

34 降水中の有機微量汚染物質の地域変動特性

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

有害化学物質による人の健康への影響と生態系への影響が懸念されている。それら化学物質の対策を考える上で、その環境中での動態を評価することが重要である。降水は大気汚染物質の水環境への流入経路であり、種々の有害化学物質を含んでいる。その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る。

多環芳香族炭化水素(PAHs)はおもに石油、石炭など化石燃料の燃焼等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、疑われたりしており、環境中での動態を評価することが焦眉の課題となっている。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、降水の変異原性の季節変化や地域変動(奥川・天野, 1998)を、また降水の変異原性や降水中のPAHsについて、短期的な時間変化(奥川, 1999)を解明してきた。本論文はその後実施した調査の結果も追加し、降水のPAHs濃度および変異原性の地域変動変動特性を解明したものである。

2. 調査・分析方法

調査は1996年12月17～18日, 1997年10月30～31日, 1998年1月8～9日, 12月16～17日, 12月29～30日

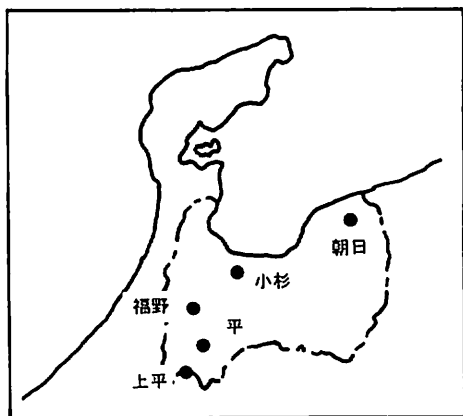


Fig. 1 調査地点.

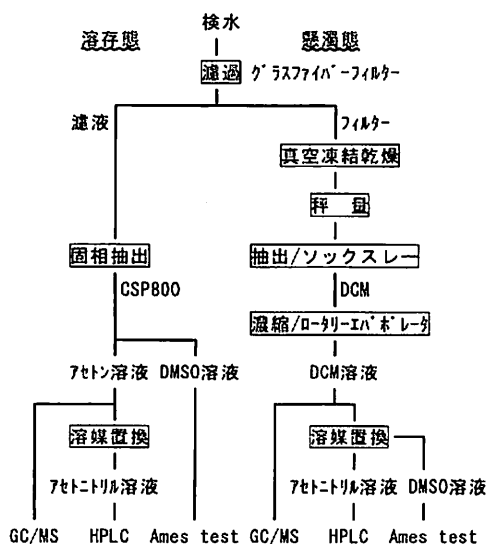


Fig. 2 サンプルの前処理.

の5回実施した。以下、それぞれ調査9612, 調査9710, 調査9801, 調査9812A, 調査9812Bとする。調査地点(Fig. 1)は人為的な活動度の異なる地点として、富山県内の小杉町(住宅団地, 5回とも実施), 福野町(住宅地, 調査9612, 9710の2回実施), 平村(山林, 調査9710のみ実施), 上平村(山林, 調査9801のみ実施)および朝日町(山林, 調査9812A, 9812Bの2回実施)の5地点を選定した。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り、福野町は砺波平野の南部に位置する農村地域の町である。平村は福野町から南方の山間部にあり、上平村はさらに南方の山間部に位置する。一方、朝日町は富山県東部に位置する。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。雪の場合(調査9801)にはステンレス製鍋で低温を保つようにコンロで加熱して溶解するか、実験室で約40℃の湯浴を用いて溶解した。

分析項目はpH, 電気伝導率(EC), 懸濁性物質(SS), 紫外外部吸光度(E_{254}), 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、Fig. 2 に示す前処理をしたのち分析を行なった。すなわち、溶存態サンプルはSep-Pak Plus CSP800(Waters製)を用いた固相抽出を、また、グラスファイバーフィルター上の懸濁態サンプルはジクロロメタンによりソックスレー抽出を行なった。PAHsはGC/MS-SIM法により4環のFluorantheneとPyreneを分析した。また、HPLC(蛍光光度法)により5環のBenzo[a]pyrene, Benzo[e]pyrene, Benzo[a]acephenanthrylene(Benzo[b]fluoranthene)を分析した。以下、Fl, Py, BaP, BeP, BeAPと略記する。また、溶存態, 懸濁態, 総量をそれぞれS-, P-, T-で示す。

