

1. はじめに 有機物質による水質汚染, より広義に環境汚染の問題は, DDT, PCB, 等の有機塩素化合物, 有機リン化合物および有機水銀化合物等の汚染例から, 従来のBOD, CODを指標にした水質汚染の把握と制御の方法の弱点を明らかにしている。有機物の水質汚染については, 従来から有機物質の自然環境中での分解を自明のこととし, そのためにBOD指標が有効な役割をはたしてきた。また沿岸汚染に対してCOD指標を用いる理由の一つに測定法がBODよりも簡便であることの他に, 海水の希釈拡散効果で有機汚染物が十分に低濃度になることを自明のこととしていた。しかしながら, PCB, DDTの環境汚染はこれらの自明とした前提条件をもう一度洗い直す必要性を提起していると考えられる。すなわち, 自然環境中で分解が困難な難生物分解性物質の汚染に対する基本的な立場をどのように構築するかという点であり, 海洋における希釈拡散の効果についても生物濃縮との関連を踏まえて再評価する必要性の点である。^{難生物分解性}難生物物質に注目しなければならないもう一つの側面は, 都市下水をはじめ産業廃水を処理する場合, 難分解物質に対する生物処理性の評価である。生物処理性についての正確な評価方法の確立は, 難分解性物質の定義に関連しており, また自然界にもともと存在する難分解性物質と人工合成物質の難分解なものに対してどのような判断を下すべきかについても関連することになる。

難生物分解性物質の正確な定義が出来ていない理由は, 種々考えられるが, オ1に対象となる有機物質数が膨大になると, オ2に細菌類を中心とする微生物の分解能力が馴致(遺伝と変異に関連)によつて大幅に改善される例が出ていること, オ3にしかしながら馴致を受ける確率の少ない, 自然環境中での分解性については, 現在全く不明であること, オ4に水環境中での生物濃縮・食物連鎖の機構が不明である。オ5に無数の難分解物質の蓄積毒性や発ガン性について情報が不足している。主としてこれらの五点が考えられる理由である。

