

<調査報告>

多環芳香族炭化水素および変異原性から見た 屋根流出雨水水質の流出特性

奥川光治*

Runoff Characteristics of the Water Quality of Roof Runoff from the Viewpoint of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Mutagenicity

Koji OKUGAWA*

* Department of Environmental Technology, College of Technology, Toyama Prefectural University, Kurokawa, Kosugi-machi, Imizu-gun, Toyama 939-0398, Japan

Abstract

The water quality of roof runoff was investigated. The runoff characteristics of mutagenicity and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) with two to five rings were elucidated. The following results were obtained: (1) The runoff of roof deposits depended on their state and rain conditions. (2) The changes in concentrations of particulate PAHs corresponded with those of suspended solids, whereas the concentrations of the soluble PAHs decreased with time because of the decrease in the rainwater concentration and the amount of detentions. (3) When the molecular weight of PAH was higher, the ratio of soluble PAH to total PAH became smaller because of the lower water solubility. (4) The partition to particulate phase was observed to be ten- to a thousand-times larger than that in the equilibrium state. (5) The major components of the particulate PAHs were four- to five-ring PAHs, while those of soluble PAHs were two- to three-ring PAHs. (6) The PAHs concentrations and mutagenicities showed a tendency to change similarly in most cases. This suggested that one of the main causes for mutagenicities was a combined effect of PAHs and their derivatives.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons, mutagenicity, Ames test, roof runoff

1. 緒言

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ため、有害な有機微量汚染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、種々の有機微量汚染物質を含んでいる。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擾乱性があることが指摘されたり、疑われたりしており、環境中の動態を評価することが焦眉の課題となっている。

一方、大気中から検出されるPAHsは100種以上と言わ

れており¹⁾、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、有機微量汚染物質による毒性の総括的指標の1つとして変異原性が注目されている。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。しかも変異原性は簡易な試験法で調べることができるため、発ガン性のプレスクリーニング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的PAHsについて、季節変化や地域変動^{2),3)}を、また短期的な時間変化⁴⁾を解明してきた。一方、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

* 富山県立大学短期大学部環境工学科 〒939-0398 富山県射水郡小杉町黒河

が実施されていない。

本論文は、2000年に実施した2回の調査結果から、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、時間変動を中心に流出特性を解明したものである。とくに、既往の研究で明らかにされてきたSS、BODなど従来の水質と同様に、屋根からの流出初期にPAHs濃度が高く、変異原性が強いのか、疎水性の強いPAHsの懸濁態と溶存態への分配はどの程度か、屋根流出雨水が変異原性を示すとすればそれはどのような物質によるものなのかななどに注目した。

2. 調査・分析方法

2.1 調査概要

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9m²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)、懸濁性物質量(SS)、260 nmの紫外線による吸光度(E₂₆₀)、化学的酸素要求量(COD_c)、各種陰イオン・陽イオン(横河製イオンクロマトグラフIC-7000Pによる)、PAHs、変異原性(Ames test)等である。

2.2 サンプルの前処理

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、前処理(Fig. 1)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 CSP800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50 μlのDMSOを加えて窒素気流下、40~50°C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。

なお、使用したアセトン、DCM、硫酸ナトリウム、さらに固相抽出カートリッジの活性化に使用するエタノール、酢酸エチルは残留農薬分析用を使用した。また、アセトニトリルはHPLC用を、DMSOは生化学用を使用した。また、採取したサンプルは冷蔵庫で保存するとともに、溶存態サンプルの固相抽出までと懸濁態サンプルの真空凍結乾燥までの前処理はサンプル採取後できるだけ速やかに行なった。真空凍結乾燥したグラスファイバーフィルターは-20°Cの冷凍庫で、前処理後の濃縮サンプルは冷凍庫において-20°C(GC/MS、HPLC用サンプル)

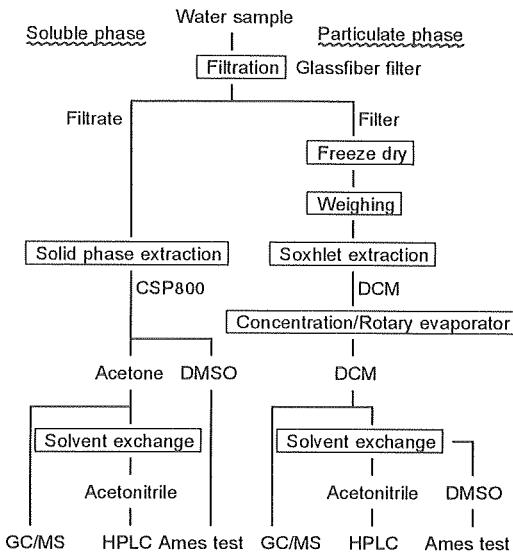


Fig. 1 Preparation method of samples.

