

降水中の有機微量汚染物質の時間変動特性

富山県立大学短期大学部 環境工学科 奥川 光治

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。中でも有機化合物は微量でも生物の体内に蓄積され、毒性を発現する可能性があり、人の健康への影響と生態系への影響が懸念されている。

多環芳香族炭化水素(PAHs)はおもに石油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。しかし、大気中から検出されるPAHsは100種以上と言われており(常盤, 1992)、そのすべてを同定して毒性を議論することは現実的ではないので、本研究では有機微量汚染物質による毒性の総括的指標の1つとして変異原性にも着目した。変異原性とは遺伝子に損傷を与え、突然変異を起こす性質のことであり、発ガン性と強い相関を示す。しかも変異原性試験は簡易な試験法であるため、発ガン性試験のプレスクリーニング試験あるいは代替指標として用いられている。

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、降水の変異原性や降水中のPAHsについて、季節変化や地域変動を解明してきた(奥川・天野, 1998; 奥川ら, 1999)。

本論文では、降水のPAHs濃度および変異原性に焦点をあて、降り始めから降り終わりまでの時間変動特性を明らかにし、その影響要因を解析することを目的とした。

2. 調査・分析方法

調査期間は1998年8月12~16日、11月9~10日、11月16~18日であり、それぞれ調査98A、調査98B、調査98Cとする。降水の採取地点は富山県射水郡小杉町にある富山県立大学内の2階建て建物の屋上である。降水の採取には直径39cmのステンレス製ボールまたは90cm×60cmのステンレス板から製作した採取装置を使用した。採取場所にはビニールシートを敷き、雨滴の跳ね返りによる堆積物の混入を防いだ。

分析項目はpH、電気伝導率(EC)、懸濁性物質(SS)、紫外部吸光度(E_{260})、化学的酸素要求量(COD_{Cr})、各種陰イオン・陽イオン、PAHs、変異原性(Ames test)等である。PAHsはGC/MS-SIM法によりフルオランテンとピレンを分析した。Ames testは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(日本薬学会, 1990)。したがって、試験条件はTA98/-S9mix(-98)、TA98/+S9mix(+98)、TA100/-S9mix(-100)、TA100/+S9mix(+100)の4条件である。PAHsの分析と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、図1に示す前処理をしたのち分析を行なった。

変異原性試験の定性的な評価基準は表1のとおりとした。一方、変異原性を定量的に評価するため陽

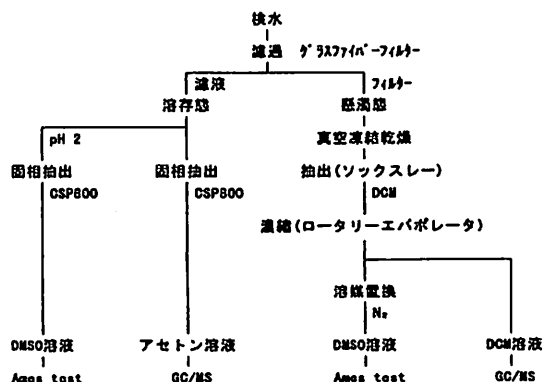


図1 サンプルの前処理手順。

表1 変異原性の評価基準.

記号	定義
++	陽性, $2.0 \leq MR$ 値
+	擬陽性, $1.5 \leq MR$ 値 < 2.0
-	陰性, $0.7 \leq MR$ 値 < 1.5
T	生育阻害, 顕微鏡またはMR値 < 0.7
MR 値 = $\frac{\text{試料の復帰変異コロニー数}}{\text{陰性対照の復帰変異コロニー数}}$	

表2 降水サンプルの採取日時.

サンプル番号	開始年月日	開始時刻	終了年月日	終了時刻
98/08/12-1	98/08/12	08:35	98/08/12	11:10
98/08/12-2	98/08/12	11:10	98/08/12	18:00
98/08/12-3	98/08/12	18:00	98/08/13	10:55
98/08/12-4	98/08/13	17:30	98/08/14	09:00
98/08/12-5	98/08/15	13:30	98/08/16	10:40
98/11/09-1	98/11/09	19:15	98/11/09	20:45
98/11/09-2	98/11/09	20:45	98/11/10	05:50
98/11/16-1	98/11/16	21:00	98/11/17	03:30
98/11/16-2	98/11/17	03:30	98/11/17	11:30
98/11/16-3	98/11/17	14:30	98/11/18	10:50

性物質換算量を求め

た. すなわち, まずサンプルの復帰変異コロニー数から陰性対照の復帰変異コロニー数を差し引き, サンプル1あたりの純コロニー数 (net rev/L) を求め, 次にそれを陽性物質

表3 調査時の降水条件.

