

(31) ベンチスケール活性汚泥処理実験装置と数値モデルを用いた揮発性物質の挙動の把握

Understanding Behavior of Fate of Volatile Organic Compounds in Activated Sludge Process by Benchscale Experimental and Mathematical Models

岡安祐司*, 小森行也*, 竹歳健治*, 田中宏明*

Yuji OKAYASU*, Koya KOMORI*, Kenji TAKETOSHI*, Hiroaki TANAKA*

ABSTRACT: A new simulation model was developed for predicting the fate of volatile organic compounds (VOCs) in activated sludge process. This model considers adsorption, surface and bubble volatilization, and biodegradation from the dissolved phase as removal mechanisms. This model has the following characteristics compared with existing models: 1) parameter values which can be determined from hydrodynamic conditions and controlled condition by operation, are calculated. 2) this model considers active heterotrophic bacteria that only degrade the target compound, and autotrophic nitrifying bacteria in active biomass. 3) mass balance about biochemical reactions, is considered. 4) data about biodegradation by specific active bacteria can be estimated by biodegradation tests and simulation tests validating the tests. The model was evaluated with experimental data using pilot plant. Target compounds were benzen, dichloromethane, toluene, and *m,p*-xylene. As a result, the model fairly simulated the fate of the target compounds in activated sludge process. However, further improvements were considered.

KEY WORDS: volatile organic compounds, fate, simulation model, biodegradation test, activated sludge process, PRTR

1. はじめに

人工的な有機化合物は、1920年代から大量に生産され続け、その物質の数、および生産量は増加の一途である。1980年代から、これらの有機化合物の環境中などでの運命と生物への影響について注目が高まっているが、下水道での調査は、わが国ではほとんどなされておらず、また、米国等海外においても限られており、絶対的に知見が少ない状況である。1993年12月には、水質汚濁防止法に基づく人の健康に係る水質項目（有害物質）に関する排水基準の改正により下水処理施設においても、新たに9物質の揮発性有機物（VOC）と3物質の農薬の排出が規制された。これらの物質、特にVOCについては下水道法に基づき、水質汚濁防止法と同じレベルで、下水道へ接続する事業所排水を規制しているが、下水道に流入する可能性がある一方、下水処理施設での大気への放出、処理水、汚泥としての排出、生分解、生化学反応または化学反応による生成などの運命については知見が不十分であり、実測による運命把握が必要である。また、1999年7月に公布された特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律（PRTR法）では、下水道事業もその対象となり、下水道管理者は、有機物を含む多数の化学物質について下水処理場からの環境媒体への排出量、移動量について登録、公表することが必要となる可能性がある。しかし、それぞれの物質の移動、排出量をすべて実測することは困難であるため、数値シミュレーションなどを用いた、新たな効果的な運命予測手法の開発が求められている。

本研究では、以上のような状況を踏まえ、有機化合物の下水処理施設における運命予測手法を確立するための第一段階として、VOCのうち、ベンゼン、ジクロロメタン、トルエン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレンの6物質を対象物質とし、以下のような検討を行った。

1. ベンチスケール活性汚泥処理実験装置での挙動把握
2. 既存のシミュレーションモデルの評価とその改良
3. クーロメータによる生分解試験と、シミュレーションモデルによる再現
4. ベンチスケール活性汚泥処理実験装置での挙動の、シミュレーションモデルによる再現

*建設省土木研究所 (Public Works Research Institute, Ministry of Construction)

2. ベンチスケール活性汚泥処理実験装置における VOC の挙動の把握

図1に示す活性汚泥実験装置を用い、ベンゼン、ジクロロメタン、トルエン、*m,p*-キシレン、*o*-キシレンについて活性汚泥処理プロセスにおける挙動の調査を実施した。本実験装置は、エアレーションタンクには覆蓋がしてあり、エアレーション空気は排気ダクトを通じ屋外へ放出されている。本調査に用いた2組（Ⅰ系、Ⅱ系）の実験装置は、工場排水が主となる実下水を流入水として標準活性汚泥法で運転した。運転条件は同一とした。詳細は表1に示すとおりである。実験装置の運転は平成9年10月に開始し、平成10年1月30日にⅠ系のみを用いたVOCの運命調査を実施し、さらに、平成10年9月に実験装置の運転を開始し、処理が安定した平成11年1月から3月の間に2回、Ⅰ・Ⅱの両系を用いたVOCの運命調査を実施した。調査日前後の実験装置の運転状況は表2に示すとおりである。

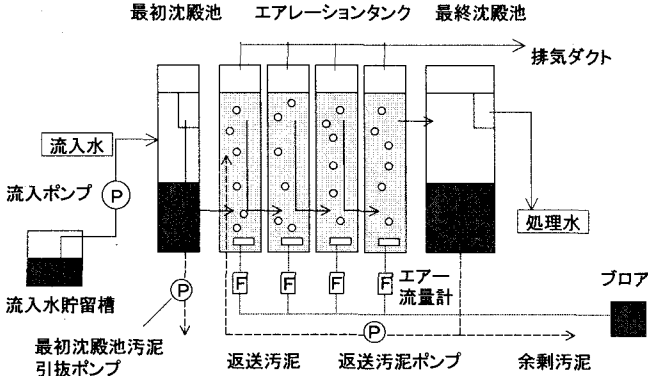


図1 活性汚泥処理実験装置の概要

表1 活性汚泥処理装置の運転条件

	最初沈殿池 Unit No.1				エアレーションタンク Unit No.2					最終沈殿池 Unit No.3				
項目	流入水量	容積	水面積	汚泥引抜量	容積	水面積	空気量	溶存酸素濃度	水深	容積	水面積	余剰汚泥引抜量	SRT	汚泥返送率
記号	Q_{01}	V_1	$A_{srf,1}$	$Q_{w,1}$	V_2	$A_{srf,2}$	G_2	$C_{O2,2}$	Z_2	V_3	$A_{srf,3}$	$Q_{w,3}$		Q_{ss}/Q_{12}
設定値	6	0.5	0.25	0.18	2	1	48.5	2	2	0.7	0.35	0.08	7	30
単位	m ³ /d	m ³	m ²	m ³ /d	m ³	m ²	m ³ /d	m ³ /d	m	m ³	m ²	m ³ /d	day	%