または-80°C(Ames test用サンプル)で保存した。

2.3 PAHsの分析

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。使用したGC/MSは島津製作所製のGC-14A/QP-1100WA, キャピラリーカラムはJ&W Scientific製のDB-5(長さ30m×内径0.249mm), HPLCは島津製作所製のLC-VPシリーズ、分析カラムはVydac製の201TP54(長さ250mm×直徑4.6mm)である。

2.4 Ames test の方法

Ames testは「衛生試験法・注解」⁵⁾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。試験は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、同じ条件の試験を2枚のプレートで行なった。また、陽性対照試験と陰性対照試験は3枚のプレートで行ない、試験が適切に行なわれたか確認した。なお、陽性対照物質として-S9 mixでは4-Nitroquinoline-1-oxideを、+S9 mixでは2-Aminoanthraceneを用いた。また、S9mixはオリエンタル酵母製のS-9/コファクターAセットを使用した。

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(rev·plate⁻¹)と陰性対照の復帰変異コロニー数の平均値R₀(rev·plate⁻¹)との比R_m/R₀による評価であり、MR値≥2を陽性、2>MR値≥1.5を擬陽性、1.5>MR値を陰性とした。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。また、擬陽性の場合の再試

験は行なわなかった。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 $R(\text{net rev} \cdot l^i)$ を算出して行なった。すなわち、まず各濃度段階ごとに、式 $R = (R_{m,i} - R_0) / D_i$ により濃縮前の試料水 $1l$ あたりに換算した誘発復帰変異コロニー数 $R(\text{net rev} \cdot l^i)$ を求めた。ここに、 i は濃度段階を表わし、 $i=1 \sim 3$ 、 $R_{m,i}$ は各濃度段階の復帰変異コロニー数の平均値 ($\text{rev} \cdot \text{plate}^{-1}$)、 D_i は各濃度段階の濃縮前の試料水量 ($l \cdot \text{plate}^{-1}$) である。次に、用量-反応関係が直線性を示す範囲で各濃度段階の誘発復帰変異コロニー数 R の平均値を求め、その値を各サンプルの誘発復帰変異コロニー数 $R(\text{net rev} \cdot l^i)$ とした⁶⁾。なお、以下では誘発復帰変異コロニー数を単に復帰変異コロニー数と略記する。また、サンプルの前処理、Ames test については浦野らのマニュアル⁷⁾も参考にした。

3. 調査結果

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5分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。

Fig. 2にSS濃度とECの時間変化を示した。既往の研究^{8), 9)}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。

Fig. 3～5には代表的な例としてのNPTとPRNの時間変化を、またPAHs全成分量の時間変化を示した。図中のS/TはPAHsのTotal量(懸濁態+溶存態)に対する溶存態の比率を示したものであり、4.1で詳述する。懸濁態PAHs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。しかし、NPTの場合のみSSに比べ増加率が小さく、含まれていたNPTが初期降雨で洗い流されて堆積物より先に流出した可能性がある。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. 6～7は変異原性(復帰変異コロニー数)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。なお、生育阻害により評価できなかったサンプルは認められなかった。TA98の結果(Fig. 6)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。

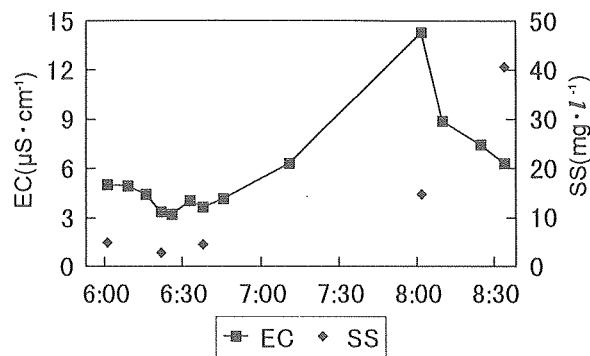


Fig. 2 Changes in the water quality of roof runoff (Survey0007, EC, SS).

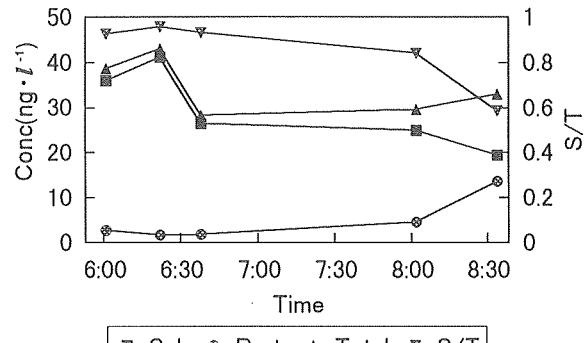


Fig. 3 Changes in PAHs in roof runoff water (Survey0007, Naphthalene).

