

水処理プロセスの改善に向けたバイオアッセイの利用

Application of Bioassay for The Improvement of Water Treatment Systems

金 範 洙*・酒 井 康 行*・迫 田 章 義**

Berm-Soo KIM, Yasuyuki SAKAI and Akiyoshi SAKODA

1. 有害化学物質による水環境汚染

1.1 環境中の有害化学物質

人間によって作られた多くの化学物質は、農作物の生産性を高めたり、疾病から我々を防御したり、エネルギーの使用を削減したりするなど多くの利便性を与えてくれる反面、人の健康と生態系に悪影響も与える。化学物質の人の健康への影響が懸念されるのは、その使用後も環境中や人体に蓄積され、その毒性が多様に発現するためである。さらに、人と動物の正常なホルモンシステムに影響を与える内分泌攪乱物質の登場は、化学物質に対する適切な影響評価とそれらの効率的な管理の必要性を強く求めている。

化学物質は基礎原料と接着剤、触媒、コーティング剤、プラスチックの添加剤などの基礎原料からなる特殊化学物質と薬、農薬そしてバイオテクからの生産物などのライフサイエンス関連産物と石けん、シャンプーそしてヘア・スキンケア用品など多様である。世界中で商業目的のために生産されている化学物質の数は10万種類を超えており、現在では約6万種類の化学物質が日常的に製造使用されている。これらの化学物質の環境中への蓄積などに関して、環境庁の平成8年版「化学物質と環境」によると、環境調査した752種類の化学物質のうち、ほぼ40%の287種類が環境中に検出されている¹⁾。調査対象が比較的残留性が高いと思われる物質であったとしても1万種類以上の合成化学物質が環境中に蓄積していると推定される。

1.2 浄水処理と有害化学物質

水道水中の農薬や有機化学物質のほとんどは水に溶解して存在するため、一般的な浄水システムでは除去することができない。それゆえ、有機化学物質の健康影響リスク管理は、水道原水中に存在しないように水道水源域における排出規制を含めて水源対策を講じるべきである。そのため、

トリクロロエチレンなどの揮発性有機塩素化合物、農薬類やベンゼンについては環境基準が決められるとともに、環境基準項目を補完するものとして要監視項目について指針値が決められている。しかし、排水規制がなされていない物質に関しては、水道水源域に排出された場合には水道原水を汚染することもある。また、農薬類については年間30万トン利用されている農薬のうち約10%が規制の対象にされているに過ぎない²⁾。

農薬類は農薬取扱法で化学物質は化学物質の審査に関する法律で、その製造や販売に先立ち審査が行われている。農薬類については登録に際して用途と施薬方法も規定されるため、水道原水の健康影響リスクがひどく増加することはないと考えられている。しかし、農薬類や化学物質の使用が適正に行われなかったり、事故などにより流出することがあるため、そのような場合でも健康影響リスクが高まらないように、浄水システムでの対策が必要となる。

水道の浄水システムでの農薬など有機化学物質のリスク管理のためには、異臭味対策や消毒副生成物対策と同じように、溶解性の有機物質を低減化するための浄水プロセスを付加する方法がとられている。水道原水が農薬や化学物質に汚染される事例は季節的や事故による場合が多いため、粉末活性炭を注入して、それらを吸着処理する方法がとられている。しかしながら、どのような物質が水道水源域に排出されたかの情報が十分でない例が多く、例え物質が把握されてもその化学物質の吸着特性などが不明なことが多く、粉末活性炭の適性注入量を決定することが困難である。

なお、農薬取締法や化審法では、通常の使用や自然環境での分解、蓄積などの影響に注目して審査しているため、農薬類では水道の処理で用いられているオゾンや塩素という強い酸化剤と反応して副生成物ができるものの、それらが健康影響リスクを有するかについては明らかにされていない³⁾。

*東京大学生産技術研究所 人間・社会部門

**東京大学生産技術研究所 物質・生命部門

1.3 廃棄物管理における水処理

水質環境基準の見直しにともなって排水規制が強化され、排水の処理が強化されているが、処理過程で分解されない有害物質は排水から除かれ、最終的には廃棄物に集積する⁴⁾。いったん排出されると管理できない排水よりも、処分場で管理される廃棄物に有害物質を集積させることは合理的な判断といえるが、処分場のリスク管理が適切に行われないと、集積された有害物質がかえって大きな環境リスクをもたらす。