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。また、各濃縮サンプルに対して3段階の希釈サンプル列を作り、試験を実施した。Ames test の定性的な評価は、サンプルと陰性対照の復帰変異コロニー数の比をMR値とし、MR値の増加範囲における最大値(生育阻害の場合のみ最小値)を用いて、以下のとおりとした。すなわち、MR値 ≥ 2.0 の場合は陽性(++), $2.0 > \text{MR値} \geq 1.5$ の場合は擬陽性(+), $1.5 > \text{MR値} \geq 0.7$ の場合は陰性(-)と判定した。また、生育阻害(T)は顕微鏡による background lawn の確認によるか $0.7 > \text{MR値}$ の場合とした。一方、定量的に評価するため、サンプル 1L あたりの純復帰変異コロニー数(net rev/L)を求めた。ここに、純復帰変異コロニー数とは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いた値である。

3. 調査結果および考察

3.1 基本的な特徴

Table 1 降水調査時の降水条件

調査開始日	地点	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	月日	先行降雨 降水量 mm	最大降雨 強度 mm/h	先行降水量 mm	
								5日間	10日間
96/12/17	福野	30	11	3 d 20 h	12/13	8	4	9	32
96/12/17	小杉	41.0	1.5	4 d 1 h	12/13	5.0	2.5	5.0	19.5
97/10/30	平	6	0	2 d 21 h	10/26-27 *1	67	7	68	68
97/10/30	福野	9	2	2 d 12 h	10/26-28 *1	35	6	38	41
97/10/30	小杉	2.0	0.5	2 d 13 h	10/26-27 *1	26.0	3.0	29.0	32.0
98/01/08	上平	(33)*2	0	1 d 0 h	1/4-7	77	5	77	106
98/01/08	小杉	41	1	1 d 2 h	1/4-7	43	4	43	57
98/12/16	小杉	3	0	1 d 11 h	12/14-15	16	4	16	79
98/12/16	朝日	6	0	1 d 8 h	12/14-15	15	3	15	73
98/12/29	小杉	29	0	4 d 22 h	12/23-24 *3	9	3	2	24
98/12/29	朝日	18	0	3 d 12 h	12/26	6	4	6	38

*1: 10/29 1.0 mm. *2: 新雪を採取. *3: 12/26 1 mm.

Table 1 に調査時の降水条件を, また Figs. 1~5 にPAHsの分析結果を, さらに Figs. 6~13 に変異原性試験の結果を示した. 地域変動特性について述べる前に調査結果の基本的な特徴についてまとめておく.

(1) 5回の調査は10月末から1月までのおもに冬季の調査である. (2) 各PAHの濃度範囲(平均値)はT-F1 8.5~309(103) ng/L, T-Py 7.6~199(64.4) ng/L, T-BaP 1.7~94.9(24.8) ng/L, T-BeP 2.9~255(67.4) ng/L, T-BeAP 3.3~281(65.4) ng/L であり, F1が最も多く, BaPが最も少なかった. (3) 総量にしろる溶存態の比率はF1 0.33~0.83(0.50), Py 0.18~0.70(0.40), BaP 0.01~0.17(0.05), BeP 0.02~0.12(0.05), BeAP 0.03~0.14(0.05) であり, 4環と5環のPAHsの水溶解度の差を反映していた. (4) ここで定量したピーク以外にもBenz[a]anthracene, Chrysene, Benzo[k]fluoranthene, Coroneneなどのピークが認められた. (5) 溶存態のTA100/-S9mixの条件ではほとんどのサンプルで変異原性が陽性または擬陽性であった. 次いで, 溶存態のTA98/+S9mix, TA100/+S9mixの条件で陽性または擬陽性となるが多かった. (6) サンプル 1L あたりの純復帰変異コロニー数はTA98で-87~692 net rev/L, TA100で-328~991 net rev/L であった.