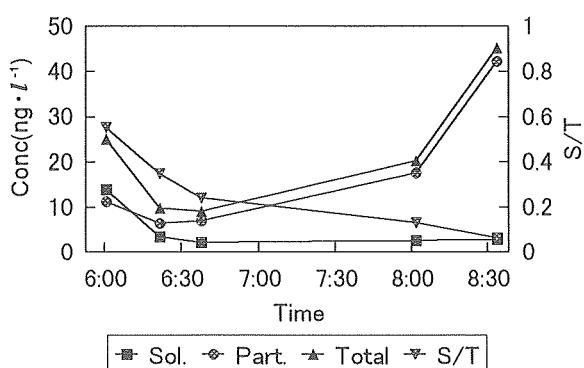


Fig. 4 Changes in PAHs in roof runoff water (Survey0007, Pyrene).

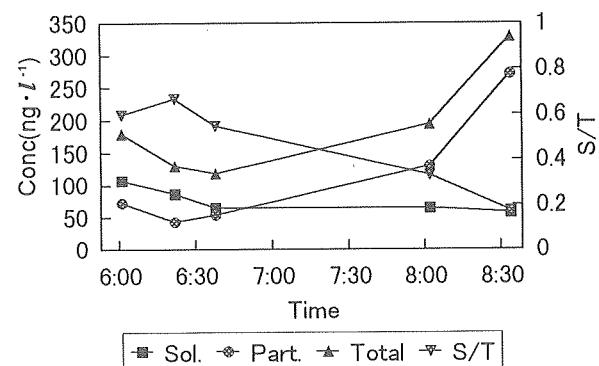


Fig. 5 Changes in PAHs in roof runoff water (Survey0007, All components of PAHs).

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(Fig. 7)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。溶存態サンプルの変異原性が代謝活性化により弱まる傾向は降雨そのものの変異原性に関する調査結果でも得られている²⁾。

3.2 調査0011

調査0011では15日11時50分～16日0時40分に屋根流出雨水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分までさらに流出雨水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のコンボジットサンプル(CS1)、S4(便宜的にCS2とする)、以下3サンプルずつのコンボジットサンプル(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。Fig. 8(a)(b)にSS濃度と濁度、ECの時間変化を示した。(a)は15～16日の、(b)は17日の結果である。図を2つに分割したのは17日0時以降の降雨が強まり、サンプリング間隔が短くなったためであり、時間軸の間隔が異なることに

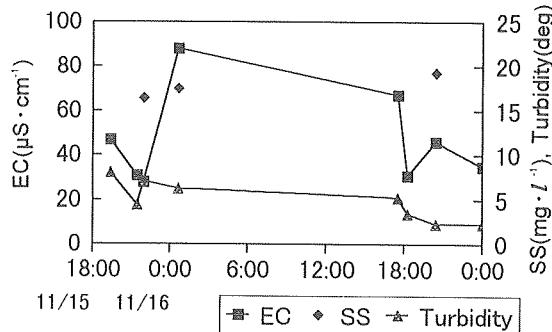


Fig. 8 (a) Changes in the water quality of roof runoff (Survey0011, EC, SS, Turbidity).

注意されたい。図に示すように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められた。

Fig. 9にPAHs全成分量の時間変化を示した。図を簡略にするため、横軸をサンプル名としたが、サンプルは時系列的に採取、混合しているので、時間的な変動を示したものである。なお、Fig. 10, 11, 13, 15も同様である。Fig. 9からわかるように、懸濁態も溶存態も調査0007よりもかなり高濃度であった。夏季に低く、晚秋から冬季に高い傾向は降雨¹⁰⁾や大気¹¹⁾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¹²⁾。また、懸濁態PAHs濃

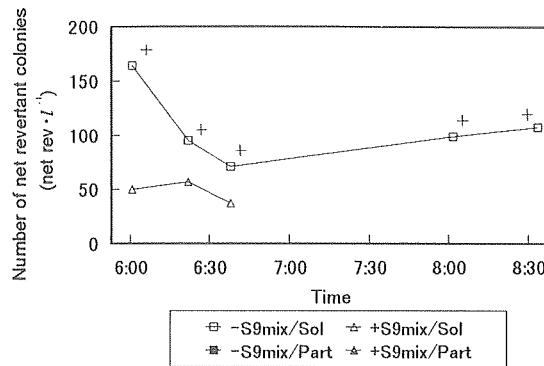


Fig. 6 Changes in mutagenicity in roof runoff water (Survey0007, TA98).

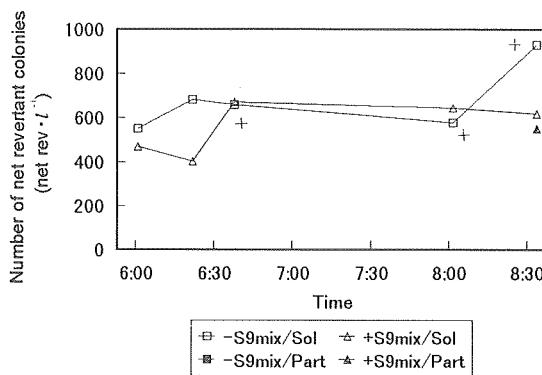


Fig. 7 Changes in mutagenicity in roof runoff water (Survey0007, TA100).

