセトニトリル（Kanto Chemical Co., Best Grade）1ml で再溶解した後、 $0.45\mu\text{m}$ のカートリッジ型メンブレンフィルター（Millipore, SLHV-R04-NL、孔径 $0.45\mu\text{m}$ ）を用いてろ過したものを分析試料とした。HPLC の諸条件は、移動層がアセトニトリル:水（8:2, V/V）、流速 $1.0\text{ml}/\text{min}$ 、カラム（HITACHI Co., HITACHI-GEL#3056, $4.0\text{mm i.d.} \times 150\text{mm}$ ）温度は室温とし、定量は蛍光モニター（HITACHI, F-1100）の励起波長 365nm 、蛍光波長 405nm で行った^{13, 14}。

2.2.3 結果および考察

表 2.2 に葉に吸着した粒子状物質と B(a)P 含有量の測定結果を示す。吸着粒子状物質量は、アカマツとオオブタクサで、B(a)P 含有量は、アカマツ、タラノキ、リュウキュウツツジで高い値であった。アカマツは、両者において高い値を示し、モニタリングに適切な樹種であることが示唆された。アカマツの葉は、粘着性が非常に高く、葉幅が小さい針状の形状をしており、過去に報告例^{2, 9}のある吸着能の優れた葉と共通した特徴を有している。オオブタクサは、葉の表面に葉毛と鋸歯を有しており、それらの間隙に粒子状物質を吸着することで高い値を示したものと推察される。また、リュウキュウツツジは、表面に凹凸のある小葉で葉毛、粘着性を有しており、特に葉の裏側の粘着性が強いことから、下方からの自動車排出ガスの吸着により高い B(a)P 含有量を示したと推察される。

表2.2 葉に吸着した粒子状物質量およびB(a)P含有量

種類	粒子状物質量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)			B(a)P (pg/cm^2)		
	Run 1	Run 2	Run 3	Run 1	Run 2	Run 3
アカマツ (<i>Pinus densiflora</i>)	74.1	41.9	16.0	55.0	49.3	5.38
タラノキ (<i>Aralia elata</i>)	23.1	9.38	38.1	10.1	14.7	32.4
リュウキュウツツジ (<i>Rhododendron mucronatum</i>)	3.87	5.04	3.54	35.0	17.7	7.55
ポプラ (<i>Populus Sieboldi</i>)	8.13	7.47	10.1	4.26	4.94	3.50
モモ (<i>Prunus Persica</i>)	8.49	3.32	8.30	2.89	5.71	4.77
オオブタクサ (<i>Ambrosia trifida</i>)	—	39.5	88.4	—	16.0	5.80

注) 「—」は データ欠損

2.2.4 重回帰分析

どのような葉の特徴が、粒子状物質量や B(a)P 含有量に寄与するかを定量的に考察するため重回帰分析を行った。

重回帰分析は、ある目的変数とそれに影響すると考えられる 2 つ以上の説明変数の間の関係式を求め、それに基づいて目的変数の値を予測したり、各説明変数の影響の大きさを評価する統計分析である¹⁵⁾。目的変数 (y) と説明変数 (x_p) に関して n 個の実測値が得られているとき、 y と x の間に(2.1)式のような 1 次の線形重回帰式が成り立つものと仮定する。

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_{1i} + \cdots + \beta_p x_{pi} + \varepsilon_i \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (2.1)$$

このとき(2.1)式に示す $\beta_1 \cdots \beta_p$ は偏回帰係数、 β_0 は定数項と呼ばれる。(2.1)式より未知の定数項と偏回帰係数に対する推定値 β が得られると、説明変数の任意の値に対して対応する目的変数の予測値が計算できることになる。また、すべての変数の単位を平均 0、分散 1 に標準化して表した標準偏回帰係数を求めることで、各説明変数の影響の大きさを評価することが可能となる。

重回帰式が予測に使えるかどうかの分析精度は、(2.2)式の偏差平方和 (S_T) (実測値と平均値の差の 2 乗和) と残差平方和 (S_e) (実測値と理論値の差の 2 乗和) から導かれる決定係数 (R^2) で表され、 R^2 の正の平方根である重相関係数 (R) で評価される。

$$R^2 = S_R / S_T = 1 - S_e / S_T \quad (2.2)$$

上述のとおり、目的変数とすべての説明変数の関係から分析精度や説明変数の寄与度合いを評価することになるが、例えば、説明変数間に高い相関を持つ変数が含まれた場合、多重共線性の問題が生じるため推定精度が悪くなることがある。そこで、目的変数を予測するためには、主要な説明変数を選択して分析するのが一般的である。説明変数を選択する際には、予測に多少とも役立つ変数はできるだけ採用し、目的変数の寄与が大きくない変数や他の説明変数と相関の高い変数は採用しない方がよい。本分析では、説明変数を選択して“最良な”回帰モデルを探索する統計的方法に変数増減法（F値=0.01）を用いることとした。

図 2.3 に本分析における変数増減法のフローチャートを示す。

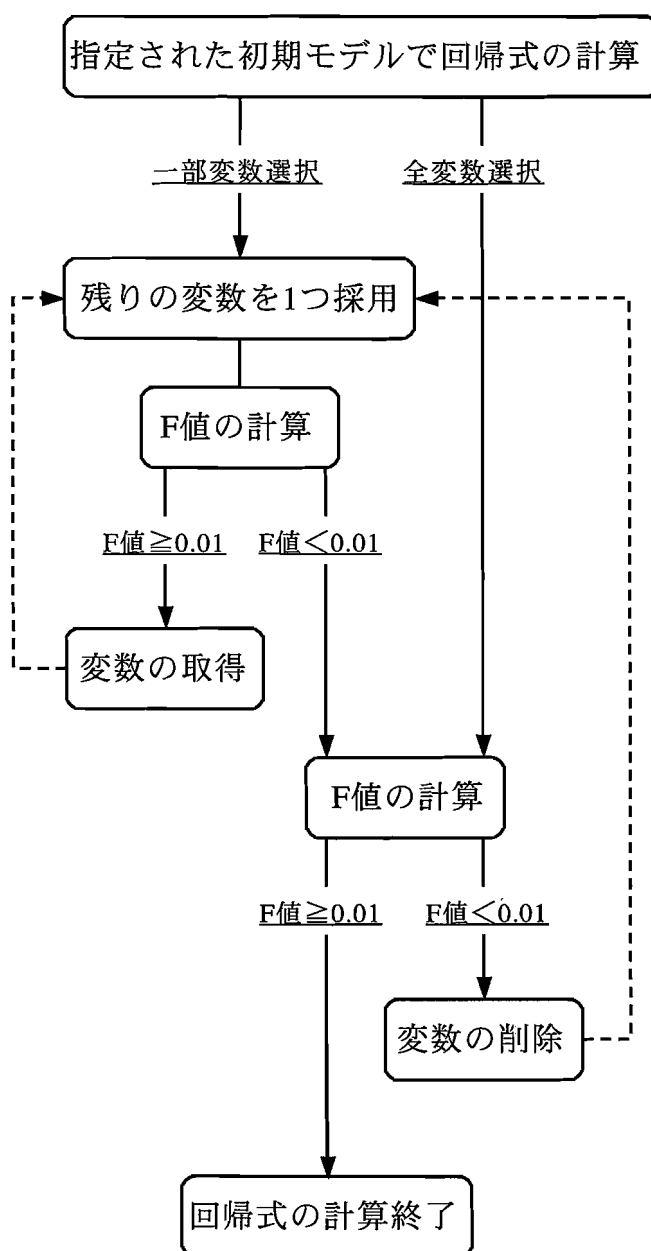


図 2.3 変数増減法のフローチャート

本項では、目的変数を葉に吸着した粒子状物質量 (P) および B(a)P 含有量 (B) とし、説明変数を葉の形状や性質とした。重回帰分析を行うためには、説明変数を数値化する必要がある。粒子状物質の吸着に寄与する葉の形状や性質について未知であるため、各説明変数間でのウエイト付けをせず、表 2.1 の定性的評価を ◎=3、○=2、△=1、×=0 点と一様に点数化することとした。表 2.3 に数値化した葉の特徴を示す。

表2.3 葉の特徴の数値化

種類	特徴				大きさ(cm)		採取高さ
	Ha	S	U	V	L	W	
アカマツ (<i>Pinus densiflora</i>)	0	1	1	3	10.0	0.1	2.3
タラノキ (<i>Aralia elata</i>)	1	2	1	1	7.0	5.0	2.8
リュウキュウツツジ (<i>Rhododendron mucronatum</i>)	2	0	2	2	3.0	1.0	1.0
ポプラ (<i>Populus Sieboldi</i>)	0	1	0	0	7.0	6.0	2.5
モモ (<i>Prunus Persica</i>)	1	3	1	0	7.0	2.0	2.5
オオブタクサ (<i>Ambrosia trifida</i>)	3	3	2	1	14.0	7.0	0.8

表 2.4 に粒子状物質量、表 2.5 に B(a)P 含有量の重回帰分析結果を示す。分析精度の目安となる重相関係数は、粒子状物質量で 0.827、B(a)P 含有量で 0.687 と良好な精度であった。また、各説明変数と目的変数との相関係数が偏回帰係数の符号と一致したことから、説明変数の選択も適切である結果といえる。

(2.3)式および(2.4)式にそれぞれの重回帰式を示す。

$$P=3.17S+12.0V+2.44U+4.21L+2.66W-40.1 \quad (2.3)$$

$$B=-1.41Ha+9.87V+0.419L+3.21 \quad (2.4)$$

L_p : 葉に吸着した粒子状物質量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)

L_B : 葉に吸着した B(a)P 含有量 (pg/cm^2)

H_a : 葉毛 (—)

S: 鋸歯 (—)

V: 粘着性 (—)

U: 表面凹凸度 (—)

L: 葉長 (cm)

W: 葉幅 (cm)

表2.4 粒子状物質量の重回帰分析結果

説明変数名	偏回帰係数	標準 偏回帰係数	F 値	有意差判定	偏相関	単相関
鋸齒	3.17	0.139	0.111		0.100	0.273
粘着性	12.0	0.531	1.09		0.300	0.350
凹凸度	2.44	0.066	0.0837		0.087	0.242
葉長	4.21	0.530	1.73		0.369	0.751
葉幅	2.66	0.272	0.653		0.237	0.169
定数項	-40.1					

決定係数 : $R^2 = 0.683$

*: 5% **: 1%

重相関係数 : $R = 0.827$

表2.5 B(a)P含有量の重回帰分析結果

説明変数名	偏回帰係数	標準 偏回帰係数	F 値	有意差判定	偏相関	単相関
葉毛	-1.41	-0.0956	0.224		-0.125	-0.0870
粘着性	9.87	0.672	11.9	*	0.678	0.678
葉長	0.419	0.0899	0.197		0.118	0.0944
定数項	3.21					

決定係数 : $R^2 = 0.472$

*: 5% **: 1%

重相関係数 : $R = 0.687$

粒子状物質量および B(a)P 含有量の両者で選択された変数は、『粘着性』と『葉長』であった。特に、『粘着性』は両者とも標準偏回帰係数が最大であり、大気中成分の吸着に最も寄与する性質であると判断された。この結果からモニタリングに適する葉の特徴は、葉の表面が植物特有の分泌物等による“粘着力”があり、線形や針形、長楕円形などの“細長い”形状ものと考察される。樹種でいえば、高木では裸子植物マツ目マツ科マツ属（アカマツ・クロマツ・エゾマツ等）、低木では合弁花類ツツジ目ツツジ科ツツジ属（リュウキュウツツジ・モチツツジ・ヒラドツツジ等）²⁹⁾が適していることになる。クロマツが大気中ダイオキシン濃度の指標木として使用されている例もあり¹⁶⁾、大気中成分のモニタリング種としての可能性が示唆される。本項の測定対象地点が道路沿道とすることは前述したとおりであるが、粒子状物質量および B(a)P 含有量のいずれでも吸着能に優れたマツ類が、あらゆる道路沿道に植栽されているとは言い難い。多点での大気モニタリングを行う場合、吸着能と同等に重要となるのが植栽範囲である。そこで、これらの両方の条件を併せ持つ樹種としてツツジ類が適切であると判断した。

図 2.4 に実際に本項で測定した“リュウキュウツツジ”の全国植生分布^{17, 18)}を、また、図 2.5 に盛岡市中心部のミクロスケールでの植生分布を示す。リュウキュウツツジは、北海道南西地区から沖縄県まで全国的に植栽されており、また、盛岡市中心部においても盛岡駅周辺や商業地区、主要道路沿いに多点で植栽されていることから、自動車交通による大気モニタリングを行う樹種としては最適であるといえる。

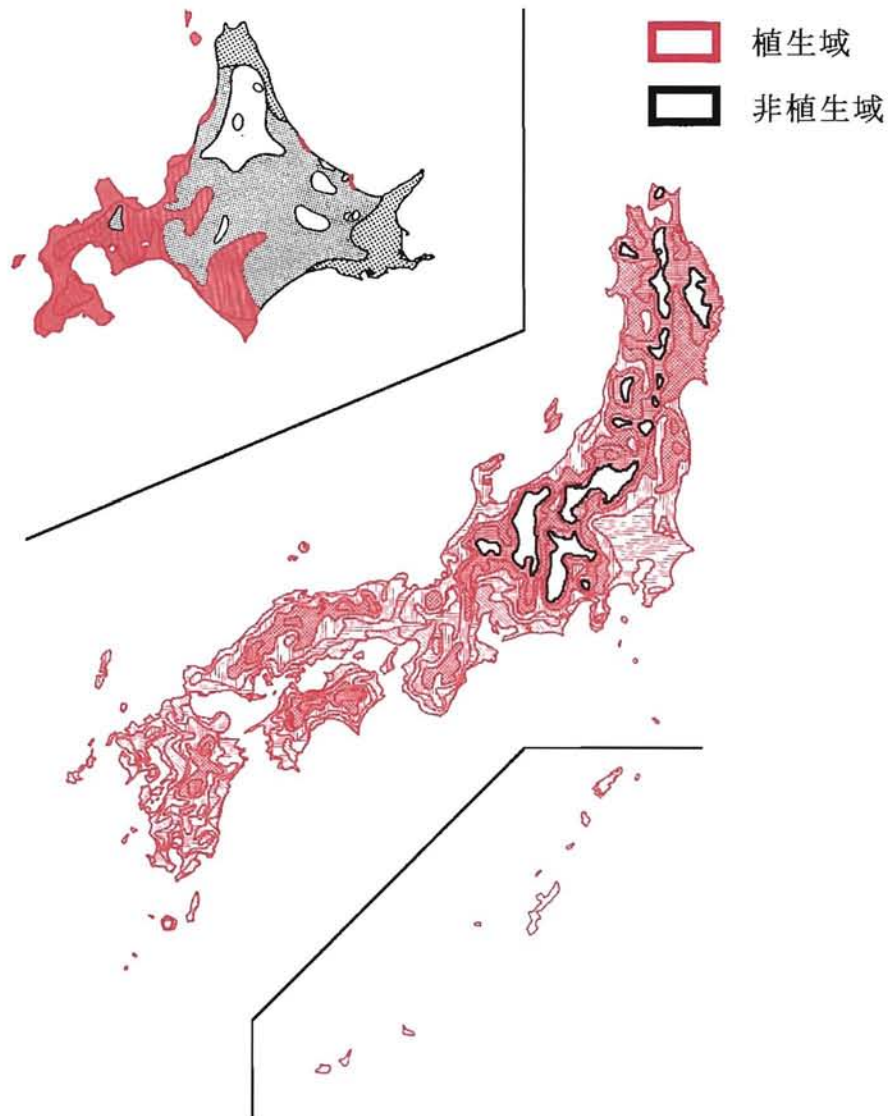


図2.4 リュウキュウツツジの植生分布図^{17, 18)}

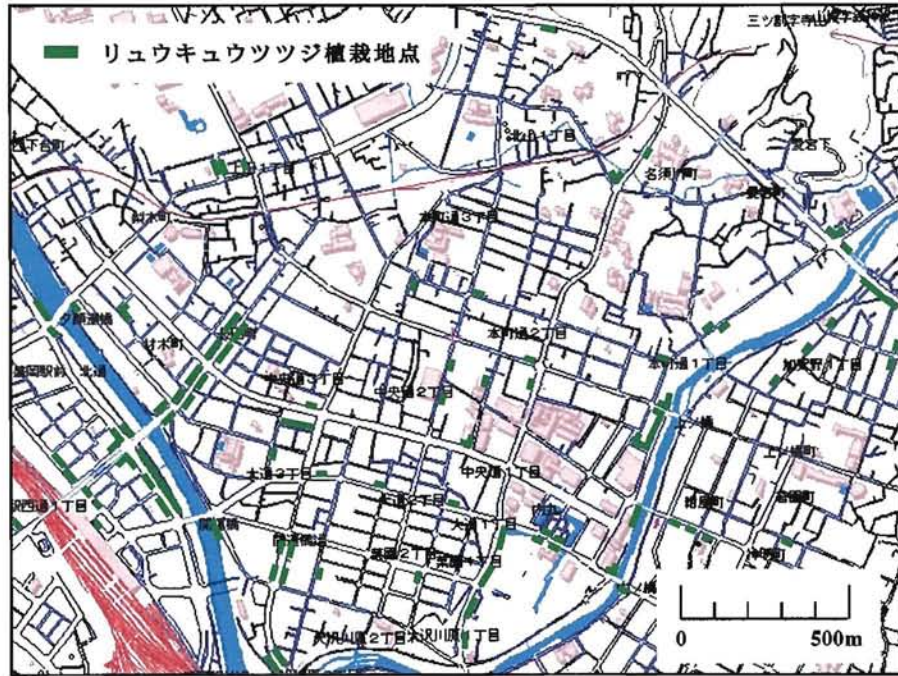


図2.5 盛岡市中心部におけるリュウキュウツツジの植生分布図

2.3 サンプルング条件の検討

2.3.1 降雨の影響

経月変化や経年変化といった継続的な大気状況変化を街路樹の葉を利用してモニタリングするためには、なるべく一定の条件でサンプルングを行う必要がある。多点モニタリングに先立ち、リュウキュウツツジ（ツツジ）の葉のサンプルング条件を検討することとした。例えば、野ざらしで植栽されているツツジの葉の吸着能は、気象条件により大きく左右されることが予想される。過去の報告例⁷⁾によると、降雨量 20mm でクスノキの葉面付着物質のほとんどが溶脱することが知られている。つまり、降雨によって葉に吸着した粒子状物質やそれに含まれる成分が流失することが懸念される。そこで、ツツジの葉に吸着した粒子状物質の流水を用いた流失実験を試みた。

図 2.6 に実験のフローチャートを示す。100 枚の葉を直径 110mm のふるい上に並べ、ふるいの下方には流水と流失した粒子状物質を捕集するビーカーを設置し、霧吹きを用いて万遍なく葉に水を注いだ。流水量は、約 5、10、20mm/h の降水量に相当する 50、100、200ml とした。規定量の流水を注いだ後、あらかじめ定量しておいたろ紙でビーカー内の粒子状物質を吸引ろ過し、デシケーター内で乾燥後、離脱粒子状物質量を秤量した。また、流水を注いだ葉に残存した粒子状物質量を秤量し流水による流失率を算出した。

表 2.6 に粒子状物質および B(a)P の残存率を示す。流水量に比例してそれぞれの流失量が増加し、200ml の流水を注いだ場合は 50%以上の粒子状物質、80%以上の B(a)P が流失する結果となった。葉に吸着した粒子状物質および B(a)P は降雨による損失があるため、葉のサンプルングは降雨のあった日から期間をおいて行う必要性が示唆された。