調査開始日 サンプル番号	採取した 降水量 mm	降り始めから 採取開始までの 降水量 mm	先行無降雨 時間	先行降雨			先行降水量 mm	
				月日	降水量 mm	最大降雨 強度 mm/h	5日間	10日間
98/08/12-1	85	22	4 d 17 h	8/7	107	55	98	196
98/08/12-2	7	107						
98/08/12-3	67	114						
98/08/12-4	22	211						
98/08/12-5	17	0	1 d 23 h	8/12-14	233	55	232	339
98/11/09-1	12.5	0.5	6 d 14 h	11/3	3.0	3.0	0.0	3.0
98/11/09-2	5.0	13.0						
98/11/16-1	12.0	0.5	4 d 15 h	11/11-12 *	7.0	2.0	1.5	27.0
98/11/16-2	5.0	12.5						
98/11/16-3	32.5	17.5						

*: 11/13に0.5mmの降雨あり.

質1 μg あたりの純コロニー数 (net rev/ μg) で除すことにより陽性物質換算量 ($\mu\text{g/L}$) を求めた. 陽性物質として, -S9mixの条件では4-ニトロキノリン-1-オキシド (4-NQO) を, +S9mixの条件では2-アミノアントラセン (2-AA) を使用した.

3. 調査結果および考察

3.1 調査98A

1998年8月12~16日の降雨に対して5つのサンプルを採取した (表2~3). 図2(a)~(b)にその間の降雨強度とサンプリング装置の設置期間を示した. 先行降雨は8月7日の107mmであり, 先行無降雨時間は4日17時間であった. Sample 1 は12日の初期降雨22mmの後の8時35分から11時10分までの降雨である. Sample 2 では引き続き11時10分から18時まで採取したが, 降水量は7mmと少なかった. そのため Ames test用のサンプルを採取することができなかった. Sample 3 の設置期間は18時から13日10時55分までであるが, ほとんど13日9時以降の降雨である. Sample 4 は13日17時30分から14日5時までの降雨であり, Sample 5 は47時間の無降雨時間があつた後の16日4時から10時の降雨である. Sample 2 を除き, Sample 1, 3, 4, 5 の順に採取した降水量は少なくなった.

図3にフルオランテン濃度の時間変化を, また図4に Sample 1 を1としたときの相対濃度と相対降水量の逆数を示した. 相対降水量の逆数は Sample 1 の降水量に対して何分の1かを表わしている. 降水を採取した継続時間やその他の要因の影響もあるので単純にはいえないが, 一般に, 採取した降水量が少ないと降水中の物質濃度は高くなると考えられる. 単純に降水量が少ないためにその分高濃度になるとしたときのその倍率の目安として相対降水量の逆数を考えた. 溶存態 (S-FI) では時間の経過とともに減少する傾向が認められた. 上述したように降水量も減少傾向であったことを考えると, 一様な降雨であれば降り始めてさらに濃度が高くなり, その後の減少傾向も大きくなるといえる. 懸濁態 (P-FI) では Sample 2, 5で濃度が上昇した. これは Sample 2, 5で降水量が少なかったこと, またさらに Sample 5 では一旦雨があがり47時間の無降雨時間後のサンプルであることが原因と思われる. しかし, Sample 2 では相対降水量の逆数が12.1なのに対し, P-FIの相対濃度は1.25になっているにすぎず, 溶存態と同じように降り始めて濃度が高くなるといえる. 同様に Sample 5 では相対降水量の逆数が5であるのに

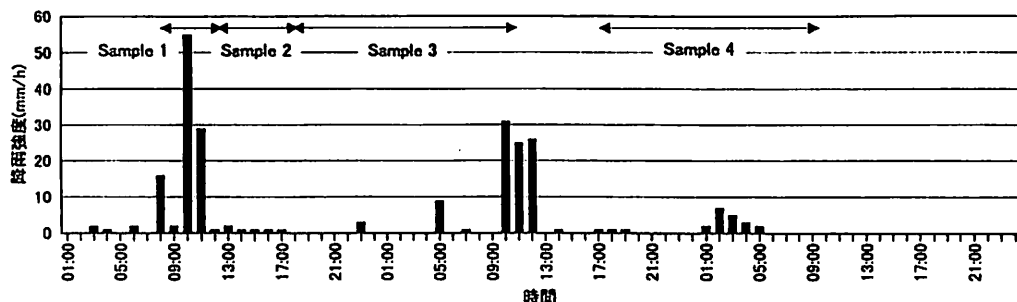


図2(a) 降雨強度とサンプリング時間(1998/8/12-14).

