

# (78) 大気降下物中の多環芳香族炭化水素の含有特性と降下量

奥川 光治

富山県立大学短期大学部環境システム工学科(〒939-0398 富山県射水市黒河5180)

E-mail: okugawa@pu-toyama.ac.jp

富山県中央部の都市近郊において、2001年8月から2003年1月まで実施した詳細調査の結果から、降水と乾性降下物のPAHs含有特性、降下量等について解明し、以下の結論が得られた。(1)降水中のPAHs全成分濃度は総量で42.6~1320ng・L<sup>-1</sup>であり、冬高夏低の傾向を示した。(2)重回帰分析によりPAHs濃度に及ぼす気象条件の影響を解析したところ、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の説明能力が大きいことがわかった。(3)降水中のPAHsは平衡状態と比べ、懸濁態への分配が10~10000倍程度大きいことがわかった。(4)降水の変異原性は冬季に強く、夏季に弱い傾向を示し、ニトロ化PAHsの寄与が示唆された。(5)降水によるPAHs年間降下量は672g・km<sup>2</sup>・y<sup>-1</sup>であった。乾性降下物による降下量は降水の25.6%であった。

**Key Words :** polycyclic aromatic hydrocarbons, Ames mutagenicity, precipitation, dry fallout, atmospheric deposition

## 1. 結 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。多環芳香族炭化水素(PAHs)はおもに石油、石炭など化石燃料や木材、廃棄物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、土壌などから検出される物質である。しかも、その一部や誘導体には発ガン性や変異原性<sup>1)</sup>、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ものがあり、環境中での動態を評価することが重要な課題となっている。降水や降下塵(乾性降下物)など大気降下物は、大気汚染物質の陸域および水域への流入経路であり、大気降下物中のPAHsの含有特性と降下量を解明することが必要である。

欧米における調査研究例<sup>2~7)</sup>を見ると、降水中のPAHs濃度はng・L<sup>-1</sup>~μg・L<sup>-1</sup>のオーダーであり、化石燃料消費量を反映して冬季に高く夏季に低い傾向を示すことが、また、PAHs降下量は10~10<sup>3</sup>g・km<sup>2</sup>・y<sup>-1</sup>程度と報告され、降水量の多寡に影響されることが指摘されてきた。著者らはここ数年、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<sup>8~10)</sup>。さらに、著者らは富山(日本)における降水中のPAHs濃度とその季節変化特性、降水と乾性降下物によるPAHs降下量を解明するため、富山県中央部の都市近郊において、2001年8月から2003年1月まで詳細な調査を実施した。

本論文はその詳細調査の結果をまとめたものであり、降水中のPAHs濃度、その季節変化特性と気象条件の影響、溶存態と懸濁態への分配の特徴、降水の変異原性の季節変化とそのPAHsとの関連、降水と乾性降下物によるPAHs降下量と組成について解明した。とくに、降水中のPAHs濃度の季節変化に及ぼす気象条件の影響の解析では、降水による希釈効果とともに長距離輸送による越境汚染が示唆され、今後の重要な研究課題である。

## 2. 調査・分析方法

### (1) 調査概要

調査地点は富山県射水郡小杉町(現射水市)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回の降水について実施した。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°Cの恒温室で自然に融解した。

乾性降下物は無降水時に、直径30cm, 深さ30cmのステンレス製円筒容器を地面から1mの高さに設置して採取した。調査は2001年10月から2002年10月まで実施し、1~2ヶ月に1度の頻度で計7回採取した。各サンプルの延べ採取時間は7~16日である。その際、採取時間が昼間あるいは夜間といった特定の時間帯に偏らないように配慮した。乾性降下物は円筒容器の内面をグラスファイバーフィルターで拭き取るとともに蒸留水で洗浄し、フィルターと洗浄水を降水と同様に分析した。