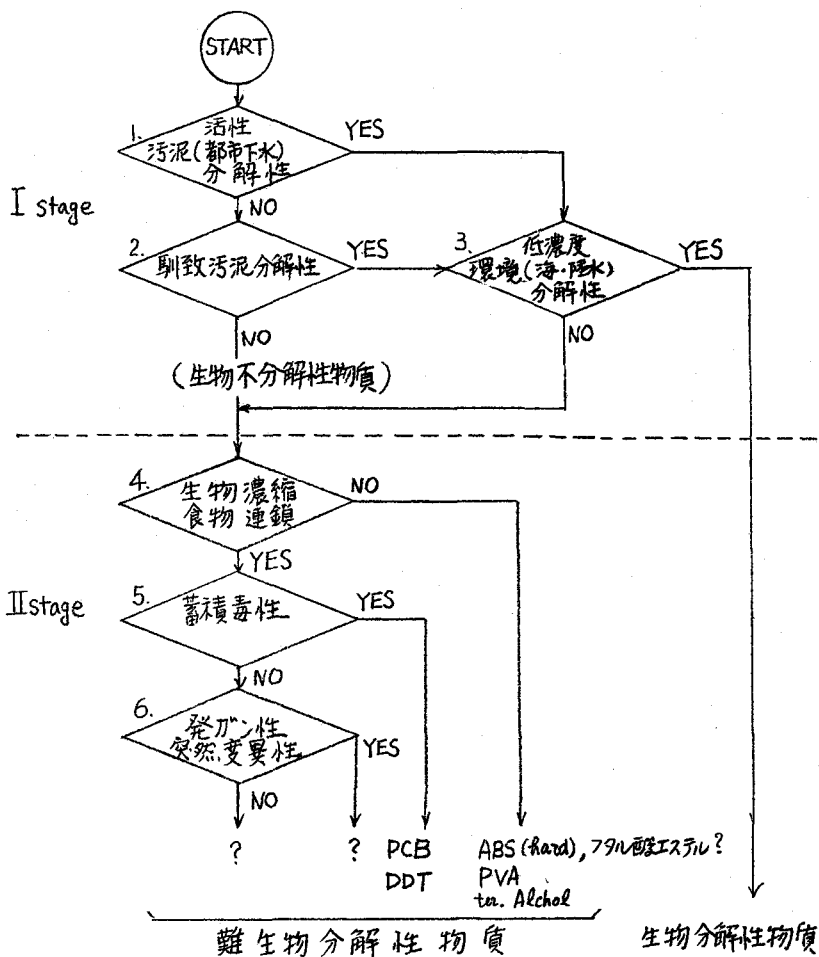
2. 難生物分解性物質のスクリーニング法と安全性スクリーニング法について

難生物分解性物質を定義することが現在のところきわめて困難であるが, 一つの試案として図-1に提示した。これはオ1段階として, 難分解物質のスクリーニングを行い, オ2段階として難分解物質の環境における安全性スクリーニングを行うものである。

- 1) 活性汚泥分解性 分解性テストで従来からおこなわれてきたものに, ワーブルグ計による呼吸量の測定法がある。分解しやすい物質の場合は呼吸量の測定が容易であるが, そうでない場合別の方法による判定が必要となる。とくに呼吸量にあらわれなくても, 生物によつて構造変化を受ける物質の場合が考えられる。その際にかスクロマトグラフとかゲルクロマトグラフ等の分析が要求されてくる。どのような場合にも分解に関与する微生物の馴致に関する情報が必要であるが, 都市下水(出来るだけ工場廃水の流入のない)活性汚泥を標準微生物としてオ1レベルのスクリーニング法として採用できるのではないだろうか。
- 2) 馴致汚泥分解性 オ1レベルで分解できない物質について, 微生物を馴致させることから分解可能になる場合がある。このような微生物の発見は廃水処理の立場からは重要である。しかしこのスクリーニングで分解処理不可能なものは, 生物不分解性物質として次のオ2段階の安全性スクリーニングを行う必要がある。
- 3) 低濃度環境分解性 オ1レベルで分解可能であっても, またオ2レベルで分解可能であっても低濃度自然環境(陸水および海水)での分解速度が違いの場合, 生物濃縮を受けて食物連鎖に移行

する可能性が高い。従って低濃度環境中での分解速度を評価する方法が必要となっている。低濃度環境で分解速度がきわめて遅い場合は難分解物質として定義されて2段階の安全性スクリーニングに移行する。

図-1. 難生物分解性物質のスクリーニング法と安全性スクリーニング法試案



4) 生物濃縮食物連鎖
有機汚染物質が自然中低濃度状態に達した段階で、細菌類により分解を受ける確率がきわめて減少する一方、植物性プランクトンによる生物濃縮を受ける可能性がより高くなる。従って生物濃縮・食物連鎖を評価する方法が必要となる。

5) 蓄積毒性
難分解性物質に対する評価は、蓄積毒性の評価結果で大きく左右される。

従来の医学的研究方法を応用することで評価方法を定めることができる。

6) 発ガン性・突然変異性
難分解性物質を考える場合、おそらく環境汚染評価でもっとも未知の部分はこの発ガン性および突然変異性であろう。発ガン性突然変異性を判定する方法が現在急速に発展してきているのでこれらの技術を応用する方向がこれからの一つの課題となる。

以上の提示は一つの試案で、個々のレベルの評価方法やこれからの研究課題であるが、難分解性物質を考えて行く戦略図としての意味があるか検討をあおきたい。

3. 低濃度環境 — 海洋中の有機物質の分解性について

有機汚染物質が最終的に輸送されつくところは、海洋でありきわめて低濃度に希釈拡散されて行くが、一方海洋バクテリアによる分解を受けることも事実である。まず海洋の表面水中における溶存有機炭素量について、表-1のデータが示されている(1)。また小倉(1)の測定によると北熱帯太平洋の表面から4,000m水深まで1m²の本柱に約2,300g (0.575%)のDOCが存在していることになる。小倉がこの時に行った溶存有機物(DOM)の分解速度測定によると、表-2のようにDOMが分類できて分解速度定数(1次反応に従うとしている)は、

