

活性汚泥処理プロセスにおける 微量有機汚染物質の挙動：フミン質の影響

山本裕史¹・原田淳²・清水芳久³・松井三郎⁴

¹学生員 工修 テキサス大学工学部土木工学科博士課程 (Austin TX USA 78712)

²正会員 工修 鹿島建設株式会社 建設総事業本部 (〒107-0051 港区元赤坂1-2-7)

³正会員 京都大学助教授 工学研究科環境質制御研究センター (〒520-0811 大津市由美浜1-2)

⁴正会員 京都大学教授 工学研究科環境質制御研究センター

本研究では、Pyreneおよび1-Aminopyreneをフミン酸添加および無添加の条件で回分式活性汚泥処理に適用した。疎水性が強く無極性のPyreneはフミン酸の有無に関わらず80%以上が活性汚泥に吸着され生分解を受けなかった。一方、極性を持つ1-Aminopyreneは時間経過とともに汚泥からの抽出分が減少し、生分解および揮散によると考えられる未回収分が増加した。水相中では、両物質ともフミン酸添加によりフミン酸を含む共存有機物質への吸着分だけでなく遊離形も増加し、放流水に微量有機汚染物質をとどませるフミン酸の働きがみられた。また、微量有機汚染物質のフミン質に対する吸着係数を調べ、それをもとに微量有機汚染物質の活性汚泥処理槽内での挙動モデルを提案し、その妥当性が示された。

Key Words : activated sludge process, humic substances, organic micropollutants, sorption

1. はじめに

活性汚泥処理プロセスは、下水二次処理法としてSSやBOD負荷の低減に大きく貢献してきたと考えられる。しかし、その一方で活性汚泥処理法を採用する都市下水の終末処理場及びし尿処理場から強いDNA損傷性が検出され、DNA損傷性物質をはじめとした微量有機汚染物質の除去率の不十分さが指摘されてきた^{1),2)}。下水処理水からヒト由来の変異原性物質であるヘテロサイクリックアミン類が検出、同定されている報告³⁾もある。しかしながら、活性汚泥処理プロセスにおける微量有機汚染物質の挙動に関するメカニズムの研究例は数少なく、未解明な点が多く残されている。

腐植物質とも呼ばれるフミン質は、植物体もしくは動物の死がいなどが微生物の代謝により分解された高分子の物質のことで、環境水中の有機成分の大半を占めることが知られている^{4),5)}。フミン質は、その親水基と疎水基をもつ複雑な構造から、疎水性化合物の水溶解度や移動速度といった環境中での挙動に多大な影響を及ぼすことが知られている^{6),7)}。このことから、浮遊微生物相が存在する非常に複雑な活性汚泥処理槽内においても、疎水性の強い物質が多い微量有機汚染物質の挙動にフミン質が大きく

影響することが推測される。

以上のことから、本研究では微量有機汚染物質の活性汚泥処理プロセスにおける挙動およびフミン酸の及ぼす影響について把握することを目的とした。まず、微量有機汚染物質に対して回分式活性汚泥処理をフミン酸添加および無添加の条件でおこない、その挙動を調べた。また、イオン強度およびpHの異なる系で吸着実験をおこない、微量有機汚染物質のフミン酸への吸着特性を調べると共にフミン酸/水分配係数を算出した。そして、算出した係数をもとに、活性汚泥処理槽内における微量有機汚染物質の挙動モデルを構築して、その妥当性を検討した。

2. 対象物質の選定

(1) 対象フミン質の選定

フミン質は、その酸及びアルカリへの溶解性から、フルボ酸、フミン酸、ヒューミンの3つに大別されており、その組成、構造等についても諸説がある^{8),9)}ものの、定説は存在しない。本研究では、Aldrich社製のフミン酸を採用することとした。なお、このフミン酸は土壌から抽出されたことが知られており、水中の現象を正確に再現するには至らな

い¹⁰⁾。しかしながら、前処理が不要であることおよび疎水性化合物との相互作用に関する研究例が多いこと¹¹⁾⁻¹³⁾からAldrich社製のフミン酸を選定した。

(2) 対象微量有機汚染物質の選定

対象とする微量有機汚染物質はその疎水性および低濃度域での測定の簡便性に注目して選定をおこなった。その結果、蛍光検出器で測定可能な物質として、無極性物質で4環の多環芳香族炭化水素類(PAHs)のひとつであるPyrene, そして極性物質としてはPyreneにアミノ基が1つ付加した1-Aminopyreneを選定した。これらの物質の物性を表-1^{14),15)}に示す。PyreneはEPAの定めるPriority Pollutantの一つに選ばれており¹⁶⁾、ディーゼル燃料¹⁷⁾やコールタール¹⁸⁾に含まれ、不完全燃焼によって発生することが知られている¹⁹⁾。そのため、家庭排水として、空气中に放出されて雨水として²⁰⁾、または路面表出水として都市下水中に混入することが容易に想像できる。さらにわれわれの研究室では、琵琶湖底泥中からも検出している²¹⁾。一方、1-Aminopyreneについては、起源はPyreneと同様であるが、疎水性はPyreneよりも低いものの変異原性を有し毒性レベルも高いことが知られている^{22),23)}。

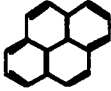
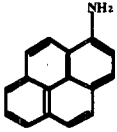
3. 実験手順および方法

(1) 試料の準備

フミン酸を蒸留水に溶解させ(約40,000mg/L)、遠沈(3,000rpm, 5min)により上澄みを採取しフミン酸溶液とした。なお、フミン酸の全有機炭素(TOC)は島津製作所製TOC-5000により測定した。以下ではフミン酸濃度をTOC換算で表示することとする。

対象とする微量有機汚染物質のうち、特にPyreneは水溶解度が低く、そのまま水に溶解させる方法では全量が溶解せず既知濃度の溶液を作製できない可能性があった。そのため、従来の研究ではPyrene等の疎水性物質をいったんアセトンやDMSOといった極性を有する有機溶媒に溶解させ、その溶液を水と混合する方法がとられることが多かった。しかし、この方法では有機溶媒の親和性によって正確な水中の疎水性物質の収着現象を再現するには至らない。そこで、本研究ではいったん微量有機汚染物質をジクロロメタンに溶解し、容量20Lのサンプルビン内でジクロロメタンを蒸発させた後、超純水を加えて3日以上スターラー攪拌する方法を採用した。なお、サンプルビン内の微量有機汚染物質の濃度は3日で

表-1 対象とするDNA損傷性物質の物性

	Pyrene	1-Aminopyrene
分子式	C ₁₆ H ₁₀	C ₁₆ H ₁₁ N
分子量	202.26	217.27
構造式		
水溶解度 (mg/L)	0.135-0.148 (25℃)	可溶
オクタノール/水分配係数 (log K _{ow})	4.88 (25℃)	-
枯草菌Rec-assay 結果 ²³⁾	LC50Rec+: 2.4 mg/L LC50Rec-: 1.7mg/L S-probit: 0.31(+)	LC50Rec+: 0.87mg/L LC50Rec-: 0.55mg/L S-probit: 0.41(+)