降水の分析項目はPAHs, 変異原性(Ames test)の他に、電気伝導率(EC), 懸濁性物質質量(SS), 全有機炭素量(TOC), 各種陰イオン・陽イオン等である。乾性降下物はPAHsと粒子状物質質量について分析した。

## (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、以下の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  $\mu$  L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)または-80°C(Ames test用サンプル)で保存した。

## (3) PAHsの分析

PAHsは GC/MS-SIM法により低分子量の8成分(Naphthalene, Acenaphthylene, Acenaphthene, Fluorene, Anthracene, Phenanthrene, Fluoranthene, 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高分子量の10成分(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。以下ではそれぞれNPT, ACNL, ACNT, FLRN, ANT, PNT, FLRT, PRN, BaA, CRS, BeAP, BkF, BaP, BeP, BghiPRL, I123cdP, DBaA, CRNと略記する。使用したGC/MSは島津製作所製のGC-14A/QP-1100WAまたはGCMS-5050A, 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×直径4.6mm)である。なお、サンプルの前処理, 分析におけるPAHsの回収率は成分によって異なり, 固相抽出法で85~100%, ソックスレー抽出法で74~100%であり, 回収率による補正は行なっていない。また, GC/MSとHPLCの分析値の変動係数は1.6~12%程度である。

## (4) Ames test の方法

Ames test は「衛生試験法・注解」<sup>1)</sup>に基づき, S9mix添加(+S9 mix), 無添加(-S9 mix)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/-S9 mix, TA98/+S9 mix, TA100/-S9 mix, TA100/+S9 mix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。

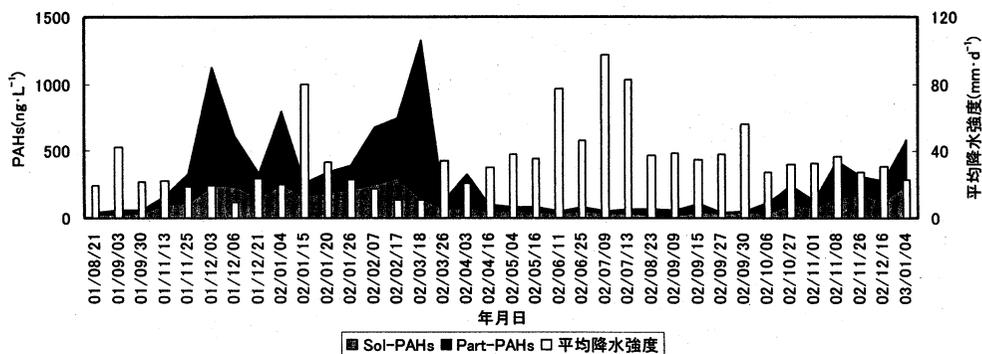


図-1 PAHs濃度の季節変化と平均降水強度。

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  $R_m$  ( $\text{rev} \cdot \text{plate}^{-1}$ ) と陰性対照の復帰変異コロニー数の平均値  $R_0$  ( $\text{rev} \cdot \text{plate}^{-1}$ ) との比  $R_m/R_0$  による評価であり、MR値  $\geq 2$  を陽性、 $2 > \text{MR値} \geq 1.5$  を擬陽性、 $1.5 > \text{MR値}$  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値  $\geq 1.5$  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  $R(\text{net rev} \cdot \text{L}^{-1})$  を算出して行なった。すなわち、まず各濃度段階ごとに、式  $R = (R_m - R_0) / D_i$  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  $R(\text{net rev} \cdot \text{L}^{-1})$  を求めた。ここに、 $i$  は濃度段階を表わし、 $i=1 \sim 3$ 、 $R_m$  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 ( $\text{L} \cdot \text{plate}^{-1}$ ) 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  $R(\text{net rev} \cdot \text{L}^{-1})$  とした<sup>12)</sup>。なお、サンプルの前処理、Ames test については浦野らのマニュアル<sup>13)</sup>も参考にした。