表2.6 流水実験による粒子状物質およびB(a)Pの残存率

流水量 (ml)	残存率 (%)	
	粒子状物質	B(a)P
50	69.7	69.1
100	58.0	48.7
200	42.8	14.4

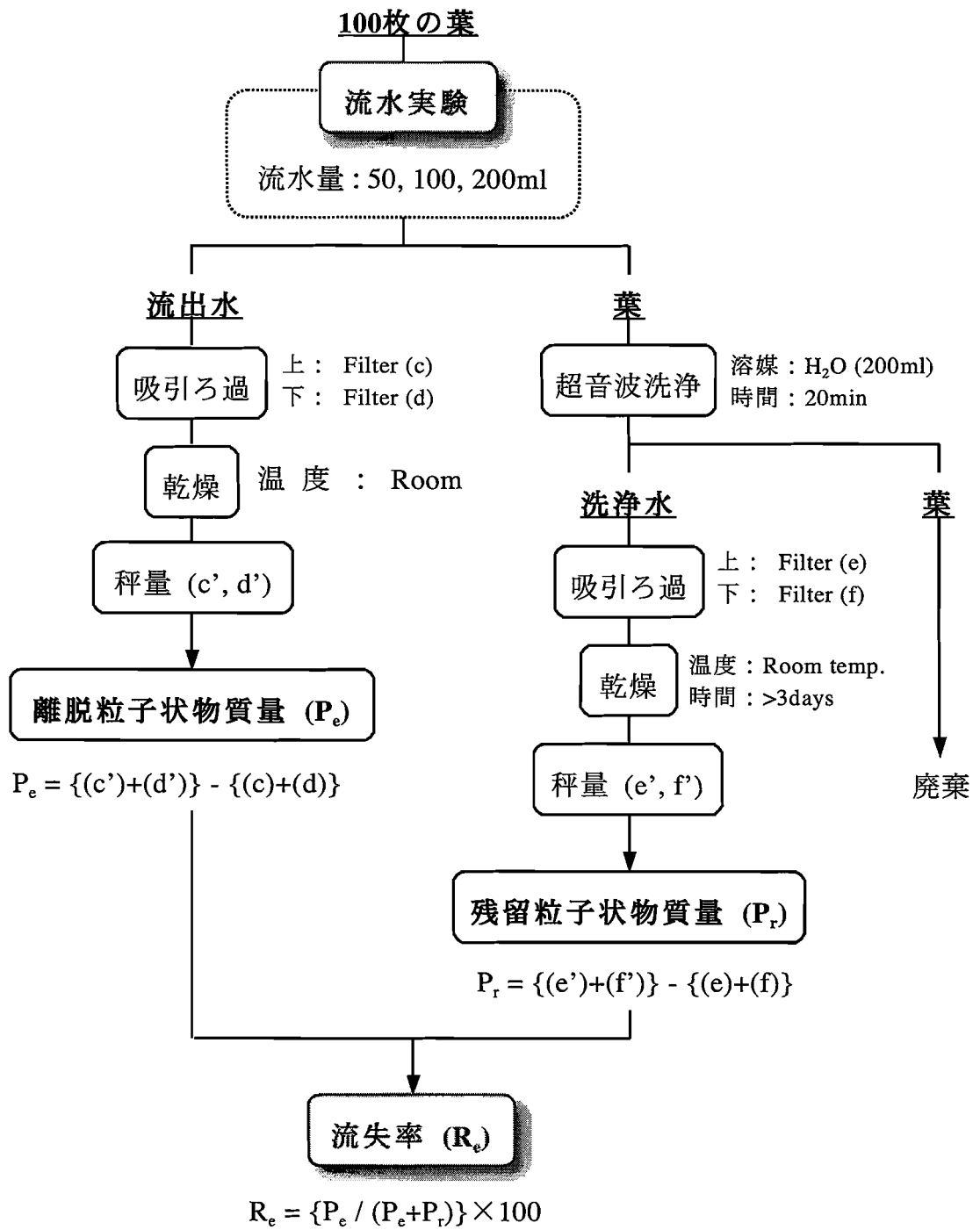


図2.6 流水実験のフローチャート

2.3.2 サンプルング日の特定

定期モニタリングを行うには、サンプルング日を特定することが望ましい。しかしながら、サンプルング日を定日に指定した場合、その日が降雨であれば葉の採取を行うことは無意味である。そのため、葉に吸着する粒子状物質量が一定の値になる期間、つまり、降雨による粒子状物質の流失からどの程度の期間で回復するかを検討する必要がある。そこで、曝露用と参照用の2本の鉢植えツツジを用いて道路沿道で粒子状物質曝露実験を行った。実験は、国道46号線沿いの岩手大学工学部敷地内で行った。

図 2.7 に実験のフローチャートを示す。粒子状物質の保持期間は、曝露用と参照用のツツジに吸着する粒子状物質量の比較を毎日行うことで曝露量の評価を行った。曝露用のツツジの葉を実験開始前に流水で洗浄し、葉の吸着粒子状物質を完全に洗い落とす。2本の鉢植えツツジを沿道に曝露した後、毎日正午に100枚の葉をそれぞれ採取し、2.2.2項と同様の操作で測定を行った。なお、沿道曝露は、週間天気予報で降水確率の低い期間を見計らって行った。

図 2.8 にそれぞれの鉢植えツツジの粒子状物質量を示す。曝露開始3日後に、両者の吸着粒子状物質量が同程度となり、それ以降は同様の増減傾向を示す結果となった。ツツジの葉に吸着する粒子状物質は、降雨で完全に洗い流されてから3日間で周辺大気と同程度の吸着粒子状物質量に回復することが示唆された。

表 2.7 に1996～2002年に盛岡市において降水量0mm/dayであった連続日数の頻度^{19, 20)}を示す。過去7年間に6日間連続で降雨のない期間は86回で月平均1回、5日間が119回で月平均1～2回、4日間が190回で月平均2～3回、3日間が318回で月平均3～4回であった。月平均からは4日間連続で降雨のない期間が複数回観測されたことになるが、実際は一度もない月が観測されており定期的ではない。一方、3日間連続で降雨のない期間は各月に最低2回以上観測されていることが確認された。降雨に関する統計的な観点からもサンプルング条件として、降雨があった日から3日後に行うのが望ましいと判断された。

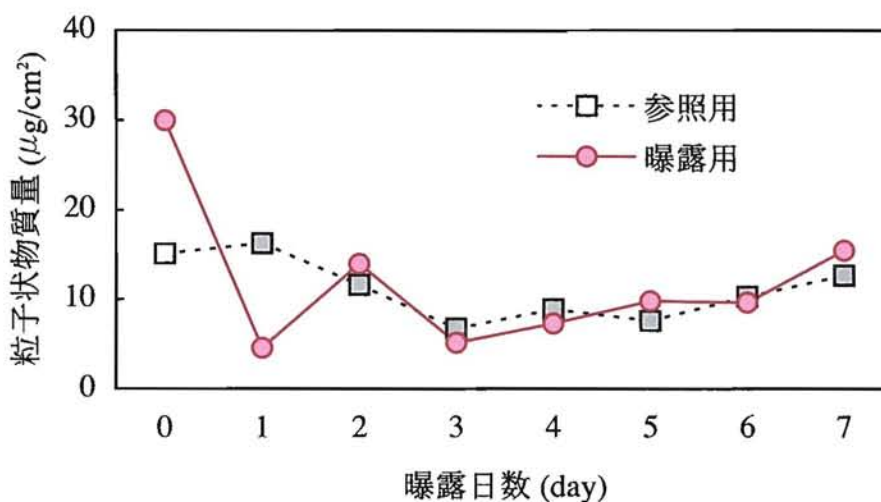


図2.8 鉢植えツツジの粒子状物質質量の経日変化

表2.7 降水量0mm/dayの連続期間の回数 (盛岡市)

	3日間	4日間	5日間	6日間
1996年	41	22 (11月)	17 (3,7,11 月)	8 (1,3,7,10,11,12 月)
1997年	47	25 (9月)	15 (2,9月)	9 (2,5,9,11 月)
1998年	49	31	21 (11月)	15 (5,6,11 月)
1999年	46	26	15 (3,9,11 月)	10 (2,3,7,9,11,12 月)
2000年	43	27	15 (3,4月)	11 (3,4,7,9 月)
2001年	51	35 (3月)	18 (2,3月)	14 (2,3,7 月)
2002年	41 (3月)	24 (3,5月)	18 (1,3,5 月)	9 (1,3,5,11 月)
月平均 (回)	3.8	2.3	1.4	0.9

注) カッコ内は、観測されなかった月を示す。

2.4 ツツジの葉を利用した多点モニタリング

2.4.1 モニタリング地点および期間

広域的な大気モニタリング法として確立するためのモデルケースとして、岩手大学のある盛岡市を対象に大気モニタリングを実施することとした。道路沿道での大気モニタリングは、自動車交通による大気環境の影響を評価対象とするため、リュウキュウツツジが植栽されており、交通状況の異なる地点を選定した。また、自動車交通以外の発生源からの影響を受けないような地点であることにも留意した。

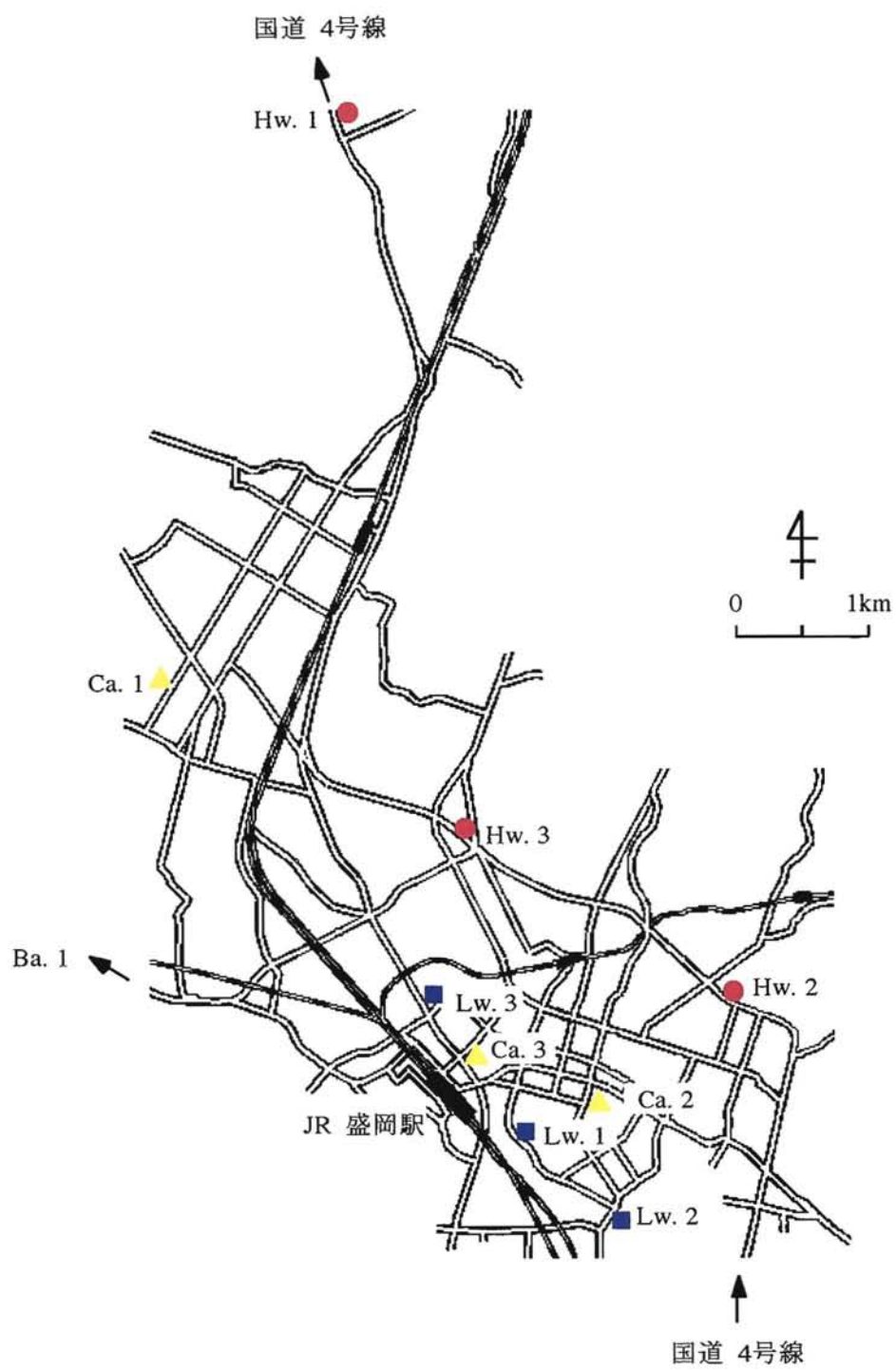
図 2.9 にモニタリング地点、図 2.10 に植栽状況を示す。モニタリング地点は、幹線道路である国道 4 号線沿いの 2 車線直線道路 (Hw.1: 1386 N/h)、4 車線直線道路 (Hw.2: 2444 N/h)、4 車線交差点付近 (Hw.3: 2133 N/h) の 3 箇所、盛岡市内の平均的な交通量である主要地方道路沿いの 2 車線直線道路 (Lw.1: 889 N/h)、2 車線交差点付近 (Lw.2: 760 N/h) と 4 車線交差点付近 (Lw.3: 1391 N/h) の 3 箇所、盛岡市の中心部で、周囲に比較的高層建築が多い商業地域の 2 車線直線道路 (Ca.1: 590 N/h)、2 車線交差点付近 (Ca.2: 863 N/h) と 4 車線交差点付近 (Ca.3: 865 N/h) の 3 箇所、そして、バックグラウンドとして交通量のほとんどない地点 (Ba.1: 7 N/h) の計 10 箇所とした。

モニタリングは、2000 年 5~12 月の毎月 1 回、粒子状物質量と B(a)P 含有量を定期的に測定した。また、葉を用いたモニタリング結果の精度を評価するため、サンプリング日に各地点においてミドルボリウムエアサンプラー (MV) (SIBATA, HV-500) による捕集を行った。MV による捕集は、吸引流量 500 l/min で 1 時間、ガラス繊維ろ紙 (ADVANTEC, GB-100R, φ110mm) に捕集した。

2.4.2 結果および考察

図 2.11 に葉に吸着した粒子状物質量と MV による SPM 濃度の経月変化を示す。交通量の多い幹線道路沿いで粒子状物質量が高い値を示す結果となった。また、交差点付近での値が高くなる傾向が認められた。幹線道路や地方道路など交通量や交通状態の異なった道路にもかかわらず、各地点の経月変化は、10 月以降に著しく増加する類似の傾向を示すことが認められた。一般に大気中 SPM 濃度は、気温の減少や大気の安定度合いにより秋から冬にかけて増加する傾向が知られている。今回の MV による結果と、葉を用いたモニタリング結果からも同様の傾向が見られたことから、ツツジの葉を用いたモニタリング法は、多点における大気中 SPM 濃度の変動を表す指標として有効であることが示唆される。

図 2.12 に葉に吸着した B(a)P 含有量と MV による B(a)P 濃度の経月変化を示す。各地点の経月変化は、概ね同様の傾向を示す結果であった。葉に吸着した B(a)P



Hw.1-3 (●) : 幹線道路沿い Lw.1-3 (■) : 主要地方道路沿い
 Ca.1-3 (▲) : 商業地区 Ba.1 : バックグラウンド

図2.9 モニタリング地点（盛岡市）

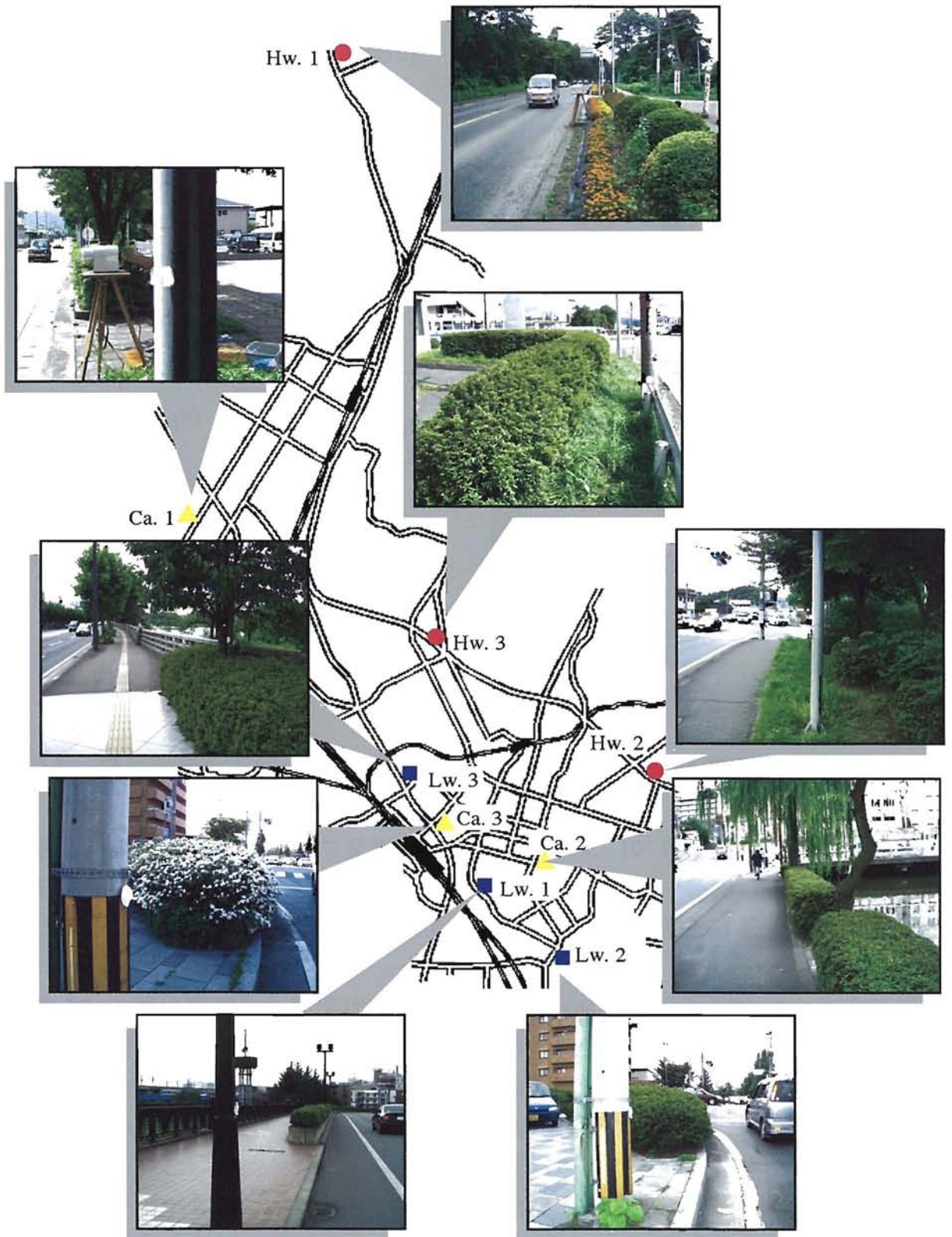


図2.10 モニタリング地点におけるツツジの葉の植栽状況

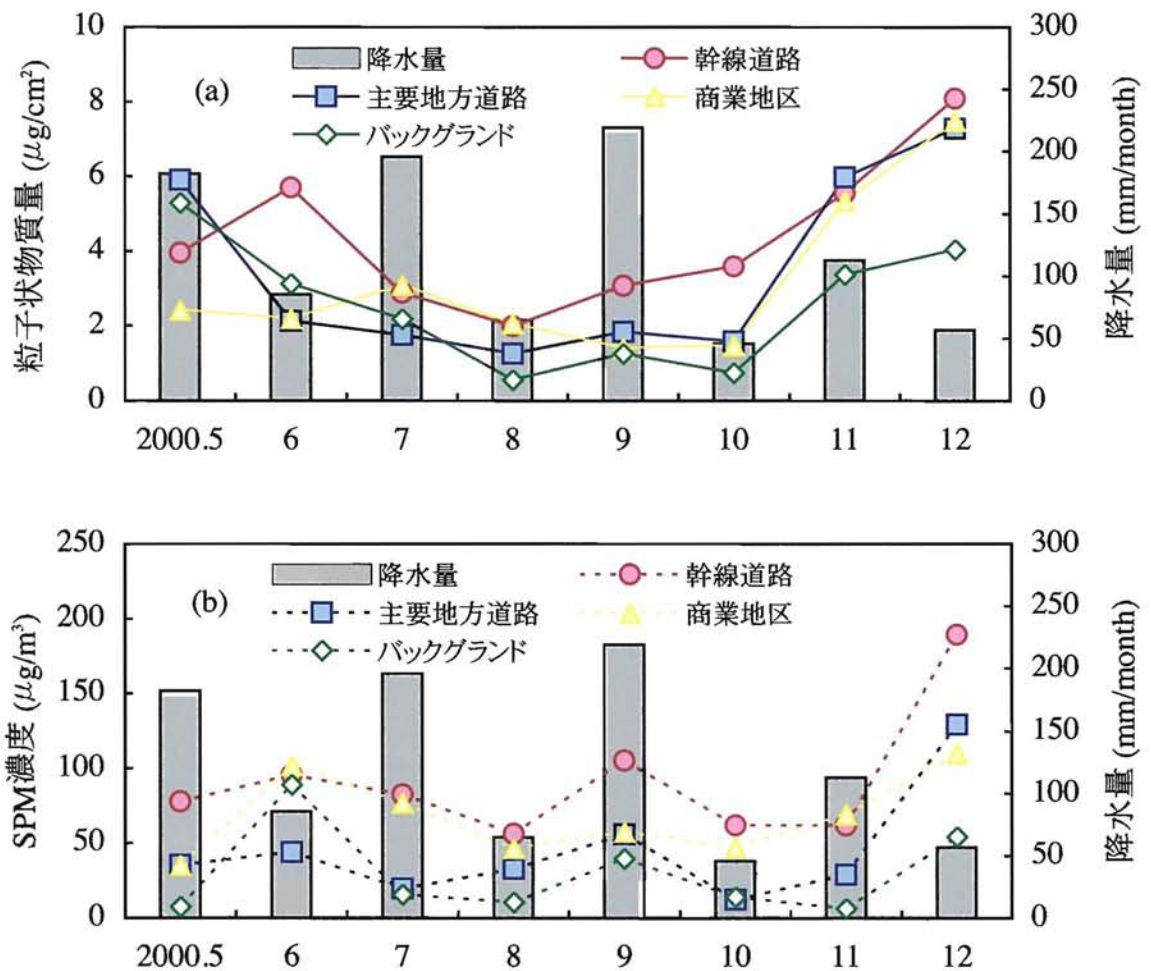


図 2.11 葉に吸着した(a):粒子状物質質量と MV による(b):SPM 濃度の経月変化

含有量は、年間を通して大きな変動はないものの、9、10 月では他の月に比べ低い値を示す結果であった。一方、MV による B(a)P 濃度は、各地点とも秋から冬にかけて増加しており、ツツジの葉によるモニタリング結果とは異なる傾向が認められた。