廃棄物処分にともなっても多様なリスクが考えられるが、最も懸念されるのは、廃棄物中の有害物質が環境汚染を通じてヒトの健康や生態系に及ぼすリスクである。廃棄物中の有害物質を溶存させるいわゆる浸出水については、防水シートを施して閉鎖的に集水され、適切な処理の後に環境中に排出されているが、このような管理が不適切であった場合には、表流水や地下水を汚染し飲料水や食物の摂取を通じヒトや生物に曝露される。地下水に侵入した有害物質は処理されずに飲まれるため、高濃度曝露を引き起こしたり、また容易に除かれないため曝露が長く続いたりする可能性がある。もともと廃棄物に含まれていた有害物質は、無処理のまま、あるいは中間処理しても分解・無害化されないと、処理残さともども処分場に持ち込まれる。また、焼却などの中間処理において非意図的に生成するさまざまな有害物質も含まれる。これらの有害物質が浸出水に溶け出して、それが放出されることにもなって環境へ侵入する。

処分場の浸出水からは多様な有害物質が検出されている。有害物質では、フタル酸エステル類、リン酸エステル類などのプラスチック添加剤が特に高頻度、高濃度で検出される⁵⁾。また、化審法の指定化学物質である1,4-ジオキサンが高濃度で検出される。浸出水には約1%有機物が含まれるが、そのうち同定されたのは全有機炭素の4%にすぎないとされており⁶⁾、未同定のものの中にも有害性を示すものが含まれている可能性がある。そのような含有成分が不明な原水に強力な酸化処理が行われた場合、その生成物の分析は困難なことはもちろん、その生成物の毒性が当然懸念される。水質汚濁防止法等では、有害性が認められた物質に関しては、個別物質ごとに排出及び環境基準を決めている。しかしながら、毒性情報が不十分な物質、また未知の自然変化体等に関しては規制が成り立たないのが現状である。このような背景から、未知の物質を含めた環境水の総合的な有害性を示す総合指標としてバイオアッセイの導入が注目されている⁷⁾。

2. バイオアッセイの有効性及び細胞毒性試験

2.1 バイオアッセイの有効性

バイオアッセイすなわち生物評価法とは、生物作用物質

について化学薬品の代わり生物材料を用いて、化学反応の代わりに生物応答を利用し、物質量の代わりに生物作用量を分析値として評価する方法である⁸⁾。水環境においては、水処理プロセスでの非意図的生成物質、環境中での変化体、さらに廃棄物処分場からの浸出水に含まれる有害微量汚染物質などは定量はおろか定性すら困難な場合が多いため、バイオアッセイとは水中有機物量をDOC (dissolved organic carbon) やBOD (biochemical oxygen demand) で包括評価しているように、未知あるいは未確認な有害物質に対して生物材料を用いてその応答性から有害性を評価する手法でもある。水環境におけるバイオアッセイ・生物毒性評価法は、水質基準の作成などに関係する生物個体毒性試験と環境水管理のための簡易毒性試験手法やバイオモニタリングがある。

2.2 バイオアッセイの分類

水環境で用いられる生物評価系としては、用いる生物材料により、多細胞生物試験、細胞 (単離細胞、微生物等) そのものを用いた試験、あるいは細胞内のオルガネラを用いた試験などがある。内容的に分類すると、毒性物質に対して短期間曝露による毒性を判定する緊急試験と慢性毒性物質による長期曝露を判定する試験に大別される。この中で多細胞生物を用いたものは魚や植物あるいは昆虫類を使ってその増殖の程度、あるいは挙動の変化から有害環境汚染物質の侵入を評価しようとするもので生態毒性試験あるいは毒性物質の混入事故などの緊急試験に用いられている⁹⁻¹¹⁾。一方、単一細胞を用いた系では培養細胞試験^{12,13)} や酵母^{14,15)} を用いたヒトへの一般毒性に注目した評価法もあるが、水環境で最も汎用されているのはAmes試験^{16,17)} やウム試験^{18,19)}、レックアッセイ²⁰⁾のように、遺伝子障害という観点から水環境中の変異原性物質を評価するものである。一方、米国環境保護庁で推薦しているmicrotoxは海水中の発光バクテリアを用いたものでATP合成障害をみる方法である²¹⁾。

以上のようにバイオアッセイの試験方法は多様であるが、目的とする毒性の評価に最も適合する試験方法を選択することが最優先すべきである。

2.3 細胞毒性試験の有用性

ヒトへの毒性に基づいた水質評価法を考えるにあたって、まず、ヒトでの毒性発現の機序を考える必要がある。有害物質による毒性は便宜的に急性毒性、亜急性毒性、慢性毒性等の一般毒性と催奇形性、発ガン性、皮膚刺激性、免疫毒性などの特殊毒性に分類される。水中の有害物質は消化管等で吸収され血液に移行後、肝臓などで代謝を受け、無害化されたり、逆に毒化されたりする。もし、有害物質が有効に解毒されない場合や毒化された場合は、標的臓器に達した後臓器の細胞に実質的な障害をもたらす、その障害が修復不可能となった場合に、また、細胞の機能に大き