飽和状態になることを予備実験で確認している。

(2) 回分式活性汚泥処理

準備したフミン酸溶液と微量有機汚染物質溶液を所定の濃度になるように容量200mLの遮光した三角フラスコ内で混合し、これにMLSSが2,000~3,000mg/Lになるように活性汚泥を加え、pHを7に調整した。なお、活性汚泥は都市下水の終末処理場の返送汚泥を採取し、人工下水²⁴⁾により2カ月以上馴致をおこなったものを使用した。

三角フラスコはシリコ栓でふたをし、恒温槽内の往復振とう培養器を用いて所定の時間だけ120 rpm, 25℃の条件で振とう培養した。振とう培養を終えた試料は遠沈(3,000rpm, 5min)により固液分離し、水相および汚泥相における微量有機汚染物質濃度を以下に述べる方法により分析した。

(3) 分析方法

汚泥相は、まず内部標準物質としてPyreneにはFluoranthene, 1-Aminopyreneには3-Fluorantheneを添加し、凍結乾燥法により水分を除去した。凍結乾燥した試料はジクロロメタンを加え超音波により抽出をおこない、GC-MS(島津製作所製GC-17A QP-5000)により分析をおこなった。

水相については、遊離形とフミン酸を含む共存有機物質への収着分の測定をおこなった。遊離形は蛍光光度計(島津製作所製RF-5000)により分析した。Pyreneおよび1-Aminopyreneの最適励起波長はそれぞれ334nm, 359nmで、最適蛍光波長はそれぞれ374nm, 442nmであった。なお、内部吸光現象については、吸光度により補正をおこなった^{25),26)}。水相中に含まれるPyreneもしくは1-Aminopyrene

の全量は蛍光検出器付きHPLC (Waters社製600E-474) を用いて測定した。共存有機物質への収着分は、HPLCによる測定値(水相中の全量)から蛍光光度計による測定値(遊離形)を差し引くことにより算定した。なお、水相中の各濃度は予備実験において0.1 μg/Lオーダーまでは正確に測定可能であることを確認している。また、フミン酸に収着したPAHとそれ以外の共存有機物質に収着したPAHは区別できないため、本研究の結果では合わせて表示することとした。

(4) フミン酸への収着実験

先の(1)で準備したフミン酸溶液と微量有機汚染物質溶液を、遮光した容量50mLのガラス製ふた付き遠沈管に入れ、ヘッドスペースがないように密栓して、25℃に調整した恒温槽内でローテーターを用いて1時間回転撹拌した。なお、Pyreneおよび1-Aminopyreneのフミン酸への収着現象は即座に起こることを確認している。分析は先の(3)の方法に基づき遊離形とフミン酸への収着分を分析した。

4. 実験結果および考察

(1) 経時変化

Pyreneおよび1-Aminopyreneを含む回分式活性汚泥処理試料をフミン酸添加および無添加の系で対象物質およびフミン酸の初期濃度を一定にしてその経時変化を調べた。Pyreneの結果を図-1および表-2に、また1-Aminopyreneの結果を図-2および表-3に示す。ここで図-1および図-2において横軸は時間、縦軸は遊離分、フミン酸収着分、汚泥からの抽出回収分および未回収分の、Pyreneもしくは1-Aminopyreneの初期濃度に対する比をとったものである。フミン酸添加濃度については、返送汚泥を採取した都市下水の週末処理場の活性汚泥槽越流水のろ液のTOCを測定したところ4.0mg/Lであったこと²⁸⁾から、その有機炭素成分をすべてフミン酸と想定して3.9mg/L as TOCに設定した。

最初にPyreneの結果をみると、図-1より、フミン酸添加、無添加の両方の系とも、水相での存在比は少なく、3時間後まではほぼ90%が汚泥相に移行しており、この移行分は経時的に減少するものの、24時間後でフミン酸添加系で約88%、無添加系で約77%となった。このことから、疎水性の比較的高いPyreneが下水処理場の活性汚泥処理槽に流入してきた場合、共存有機物質の有無にかかわらず、その大部分が汚泥に収着されると考えられる。また、

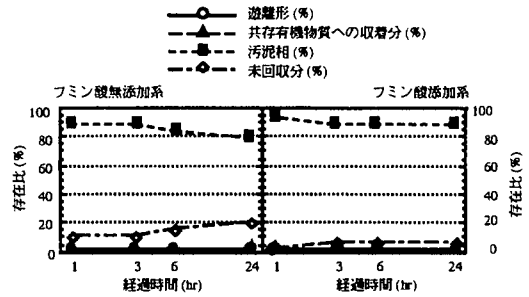


図-1 Pyreneのフミン酸添加系および無添加系における回分式活性汚泥処理での挙動の時間変化 (Pyrene初期濃度: 42.6 μg/L, フミン酸添加濃度: 3.9mg/L)

表-2 Pyreneの水相中での挙動の時間変化

		遊離	共存有機物	TOC
		Pyrene	への収着分	(mg/L)
1時間後	フミン酸添加系	1.6 (3.8%)	1.3 (3.1%)	5.7
	フミン酸無添加系	1.2 (2.8%)	0.4 (0.9%)	1.9
3時間後	フミン酸添加系	1.6 (3.8%)	1.2 (2.8%)	-
	フミン酸無添加系	1.3 (3.1%)	0.4 (0.9%)	-
6時間後	フミン酸添加系	1.6 (3.8%)	1.0 (2.3%)	-
	フミン酸無添加系	1.2 (2.8%)	0.5 (1.2%)	-
24時間後	フミン酸添加系	1.6 (3.8%)	1.0 (2.3%)	5.6
	フミン酸無添加系	1.3 (3.1%)	0.6 (1.4%)	3.0

注. Pyrene濃度の単位はμg/L, カッコ内は初期添加pyrene濃度に対する比率

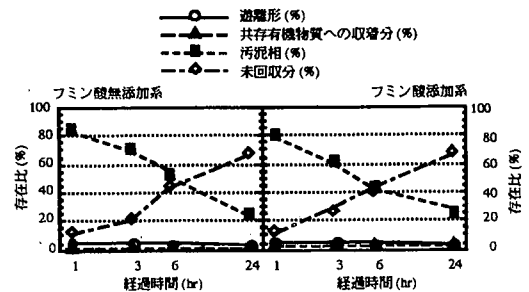


図-2 1-Aminopyreneのフミン酸添加系および無添加系における回分式活性汚泥処理での挙動の時間変化 (1-Aminopyrene初期濃度: 196.2 μg/L, フミン酸添加濃度: 3.9mg/L)