表2 活性汚泥処理実験装置の水質分析結果

		水温 [°C]	pH [-]	SS [mg/L]	BOD [mg/L]	MLSS [mg/L]	MLVSS [mg/L]	MLDO [mg/L]
H10.1.30. (Ⅰ系のみ)	流入水	—	—	94	130	2700	1900	1.1
	最初沈殿池流出水	—	7.1	48	120			
	処理水	—	6.8	8.4	9.2			
H11.1.~3. Ⅰ系	流入水	23.9 (16.7-26.8)	(7.0-7.3)	110 (50-260)	84 (71-95)	3300 (2700-4700)	2300 (1900-3100)	2.0 (1.2-2.9)
	最初沈殿池出水	23.7 (16.6-26.4)	(6.6-7.3)	66 (43-97)	73 (37-97)			
	処理水	21.8 (13.9-24.5)	(7.0-7.3)	13 (2.4-22)	10 (2.4-21)			
H11.1.~3. Ⅱ系	流入水	23.6 (16.7-26.8)	(7.0-7.3)	110 (50-260)	84 (71-95)	2700 (2100-3600)	1800 (1200-2300)	2.0 (1.8-3.4)
	最初沈殿池流出水	23.3 (16.8-26.5)	(7.0-7.4)	79 (42-150)	75 (59-91)			
	処理水	21.9 (16.0-24.9)	(7.0-7.3)	45 (12-120)	13 (6.8-27)			

上段: 平均値 下段: ()内の数値は範囲

平成11年1月から3月までの期間の実験では、原則として週1回、水質分析を行ったのでその結果（平均値）を示した。VOCの挙動調査は、処理水質が安定していることを確認した後、実験装置の流入水、処理水、最初沈殿池汚泥、余剰汚泥、エアレーション排出ガスを採取し、表3に示す方法により、VOC各物質の分析を行った。分析試料は、平成10年1月30日、平成11年1月27日、2月17日の3回とも、スポット採取したものである。表4に、流入水試料のVOC濃度およびフラックスを、図2に流入フラックスを100とした場合の各媒体へ移動するフラックスの百分率を示す。結果としては、

- ① 今回調査対象とした VOC の流入水中の濃度は、各実験期間において大きく異なっており、大きく時間変動していることが推察された。これらの原因は、工場の操業状況等によるものであると考えられる。
- ② 物質ごと、流入水の濃度レベルや MLSS 等の運転条件の変動により運命は大きく異なることが示唆された。変動が大きい結果ではあるが、ジクロロメタンは生分解がほとんどなされない一方、ベンゼン、トルエン、キシレンについては、活性汚泥により、ある程度の生分解がなされている可能性が示唆された。
- ③ ジクロロメタンについては、汚泥への移動フラックスが測定される場合については、各媒体へ移動するフラックスの合計が流入フラックスを上回る傾向が見られた。この原因として汚泥試料の測定結果の誤差が考えられる¹⁸⁾が、詳細については検討が必要であると考えられる。

表3 水、汚泥、大気試料の分析方法

	平成10年1月30日実験		平成11年1月27日、2月17日実験	
	分析方法	定量下限値	分析方法	定量下限値
水質分析	JIS K0125 5.1 パージ&トラップGC/MS法	0.0002mg/L	JIS K0125 5.2 ヘッドスペースGC/MS法	0.001mg/L
汚泥分析	メタノール抽出後、JIS K0125 5.1 パージ&トラップGC/MS法	0.05mg/kg	メタノール抽出後、n-デカンに転溶 直接導入GC/MS法	0.05mg/kg
大気分析	EPA TO-14ガイドライン 加熱脱着GC/MS法	0.5 µg/m³	EPA TO-14ガイドライン 加熱脱着GC/MS法	0.5 µg/m³

* 分析項目：ベンゼン、ジクロロメタン、トルエン、*m,p*-キシレン、*o*-キシレン

表4 流入水のVOC濃度およびフラックス

単位：濃度 [mg/L]、フラックス [mg/d]

	ベンゼン			ジクロロメタン			トルエン			<i>m,p</i> -キシレン			<i>o</i> -キシレン		
実験日	H10.1.30	H11.1.27	H11.1.27	H10.1.30	H11.1.27	H11.1.27	H10.1.30	H11.1.27	H11.1.27	H10.1.30	H11.1.27	H11.1.27	H10.1.30	H11.1.27	H11.1.27
濃度	0.440	0.860	0.510	0.022	0.020	0.011	0.188	0.270	0.220	0.022	0.011	0.370	0.008	0.015	0.015
フラックス	2640	5160	3060	132	120	66	1128	1620	1320	130	66	2220	48	90	90