対し、P-FIの相対濃度は1.89になっているにすぎない。これには Sample 5 の先行無降雨時間が短いことも関係していると考えられる。いずれにしても溶存態に比べ懸濁態では降水量の多少の影響が大きかった。これは懸濁態の場合、乾性降下物の寄与があるためと考えられる。図には示さないが、ピレンについても同様の結果が得られた。

一方、定性的な変異原性の時間変化は表4のとおりである。陰性の場合、陽性物質量への換算は分析値のばらつきのため意味がないので、陽性、擬陽性あるいは HR 値 ≥ 1.3 のデータの多いTA100株の試験結果に対して陽性物質換算量を求め、さらに Sample 1 の陽性物質換算量を1として相対的変異原性強度を算出し、その時間変化を図5に示した。図から明らかなように Sample 1, 3, 4 と変異原性強度は低下したが、Sample 5 で再び上昇した。溶存態のTA100/S9mixでは Sample 1 よりも Sample 5 の方が変異原性が1.25倍になっているが、フルオランテンに関して述べたように Sample 5 の相対降水量の逆数が5であることを考慮すると、一様な降雨であれば降り始めの変異原性が強くなるといえる。

さらに、多くの基礎的水質項目でもPAHsや変異原性と同様に Sample 2, 5 で高くなる傾向を示した。

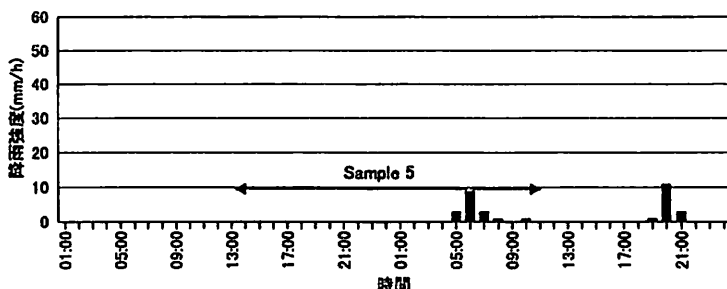


図2(b) 降雨強度とサンプリング時間(1998/8/15-16).

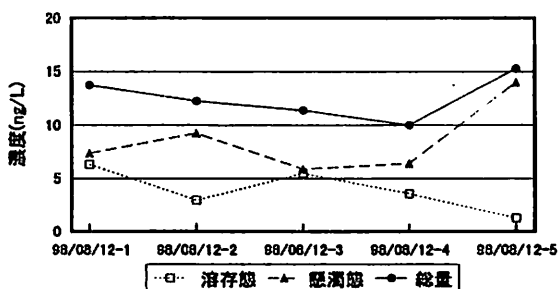


図3 Fluoranthene濃度の時間変化 (1998/8/12-16).

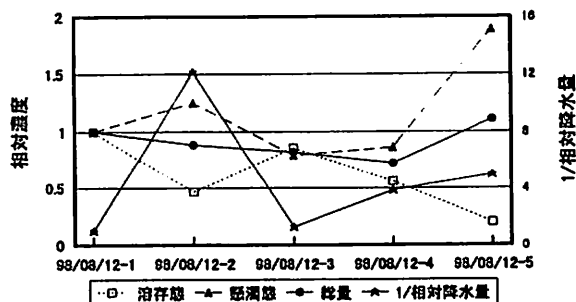


図4 Fluoranthene相対濃度の時間変化 (1998/8/12-16).

3.2 調査98B

1998年11月9日から10日にかけて2サンプルを採取した(表2~3). Sample 1 は9日の19時15分から20時45分までの降雨であり, Sample 2 は引き続いて10日の5時50分まで採取した降雨である. 採取した

降水量はそれぞれ12.5mmと5.0mmであり, Sample 2の方が降水量が少なかった. 採取期間の間に冬型の気圧配置となった. 先行無降雨時間は6日14時間と長く, 先行降雨は11月3日の3.0mmであった.