表-3 1-Aminopyreneの水相中での挙動の時間変化

		遊離1- Aminopyrene	共存有機物 への収着分	TOC (mg/L)
1時間後	フミン酸 添加系	9.0 (4.6%)	5.2 (2.7%)	7.2
	フミン酸 無添加系	8.4 (4.3%)	0.9 (0.5%)	3.8
3時間後	フミン酸 添加系	8.5 (4.3%)	5.1 (2.6%)	9.9
	フミン酸 無添加系	7.9 (4.0%)	2.0 (1.0%)	6.1
6時間後	フミン酸 添加系	7.1 (3.6%)	5.1 (2.6%)	10.9
	フミン酸 無添加系	6.8 (3.5%)	3.2 (1.6%)	7.3
24時間後	フミン酸 添加系	5.4 (2.8%)	4.5 (2.3%)	11.5
	フミン酸 無添加系	5.6 (2.9%)	3.0 (1.5%)	8.3

注. 1-Aminopyrene濃度の単位は $\mu\text{g/L}$,
カッコ内は初期添加1-Aminopyrene濃度に対する比率

未回収分は逆に経時的に増加して、24時間後でフミン酸添加系で約6%、無添加系では約18%となっており、この分は汚泥による分解もしくは揮散によるものと考えられる。しかし、この値は全体量に比較してわずかであることから、実際の活性汚泥処理槽内ではほとんど分解されずに、汚泥処理系に送られるものと推測される。我々の研究室では汚泥脱水脱離液から強いDNA損傷性を検出して²⁹⁾おり、汚泥脱水脱離液が再び下水原水とともに活性汚泥槽に循環されることから、流入するPyreneが処理槽内で蓄積されていることも考えられる。

さらに表-2の水相中のPyreneの濃度の経時変化をみると、遊離Pyreneは経時的にはフミン酸添加系、無添加系ともほとんど変化していない。しかし、その濃度はフミン酸添加系で $1.6\mu\text{g/L}$ 、無添加系で $1.2\sim 1.3\mu\text{g/L}$ と添加系の方がやや高くなった。これは実験手順の上で、活性汚泥を加える前にフミン酸をPyreneと反応させたためにフミン酸への収着平衡が先に生じることから、初めに添加するPyreneのうちかなりの部分がいったんフミン酸へ収着することが原因であると考えられる。遊離Pyreneは汚泥に収着されやすいものの、フミン酸へ収着したPyreneは汚泥に収着しにくいために、いったん遊離形に戻ってから汚泥へ収着される経路をたどるのが支配的であるといえるからである。一方、表-2のフミン酸やその他の共存有機物への収着分をみると、フミン酸添加系では $1.3\mu\text{g/L}$ (1hr)から $1.0\mu\text{g/L}$ (24hr)と減少しているのに対し、フミン酸無添

加系では $0.4\mu\text{g/L}$ (1hr)から $0.6\mu\text{g/L}$ (24hr)と増加している。経時的に水相中のTOCの値がフミン酸添加系で 5.7mg/L (1hr)から 5.6mg/L (24hr)とほとんど変化していないのに対して、フミン酸無添加系で 1.9mg/L (1hr)から 3.0mg/L (24hr)と活性汚泥の代謝過程で生じたフミン酸もしくはフミン酸以外の共存有機物が増加しており、フミン酸無添加系ではこの共存有機物へ収着したものと考えられる。それに対してフミン酸添加系と無添加系との差であると考えられるフミン酸分がTOCで 3.8mg/L (1hr)から 2.6mg/L (24hr)へと減少しており、これらはPyreneを収着したまま汚泥に収着したことによるものと考えられる。

次に図-2の1-Aminopyreneの結果をみると、汚泥相からの抽出回収分がフミン酸添加系で79.7%(1hr)から26.6%(24hr)、無添加系で85.7%(1hr)から25.7%(24hr)とともに経時的に大きく減少していることがわかる。それに対して未回収分はフミン酸添加系で13.0%(1hr)から69.2%(24hr)、無添加系で9.6%(1hr)から69.1%(24hr)と大きく増加している。このことから、1-Aminopyreneは経時的にかなりの部分が汚泥による分解を受けたか揮散されたものと考えられる。

また、表-3の水相中の1-Aminopyrene濃度の経時変化をみると、フミン酸添加系、無添加系ともに遊離1-Aminopyreneが経時的に減少していくことがわかる。この理由として汚泥相へ収着した1-Aminopyreneの分解によって汚泥への収着平衡が変化し、さらに汚泥への収着が進んだことによるものと考えられる。また、Pyreneのときと同様の理由から24時間後を除いてフミン酸添加系の方が遊離1-Aminopyrene濃度は高かった。

共存有機物への収着分についてはPyreneのときと同様に、フミン酸添加系では経時的に減少し無添加系では増加した。この原因としてフミン酸の汚泥への収着による減少と共存有機物の増加が考えられる。しかし、ここで表-3の水相のTOCを経時的に調べた結果をみると、フミン酸無添加系では 3.8mg/L (1hr)から 8.3mg/L (24hr)と代謝物質として生じたフミン酸やフミン酸以外の共存有機物の増加がみられたものの、添加系から無添加系を差し引いたフミン酸分は時間と関係なく $3.2\text{mg/L}\sim 3.8\text{mg/L}$ で上下し、Pyreneの場合のような減少はみられなかった。このことからフミン酸無添加系ではこれらの共存有機物への収着の増加により説明できるが、フミン酸添加系ではフミン酸の汚泥への収着ではなく別の原因によって収着分が減少したと考えるほかない。つまり、遊離1-Aminopyreneの

減少に伴い収着平衡がずれて収着分が減少したこと、また共存有機物質がフミン酸に収着したことなどから結果的に1-Aminopyreneのフミン酸を含めた全ての共存有機物質への収着分を減少させたものと考えられる。さらに、Pyreneおよび1-Aminopyreneの結果を比較すると、疎水性の高いPyreneは大半が汚泥相に移行したものの、分解や揮散と考えられる回収分はほとんどみられなかった。それに対して1-Aminopyreneは水相へとどまっている濃度は高いものの、汚泥相への移行分は時間とともに減少して6時間後で約50%、24時間後で約70%が未回収となり、分解または揮散されたものと考えられる。フミン酸添加の影響については、Pyrene、1-Aminopyreneともに共存有機物質への収着分はもちろんのこと、遊離形をも増加させている。以上のことからフミン酸などの共存有機物質はPyrene、1-Aminopyreneなどの毒性物質を水相にとどまらせる働きがあると考えられる。

(2) フミン酸濃度の影響

前項の経時変化を調べた実験において、Pyreneおよび1-Aminopyreneフミン酸無添加系よりも添加系の方が遊離形の濃度が高くなる傾向がみられた。この項ではその現象を確認するべく、フミン酸濃度を変化させた場合の回分式活性汚泥処理におけるPyreneおよび1-Aminopyreneの挙動を調べた。なお処理時間は実際の活性汚泥処理槽の滞留時間を考慮して6時間とした。