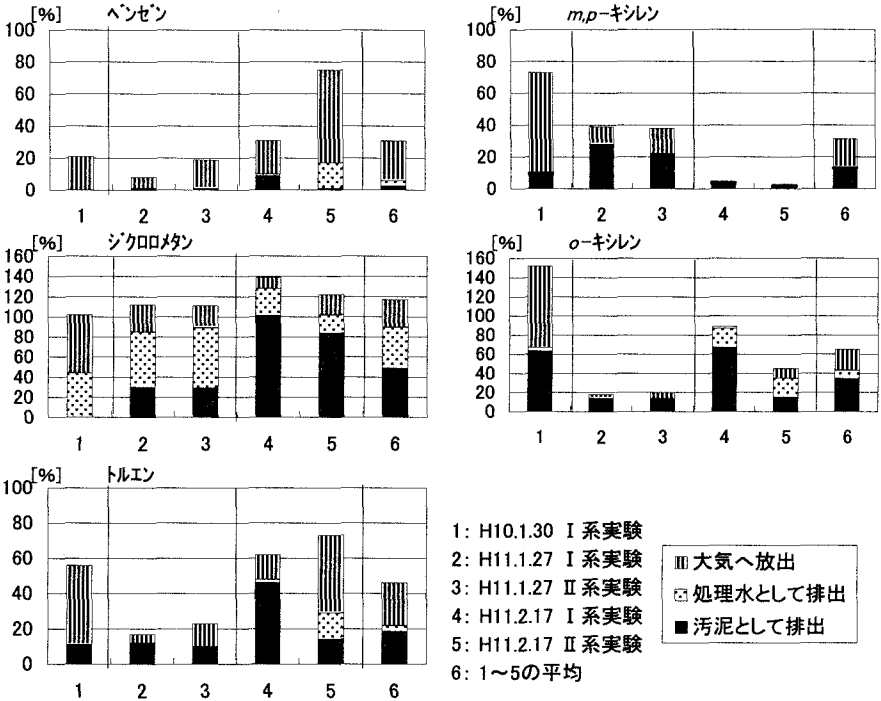


図2 VOC物質の、流入フラックスに対する、各媒体へ移動するフラックスの割合(グラフ縦軸)[%]

3. 既存の VOC の運命予測シミュレーションモデルの改良

2.にて得られた、VOC の運命調査結果を一般化するために、シミュレーションモデルを用いて解析した。

3.1. 既存のモデルのレビュー

1990 年、米国で排水処理施設に関して、有害有機物の運命調査および予測モデルの評価が行われた²⁾。その評価内容の一覧を表 6 に示すが、報告されているモデルのほとんどは表 6 に示すような課題点がある。その後、これらのモデルの中で更に開発が行われたもの（TOXCHEM モデル）や、新たに開発されたモデル（USEPA Water 8）などもあるが依然として、これらのモデルは以下の課題点が残っている。

- 1) 流入水量と各単位操作の完全な設定以外に、全ての計算可能な値をモデルとしては計算せず、活性汚泥濃度など一部は既定値としているため、下水処理場ごとの運転条件設定には対応できない。
- 2) VOC のほとんどの生分解は特殊微生物によって行われ、活性汚泥の大半は VOC に対して不活性（生分解しない）であるのに、VOC などの物質の生分解について、活性汚泥全体の MLVSS 濃度をもとに算定している。
- 3) 窒素、酸素などの基質の物質収支を考える際に重要な硝化工程が考慮されていない。
- 4) 生化学反応の化学量論的整理が含まれていない。

以上のような課題点を受け、1)2)に関しては、Lee らにより一次処理、二次処理に関して新しいモデルが提案されている²⁾。本研究では、この Lee らのモデルを基本とし、VOC を一次基質として増殖する特殊微生物の存在を仮定するとともに、3)の硝化工程を考慮するために硝化細菌の存在を考慮に入れ、また、4)の生化学反応の化学量論についても整理を行った。

