

降水の変異原性・多環芳香族炭化水素濃度の季節変動に及ぼす気象条件の影響

奥川 光治

(短期大学部環境システム工学科)

富山県中央部の都市近郊において、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)と多環芳香族炭化水素(PAHs)濃度の季節変動に及ぼす気象条件の影響について解明した。得られた結論は以下のとおりである。(1)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)サンプリング中のPAHs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パターンから定性的に解析し、越境汚染の影響の可能性が示唆された。(5)Part-PAHs濃度の冬季における細かな変動は越境汚染に対応する気圧配置パターンと希釈効果に対応する平均降水強度で説明できることが重回帰分析の結果から得られた。

キーワード : Ames test, PAHs, 気圧配置, 降水強度, 重回帰分析

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(奥川・天野, 1998; 奥川, 2000; 奥川, 2002)。本論文では、2001年8月から2003年1月まで実施した詳細調査の結果から、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

ンプルをコンポジットして分析した。雪の場合は約23°Cの恒温室で自然に溶解した。分析項目は変異原性(Ames test), PAHsの他に、pH, 電気伝導率(EC), 懸濁性物質量(SS), 260nmの紫外線による吸光度(E₂₆₀), 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, Dibenz[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(net rev·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で、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。

3.2 PAHs

Fig. 3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の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

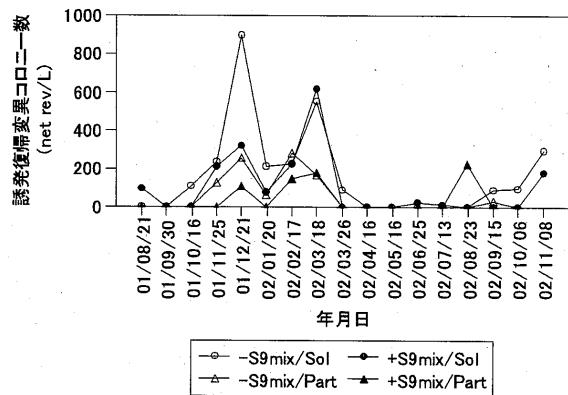


Fig.1 降水の変異原性の季節変動
TA98

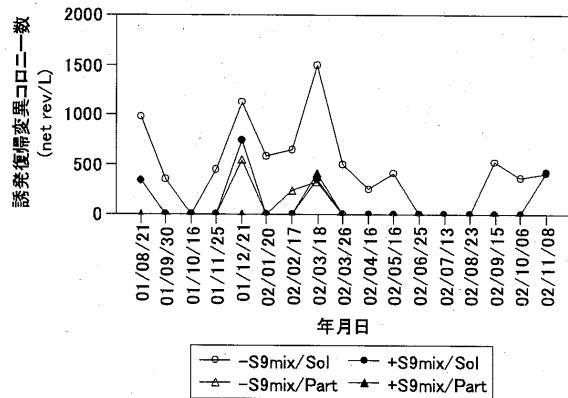


Fig.2 降水の変異原性の季節変動
TA100

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動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. 3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. 4は前述したように降水中の濃度と平均降水強度

