

富山県立大学 ○奥川光治 能登勇二 富山県立大学短大部専攻科 野坂広恵  
富山大学工学部 下原ひとみ 北國銀行 庄田麻衣子 テイカ製薬 宮本希

## 1. はじめに

屋根流出雨水は、都市域における屋根面積の比率の大きさと大気汚染の影響による流出濃度の高さから、ノンポイント汚染において注目されるとともに、大都市部の水資源としての活用、地下への浸透も図られているが、従来あまり研究が実施されていない。本論文は、屋根流出雨水水質のうち2～5環のPAHsと変異原性に焦点をあて実施した調査結果から、時間変動を中心に流出特性を解明したものである。

## 2. 調査・分析方法

調査地点は富山市近郊の住居専用地域であるが、周辺には梨畑が広がっている。瓦葺き一戸建て住宅2階の屋根約9m<sup>2</sup>の流出雨水を、5Lガラス瓶1本ずつに連続して採取した。調査は2000年7月25日と11月15～17日に実施した。以下、それぞれ調査0007、調査0011とする。分析項目はpH、電気伝導率(EC)、懸濁性物質質量(SS)、260nmの紫外線による吸光度(E<sub>260</sub>)、化学的酸素要求量(COD<sub>Cr</sub>)、各種陰イオン・陽イオン、PAHs、変異原性(Ames test)等である。

PAHsの分析および Ames test ではグラスファイバーフィルター(ADVANTEC製, GB140)で濾過して分画した溶存態(Sol.)ならびに懸濁態(Part.)のサンプルについて、以下の前処理をしたのち分析を行なった。すなわち、溶存態サンプル4L(硫酸(1+100)でpH2に調整)および8LをそれぞれWaters製のSep-pak plus CSP 800カートリッジで固相抽出を行ない、前者はジメチルスルホキシド(DMSO)で脱離し2mLに、後者はアセトンで脱離し4mLに定容した。アセトン溶液のうち2mLは揮散防止剤として50μLのDMSOを加えて窒素気流下、40～50℃でアセトンを蒸発させたのち、アセトニトリルで2mLとした。一方、懸濁態サンプルとして試料水12Lを濾過したグラスファイバーフィルターは真空凍結乾燥後、ジクロロメタン(DCM)でソックスレー抽出した。抽出液は硫酸ナトリウムのカラムで脱水後ロータリーエバポレータで濃縮し、DCMにより6mLに定容した。そのうち2mLは溶存態サンプルの場合と同様にアセトニトリルに溶媒置換した。さらにDCM溶液2mLを同様にDMSO溶液とした。このようにして得られた溶存態ならびに懸濁態サンプルのアセトンまたはDCM溶液、アセトニトリル溶液、DMSO溶液をそれぞれGC/MS、HPLC、Ames testの分析に供した。サンプルの濃縮倍率は2000倍である。

PAHsはGC/MS-SIM法によりNaphthalene, Acenaphthylene, Acenaphthene, Fluorene, Phenanthrene, Anthracene, FluorantheneとPyreneを、また蛍光検出HPLCを用いてアセトニトリル-水によるグラディエント法でBenzo[a]pyrene, Benzo[e]pyrene, Benz[e]acephenanthryleneを分析した。以下ではそれぞれNPT, ACNL, ACNT, FLRN, PNT, ANT, FLRT, PRN, BaP, BeP, BeAPと略記する。

Ames test は「衛生試験法・注解」(日本薬学会, 1990)に基づき、S9mix添加(+S9mix)、無添加(-S9mix)の両条件で、*Salmonella typhimurium* TA98およびTA100株を用いたプレインキュベーション法により行なった。したがって、試験条件はTA98/-S9mix, TA98/+S9mix, TA100/-S9mix, TA100/+S9mixの4条件である。Ames test の結果の評価は2段階で行なった。第1段階はMR値、すなわち、用量-反応関係が直線性を示す範囲で最大濃度における復帰変異コロニー数の平均値 $R_m(\text{rev} \cdot \text{plate}^{-1})$ と陰性対照の復帰変異コロニー数の平均値 $R_0(\text{rev} \cdot \text{plate}^{-1})$ との比 $R_m/R_0$ による評価であり、 $MR \geq 2$ を陽性、 $2 > MR \geq 1.5$ を擬陽性、 $1.5 > MR$ を陰性とした。なお、顕微鏡によりプレートを観察して試験菌株の生育阻害の有無を確認した。第2段階の評価は、 $MR \geq 1.5$ の場合、濃縮前の試料水 1L あたりに換算した誘発復帰変異コロニー数R