図6にフルオランテン濃度の時間変化を, 図7に相対濃度と相対降水量の逆数の時間変化を示した. 溶存態も懸濁態も Sample 1 より 2の方が濃度が上昇した. ピレンも同様の結果であった. また, 定性的な変異原性の時間変化(表4)および相対の変異原性強度の時間変化(図8)を見ると, Sample 1 より 2の方が変異原性が強くなっていることがわかる. しかし, これは Sample 1 より Sample 2の方が降水量が少ないためである. すなわち, Sample 2の相対濃度はS-FIで1.45, P-FIで1.17であり, 相対の変異原性強度では溶存態で1.19~1.38, 懸濁態で1.48~2.17であった. しかし, 相対降水量の逆数は2.5であり, 調査98Aと同様に一樣な降雨であれば降り始めの方が濃度が高くなり, 変異原性が強くなるといえる. さらに, 基礎的水質項目について見ると, 多くの項目でPAHs, 変異原性と類似の傾向を示した. しかし, Cl^- と Na^+ では冬型の気圧配置の影響のため Sample 2での増加が顕著であった.

3.3 調査98C

1998年11月16日から18日の間に3サンプルを採取した(表2~3). Sample 1の設置期間は16日21時から17日の3時30分までであるが, ほとんど2時から3時30分までの降雨である. Sample 2はその後11時30分までの降雨であり, 降水量は5.0mmと少なかった. Sample 3は17日の14時30分から18日の10時50分までの降雨である. この間に冬型の気圧配置が発達した. 先行無降雨時間は4日15時間, 先行降雨は1日から12日の7.0mmであった.

表4 降水の変異原性の時間変化.

調査開始日 サンプル番号	TA98/-S9mix 溶存態	TA98/-S9mix 懸濁態	TA98/+S9mix 溶存態	TA98/+S9mix 懸濁態	TA100/-S9mix 溶存態	TA100/-S9mix 懸濁態	TA100/+S9mix 溶存態	TA100/+S9mix 懸濁態
98/08/12-1	[-1.28]	[-0.84]	[-1.25]	[-0.92]	++[2.15]	[-1.36]	[-1.45]	+[1.50]
98/08/12-3	[-1.00]	+[1.50]	[-0.93]	[-1.45]	+[1.67]	[-1.30]	[-1.45]	[-1.27]
98/08/12-4	[-0.77]	[-1.45]	[-0.97]	[-1.32]	+[1.64]	[-1.18]	[-1.15]	[-1.18]
98/08/12-5	[-0.93]	[-1.48]	[-1.03]	[-1.48]	++[2.24]	[-1.32]	+[1.60]	[-1.18]
98/11/09-1	+[1.94]	++[3.48]	++[3.61]	++[2.30]	++[3.04]	[-1.39]	++[2.44]	+[1.51]
98/11/09-2	++[2.18]	++[4.21]	++[5.26]	++[2.55]	++[3.82]	+[1.87]	++[2.89]	++[2.17]
98/11/16-1	[-1.30]	+[1.88]	++[2.81]	[-1.38]	++[2.59]	[-1.37]	+[1.57]	[-1.17]
98/11/16-2	++[2.08]	++[3.96]	++[4.80]	++[2.71]	++[3.09]	+[1.78]	++[2.26]	+[1.76]
98/11/16-3	+[1.63]	[-1.34]	++[2.58]	[-1.21]	+[1.95]	[-1.32]	+[1.73]	[-1.22]

[]内はMR値.

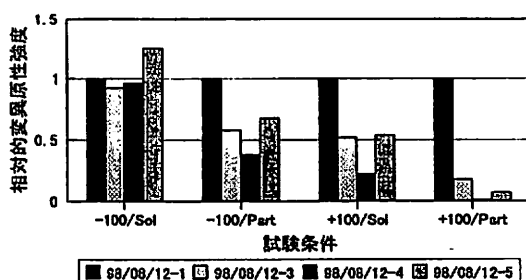


図5 Sample1の陽性物質換算量を1として求めた相対の変異原性強度の時間変化(1998/08/12-16).