表-3 のようになる。F_I と F_{II} の部分については、表層水中の 500m の深さまで移動する間に分解を受け、F_{III} の部分は深海にまで運ばれると考えられており、微生物により分解されにくいフラクションは腐植物質 (marine humus) と呼ばれている。小倉の実験で植物プランクトン (*Sandusmus* sp.) の分解速度を測定した結果、容易に分解する部分は、 0.016 day^{-1} (20°C) で難分解部分は 0.00041 day^{-1} (20°C) を得ている。

一方活性汚泥システムの基質除去反応については、Michaelis-Menton 型の式式を利用する。

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{M_m \cdot S}{K_s + S} \cdot X_v \quad (1)$$

S : 基質濃度
 M_m : 最大速度
 K_s : Michaelis-Menton 定数
 X_v : 生物濃度

しかし、一般の負荷の低い活性汚泥では $K_s \gg S$ の関係になることから (1) 式は、

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{M_m}{K_s} \cdot S \cdot X_v \quad (2)$$

$$= -k \cdot X_v \cdot S \quad (2')$$

により解として、

$$\frac{S}{S_0} = e^{-k \cdot X_v \cdot t} \quad (3)$$

S_0 : 初期基質濃度

低濃度環境では、基質 S が著しく低いとともに微生物濃度 X_v も低くなることから、しばしば (3) 式は次式で表現されてきた。

$$\frac{S}{S_0} = e^{-K \cdot t} \quad (4)$$

この K 値は、河川における BOD を基礎とした脱酸素速度定数と似た取扱いの出来る定数である。表-3 の値は有機物濃度を基礎とした分解定数である。低濃度環境であっても微生物濃度 X_v が測定できれば、基質毎にあまり分解性の判定に利用できる値を求めることが可能となる。 X_v の測定は現在のところ容易ではないが、Koblenz - Mishke (2) の計算では、200m 水深の有効光度層で $0.1065 \text{ g 炭素/m}^3 \sim 0.013 \text{ g 炭素/m}^3$

表-1 表面海中の溶存有機炭素(DOC)濃度

場 所	採取日	試料水	DOC mg/l *	
			範囲	平均
北西太平洋	Jun. '66 ~ May '68	22	0.83 ~ 1.68	1.0
北西太平洋	Jun. '67	17	0.73 ~ 1.13	0.88
北熱帯太平洋 155°W, 50N ~ 55S	Aug. ~ Nov. '69	19	0.81 ~ 1.46	1.14
アピアー 東京		59	0.88 ~ 1.49	1.12
東シナ海	May '68	20	0.96 ~ 1.42	1.25
相模湾	Oct '70	30	1.22 ~ 1.96	1.56
	Oct '71	20	1.04 ~ 1.69	1.31
東京湾 西部	Jul. ~ Aug. '71	11	2.26 ~ 5.32	3.61
中部	Aug. '71	7	2.40 ~ 3.70	3.07
東部	Sep. '71	10	1.29 ~ 3.01	1.94

* 測定精度 $\pm 0.05 \text{ mg/l}$

表-2 表面海中の溶存態有機物(DOM)の性質

フラクション	全 DOM に 対する割合 %	DOM の性質
F _I	10 ~ 20	容易に分解される部分 分解されず F _I より 安定な部分 微生物作用はほとんど 無効な部分
F _{II}	30 ~ 40	
F _{III}	~ 50	

表-3 表面海中の溶存有機物(DOM)の分解速度

フラクション	分解速度定数 (day^{-1})		半減期 (day)	
	25°C	12°C	25°C	12°C
F _I	0.033	0.016	20	40
F _I + F _{II} + F _{III} (全 DOM)	0.0052	0.0030	130	230

表 4 好気性生物処理プロセス

廃水	a ($\text{BOD}_5 \text{ basis}$)	a' ($\text{BOD}_5 \text{ basis}$)	b (day)	k
家庭下水	0.73	0.52	0.075	0.017 ~ 0.03
石油精製	0.49 ~ 0.62	0.40 ~ 0.77	0.10 ~ 0.16	0.074
化学、石油精	0.31 ~ 0.72	0.31 ~ 0.76	0.05 ~ 0.18	0.0029 ~ 0.018
醸造	0.56	0.48	0.10	—
薬品製造	0.72 ~ 0.77	0.46	—	0.018
ワットマン 紙	0.5	0.65 ~ 0.8	0.08	—