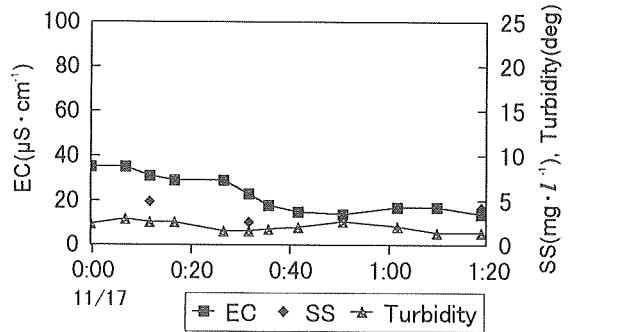


Fig. 8 (b) Changes in the water quality of roof runoff (Survey0011, EC, SS, Turbidity).

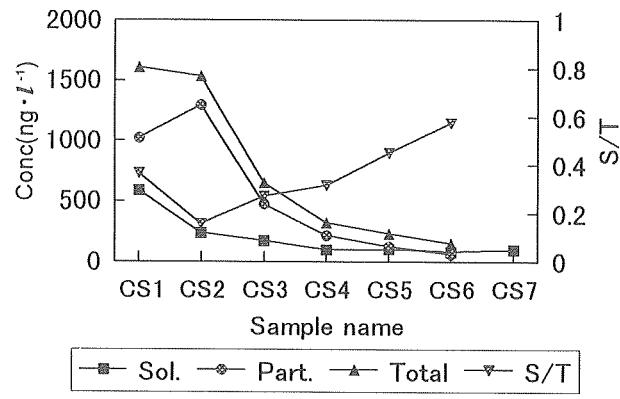


Fig. 9 Changes in PAHs in roof runoff water (Survey0011, All components of PAHs).

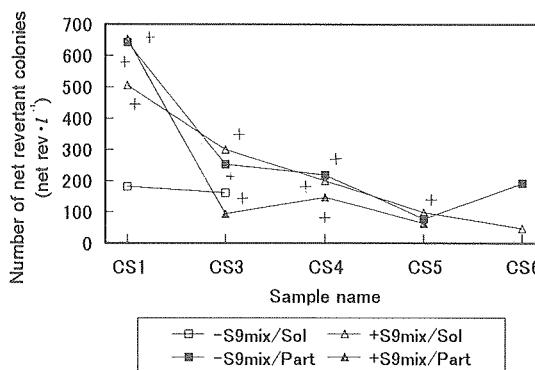


Fig. 10 Changes in mutagenicity in roof runoff water (Survey0011, TA98).

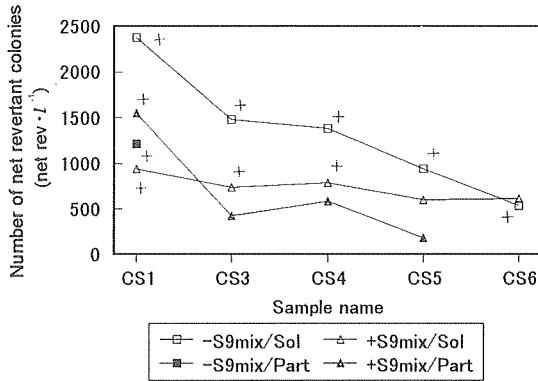


Fig. 11 Changes in mutagenicity in roof runoff water (Survey0011, TA100).

度は基本的にはSS濃度(Fig. 8(a)(b))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の影響もあるが、調査0007と同様に降雨中濃度と抑制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. 10～11に示した。サンプルCS7とサンプル量が少なかったCS2は変異原性試験を行なわなかった。また、生育阻害により変異原性が評価できなかつたサンプルはなかった。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つた。これはPAHs濃度の傾向と対応している。また、降雨そのものの変異原性も夏季より冬季に高い傾向がある²⁾のと一致している。(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つた。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

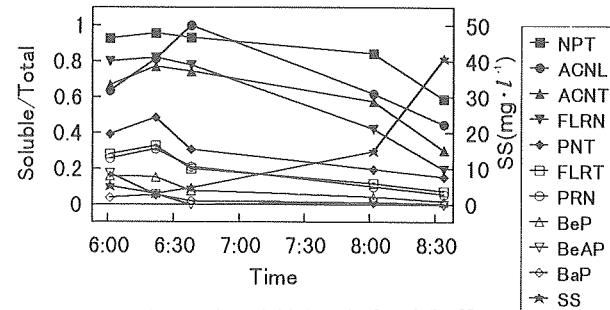


Fig. 12 Changes in Soluble/Total of each PAH (Survey0007).