な変化を起こした生物体としてのホメオスタシスに異常をきたした場合に個体としての毒性が発現する。

一般に、生体に様々な防御機構や恒常性維持機構があるため、この毒性発現は有害物質がある用量以上に達した場合に認められる。従って、体内に取り込まれた有害物質が有害な状態でどの程度血液中あるいは組織中に存在するか、すなわち血液中濃度や組織内蓄積濃度が重要となる。有害物質の毒性は動物の種により大きく異なる。毒性評価に多用されているマウスにおいても致死量がヒトと大きく異なる場合がある²²⁾。従って、毒性発現の有無を評価するには対象とする動物そのものを用いるのが最も適切であるが、それが困難なヒトへの毒性評価には、その物質の毒性発現から見てヒトに近い感受性を有する種を選ぶ必要がある。

有害物質の毒性は生物個体、臓器、細胞の各レベルでさまざまな反応を引き起こすが、細胞に対する作用はその基本的なものである。したがって培養細胞を用いた毒性試験は個体レベルで引き起こっている毒性作用をそれぞれの基本単位の段階で試験可能であると考えられる。近年、医薬品や新規化学物質の動物個体による毒性試験の代わりに、培養細胞を使った種々の試験法が開発されてきた。それらは動物の犠牲が少なく簡便に短期間でできる代替法として広まりつつある。一方、現在環境中には意図的であるいは、非意図的に生成された未知の化合物が多量に放出されていることから、その有害性を迅速にチェックできる毒性試験方法が求められており、培養細胞を用いた *in vitro* の試験法は環境評価のための毒性試験法として非常に有効と思われる。簡便迅速化が適切であれば、ヒト細胞を用いることによりヒトに対する毒性をある程度予測することも可能になる。しかし、ヒト由来の株化細胞でも、本来の代謝機能を失っている場合がほとんどであるため、ヒト正常細胞を用いることでもっと信頼できる結果が得られると考えている研究者も多い。

3. バイオアッセイと水質管理

環境管理においてバイオアッセイが適用できる局面を Fig. 1 に示した。まず、化審法に見られるように、化学物質が人間社会において使用される以前に毒性のスクリーニングを施し、化学物質の有害性や毒性に関する情報を得て使用を禁止したり一定の制限を設けたりといった事前管理における適用 (I) と、実際の環境試料の有害性や毒性を計測するために用いる適用 (II) が、現在までのバイオアッセイの具体的な利用方法である。

適用 (I) は化学物質の毒性に関する物質情報を収集したり、その情報から水質基準を設定するために用いるもので、バイオアッセイとしては、動物実験による化学物質の安全性試験やそれを代替する方法として培養細胞を用いた

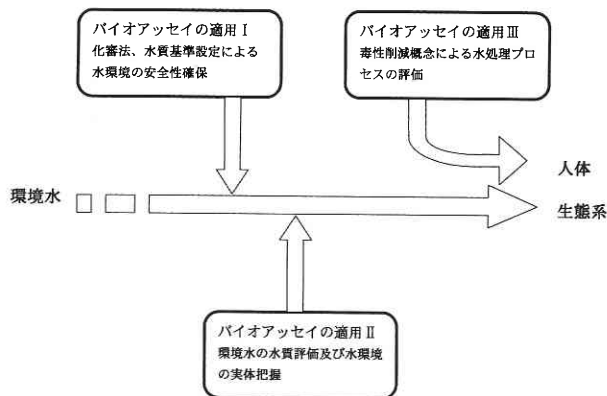


Fig. 1 環境水へのバイオアッセイの適用

ものが従来から行われてきた。水環境中の多数の化学物質や最近注目されている内分泌攪乱物質などは、従来の化学分析ではその毒性を予測できず、バイオアッセイによってしか評価し得ない。さらにバイオアッセイは、毒性が明らかになっていない化学物質や未同定物質についても、それらの水環境への有害性負荷を的確に把握し、予防的な対策をとるために重要であり、実際の水環境試料の水質評価に利用される。これが、適用 (II) である。実際、河川水の水質評価に応用を試みた研究も多くある²³⁻²⁵⁾。欧米では、バイオアッセイが廃棄物や環境水の生物への有害性を総合的に評価できるため、環境の監視や排出規制及び施設の管理にすでに適用している。米国のクリーンウォーター法 (CWA) では、公共水面へ「毒性量の毒性物質を排出することを禁止」し、事業者または公共施設が排水を公共水面に放流する場合、国家汚染排出除去システム (NPDES) の排出基準を満たし、定期的なモニタリングを行い、それを報告することを義務付けている。これまで既知の個別物質について排出基準が設定されてきたが、CWA の原則に付き、流出水に含まれる複数化学物質の相互作用および未知の物質の影響を含めた全体の毒性を評価する必要性から、バイオアッセイを全流出水の毒性評価系として導入している²⁶⁾。ドイツの排水規制では、放流水を複数の異なるパラメータをくみあわせてコントロールしているが、そのうち、総合的なパラメータの一つとしてバイオアッセイを適用している²⁷⁾。このようにバイオアッセイは未知の物質を含めた環境水の有害性を検知する新しい総合指標として導入されている。