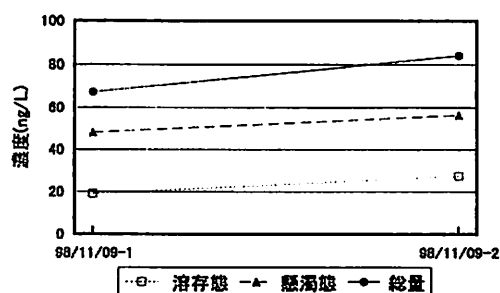


図6 Fluoranthene濃度の時間変化(1998/11/9-10).

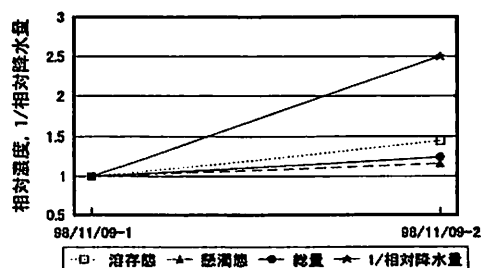


図7 Fluoranthene相対濃度の時間変化(1998/11/9-10).

フルオランテンの時間変化(図9~10)を見ると、溶存態では Sample 2 で少し増加し、Sample 3 で Sample 1 のレベルまで戻ったことがわかる。懸濁態では Sample 2 で大きく増加し、Sample 3 で Sample 1 のレベル以下まで減少した。この調査のときも Sample 2 で降水量が少なかったのが原因であり、溶存態では降雨強度が一樣であれば降り始めが高くなるであろう。しかし、懸濁態では Sample 2 で相対降水量の逆数が2.4に対し相対濃度は5.48であり、降水量の多少の影響以外の原因があると思われる。また同様に、Sample 3 では相対降水量の逆数が0.37に対し、相対濃度はS-FIで1.08、P-FIで0.62となっており、降水量の多少の影響以外の原因があると考えられる。Sample 2 から3にかけて風が強くなり、粒子状物質の混入が多くなったのが原因と思われる。また冬型の気圧配置になり、北西の季節風により大陸諸国からの大気汚染物質の影響を受けたことも原因の一つである可能性もある。なお、調査98A、98Bと同じように、ピレンについても同様の結果が得られた。

一方、定性的な変異原性の時間変化(表4)および相対の変異原性強度の時間変化(図11)においても、Sample 2 で変異原性が強くなっていることがわかる。Sample 2 では相対降水量の逆数が2.4に対し、相対の変異原性強度は溶存態で1.01~2.71、懸濁態で1.93~10.1とばらついており、全体的に見れば Sample 2 では降水量の少なかった分変異原性が強くなったと考えられる。逆に降雨強度が一樣であれば Sample 1 も2も同程度の変異原性を示すと思われる。また、Sample 3 では相対降水量の逆数が0.37に対し、相対の変異原性強度は溶存態で0.71~1.38、懸濁態で0.36~1.85であり、降水量の多少を補正したとしても Sample 3の方が変異原性が強い。これは上述したように Sample 2 から3にかけて風が強くなり粒子状物質の混入が多くなったことや北西の季節風により大陸諸国からの大気汚染物質の影響を受けたことが原因であろう。

また、多くの基礎的水質項目ではPAHs、変異原性と類似の傾向を示した。しかし、 Cl^- と Na^+ では調査98Bと同様に北西の季節風の影響のため Samp

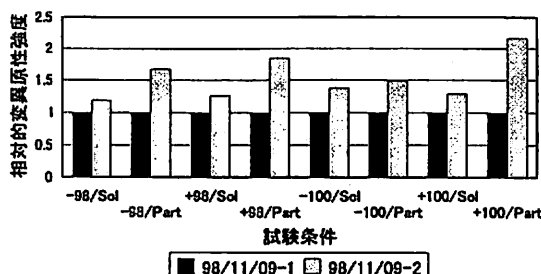


図8 Sample1の陽性物質換算量を1として求めた相対的変異原性強度の時間変化(1998/11/09-10).

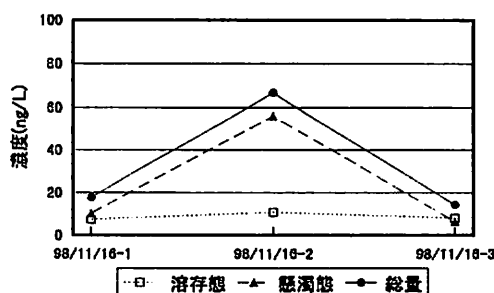


図9 Fluoranthene濃度の時間変化(1998/11/16-18).