表6 揮発性有機化合物運命予測モデルの特徴及び評価^{a)}

モデル名 及び著者	物質データ ベース	除去機構	単位操作	その他の 特徴	検証の 有無	長所	短所
BASTE (California州 POTW)	有機化合物 19物質	揮発、ストリ ピング、吸着、 生物分解、 (一次反応)	完全混合槽列、沈殿槽、 堰、段差、充填層	一部の係数の温 度依存性	多数ケースステー の提供	生物分解の実験データ あり、フローシート作成可 能	プログラムの実行困 難、汚泥濃度が 仮定値である
EPA-CINCI (EPA-Cincinnati 大学)	196化合物 (重金類を 含む)	揮発、ストリ ピング、吸着、 生物分解、 (一次反応)	最初沈殿槽、完全混合 曝気槽(1個)、最終沈殿 槽	三つの種類のフロ ーシート表示	パイロットプラ ント実験データに 一致する	清水に対する係数の 下水への補正、反応 係数推定機能	係数の温度依存 性がない
EPA FATE (ABB Int'l社 EPA)	多数の化合 物	揮発、ストリ ピング、吸着、 生物分解、 (一次反応)	最初沈殿槽、完全混合 曝気槽(1個)、最終沈殿 槽	ユーザーインターフェイス は良好、3つの規 模の事例があり	実験サイズのプラ ントデータ利用	二次基質の除去機構 の考慮、大きな物質デ ータベース	沈砂槽なし、1個 の曝気槽のみ、 脱着なし
NOCEMP (D.A.Birton et al. NCASI)	11個の有機 化合物	揮発、ストリ ピング、吸着、 生物分解、 (一次反応)	完全混合曝気槽(1個)、 最終沈殿槽	好気汚泥処理の 計算も可能	クロロホルムの活性 汚泥での挙動に より検証	吸着の油分との関係 の考慮	沈砂槽なし、最初 沈殿槽なし、温度 補正なし
TORONTO (Univ. of Toronto)	11個の有機 化合物	揮発、ストリ ピング、吸着、 生物分解、 (一次反応)	最初沈殿槽、完全混合 曝気槽(1個)、最終沈殿 槽	ガシエー方法	ラボ・プラント実験デ ータ、実験サイズプラ ントデータ、他のモデ ルとの比較	データベースに物質の追 加が可能(ユーザー定 義)	温度補正なし、物 質収支の誤差、 汚泥濃度仮定
TOXCHEM (Enviromega社、 Canada)	87個の化合 物	揮発、ストリ ピング、吸着、 生物分解、 (一次反応)	沈砂槽、最初沈殿槽、完 全混合曝気槽列、最終 沈殿槽、堰、段差、下水 道を含む	ダイナミック計算も可 能、メニュー式ユー ザーインターフェイス	なし	係数の下水補正、沈 砂池あり、ダイナミック 計算、良好なデータベ ース	温度補正なし、一 種類の汚泥、統 合的なシミュレー ションが不可能
WATER 8 (EPA)	990個の化合 物(追加 可能)	揮発、ストリ ピング、吸着、 生物分解、 (一次反応)	沈砂槽、最初沈殿槽、完 全混合曝気槽列、最終 沈殿槽、堰、段差、下水 道を含む	単純なフローシート 表示、分子構造 からの物理化学 的な性質の推定 (UNIFAC)	現場データによる	あらゆる単位操作が ある、巨大なデータ ベース、温度補正、入力デ ータ範囲外を利用するに 当たっては注意が必要、 レポート機能	汚泥濃度仮定、 一種類の汚泥、 統合的なシミュ レーションが不可 能、MS-DOSインタ ーフェイス

^{a)}文献1)を基に作成

3.2. Lee らのモデルの概要

3.2.1 VOC の物質収支

Lee らのモデルの概要は以下のとおりである。ある完全混合の処理工程 u における VOC J の物質収支は、(1)式に示すように、単位時間当たりの物質の蓄積 $= R_{conv}$: 移流 (流入 - 流出) $+ R_{ads}$: 汚泥への吸着による排出 $+ R_{vol,sur}$:

水面揮発+ $R_{vol,bub}$: 気泡への揮発+ R_{bio}^d : 溶存態の生物分解+ R_{bio}^s : 吸着態の生物分解となる。また、ここで、定常モデルを考える場合は、左辺を 0 とする。

$$V_u \frac{dC_{J,u}}{dt} = R_{conv,u} + R_{ads,u} + R_{vol,surf,u} + R_{vol,bub,u} + R_{bio,u}^d + R_{bio,u}^s \quad (1)$$

各項の構成は以下のとおりである。

① 移流 $R_{conv,u} = \sum_u (Q_{u'u} C_{J,u'} (1 + K_{d,J,u'} X_{u'u})) - \sum_u (Q_{uu'} C_{J,u} (1 + K_{d,J,u} X_{uu'})) \quad (2)$

② 汚泥処理系への排出 $R_{ads,u} = -Q_{W,u} C_{J,u} (1 + K_{d,J,u} X_{W,u}) \quad (3)$

③ 水面からの揮発 $R_{vol,surf,u} = -V_u k_L a_{surf,J,u} C_{J,u} \frac{H_J}{H_J + \left(\frac{k_L}{k_G}\right)_{surf,J,u}} \quad (4)$

④ 気泡への揮発 $R_{vol,bub,u} = -G_u H_J C_{J,u} \left[1 - \exp \left(-k_L a_{bub,J,u} \frac{H_J}{H_J + \left(\frac{k_L}{k_G}\right)_{bub,J,u}} \frac{Z_u}{H_J U_u} \right) \right] \quad (5)$

⑤ 溶存態生物分解 $R_{bio,u}^d = -k_1 C_{J,u} X_{J,u} V_u = -\frac{\mu_{max,J}}{Y_{X/J}} \frac{C_{J,u}}{K_{S,u} + C_{J,u}} \frac{C_{DO,u}}{K_{S,J,DO} + C_{DO,u}} X_{J,u} V_u \quad (6)$