ここで初めて適用 (III) と分類した水処理への応用を見ると、従来は、処理水・放流水へのバイオアッセイの応用がほとんどであり、水処理プロセスの改善にまでバイオアッセイを利用している例は極めて少ない。その中で実践的で且つ有効な方法として、U. S. EPA が提案する TRE (Toxicity reduction evaluation) が挙げられる²⁸⁾。この方法は

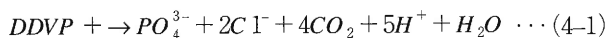
工場排水や都市下水の毒性をバイオアッセイによって評価・検出し、毒性物質や毒性物質が排出されるプロセスを見だし、毒性物質排出量を削減する方法である²⁹⁾。アメリカ国内で実施されつつあるこの TRE は、TIE (Toxicity identification evaluation) まで実施することにより、毒性原因物質が金属群、揮発性物質群、無機物群あるいは有機物群であるかを簡単に究明することを目指しており、水処理プロセスの改善にも結びつく実践的かつ有効な方法である。しかし、原因物質群の推定が不可能な場合もあり、既往の一般的な処理技術を無作為に当てはめて毒性の削減を狙うだけでは、処理過程での物質変動が激しいと思われる酸化処理などにこの考え方をそのまま適用し、処理プロセスの設計・操作条件の最適化に結びつけるためには、不十分であると考えられる。

4. 細胞毒性試験に基づいた排水処理改善のため手法開発

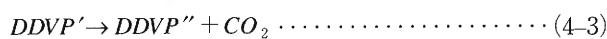
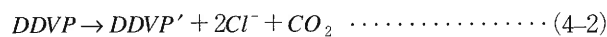
排水処理にはその水質基準を満たすため、また異臭、着色などの不快性を解消するために広くオゾン処理が用いられている。しかし、オゾン処理では必ずしも完全酸化分解が起こるわけではなく中間生成物の生成で留まることを1節でとりあげた。一方、これまでは個々の化学物質の濃度を一定レベル以下にすることが水処理の目的であり、上記の中間生成物によるものも含めた総合的な毒性の低減化という指標はなかった。そこで2節で取り上げた細胞毒性試験を水処理の評価に導入し、単成分系および未知多成分系におけるオゾン処理での有機物の分解、中間生成物の消長、細胞毒性の変化を数理モデル化し、その数理モデルに基づいて毒性削減に有効な処理条件を予測できる方法論を提言することを試みた。

4.1 単成分系における毒性削減の予測

オゾン酸化で最終生成物にまで分解される過程はその構造から式 (4-1) のようになると予測される有機リン系殺虫剤である DDVP を単成分系のオゾン酸化モデル物質とした。



オゾン濃度と pH を変化させたオゾン酸化実験で DDVP の分解はその分解産物と毒性の変動から3段階の分解過程をたどり完全分解されることがわかった。



DDVP 原体からオゾン直接反応で Cl⁻ 2分子と炭素 1 分子の除去され分解中間体 DDVP' の生成までを第 1 段階、

更に OH ラジカル反応で炭素 1 分子が脱離され分解中間体 DDVP'' の生成までを 2 段階目、そして、分解中間体 DDVP'' から同じく OH ラジカル反応で PO₄³⁻ の脱離と炭素 2 分子が除去されていく過程を 3 段階目にした。一連の実験に基づいた以上の考察から、各段階の反応は次のように簡略化できた。

$$\frac{d[DDVP]}{dt} = -k_1 [DDVP] [O_3] \dots (4-5)$$

$$\frac{d[DDVP']}{dt} = k_1 [DDVP] [O_3] - k_4 [DDVP'] [OH \bullet] \dots (4-6)$$

$$\frac{d[DDVP'']}{dt} = k_4 [DDVP'] [OH \bullet] - k_6 [DDVP''] [OH \bullet] \dots (4-7)$$

オゾンの濃度変化は反応器における溶け込み速度、有機物との反応及び pH による分解を考慮し、次のように表した。

$$\frac{d[O_3]}{dt} = k_d ([O_{3s}] - [O_3]) - k_1 [O_3] [DDVP] - k_{dpH} [O_3] [OH]^- \dots (4-8)$$

- k_d : オゾン溶け込み速度係数
- [O₃]_s : 飽和オゾン濃度
- k₁ : オゾン直接反応速度係数
- k_{dpH} : 自己分解速度係数

k_d は純水を用いたブランク実験から求めた。オゾンの自己分解反応は Alder³⁰⁾ と Stumm³¹⁾ を参考にし、pH 3 以下と中性では x をそれぞれ 0.5 と 0.75 にした。

