

B-25

詳細調査による降水の変異原性と多環芳香族炭化水素濃度に関する研究

富山県立大学短期大学部 ○奥川光治 田嶋寛史

富山大学工学部 高倉裕子 森口舞子 防衛大学校 宮崎徳明

1. はじめに

降水は大気汚染物質の水環境への流入経路であり、種々の物質を含んでいる。多環芳香族炭化水素(PAHs)はおもに石油や石炭の燃焼に伴って大気中に放出されるため、有機微量汚染物質の中でも広く大気や降水から検出される物質である。しかも、その一部は発ガン性や内分泌攪乱性があることが指摘されたり、疑われたりしている。著者らはここ数年、水環境中における有機微量汚染物質の動態を解明する一環として、降水や屋根流出雨水に注目して、変異原性やPAHsについて、時間変化、季節変化や地域変動を解明してきた。本報では、降水の変異原性ならびにPAHs濃度に関して2001年8月から2002年5月にかけて実施した詳細調査の結果から季節変動特性について報告する。

2. 調査・分析方法

調査地点は富山県射水郡小杉町の住宅団地内にある富山県立大学内に設けた。小杉町は富山市と高岡市の中間にあたり都市近郊の地域である。降水の採取には直径39cmのステンレス製ボールまたはステンレス板から製作した採取装置を使用した。設置高さは地面からそれぞれ1m, 1.5mであり、降水の開始時に設置した。雪の場合は約23℃の恒温室で自然に溶解した。調査は2001年8月から実施しており、現在も継続中である。分析項目は変異原性(Ames test)、PAHsの他に、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_{260})、全有機炭素量(TOC)、各種陰イオン・陽イオン等である。

PAHsの分析および Ames test (奥川, 2002)ではグラスファイバーフィルターで濾過して分画した溶存態ならびに懸濁態のサンプルについて、固相抽出またはソックスレー抽出などの前処理をしたのち分析を行った。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法によりBenzo[a]anthracene, Chrysene, Benzo[e]pyrene, Benzo[e]acephenanthrylene, Benzo[k]fluoranthene, Benzo[a]pyrene, Dibenzo[a,h]anthracene, Benzo[ghi]perylene, Indeno[1,2,3-cd]pyrene, Coroneneを分析した。以下ではそれぞれNPT, ACNL, ACNT, FLRN, PNT, ANT, FLRT, PRN, BaA, CRS, BeP, BeAP, BkF, BaP, DBahA, BghiPRL, I123cdP, CRN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った。Ames test の結果の評価は2段階で行なった。すなわち、MR値による陽性、擬陽性、陰性の判定をしたのち、陽性、擬陽性の場合には濃縮前の試料水 1L あたりに換算した誘発復帰変異コロニー数 $R(\text{net rev} \cdot \text{L}^{-1})$ を算出した。

3. 調査結果および考察

3. 1 変異原性

原則として月1回のサンプルを用いて変異原性試験を実施した。ただし、2002年3月18日のサンプルは黄砂の影響を受けてSS成分が非常に多かったため、同3月26日のサンプルも変異原性試験に供した。Fig. 1, 2 に誘発復帰変異コロニー数の経月変化を示す。図において誘発復帰変異コロニー数が正の値になっているところは変異原性が陽性または擬陽性のサンプルであり、0 になっているところは陰性のサンプルである。溶存態サンプルでは、-S9mixの条件で陽性または擬陽性となることが多く、TA98株では10月から3月まで陽性であった。また、TA100株では10月を除いて陽性または擬陽性であった。いずれも12月をピーク

とした冬季と黄砂の影響を受けた3月18日の変異原性が強いのが特徴である。S9mixを添加し、代謝活性化をした場合は変異原性が弱まる傾向にあった。懸濁態サンプルで変異原性が認められることは溶存態サンプルより少なかったが、変異原性が認められるのは冬季であった。すなわち、-S9mixの条件で、TA98株では11月から2月まで陽性、TA100株では12月と2月のみ陽性または擬陽性であった。また、代謝活性化をした場合、溶存態サンプルと同様に変異原性が弱まるか消失した。