最初に水相でのPyreneの結果を表-4に示す。まず表-4では、遊離Pyreneがフミン酸濃度を上げると11.7(mg/L as TOC)のときに1.5 μ g/Lと最大になるが、反対に26.0(mg/L as TOC)では1.4 μ g/Lとやや減少していることがわかる。このことから、あるフミン酸濃度までは前述したようなフミン酸とPyreneを先に反応させるために生じる収着平衡によってフミン酸添加量を上げると遊離Pyreneは多くなったが、あるフミン酸濃度以上では平衡状態でのフミン酸をはじめとする共存有機物質への収着分が多くなること、そのフミン酸などの共存有機物質に収着したPyreneがその形のまま汚泥へ収着される可能性が高くなることなどから、遊離Pyrene濃度は増加しなくなったものと考えられる。次に、共存有機物質への収着分については、フミン酸濃度の増加とともに増加している。これらのことから実際の活性汚泥処理槽を考えると、Pyreneに関してはフミン酸添加量を増加させると揮散しやすいと考えられる遊離Pyreneが増加している傾向にあることから、フミン酸などの共存有機物質への収着分の増加によって汚

表-4 Pyreneの水相中での挙動に対するフミン酸濃度の影響 (Pyrene初期濃度: 37.8 μ g/L, 反応時間: 6時間)

フミン酸添加濃度 (mg/L as TOC)	遊離Pyrene	共存有機物への 収着分
1.6	1.1 (2.9%)	0.7 (1.9%)
3.9	1.3 (3.4%)	1.5 (4.0%)
11.7	1.5 (4.0%)	3.8 (10.1%)
26.0	1.4 (3.7%)	5.6 (14.8%)

注. Pyrene濃度の単位は μ g/L,
カッコ内は初期添加Pyrene濃度に対する比率

表-5 1-Aminopyreneの水相中での挙動に対するフミン酸濃度の影響 (1-Aminopyrene初期濃度: 194.7 μ g/L, 反応時間: 6時間)

フミン酸添加濃度 (mg/L as TOC)	遊離1- Aminopyrene	共存有機物への 収着分
1.6	8.1 (4.2%)	3.5 (1.8%)
3.9	8.1 (4.2%)	5.2 (2.7%)
11.7	7.2 (3.7%)	9.3(4.8%)
26.0	7.2 (3.7%)	17.7 (9.1%)

注. 1-Aminopyrene濃度の単位は μ g/L,
カッコ内は初期添加1-Aminopyrene濃度に対する比率

泥相への移行を妨げていることのほか、フミン酸などの共存有機物質へ収着したPyreneがその形のまま活性汚泥に収着した場合は分解を受けにくいということが推測される。

次に1-Aminopyreneの水相中での濃度を表-5に示す。遊離1-Aminopyreneについては表-5のようにフミン酸濃度が1.6と3.9(mg/L as TOC)のときが同じ値となり(8.1 μ g/L)、11.7と26.0(mg/L as TOC)のときも7.2 μ g/Lと同一の値を示しており、フミン酸添加によりやや減少した。

先の経時変化の結果で6時間後ではフミン酸添加系の方がわずかに遊離1-Aminopyrene濃度が高かったという結果を考慮すると、フミン酸添加量が3.9(mg/L as TOC)と比較的少量のときは遊離1-Aminopyrene濃度にはほとんど変化がなく、添加量を11.7(mg/L as TOC)まで増やすとわずかに遊離1-Aminopyrene濃度は減少すると考えることができる。それに対してフミン酸を含めた共存有機物質への収着分については、Pyreneと同様にフミン酸濃度を高くすると大きく増加した。このことから、1-Aminopyreneに関してはフミン酸濃度が変化しても揮散や分解に影響がないことが示唆される。

表-6 Pyreneの水相中での挙動に対するPyrene初期添加濃度の影響（フミン酸濃度：3.9mg/Las TOC, 反応時間：6時間）

		遊離Pyrene	共存有機物 への収着分
42.1 $\mu\text{g/L}$	フミン酸 添加系	1.4 (3.3%)	1.1 (2.6%)
	フミン酸 無添加系	1.1 (2.6%)	0.8 (1.9%)
21.2 $\mu\text{g/L}$	フミン酸 添加系	1.0 (4.7%)	1.0 (4.7%)
	フミン酸 無添加系	0.8 (3.8%)	0.8 (3.8%)
10.5 $\mu\text{g/L}$	フミン酸 添加系	1.0 (9.5%)	0.9 (8.6%)
	フミン酸 無添加系	0.7 (6.7%)	0.3 (2.9%)
5.3 $\mu\text{g/L}$	フミン酸 添加系	0.9 (17.0%)	0.5 (9.4%)
	フミン酸 無添加系	0.6 (11.3%)	0.3 (5.7%)

注. Pyrene濃度の単位は $\mu\text{g/L}$,
カッコ内は初期添加pyrene濃度に対する比率

表-7 1-Aminopyreneの水相中での挙動に対する1-Aminopyrene初期添加濃度の影響（フミン酸濃度：3.9mg/Las TOC, 反応時間：6時間）

		遊離1- Aminopyrene	共存有機物 への収着分
203.7 $\mu\text{g/L}$	フミン酸 添加系	6.4 (3.1%)	3.7 (1.8%)
	フミン酸 無添加系	6.3 (3.1%)	2.6 (1.3%)
101.8 $\mu\text{g/L}$	フミン酸 添加系	5.8 (5.7%)	3.0 (2.9%)
	フミン酸 無添加系	6.0 (5.9%)	2.3 (2.3%)
50.9 $\mu\text{g/L}$	フミン酸 添加系	5.7 (11.2%)	2.8 (5.5%)
	フミン酸 無添加系	5.9 (11.6%)	1.9 (3.7%)
25.5 $\mu\text{g/L}$	フミン酸 添加系	4.9 (19.2%)	3.0 (11.8%)
	フミン酸 無添加系	5.2 (20.4%)	2.0 (7.8%)

注. 1-Aminopyrene濃度の単位は $\mu\text{g/L}$,
カッコ内は初期添加1-Aminopyrene濃度に対する比率

(3) 対象物質の初期濃度の影響

前項までの経時的変化およびフミン酸濃度影響を調べた実験では、Pyreneで約40 $\mu\text{g/L}$ 、1-

Aminopyreneで約200 $\mu\text{g/L}$ と両物質の活性汚泥処理における挙動を把握しやすいように比較的高い濃度で処理をおこなった。ところが、環境中に存在する微量有機汚染物質濃度はより低い場合が多いと考えられる²⁷⁾。そこで、実際の環境中での条件を考慮して、対象物質の初期濃度を先の実験よりも低く設定し、Pyrene並びに1-Aminopyreneについて6時間の回分式活性汚泥処理をおこなった。

Pyreneの水相中での挙動を表-6に示す。Pyreneの初期濃度については先の経時的変化、フミン酸濃度影響のときの実験とほぼ同じ42.1 $\mu\text{g/L}$ 、その半分の21.2 $\mu\text{g/L}$ 、1/4の10.5 $\mu\text{g/L}$ 、1/8の5.3 $\mu\text{g/L}$ の4段階に設定し、フミン酸添加および無添加の系で実験をおこなった。