の範囲になり、有機炭素量の範囲がわかる。

つぎに Hoover と Porges (3) の微生物組成分子式 $C_5H_7NO_2$ を基礎に微生物量を算定すると、 $0.200\%/m^3 \sim 0.0245\%/m^3$ の範囲で微生物(細菌類)が存在していることがわかる。細菌数から見ると外海で $10^1 \sim 10^2 \text{ cells/ml}$ 、沿岸部で $10^1 \sim 10^5 \text{ cells/ml}$ になると木俣等が舞鶴湾の調査結果を報告している(4)。

生物処理を行った場合の種々の廃水について(2)式の k の値の報告がなされているが、例を表4に示す(5)。 k の値の小さいものほど生物処理が困難である。

(3)式において初期基質濃度 S_0 が半減するに必要な時間、半減期 $T_{1/2}$ を求めると、

$$T_{1/2} = \frac{0.693}{k \cdot X_v} \quad (5)$$

になる。この式において k をパラメーターとして、 $T_{1/2}$ と X_v の関係を求めたのが Fig. 2 である。この図は X_v の非常に高い生物処理システムから X_v の非常に低い海洋環境までの広いスペクトルにおいて、生物分解性の指標となる k をパラメーターとして、半減期を求めて見たものである。生物濃度が低くなるにつれて半減期は長くなる。家庭下水程度の分解速度を持っている物質でも、きわめて良好な海洋環境で生物濃度が小さい場合(0.02%)半減期は1年程度になる。分解性の悪い物質、例えば石油化学系の廃水になると半減期は増え長くなり計算上では100年になっている。表-3の分解速度(25°Cの場合)と植物プランクトン(*Scenedesmus* sp.)死骸の難分解部分(0.00041 day^{-1})について、海洋中の微生物濃 X_v を推定することから分解速度定数 k を計算したのが表-5である。小倉の測定では X_v の分析測定がなされていないので表-5の値から見ると、 $X_v = 0.2\%$ の条件の k 値が Fig. 2 の生物処理で得られた k 値とよく一致すると考えられる。しかしながらこの点については今後の実験研究で正しきめねばならない課題である。難分解性物質について定義と評価を行うには、希釈法