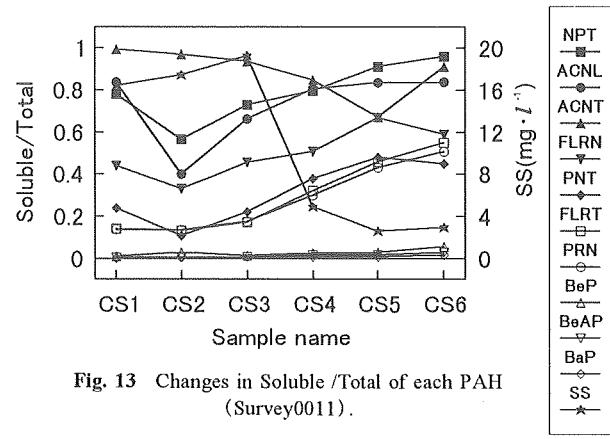


Fig. 13 Changes in Soluble /Total of each PAH (Survey0011).

ンプルの方が復帰変異コロニー数が多かつた。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。溶存態サンプルの変異原性がTA100/-S9mixの条件ではよく認められるのに対し、TA98/-S9mixでは認められないことも多いという傾向は降雨そのものの変異原性でも見られる現象である²⁾。(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つた。このように一定の傾向が得られなかつたのは調査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つり、それらの複合した効果が変異原性試験の結果に現われたためと思われる。

4. 考 察

4.1 PAHsの懸濁態と溶存態への分配

Fig. 12は調査0007におけるPAHsのTotal量(懸濁態+溶存態)に対する溶存態の比率(S/T)を示したものである。高分子になるほど水溶解度が小さくなることを反映してS/Tも小さくなっているのがわかり、2環のNPTで0.96～0.59、5環のBaPで0.05～0.00、他のPAHsは両者の中間の値であった。PAHs全成分量ではS/Tが0.67～0.17であった(Fig. 5)。また、SSの増加に対応して懸濁態PAHsが増加するのに対し、溶存態PAHsは時間の経過とともに減少するため、S/TはSSの増加につれて減少した。同様に調査0011におけるS/Tの時間変動をFig. 13に示す。調査0007と同様に、高分子になるほど水溶解度が小さくな

ることを反映してS/Tも小さくなっているのが認められた。2環のNPTでS/Tが0.56～0.96、5環のBaPで0.00～0.02、他のPAHsは特異的なACNTを除いて両者の中間の値であり、PAHs全成分量では0.16～0.58であった。これらS/Tの値は調査0007とほぼ同じ値であり、SSの減少に対応して懸濁態PAHsが大きく減少するのに対し、溶存態PAHsの減少は大きくなかったため、S/TはSSの減少について増加した。ここで重要なことは疎水性の強いPAHsであっても4環以下の場合は溶存態での存在が一定程度あり、環境中の移動において無視できないこと、屋根流出雨水を水資源として活用する場合には注意を要することである。

以上見たように懸濁態と溶存態への分配はSSの変化に対応しており、平衡状態でないことがわかる。そこでFig. 14～15に調査0007と調査0011における懸濁態と溶存態への分配比率Kocの時間変動を示した。ここに、 $K_{oc} = C_{oc}/C_s$ ($l \cdot kgC^{-1}$) であり、Cocは有機性炭素量に対する懸濁態PAH濃度、Csは溶存態PAH濃度である。吸着平衡状態にあればKocの値が分配係数と等しくなる。調査0007ではサンプルCS1からCS3にかけてKocが増大し(懸濁態への分配が多くなり)、以後一定値を示しているものが多かった。また、KocのオーダーはNPTで 10^5 程度、BaPで $10^7 \sim 10^8$ 、他のPAHsは両者の中間の値であった。調査0011では、ACNTが特異的であること、サンプルCS1とCS3(1回目と2回目の降雨初期)でKocが少し大きいものが多いこと、KocのオーダーはNPTで 10^5 程度、BaPで 10^8 程度であることがわかった。

Fig. 16は各PAHのオクタノール-水分配係数KowとKocの関係を見たものである。図にはKarickhoff et al.¹³⁾とSchwarzenbach¹⁴⁾による吸着平衡状態における実験式も示した。実験式と比較すると、懸濁態への分配が10～100倍程度大きいことがわかる。環境水において懸濁態への分配が大きいことは、合流式下水処理場における流入下水中のPAHsに関する尾崎らの研究¹⁵⁾、他の疎水性有機化合物についてではあるが、伊勢湾におけるクロロベンゼン類の分布に関する益永らの研究¹⁶⁾などでも認められている。