### 3. 調査結果および考察

#### (1) 降水中のPAHs濃度

図-1に2001年8月から2003年1月における降水中のPAHs全成分合計濃度の季節変化を示した。横軸の年月日はサンプリングの開始日である。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、PAHs濃度が冬高夏低の傾向を示すのは、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<sup>14)</sup>と思われる。例えば、化石燃料消費量と正の、日射量と負の相関の強い気温との関連を見ると、平均気温で  $10^\circ\text{C}$ 、最低気温で  $5^\circ\text{C}$  程度以下になると、PAHs濃度は増大してくる。

次に、降水量と降水強度について考えてみる。降雨初期における大気中の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り、降水強度が大きいと濃度が低くなり、降水強度が小さいと濃度が高くなる。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  $0.5 \text{ mm}$  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。図-1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。

長距離輸送による越境汚染の影響はどうであろうか。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、鶯野<sup>15)</sup>は大気における

表-1 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 <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	x <sub>4</sub>				
Case 1	全データ	y <sub>1</sub>	-0.137	-0.156	-0.495**	0.312*	9.201	0.000	**	0.696
Case 2	冬季データ	y <sub>1</sub>	-0.142	-0.521*	0.016	0.611**	6.273	0.005	**	0.744
Case 3	冬季データ	y <sub>2</sub>	-0.118	-0.532*	0.156	0.603**	6.123	0.005	**	0.739
Case 4	冬季データ	y <sub>3</sub>	-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<sub>1</sub>:PAHs濃度(total), y<sub>2</sub>:PAHs濃度(part), y<sub>3</sub>:PAHs濃度(sol).

x<sub>1</sub>:総降水量, x<sub>2</sub>:平均降水強度, x<sub>3</sub>:平均気温, x<sub>4</sub>: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.

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. 例えば, 2001年12月3日, 2002年1月4日は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り, PAHs濃度が高かった. 逆に, 冬季でも比較的PAHs濃度が低かった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濃度の変動は冬高夏低という大きな季節変動と降水量, 降水強度, 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.

## (2) 重回帰分析による気象条件の影響の解析

そこで, 重回帰分析を用いて気象条件の影響の解析を試みた. すなわち, Total-PAHs濃度 y<sub>1</sub> または Part-PAHs濃度 y<sub>2</sub>, Sol-PAHs濃度 y<sub>3</sub> を目的変数, 各サンプル採取時の総降水量 x<sub>1</sub>, 平均降水強度 x<sub>2</sub>, 平均気温 x<sub>3</sub>, 気圧配置パターン x<sub>4</sub> を説明変数として重回帰分析を行なった. ここに, 気圧配置パターン x<sub>4</sub> は分類尺度であるので, 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<sub>4</sub>=2, 期間の一部では形成されていた場合 x<sub>4</sub>=1, 全く形成されなかった場合 x<sub>4</sub>=0 とした. なお, 解析に使用した気象データは気象庁によるものであり, 詳細は奥川<sup>10)</sup>を参照されたい.

表-1は4ケースについて行なった重回帰分析の結果である. 表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

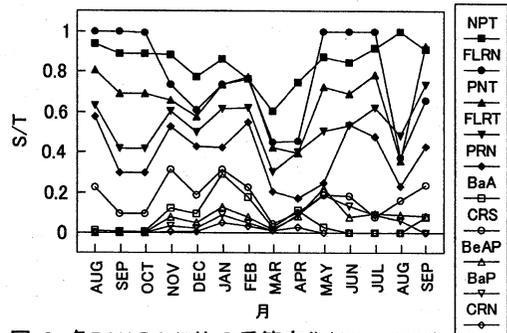


図-2 各PAHのS/T比の季節変化(2001-2002).

温そのもの影響ではなく, 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の影響が大きい, したがって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.

