

## 降水の変異原性・多環芳香族炭化水素濃度の季節変動と気象条件

富山県立大学短期大学部 ○奥川光治・田嶋寛史・蒲生優子  
三屋久美・立川智哉

## 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2003年1月まで実施した詳細調査の結果について、昨年に引き続いて報告する。今年度は特に、降水の変異原性・PAHs濃度の季節変動に及ぼす気象条件の影響に関して解明する。

## 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である。調査は2001年8月から2003年1月まで、各月1~4回実施した。採取期間は短いときで10時間、長いときは20日間程度であり、原則として降水時にのみ採取装置を設置した。また、採取期間が長いときでも半日以内で採取して5Lガラス瓶に移し、保冷したのち、サンプルをコンボジットして分析した。雪の場合は約23℃の恒温室内で自然に溶解した。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(Sol)ならびに懸濁態(Part)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なった。PAHsはGC/MS-SIM法によりNaphthalene, Acenaphthylene, Acenaphthene, Fluorene, Anthracene, Phenanthrene, FluorantheneとPyreneを、また蛍光検出HPLC法によりBenzo[a]anthracene, Chrysene, Benzo[e]acephenanthrylene, Benzo[k]fluoranthene, Benzo[a]pyrene, Benzo[e]pyrene, Benzo[ghi]perylene, Indeno[1,2,3-cd]pyrene, Dibenzo[a,h]anthracene, Coroneneを分析した。

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。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のち、同3月26日のサンプルも変異原性試験に供した。Fig. 1に2001年8月から2002年11月までの誘発復帰変異コロニー数の経月変化の一例を示す。横軸の年月日はサンプリングの開始日である。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2001年10月から2002年3月までと2002年9月以降が陽性または擬陽性であった。また、TA100株では2001年10月と2002年6～8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ほとんど冬季であった。すなわち、-S9mixの条件で、TA98株では2001年11月から2002年3月18日までと2002年9月が陽性、TA100株では2001年12月、2002

年2月と3月18日が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。変異原性と次節で示すPAHs濃度の季節変動は非常に類似した傾向を示した。昨年度の報告(奥川ら, 2002)では、データ数は少なかったが同様に示したので、ここでは詳細は省略する。

### 3. 2 PAHs

Fig. 2にはPAHs全成分合計濃度の季節変化が示されている。溶存態で $17.2 \sim 296 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 、懸濁態で $8.77 \sim 1180 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 、総量(Total)で $42.6 \sim 1320 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ であり、10月から4月の、おもに冬季に高くなることと総量濃度が高くなるときは懸濁態の増加が著しいことがわかる。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いる。しかし、詳細にグラフを見ると、例えば1年目の12月や1月のように同じ月でも濃度の変動が大きいこと、また冬季でも1年目より2年目の方が濃度が低いことがわかる。

降水中のPAHs濃度に影響する因子として発生量、長距離輸送による越境汚染、環境中での消滅、降水量、降水(降雨)強度などが考えられる。まず、ここでは降水量と降水強度について考える。大気中の初期PAHs濃度が同じ場合、総降水量が多いと希釈効果のため降水中PAHs濃度は低くなる。また、総降水量が同じでも降水時間が短い場合と長い場合を比較すると、長い場合はその間に発生源からさらにPAHsが排出され、それも降水中に取り込まれるので、降水中PAHs濃度は高くなる。よって、どれだけの降水時間(降水の認められた時間)に、どれだけの降水量があったのか、すなわち、平均降水強度により降水中のPAHs濃度が規定されることになる。逆に、降水中の濃度と平均降水強度を乗じて単位時間あたりのPAHs降下量(PAHs平均降下量)を求めれば、降水強度の影響を排除して季節変化を見ることができると考えられる。PAHs平均降下量は降水時間に、平均してどれだけの降下量があったのかを示しており、より大気濃度を反映していると考えられる。

しかし、実際には降水時間を正確に評価することは困難である。ここでは、時間降水量として0.5mm以上を観測した時間帯に前後2時間ずつを加えて降水時間とし、その間の降水量を降水時間で除し、平均降水強度とした。Fig. 2にはこのようにして求めた平均降水強度も示した。もちろん他の要因の影響もあると思われるが、2002年1月15日のように平均降水強度が大きくてPAHs濃度が低いときがある一方、2001年12月6日、2002年2月17日と3月18日のように平均降水強度が小さくてPAHs濃度が高いときが認められる。

Fig. 3は前述したように降水中の濃度と平均降水強度を乗じて求めたPAHs平均降下量の季節変化を見たものである。1年目の冬季は、濃度で評価すると大きなピークであった2～3月が平均降下量では相対的に低下し、12月と1月とに大きなピークを示した。また、2年目の冬季は概して1年目より平均降水強度が大きかったため、平均降下量で評価すると1年目との差は小さくなった。5～9月の夏季も平均降水強度が大きい傾向であったため、平均降下量で評価すると濃度の場合より冬季との差は小さくなったが、それでも