オゾンの自己分解による OH ラジカルの生成は次のように表した^{30,31)}。

$$\frac{d[OH \bullet]}{dt} = \eta \cdot k_{dpH} [O_3] [OH]^- \dots (4-9)$$

η: 分解されたオゾンからの OH ラジカル生成率
η は文献³²⁾ を参考にして 0.48 にした。

各条件における DDVP 原体と分解生成物の濃度変化を、式 (4-5), (4-6), (4-7), (4-8), (4-9) に t = 0 のとき [O₃]₀ = 0, [DDVP]₀ = 0.001 で STELLA を用いて数値計算で求めたところ全 DOC 濃度については、実測値とほぼ同じく一致した (Fig. 2 (a), (b), (c))。

次は各物質の残存濃度から各処理水の総括毒性を定量的に記述することを試みた。まず、ほぼ分解中間体 DDVP', DDVP'' が支配的と思われるオゾン処理水を用いて用量作用曲線を得た。次に、得られた DDVP, DDVP', DDVP'' の用量作用曲線を式 (4-10) に示すロジスティック式を用いて定式化した³³⁾。

$$y = 1 / (1 + \exp((x - m) / s)) \dots (4-10)$$

- y : 細胞生存率 (-)
- x : log DOC (DOC [mg - C/l])
- m : log ED 50 (y = 0.5 になる log DOC)

s : 曲線の傾きを間接的に表すパラメータ

定式化には、非線形最小2乗法により、2つのパラメータ m と s を決定した。さらに、多成分の物質による複合毒性は各物質が単独で示す毒性の積で表すことが出来ると仮定した。すなわち、多成分系で発現する毒性による細胞毒性を Y, 各成分単独におけるそれを y_i とし、式 (4-11) のように定式化した。

$$y = \prod y_i \dots \dots \dots (4-11)$$

最後に、毒性削減過程は次のように予測した。オゾン処理時間における DDVP 原体と分解中間体 DDVP' と DDVP'' の DOC 濃度を用量作用曲線のロジスティック式に代入して、単成分としての各処理時間における細胞毒性 (y_{DDVP} , $y_{DDVP'}$ と $y_{DDVP''}$) を求めた。そして、その3成分からなる複合毒性を式 (4-11) により求め、総括の毒性の時間変化を推算したところ、実測された細胞毒性変化と良好に一致した (Fig. 3 (a), (b), (c))。

DDVP は、水道水質基準の要監視項目としての指針値が $0.01 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 以下である。ここでは、DDVP が $0.01 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ の濃度で汚染されたと想定した環境水に対して、以上で得られたオゾン処理における濃度変化のモデルと多成分による毒性の記述の手法をもとにオゾン処理の操作条件の毒性

削減過程への影響を予測した。これら低濃度領域の毒性は、そのままでは本研究で用いた細胞毒性試験では測定できないので、仮想的に 100,000 倍濃縮したとして毒性を表現した。細胞毒性でみた目標毒性は、DDVP で $0.01 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 相当の原水 (100,000 倍濃縮時の細胞毒性値で 1.00) を、DDVP で $0.001 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 相当の毒性 (100,000 倍濃縮時の細胞毒性値で 0.75) に低減するのを目標 1, 同じく DDVP で $0.0001 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 相当の毒性 (100,000 倍濃縮時の細胞毒性値で 0.25) を目標 2, として設定した。

オゾン処理の操作条件は2通りで行うことを想定し、pH を 8 に固定してオゾン濃度を変化させた場合 (Fig. 4 (a)) とオゾン濃度を $1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ に固定して pH を変化させた場合 (Fig. 4 (b)) に対して毒性の変動を予測した。その結果、DDVP のオゾン酸化処理において処理時間、pH とオゾン濃度に対する毒性削減に最適な処理時間が予測できた。

以上、オゾンでの分解過程が計測できる DDVP という単純な物質を用いた研究例ではあるが、その分解により変動する毒性を計算・予測し、オゾン酸化処理の操作条件最適化のためにバイオアッセイを適用した初めての例だといえる。