以上のように重回帰分析の結果から, 次のことが示唆される. 冬高夏低というPAHs濃度の大きな季節変動に, 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. また,

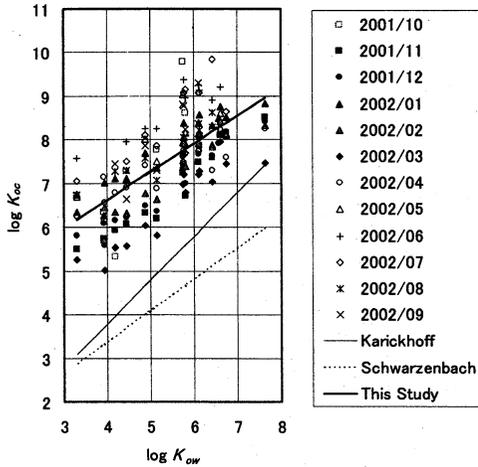


図-3  $K_{ow}$ と $K_{oc}$ の関係。

Total-PAHs濃度、Part-PAHs濃度の冬季における細かな変動は越境汚染と希釈効果が関連している。

### (3) PAHsの溶存態と懸濁態への分配

Total-PAHsに対するSol-PAHsの比率(S/T比)を計算すると、全成分量では0.18~0.67の範囲で変化した。冬季(とくに12月と3月)におけるPart-PAHsの増加がSol-PAHsの増加よりも大きいのに対応して、S/T比は冬季に低下した。また、夏季でもSS量が多いとS/T比は低下した。代表的な成分のS/T比を見る(図-2)と、水溶解度を反映して低分子量のPAHsほど大きくなった。S/T比の全期間平均値はNPT 0.79, PNT 0.64, FLRT 0.50, CRS 0.18, BaP 0.05, CRN 0.01などとなった。このように疎水性の強いPAHsでも2~4環の場合は溶存態で存在する割合が一定程度あり、水利用上留意が必要である。

月平均PAHs濃度から懸濁態と溶存態への分配比 $K_{oc}$ を算出した。ここに、 $K_{oc}=Coel/Cs$  ( $L \cdot kgC^{-1}$ )であり、 $Coel$ は有機性炭素量に対するPart-PAHs濃度、 $Cs$ はSol-PAHs濃度である。吸着平衡状態であれば $K_{oc}$ の値が分配係数と等しくなる。図-3は各PAHのオクタノール-水分配係数 $K_{ow}$ と $K_{oc}$ の関係を1年間のデータについて見たものである。図にはKarickhoffら<sup>17)</sup>とSchwarzenbach<sup>18)</sup>の吸着平衡状態における実験式(それぞれ、 $\log K_{oc} = 1.00 \log K_{ow} - 0.21$ ,  $\log K_{oc} = 0.72 \log K_{ow} + 0.49$ )も示した。 $K_{oc}$ のオーダーはNPTなど2~3環のPAHsで $10^{5-7}$ 、PRNなど4環で $10^{5-9}$ 、BaPなど5環で $10^{7-9}$ 、CRNなど6~7環で $10^{7-9}$ 程度であり、全データから回帰式を求めると、

$$\log K_{oc} = 0.644 \log K_{ow} + 4.04$$

であった。平衡状態の実験式と比較すると、懸濁態への分配が10~10000倍程度大きく、屋根流出雨水の場合<sup>10)</sup>と同程度、あるいはさらに懸濁態側へ偏っている傾向を示した。このように懸濁態への分配が大きい傾向は、下