本研究が対象とした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¹⁷⁾。それらが降雨に取り込まれたり、屋根上に堆積したものが降雨時に洗い流されて、溶存態および懸濁態となる。そして、土壤・土砂粒子や黒煙粒子などからなる堆積物粒子、さらには流出過程で流入していく種々の固形状・粒子状の物質と水との間でPAHsの吸脱着が起こりながら、水域や下水道に流出していくことになる。

このような流出過程においてPAHsの溶存態と懸濁態への分配が平衡状態よりも懸濁態側へ偏っているのは、粒子状が多いと考えられる発生源の状態が環境水においてもかなりの程度維持されている¹⁵⁾ことや一般に吸着速度よりも脱着速度が小さい¹⁶⁾ことが原因と考えられる。水環境における有機微量汚染物質の挙動予測モデルにおいては、懸濁態と溶存態との間で吸着平衡が成立しているとして扱うのが一般的であるが¹⁶⁾、実際には懸濁態側

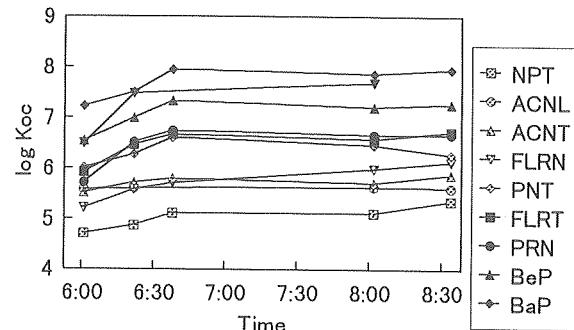


Fig. 14 Changes in Koc (Survey0007).

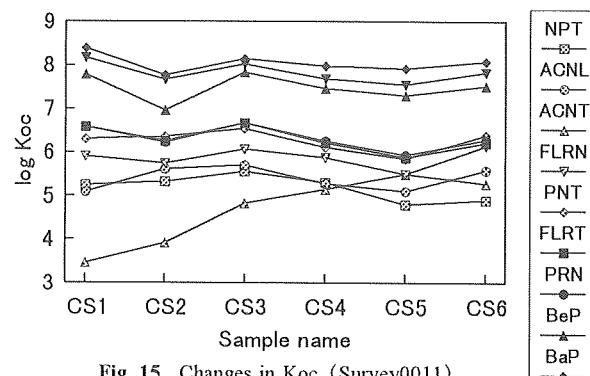


Fig. 15 Changes in Koc (Survey0011).

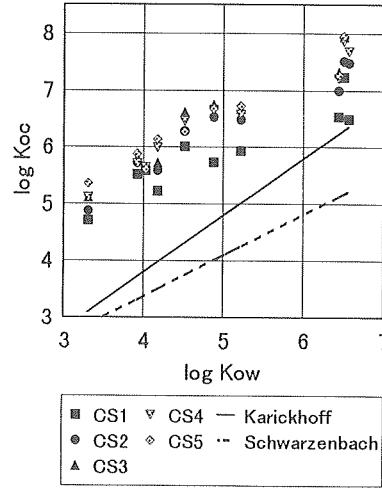


Fig. 16 Relation between Kow and Koc (Survey0007).

へ偏っている場合が多いと思われ、さらにデータの蓄積が必要である。

4.2 PAHsの組成

調査0007におけるPAHsの組成を見ると(Fig. 17～18)，懸濁態では2～3環のNPT、ACNL、ACNTが少なく、4～5環のものが多い傾向にあり、後者が50～60%を占めていた。サンプルCS1からCS5まで濃度の変化は大きかったが、組成は全体としてあまり変化しなかった。なお、ANTは検出限界($0.1ng \cdot l^{-1}$)以下であった。溶存態では、低分子ほど水溶解度が大きいことを反映して、低分子の比率が大きく、例えばNPTはBaPの100倍以上の濃度であった。全体として2～3環のものがサンプルCS1で65%，CS2～CS5で75～80%と多かった。また、流出初期で、

SS濃度が小さいとき(CS1)には4環以上のものの比率が少し大きいことがわかった。サンプルCS1以外では濃度変化も組成変化もあまりなかった。調査0011におけるPAHsの組成でも、懸濁態では2~3環のPAHsが少なく、4~5環のものが65~75%と多い傾向にあった。サンプルCS1からCS6まで濃度の変化は大きかったが、組成は全体としてあまり変化しなかった。溶存態では、低分子の比率が大きく、NPTはBaPの100倍程度の濃度であった。全体として2~3環のものが70~90%と多かった。ACNTがサンプルCS1~2で特異的に高濃度であるのを除くと組成変化はあまりなかった。このように若干の比率の違いはあるが、PAHsの組成に関する基本的な特徴は調査0007と0011において同様であった。