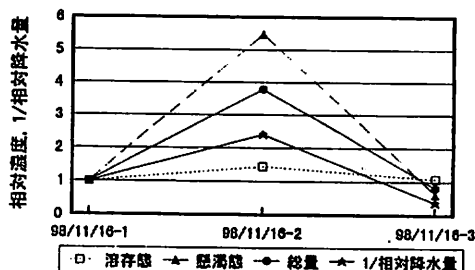


図10 Fluoranthene相対濃度の時間変化(1998/11/16-18).

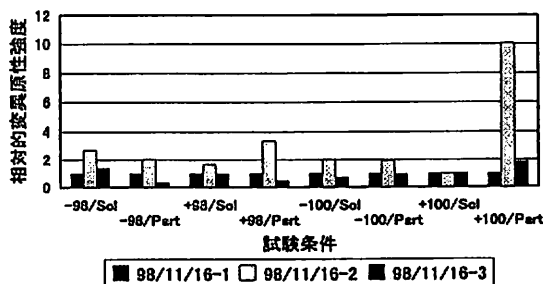


図11 Sample1の陽性物質換算量を1として求めた相対的変異原性強度の時間変化(1998/11/16-18).

le 3 でも顕著な増加となった。

4. おわりに

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、本論文では降水のPAHs濃度および変異原性に焦点をあて、降り始めから降り終わりまでの時間変化特性を、3回の調査結果から明らかにした。

得られた結論は以下のとおりである。(1)降水のフルオランテン、ピレン濃度と変異原性はよく似た時間変化特性を示した。ピレンには変異原性がなく、フルオランテンには-S9mixで変異原性がないので、両者の濃度で変異原性が説明できるわけではない。フルオランテンとピレンが降水中に存在するとき、多くの他のPAHsやそれらのニトロ誘導体も存在し、結果としてよく似た傾向で変異原性を発現するものと思われる。(2)降水中の汚染物質の濃度は一般に採取した降水量の多少の影響を受け、降水量が多いと希釈効果により濃度が低下し、降水量が少ないと濃度が上昇する。このことを考慮すると、フルオランテンとピレンの濃度は降り始めで高くなり、降雨の継続とともに低下する傾向にあった。変異原性も同様であった。(3)採取した降水量の多少の影響は溶存態よりも懸濁態で大きかった。これは懸濁態の場合、乾性降下物の寄与があるためと考えられる。(4)降水のフルオランテンとピレンの濃度、変異原性強度は、降雨の断続状態の影響を受け、雨が一旦あがった後再び降った場合、上昇した。また、風が強いと堆積していた粒子状物質の混入により懸濁態の濃度、強度が上昇した。(5)冬型の気圧配置になり、北西の季節風が強まると、大陸諸国からの大気汚染物質の影響を受け、降水のフルオランテンとピレンの濃度、変異原性強度が上昇する可能性が示唆された。

以上のように降水中の汚染物質の時間変化特性は降雨継続時間、採取した降水量の多少、降雨の断続状態、風向・風速など多くの要因の影響を受けている。変異原性試験や有機微量汚染物質の分析では大量のサンプルが必要なので、より単純な条件での降雨の採取は困難であるが、一定の降水量ごとのサンプリング、より大量のサンプリングが可能な採取装置の開発など調査上の工夫が必要である。また、降水中の汚染物質の季節変動や地域変動を解明する場合、時間変動を考慮したサンプリングが必要であるといえる。

本研究の遂行にあたり、1998年度ゼミ生(高橋幸栄さん、野澤智琴さん、日野原奈緒さん、吉井真理子さん)の協力を得た。記して深甚なる謝意を表したい。

5. 参考文献

- 奥川光治、天野智順(1998)降水の変異原性に関する研究、環境衛生工学研究、Vol.12, No.3, pp.186～191.
- 奥川光治、井城慶子、長澤ひとみ、石田博子(1999)降水の変異原性と多環芳香族炭化水素濃度の地域変動特性、第33回日本水環境学会年会講演集、p.388.
- 常盤寛(1992)大気中のがん原物質、大気汚染学会誌、Vol.27, No.1, pp.A8～A15.
- 日本薬学会(1990)衛生試験法・注解、pp.235～245、金原出版.