3. 2 PAHs

各月2～4回の降水を採取し、PAHsの分析を行なった。各サンプルの採取量を考慮して重加平均をとり、PAHs濃度の月平均値を求めた。Fig. 3 にPAHs全成分の月平均濃度の季節変動を示した。溶存態で $23 \sim 270 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 、懸濁態で $14 \sim 470 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 、総量で $42 \sim 700 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ と変動が大きく、11月から3月の冬季に高くなった。冬季にPAHs濃度が高くなるのは過去の調査でも認められており、これは化石燃料消費量の増大や夏季におけるPAHsの光変換などが関連していると思われる。図中のS/Tは溶存態の総量に対する比率であり、0.18～0.67の範囲で変化した。冬季における懸濁態PAHsの増加が溶存態の増加よりも大きいのに対応して、S/Tは冬季に低下した。代表的な成分のS/T比を見ると、S/T比の全期間平均値は各PAHの水溶解度を反映して、NPT 0.79, PNT 0.64, FLRT 0.50, CRS 0.18, BaP 0.05, CRN 0.01などとなっており、低分子ほど大きくなった。

PAHsの組成について言うと、溶存態(Fig. 4)ではNPTが14～62%(平均28%)で最も多く、次いでPNT 12～29%(24%), PRN 3.6～19%(14%), FLRT 5.3～17%(12%)が多く、5環以上のものは少なかった。NPTが冬季に減少したのに対し、PNT, FLRT, PRNは冬季に増加した。NPTが夏季に多いのは気温の上昇に伴う蒸発量の増加によると考えられる。懸濁態ではBeAP 5.1～19%(平均15%), I123cdP 0～15%(11%), BeP 4.6～16%(11%), PRN 8.0～20%(11%)などとなっており、他のPAHsもNPTからCRNまで無視できない程度に含まれていた。しか

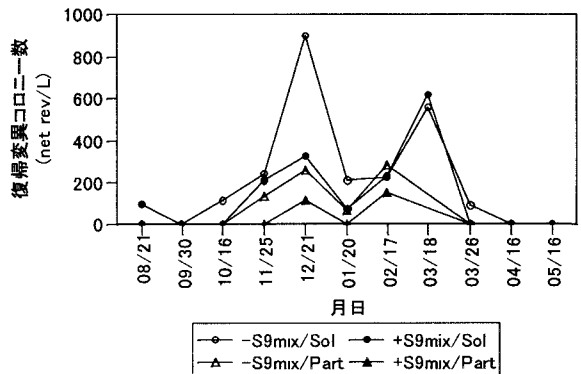


Fig. 1 降水の変異原性の季節変動(2001-2002) TA98

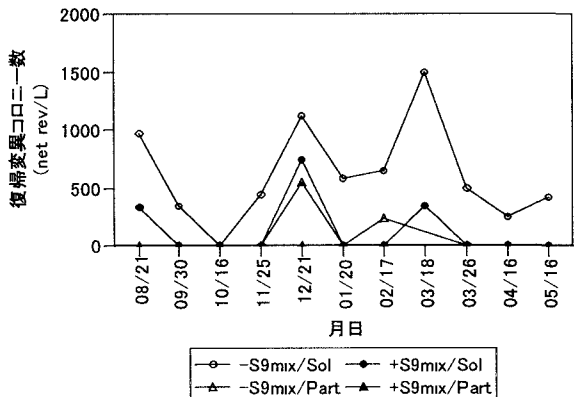


Fig. 2 降水の変異原性の季節変動(2001-2002) TA100

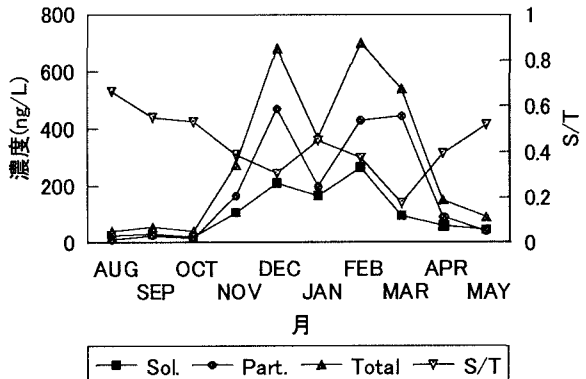


Fig. 3 降水中PAHs濃度の季節変動(2001-2002) (全成分)