4.3 変異原性の発現とPAHs

本研究で変異原性に注目するのは、屋根流出雨水に含まれている多くの有機微量汚染物質による毒性の総括的指標としてであり、それは化学分析による個々の物質すべての同定が現実的ではないからである。屋根流出雨水中の物質が水域へ流入し、水や食物連鎖を通して人間にまで到達する可能性を考えると、屋根流出雨水が変異原性を示すのは好ましくない。そういう立場から3.2では屋根流出雨水の変異原性の流出特性を解明した。しかしあるに、総括的な指標ゆえに得られた結果には多くの物質の複合した効果が現われていると考えられ、解釈が困難な面もある。ここでは代謝活性化の有無による相違、溶存態と懸濁態での相違、変異原性とPAHsの変化傾向などから、変異原性とPAHsとの関連を推測する。

PAHsは-S9mixより+S9mixの条件でより変異原性を示すので、+S9mixの条件での変異原性試験の結果とPAHs全成分の濃度を比較してみる。調査0007においてTA98/+S9mixの条件では溶存態サンプルのCS1からCS3までが陽性であったが、それ以後陰性であり、溶存態PAHsの変化傾向と一致していた。懸濁態は5サンプルとも陰性であり、PAHsとの関連は不明確であった。TA100/+S9mixの条件では溶存態が横這い傾向、懸濁態はCS5でのみ陽性であり、PAHsの変化傾向との一定の関連が窺えた。調査0011においてはTA98/+S9mix、TA100/+S9mixいずれの条件でも、またPAHsでも、流出初期が高く、その後減少という類似の傾向が認められた。

それではPAHsの濃度から変異原性をどの程度説明できるのか、変異原性が明瞭に認められた調査0011の結果から検討してみよう。サンプルCS1のBaP濃度は懸濁態で $88.2 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ 、溶存態で $0.225 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ であった。TA100株に対する変異原性を考えると、BaP $1 \mu\text{g}$ に対する復帰変異コロニー数は+S9mixの条件で300~500 net rev であるので、サンプルCS1のBaP濃度から推定した復帰変異コロニー数は懸濁態で $26 \sim 44 \text{ net rev} \cdot \text{l}^{-1}$ 、溶存態で $0.068 \sim 0.11 \text{ net rev} \cdot \text{l}^{-1}$ となる。一方、サンプルCS1の実際の変異原性は懸濁態で $1551 \text{ net rev} \cdot \text{l}^{-1}$ 、溶存態で $940 \text{ net rev} \cdot \text{l}^{-1}$ であった。したがって、BaPの寄与率は懸濁態で $1.7 \sim 2.8\%$ 、溶存態で $0.0072 \sim 0.012\%$ となる。本研究で分析対象としたPAHsの場合、変異原性が未だ不明のものもあるが、おそらくBaPが最も変異原性が強いと思われる¹⁸⁾ので、分析対象としたPAHsだけでは変異原性試験の結果を説明することはできない。常磐¹⁹⁾によると大気中には確認されただけでも100種類以上のPAHsが存

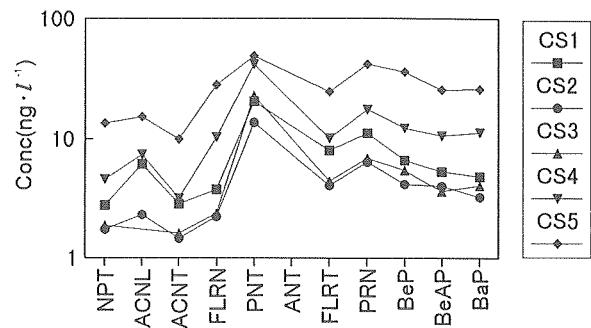


Fig. 17 Composition of particulate PAHs (Survey0007).

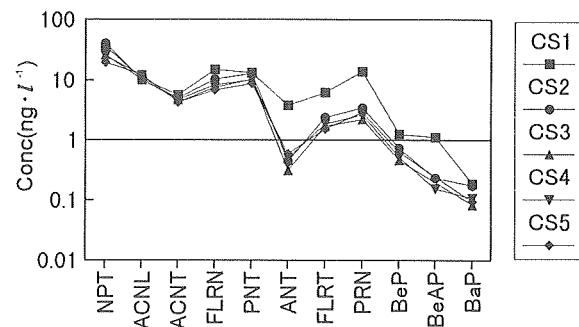


Fig. 18 Composition of soluble PAHs (Survey0007).