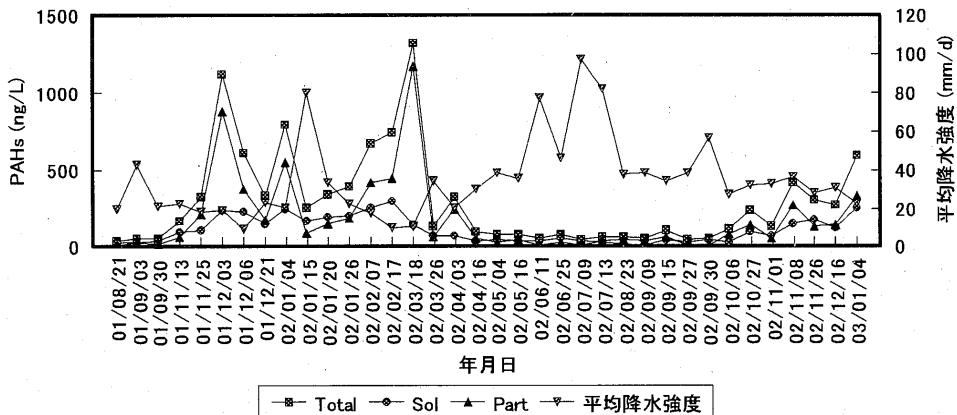


Fig.3 PAHs濃度の季節変化と平均降水強度

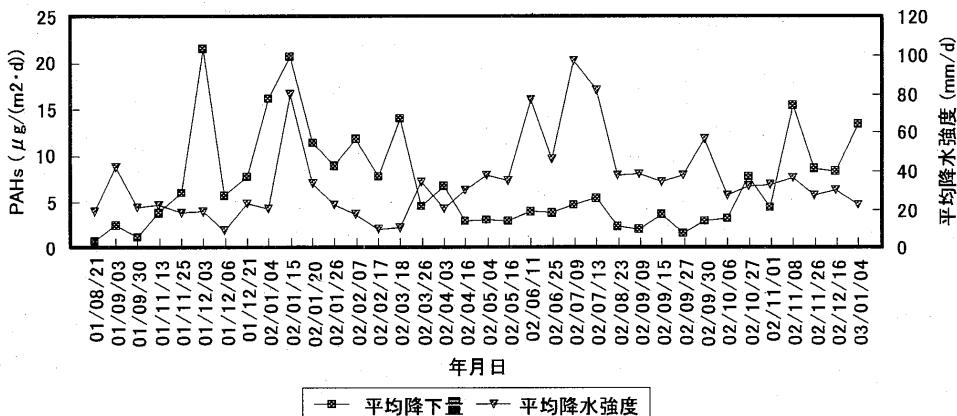


Fig.4 PAHs平均降下量の季節変化と平均降水強度

を乗じて求めたPAHs平均降下量(Total)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つた。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つたが、それでも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°C、最低気温で5°C程度以下になると、PAHs平均降下量は増大していく。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れるが、鶴野(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、一つは大陸にあつ

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. 4でPAHs平均降下量がとくに大きくなつた調査時の気圧配置の概況(Table 1)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つた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つてゐる可能性が高い。

3.3 重回帰分析による気象条件の影響の解析

Total-PAHs濃度 y_1 またはPart-PAHs濃度 y_2 、Sol-PAHs濃度 y_3 を目的変数、各サンプル採取時の総降水量 x_1 、平均降水強度 x_2 、平均気温 x_3 、気圧配置パターン x_4 を説明変数として重回帰分析を行ない、以上のことを見討する。ここに、気圧配置パターン x_4 はTable 1に示したように分類尺度で表示されるので、以下のように考えて数量化した。すなわち、大規模な越境汚染が生