表-6の水相中でのPyrene濃度をみると、遊離Pyrene、共存有機物質への収着した分についてはフミン酸添加系、無添加系両系ともPyreneの初期濃度を1/8にしてもおよそ半分にしか減少せず、このことから実際の下水処理場に流入してくると想定される数 $\mu\text{g/L}$ 程度の低濃度であってもPyreneのような疎水性の高いPAHは遊離形もしくはフミン酸などの共存有機物質に収着したかたちである程度は水相にとどまっており、活性汚泥処理槽からの流出水に含まれたまま環境中に放流されていることが示唆される。

次に1-Aminopyreneにおいて初期濃度を変化させた場合の水相中の1-Aminopyrene濃度を表-7に示す。なお、1-Aminopyreneについても初期濃度を203.7 $\mu\text{g/L}$ 、101.8 $\mu\text{g/L}$ 、50.9 $\mu\text{g/L}$ 、25.5 $\mu\text{g/L}$ の4段階に変化させフミン酸添加、無添加の両系で実験をおこなった。表-7をみると、Pyreneの場合と同じく遊離1-Aminopyrene、共存有機物質への収着分には、1-Aminopyreneの初期濃度を半分、4分の1、8分の1と大きく減少させた影響があまりみられず、25.5 $\mu\text{g/L}$ でも203.7 $\mu\text{g/L}$ のときの50%を上回る値であった。

このことから1-Aminopyreneは実際の活性汚泥処理相内で50%近くが分解もしくは揮散されることが推測される一方で環境中で想定される低濃度の流入であってもPyrene同様もしくはそれ以上に遊離形およびフミン酸などの共存有機物質に収着して水相にとどまり、ひいては放流水として環境中に流出されることが懸念される。

アミノ基を有する1-AminopyreneのようなAminoarene類は疎水性という面ではPyreneなどのPAHよりも小さいものの、水にも溶解しやすい親水性も持ち合わせていることから、フミン酸をはじめとした共存有機物質とも複雑な収着特性を有するこ

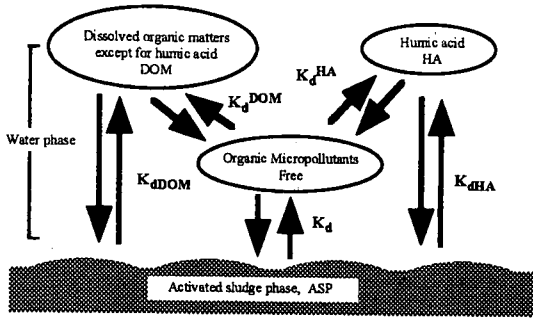


図-3 四相システムによる微量有機汚染物質の活性汚泥処理槽内における挙動モデル

とが考えられる。また、表-1を見ても枯草菌Rec-assayではPyreneよりも強い毒性レベルであったうえにDNA損傷性を有すること、さらに回分式活性汚泥処理をしたところ初期濃度が低くても水相にある程度とどまっていることから1-Aminopyreneと同様に様々な官能基を有する物質の活性汚泥処理での挙動を把握する必要性は高いと言える。

5. 四相システムにおける微量有機汚染物質の挙動モデル

(1) 四相システムの提案

従来の研究では、水相と汚泥相のみの二相システムを採用している。しかしながら、実際の活性汚泥処理槽内の微量有機汚染物質の挙動を再現するには、疎水性有機物質の挙動に多大な影響を及ぼすフミン酸相を考慮した三相システム²⁹⁾におけるモデルを想定する必要がある。

先の回分式活性汚泥処理において、活性汚泥処理槽内でのPyreneおよび1-Aminopyreneの挙動に対して、フミン酸以外の共存有機物質が経時的に増加することも大きな影響を与えている。そこで、活性汚泥処理プロセスでの微量有機汚染物質の挙動を正確に評価するには、フミン酸以外の共存有機物質を別の系として考える図-3のような四相システムを考えることが必要であるといえる。そこで、本研究では水相および活性汚泥相との平衡関係等は同様であるがフミン酸相とは別個の共存有機物質相を提案することとした。なお、フミン酸との相互作用、活性汚泥による生分解、揮発の影響についてはそのパラメーターが明らかでないことから、考慮しないこととした。

(2) 水相中の収着分配モデル

したがって、この場合の微量有機汚染物質のフミン酸への収着係数 K_d^{HA} (L/mg-humic acid) およびその他の共存有機物質への収着係数 K_d^{DOM} (L/mg-dom) は収着現象が線形のHenry型であるとする次のように表される。

$$K_d^{HA} = \frac{C_{ha}}{C_{fr} [HA]} \quad (5.1)$$

$$K_d^{DOM} = \frac{C_{dom}}{C_{fr} [DOM]} \quad (5.2)$$

式(5.1)および式(5.2)において、 C_{fr} 、 C_{HA} および C_{DOM} はそれぞれ遊離、フミン酸に収着、フミン酸以外の共存有機物質に収着している微量有機汚染物質濃度 ($\mu\text{g/L}$) を、 $[HA]$ は水相中のフミン酸濃度、 $[DOM]$ は水相中の共存有機物質濃度を表している。

(3) 四相システムにおける水相-汚泥相の分配モデル

次に、水相中に遊離している微量有機汚染物質とフミン質に収着している微量有機汚染物質が互いに独立して活性汚泥に収着するものと仮定すると、次式のようにHenry型の収着等温線を表すことができる。

$$q_{fr} = K_{dfr} C_{fr} \quad (5.3)$$

$$q_{ha} = K_{dha} C_{ha} \quad (5.4)$$

$$q_{dom} = K_{ddom} C_{dom} \quad (5.5)$$

これらの式(5.3)~(5.5)において、 q はDNA損傷性物質の活性汚泥への収着量 ($\mu\text{g/g-slugde}$)、 K_d は活性汚泥への収着係数 (L/mg)、 C は水相中のDNA損傷性物質濃度 ($\mu\text{g/L}$) を表し、 fr 、 ha および dom はそれぞれ遊離形、フミン酸への収着分および共存有機物質への収着分を表したものである。

式(5.3)~(5.5)を用いることで、汚泥への収着係数 K_d^* は次のようにして求めることができる。

$$K_d^* = \frac{q_{ha} + q_{dom} + q_{fr}}{C_{ha} + C_{dom} + C_{fr}} = \frac{K_{dha} C_{ha} + K_{ddom} C_{dom} + K_{dfr} C_{fr}}{C_{ha} + C_{dom} + C_{fr}} \quad (5.6)$$

この式(5.6)に式(5.1)、(5.2)を代入することによりさらに変形することができる。

$$K_d^* = \frac{K_{dha} [HA] K_d^{HA} + K_{ddom} [DOM] K_d^{DOM} + K_{dfr}}{K_d^{HA} [HA] + K_d^{DOM} [DOM] + 1} \quad (5.7)$$

ここで、フミン酸の分子量がDNA損傷性物質の分子量に比べて十分に大きいことから、フミン酸に収着しているDNA損傷性物質の活性汚泥への収着係数 K_{dHA} はフミン酸の活性汚泥への収着係数 K_{dHA} だけでなく K_{dDOM} とも一致すると考えてもよいので、式(5.7)を次のように変形することができる。

$$K_d^* = \frac{K_{dHA} [HA] K_d^{HA} + K_{dDOM} [DOM] K_d^{DOM} + K_{dfr}}{K_d^{HA} [HA] + K_d^{DOM} [DOM] + 1} \quad (5.8)$$