3.2 地域変動特性

以下の変異原性に関する考察においては, 原則としてサンプル 1L あたりの純復帰変異コロニー数 (net rev/L) のデータを使用して地域変動を解析した. これは2で述べたようにMR値が同一サンプル量に対する変異原性強度を示さないからである. しかし, 逆にサンプル 1L あたりの純復帰変異コロニー数の場合変異原性が陽性となるのかどうかを示さないで, 参考のためMR値のデータを使用した比較検討も行なった. また, 変異原性が陰性の場合データのばらつきが相対的に大きいため, 地域変動を解析するのはあまり意味がないので, 少なくとも1地点で陽性または擬陽性, さらにはMR値 ≥ 1.3 となる試験条件で比較した. そのため Figs. 6~13 において陽性, 擬陽性, $1.5 > \text{MR値} \geq 1.3$ をそれぞれ ++, +, o で示した.

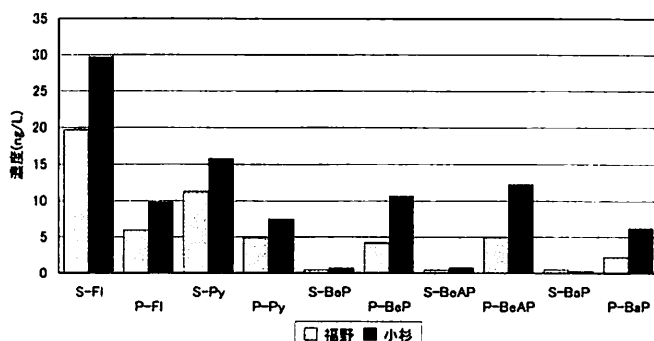


Fig. 3 降水中のPAHsの地域変動(調査9612).

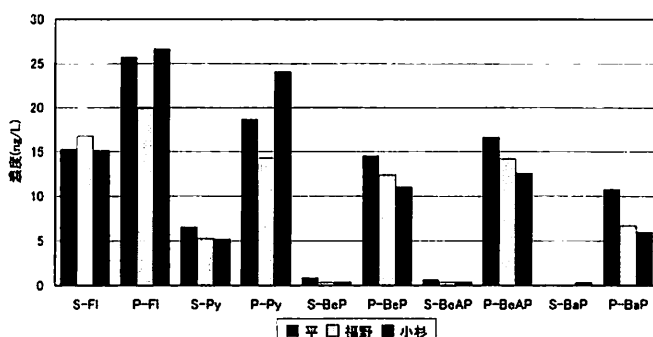


Fig. 4 降水中のPAHsの地域変動(調査9710).

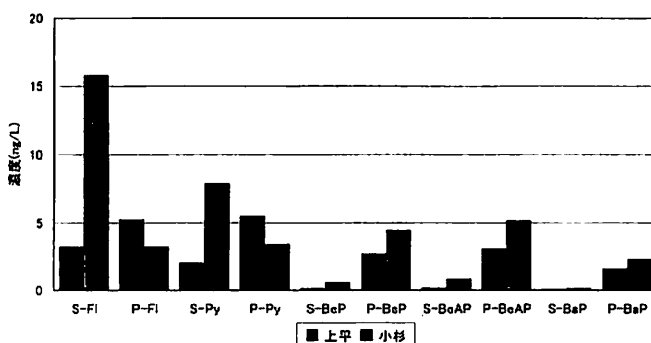


Fig. 5 降水中のPAHsの地域変動(調査9801).