図 2.13 に葉に吸着した粒子状物質質量および B(a)P 含有量と MV によるそれぞれの大気中濃度との関係を示す。粒子状物質の相関係数は 0.585、B(a)P は 0.435 であった。粒子状物質および B(a)P ともに正の相関を示し、定性的な関連性は認められたものの、定量評価できるほど十分に高い値とは言い難い結果であった。この理由の一つとして、サンプリング期間の差異が上げられる。葉によるモニタリングは、降雨があってから 3 日後に採取したため、完全に粒子状物質が流失したと仮定しても 3 日間の蓄積された結果であり、MV によるモニタリングは、大気捕集した 1 時間の結果であることが両者の相関に影響したものと推察される。例として B(a)P の結果で比較すると、一般に B(a)P は紫外線による分解が報告されているが、MV による B(a)P 濃度が 7 月に高濃度を示した。これは、わずか 1

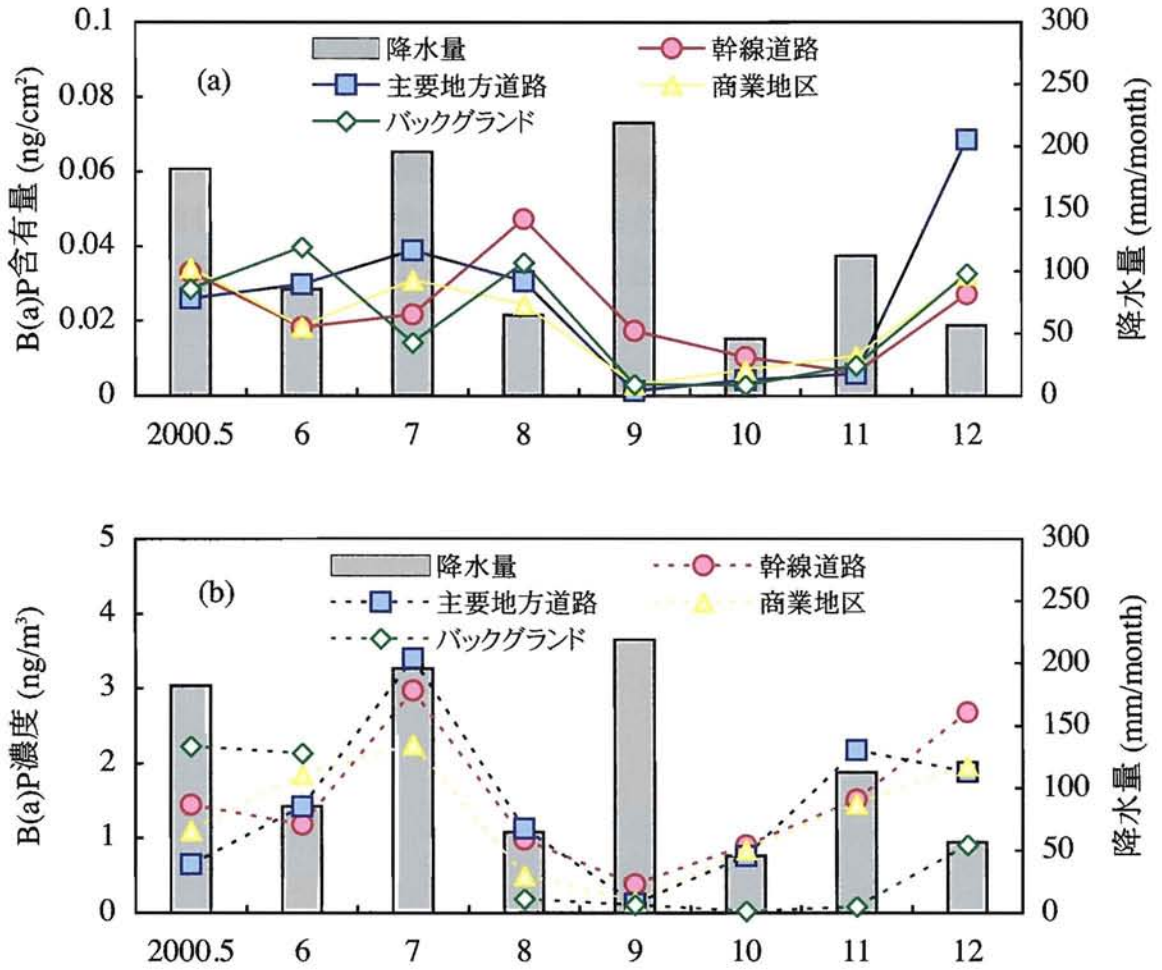


図 2.12 葉に吸着した(a):B(a)P 含有量と MV による(b):B(a)P 濃度の経月変化

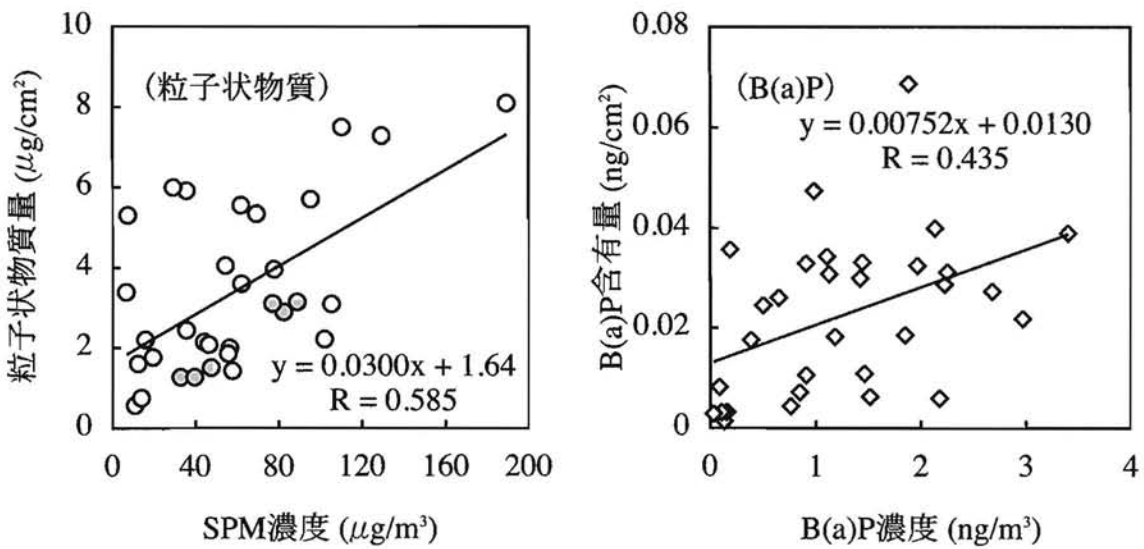


図 2.13 葉に吸着した粒子状物質質量および B(a)P 含有量と大気中濃度との関係

時間のサンプリングでは紫外線による影響は受けない結果といえる。言い換えると、MV による B(a)P 濃度は、サンプリング中の交通状態を反映した値であり、各月や季節といった長期間の大気環境評価としては適当とは言い難い。一方、葉に吸着した B(a)P 含有量は、測定値の精度評価に疑問は残るが、モニタリング期間が長く、交通状態のバラツキが均等化される点からいえば、数日間当たりの大気中 B(a)P 濃度を評価する上では妥当であるといえる。

2.5 モニタリング法の再検討

2.5.1 実験方法

多点モニタリングの結果、測定精度評価の参照である MV との相関係数は、定量評価できるほどの高い値を得ることはできなかった。前述したように、モニタリング期間の違いによるところが大きく、長期間を対象とする場合にはどちらのモニタリング結果が評価値として有効であるかを判断することは難しい。ツツジの葉によるモニタリングは、多点での継続的な大気モニタリング指標としての評価を目的としており、測定値の対象は“1 ヶ月”を単位として考えている。そのため、各月の粒子状物質量の代表値として評価するためには、モニタリング値と月の平均粒子状物質量が同程度である必要がある。そこで、適切なサンプリング日を検討するため、2002 年 5、7 月に盛岡市内の最も交通量の多い国道 4 号線沿いの Hw.3 地点で、2002 年 9、11 月に盛岡市内主要地方道路沿いの定点で毎日ツツジの葉の採取を行い、月平均粒子状物質量および B(a)P 含有量の算出を行った。

2.5.2 結果および考察

表 2.8 に粒子状物質量および B(a)P 含有量の月平均値、標準偏差、最大値、最小値を示す。いずれにおいても日ごとの測定値にバラツキがみられ、前述したようにまとまった降雨量のあった翌日には測定値が減少する傾向が認められた。まとまった降雨 3 日後の測定値についても、バラツキがみられ、月 1 回のサンプリングを「いつ行うか？」によって月代表値の精度に影響を及ぼすことになる。そこで、月の代表値を導くためのサンプリング日と粒子状物質量や B(a)P 含有量に

表2.8 定点における粒子状物質量およびB(a)P含有量データ

(幹線道路沿い)	5月		7月	
	粒子状物質 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	B(a)P (pg/cm^2)	粒子状物質 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	B(a)P (pg/cm^2)
月平均値	46.4	7.28	9.46	2.83
標準偏差	17.7	3.97	5.18	1.86
最大値	77.5	17.8	20.9	7.71
最小値	6.67	0.96	2.76	0.85
(主要地方道路沿い)	9月		11月	
	粒子状物質 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	B(a)P (pg/cm^2)	粒子状物質 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	B(a)P (pg/cm^2)
月平均値	9.60	3.88	17.3	4.04
標準偏差	3.12	2.82	4.59	2.54
最大値	16.1	14.3	26.2	14.0
最小値	4.16	1.07	9.92	1.93

影響する降水量との関係を実測データに基づき検討した。検討パターンは以下に示すとおりである。

- ① 任意の降水量(p) (mm/day)以上の降雨が確認された日から3日目をサンプリング日とするパターン
- ② 任意の降水量(p) (mm/day)以上の降雨が確認された日から3日目ごとにサンプリングを行うパターン

上記の①、②について、表 2.9 に示した 2002 年 7 月の定点観測を例に降水量

表2.9 定点観測結果 (2002.7)

日付	降水量 (mm/day)	粒子状物質 量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	B(a)P (pg/cm ²)
2002.6.30	0		
2002.7.1	1	19.87	2.30
2	18	20.88	3.81
3	19	17.34	1.47
4	5	14.75	1.56
5	1	18.59	2.73
6	4	14.36	0.99
7	6	12.93	1.24
8	2	5.41	1.29
9	1	6.14	2.18
10	40	3.83	—
11	155	3.20	7.71
12	1	10.08	2.31
13	1	12.59	1.74
14	35	4.08	1.32
15	4	8.97	0.85
16	64	9.39	—
17	1	7.13	2.15
18	0	6.20	2.81
19	1	7.99	2.13
20	10	4.22	—
21	0	3.26	1.90
22	20	2.76	2.17
23	1	5.36	5.99
24	0	7.90	7.12
25	0	6.92	1.49
26	0	6.68	1.85
27	0	5.38	1.57
28	0	8.70	4.29
29	0	13.51	4.65
30	1	10.73	5.15
31	1	14.21	4.59

6mm/day の場合について説明する。①に該当する日は7月6、19、25日となる。また、②に該当する日は、7月25日以降に降水量6mm/day以下の日が31日まで続いたため、25日から3日目ごとの28、31日を追加した7月6、19、25、28、31日となる。図 2.14 に任意の日降水量と①に該当する粒子状物質および B(a)P 含有量の平均値と月平均値の比の関係、図 2.15 に任意の日降水量と②に該当するそれらの比の関係を示す。

①のパターンにおいて、粒子状物質は降水量 5,6mm/day をまとまった降雨と規定した場合に月平均値へ漸近するが、B(a)P 含有量は月平均値との開きが大きい結果であった。一方、②のパターンでは、降水量を 6mm/day と規定した場合に粒子状物質および B(a)P 含有量とも月平均値へ漸近する結果であった。

ツツジの葉による大気モニタリングは、6mm/day 以上の降雨が確認された日から3日目ごとにサンプリングを行うことで月の代表値と見なせることが示唆され

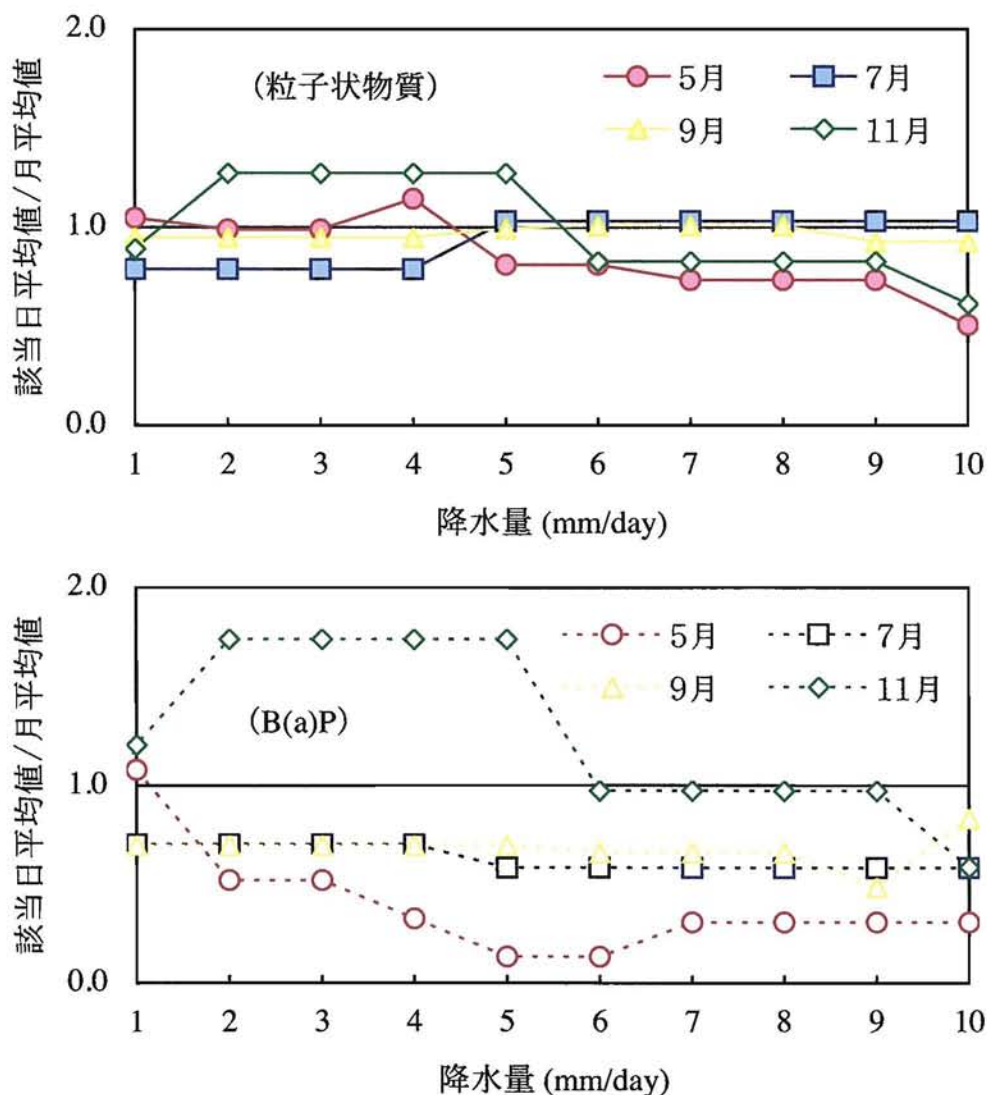


図2.14 日降水量と該当日平均値と月平均値の比の関係 (パターン①)

た。大気環境の傾向を相対的に把握するためには、月一回のサンプリングで充分といえるが、月の代表値としての信頼性を向上させるためには、月数回のサンプリングデータの統計処理が必要であると考察される。

降雨や風の流れ、日射量などの気象条件との関連性を検討し、測定精度の信頼性が評価可能となれば、ツツジの葉による大気モニタリング法は、多点における長期的な大気環境の変遷を示す指標を得るための方法として期待される。

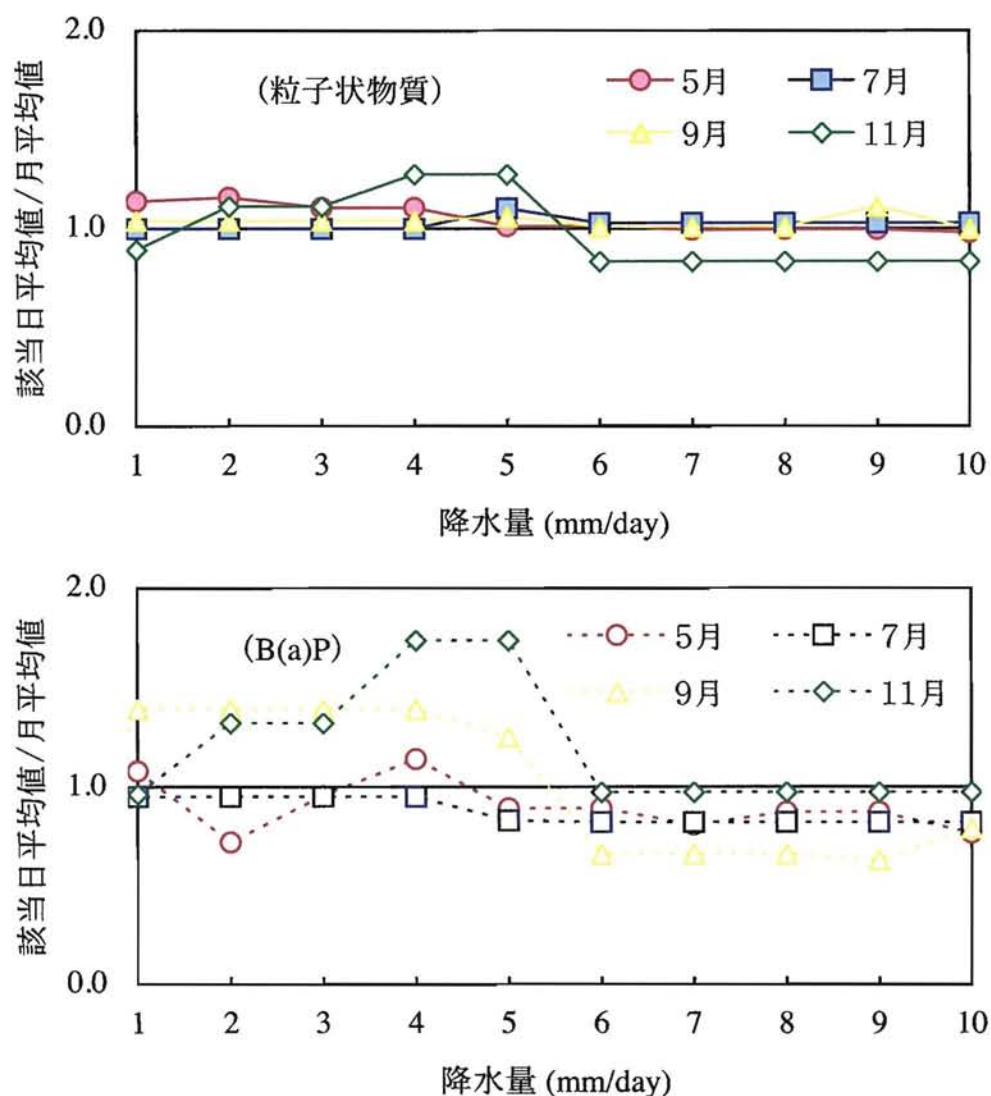


図2.15 日降水量と該当日平均値と月平均値の比の関係 (パターン②)