在しているが、例えばメチル基が結合しているもの、メチル基の位置が少し異なるものだけでも相当の数のPAHsがさらに存在することになる。また、ニトロ基やヒドロキシル基などの官能基が置換しているPAHs誘導体も多数存在している。もちろんPAHsとその誘導体以外のものの寄与も考えられるが、屋根流出雨水が示す変異原性の主因のひとつはこれら多数のPAHsやその誘導体の複合した効果と思われる。

本研究の2回の調査結果から、溶存態サンプルが-S9mixの条件下で変異原性を示すことが特徴として挙げられる。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¹⁹⁾、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¹⁹⁾ことから、屋根流出雨水にも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²⁰⁾、ニトロ基による極性の増加のため水溶解度が大きい(例えば、1-Nitropyreneの水溶解度は $40 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ であり、Pyreneの水溶解度 $0.135 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ の300倍である)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。

以上見たように屋根流出雨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。

5. 結 言

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)高分子になるほど水溶解度が小さくなることを反映して、PAHsのTotal量(懸濁態+溶存態)に対する溶存態の比率(S/T)は高分子ほど小さくなつた。(4)各PAHのオクタノールー水分分配係数Kowと懸濁態と溶存態への分配比率Kocの関係について検討したことろ、平衡状態の実験式と比較して、懸濁態への分配が10～1000倍程度大きいことがわかつた。(5)PAHsの組成について見ると、懸濁態では4～5環のものが多い傾向にあり、50～75%を占めていた。溶存態では、低分子ほど水溶解度が大きいことを反映して、低分子の比率が大きく、2～3環のものが65～90%と多かつた。組成の時間変化は全体としてほとんど認められなかつた。(6)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。(7)溶存態サンプルが-S9mixの条件下で変異原性を示したが、これはNPAHsによるものと思われる。

謝 辞

本研究は富山県立大学短期大学部環境工学科の2000年度特別研究として実施したものである。研究を共に実施してくれた下原ひとみさん、庄田麻衣子さん、野坂広恵さん、宮本希さんに、紙面を借りて謝意を表したい。

(原稿受付 2001年5月31日)

(原稿受理 2001年10月20日)

参考文献

- 1) 常盤寛(1992)大気中のがん原物質、大気汚染学会誌、27(1), A8-A15.
- 2) 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、12(3), 186-191.
- 3) 奥川光治(2000)降水中の有機微量汚染物質の地域変動特性、環境衛生工学研究、14(3), 208-213.
- 4) 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、13(3), 144-149.
- 5) 日本薬学会(1990)衛生試験法・注解、pp. 235-245、金原出版、東京。
- 6) 浦野紘平、高梨啓和、金澤伸浩、藤江幸一(1994)水道水のAmes変異原性に関する研究 第1報、水環境学会誌、17(7), 451-460.
- 7) 浦野紘平、高梨啓和、五十嵐勲(1997)水試料のAmes変異原性試験マニュアル(I)～(III)、用水と廃水、39(2)～(4), 163-168, 255-259, 342-349.
- 8) 和田安彦(1990)ノンポイント汚染源のモデル解析、pp. 28-29、技報堂出版、東京。
- 9) Zobrist J., Müller S. R., Ammann A., Bucheli T. D., Mottier V., Ochs M., Schoenenberger R., Eugster J. & Boller M. (2000) Quality of roof runoff for groundwater infiltration, *Water Research*, 34, 1455-1462.
- 10) 奥川光治(2000)降水中の多環芳香族炭化水素および基礎的水質成分の季節変動特性、第37回環境工学研究フォーラム講演集、pp. 55-57.
- 11) Matsumoto Y., Sakai S., Kato T., Nakajima T. and Satoh H. (1998) Long-term trends of particulate mutagenic activity in the atmosphere of Sapporo. 1. Determination of mutagenic activity by the conventional tester strains TA98 and TA100 during an 18-year period (1974-1992), *Environ. Sci. Technol.* 32, 2665-2671.
- 12) 久松由東(1999)大気環境中の発癌物質、大気環境学会誌、34(6), A43-A52.
- 13) Karickhoff S. W., Brown D. S. & Scott T. A. (1979) Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments, *Water Research*, 13, 241-248.
- 14) 村岡浩爾(1985)5.4 地下水水質のダイナミックス、「水質環境科学」(合田健編著), pp. 381-403, 丸善、東京。
- 15) 尾崎則篤、鷹田孝広、福島武彦、山口登志子(2000)市街地への多環芳香族炭化水素類の地表面堆積とその降雨時流出、環境工学研究論文集、37, 403-409.
- 16) 益永茂樹、米澤義堯、漆川芳國、福井学(1994)沿岸海域における溶存態と懸濁態への化学物質の分配、環境化学、4(3), 619-629.
- 17) 岩井和郎(2000)肺癌リスクの考え方、大気環境学会誌、35(3), A57-A65.
- 18) 常盤寛(1991)大気中の変異原物質とその測定法、大気汚染学会誌、26(6), A111-A123.
- 19) 小野芳朗、貴上佳則、小田美光、宗宮功(1997)道路路面排水中の多環芳香族化合物ニトロ誘導体由来の遺伝毒性評価、水環境学会誌、20(11), 738-745.