(1) 調査9612 都市近郊と農村地域の住宅地を対象に地域変動を解明した。PAHsではS-BaPを除くといずれの項目も、人為的な活動度を反映して福野よりも小杉の方が高濃度であった。変異原性(net rev/L)では、5条件で福野よりも小杉の方が変異原性が強かった。残る3条件では小杉より福野の方が変異原性が強かったが、そのうち2条件では福野よりも小杉の方がMR値が大きく、全体として言うならば、変異原性においても人為的な活動度を反映した地域変動が認められたといえる。

(2) 調査9710 人為的な活動度の小さい平を調査地点に追加して行なった。PAHsでは人為的な活動度を反映しておらず、懸濁態の5環のPAHsはかえって都市近郊から山林に向かって濃度が高くなっていた。変異原性(net rev/L)では5条件で人為的な活動度を反映した傾向があったが、MR値では差がなかった。

(3) 調査9801 調査9710で明確な地域変動が認められなかったので、平の代わりにさらに山間部の上平を調査地点とした。この調査時は Table 1 に示すように先行無降雨時間が短く、先行降水量が多かったため、PAHs濃度が低く、変異原性を示す試験条件は少なかった。PAHsではP-FIとP-Pyを除くと人為的な活動度を反映していた。P-FIとP-Pyで人為的活動度を反映していないのは上平のサンプルが雪であったことに関連している可能性がある。MR値 ≥ 1.3 を示した4条件について変異原性(net rev/L)に関して見ると、両地点間の差は不明瞭であった。

(4) 調査9812A 調査9812Aおよび9812Bでは山間部の地点を朝日町に変更して調査を実施した。懸濁態のPAHsでは人為的な活動度を反映して小杉の方が朝日より高濃度であったが、溶存態では両地点間の差が認められなかった。調査9812Aではサンプル量が少なかったため、変異原性試験を実施していない。

(5) 調査9812B PAHsのすべての項目で人為的な活動度を反映して小杉の方が朝日より高濃度であったが、溶存態の場合地域差は小さかった。変異原性(net rev/L)でもMR値 ≥ 1.3 を示した7条件のうち6条件で小杉の方が朝日より変異原性が強く、人為的な活動度を反映した地域変動が認められたと言える。

以上のようにPAHsでは調査9710を除いた4回の調査において、調査地点周辺の人為的な活動度を反映した結果が得られた。一般に、採取した降水量が多いと希釈効果により濃度が低くなり、降水量が少ないと濃度が高くなると思われるが、その効果のため都市近郊(小杉町)のPAHs濃度が高くなった可能性があるのは4回中1回(調査9812A)のみである。人為的な活動度を反映した地域変動の傾向はとくに懸濁態で明瞭であり、溶存態では地域変動がなかったり、差が小さい場合が多かった。これは大気中の浮遊粒子状物質は地域変動が出やすいのに対し、ガス状物質はより拡散しやすく、地域変動が出にくいこと、PAHsは水溶解度が小さいため溶存態では地域変動が出にくいことなどが原因と考えられる。また、調査

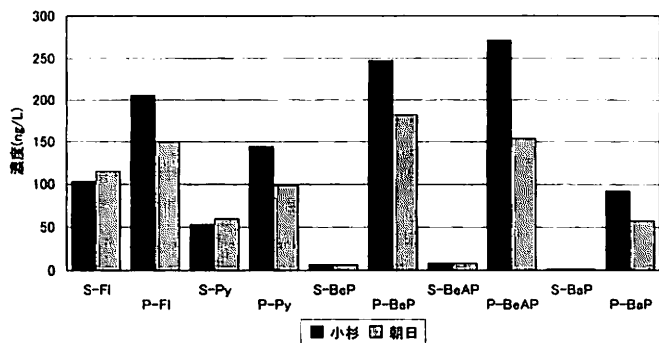


Fig. 6 降水中のPAHsの地域変動(調査9812A).