(net rev・L<sup>-1</sup>)を算出して行なった。

### 3. 調査結果および考察

**3. 1 調査0007** 調査0007では降り始めの降雨約10mmの屋根流出雨水を採取した。採取した期間は7月25日5時32分から8時34分までの約3時間であり、流出初期のサンプル1(S1)から採取終了時のサンプル15(S15)まで約5Lずつ連続して採取した。PAHsの分析と変異原性試験には上述したように大量の試料水が必要なので、S1から順番に3サンプルずつ等量混合したコンポジットサンプルを用いた。以下ではS1からS3までのコンポジットサンプルをCS1、S4からS6までのコンポジットサンプルをCS2、同様にCS3～CS5と表記した。なお、SSの分析もコンポジットサンプルを使用した。

既往の研究によると、屋根流出雨水の水質濃度は流出初期に高いと言われているが、調査0007では降り始めから2時間～2時間半経過したサンプルCS4からSS濃度が上昇し始めた。これは堆積物と降雨の状況によるものと思われる。すなわち、先行無降雨日数が8日と長かったうえに夏季の高温で堆積物が固着していたため、本格的に流出するまでに時間がかかったと考えられる。懸濁態のPAHs全成分の濃度はSS濃度に対応した変化を示した。すなわち、堆積物に吸着などにより含まれていたPAHsがSSとともに流出したと言える。一方、溶存態PAHs濃度は時間の経過とともに減少した。これは降雨中濃度の減少、抑留量の減少などが原因と考えられる。

Fig. 1～2は変異原性の時間変化を示したものである。図中のプロットは陽性または擬陽性を示したサンプルを示しており、陽性の場合にはプロットの近くに+を付した。陰性はプロットしていない。TA98の結果では溶存態の-S9mixの条件でのみ全サンプルとも陽性で、とくに流出初期のCS1で復帰変異コロニー数がやや多いことがわかった。また、代謝活性化した場合、変異原性が弱まり復帰変異コロニー数が減少し、流出後半では陰性となった。懸濁態サンプルはすべて陰性であった。TA100の結果では溶存態サンプルは陽性または擬陽性であり、代謝活性化により変異原性が弱まる傾向にあった。懸濁態サンプルでは堆積物が本格的に流出したサンプルCS5の+S9mixで擬陽性となっただけで、それ以外では陰性であった。

**3. 2 調査0011** 調査0011では15日11時50分～16日0時40分に4サンプル(S1～S4)を連続して採取した後、一旦雨があがったが、約15時間後の16日16時より再度降雨があり、17日1時19分までさらに15サンプル(S5～S19)を連続して採取した。とくに、17日0時(S8)以降の降雨強度が大きかった。各サンプルの採取量は約5Lであり、この間の降水量は約11mmである。PAHs、SSの分析と変異原性試験にはサンプルS1～S3のコンポジットサンプル(CS1)、S4(便宜的にCS2とする)、以下3サンプルずつのコンポジットサンプル(CS3～CS7)を用いた。

調査0011の降雨に先立ち、11～13日に20mmの先行降雨があり、先行無降雨日数は2.5日であった。そのため、堆積物は降雨初期から流出しやすい状況にあった。1回目の降雨時(CS1～2)から2回目の降雨初期(CS3)までSSは高濃度を維持したが、その後急激に減少した。濁度についても同様で2回目の降雨初期(S5)まで高濁度であった。このように調査0011では降雨初期に堆積物が流出する典型的なパターンが認

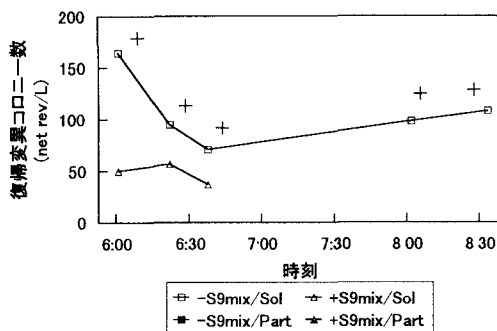


Fig 1 屋根流出雨水の変異原性の時間変動 (調査0007, TA98).

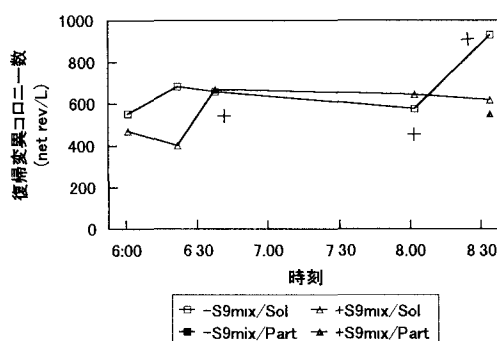


Fig 2 屋根流出雨水の変異原性の時間変動 (調査0007, TA100).