⑥ 吸着態生物分解 $R_{bio,u}^s = -k_2 (C_{J,u} K_{d,J,u} X_{J,u}) X_{J,u} V_u \quad (7)$

なお、(7)式の括弧内は、吸着態の VOC の濃度を示しており、その値は、溶存態濃度と汚泥濃度に比例すると仮定し、係数を吸着分配係数と定義している。

使用記号一覧（名称、記号、単位）

基質濃度			VOC物質Jの揮発性パラメータ		
VOC物質Jの濃度(溶存態)	C_J	mg/L	ヘンリー係数	H_J	m ³ /m ³
溶存酸素濃度	C_{DO}	mg/L	総括物質移動係数(水面揮発)	$k_{La,surf,J}$	/d
汚泥濃度			総括物質移動係数(気泡揮発)	$k_{La,bub,J}$	/d
VOC物質Jの	X_J	mg/L	液相側物質移動係数	$k_{L,J}$	m/d
特殊分解細菌濃度			気相側物質移動係数	$k_{G,J}$	m/d
全汚泥濃度	X	mg/L	VOC物質Jの吸着性パラメータ		
処理工程 u' から u への	$X_{u'u}$	mg/L	汚泥への吸着分配係数	$K_{d,J,u}$	L/mg
流入水中の全汚泥濃度			下水処理場の運転条件		
処理工程 u から u'' への	$X_{uu''}$	mg/L	処理工程 u' から、 u への	$Q_{u'u}$	m ³ /d
流出水中の全汚泥濃度			流入水量		
処理工程 u からの	$X_{W,u}$	mg/L	処理工程 u から、 u'' への	$Q_{uu''}$	m ³ /d
排出汚泥濃度			流出水量		
VOC物質Jの特殊分解細菌に関するパラメータ			処理工程 u からの汚泥排出流量	$Q_{W,u}$	m ³ /d
最大比増殖速度	$\mu_{max,J}$	/d	処理工程 u の容積	V_u	m ³
VOC物質Jに関する飽和定数	$K_{S,J}$	mg/L	処理工程 u の水深	Z_u	m
DOIに関する飽和定数	$K_{S,DO}$	mg/L	処理工程 u のガス流量	G_u	m ³ /d
VOC物質Jの汚泥転換率	$Y_{X,J}$	gBiom./gSubst.	処理工程 u の気泡上昇速度	U_u	m/d
溶解態物質の生分解の			* 添字の u は処理工程 u における数値を表す		
一次反応速度定数	k_1	/d			
吸着態物質の生分解の					
一次反応速度定数	k_2	/d			

3.2.2. その他の物質収支

VOC 以外の、基質、汚泥濃度などの物質収支は、表 7 のマトリックス表示のとおりである。

なお、本研究では、硝化細菌に関するマトリックスを新たに追加した。

表7 活性汚泥処理プロセスにおける物質収支のマトリックス表示

Components → j		1	2	3	4	5	6	7	8	9	Process Rate, ρ_i
i	Process ↓	C_I	C_B	X_I	X_H	X_A	X_J	C_O	C_N	C_J	
1	従属栄養細菌の増殖		$-\frac{1}{Y_{XH/B}}$		1			$-\frac{1}{Y_{XH,O}}$	$-\frac{1}{Y_{XH,N}} + Y_{N/B}$		$\mu_{\max,H} \frac{C_B}{K_{S_B} + C_B} \frac{C_{DO}}{K_{S_{DO}} + C_{DO}} X_H$
2	独立栄養硝化細菌の増殖					1		$-\frac{1}{Y_{XA,O}}$	$-\frac{1}{Y_{XA,N}}$		$\mu_{\max,A} \frac{C_N}{K_{S_A} + C_N} \frac{C_{DO}}{K_{S_{DO}} + C_{DO}} X_A$
3	VOC分解細菌の増殖						1	$-\frac{1}{Y_{XJ,O}}$	$-\frac{1}{Y_{XJ,N}}$	$-\frac{1}{Y_{XJ,I}}$	$\mu_{\max,J} \frac{C_J}{K_{S_J} + C_J} \frac{C_{DO}}{K_{S_{DO}} + C_{DO}} X_J$
4	従属栄養細菌の死滅		f_d	$1-f_d$	-1						$k_{d,XH} X_H$
5	独立栄養細菌の死滅		f_d	$1-f_d$		-1					$k_{d,XA} X_A$
6	VOC分解細菌の死滅		f_d	$1-f_d$			-1				$k_{d,XJ} X_J$
		溶解性活性性有機物濃度 [g(COD)/m ³]	有機基質濃度* [g(COD)/m ³]	不活性汚泥濃度 [g(COD)/m ³]	従属栄養細菌濃度 [g(COD)/m ³]	硝化細菌濃度 [g(COD)/m ³]	VOC _J の分解細菌濃度 [g(COD)/m ³]	酸素濃度 [gO/m ³]	NH ₃ -N+NH ₄ ⁺ -N濃度 [gN/m ³]	VOC _J 濃度 [gS/m ³]	$\mu_{\max}$: 最大比増殖速度 [d] K_S : 飽和定数 [g/m ³] k_d : 死滅速度係数 [d] f_d : 死滅した生物細胞のうち、生物分解が可能な部分の比率 [-] Y : 収率 [-]

*有機基質濃度 = 溶解性活性性有機物濃度 + 固形性活性性有機物濃度 = BOD

使用記号一覧

名称	記号	単位
基質濃度		
VOC物質Jの濃度	C_J	mg/L
有機基質の濃度	C_B	mg/L
アンモニア性窒素濃度	C_A	mg/L
溶存酸素濃度	C_{DO}	mg/L
汚泥濃度		
VOC物質Jの特殊分解細菌濃度	X_J	mg/L
上記以外の従属栄養細菌濃度	X_H	mg/L
独立栄養硝化細菌濃度	X_A	mg/L
全活性汚泥濃度	X_a	mg/L
不活性汚泥濃度	X_i	mg/L
全汚泥濃度	X	mg/L
VOC物質Jの特殊分解細菌		
VOC物質Jの最大比増殖速度	$\mu_{\max,J}$	/d
VOC物質Jに関する飽和定数	$K_{S,J}$	mg/L
DOに関する飽和定数	$K_{S,DO}$	mg/L
死滅速度係数	$k_{d,J}$	/d
VOC _J の汚泥転換率	$Y_{XJ/J}$	gBiom./gSubst.
アンモニア性窒素の汚泥転換率	$Y_{XJ/N}$	gBiom./gN
酸素の汚泥転換率	$Y_{XJ/O}$	gBiom./gO