さらに、微量有機汚染物質が疎水性で水溶解度が低いことから、フミン酸およびその他の共存有機物質から汚泥への収着分は遊離フミン酸からのそれに比べて無視できるほど小さいものであると仮定できる。この式(5.8)において K_{dfr} が K_{dDOM} に比べて十分に大きいと仮定すると次のように変形できる。

$$K_d^* = \frac{K_{dHA} [HA] K_d^{HA} + K_{dfr}}{K_d^{HA} [HA] + K_d^{DOM} [DOM] + 1} \quad (5.9)$$

この式(5.9)に各パラメーター値を代入することにより K_d^* が決定され、各相でのDNA損傷性物質濃度をも算出できる。

(4) 実験結果との比較検討

まず、フミン酸濃度を変化させて活性汚泥処理をおこなった際の、6時間処理後のPyreneおよび1-Aminopyreneの挙動について、四相システムを用いたモデル式で評価をおこなった。ここで採用したパラメーターを表-8に示し、モデルに当てはめた際の計算結果を実測値とともに図-4および図-5に示す。ここで、横軸はフミン酸濃度を、縦軸はそれぞれ遊離形、フミン酸をはじめとした共存有機物質への収着分、および汚泥相における存在比を表したものである。

図-4のPyreneの結果をみると、まず遊離形分に関してはモデルによる計算値ではフミン酸濃度の増加に伴ってわずかに増加しており、蛍光光度計による実際の検出値が非常に低濃度であるために若干の誤差があるものの傾向としては実測値と一致しているといえる。フミン酸などの共存有機物質への収着分についてはフミン酸が活性汚泥処理槽中で想定される3.9mg/Lで実測値4.2%、計算値4.1%とほぼ一致したものの、フミン酸が高濃度になった場合は11.7mg/Lで実測値が9.2%であるのに対して計算値が14.0%とその収着分を過大評価してしまった。そのために汚泥相の存在比を逆に低く見積もってしまったものと考えられる。これはモデル式の前提と

表-8 本研究における挙動モデルにおいて採用したパラメーター

	Pyrene	1-Aminopyrene
K_d^{HA} (1/mg)	0.119	0.153
K_d^{DOM} (1/mg)	0.0670	0.0587
K_{dfr} (mL/g-solid)	9145	8840
K_{dHA} (mL/g-solid)		23.0

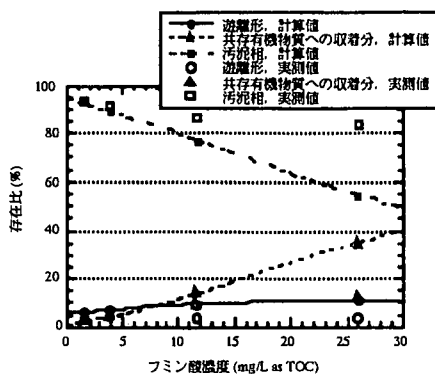


図-4 Pyreneの回分式活性汚泥処理結果とモデルにおける推定値との比較

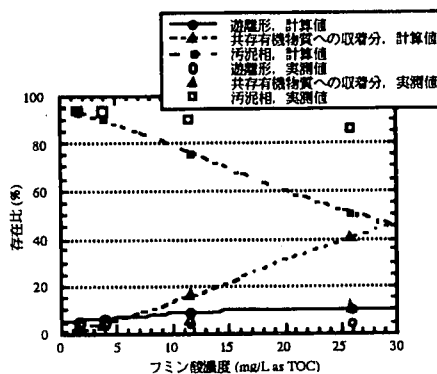


図-5 1-Aminopyreneの回分式活性汚泥処理結果とモデルにおける推定値との比較

なった共存有機物質の汚泥への収着においてHenry型のために汚泥相の存在比を逆に低く見積もってしまったものと考えられる。これはモデル式の前提となった共存有機物質の汚泥への収着においてHenry型の等温式が成立すると考えられる領域からはずれたためと考えられ、より厳密な議論を必要とする場合にはFreundlich型の収着モデルを採用する必要がある。しかし、実際の活性汚泥処理槽内のTOCは、その処理水のTOCが約4mg/Lであることから

多くとも5mg/L程度と推測され、その領域では計算値は実測値にほぼ一致していると考えられる。

一方、図-5の1-Aminopyreneの結果をみると、遊離形では計算結果ではPyrene同様にフミン酸濃度の増加とともにわずかな増加がみられた。また収着分および汚泥相分に関してもフミン酸高濃度域では実測値とかなりのずれがみられたが、これもPyreneの場合と同様に実際の下水处理場で想定される濃度ではほぼ妥当な結果といえる。

(5) オクタノール/水分配係数からの挙動の推定

ここで、一般に疎水性有機物質の汚泥への収着係数 K_{dfr} 、フミン酸への収着係数 K_d^{HA} 、さらに共存有機物質への収着係数 K_d^{DOM} は、その物質の物理化学的指標、例えばオクタノール/水分配係数 K_{ow} との間に次のような関係式が成り立つことが知られている。

$$\log K_{dfr} = A_1 \log K_{ow} + B_1 \quad (5.10)$$

$$\log K_d^{HA} = A_2 \log K_{ow} + B_2 \quad (5.11)$$

$$\log K_d^{DOM} = A_3 \log K_{ow} + B_3 \quad (5.12)$$

これらの式(5.10)~(5.12)において、 A_i ($i=1\sim3$)の定数については本研究ではPyreneの $\log K_{ow}$ 値4.88を代入することにより決定し、 B_i ($i=1\sim3$)については文献による土壌相での値0.26を採用することとした³¹⁾。

$\log K_{ow}$ を変化させた際のその物質の活性汚泥処理での挙動モデルの計算結果を図-6に示す。ここで、横軸は $\log K_{ow}$ を、縦軸については、一番上の図は遊離形を、真ん中の図は共存有機物質への収着分を、一番下の図は汚泥相のそれぞれ存在比を表している。結果をみてみると、 $\log K_{ow}$ が高くなるにしたがって汚泥相存在比が増加し、その分遊離形もしくは共存有機物質との収着によって水相にとどまる比率は減少している。そのため、例えば $\log K_{ow}$ が4.88であるPyreneでは遊離形8.9%、収着分6.1%、汚泥相85.0% (フミン酸濃度: 3.9mg/L)であるのに対して、 $\log K_{ow}$ が6.50であるBenzo(a)pyreneでは遊離形0.3%、収着分0.1%、汚泥相99.6% (フミン酸濃度: 3.9mg/L)と水相中濃度が減少し、汚泥相中濃度が増加する傾向がみられた。一方、フミン酸の影響としては、汚泥相への移行を減少させて共存有機物質相への収着分を大きく増加させている。遊離形については両方の影響を受けるために、 $\log K_{ow}$ が4以下ではフミン酸濃度増加によって減少するものの、 $\log K_{ow}$ が4を超える場合は逆に増加した。このことから、例えば、