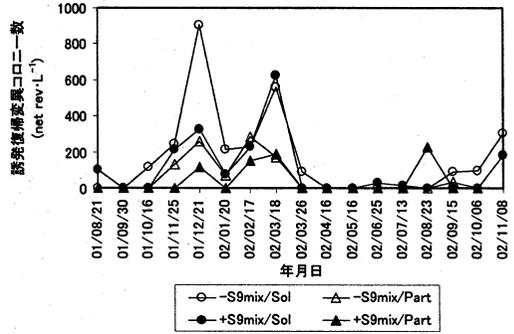


図-4 降水の変異原性の季節変化(TA98)。

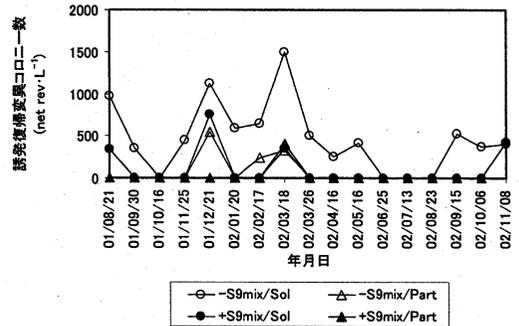


図-5 降水の変異原性の季節変化(TA100)。

水や環境水中のPAHsや他の疎水性有機化合物でも認められている<sup>19,20)</sup>。PAHsの場合、粒子状が多いと考えられる発生源の状態が降水や屋根流出雨水、環境水においてもかなりの程度維持されていること<sup>19)</sup>、一般に吸着速度よりも脱着速度が小さいことが原因と考えられる<sup>20)</sup>。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<sup>20)</sup>、実際には懸濁態側へ偏っている場合が多いと思われる<sup>10)</sup>。

### (4) 降水の変異原性

大気中から検出されるPAHsは100種以上と言われており<sup>1)</sup>、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。前述したように一部のPAHsは変異原性を示すので、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。そこで、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ため、同3月26日のサンプルも変異原性試験に供した。図-4~5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。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

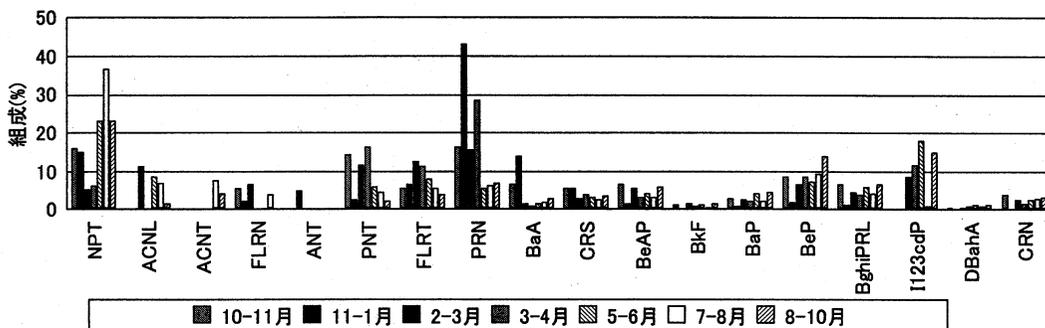


図-7 乾性降下物中のPAHsの組成(2001-2002).

条件(直接変異原性)で陽性または擬陽性となることが多かった。TA98株, TA100株いずれも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(間接変異原性)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, 懸濁態サンプルでも変異原性が認められるのはほとんど冬季であった。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。

このように変異原性とPAHs濃度の季節変動は冬高夏低という類似した傾向を示した。一方, 懸濁態よりも溶存態サンプルの変異原性の方が, また間接変異原性よりも直接変異原性の方が強いという特徴を示した。しかし, PAHsは間接変異原性であることがわかっており, 今回の特徴と一致しない。また, 個々のPAHs濃度から誘発復帰変異コロニー数を算出してもその値は小さく, 今回の変異原性試験の結果を説明できない(同様の検討を文献<sup>10)</sup>でしているので参照されたい)。PAHsは燃焼過程や環境中において容易にニトロ化されると言われており, 大気中に70種以上のニトロ化PAHs(NPAHs)が存在しており<sup>21)</sup>, 降水中からも検出されている<sup>22)</sup>こと, NPAHsは強い直接変異原性を示し<sup>21)</sup>, ニトロ基による極性の増加のため水溶解度がPAHsよりも顕著に大きいことなどを考慮すると, 今回認められた変異原性はおもにNPAHsの寄与による可能性が高い。もちろん一部には本研究の対象としたPAHsやそれ以外の多くのPAHs, さらにはPAHsやNPAHs以外の物質の寄与もあると考えられ, 多くの物質の複合した効果を示しているものと思われる。