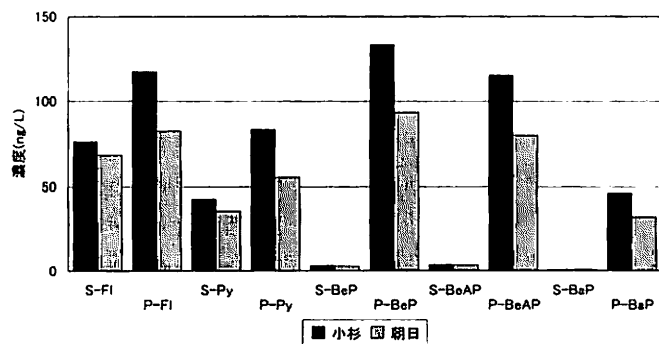


Fig. 7 降水中のPAHsの地域変動(調査9812B).

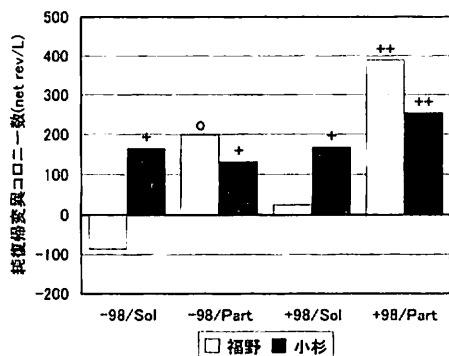


Fig. 8 降水の変異原性の地域変動 (調査9612, TA98).

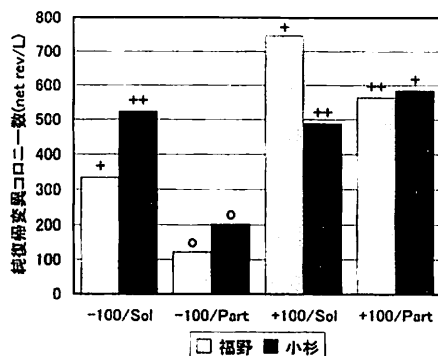


Fig. 9 降水の変異原性の地域変動 (調査9612, TA100).

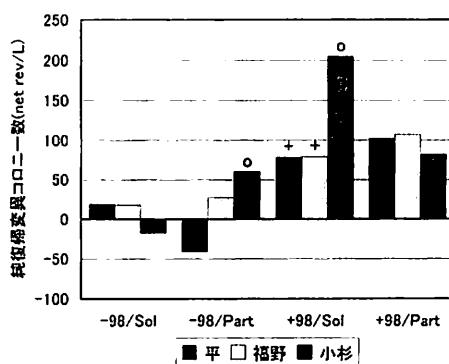


Fig. 10 降水の変異原性の地域変動 (調査9710, TA98).

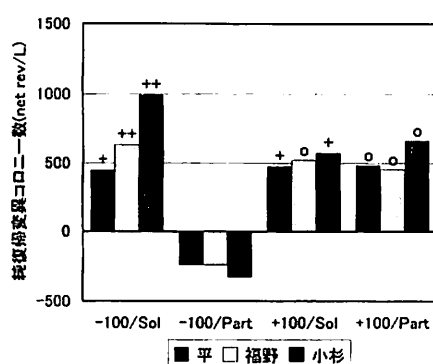


Fig. 11 降水の変異原性の地域変動 (調査9710, TA100).

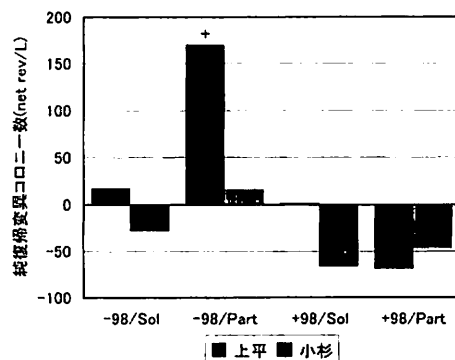


Fig. 12 降水の変異原性の地域変動 (調査9801, TA98).

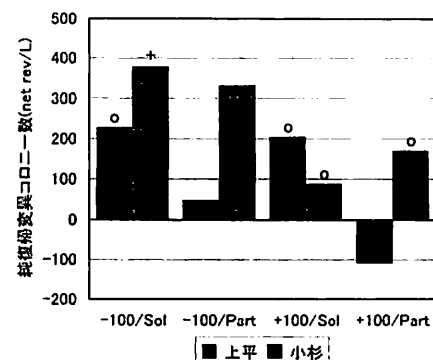


Fig. 13 降水の変異原性の地域変動 (調査9801, TA100).