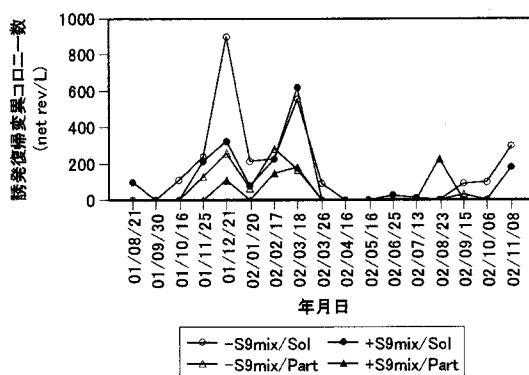


Fig.1 降水の変異原性の季節変動  
TA98

冬高夏低の傾向は明瞭である。

以上のようにPAHs平均降下量は冬高夏低の傾向を示すが、これには冬季における化石燃料消費量の増大や夏季におけるPAHsの光変換による消滅などが関連していると思われる。例えば、気温との関連を見ると、平均気温で10℃、最低気温で5℃程度以下になると、PAHs平均降下量は増大してくる。しかし、冬季において個々の変動が大きい理由は何であろうか。PAHsの発生源として富山県や石川県など国内とともに東アジア諸国も考えら

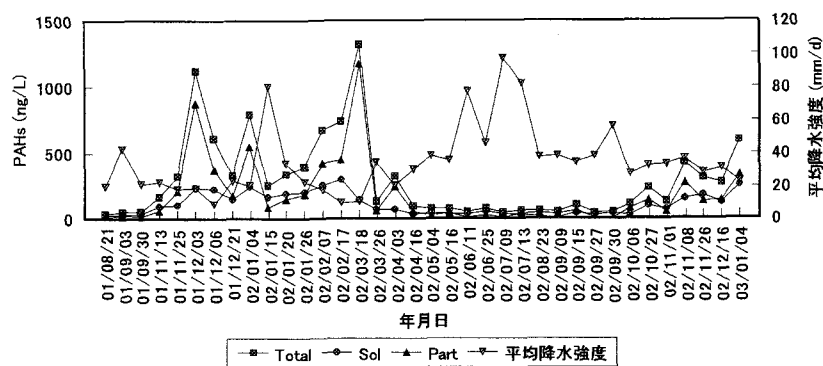


Fig.2 PAHs濃度の季節変化と平均降水強度

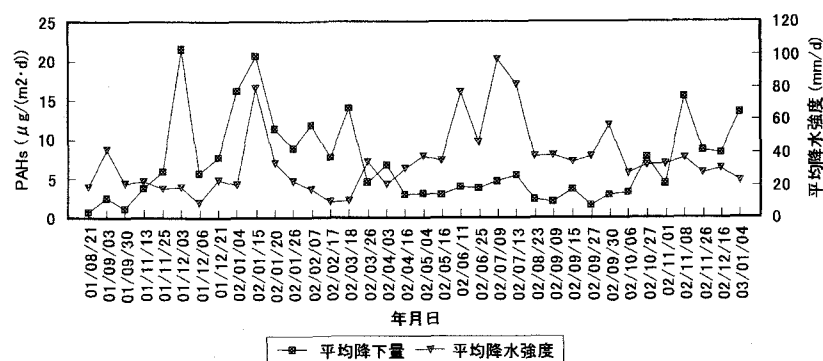


Fig.3 PAHs平均降下量の季節変化と平均降水強度

れるが、鵜野(2003)は大気中における硫酸塩濃度の変動の解析から、大規模な越境汚染が生じる気象条件として2つのパターンを示した。すなわち、一つは大陸にあった高濃度の汚染気塊が低気圧の東進により日本列島にまで伸びてくるパターンであり、もう一つは強い西高東低の気圧配置が数日継続した後に南高北低の気圧配置となり、強い西風で高濃度大気塊を一直線に西日本に運ぶパターンである。Fig. 3でPAHs平均降下量がとくに大きくなった調査時の気圧配置の概況(Tableは講演時に示す)を見ると、例えば2001年12月3日、2002年1月4日と1月15日などいずれも大陸にあった低気圧が日本付近を通過するパターンであった。逆に、冬季でも比較的PAHs平均降下量が小さかった2001年12月6日と12月21日は上記のいずれのパターンでもなかった。このようにPAHs平均降下量の変動は冬高夏低という大きな季節変動と越境汚染の影響による細かな変動が重なっている可能性が高い。

#### 4. おわりに

2001年8月から2003年1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濃度の季節変動に及ぼす気象条件の影響に関して解明した。得られた結論は以下のとおりである。(1)降水の変異原性は冬季に強く、夏季に弱い傾向を示した。(2)降水中のPAHs濃度も冬季に高く、夏季に低い傾向を示した。(3)降水強度による濃度のばらつきを排除するため、平均降水強度を求め、さらに濃度と平均降水強度を乗じてPAHs平均降下量を算出した。平均降下量で見ても冬高夏低という季節変動の傾向が明瞭であった。(4)PAHs平均降下量の細かな変動を気圧配置の概況から解析し、越境汚染の影響の可能性が示唆された。

#### 5. 参考文献

奥川(2002)水環境学会誌, 25(1). 奥川ら(2002)環境工学研究フォーラム. 鵜野(2003)大気環境学会誌, 38(1).