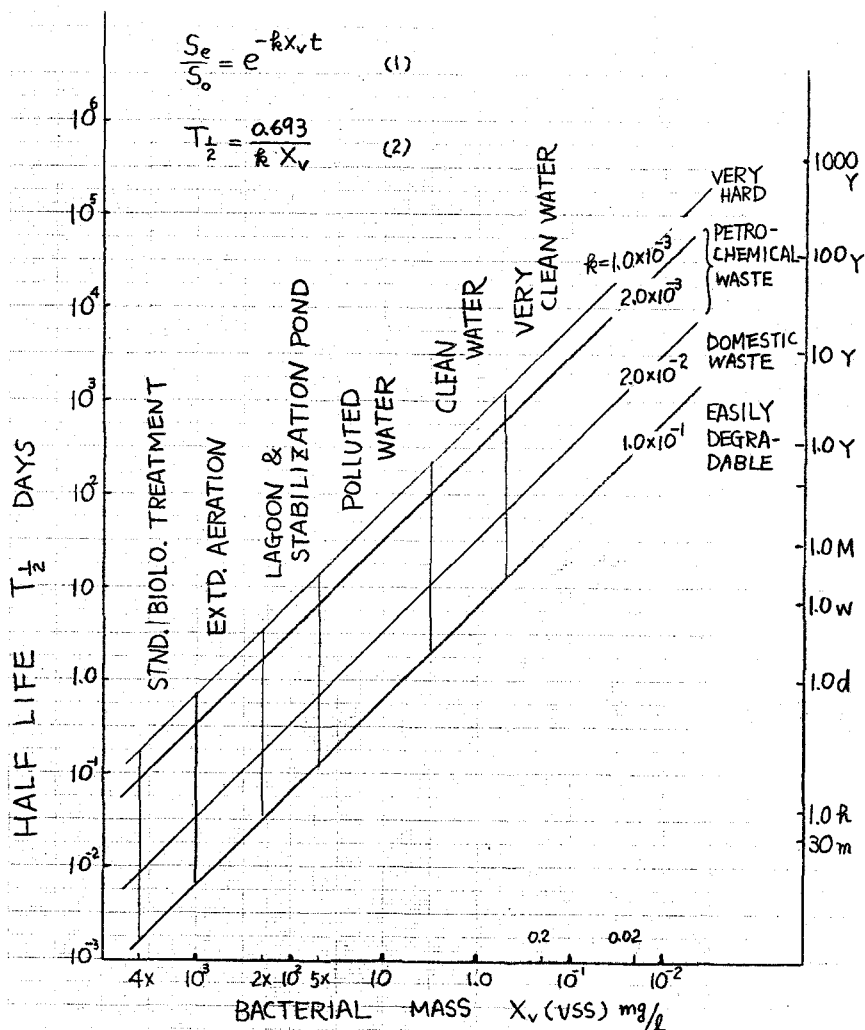


Fig. 2 HALF LIFE OF BIODEGRADABLE SUBSTANCE IN THE WATER ENVIRONMENT

散による低濃化を計算するとともに
低濃度生物環境における半減期を考
慮する必要がある。とくに瀬戸内海
や琵琶湖などの閉鎖性の強く水の交
換性が悪い水域では、このような考
えが今後必要になると考えられる。

表-5 海水溶存有機物の分解速度定数 k の推定

X_v (mg/l)	FI $K = 0.033$ (25°C)	全DOM $K = 0.0052$ (25°C)	植物プランクトン 難分解部分 $K = 0.00041$ (20°C)
0.2	$k = 0.165$	$k = 0.025$	$k = 0.0021$
0.11	0.30	0.047	0.0037
0.02	1.65	0.25	0.0205

4. 生物濃縮について

難分解性物質について考え方を困難にする一つの隘路は、難分解有機物が植物プランクトンをはじめとして、生物による濃縮・食物連鎖をうける機構が依然として不明な点である。しかしながら海水中でバクテリアの存在量の少くとも5倍から50倍の範囲にある植物プランクトンが、生物濃縮でとり入れる難分解物質の速度について無視できないことも事実である。現在生物濃縮については、拡散型 (Exponential型) によってグルコースが藻類に濃縮 (摂取) される実験結果が、Wright と Hobble によって報告されている (6)。筆者の研究では、メチル水銀がクロレラによって濃縮を受ける機構が、Exponential型であることを確認している (7)。

しかしながら Barinov (8) が提示したように他に二つの濃縮機構が存在するようで、Barinovの公式を筆者

Table 6 Mass Transfer Models for Three Types of Sorption and Desorption Kinetics

Form of the Function	$C_p(t)$	t_s	K_2	$\hat{K}_2$
Exponential -Sorption				
$\frac{\partial C_p}{\partial t} = K_2 [G(c) - C_p]$	$G(c) [1 - e^{-K_2 t}]$	$\frac{4.60}{K_2}$	$-\frac{1}{t} \ln [1 - \frac{C_p}{G(c)}]$	
Desorption				
$\frac{C_p}{\partial t} = -\hat{K}_2 [C_p - G(c)]$	$G(c) [1 + (n-1)e^{-\hat{K}_2 t}]$	$-\frac{1}{K_2} \ln \left[\frac{0.01}{(n-1)} \right]$		$-\frac{1}{t} \ln \left\{ \frac{1}{(n-1)} \left[\frac{C_p}{G(c)} - 1 \right] \right\}$
Uniform-Sorption				
$\frac{\partial C_p}{\partial t} = \frac{K_2}{t}$	$K_2 \ln t / t_s + G(c)$	$\frac{1}{t} e^{\frac{1}{K_2} [G(c) - C_p]}$	$\frac{C_p - G(c)}{\ln t / t_s}$	
Desorption				
$\frac{\partial C_p}{\partial t} = \frac{\hat{K}_2}{t}$	$\hat{K}_2 \ln t_s / t + G(c)$	$\frac{1}{t e^{\frac{1}{\hat{K}_2} [C_p - G(c)]}}$		$\frac{C_p - G(c)}{\ln t_s / t}$
Power-Sorption				
$\frac{\partial C_p}{\partial t} = K_2 [G(c) - C_p]$	$G(c) [1 - t^{-K_2}]$	$[0.01]^{-\frac{1}{K_2}}$	$-\frac{1}{\ln t} \ln [1 - \frac{C_p}{G(c)}]$	
Desorption				
$\frac{\partial C_p}{\partial \ln t} = \hat{K}_2 [C_p - G(c)]$	$G(c) [1 + (n-1)t^{-\hat{K}_2}]$	$[0.01]^{-\frac{1}{\hat{K}_2}}$		$-\frac{1}{\ln t} \ln \left\{ \frac{1}{(n-1)} \left[\frac{C_p}{G(c)} - 1 \right] \right\}$