9710のように人為的な活動度を反映した地域変動が認められない場合もあったが、これは気流(風向、風速)や降水量など気象条件等の影響に起因していると思われる。一方、変異原性では調査9812Bと9612で人為的な活動度を反映した地域変動が認められたが、調査9710と9801では地域変動が不明瞭であった。このように変異原性ではPAHsよりも地域変動が不明瞭であった。また、溶存態よりも懸濁態の方が地域変動がより明瞭であるというPAHsで認められた傾向も変異原性では見られなかった。これらは降水の変異原性の原因物質がPAHsだけではなく、そのニトロ誘導体をはじめとする多環芳香族化合物や他の種々

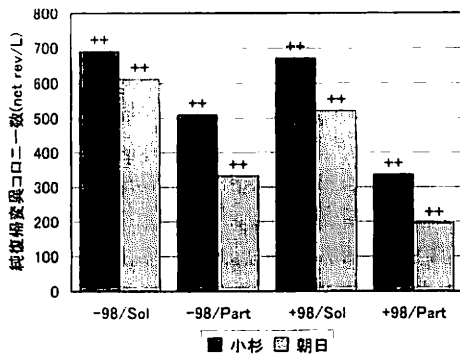


Fig. 14 降水の変異原性の地域変動 (調査9812, TA98).

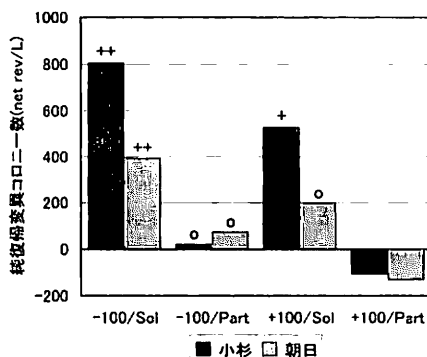


Fig. 15 降水の変異原性の地域変動 (調査9812, TA100).

の化学物質も関与していることが原因の一つであろう。また、原因物質の濃度が低く、変異原性が陽性か陰性かの境界線上の場合、変異原性試験のデータのばらつきなどが原因で地域変動が不明瞭になることもあると思われる。同時に重要なことは、清浄と考えられる山間部の降水でも人為的活動度の大きい平野部の降水と同程度にPAHsが含まれていたり、変異原性が認められることがあることである。

4. おわりに

水環境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、本論文では降水中のPAHsおよび降水の変異原性に焦点をあて、延べ5地点、5回の調査結果から、地域変動特性を明らかにした。

得られた結論は以下のとおりである。(1)PAHsでは調査9710を除いた4回の調査において、調査地点周辺の人為的な活動度を反映した地域変動特性が認められた。(2)懸濁態のPAHsでは、人為的な活動度を反映した地域変動の傾向が明瞭であったが、溶存態では地域変動がなかったり、差が小さい場合が多かった。(3)変異原性でも人為的な活動度を反映した地域変動特性が認められたが、PAHsよりも不明瞭であった。また、溶存態よりも懸濁態の方が地域変動がより明瞭であるというPAHsで認められた傾向も変異原性では見られなかった。(4)調査9710のようにPAHsでも変異原性でも人為的な活動度を反映した地域変動が認められない場合もあったが、これは気流や降水量など気象条件等の影響に起因していると思われる。(5)清浄と考えられる山間部の降水でも人為的活動度の大きい平野部の降水と同程度にPAHsが含まれていたり、変異原性が認められることがあった。

本研究の遂行にあたり、1996～1998年度のゼミ学生、アルバイトの方々の協力を得た。記して深甚なる謝意を表したい。

5. 参考文献

- 奥川光治(1999)降水中の有機微量汚染物質の時間変動特性, 環境衛生工学研究, Vol. 13, No. 3, pp. 144～149.
- 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.
- 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.