2.6 結言

本章では、大気中粒子状物質および B(a)P の簡易な多点モニタリング方法として“街路樹の葉”に着目し、大気モニタリングに最適な街路樹の選定、サンプリング条件、さらには大気環境状況を示す指標として適正であるかどうかについて検討した。本章で得られた結果をまとめると以下のとおりである。

- (1) 重回帰分析の結果、街路樹の葉に吸着する粒子状物質および B(a)P 含有量に最も寄与する因子は、『粘着性』であることが明らかとなった。また、検討した葉の中で最も大気モニタリングに適した樹種は、葉の吸着能と植生分布の両面から“リュウキュウツツジ”であると判断された。
- (2) リュウキュウツツジの葉に吸着した粒子状物質および B(a)P は、流量に比例して離脱することが確認された。すなわち、降雨によって吸着粒子状物質が流失する可能性が示唆された。
- (3) 沿道曝露実験の結果、葉に吸着した粒子状物質量は、3 日間で周辺大気を反映する程度に回復することが確認され、降雨のあった日から 3 日目以降にサンプリングを行うのが望ましいという結果が得られた。また、過去 7 年間の降水量データから、継続的なモニタリングを行うためのサンプリング条件は、降雨があった日から 3 日後に行うのが望ましいと判断された。
- (4) 道路沿道での多点モニタリングの結果、吸着粒子状物質量は、交通量の多い幹線道路で高い値を示し、他の季節に比べ冬季に増加する傾向が認められた。B(a)P 含有量は、年間を通して大きな変動はなく、各モニタリング地点とも同様の変動傾向を示した。また、エアサンプラーによる結果との相関は、粒子状物質で 0.585、B(a)P 含有量で 0.435 と定量できるほどの高い関連性は認められなかった。
- (5) 簡易的に大気環境の傾向を相対的に把握するためには、月 1 回のサンプリングで充分といえるが、6mm/day 以上の降雨が確認された日から 3 日目ごとにサンプリングを行うことで月の代表値としての信頼性が向上することが示唆された。
- (6) リュウキュウツツジの葉による大気モニタリングは、測定値の精度評価に疑問は残るが、多点で継続的にモニタリングを行うことで長期的な大気環境の変遷を示す指標を得るための方法として妥当であると考えられる。

参考文献

- 1) 戸塚 績・三宅 博：緑地の大気浄化機能，大気環境学会誌，**26(4)**、A71-A80 (1991)
- 2) 三澤 彰：緑地帯の大気浄化機能に関する研究-特に自動車走行に伴う粉塵の葉面吸着量について-，造園雑誌，**44(4)**，191-202 (1981)
- 3) B. R. Roberts: Foliar Sorption of Atmospheric Sulphur Dioxide by Woody Plants, *Environr. Pollut.*, **7**, 133-140 (1974)
- 4) 大政謙次・安保文彰：植物による大気汚染物質の収着に関する研究- (1) SO₂の局所収着と可視障害発現との関係-，農業気象，**34(2)**，51-58 (1978)
- 5) 大政謙次・安保文彰・名取俊樹・戸塚 績：植物による大気汚染物質の収着に関する研究- (2) NO₂, O₃あるいはNO₂+O₃暴露下における収着について-，農業気象，**35(2)**，77-83 (1979)
- 6) A. M. Townsend: Sorption of Ozone by Nine Shade Tree Species, *J. Amer. Soc. Hort. Sci.*, **99**, 206-208 (1974)
- 7) 辰巳修三・西村直人：交通量過密、過疎地点の街路樹葉部に付着する汚染物質について，造園雑誌，**34(1)**，9-14 (1970)
- 8) 辰巳修三・外山健一・石原 廣：街路樹の物質循環機構に与える大気汚染の影響 (2) -街路樹葉部付着物質の水平分布、ならびに付着物質の生理機能への影響について-，造園雑誌，**35(3)**，25-29 (1972)
- 9) 三澤 彰・町田千鶴：沿道植栽木の樹葉による粉塵吸着・吸収特性に関する研究，造園雑誌，**49(5)**，125-130 (1986)
- 10) 中島大介・内田恭市・田畑真佐子・鈴木潤三・鈴木静夫：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 (1995)
- 11) 牧野富太郎：牧野新日本植物図鑑，北隆館 (1973)
- 12) D. Nakajima, T. Teshima, M. Ochiai, M. Tabata, J. Suzuki and S. Suzuki: Determination of 1-Nitropyrene Retained in Leaves of Roadside Trees, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **53**, 888-894 (1994)
- 13) 大塚尚寛・関本善則・芳賀 渉：土壌中のベンゾ(a)ピレン含有量の季節変動，安全工学，**35(2)**，129-135 (1996)
- 14) 齊藤 貢・高橋宏卓・大塚尚寛・関本善則：固定発生源からの排ガス中に含まれるベンゾ(a)ピレンおよび重金属類の測定と拡散予測，安全工学，**37(5)**，327-334 (1998)
- 15) 田中 豊・垂水共之・脇本和昌 編：パソコン統計解析ハンドブック(Ⅱ) 多変量解析編，1-70，共立出版 (1984)

- 16) 池田こみち：みんなの松葉ダイオキシン調査，合同出版（2002）
- 17) 浅野義人：北海道におえる緑化樹木の植栽分布と温度気候，造園雑誌，**48**，121-126（1985）
- 18) 浅野義人：本州以南地域における緑化樹木植栽ゾーン図の作成，造園雑誌，**50**，181-188（1987）
- 19) 岩手県気象月報（1997年1月～1998年12月，盛岡）
- 20) 気象庁月報 CD-ROM（1999年1月～2002年12月），（財）気象業務支援センター

第3章 簡易型捕集材を利用した大気モニタリング法

3.1 緒言

第2章では、街路樹（ツツジ）の葉に付着した粒子状物質に着目した簡易的な大気モニタリング法について詳述した。多点での継続的な大気モニタリング法としての有効性が示唆される結果を得ることはできたが、一方でいくつかの問題点が明確となった。第1点目は、モニタリング時期の問題である。リュウキュウツツジは常緑樹であるにもかかわらず、冬期の気温がマイナスとなる北海道や北東北などの寒冷地域では葉枯れが確認される。つまり、これらの地域では冬期のサンプリングが行なえず、定期モニタリングは春期から秋期に限定され、年間を通じた季節や経月変化を追跡することができないという点である。第2点目の問題は、植栽地点が限定されることである。前章で示したように、道路沿道に数多くのリュウキュウツツジが植栽されてはいるが、大気環境情報の欲しい地点にツツジが植栽されていなければ、最も近い地点のモニタリング結果で判断せざるを得なくなるという問題が生じる。そこで、これらの問題点を解消するため、沿道に既設のものから情報を得るのではなく、簡易型の捕集材を沿道に設置することによって多点での大気モニタリングが可能となる方法について検討を行った。

本章では、粒子状物質の捕集能力に優れた素材の選定、モニタリング材としての適用性、さらには簡易型捕集材を利用した大気モニタリング法としての妥当性の検討について述べる。

3.2 捕集材の選定

3.2.1 捕集材の設置方法および捕集期間

捕集材を選定するに当たり、次のことを必要条件とした。

- ① 季節に関係なく年間を通してサンプリングが可能である。
- ② 地点を選ばずに、どのような地点でも容易に設置が可能である。
- ③ 安価で、数多く設置が可能である。
- ④ 身近な素材で簡単に入手が可能である。

また、大気中の粒子状物質の捕集には粘着性が大きく寄与する結果が得られているため¹⁾、この点も考慮に入れ捕集材を検討した。検討した素材は、ガラス板(φ75mm, 流動パラフィン塗布)、アルミ板(φ75mm, 流動パラフィン塗布)、粘着テープ(ポリ塩化ビニル製, 100mm×100mm)、ろ紙2種類(ADVANTEC GB-100R, φ110mm, 接着剤を塗布したものとししないもの)、マイクロ繊維シート(KAO, ポリエチレン・ポリプロピレン製, φ110mm, 流動パラフィン含)の計6種類である。

沿道大気中の粒子状物質は風により拡散するため、捕集材が車道から吹き込む風に対面することを考慮して、捕集面を車道に向けて地面と垂直に設置することとした。

図3.1に使用捕集材と懸架状態を示す。捕集材の設置は、針金を鉤型に細工したものに捕集材を固定し、地上約1mの高さに吊り下げる方式の懸架式とした。なお、粘着テープ、ろ紙2種、マイクロ繊維シートは、それぞれの捕集材を同形のアクリル板の台座に固定し懸架することとした。捕集期間は、ツツジの葉に吸着する粒子状物質量は3日間でほぼ一定となる実験結果に基づき3日間とし¹⁾、国道46号線沿いで3回行った。

3.2.2 捕集粒子状物質質量およびB(a)Pの分析方法

捕集された粒子状物質質量の測定は、捕集材を恒温恒湿器内(温度30℃、湿度55%)で恒量となるまで保管し、(3.1)式に示すように捕集前(M_B)と捕集後(M_A)の重量差を捕集面積(A)で除した値を捕集粒子状物質質量(M_P) (mg/cm^2)とした。

$$M_P = \frac{M_A - M_B}{A} \quad (3.1)$$

図3.2にB(a)P含有量の測定フローチャートを示す。B(a)P分析は、抽出にソックスレー抽出法、分離定量にHPLC-分光蛍光法を用いた。捕集粒子状物質質量を秤量した後、捕集材をジクロロメタン(Kanto Chemical Co., Best Grade) 100ml中で8時間ソックスレー抽出し、抽出溶液をロータリーエバポレーターで2~3ml程度にまで減圧濃縮する。窒素ガスを充填したデシケーター内で濃縮液を乾固させ、アセトニトリル(Kanto Chemical Co., Best Grade) 1mlで再溶解した後、カー

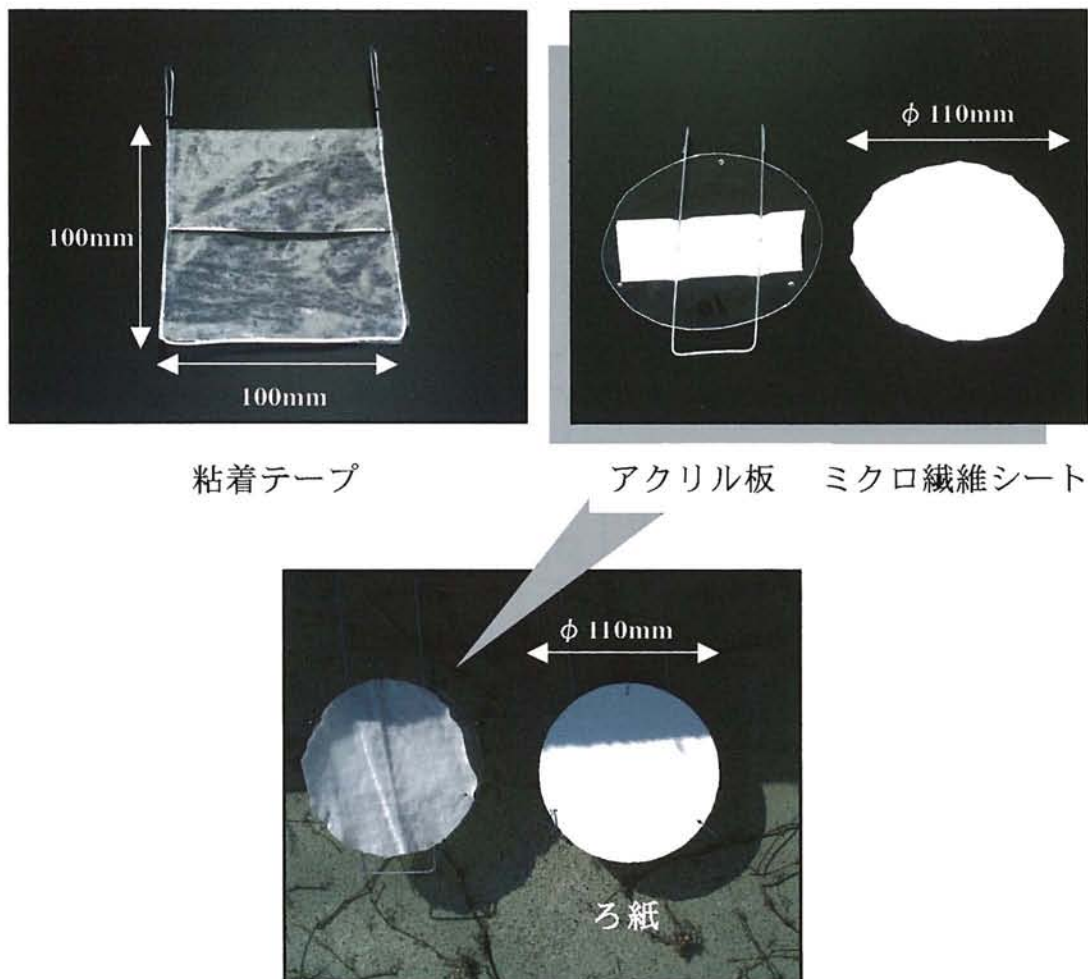


図3.1 使用捕集材と懸架状態

トリッジ型メンブランフィルター (Millipore, SLHV-R04-NL, 孔径 $0.45\mu\text{m}$) を用いてろ過したものを分析試料とした。HPLC の諸条件は、移動層がアセトニトリル:水 (8:2, V/V)、流速 $1.0\text{ml}/\text{min}$ 、カラム (HITACHI Co., HITACHI-GEL#3056, $4.0\text{mm i.d.}\times 150\text{mm}$)、温度は室温とし、定量は蛍光モニター (HITACHI, F-1100) の励起波長 365nm 、蛍光波長 405nm で行った¹⁻³⁾。

3.2.3 結果および考察

表 3.1 に捕集材としての適正を示す。捕集能力は、3 回とも秤量可能であったものを○、秤量可能であった回数が 1, 2 回のものを△、実験 3 回とも秤量不可(マイナス重量)のものを×で表した。耐久性は、目視により捕集材の破損がみられたものを×で表した。また、操作性は、秤量するまでに要する時間や操作の困難さで判断した。

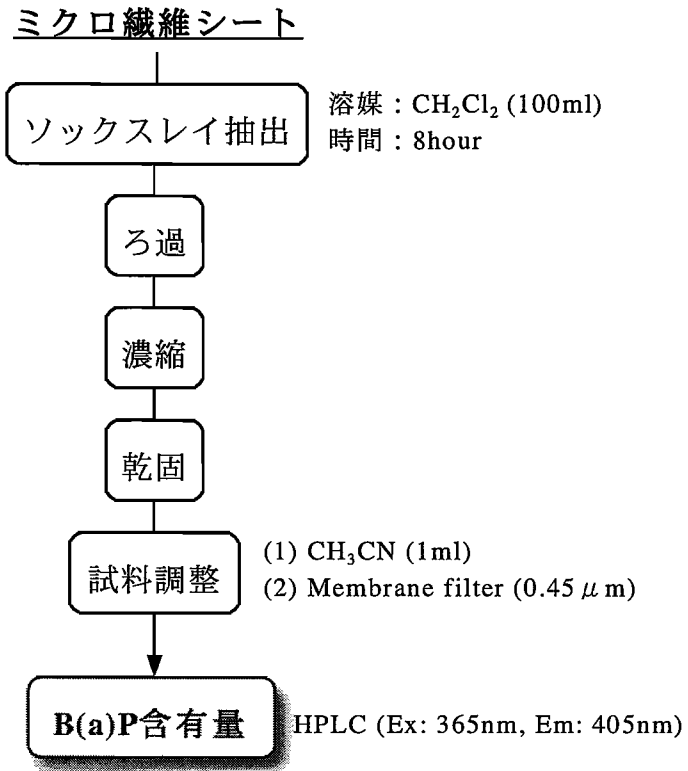


図3.2 ミクロ繊維シートに捕集されたB(a)Pの測定フローチャート

表3.1 捕集材としての適正

種類	大きさ (mm)	捕集性 [#]	耐久性 [#]	扱い易さ [#]
ガラス板 (流動パラフィン塗布)	φ75	×	○	×
アルミ板 (流動パラフィン塗布)	φ75	×	○	×
粘着テープ	100×100	○	×	×
ろ紙	φ110	△	×	○
ろ紙 (接着剤塗布)	φ110	△	×	△
マイクロ繊維シート	φ110	○	○	○

[#]○：良、△：並、×：不良

捕集された粒子状物質量は、ガラス板・アルミ板・ろ紙（接着剤なし）では不十分な量であった。また、パラフィン塗布のガラス板・アルミ板は、恒量となるまでに長時間を要するため操作性の面からも不適と判断した。粘着テープの捕集量は十分であったが、葉や虫といった粒子状物質以外のものの捕集が確認され、それらの除去操作が必要となり操作性の面から粒子状物質のみの捕集には適して

いないと判断した。接着剤を塗布したろ紙は、B(a)P の測定が可能なだけの粒子状物質は捕集されたが、接着剤の粘着効果が温度や湿度条件に左右されるため安定した捕集能力を示さなかった。また、ろ紙の場合、粒子状物質の捕集は視認できたが、捕集期間中に破損することがしばしばあり、耐久性の面からモニタリング捕集材として不適であると判断した。マイクロ繊維シートについては、繊維の色が若干黒ずんでおり、粒子が繊維の間隙に絡んでいる様子が顕微鏡観察により確認できた。シート重量約 500mg に対し、捕集された粒子状物質量は、平均 1.15mg であった。捕集前後の各シートの繰り返し測定誤差が $\pm 0.05\text{mg}$ であることから、この捕集量は十分に秤量可能な量である。また、耐久性の面からも長期の測定に耐え得る結果であった。

以上の結果から、試験を行った捕集材の中では、“マイクロ繊維シート”が最適と判断されたため、大気モニタリングへの適用性について多点で検討することとした。

3.3 大気モニタリングに適した捕集条件の検討

3.3.1 捕集期間

マイクロ繊維シートを利用して沿道大気モニタリングを行う際の捕集期間は、捕集材の捕集能力や耐久性、測定対象物質の化学特性などを考慮して決定する必要がある。捕集される粒子状物質量は、捕集期間が長くなるほど捕集量の増加が見込まれる。しかし、粒子状物質に含まれる B(a)P は自然光で分解することが知られているため⁴⁷⁾、捕集材上での分解影響を考慮すると長期間の捕集は避けるべきと考えられる。そこで、適切な捕集期間を決定するために、同一日時に捕集を開始し、3、7、14、21、30 日目で捕集を終了する期間別の測定を行った。捕集方法は、アクリル板と針金を細工した台座にマイクロ繊維シート捕集材を固定し、任意の高さに吊り下げる懸架式とした。

図 3.3 にマイクロ繊維シート捕集材による大気中粒子状物質の捕集の様子を示す。捕集は、1999 年 10 月～2000 年 9 月のそれぞれ月 1 回、盛岡市内で最も交通量の多い国道 4 号線沿いの定点で行った。