名称	記号	単位
一般従属栄養細菌		
有機物質の最大比増殖速度	$\mu_{\max,H}$	/d
有機基質に関する飽和定数	$K_{S,H}$	mg/L
DOに関する飽和定数	$K_{S,DO}$	mg/L
死滅速度係数	$k_{d,H}$	/d
有機基質の汚泥転換率	$Y_{XH/B}$	gBiom./gSubst.
アンモニア性窒素の汚泥転換率	$Y_{XH/N}$	gBiom./gN
酸素の汚泥転換率	$Y_{XH/O}$	gBiom./gO
有機基質のアンモニア性窒素への転換率	$Y_{N/B}$	gN/gSubst.
硝化細菌		
最大比増殖速度	$\mu_{\max,N}$	/d
アンモニア性窒素に関する飽和定数	$K_{S,A}$	mgN/L
DOに関する飽和定数	$K_{S,DO}$	mg/L
死滅速度係数	$k_{d,A}$	/d
アンモニア性窒素の汚泥転換率	$Y_{XA/N}$	gBiom./gN
酸素の汚泥転換率	$Y_{XA/O}$	gBiom./gO

4. 生分解性パラメータの取得

4.1. 生化学反応の化学量論係数の整理

本モデルでは、生化学反応に関する化学量論係数を、有機化合物の完全酸化に伴う Gibbs 自由エネルギー変化 (ΔG) より経験則にて算出した。算出方法は以下のとおりである。ある有機化合物 (有機塩素を含む) の好気性従属栄養細菌による生物分解反応は、以下の反応式で示される。



生物反応の場合、化学量論係数 a, b, c, d, e, f は有機化合物の種類および微生物の種類によって多少異なる。これらの係数のうち一つを定めると、連立方程式を解くことにより他の係数の計算は可能となる。排水処理において、有機化合物および有機性炭素の汚泥転換率 Y_{xs} Y_{xc} は、

$Y_{xs} = cM_b/M_s, \therefore c = (M_s/113)Y_{xs}, Y_{xc} = cM_b/12x = c113/12x$ (12)

Numkung と Rittmann¹²⁾によれば、ある有機化合物において、 Y_{xs} の値を決める因子は、その有機化合物の完全酸化に伴う Gibbs 自由エネルギー変化 (ΔG) であり、 ΔG と Y_{xs} の関係は次のとおりである。

$Y_{xs} = 0.108\Delta G$ (13)

ここで、 Y_{xs} の単位は、[gVSS/mol 有機化合物]、 ΔG の単位は、[kcal/mol 有機化合物]である。

この式(13)を用いることによって、係数 c を定めることが可能で、他の化学量論係数の計算も可能となる。 Y_{xc} はほとんどの細菌および有機物の場合、0.7~1.1 の間であるとの報告¹³⁾があり、(12) 式により比較が可能である。表 8 に、ベンゼン、ジクロロメタン、トルエン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、下水中の有機物 (BOD)、生物細胞の有機分について化学量論係数・汚泥転換率 (収率) などの計算結果を示す。下水中の有機物、生物細胞の組成については、文献 16) を参照した。

また、硝化細菌に関する収率の計算は、Gibbs 自由エネルギー変化からではなく、硝化反応の生化学的な反応式¹⁷⁾ $NH_4^+ + 1.86O_2 + 1.98HCO_3^- = 0.021C_5H_7O_2N + 0.98NO_3^- + 1.88H_2CO_3 + 1.041H_2O$ (14) に基づき計算した。

表8 化学量論係数の計算結果、および基質の汚泥転換率(収率)の整理

基質	化学式	Gibbs酸化 エネルギー 変化* [kcal/mol]	a	b	c	d	e	f	Y_{xs} gBiom. /gSubst.	Y_{xc} gBiom. /gC.	Y_{xo} gBiom. /gO.	Y_{xN} gBiom. /gN	Y_{NS} gN /gSubst.
VOC分解細菌													
ベンゼン	C ₆ H ₆	766.196	0.732	3.839	0.732	2.342	1.536	0.000	1.059	1.148	0.6735	6.644	0.000
ジクロロメタン	CH ₂ Cl ₂	103.935	0.099	0.503	0.099	0.504	-0.198	1.028	0.132	0.935	0.6967	6.637	0.000
トルエン	C ₇ H ₈	914.617	0.874	4.630	0.874	2.633	2.253	0.000	1.072	1.175	0.6666	6.646	0.000
<i>o</i> -キシレン	C ₈ H ₁₀	1064.761	1.018	5.413	1.018	2.915	2.967	0.000	1.083	1.197	0.6639	6.645	0.000
<i>p</i> -キシレン	C ₈ H ₁₀	1064.139	1.017	5.416	1.017	2.920	2.967	0.000	1.082	1.196	0.6631	6.643	0.000
<i>m</i> -キシレン	C ₈ H ₁₀	1064.713	1.018	5.413	1.018	2.915	2.967	0.000	1.083	1.197	0.6638	6.645	0.000
従属栄養細菌													
Biomass**	C ₅ H ₇ O ₂ N	579.638	-0.447	2.231	0.554	2.232	0.891	0.000	0.554	1.042	0.8768	0.000	0.067
BOD material***	C ₁₈ H ₁₉ O ₃ N	2028.731	0.938	7.809	1.938	8.311	4.129	0.000	0.557	1.013	0.8768	13.733	0.000
独立栄養硝化細菌													
									0.000	0.000	0.0399	0.170	0.000

* 文献12)より引用

** クーロメータのシミュレーション時に使用

*** ベンチスケール活性汚泥処理実験装置のシミュレーション時に使用

4.2. 生分解性パラメータの取得

VOC の生分解反応に関する係数は、VOC のクーロメータによる生分解実験による酸素消費量の結果¹⁵⁾と、新たに開発したクーロメータシミュレーションモデルの予測値 (シミュレーション曲線) とが一致するようにパラメータを設定することにより求めた。