#### (5) 乾性降下物によるPAHsの降下量と組成

乾性降下物は1~2ヶ月に1度の頻度で計7回採取した。各サンプルの延べ採取時間は7~16日である。図-6は粒子状物質質量(PM)とPAHsの単位面積, 単位時間あたりの降下量の季節変動を示したものである。単位時間あたりで示しているため, 各期間の総降下量を表している

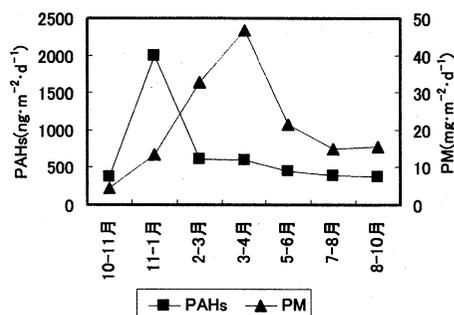


図-6 乾性降下物による降下量 (2001-2002).

わけではない。PMは2-3月と3-4月のサンプルで32.8, 46.7 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ であり, 他の季節(4.53~21.5 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ )と比較して多くなった。これは3月に3日, 4月に9日と, 1956年以降年間最多観測日数を記録した黄砂の影響によるものである<sup>23)</sup>。PAHsは11-1月のサンプルが1900 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ で他のサンプル(372~606 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ )に比べ顕著に高かった。降水でも12月のPAHs濃度が高くなるのに対応しているが, 降水の場合2~3月も12月と同程度にPart-PAHs濃度が高く, それとは対応していない。一方, 図-7は乾性降下物に含まれるPAHsの組成の季節変動を示したものである。各成分の棒グラフは2001年10-11月から2002年8-10月までの全成分に対する比率である。年間通して見ると, NPT, PRN, PNT, BeP, I123cdP, FLRTなどの比率が高かった。また, 降下量が顕著に高かった11-1月のサンプルではとくにPRNとBaAの比率が大きく, これらが降下量増加の主要因と考えられる。さらに, 降水のSol-PAHsと同様に夏季にはNPTの比率が増加した。この増加は溶存態として分析されたものであり, おもにガス状あるいは微粒子状で降下したものである。よって, 気温の上昇に伴う蒸発量の増加により大気中の存在量が増え, 乾性降下量も増加したものと考えられる。

#### (6) 降水および乾性降下物によるPAHsの降下量と組成

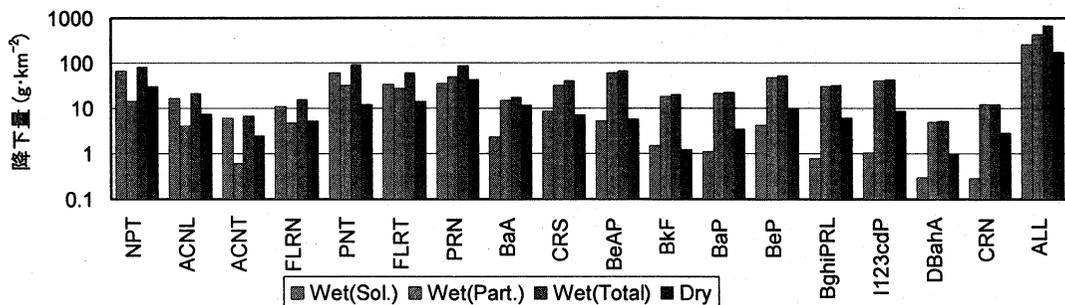


図-8 降水および乾性降下物によるPAHs降下量(2001/10-2002/9).