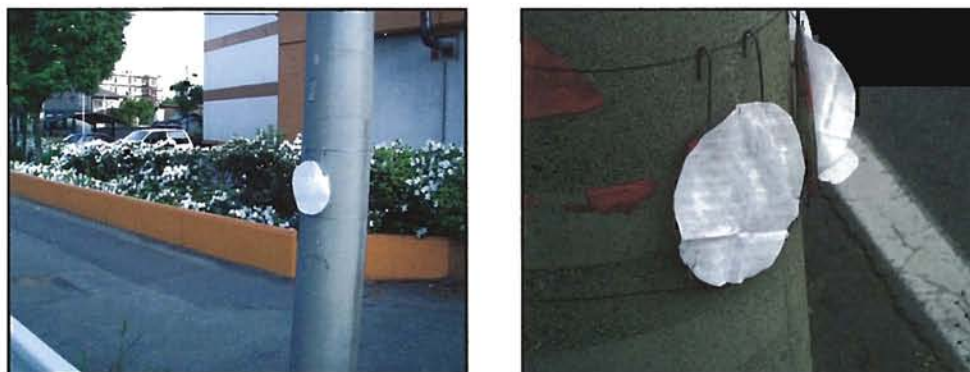


図 3.3 ミクロ繊維シートによる大気中粒子状物質の捕集の様子

図 3.4 に期間内に捕集された粒子状物質質量および B(a)P 含有量の経月変化を示す。捕集粒子状物質質量は、捕集日数 14 日間以上では大きな差が見られないことが確認された。これは、捕集期間中の気象変化に伴い、捕集や損失の総合的な粒子状物質質量が、捕集日数 14 日間でほぼ一定値に達したことを意味する。また、捕集 B(a)P 含有量については、捕集期間の長短による差異は見られなかった。

図 3.5 は、図 3.4 に示した粒子状物質質量および B(a)P 含有量を捕集日数で除して 1 日当たりの捕集量に換算した結果を示したものである。1 日当たりの捕集粒子状物質質量は、捕集日数 14 日間でほとんどの月が最大値を示すことが確認された。すなわち、マイクロ繊維シートが捕集できる粒子状物質質量は、捕集日数 14 日間でほぼ飽和状態に達し、それ以降では粒子状物質質量の増加が見込めない結果であった。

1日当たりの捕集 B(a)P 含有量は、捕集日数 14 日目から極端に減少している結果となった。この要因の一つとして、捕集材上の B(a)P が紫外線等の影響によって時間とともに分解したことが推察される。1日当たりの B(a)P 含有量は、捕集期間 3~7 日間程度であれば変化が小さい結果となった。

以上の結果から、粒子状物質の捕集には 14 日間、B(a)P の捕集には 3~7 日間程度の捕集期間が適当であることが明らかとなった。したがって、交通状況の多種多様な地点で、粒子状物質と B(a)P 含有量の測定を同時にモニタリングするためには、粒子状物質の捕集が可能で、かつ B(a)P 含有量の分解影響の少ない 7 日間の捕集期間が妥当であると判断した。

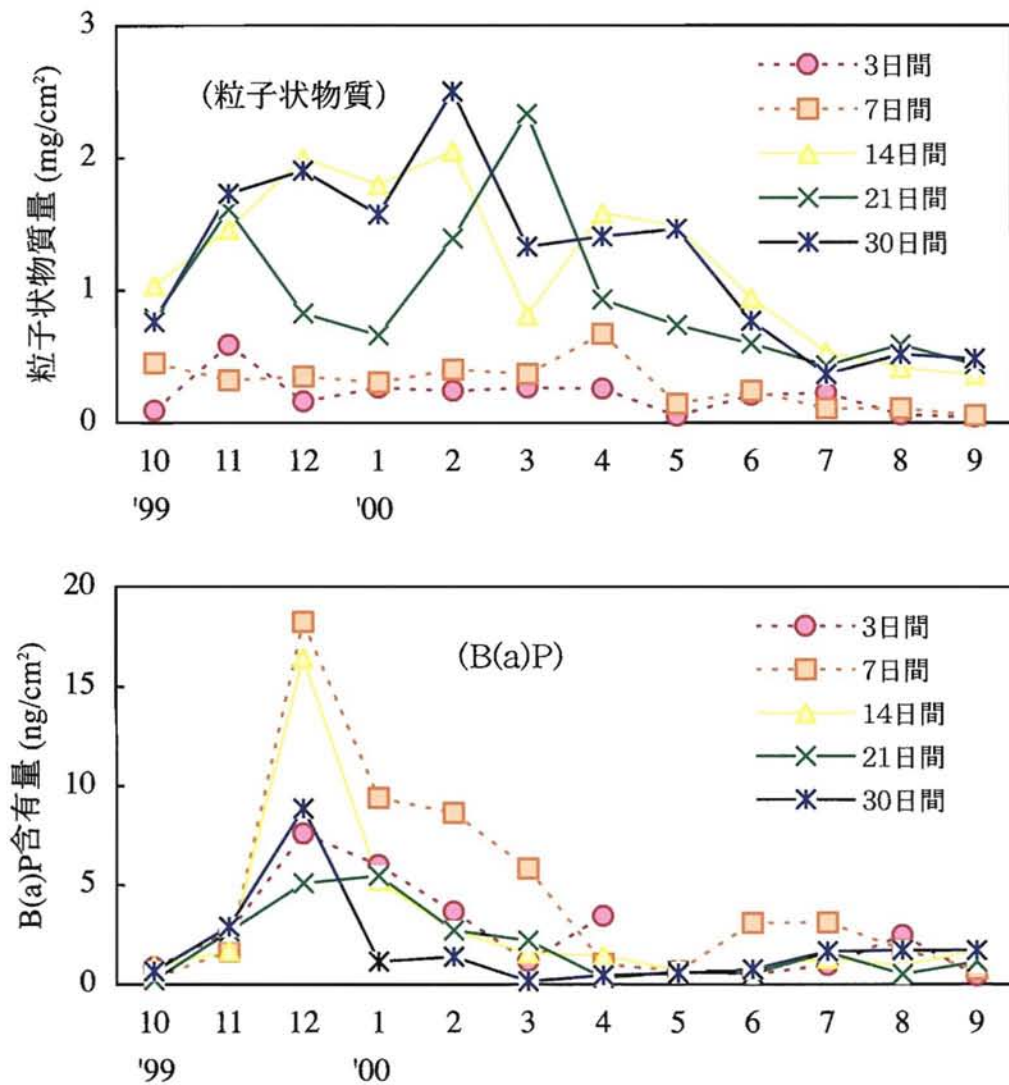


図 3.4 捕集期間別の粒子状物質濃度および B(a)P 含有量の経月変化

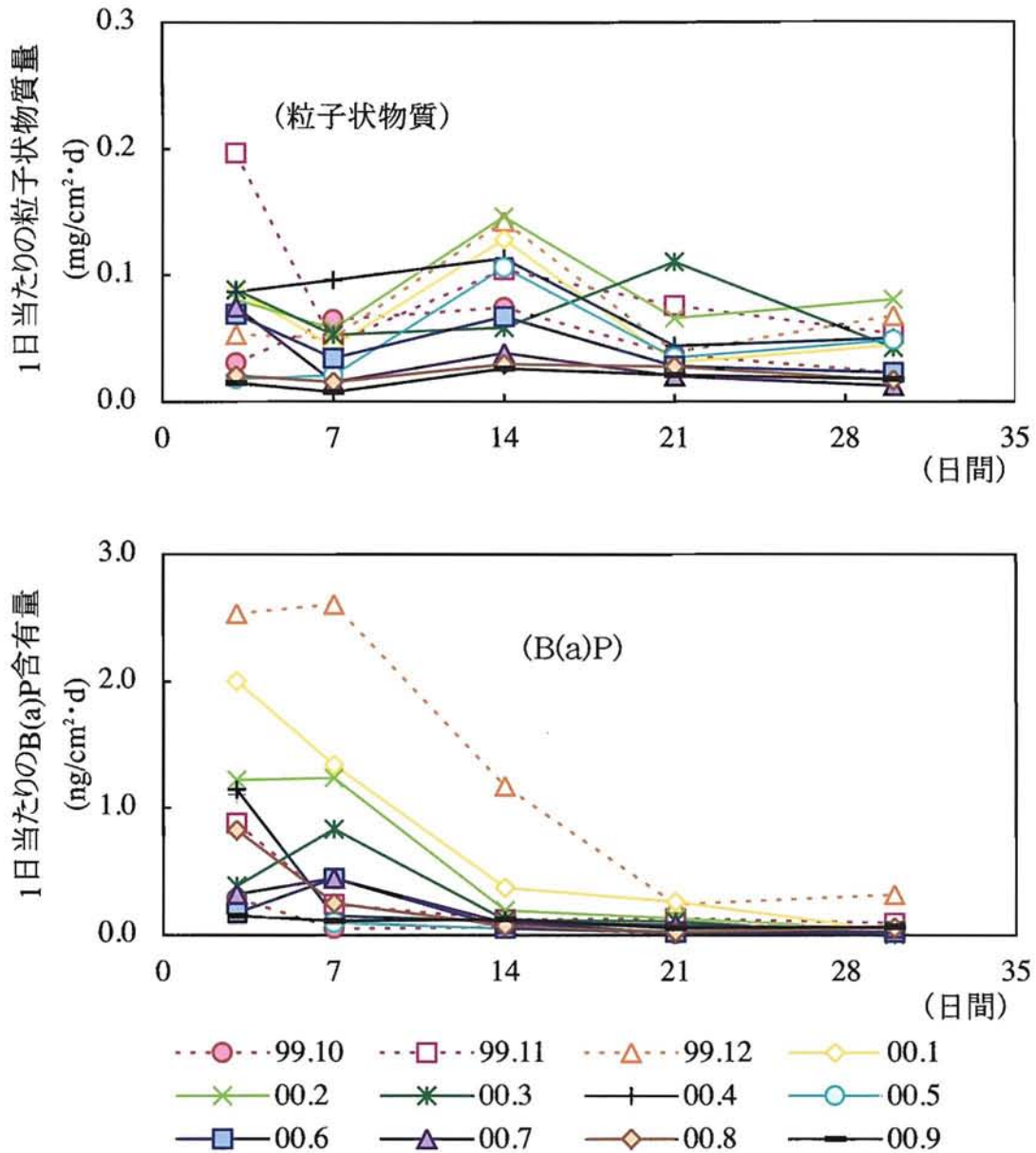


図 3.5 1日当たりの捕集粒子状物質質量および B(a)P 含有量の経月変化

3.3.2 捕集材の設置条件

マイクロ繊維シート捕集材による粒子状物質の捕集量は、大気中粒子状物質の移動媒体である風の向きに大きく左右されることが予想される。そこで、捕集面に吹き込む風の頻度と捕集粒子状物質質量の関係を検討する目的で、道路に面する方位を複数設置できる交差点においてモニタリングを行った。

図 3.6 に交差点実験の概略図を示す。捕集は、2000 年 3、5、8 月の季節ごとに 3 回、国道 46 号線と主要地方道路の交差点で行った。マイクロ繊維シート捕集材は、交差点内の四つ角のうち設置可能な 3 箇所（北東・北西・南西）に各 5 個

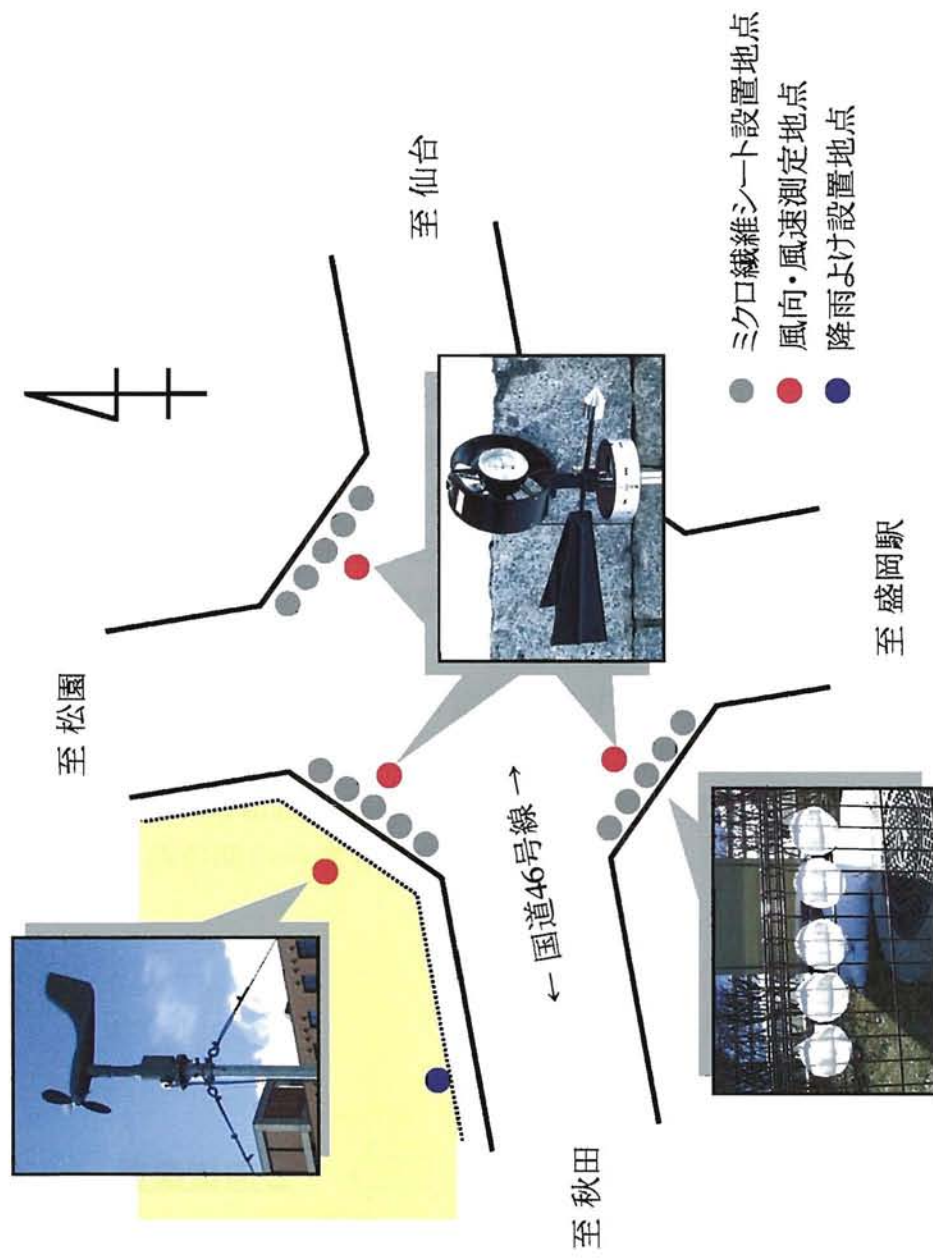


図3.6 交差点実験の概略図

ずつ計 15 個懸架した。風向は、交差点北西側 10m、地上高 5m に設置したデジタル風向計により交差点上部の風向（16 方位）を 10 分ごとに観測した。また、交差点内の風向は、携帯風向計を用いて各コーナーごとに 1 日 3 回、10 分間観測した。交通量は、各コーナーを通過する小型車、大型車、ディーゼル車台数を 1 日 4 回、10 分間計測した。

図 3.7～図 3.9 に交差点の風配図と捕集粒子状物質質量および B(a)P 含有量を示す。3 月における交差点上空は西の風が、交差点内では北西の風が卓越しており、地物や交通の流れの影響により上空の風向と道路沿道の風向は必ずしも一致しない結果が観測された。また、5 月においては交差点上空は西の風が卓越していたが、交差点内では 3 月ほど卓越した風は観測されず、わずかに西北西の風が多い程度であった。8 月では、交差点上空、交差点内ともに卓越した風は観測されず、いずれのコーナーにおいても捕集粒子状物質質量は低い値を示した。捕集粒子状物質質量は、交差点内の卓越風向方位に捕集面が向いているコーナーで多くなる傾向が確認された。そこで、風向による影響度合いや他の影響因子との関連性を重回帰分析により検討した。重回帰分析には、3、5、8 月の 3 回、交差点内の 3 箇所各 5 個ずつモニタリングした計 45 データを用いた。目的変数は、捕集粒子状物質質量および B(a)P 含有量、説明変数は、風向割合、交通量データ、捕集材設置条件とした。

図 3.10 に説明変数に用いた風向の定義を示す。風向割合は、捕集面の向いた開角方位から吹き込む風の全風向当たりの頻度で表した。例えば、捕集面が西向きの場合、開角 135° は北北西から南南西、開角 90° は北西から南西、開角 45° は西北西から西南西の間から吹き込む頻度割合を表す。説明変数の採択は、変数

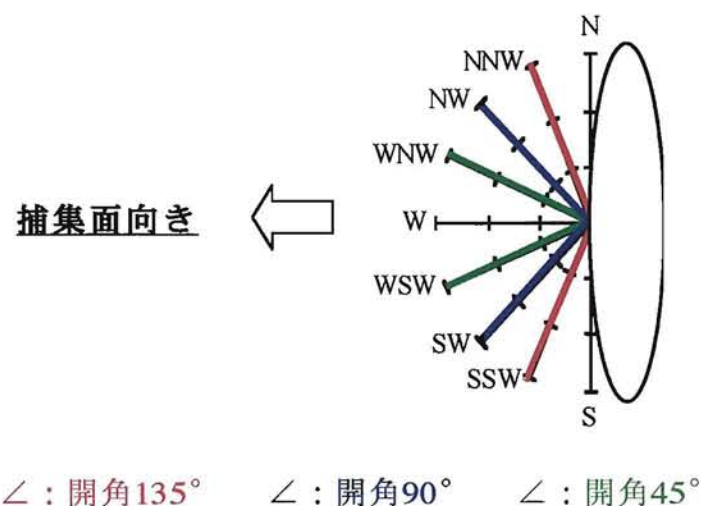


図 3.10 開角方向からの風向頻度の定義

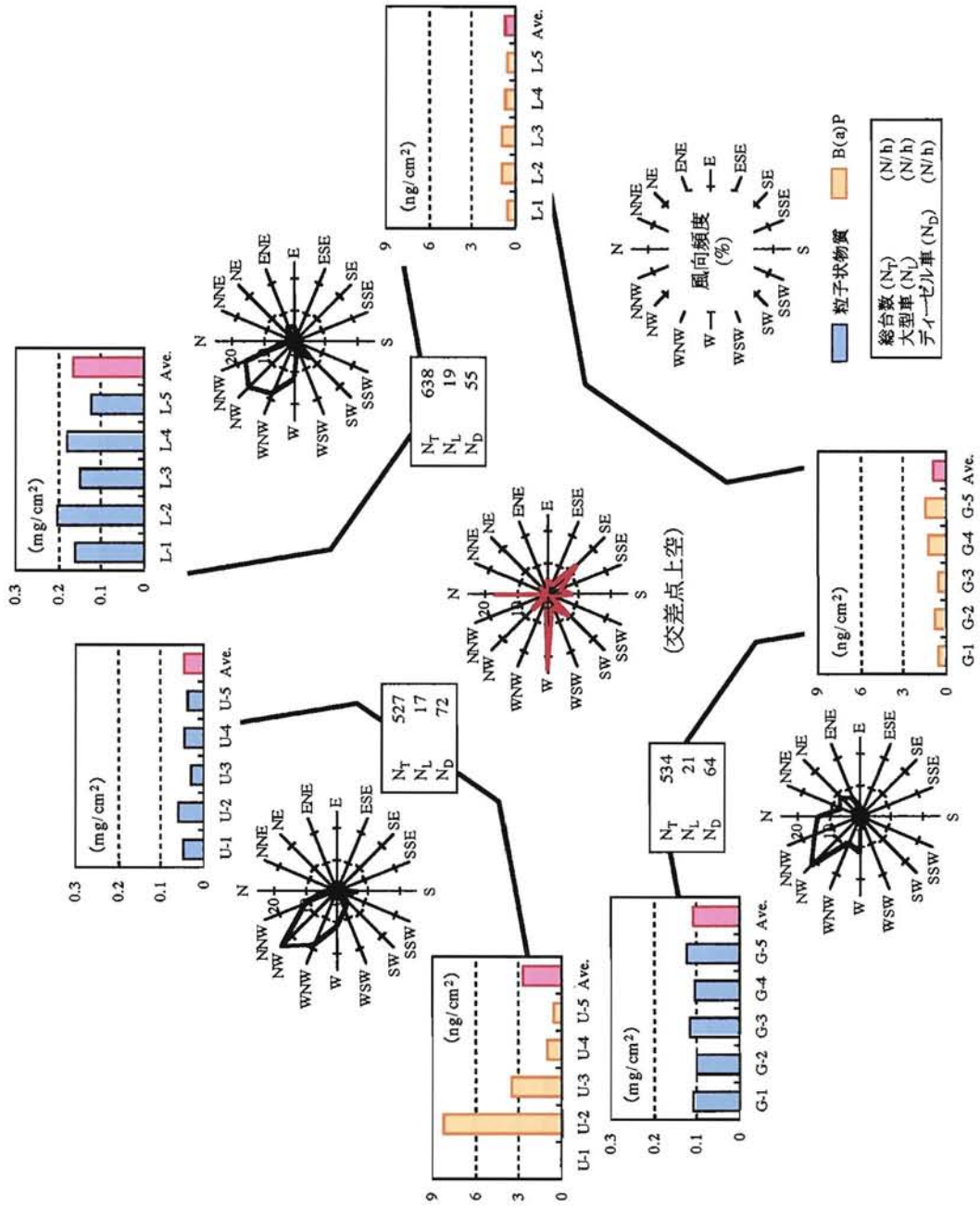


図3.7 交差点の風配図と粒子状物質およびB(a)P含有量(3月)