$C_p(t)$: concentration of substance on plant at time t

$G(c)$: steady state level of substance in plant

K_2 : sorption mass transfer coefficient

$\hat{K}_2$: desorption mass transfer coefficient

C : substance concentration in water at equilibrium

n : the ratio of the initial concentration C_p to the final concentration $G(c)$

t_s : the time to reach the steady state level

が微分型に変換して求めたものを表-6に示す。筆者が塩化オニ水銀についてフロレラによる生物濃縮を実験した結果は、Uniform function 型になることがわかった。難分解性物質の濃縮機構の解明と、濃縮の速度とバクテリアによる分解速度の関係についてこれからの研究課題になると考えられる。

5. 発ガン性・突然変異性について

難分解性物質のうち具体的な物質が発ガン性を持つという報告は、現在のところ聞いていない。しかしながら有機性産業廃水、とくに石油化学系統の廃水については難分解性物質(芳香族系)との構造的類似性から、発ガン性・突然変異性の疑いを抱かせるものが少なくない。現在、発ガン性・突然変異性のスクリーニング法として種々の方法が急速に開発されてきているが、バクテリアを利用したものやかび菌を利用したスクリーニング法などが難分解性物質との関連を検討する今後の研究方向の一つと考えられる(9)。

6. さいごに

難分解性物質の環境汚染に付して、今後どのように位置づけてどの実に研究の方向をむけるべきか戦略的に考え方を模索してみた。但々の実において未解明の部分かほとんどもあるばかりか、全体的に見ても筆者の判断の誤りがあるかもしれない。多くの方々からの御批判を仰ぎたい。

(参考文献)

- (1) 服部明彦編「海洋生化学」東京大学出版会 p142
- (2) Koblentz-Miskolc, D.I., 1965 "The magnitude of the primary production of the Pacific Ocean" *Oceanologica*, 5 (2), 325~337
- (3) Hoover, S.R., and Piges, N., *San. & Ind. Waste*, 24, 3, 306 (1952)
- (4) Kimata, M., et al. 1970 "Studies on the Marine Microorganisms Taking Part in the Nitrogen Cycle in the Sea" *Proceedings of the Second Symposium on Nitrogen Fixation and Nitrogen Cycle*.
- (5) Eckmiller, W.W.F. "Water Quality Engineering for Practicing Engineers" Barnes & Noble INC. New York p156.
- (6) Wright, R.T. and Hobbie, J.E. 1966 "Use of glucose and acetate by bacteria and algae in aquatic ecosystem, *Ecology*, 47, 447-464
- (7) Matsui, S. and Gloyna E.F. "Radioactivity Transport in Water - Biological accumulation of mercuric and methyl mercury by *Chlorella pyrenoidosa*" Technical Report to the A.E.C. Center for Research in Water Resource Environmental Health Engineering, University of Texas at Austin
- (8) Bolikarova G.G. "Radioecology of Aquatic Organisms" North-Holland Publishing Comp.
- (9) 田島彌太郎, 吉田修彦, 賀田恒夫編「化学物質の突然変異性の検出法」, 講談社サイエンス7