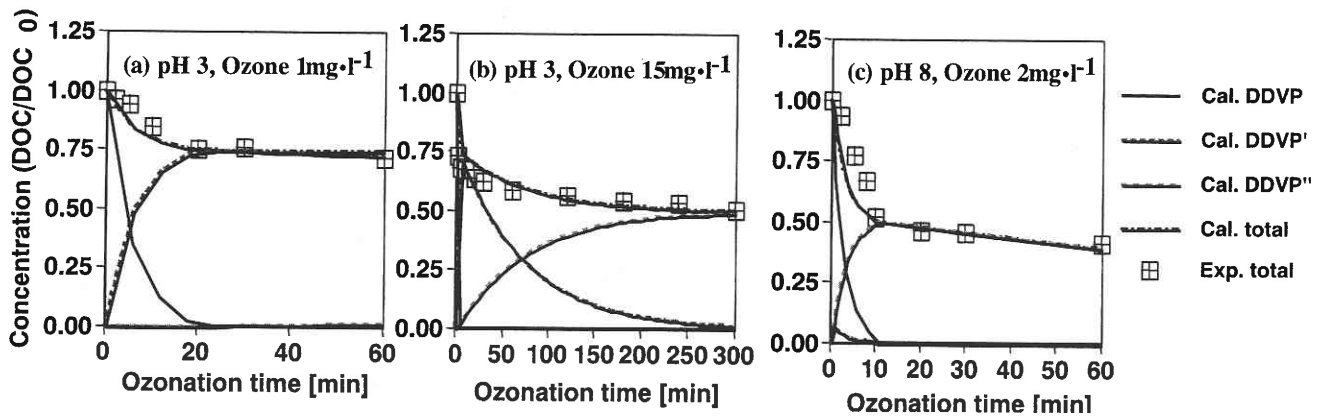


Fig. 2 DDVP のオゾン酸化による濃度変化の数値計算の検証

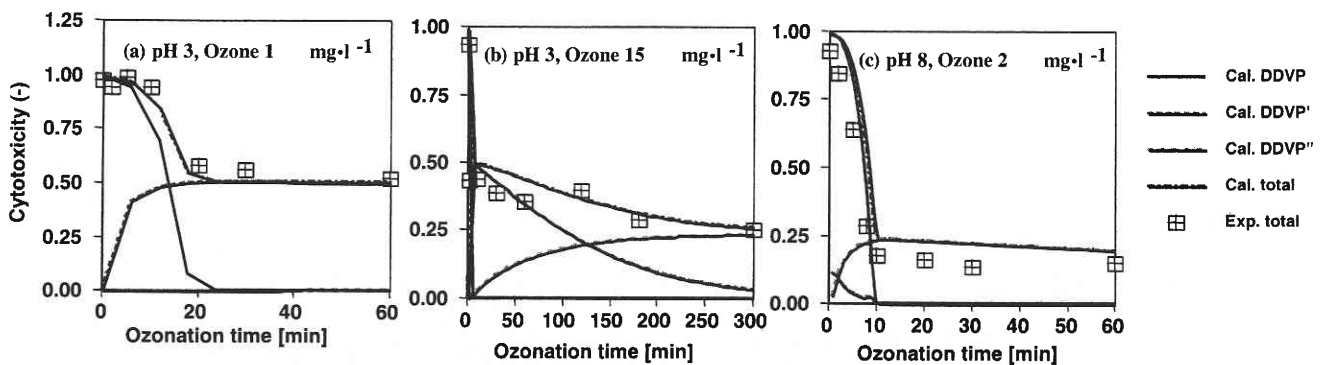


Fig. 3 DDVP のオゾン酸化による毒性変化の数値計算の検証

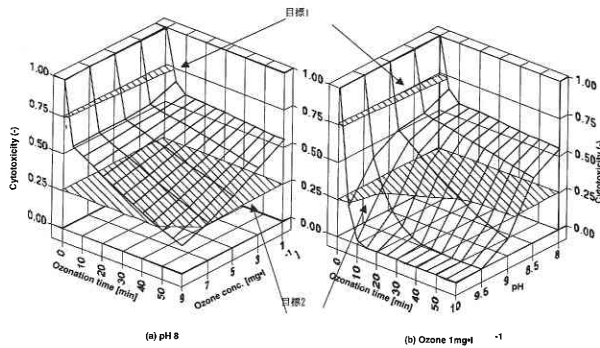
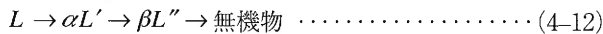


Fig. 4 DDVP 汚染水に対して各処理条件における毒性削減の数値解析

4.2 未知多成分系における毒性削減の予測

DDVP 単成分系のオゾン処理時の分解と毒性変化が記述できた以上の概念をもとに埋立地浸出水をモデル水とし未知多成分系における毒性削減過程を記述することにした。埋立地浸出水の模擬オゾン処理では溶存炭素成分はオゾン処理時間の経過とともに低減されたが、50% 毒性を示す原水はオゾンより初期にその毒性は増加されて、処理後期にはホルムアルデヒドで代表される毒性に変わり毒性が低減された。以上のことを考慮しオゾン処理時の全体の物質の変化を原水が表す物質群、オゾン処理初期段階に現れる物質群そしてオゾン処理後期にホルムアルデヒドで代表される物質群の3物質群への変化を想定し、(4-12) 式のように簡素化して数理モデル化を行った。