Table 1 隆水中のPAHs平均降水量と気象条件

開始年月日	終了年月日	PAHs濃度(全成分)	PAHs平均降水量	降水量	平均気温	天候	気圧配置の概況
Sol.	Part.	Total	Total	μg/ng·L	mm	mm/d	℃
ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	μg/(m²·d)			
2001/08/21	2001/08/22	28.4	14.3	42.6	18.9	19.5	24.6
2001/09/03	2001/09/04	26.7	31.1	58.1	2.47	17.7	21.7
2001/09/30	2001/10/01	36.8	18.4	55.2	1.19	17.0	18.6
2001/11/13	2001/11/14	102.3	68.0	170.4	3.80	11.2	22.3
2001/11/25	2001/11/27	110.7	214.6	325.3	6.07	24.1	8.6
2001/12/03	2001/12/04	240.3	882.4	1122.7	21.60	16.8	8.9
2001/12/06	2001/12/10	232.6	380.5	613.1	5.76	24.3	9.4
2001/12/21	2001/12/22	155.8	175.7	331.5	7.77	15.6	23.4
2002/01/04	2002/01/10	246.1	550.7	796.8	16.27	81.7	20.4
2002/01/15	2002/01/17	167.6	92.2	259.8	20.73	69.8	7.5
2002/01/20	2002/01/25	190.8	150.6	341.4	11.47	127.4	33.6
2002/01/26	2002/01/31	207.2	187.9	395.1	8.96	83.1	22.7
2002/02/07	2002/02/15	255.1	420.1	675.2	11.82	61.3	17.5
2002/02/17	2002/02/23	296.0	448.0	744.0	7.74	29.5	10.4
2002/03/18	2002/03/25	144.2	1176.6	1320.8	13.99	28.2	10.6
2002/03/26	2002/03/30	71.0	62.6	133.6	4.59	55.8	34.4
2002/04/03	2002/04/07	75.8	248.4	324.2	6.74	19.1	20.8
2002/04/16	2002/05/01	42.7	54.1	96.8	2.94	100.1	30.4
2002/05/04	2002/05/08	51.3	28.9	80.2	3.07	65.4	38.3
2002/05/16	2002/05/20	40.2	44.8	85.0	3.01	66.4	35.4
2002/06/11	2002/06/12	36.7	15.5	52.2	4.04	41.9	77.3
2002/06/25	2002/07/03	53.4	31.1	84.6	3.91	96.4	46.3
2002/07/09	2002/07/11	35.8	12.3	48.1	4.69	130.0	97.5
2002/07/13	2002/07/21	30.3	36.4	66.7	5.49	205.5	82.2
2002/08/23	2002/09/08	18.1	47.4	65.5	2.47	56.6	37.7
2002/09/09	2002/09/15	17.2	38.1	55.2	2.14	58.2	38.8
2002/09/15	2002/09/18	44.5	64.5	109.0	3.77	66.3	34.6
2002/09/27	2002/09/29	34.4	10.7	45.1	1.72	54.1	38.2
2002/09/30	2002/10/02	44.5	8.8	53.3	3.01	49.5	56.6
2002/10/06	2002/10/27	34.6	82.0	116.5	3.22	49.5	27.6
2002/10/27	2002/10/30	97.4	141.8	239.3	7.73	90.2	32.3
2002/10/31	2002/11/06	76.9	55.7	132.6	4.39	169.6	33.1
2002/11/08	2002/11/26	147.6	275.6	423.2	15.48	187.4	36.6
2002/11/26	2002/12/16	174.8	134.0	308.8	8.59	251.4	27.8
2003/01/04	2003/01/24	253.1	336.9	590.0	13.50	187.8	22.9
2003/01/04	2003/01/24	253.1	336.9	590.0	13.50	187.8	22.9

越境汚染が生じる気圧配置ノーターンの欄の○は大規模な越境汚染が生じる気圧配置ノーターンを採取している期間中すつ形成された場合を示す。
○は期間の一部では形成されていなかった場合を示す。

Table 2 重回帰分析の結果

ケースNo.	使用データ	目的変数	標準偏回帰係数				F値	有意水準	検定	R^*
			x_1	x_2	x_3	x_4				
Case 1	全データ	y_1	-0.137	-0.156	-0.495**	0.312*	9.201	0.000	**	0.696
Case 2	冬季データ	y_1	-0.142	-0.521*	0.016	0.611**	6.273	0.005	**	0.744
Case 3	冬季データ	y_2	-0.118	-0.532*	0.156	0.603**	6.123	0.005	**	0.739
Case 4	冬季データ	y_3	-0.175	-0.209	-0.625**	0.339	4.578	0.016	*	0.676

(注)全データ:2001/8/21から2003/1/4までの全データ(データ数36)。

冬季データ:2001/11から2002/3までと2002/11から2003/1までのデータ(データ数18)。

 y_1 :PAHs濃度(total), y_2 :PAHs濃度(part), y_3 :PAHs濃度(sol)。 x_1 :総降水量, x_2 :平均降水強度, x_3 :平均気温, x_4 :気圧配置パターン。 R^* :自由度調整済み重相関係数。

標準偏回帰係数の欄の*, **はそれぞれ有意水準1%, 5%で偏回帰係数が有意であったことを示す。

検定の欄の*, **はそれぞれ有意水準1%, 5%で重回帰式が有意であったことを示す。

じる気圧配置パターンが各サンプルを採取している期間中ずっと形成されていた場合は $x_4=2$, 期間の一部では形成されていた場合 $x_4=1$, 全く形成されなかった場合 $x_4=0$ とした。なお、前節のPAHs平均降下量ではTotal量についてのみ考察したが、本節では懸濁態と溶存態成分を分けて解析した。