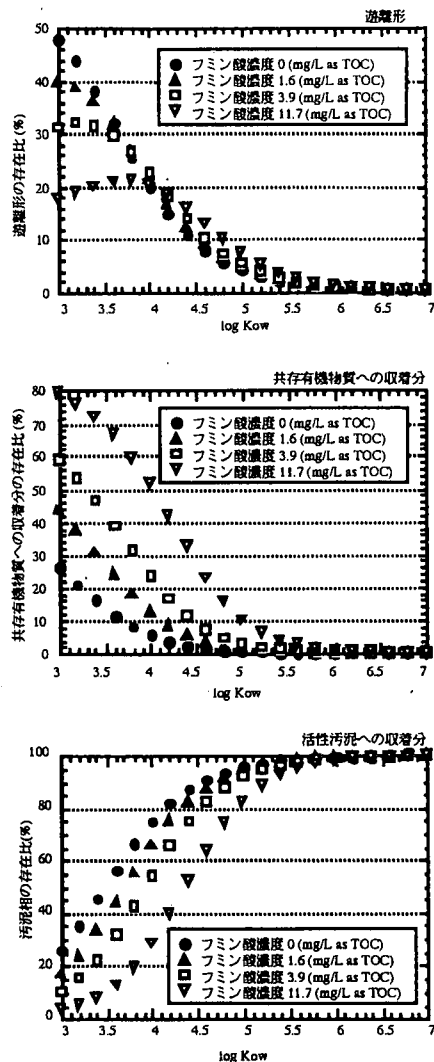


図-6 $\log K_{ow}$ を用いた活性汚泥処理プロセスにおける疎水性物質の挙動モデル

$\log K_{ow}$ が4.88のPyreneはフミン酸濃度0(mg/L)のとき4.8%、フミン酸濃度3.9(mg/L)のとき6.4%だが、 $\log K_{ow}$ が3.35のNaphthareneではフミン酸濃度0(mg/L)のとき39.5%で、フミン酸濃度3.9(mg/L)のとき31.5%となることが推測された。しかし、3環以下のPAHは活性汚泥処理槽内ではかなりの量が揮散するという報告³²⁾もあり、より正確な議論をおこなうにはこの揮散の影響および生分解性にも考慮する必要があることはいうまでもない。

6. まとめ

本章で得た実験結果および考察を以下にまとめ、

本章の結論とする。

まずPyreneならびに1-Aminopyreneを含む試料水に対してフミン酸添加および無添加の条件下で三角フラスコ内で回分活性汚泥処理をおこない、その経時変化を調べた。その結果、Pyreneはフミン酸添加・無添加両系とも大部分が汚泥相から抽出回収され、未回収分は多くとも10%程度であったことから、Pyreneは活性汚泥処理槽でほとんど分解・揮散されずに汚泥相に収着していると考えられる。水相については遊離Pyreneは経時的に変化しなかったがフミン酸添加系の方が値は大きくなった。また1-Aminopyreneについてはフミン酸添加・無添加両系とも経時的に汚泥相からの抽出回収率が減少して未回収分が増加した。水相についてはフミン酸添加の有無にかかわらずPyreneの場合とは異なり遊離1-Aminopyreneが経時的に減少した。

次に、フミン酸濃度を変化させた際のPyreneおよび1-Aminopyreneの活性汚泥処理における挙動の違いを調べた。その結果Pyreneはフミン酸濃度が高くなるとフミン酸以外の共存有機物質への収着分は大きく増えたが、遊離Pyreneについてはあるフミン酸濃度までは増加したものの、それ以上のフミン酸濃度では変化がみられなかった。このことから、疎水性の高いPAHであるPyreneに関しては、フミン酸の存在が共存有機物質に収着して水相にとどまるだけでなく、遊離形としても一定の濃度まで増加させる効果があることが示唆された。一方、1-Aminopyreneについてはフミン酸の添加量の増加に伴ってフミン酸などの共存有機物質への収着分は大きく増えたものの、遊離1-Aminopyreneはわずかに減少した。このことからアミノ基を有して水溶解度も高い1-Aminopyreneに関しては、フミン酸添加によりフミン酸への収着分により、活性汚泥処理槽を通過して環境中に放流されると考えられる水相にとどまる量が多くなるものの、遊離形には影響が少ないことが示唆された。

実際の環境中を想定して、Pyreneおよび1-Aminopyreneの初期濃度を低い条件にして同様の回分式活性汚泥処理をおこなった。その結果Pyrene、1-Aminopyreneともに初期濃度を大幅に低くしてもフミン酸添加・無添加の両系で遊離形や共存有機物質への収着分といった水相中の濃度はあまり減少せず、初期添加濃度に対する比率は逆に大きく増加した。これらのことから、実際の下水中に存在する低濃度のPyrene、1-Aminopyreneでも、ある一定の濃度は水相にとどまり活性汚泥処理槽で分解、揮散もしくは汚泥相に移行することなく放流水として環境中に戻される可能性があることが示唆された。

さらに水相、フミン酸相、土壌相で提案されている三相システムを応用して活性汚泥処理プロセスに適用した四相システムによるモデルを提案し、回分式活性汚泥処理の実験結果と比較検討した。その結果、Pyrene、1-Aminopyreneともに実際の活性汚泥処理槽内で想定されるフミン酸濃度範囲において良好な一致がみられた。

オクタノール/水分分配係数をもとに、活性汚泥処理での疎水性の化学物質の挙動を推測するモデルを提案した。このモデルから、 $\log K_{ow}$ が低い物質は水相にとどまるが、 $\log K_{ow}$ が高い物質は大部分が汚泥相に移行することが推測された。また、フミン酸の影響としては、共存有機物質への収着分を増加させることによって汚泥相への移行を減少させるほかに、 $\log K_{ow}$ が4以上では遊離形で水相にとどまる比率を増加させるはたらきがあることが推測された。

本研究においては実際の環境中に存在する比較的低濃度で実験をおこなったうえ、標準偏差や標準誤差といった統計的処理をおこなわなかったこと、低濃度域においてHPLCおよびGC-MSの精度が十分でなかったことから、やや信憑性を欠く結果となってしまったことは否めない。今後解決すべき問題点として、微量毒性有機化合物をより精度よく分析するための技術の開発が挙げられる。また活性汚泥からの抽出回収に関しても回収率にばらつきがあったことからさらに検討を進めていく必要があるであろう。

参考文献

- 1) 仙波範明, 紺野賢史, 滝上英孝, 松井三郎: 環境水中のDNA損傷性評価と試料濃縮方法についての検討, 環境工学研究論文集, 30, pp.235-242, 1993.
- 2) 松井三郎: 環境にやさしい下水道のあり方に関する調査, 土木学会編, 平成5年度版, 1993.
- 3) 毛利繁乃, 宗宮功, 小野芳朗: 都市環境中に存在するヒト食生活由来の遺伝毒性物質のリスク評価, 水環境学会誌, Vol.19, pp.847-854, 1996.
- 4) Chiou, C. T., Malcolm, R. L., Brinton, T.I., and Kile, D. E.: Water Solubility Enhancement of some Organic and Pesticides by Dissolved Humic and Fulvic Acid, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.20, pp.502-508, 1986.
- 5) 筒木潔: フミン物質の生成機構とその性質, 水環境学会誌, Vol.18, pp.252-256, 1995.
- 6) Suffet, I. H. and MacCarthy, P.: *Aquatic Humic Substances and Their Influence on the Fate and Treatment of Pollutants*, Advances in Chemistry Series 219, American Chemical Society, Washington D.C., 1989.
- 7) 篠塚則子: フミン物質と有機汚染物質の相互作用, 水環境学会誌, Vol.18, pp.261-265, 1995.
- 8) Leenheer, J. A., McKnight, D. M., Thurman, E.