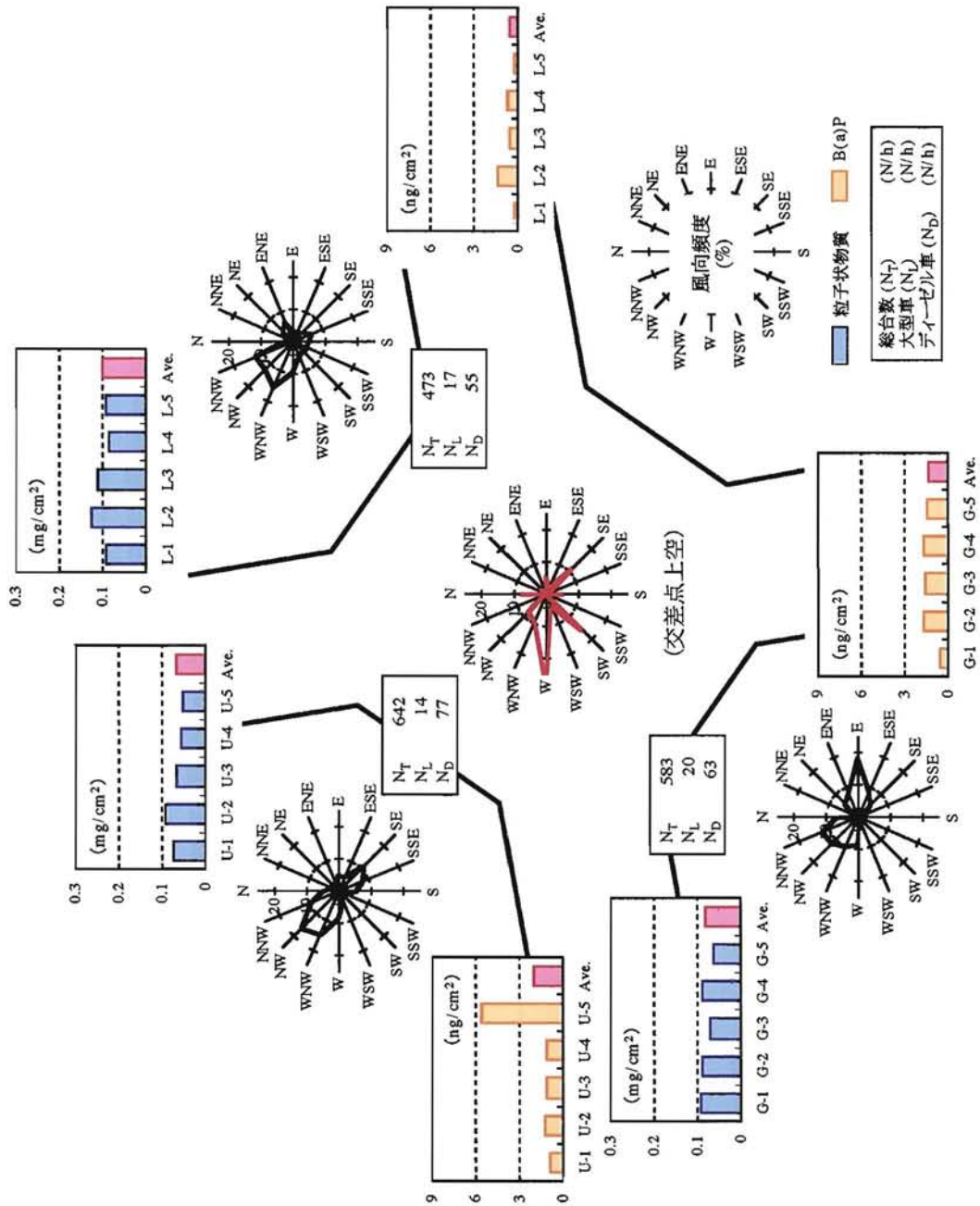


図3.8 交差点の風配図と粒子状物質およびB(a)P含有量(5月)

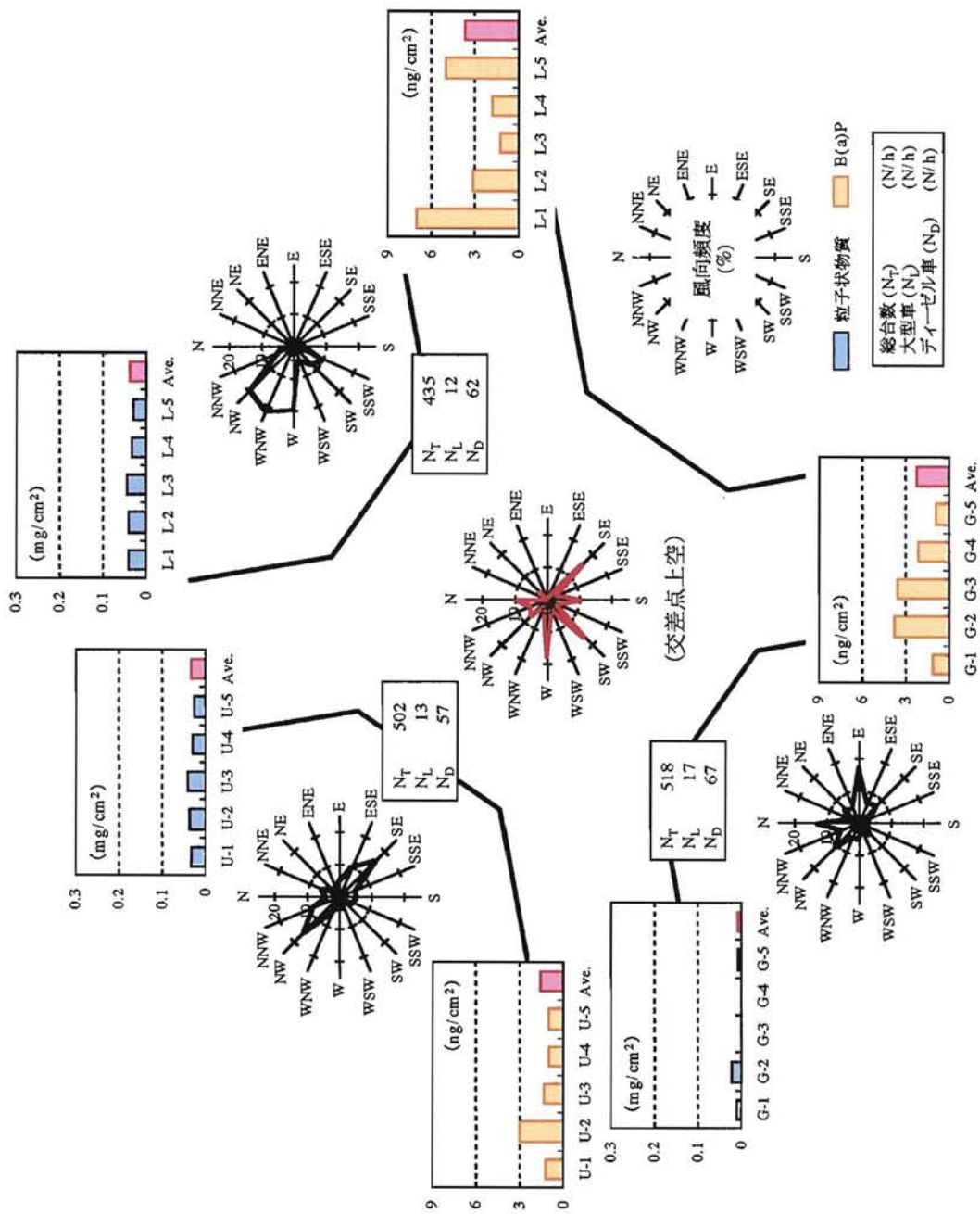


図3.9 交差点の風配図と粒子状物質質量およびB(a)P含有量(8月)

増減法 (F 値:0.01) で行った。(3.2)および(3.3)式にそれぞれの重回帰式、表 3.2、表 3.3 に重回帰分析結果を示す。

$$M_P = 0.447W_{90} + 0.138V + 36.9R_L - 144 \quad (3.2)$$

$$M_B = 0.0288W_{90} - 0.00757V - 0.790R_L + 0.0656D + 3.04 \quad (3.3)$$

M_P : ミクロ繊維シート捕集粒子状物質量 (mg/cm²)

M_B : ミクロ繊維シート捕集 B(a)P 含有量 (ng/cm²)

W_{90} : 捕集面の向いた開角 90° 方位から吹き込む風向頻度 (%)

V : 自動車総台数 (N/h)

R_L : 大型車混入率 (%)

D : ディーゼル車台数 (N/h)

表3.2 粒子状物質量の重回帰分析結果

説明変数名	偏回帰係数	標準 偏回帰係数	F 値	有意差判定	偏相関	単相関
開角90° 風向	0.447	0.197	2.03		0.217	0.126
自動車総台数	0.138	0.272	3.64		0.286	0.0587
大型車混入率	36.9	0.558	17.4	**	0.546	0.496
定数項	-144					

決定係数: $R^2 = 0.317$

*: 5% **: 1%

重相関係数: $R = 0.563$

表3.3 B(a)P含有量の重回帰分析結果

説明変数名	偏回帰係数	標準 偏回帰係数	F 値	有意差判定	偏相関	単相関
開角90° 風向	0.0288	0.180	1.04		0.159	0.0626
自動車総台数	-0.00757	-0.289	3.46		-0.282	-0.201
大型車混入率	-0.790	-0.231	2.45		-0.240	-0.234
ディーゼル車台数	0.0656	0.399	5.49	*	0.347	0.279
定数項	3.04					

決定係数: $R^2 = 0.235$

*: 5% **: 1%

重相関係数: $R = 0.485$

捕集粒子状物質量に対する寄与が最も大きいのが『大型車混入率』で、続いて『自動車総台数』、『開角 90° 風向』による寄与が大きい結果であった。B(a)P 含有量については、発生源となる『ディーゼル車台数』の寄与が最も大きく、『開角 90° 風向』による寄与も大きい結果であった。沿道で大気モニタリングを行う場

合は、沿道での風向を考慮し、道路から捕集面方向に風が吹き込む場所を選んでミクロ繊維シート捕集材を設置する必要性が示唆された。

また、ミクロ繊維シートに捕集された粒子状物質の降雨による流失について検討するため、降雨よけ（ポリプロピレン製、200(L)×200(D)×50(H) mm）の有無による捕集量の比較を行った。

図 3.11 に検討した降雨よけの形状を示す。捕集は、国道 46 号線沿いの岩手大学工学部敷地内（図 3.6 参照）において、ミクロ繊維シート捕集面を車道に向けて懸架し、形状の異なる降雨よけを捕集材上部に設置した条件で行った。捕集期間は 7 日間とし、2001 年 5～11 月の計 6 回行った。

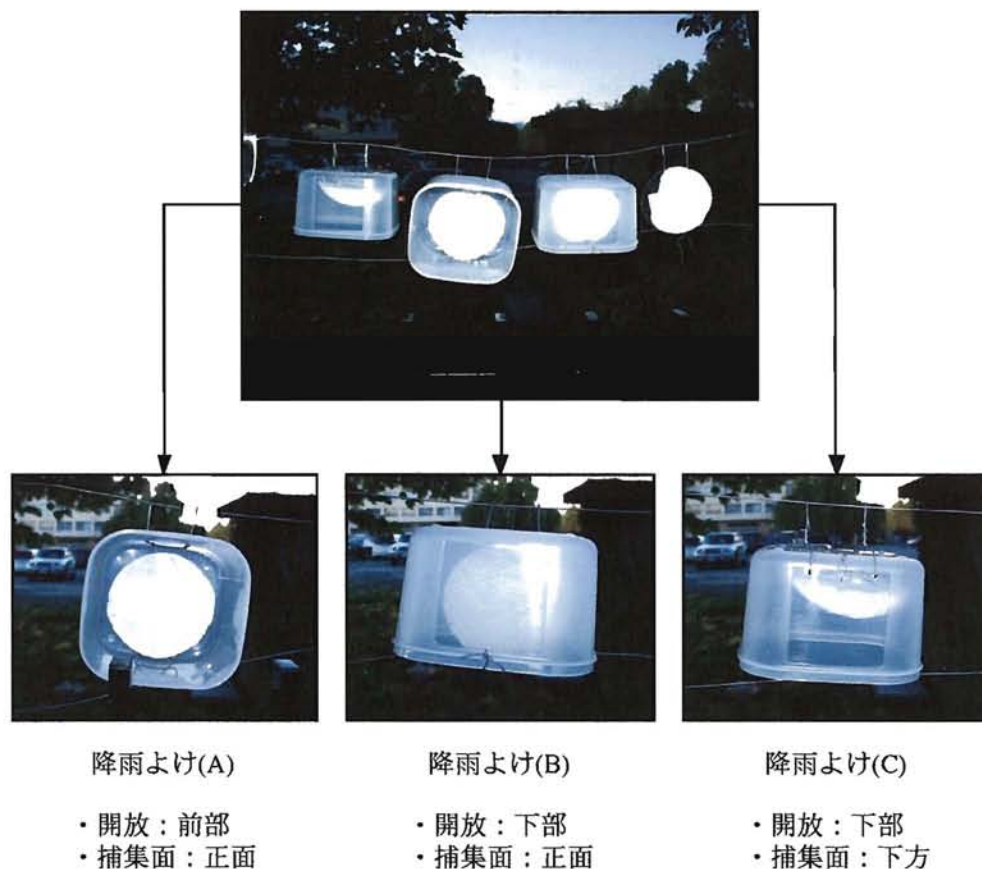


図3.11 降雨よけの形状

図 3.12 に降雨よけ設置の有無による捕集量の比較を示す。降雨よけを設置した条件での捕集は、いずれの場合も降雨よけのない捕集材よりも捕集粒子状物質量が少ない結果であった。この結果から判断すると、降雨よけが風防の役割を果たしたことで捕集の妨げとなったものと考えられ、降雨による捕集粒子の流失は少ないものと推察される。また、降雨よけを設置した条件での捕集は、それぞれ

の形状において捕集量がマイナスとなる結果が複数回確認された。これは、粒子状物質の捕集量よりも、シート素材に塗布されている流動パラフィンの流失による減少量が上回ったことが原因であると考えられる。一方、捕集 B(a)P 含有量は、降雨よけを設置した場合に大きな値を示す結果となった。捕集粒子状物質量の減少にも関わらず B(a)P 含有量が増加した理由として、降水よけによる紫外線のカットが一因と推測される。実際に、今回使用したポリプロピレン製の降雨よけは、365nm の紫外線を約 38%カットすることが確認された。

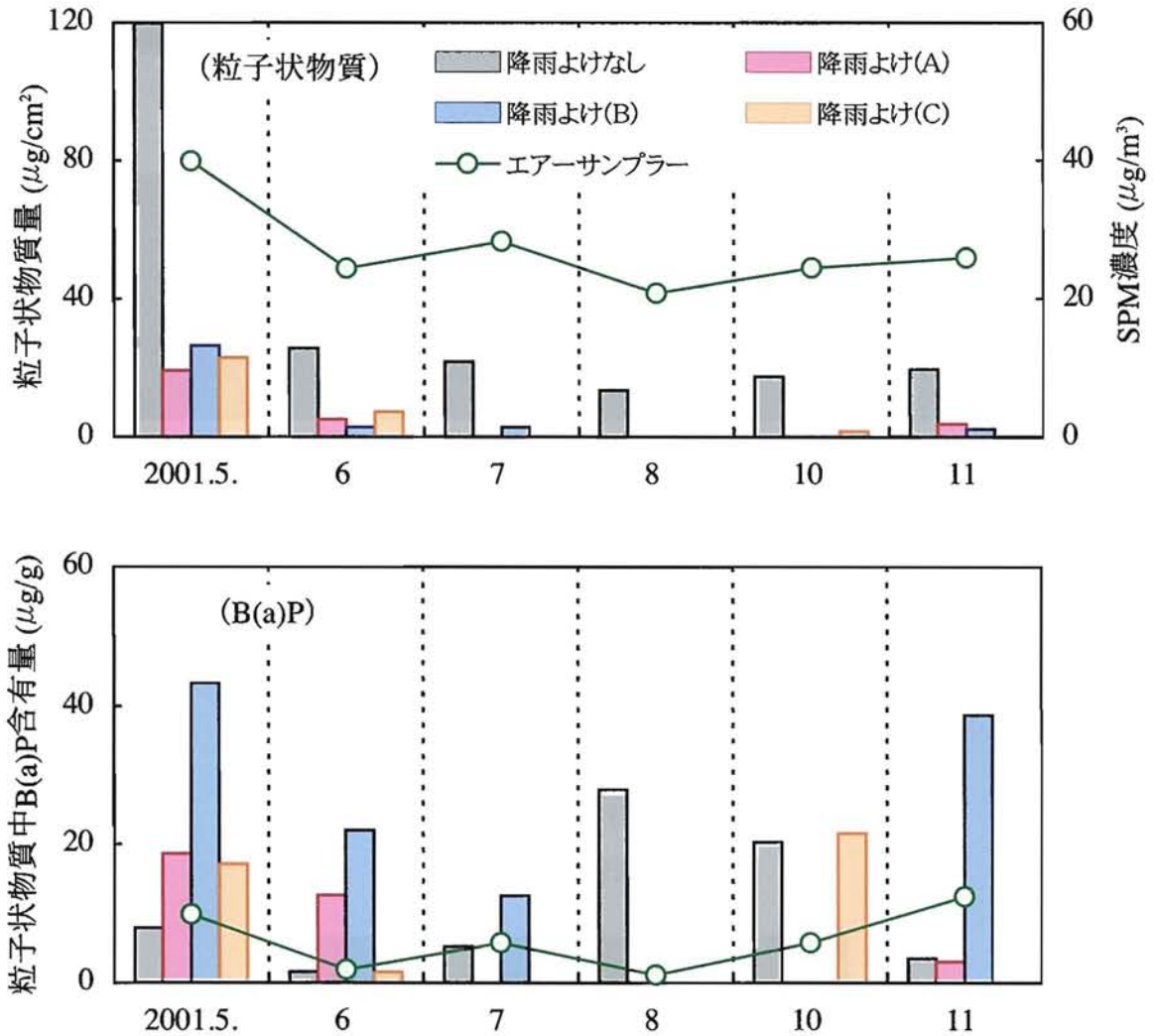


図 3.12 降雨よけの有無による捕集粒子状物質および B(a)P 含有量

降雨よけ内の風の流れを確保することで捕集量の増加が見込めるものと考え、降雨よけを改良し再度捕集を試みることにした。降雨よけの開口部は捕集面へ風が流入するような位置の最低 2 箇所とし、開口部からの降雨の進入を防ぐため“ひさし”を設けるなどの工夫をした。