Table 2 は4ケースについて行なった重回帰分析の結果である。Tableには標準偏回帰係数の値と偏回帰係数の有意性の検定結果, F値とそれに対応する有意水準, 重回帰式の検定結果, 自由度調整済み重相関係数を示した。全データ(データ数36)を用いた Case 1 では平均気温の影響が大きかったが、これは前節で述べたように気温そのものの影響ではなく、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の季節変化を表しているものと考えられる。次いで気圧配置パターンの説明能力の大きいことがわかった。Case 2~4 はPAHs濃度が全般的に高く、かつ、細かな変動が認められる冬季のデータ(2001年11月から2002年3月までと2002年11月から2003年1月までのデータ、データ数18)を用いた解析結果である。Case 2 は目的変数がTotal-PAHs濃度であり、Case 3 は目的変数がPart-PAHs濃度の場合である。いずれのケースでも気圧配置パターン、次いで平均降水強度の説明能力が大きく、越境汚染の可能性と希釈効果の影響が表われていると言える。また、Case 2 とCase 3 の結果が同様であることや次の Case 4 との比較から、Total-PAHs濃度の変動は懸濁態成分の変動によるところが大きいことが確認できる。Case 4 は目的変数がSol-PAHs濃度の場合であり、平均気温のみが有意である。これは冬季のデータに限定しても気温に応じた化石燃料消費量の増大の影響などが大きいことを示している。

以上の重回帰分析の結果をまとめると、次のとおりである。平均気温に対応する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、冬高夏低というPAHs濃度の大きな季節変動に影響する

因子として考えられた。また、Part-PAHs濃度の冬季における細かな変動は越境汚染に対応する気圧配置パターンと希釈効果に対応する平均降水強度で説明できることがわかった。

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ついて解明した。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、サンプリング中の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パターンから定性的に解析し、越境汚染の影響の可能性が示唆された。(5)Part-PAHs濃度の冬季における細かな変動は越境汚染に対応する気圧配置パターンと希釈効果に対応する平均降水強度で説明できることが重回帰分析の結果から得られた。

謝辞

本研究の調査の一部は2001~2年度の環境工学科特別研究として実施した。調査・分析に尽力してくれたゼミ生の野坂広恵、高倉裕子、田嶋寛史、宮崎徳明、森口舞子、蒲生優子、立川智哉、三屋久美の各氏に謝意を表する次第である。

参考文献

- 鶴野伊津志(2003):アジアスケールの越境物質輸送モデリング、大気環境学会誌、38(1), 1-12.
- 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.

奥川光治(2002):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, 水環境学会誌, 25(1), 57-64.

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.
日本薬学会(1990):衛生試験法・注解, 金原出版, 235-245.

Effect of Meteorological Conditions on Seasonal Changes in Mutagenicity and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Concentration of Precipitation

Koji OKUGAWA

Department of Environmental Systems Engineering, College of Technology

Summary

The detailed investigation concerning precipitation was carried out for one and a half years in the city outskirts region in the central part of Toyama Prefecture in order to elucidate an effect of meteorological conditions on the seasonal change in the polycyclic aromatic hydrocarbon(PAH) concentration of precipitation as well as the mutagenicity. The obtained conclusion is as follows: (1)The mutagenicity of precipitation was strong in winter and weak in summer. (2)The concentration of PAHs in precipitation was high in winter and low in summer. (3)The average deposit load of PAHs during sampling was also high in winter and low in summer. (4)The qualitative analysis on atmospheric pressure pattern suggested that cross-boundary pollution might affect the detailed change in the average deposit load of PAHs. (5)It was obtained from the result of multiple regression analysis that the detailed change in the concentration of part-PAHs in winter could be explained by pressure pattern and average precipitation intensity.

Key Words: Ames test, PAHs, pressure pattern, precipitation intensity, multiple regression analysis