し、NPTを除くFLRNまでの低分子の比率は小さかった。PAHsの発生源はおもにディーゼル車など自動車排ガスや工場、家庭などから排出される燃焼排ガスであると考えられ、ガス状および粒子状で排出されており、粒子状のものは不完全燃焼で生成した黒煙(炭素)粒子の表面に吸着されている。以上の結果は、低分子のPAHsではガス状で排出されたり、粒子状で排出された後気化し、降水に取り込まれる比率も一定量あること、高分子のPAHsでは粒子状で排出され、降水に取り込まれる比率が多いことを示している。

3. 3 変異原性とPAHs

以上見たように変異原性とPAHs濃度の季節変動は非常に類似した傾向を示した。これは過去の調査においても認められており、変異原性を発現する原因物質として排気ガス由来のPAHsやその誘導体を示唆してきた(奥川・天野, 1998)。今回を含めて今までの降水に関する調査結果の特徴は、溶存態サンプルが-S9mixの条件下で変異原性を示すことである。これはニトロ化されたPAHs(NPAHs)によるものと思われる。すなわち、燃焼過程や環境中において容易にPAHsがニトロ化されると言われており、大気中に70種以上のNPAHsが存在していること(常盤, 1991)、道路路面排水の遺伝子毒性に関する調査結果からもNPAHsの存在が示唆されている(小野ら, 1997)ことから、降水中にもNPAHsが存在すると考えられる。一方、NPAHsは-S9mixの条件でより強い変異原性を示すことが知られており、ニトロ基による極性の増加のため水溶解度が大きいことを勘案すると、-S9mixの条件下で溶存態サンプルが変異原性を示すという本研究の特徴と一致する。このように降水が示す変異原性とPAHsやNPAHsとの関連が示唆されるが、PAHs以外の物質の化学分析による解明なども含めてさらにデータの蓄積が必要である。

4. おわりに

2001年8月から2002年5月にかけて実施した降水に関する詳細調査の結果から、降水の変異原性(Ames test)とPAHs濃度の季節変動特性について解明した。得られた結論は以下のとおりである。(1)溶存態サンプルでは直接変異原性が陽性または擬陽性となることが多かった。懸濁態サンプルで変異原性が認められることは溶存態サンプルより少なかった。(2)代謝活性化をした場合は変異原性が弱まる傾向にあった。(3)降水の変異原性は冬季に強く、夏季に弱い傾向を示した。(4)PAHs全成分の月平均濃度は溶存態で23~270ng・L⁻¹、懸濁態で14~470ng・L⁻¹、総量で42~700ng・L⁻¹と大きく変動し、11月から3月の冬季に高くなった。(5)溶存態PAHsの組成ではNPT, PNT, PRN, FLRTが多く、5環以上のものは少なかった。懸濁態ではBeAP, I123cdP, BeP, PRNなどが多く、他のPAHsも無視できない程度に含まれていた。(6)変異原性を発現する原因物質は排気ガス由来のPAHsやNPAHsである可能性が示唆された。

5. 参考文献

奥川・天野(1998)環境衛生工学研究, 12(3)。奥川(2002)水環境学会誌, 25(1)。小野ら(1997)水環境学会誌, 20(11)。常盤(1991)大気汚染学会誌, 26(6)。

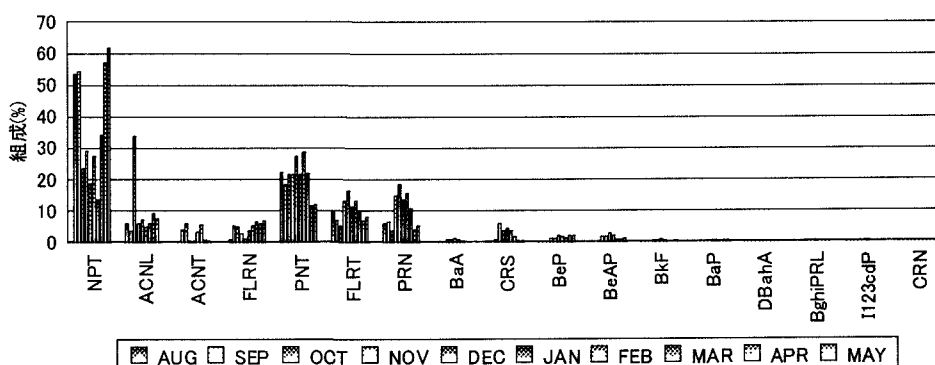


Fig. 4 Sol-PAHsの組成(2001-2002)