められた。PAHs全成分量は懸濁態も溶存態も調査0007よりかなり高濃度であった。夏季に低く、晩秋から冬季に高い傾向は降雨や大気でも認められており、冬季における化石燃料消費量の増加や夏季におけるPAHsの光分解が原因と考えられている。また、懸濁態PAHs濃度は基本的にはSS濃度に対応した変化を示し、流出初期で高かったが、サンプルCS3まで高濃度であったSSとは異なり、CS3から減少し始めた。このことはPAHsが流出しやすい堆積物に多く含まれていたことを示している。一方、溶存態PAHsはサンプルCS1で最大濃度を示し、その後時間の経過とともに減少した。これはCS1で特異的に高濃度であったACNTの影響でもあるが、調査0007と同様に降雨中濃度と抑留量の減少などに基づくと考えられる。

変異原性の時間変化をFig. 3~4に示した。図から以下の特徴をあげることができる。(1)調査0007より変異原性が強く、復帰変異コロニー数が多かった。これはPAHs濃度の傾向と対応している。(2)流出初期のサンプルCS1で復帰変異コロニー数が多く、CS3以後懸濁態も溶存態も減少傾向を示した。CS3まで高濃度であったSSとは異なり、この点もPAHsと同様であった。(3)TA98/-S9mixを除く3条件では全体として懸濁態より溶存態サンプルの方が変異原性が強く、調査0007と同様であった。

ただし、流出初期の懸濁態PAHsが高濃度のときは懸濁態サンプルの変異原性が強くなった。すなわち、TA98でもTA100でも+S9mixの条件では流出初期のサンプルCS1でのみ溶存態より懸濁態サンプルの方が復帰変異コロニー数が多く、CS3以降では溶存態サンプルの方が復帰変異コロニー数が多かった。また、TA100/-S9mixでは溶存態はすべて陽性であったのに対し、懸濁態は流出初期でのみ陽性であった。一方、TA98/-S9mixでは他の条件と違い、懸濁態サンプルは5サンプルとも陽性または擬陽性であったのに対し、溶存態はサンプルCS1とCS3で擬陽性、陽性を示すのみであった。(4)代謝活性化をすると、溶存態のTA98と懸濁態のTA100では変異原性が強まったのに対し、懸濁態のTA98と溶存態のTA100では変異原性が弱まった。このように一定の傾向が得られなかったのは調査0011の屋根流出雨水には種々様々な物質が高濃度で含まれており、それらの複合した効果に変異原性試験の結果に現われたためと思われる。

#### 4. おわりに

屋根流出雨水水質に関して2回の調査(調査0007および0011)を実施した。2~5環のPAHsと変異原性に焦点をあて、時間変動を中心に流出特性を解明した。得られた結論は次のとおりである。(1)既往の研究によると、SS濃度は流出初期が高いと言われているが、調査0007では堆積物が本格的に流出し始めるまで降雨開始から2時間~2時間半経過していた。これは堆積物と降雨の状況によるものである。調査0011では降雨初期から堆積物が流出しやすい状況にあり、流出初期の濃度が高いという典型的な流出パターンが得られた。(2)懸濁態PAHs濃度はSS濃度に対応した変化を示したのに対し、溶存態PAHs濃度は降雨中濃度の減少、抑留量の減少などにより時間の経過とともに減少した。(3)PAHsと変異原性との関連は試験条件によっては不明確なこともあったが、多くの場合類似の変化傾向が認められた。屋根流出雨水が示す変異原性の主因のひとつは多数のPAHsやその誘導体の複合した効果と思われる。

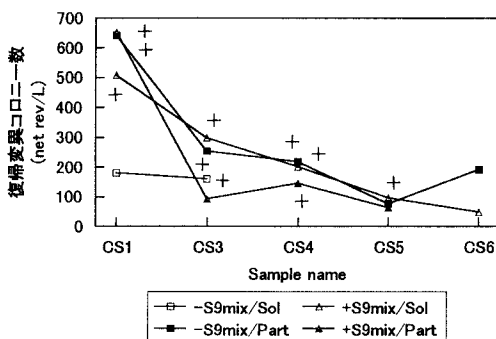


Fig. 3 屋根流出雨水の変異原性の時間変動 (調査0011,TA98).

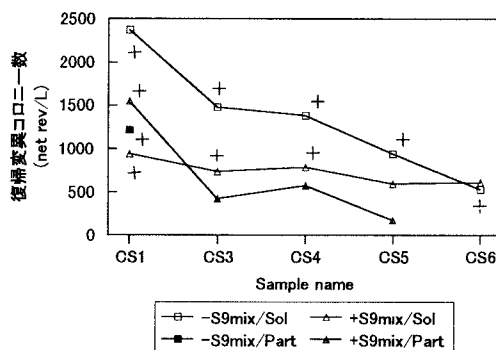


Fig. 4 屋根流出雨水の変異原性の時間変動 (調査0011,TA100).