- L : 処理原水中の物質群
- L' : オゾン処理初期の物質群
- L'' : 十分なオゾン処理後の物質群
- α : L が酸化され L' に変換される割合
- β : L' が酸化され L'' に変換される割合

式 (4-12) の反応は式 (4-13) - (4-15) で表せた。

$$\frac{d[L]}{dt} = -k_1 [L][O_3] \dots\dots\dots (4-13)$$

$$\frac{d[L']}{dt} = \alpha k_1 [L][O_3] - k_2 [L'][O_3] \dots\dots\dots (4-14)$$

$$\frac{d[L'']}{dt} = \beta k_2 [L'][O_3] - k_3 [L''][O_3] \dots\dots\dots (4-15)$$

- $[O_3]$: 溶存オゾン濃度 $[mg \cdot l^{-1}]$
- $[L], [L'], [L'']$: 各物質群濃度 $[mg - C \cdot l^{-1}]$
- k_1, k_2, k_3 : 分解反応定数 $[l \cdot mg^{-1} \cdot hr^{-1}]$

ここで、溶存オゾン濃度の変化は次のように表した。

$$\frac{d[O_3]}{dt} = -(k_1 [L] + k_2 [L'] + k_3 [L'']) [O_3] + kd ([O_3]_s - [O_3]) \dots\dots\dots (4-16)$$

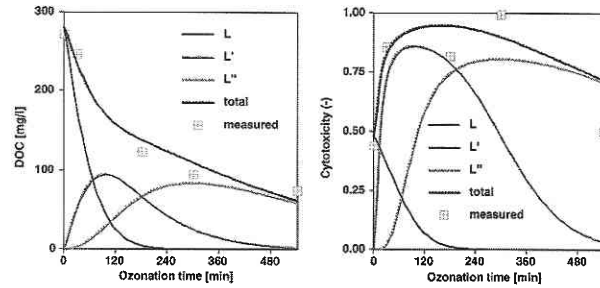


Fig. 5 埋立地浸出水のオゾン酸化による濃度変化と毒性変化の数値計算の検証

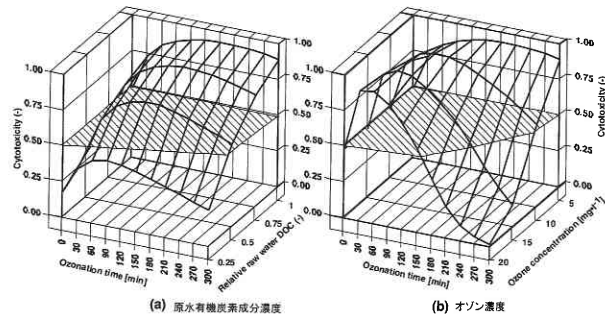


Fig. 6 埋立地浸出水に対して各処理条件における毒性削減の数値解析

$[O_3]_s$: 飽和オゾン濃度 $[mg \cdot l^{-1}]$
 k_d : オゾン自己分解も含めた見掛けの有効オゾン溶け込み速度係数 $[l \cdot hr^{-1}]$

次は 4.1 節と同じ方法で計算を行い、オゾン処理における濃度と毒性の変化が実測値とある程度一致した結果を得た (Fig. 5 (a), (b)).

次にこの数式を用いオゾン処理の後段階にホルムアルデヒドを処理できる生物処理をおくことを仮定し原水の濃度、オゾン濃度に対するオゾン処理時間での毒性削減過程を予測し、最適の処理条件が計算された (Fig. 6 (a), (b)).

以上、オゾン酸化のように、その分解過程が化学分析で追えない未知多成分系においても 4.1 節の単成分系で得られた手法論を適用することにより、その毒性削減過程が予測されたことは、水処理においてヒトへの安全性に基づいて操作条件を設定したり、新しい処理方式を検討したりするために有用と考えられる。

5. 今後の課題

4. では、化学物質が様々な変化するオゾン酸化処理を対象にし、処理過程における物質変化と毒性の変動を数理モデルで結び付け、オゾン酸化処理における毒性削減効果を予測するための方法論を提示した。しかし、今回の対象はオゾン酸化処理における有機物処理系における毒性変動の記述と毒性削減評価に限られており、実環境水を対象

とする場合には各処理段階ごとに対する有機物以外の成分も含めた全成分に対しての毒性削減効果を結びつけることが重要であろう。つまり、ある処理対象水が与えられた場合、いくつかの簡単な模擬的水処理実験と各処理水の毒性試験で得られる情報だけで、実プロセスにおける毒性削減に適した処理条件が得られることが最終ゴールである。

(2002年2月5日受理)