- M., and MacCarthy P.: Structural Components and Proposed Structural Models of Fulvic Acid from the Suwannee River, *Humic Substances in the Suwannee River, Georgia: Interactions, Properties, and Proposed Structures*, US Geological Survey, Open-File Report 87-557, pp.331-360, 1989.
- 9) International Humic Substances Society: *Humic Substances in search of structure*, Heyes, M. B. (eds), New York, J Wiley, 1989.
 - 10) Malcolm, R. L. and MacCarthy, P.: Limitations in the Use of Commercial Humic Acids in Water and Soil Research, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 20, pp.904-911, 1986.
 - 11) Chin, Y. P., Aike, G. R., and Danielsen, K. M.: Binding of Pyrene to Aquatic and Commercial Humic Substances: The Role of Molecular Weight and Aromaticity. *Environ. Sci. Technol.*, Vol.31, pp.1630-1635, 1997.
 - 12) Laor, Y. and Rebhun, M.: Complexation-Flocculation: A New Method to Determine Binding Coefficients of Organic Contaminants to Dissolved Humic Substances, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.31, pp.3558-3564, 1997.
 - 13) Rebhun, M., Meir, S., and Laor, Y.: Using Dissolved Humic Acid to Remove Hydrophobic Contaminants from Water by Complexation-Flocculation Process, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.32, pp.981-986, 1998.
 - 14) IARC : *IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, Polynuclear Aromatic Compounds*, 1984.
 - 15) 環境庁環境化学物質研究会 : 環境化学物質要覧, 1985.
 - 16) Keith, L. H. and Telliard, W. A. : Priority Pollutants I-a Perspective View, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.13, pp.416-423, 1979.
 - 17) Lee, S. L., Hagwall, M., Delfino, J. J., and Rao, P. S. C.: Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Diesel Fuel into Water, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.26, pp.2104-2110, 1992.
 - 18) Lee, S. L., Rao, P. S. C., and Okuda, I. : Equilibrium Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Coal Tar into Water, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.26, pp.2110-2115, 1992.
 - 19) Bjourseth, A. and Ramdahl, T.: Sources and Emissions of PAH, *Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, Bjourseth A., Ramdahl T. (eds), Marcel Dekker INC., N.Y., Vol.2, pp.1-20, 1985.
 - 20) Eisenreich, S. J., Looney, B. B., and Thornton, J. D.: Organic Contaminants in the Great Lakes Ecosystem, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.15, pp.30-38, 1981.
 - 21) 原田淳, 山敷庸亮, 山下尚之, 清水芳久, 松井三郎 : 湖沼底泥中の微量有機汚染評価のための指標物質の検出 - 琵琶湖赤野井湾を対象として -, 環境工学研究論文集, Vol.33, pp.341-348, 1996.
 - 22) Later, D. W.: Nitrogen Containing Polycyclic Aromatic Compounds in Coal-Derived Materials, *Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, Bjourseth, A., Ramdahl T. (eds), Marcel Dekker INC., N.Y., Vol.2, pp.265-350, 1985.
 - 23) 山本裕史, 滝上英孝, 清水芳久, 松井三郎 : 枯草菌 Rec-assayを用いたフミン酸によるDNA損傷性改善効果の検討, 土木学会論文集, No.594, VII-7, pp.65-72, 1998.
 - 24) Imai, A.: The Behavior of Chromium in the Activated Sludge Process, Ph.D Dissertation, University of Texas at Austin, 1988.
 - 25) Gauthier, T. D., Shane, E. C., Guerin, W. F., Seltz, W.R., and Grant, C. L.: Fluorescence Quenching Method for Determining Equilibrium Constants for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Binding to Dissolved Humic Materials, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.20, pp.1162-1166, 1986.
 - 26) Shimizu, Y., and Liljestrang H. M.: Sorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons onto Natural Solids: Determination by Fluorescence Quenching Method, *Wat. Sci. Tech.*, Vol.23, pp.427-436, 1991.
 - 27) 山本裕史 : 京都大学工学研究科環境地球工学専攻修士論文, 1997.
 - 28) Searl, T. D., Robbins, W. K., and Brown, R. A.: Determination of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Water and Wastewater by a Gas Chromatographic-Ultraviolet Spectrophotometric Method, *Measurement of Organic Pollutants in Water and Wastewater*, American Society for Testing and Materials, Special Technical Publication No.686, pp.164-180, 1978.
 - 29) Matsui, S., Takigami, H., Matsuda, T., and Shimizu, Y.: DNA Toxicity Assessment of Polluted and Clean Waters, *The Proceedings of Workshop Monitoring Tailor-made II Nunspeet*, 1996.
 - 30) 清水芳久, 曾我部浩, 寺島泰 : 地下帯水層中有機汚染物質の挙動に及ぼすフミン質の影響, 17, 1993.
 - 31) 曾我部浩 : 京都大学工学研究科衛生工学専攻修士論文, 1993.
 - 32) 篠原亮太 : 多環芳香族炭化水素の環境代謝, 薬事公衆衛生学, pp.258-260, 1986.

(1997.8.25 受付)

THE FATE OF ORGANIC MICROPOLLUTANTS IN THE ACTIVATED SLUDGE PROCESS: THE EFFECTS OF HUMIC SUBSTANCES

Hiroshi YAMAMOTO, Jun HARADA, Yoshihisa SHIMIZU and Saburo MATSUI

A batch type activated sludge process was applied to pyrene and 1-aminopyrene with and without humic acid addition. Pyrene, one of the most hydrophobic organic micropollutants, was not decomposed and more than 80% of initial dose was sorbed onto activated sludge regardless of humic acid addition. On the other hand, 1-aminopyrene recovered from the sludge phase decreased and unknown fraction considered to be contribution of decomposition or volatilization increased as time passed. We also observed an important role of humic acid for both of micropollutants to increase not only sorbed fraction onto concomitant natural organic matters including humic acid but also free micropollutants in aqueous phase. In addition, a mathematical model on the fate of the organic micropollutants was formulated on the basis of measured sorption coefficients and its accuracy was evaluated.