図 3.13 に改良した降雨よけを示す。捕集は、2001 年 12 月～2002 年 1 月の計 3 回で、前述と同地点で行った。

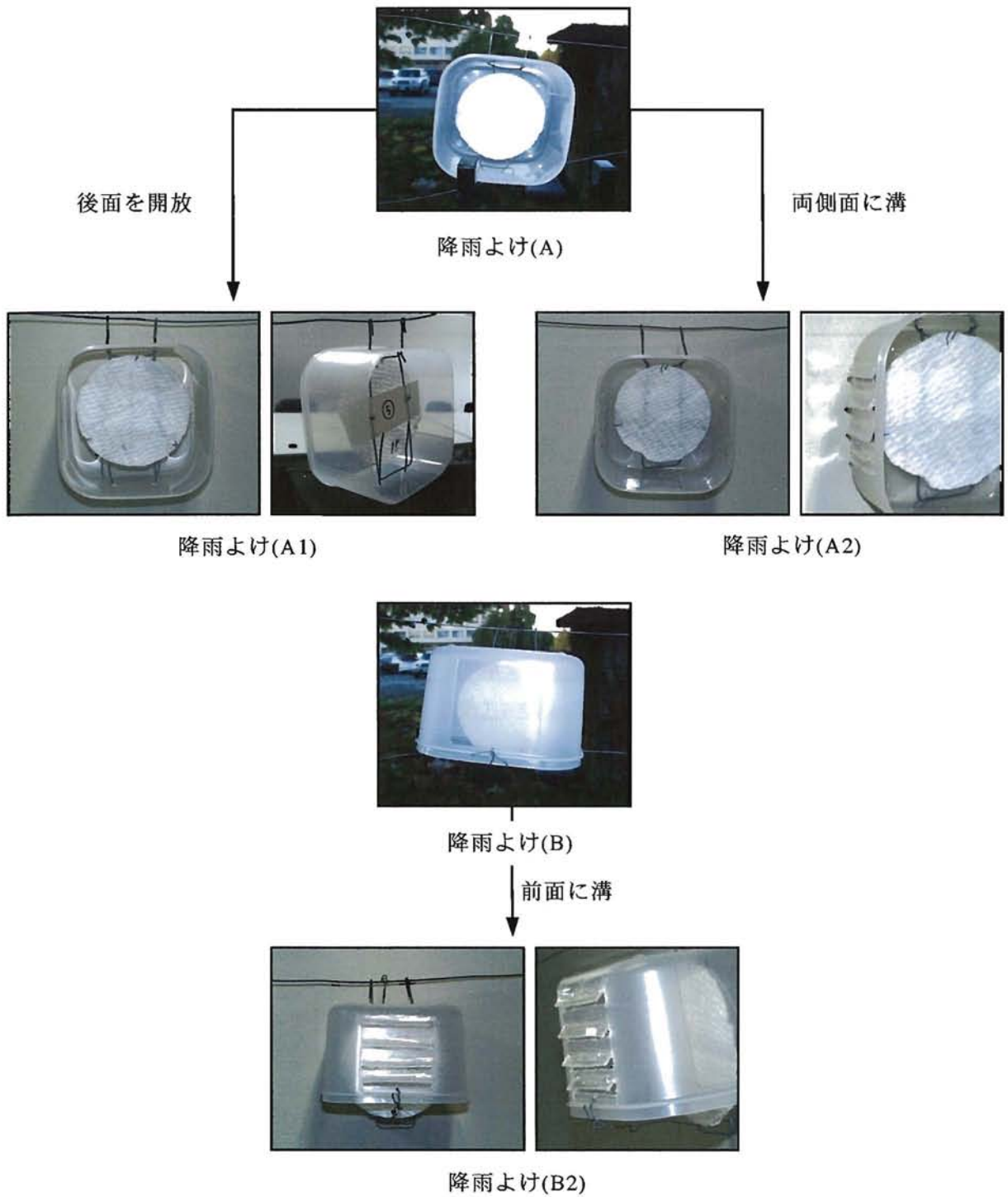


図 3.13 降雨よけの形状 (改良)

図 3.14 に捕集量の比較を示す。風の流れを確保したことで、改良前と比較すると捕集粒子状物質量の増加が認められた。特に“前後面開放(A1)”の降雨よけは、降雨よけなしと同程度の捕集量を示した。しかし、B(a)P 含有量は、測定限界以下の低い値を示し、降雨よけのない状態で測定されていることを考えると、降雨よけが十分に効果的であるとは言い難い結果であった。

マイクロ繊維シートに捕集される粒子状物質および B(a)P 含有量は、蓄積と損失の総量で表されると考えられるため、モニタリングは捕集量の見込める条件で行うのが望ましい。降雨よけのないマイクロ繊維シートによる捕集は、降雨による損失は否めないが、損失量以上の大気中粒子の捕集が期待でき、大気環境の推移を相対的にモニタリングする条件としては適しているものと判断される。

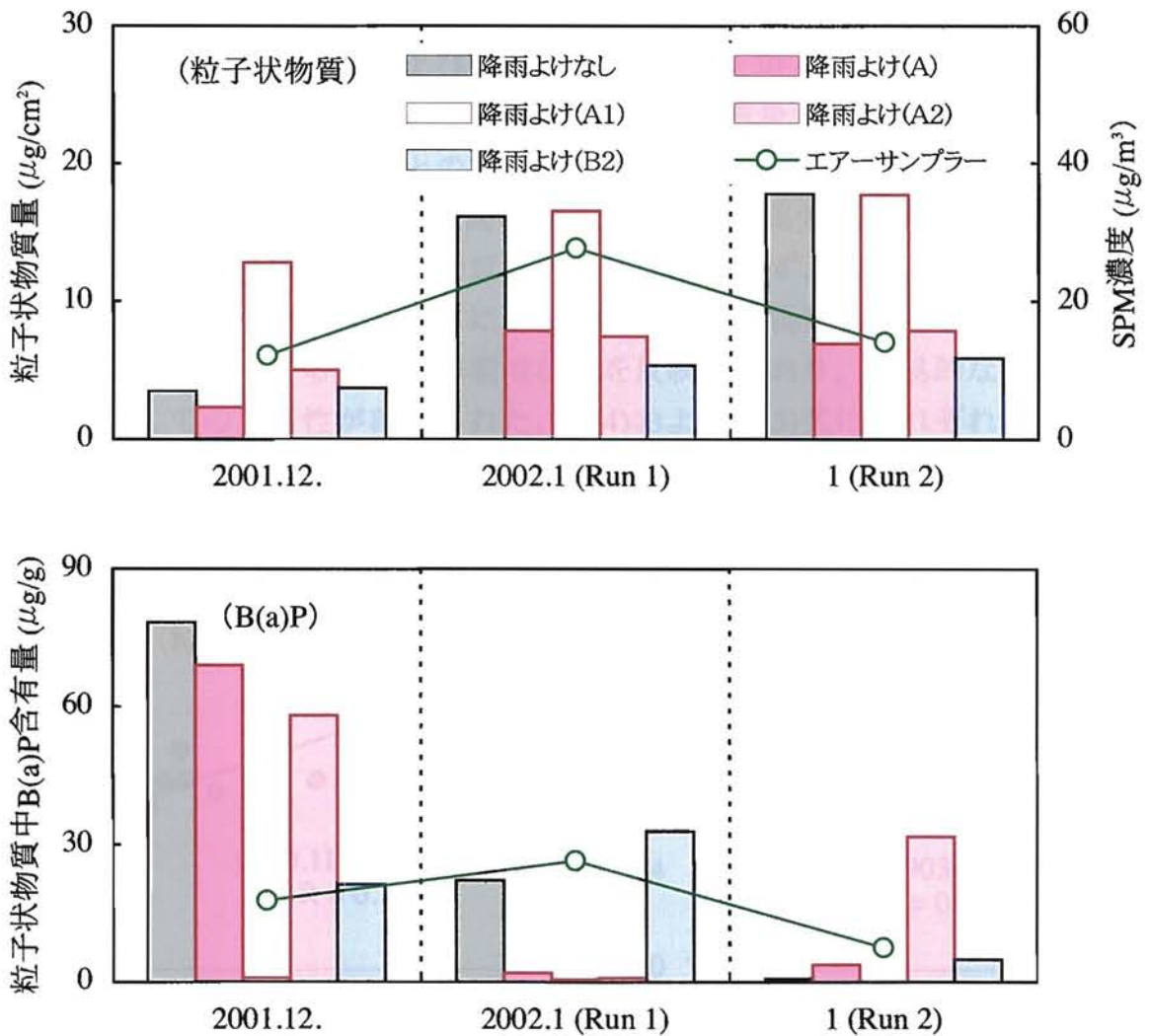


図 3.14 降雨よけの有無による捕集粒子状物質および B(a)P 含有量 (改良)

3.4 定点でのマイクロ繊維シートによるモニタリング結果の妥当性の検討

3.4.1 SPM (PM10)との比較

マイクロ繊維シート捕集材が、沿道における大気状況を正確にモニタリングできるか否かを判断するため、同一地点、同一期間においてマイクロ繊維シートとローボリュームエアサンプラー (LV) (SIBATA, SLT-20) の両方を用いたモニタリングを行い、粒子状物質量および B(a)P 含有量を比較した。マイクロ繊維シートによる捕集は、マイクロ繊維シート捕集材が車道から吹き込む風に対面することを考慮して捕集面を車道に向けて設置することとした。LV による捕集は、環境基準値が定められている SPM を対象とし、吸引流量 20 l/min で 7 日間、ガラス繊維ろ紙 (ADVANTEC, GB-100R, φ55mm) に捕集した。捕集期間は、2000 年 11 月～2001 年 12 月の計 12 回、国道 46 号線沿いの岩手大学工学部敷地内で行い、捕集された粒子状物質量の測定および B(a)P 分析は 3.2.2 項と同様に行った。

図 3.15 にマイクロ繊維シートによる捕集粒子状物質量および B(a)P 含有量と LV によるそれぞれの大気中濃度との関係を示す。相関係数は粒子状物質で 0.797、B(a)P で 0.945 であり、両者とも高い値を示した。捕集対象が、LV では SPM、マイクロ繊維シートでは全粒子状物質であるにも関わらず、高い相関関係が認められたことから、マイクロ繊維シートに捕集される粒子状物質量および B(a)P 含有量は、捕集期間内における大気中の環境状況を反映しており、簡易的な大気モニタリング材としての妥当性が確認された。(3.4)および(3.5)式にそれぞれの回帰式を示す。

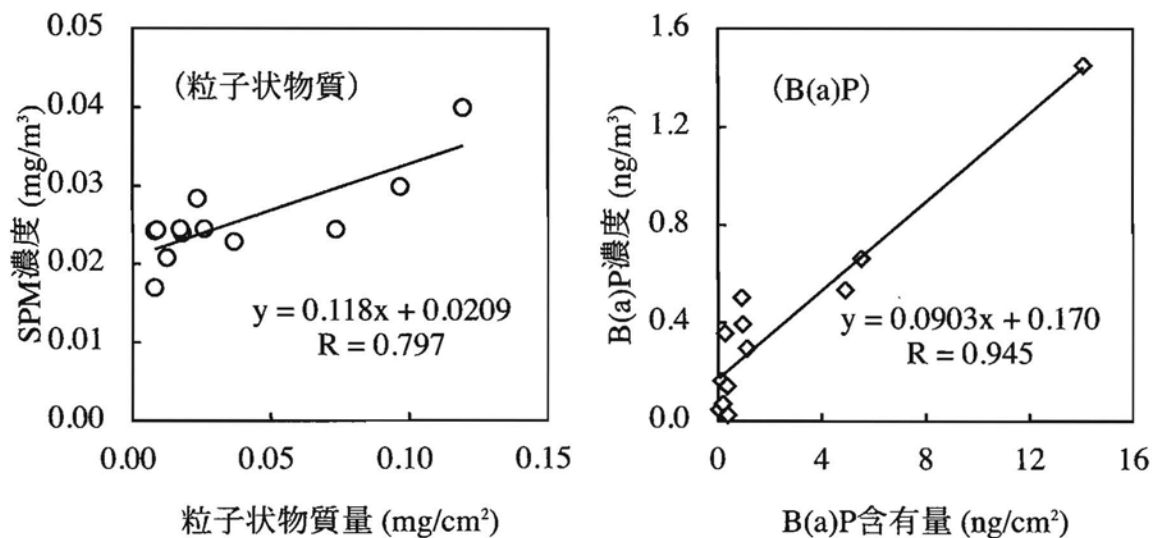


図 3.15 ミクロ繊維シートによる捕集粒子状物質量および B(a)P 含有量と大気中濃度との関係

$$E_P = 0.118M_P + 0.0209 \quad (3.4)$$

$$E_B = 0.0903M_B + 0.170 \quad (3.5)$$

E_P : 大気中 SPM 濃度推定値 (mg/m^3)

M_P : ミクロ繊維シート捕集粒子状物質質量 (mg/cm^2)

E_B : 大気中 B(a)P 濃度推定値 (ng/m^3)

M_B : ミクロ繊維シート捕集 B(a)P 含有量 (ng/cm^2)

(3.4)式および(3.5)式に示す回帰式の理論的な切片は 0 となるはずであるが、(3.4)式では 0.0209、(3.5)式では 0.170 であった。ミクロ繊維シートによる捕集はパッシブなサンプリング方法であるため、風向や風の有無の影響によりモニタリング結果が左右されやすい。また、大気中の全粒子が捕集対象となるため、粒径の大きな大気中粒子状物質質量が少ない場合には十分な捕集量が得られないことが考えられる。一方、LV は $10\mu\text{m}$ 以下の微小粒子を選択的に捕集するアクティブなサンプリング方法であるため、そのような大気状態においてもある程度の SPM 濃度が得られ、結果として回帰式に切片が生じたものと推察される。また、LV では B(a)P の含有率が高い微小粒子を捕集するため、捕集粒子量の多少に関わらずある程度の B(a)P が捕集されたことも切片が生じた一因と推察される。回帰式の切片の値は、ミクロ繊維シートに捕集された粒子状物質および B(a)P の一週間での蓄積量と気象因子などによる損失量が等しい場合、すなわち、ミクロ繊維シートによる捕集量が測定上ゼロであった際の大気中 SPM および B(a)P 濃度に相当する。

風の吹き込みを考慮した地点にミクロ繊維シートを設置し、粒子状物質の捕集量が確保できる道路沿道などの発生源近傍では、この回帰式を用いることにより、大気中 SPM 濃度および B(a)P 濃度の推定が可能であると考えられる。

3.4.2 PM2.5 との比較

疫学調査により、アメリカでは健康影響には粒径 $2.5\mu\text{m}$ 以下の微小粒子 (PM2.5) が、PM10 よりも関連しているとの指摘がなされ、1998 年に PM2.5 に係る新しい環境基準値 (年平均値 $15\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、24 時間平均値 $65\mu\text{g}/\text{m}^3$) が制定された。我が国では PM2.5 に係る環境基準値は制定されていないが、疫学の観点からのみならず大気環境においても PM2.5 の測定がなされるようになってきた。B(a)P は、粒径 $3.7\mu\text{m}$ 以下、特に $1.6\mu\text{m}$ 以下の微小粒子中に多く含まれていることが知られており⁸⁾、PM2.5 に含まれる B(a)P は呼吸により肺胞への到達率が高いと予想されるため人体への影響が危惧される。本研究では、ミクロ繊維シート捕集材が、PM2.5 中の B(a)P 濃度の指標と成り得るかどうかを判断するため、同一地点においてミクロ繊維シートと $2.5\mu\text{m}$ カットの LV の両方を用いた捕集を行い、B(a)P 含有量を比較した。PM2.5 の捕集は、5 連式 LV (Met One Instruments,

Inc., SASS/SUPER SASS Speciation Samplers) を使用し、吸引流量 6.3~8.0 l/min で1日間、シリカ繊維ろ紙 (ADVANTEC, QR-100, φ47mm) に捕集した。捕集期間は、2004年5月~2005年2月、盛岡市の官公庁街に位置する岩手医科大学医学部屋上で行った。捕集された B(a)P 分析は 3.2.2 項と同様に行った。なお、LV とマイクロ繊維シートに捕集された B(a)P 含有量の比較は、マイクロ繊維シート設置期間 (7日間) に相当する LV サンプルを算術平均した値で比較した。

図 3.16 にモニタリングの様子を示す。この場所は、交通渋滞の起こり易い地方主要道路に隣接しているが、高さ約 20m の地点に位置しているため、沿道からの影響は小さく、むしろ盛岡市街地の一般大気として捉えられる場所である。



図 3.16 ミクロ繊維シートと2.5 μ mカットLVによるモニタリングの様子

図 3.17 にマイクロ繊維シートによる捕集 B(a)P 含有量と LV による大気中 B(a)P 濃度との関係を示す。相関係数は 0.206 と正の関係はみられたが、高い相関関係は示さなかった。LV の捕集対象が PM10 よりもさらに微小な PM2.5 となり、全粒子状物質を対象とするマイクロ繊維シートとの捕集対象粒径の違いが現れた結果といえる。また、自動車排ガスの影響を直接的に反映する道路沿道でのモニタリングとは異なり、B(a)P 濃度が低くかつ変動幅が小さい一般大気中のモニタリングであったため、マイクロ繊維シートによる捕集では微小な濃度変動の追跡が困難であったことも一因であると推察される。

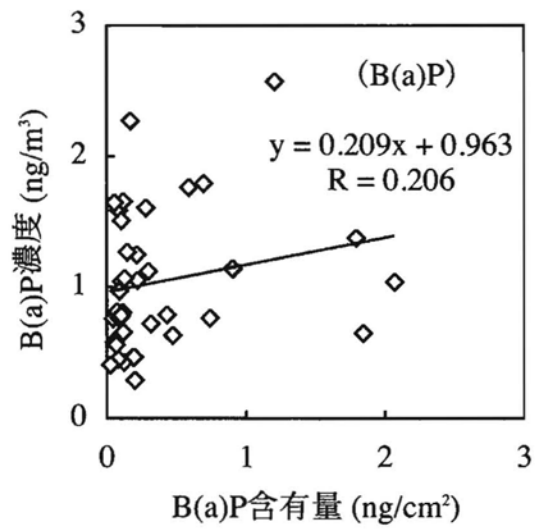


図 3.17 ミクロ繊維シートによる B(a)P 含有量と PM2.5 中 B(a)P 濃度との関係

3.5 ミクロ繊維シートを利用した多点モニタリング

3.5.1 モニタリング地点および期間

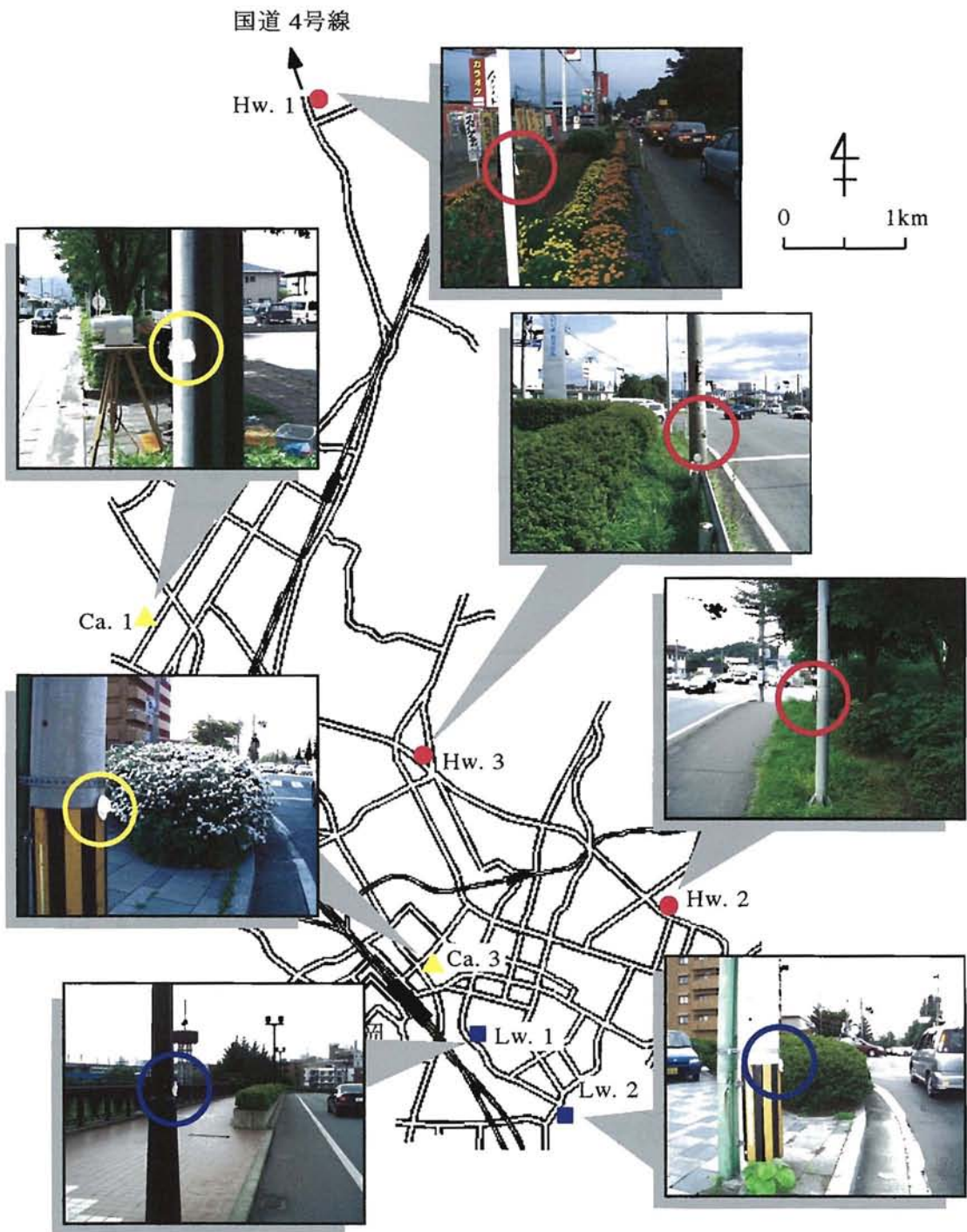
盛岡市において、ミクロ繊維シートを用いた沿道の大気モニタリングを実施した。LV との相関が高かった自動車交通による大気環境の影響を評価対象とするため、モニタリング地点は自動車交通以外の発生源からの影響を受けないような道路沿道とした。なお、ミクロ繊維シートを利用したモニタリング地点は、ツツジの葉を利用したモニタリング結果との比較を行うため、第2章のモニタリング地点の中から選定した。ツツジの葉によるモニタリング結果とミクロ繊維シートを利用したモニタリング結果との比較は、第4章で言及することとする。