降水による月毎のPAHs降下量はPAHs濃度の月平均値に月降水量を乗じて算出した。乾性降下物については、単位面積、単位時間あたりのPAHs降下量に無降水時間を乗じて、月毎の降下量を算出した。無降水時間は(1)節で定義した降水時間以外の時間と考え、逆算して求めた。

図-8は2001年10月から2002年9月における降水および乾性降下物による年間降下量を、PAH各成分と全成分について示したものである。ANTはほとんど検出限界(0.1ng・L<sup>-1</sup>)以下であったため、グラフから省いた。降水の溶存態と懸濁態とを合わせた総量で見ると、PNTが最も多く、92.1g・km<sup>-2</sup>・y<sup>-1</sup>であり、次いでPRN、NPT、BeAP、FLRTが多かった。全成分を合わせると672g・km<sup>-2</sup>・y<sup>-1</sup>であった。総量に対する溶存態の比率を見ると、例えばNPTで0.82、PNTで0.66、PRNで0.41、BaPで0.05、CRNで0.02と、水溶解度を反映して低分子量のPAHsほど高い傾向にあった。季節的な変化では、冬季の降下量が大きく、12月と1月だけで年間の55%を占めた。一方、乾性降下物による降下量は、成分別では降水の6.2~66.6%、全成分で25.6%(172g・km<sup>-2</sup>・y<sup>-1</sup>)と無視できなかった。とくに、BaAとPRNでは50%を超えた。季節的には冬季が大きくなったが、降水ほどではなかった。

#### 4. 結 言

富山県中央部の都市近郊において、2001年8月から2003年1月まで実施した詳細調査の結果から、降水と乾性降下物のPAHs含有特性、降水の変異原性ならびに降水と乾性降下物によるPAHs降下量等について解明した。得られた結論は以下のとおりである。(1)降水水中のPAHs全成分濃度は溶存態で17.2~296ng・L<sup>-1</sup>、懸濁態で8.77~1180ng・L<sup>-1</sup>、総量で42.6~1320ng・L<sup>-1</sup>であり、冬高夏低の傾向を示した。(2)重回帰分析によりPAHs濃度に及ぼす気象条件の影響を解析したところ、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

降水強度の説明能力が大きかった。(3)低分子量のPAHsでは溶存態で存在する割合が一定程度あった。また、平衡状態と比べ、懸濁態への分配が10~10000倍程度大きいことがわかった。(4)降水の変異原性は冬季に強く、夏季に弱い傾向を示し、PAHs濃度の季節変動と類似していた。一方、懸濁態よりも溶存態サンプルの変異原性の方が、また間接変異原性よりも直接変異原性の方が強いという特徴を示した。これはおもにNPAHsの寄与による可能性が高い。(5)降水によるPAHs年間降下量は672g・km<sup>-2</sup>・y<sup>-1</sup>であった。乾性降下物による降下量は降水の25.6%であった。

謝辞:本研究の一部は富山県立大学短期大学部環境工学科の2001~2年度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

- 1)常盤寛:大気中のがん原物質,大気汚染学会誌,27(1), pp.A8-A15, 1992.
- 2)Quaghebeur D., De Wulf E., Ravelingien C. and Janssens G.: Polycyclic aromatic hydrocarbons in rainwater, *The Science of the Total Environment*, 32, pp.35-54, 1983.
- 3)Leuenberger C., Czuczwa J., Heyerdahl E. and Giger W.: Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban rain, snow and fog, *Atmospheric Environment*, 22(4), pp. 695-705, 1988.
- 4)Levsen K., Behnert S., Prieß B. and Winkeler H-D.: The contamination of precipitation in Hannover by hydrocarbons, *Vom Wasser*, 76, pp.109-126, 1991.
- 5)Brun G.L., Howell G.D. and O'Neill: Spatial and temporal patterns of organic contaminants in wet precipitation in Atlantic Canada, *Environ. Sci. Technol.*, 25(7), pp.1249-1261, 1991.
- 6)Leister D.L. and Baker J.E.: Atmospheric deposition of