4.2.1. 生分解試験の概要

生分解試験方法は、「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」による方法に準じ、恒温密閉容器に化学物質のみを炭素源とし、活性汚泥を植種して密閉容器内で起こる酸素消費量を自動計測するクーロメータを用いて行った。クーロメータは、電気化学的な分析方法 (クーロメトリー) を用いて微生物の呼吸量を測定する装置であり、概念図を図 3 に示す。培養ビン中の微生物は、その呼吸作用により水中の酸素を消費する。そして溶存酸素の減少は、上部空間からの酸素の溶解により補給される。酸素の消費と並行して二酸化炭素が発生するが二酸化炭素吸収剤のソ

ーダライムに吸着される。培養ビン内で生じる呼吸作用は上部空間の酸素分圧の低下を招くが、この分圧低下は電極式マノメータにより検出され、リレー回路が動作し硫酸銅の定電流電解が行われ電解酸素が培養ビンに供給されて圧力が回復し元の状態に戻る。定電流電解であるため電解時間を積分すれば酸素消費量がわかる。ここに、実下水処理施設のエアレーションタンクからの流出部分より採取した活性汚泥を初期 MLSS 濃度が 30mg/L になるように添加し、対象物質を 100mg/L 投入した系と、無添加の系について、酸素消費量を連続的に測定した。対象物質は、ベンゼン、ジクロロメタン、トルエン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、の6種類について行った。代表してベンゼンの結果を図4に示す。また、その際の基質、汚泥濃度などを、4.2.2.で述べるシミュレーションモデルを用いて計算した結果を図5に示す。

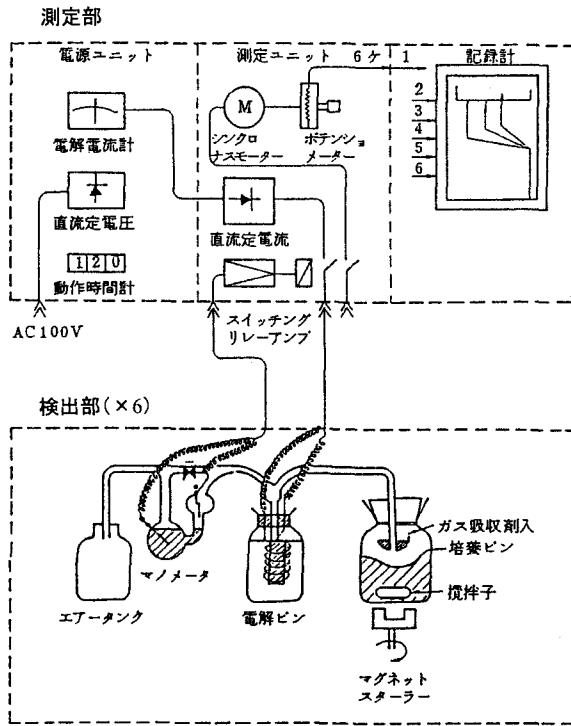


図3 クーロメータの概念図

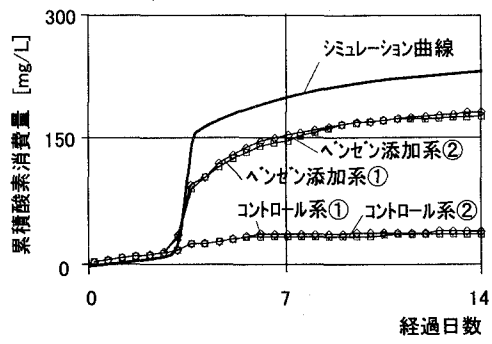


図4 ベンゼンのクーロメータ生分解試験結果とシミュレーション計算結果の比較

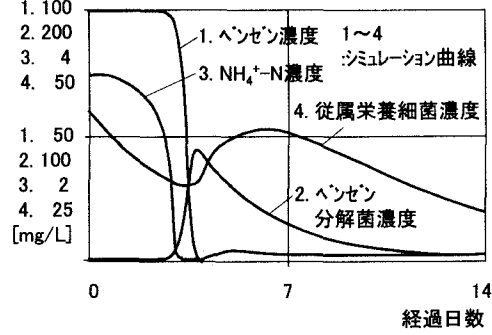


図5 ベンゼンのクーロメータ生分解試験時の基質、汚泥濃度のシミュレーション計算結果

4.2.2. クーロメータシミュレーションモデルの構築

3.2.において前述したシミュレーションモデルの特殊なケースとして、クーロメータで起こる現象を表現するシミュレーションモデルを構築した。ここでは、式(1)の移流、吸着、水面からの揮発、気泡への揮発の項は無視できるとし、生物分解に関する項のみを考える。生分解性試験結果とシミュレーションモデルの計算結果の(8)式左辺の積分曲線が一致するように、未知のパラメータの設定を行うことで、その値を推定することが可能である。初期条件を表9のように設定し、変動パラメータを適宜調整し、調整(パラメータフィッティング)した結果得られたパラメータ値を表10に示す。なお、ここでは、VOC分解菌以外の従属栄養細菌の有機基質は、死滅した生物細胞を想定する。

解析の結果、VOC分解菌のMonodモデルにおける最大増殖速度は、一般的な活性汚泥の最大増殖速度と比べてほとんど差がないという結果が得られた。各VOCを分解できる細菌の初期濃度は極端に低かったため、増殖開始までのLagTimeが長い、2~3日後に対数増殖期を迎えていると考えられる。このシミュレーションにより、対象とするVOCに関する生分解性に関するモデルパラメータの推定が可能となった。ただし、生分解性試験結果とシミュレーションモデルの計算結果の積分曲線を、LagTimeを基準に一致するように調整すると、表11のようにシミュ