参 考 文 献

- 1) 環境庁 (1996) 化学物質の調査.
- 2) 小林康彦 (1996) 水道の水質保全, 技法堂出版.
- 3) Magara, Y. *et al.* (1994) *Wat. Sci. Tech.*, 30, 119.
- 4) 中杉修身 (1986) 産業公害, 22, 737.
- 5) Yasuhara, A. *et al.* (1997) *J. Chromat.*, 321.
- 6) Bramlett *et al.* (1987) Composition of leachates from actual hazardous waste site, PB 87-198743, 113.
- 7) 山田正人, 大迫正浩 (1998) 浸出水及び処理水の安全性評価における今後の視点, 用水と廃水, 40, 671-680.
- 8) 鈴木基之, 内海英雄編 (1998) バイオアッセイ 水環境のリスク管理, 講談社サイエンティフィック.
- 9) Herricks, E. E. (1992) Optimizing bioassay use in environmental management through test system selection, *Wat. Sci. Tech.*, 25, 478-489.
- 10) Van der Gaag, M. A. (1992) Combined effects of chemicals: An essential element in risk extrapolation for aquatic ecosystems, *Wat. Sci. Tech.*, 25, 441-448.
- 11) 木苗直秀 (1991) 魚による評価, 第25回水質汚濁学会講演集, 446-447.
- 12) Utumi, H. *et al.* (1992) Mutagenicity and cytotoxicity of tap and raw water and their potential risk, *Wat. Sci. Tech.*, 26, 247-254.
- 13) 酒井康行, 迫田章義, 鈴木基之 (1995) 動物細胞を用いた環境水の生体影響評価の試み, 生産研究, 47, 216-219.
- 14) Aoyama, I., Ludo, A. and Veliky, I. A. (1986) Effect of cobalt-magnesium interaction on growth of *Saccharomyces cerevisiae*, *Toxicity Asses.*, 1, 211-226.
- 15) 青山勲 (1990) 酵母を用いたバイオアッセイ, 第24回水質汚濁学会講演集, 411-412.
- 16) Urano, K. *et al.* (1994) Ames mutagenicity of tap water. I. A new superior adsorbent for recovering mutagens, *J. Jpn. Soc. Wat. Environ.*, 17, 451-460.
- 17) Urano, K. *et al.* (1994) Ames mutagenicity of tap water. II. Sample preparation method using a superior adsorbent, *J. Jpn. Soc. Wat. Environ.*, 17, 451-460.
- 18) 小野芳明, 宗宮功, 河村正純 (1991) 化学酸化処理での反応生成物の遺伝毒性に関する研究, 水質汚濁研究, 14, 633-641.
- 19) 小田美光 (1992) umu テストによる変異原物質の検出, 第26回水質汚濁学会講演集, 502-503.
- 20) 松井三郎ら (1985) 枯草菌 Rec-assay 液体法による水環境変異原の検出方法, 水質汚濁研究, 8, 162-171.
- 21) 細見正明 (1991) マイクロトックス, 第25回水質汚濁学会講演集, 450-451.
- 22) Ekwall, B. (1983) Correlation between cytotoxicity in vitro and LD 50 values, *Acta Pharmacol. Toxicol.*, 52, 80-99.
- 23) 鈴木基之, 酒井康行 (1995) 工学からみたバイオアッセイの有用性, アテニックス, 7, 27-31.
- 24) 酒井康行, 迫田章義, 鈴木基之 (1995) 動物細胞を用いた環境水の生体影響評価の試み, 生産研究, 47, 216-219.
- 25) 内海英雄, 安藤正典, 土屋悦輝 (1993) 細胞毒性試験による水質評価, 用水と廃水, 35, 5-12.
- 26) U. S. EPA : Whole Effluent Toxicity: Guidelines establishing test procedures for the analysis of pollutants, *Federal Register*, 60, 1995.
- 27) 山田正人, 大迫正浩 (1998) 浸出水および処理水の安全性評価における今後の視点, 用水と廃水, 40, 671-680.
- 28) U. S. EPA. (1989) Generalized methodology for conducting industrial toxicity reduction evaluations (TRES), EPA/600/2-88/070.
- 29) 松井三郎, 井手慎司 (1996) 環境毒性削減: 評価と制御, 環境技術研究協会.
- 30) Alder, M. G. and Hill, G. R. (1950) The kinetics and mechanism of hydroxide ion catalyzed ozone decomposition in aqueous solution, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 1884-1886.
- 31) Stumm, W (1954) A critical review of kinetics of ozone decomposition in aqueous solutions, *Helv. Chimica. Acta*, 37, 773-778.
- 32) Hoigne, J. (1997) Inter-calibration of radical sources and water quality parameters, *Wat. Sci. Tech.*, 35, 1-8.
- 33) 庄司 良, 迫田章義, 酒井康行, 内海英雄, 鈴木基之 (2000) バイオアッセイで評価した化学物質及び環境水の複合的な毒性の定量的記述. 水環境学会誌, 23, 487-494.