- organic contaminants to the Chesapeake Bay, *Atmospheric Environment*, 28(8), pp.1499-1520, 1994.
- 7) Kiss G., Varga-Puchony Z., Tolnai B., Varga B., Gelencsér A., Krivácsy Z. and Hlavay J.: The seasonal changes in the concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in precipitation and aerosol near Lake Balaton, Hungary, *Environmental Pollution*, 114, pp.55-61, 2001.
- 8) 奥川光治, 天野智順: 降水の変異原性に関する研究, 環境衛生工学研究, 12(3), pp.186-191, 1998.
- 9) 奥川光治: 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), pp.208-213, 2000.
- 10) 奥川光治: 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), pp.57-64, 2002.
- 11) 日本薬学会: 衛生試験法・注解, pp.235-245, 金原出版, 1990.
- 12) 浦野紘平, 高梨啓和, 金澤伸浩, 藤江幸一: 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), pp.451-460, 1994.
- 13) 浦野紘平, 高梨啓和, 五十嵐勲: 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), pp.163-168, 255-259, 342-349, 1997.
- 14) 久松由東: 大気環境中の発癌物質, 大気環境学会誌, 34(6), pp.A43-A52, 1999.
- 15) 鷗野伊津志: 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), pp.1-12, 2003.
- 16) 奥川光治: 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, 富山県立大学紀要, 14, pp.123-128, 2004.
- 17) Karickhoff S.W., Brown D.S. and Scott T.A.: Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments, *Water Research*, 13, pp.241-248, 1979.
- 18) 村岡浩爾: 5.4 地下水水質のダイナミクス, 「水質環境科学」(合田健編著), pp.381-403, 丸善, 1985.
- 19) 尾崎則篤, 鷹田孝広, 福島武彦, 山口登志子: 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, pp.403-409, 2000.
- 20) 益永茂樹, 米澤義堯, 漆川芳國, 福井学: 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), pp.619-629, 1994.
- 21) 常盤寛: 大気中の変異原物質とその測定法, 大気汚染学会誌, 26(6), pp.A111-A123, 1991.
- 22) Murahashi T., Ito M., Kizu R. and Hayakawa K.: Determination of nitroarenes in precipitation collected in Kanazawa, Japan, *Water Research*, 35, pp.3367-3372, 2001.
- 23) 富山地方気象台: 黄砂を観測した日数, <http://www.tokyo-jma.go.jp/home/toyama/data.files/data17.htm>, 2006.

(2006.5.26受付)

## Behaviour and Fluxes of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmospheric Deposition

Koji OKUGAWA

Dept. of Environmental Systems Engineering, Toyama Prefectural University

A detailed investigation was carried out from August 2001 to January 2003 in the suburban region in the central part of Toyama Prefecture, Japan in order to elucidate concentration characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in precipitation and dry fallout, the mutagenicity of precipitation and the fluxes of PAHs by precipitation and dry fallout. The following results were obtained: (1) The concentration of PAHs in precipitation became high in the winter and low in the summer. (2) Multi-regression analysis between PAH concentration and meteorological conditions suggested that cross-boundary pollution and dilution by precipitation might affect the fluctuations in PAH concentration. (3) In the case of PAHs with low molecular weight, soluble-phase PAHs existed to some extent because of high water solubility. The partition to particulate phase was ten to ten thousand times larger than that in the equilibrium state. (4) The mutagenicity of precipitation was strong in the winter and weak in the summer. It was suggested that nitro-PAHs might be the main cause of the mutagenicity. (5) The annual deposition load of PAHs by precipitation was  $672 \text{ g km}^{-2}\text{y}^{-1}$  whereas the annual load by dry fallout was 25.6% of that by precipitation.