図 3.18 にモニタリング地点と懸架の様子を示す。モニタリング地点は、幹線道路である国道4号線沿いの2車線直線道路 (Hw.1: 1386 N/h)、4車線直線道路 (Hw.2: 2444 N/h)、4車線交差点付近 (Hw.3: 2133 N/h) の3箇所、盛岡市内の平均的な交通量である主要地方道路沿いの2車線直線道路 (Lw.1: 889 N/h) と2車線交差点付近 (Lw.2: 760 N/h) の2箇所、盛岡市の中心部で、周囲に比較的高層建築が多い商業地域の2車線直線道路 (Ca.1: 590 N/h) と6車線交差点付近 (Ca.3: 865 N/h) の2箇所の計7箇所とした¹⁾。捕集方法は、ミクロ繊維シート捕集材が車道から吹き込む風に対面することを考慮して捕集面を車道に向けて設置することとした。モニタリングは、2001年1~12月の毎月1回、捕集期間7日間で行った。

3.5.2 結果および考察

図 3.19 に各地点ごとの粒子状物質量の経月変化を示す。捕集粒子状物質量は、全ての地点で3月と4月に高い値を示した。これは、捕集期間内に黄砂が確認され、その影響を反映した結果といえる。各地点の経月変化は、概ね同様の傾向を示した。道路形態の異なる地点での比較において、幹線道路では、交差点付近 (Hw.3) の粒子状物質量が突出して高い値を示した。また、2車線道路 (Hw.1) に比べ交通量の多い4車線道路 (Hw.2) で若干高い値を示した。主要地方道路、商業地区でも、若干ではあるが交差点付近 (Lw.2, Ca.2) の値が、ほとんどの月で直線道路 (Lw.1, Ca.1) に比べ高い値を示した。特に、幹線道路のように交通量の多い地区では、道路形態の違いにより粒子状物質量に大きな違いがあることが確認された。

図 3.20 に各地点ごとのB(a)P含有量の経月変化を示す。全体的に、交差点付近で高い値を示している傾向が見られた。自動車の発進・停止時にかかるエンジンへの負荷により、B(a)P排出量が増加したためと考えられる。しかし、各地区において各月での変動幅が大きく、一概に交通状況のみでは説明が付かない結果



Hw.1-3 (●) : 幹線道路沿い Lw.1,2 (■) : 主要地方道路沿い
 Ca.1,3 (▲) : 商業地区 Ba.1 : バックグラウンド

図3.18 モニタリング地点と懸架の様子（盛岡市）

であった。これは、B(a)P 含有量が捕集材への蓄積と分解との相互関係に影響されており、捕集期間の各地点における日射量や降水量、温度などの気象条件の違いが結果に現れたためと推察される。

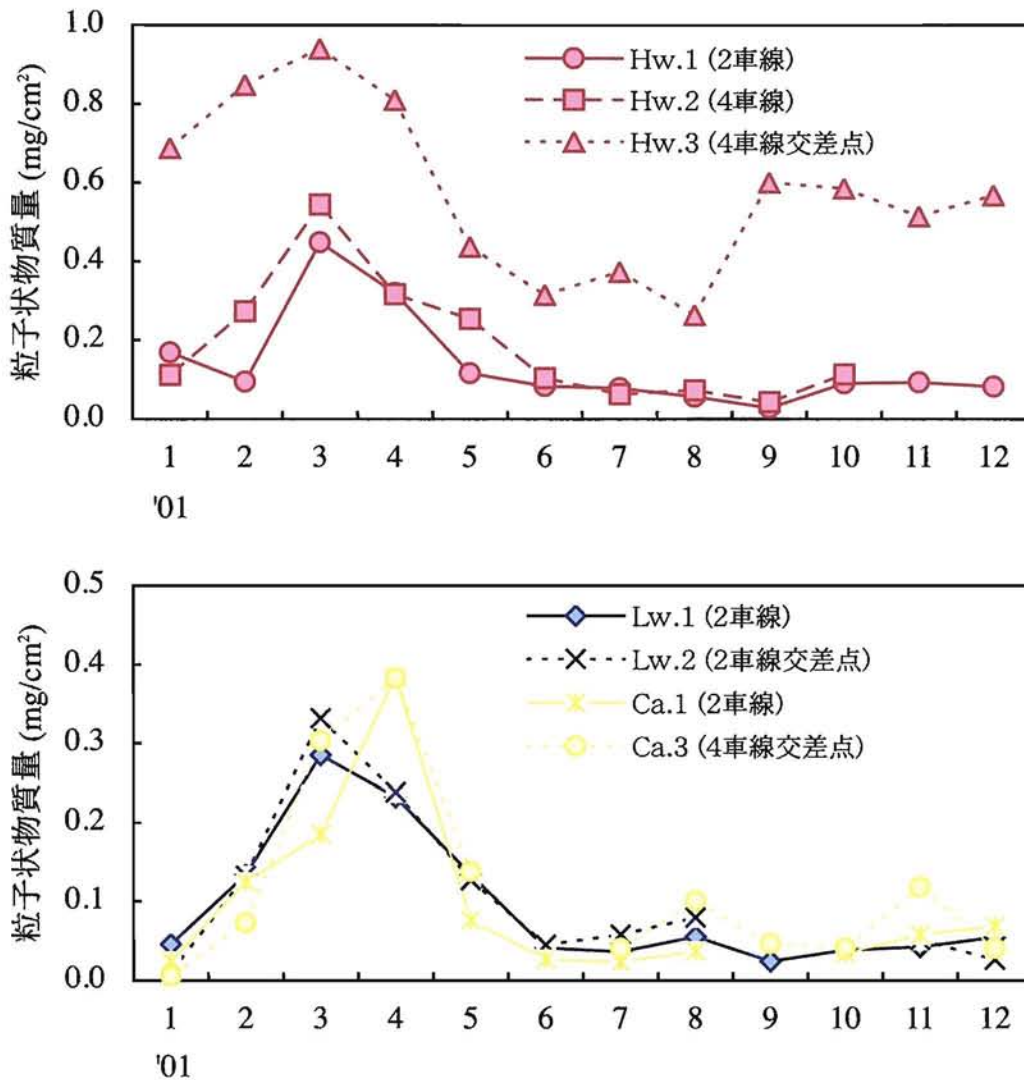


図3.19 モニタリング地点ごとの捕集粒子状物質量の経月変化

表 3.4 にマイクロ繊維シートによるモニタリング結果を、(3.4)および(3.5)式で示した回帰式に代入した7日間当たりの推定濃度値を示す。4車線幹線道路の交差点付近(Hw.3)でのSPM濃度が高い値で推移していることが確認された。なお、1~4月のSPM濃度の推定値は、環境基準値(1日平均値0.1mg/m³以下)を超過している結果となった。4車線幹線道路の交差点付近以外は、盛岡市内にある一般局(3箇所)、自排局(1箇所)の年平均SPM濃度である0.023~0.029mg/m³と概ね同程度のSPM濃度を示す結果となった。同じ幹線道路でも交通状況の変化によりSPM濃度の推定値が大きく変化することから、マイクロ繊維シートによる多点での大気モニタリングは、一般局などの定点観測では見落とす懸念のある

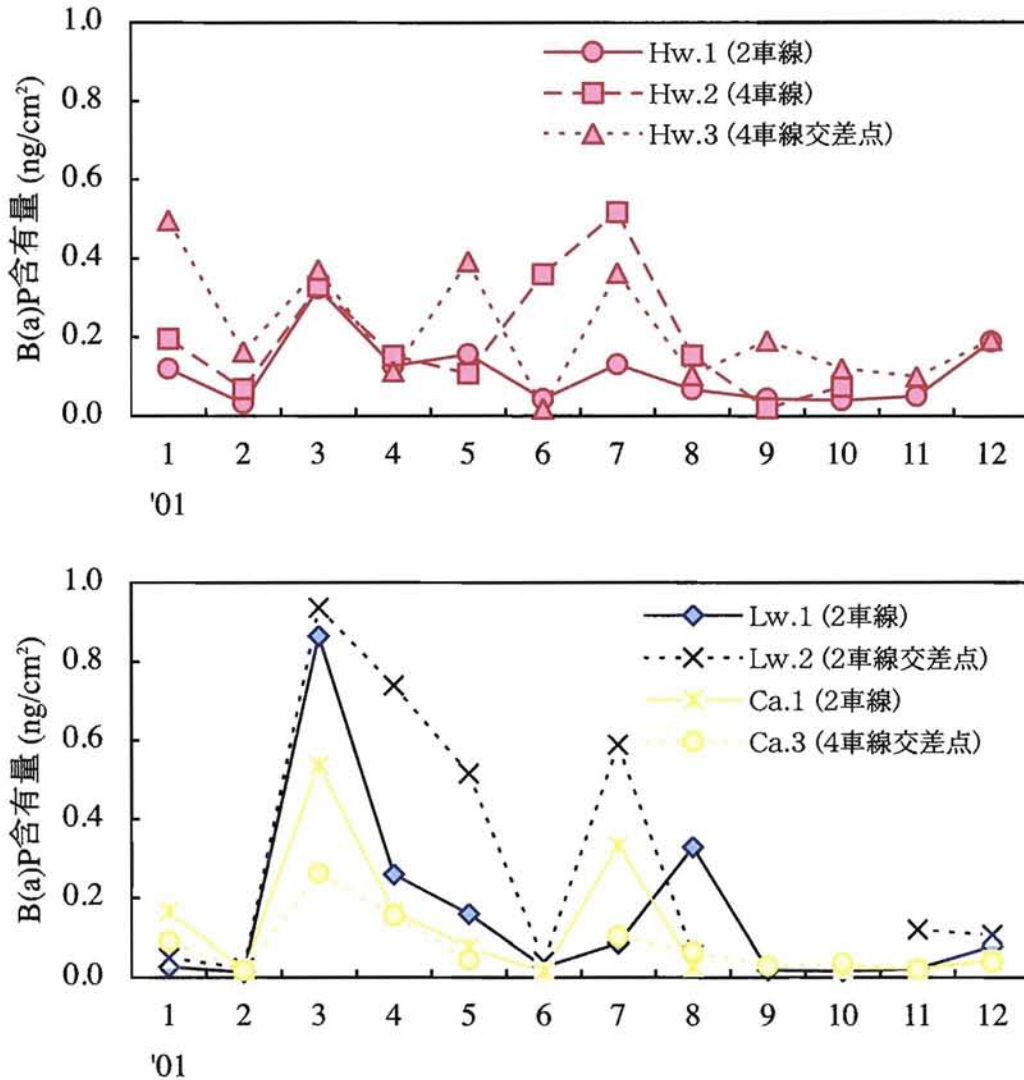


図 3.20 モニタリング地点ごとの捕集 B(a)P 含有量の経月変化

高濃度地域を推定するための有効な方法であるといえる。

B(a)P 濃度の推定値は、 $0.171 \sim 0.254 \text{ ng/m}^3$ 程度であった。環境省が実施した「平成 13 年度地方公共団体等における有害大気汚染物質モニタリング調査結果」⁹⁾と比較した結果、一般大気の全国平均 B(a)P 濃度は 0.44 ng/m^3 であることから、今回のモニタリング結果は、沿道での測定値であるにもかかわらず平均値以下と推測された。これは、マイクロ繊維シートによる B(a)P 含有量のモニタリング結果が、LV による B(a)P 濃度に比べて変動幅が大きいため、B(a)P 濃度推定値の偏差が小さくなり、高濃度値として評価されなかったためと推察される。B(a)P は粒子状物質とは異なり化学変化が生じるため、モニタリング期間中の絶対濃度を把握することは極めて困難である。B(a)P の化学的挙動を検討し、大気中 B(a)P 濃度推定式を構築することで、より精度良く発生源近傍の高濃度地点を推定することが可能になるとと思われる。

表3.4 7日間当たりの推定濃度値(上段:SPM濃度(mg/m³),下段:B(a)P濃度(ng/m³))

	1月	2月	3月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月
Hw.1	0.0410	0.0321	0.0740	0.0588	0.0348	0.0308	0.0302	0.0277	0.0243	0.0317	0.0320	0.0307
	0.180	0.173	0.199	0.181	0.184	0.173	0.182	0.176	0.174	0.173	0.174	0.187
Hw.2	0.0342	0.0533	0.0853	0.0584	0.0511	0.0332	0.0284	0.0297	0.0260	0.0343	—	—
	0.187	0.176	0.199	0.183	0.179	0.202	0.216	0.184	0.171	0.176	—	—
Hw.3	0.102	0.121	0.132	0.117	0.0727	0.0582	0.0652	0.0522	0.0922	0.0903	0.0820	0.0882
	0.214	0.184	0.203	0.180	0.205	0.171	0.203	0.179	0.187	0.181	0.179	0.187
Lw.1	0.0264	0.0368	0.0547	0.0484	0.0368	0.0258	0.0253	0.0275	0.0239	0.0255	0.0259	0.0274
	0.172	0.171	0.248	0.193	0.184	0.172	0.177	0.199	0.171	0.171	0.172	0.177
Lw.2	0.0222	0.0366	0.0602	0.0491	0.0360	0.0263	0.0279	0.0304	—	—	0.0270	0.0241
	0.174	0.172	0.254	0.236	0.216	0.173	0.223	0.175	—	—	0.181	0.179
Ca.1	0.0239	0.0357	0.0429	0.0664	0.0300	0.0241	0.0237	0.0254	—	0.0250	0.0278	0.0291
	0.185	0.171	0.218	0.185	0.176	0.171	0.200	0.172	—	0.172	0.172	0.174
Ca.3	0.0216	0.0296	0.0568	0.0663	0.0373	—	0.0258	0.0329	0.0265	0.0258	0.0350	0.0257
	0.178	0.171	0.193	0.184	0.174	—	0.179	0.176	0.172	0.173	0.171	0.173

注)「—」はデータ欠損

3.6 結言

本章では、ツツジの葉を利用したモニタリング法の問題点を解消するため、簡易型の捕集材を利用した多点モニタリング法の開発を試み、粒子状物質の捕集能力に優れた素材の選定、モニタリング材としての適用性、さらには大気環境を反映するような大気モニタリング法としての妥当性について検討した。本章で得られた結果をまとめると以下のとおりである。

- (1) 粒子状物質に対する捕集能力、長期間の測定に耐えられる耐久性を考慮した結果、モニタリング用捕集材としては、“マイクロ繊維シート”が有効であると判断された。
- (2) ミクロ繊維シートを用いた大気中粒子状物質の捕集期間は、1日当たりに捕集された粒子状物質質量および B(a)P 含有量を検討した結果、7日間は適当であると考察された。
- (3) ミクロ繊維シートを用いた大気中粒子状物質の捕集条件を検討した結果、捕集面方向に風が吹き込む場所を選んで設置する必要性が示唆された。また、降雨よけを設置した場合、捕集粒子状物質の流失を防ぐことは期待されるが、降雨よけが風防の役割を果たし、粒子状物質の捕集を妨げる結果となった。
- (4) ミクロ繊維シート捕集材で捕集された粒子状物質質量および B(a)P 含有量と、エアサンプラーで捕集された SPM 濃度および B(a)P 濃度との比較を行った結果、両者ともに高い相関性が認められた。このことから、マイクロ繊維シート捕集材で捕集された粒子状物質質量および B(a)P 含有量は、1週間程度の大気環境指標となり得ることが示唆された。
- (5) ミクロ繊維シート捕集材で捕集された B(a)P 含有量と、2.5 μ m カットのエアサンプラーで捕集された PM_{2.5} 中の B(a)P 濃度との比較を行った結果、高い相関性は見られなかった。
- (6) 交通状況の異なる多点での大気モニタリングの結果、幹線道路交差点付近の粒子状物質質量が高い値を示した。マイクロ繊維シートを用いた大気モニタリング法は、一般局などの定点観測では見落とす懸念のある高濃度地域を推定するための有効な方法となり得ることが示唆された。

参考文献

- 1) M. Saito and N. Otsuka: Study on Simple Monitoring Method for Atmospheric Environment by Using Leaves of Roadside Trees, *J. Jpn. Soc. Atmos. Environ.*, **38(1)**, 26-34 (2003)
- 2) 大塚尚寛・関本善則・芳賀 渉：土壌中のベンゾ(a)ピレン含有量の季節変動, *安全工学*, **35(2)**, 129-135 (1996)
- 3) 齊藤 貢・高橋宏卓・大塚尚寛・関本善則：固定発生源からの排ガス中に含まれるベンゾ(a)ピレンおよび重金属類の測定と拡散予測, *安全工学*, **37(5)**, 327-334 (1998)
- 4) H. L. Falk, I. Markul, P. Kotin and A. Miller: Aromatic Hydrocarbons IV. Their Fate Following Emission into the Atmosphere and Experimental Exposure to Washed Air and Synthetic Smog, *A.M.A. Arch. Ind. Health.*, **13**, 13-17 (1956)
- 5) Y. Matsuda and M. Kuratsune: Photochemical Oxidation of Benzo[a]pyrene, *Air & Wat. Pollut. Int. J.*, **10**, 805-811 (1966)
- 6) B. D. Tebbens, J. F. Thomas and M. Mukai: Fate of Arenes Incorporated with Airborne Soot, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **27**, 415-422 (1966)
- 7) J. F. Thomas, M. Mukai and B. D. Tebbens: Fate of Airborne Benzo[a]pyrene, *Environ. Sci. Tech.*, **2**, 33-39 (1968)
- 8) 広野富雄・松下秀鶴・嵐谷奎一・朝来野国彦・大平俊男：自動車専用トンネル、交差点および走行自動車内空気中のベンゾ(a)ピレンおよび重金属について, *大気汚染研究*, **12(4)**, 1-7 (1977)
- 9) 環境省：平成 13 年度地方公共団体等における有害大気汚染物質モニタリング調査結果について, *官公庁公害専門資料*, **38(1)**, 153-166 (2003)