表9 クーロメータモデルの初期条件設定 (ベンゼンを対象とした実験の場合)

名称	記号	数値	単位
時間変動パラメータ			
VOC濃度	C_j	100(添加系) 0 (コントロール)	mg/L
有機基質濃度	C_B	0	mg/L
$\text{NH}_4\text{-N}+\text{NH}_3\text{-N}$ 濃度	C_N	3	mg/L
VOC分解菌濃度	X_j	(未知数)	mg/L
従属栄養細菌濃度	X_H	30	mg/L
硝化細菌濃度	X_A	(未知数)	mg/L
固定パラメータ			
特殊分解細菌			
最大比増殖速度	$\mu_{max,j}$	(未知数)	/d
飽和定数	$K_{S,j}$	(未知数)	mg/L
飽和定数	K_{S,O_2}	0.2*	mg/L
死滅速度	$k_{d,j}$	0.4*	/d
VOC _j の汚泥転換率	$Y_{X/L,j}$	1.059	gBiom./gSubst.
アンモニア性窒素の汚泥転換率	$Y_{X/N}$	6.644	gBiom./gN
酸素の汚泥転換率	$Y_{X/O}$	0.6735	gBiom./gO

* 文献20)より、20℃の数値を引用

名称	記号	数値	単位
従属栄養細菌			
最大比増殖速度	$\mu_{max,H}$	6*	/d
飽和定数	$K_{S,H}$	50*	mg/L
飽和定数	K_{S,O_2}	0.2*	mg/L
死滅速度	$k_{d,H}$	0.4*	/d
有機基質の汚泥転換率	$Y_{X/B}$	0.554	gBiom./gSubst.
有機基質のアンモニア性窒素転換率	$Y_{N/B}$	0.067	gN/gSubst.
アンモニア性窒素の汚泥転換率	$Y_{X/N}$	-	gBiom./gN
酸素の汚泥転換率	$Y_{X/O}$	0.8768	gBiom./gO
独立栄養細菌			
最大比増殖速度	$\mu_{max,A}$	1*	/d
飽和定数	$K_{S,A}$	1*	mg/L
飽和定数	K_{S,O_2}	0.5*	mg/L
死滅速度	$k_{d,A}$	0.15*	/d
アンモニア性窒素の汚泥転換率	$Y_{X/N}$	0.17	gBiom./gN
酸素の汚泥転換率	$Y_{X/O}$	0.0399	gBiom./gO
その他			
汚泥の、生物分解が可能な部分の比率	f_d	0.7*	-

表10 クーロメータ生分解試験解析結果

基質 j	最大比増殖速度 $\mu_{max,j}$ [1/d]	飽和定数 $K_{S,j}$ [mg/L]
ベンゼン	6.35	65
ジクロロメタン	1.38	38
トルエン	6.21	70
<i>m,p</i> -キシレン	6.21	75

**m,p*-キシレンの解析には、*m*-キシレン、*p*-キシレンの実験結果の平均値を使用

表11 クーロメータ生分解試験結果とThODの関係

基質 j	累積酸素消費量* [mg/L]	シミュレーション 計算値* [mg/L]	ThOD [mg/L]
ベンゼン	160	257	307.26
ジクロロメタン	4	63	56.51
トルエン	186	258	312.57
<i>m</i> -キシレン	160	260	316.47
<i>p</i> -キシレン	185	260	316.47

*累積酸素消費量、シミュレーション計算値は14日後の値

レーションモデルの計算結果は生分解性試験結果を上回る結果となった。シミュレーションモデルにより求めた生分解に要する酸素量は、理論的酸素要求量 (ThOD) より若干高くなっている場合があるため、今後のシミュレーションモデルや実験系の改良により精度を向上させる必要があると考えられる。

5. 物性データの取得方法

クーロメータシミュレーションモデルでは、生分解性以外の物性についての情報は必要ないが、実際の活性汚泥処理のシミュレーションを行う際には、ヘンリー係数、物質移動速度比、 k_{La} などの物性情報が必要となる。ここでは、VOC のうち、ベンゼン、トルエン、*o*-キシレン、*m,p*-キシレン、ジクロロメタンの 5 種類について、情報収集を行った。データはいずれも活性汚泥処理の標準的な状態の 20℃を想定している。

5.1. 揮発性パラメータ

5.1.1. ヘンリー係数 H_j

様々な報告値毎にばらつきがあるが、ここでは、文献 3)~5)の数値を採用した。いずれも清水の場合の数値である。

5.1.2. 物質移動速度比 (k_L/k_G)

(k_L/k_G)_{sur}については、既存のモデル¹⁰⁾⁶⁾では、大気/海水界面における研究⁷⁾⁸⁾に基づく、(k_L/k_G)_{sur}=0.0067 が用いられているが、曝気の有無、水理学的条件などにより、(k_L/k_G)_{sur}は静水より大きくなるとの報告⁵⁾⁶⁾⁹⁾¹⁰⁾がある。ここでは、沈殿池については Hsieh らの報告⁹⁾値 (k_L/k_G)_{sur,1} (k_L/k_G)_{sur,3}=0.009 を使用し、曝気を伴うエアレーションタンクについては、Hsieh らの報告⁹⁾値 (k_L/k_G)_{sur,2}=0.025、Hsieh らの報告⁹⁾値 (k_L/k_G)_{bub,3}=0.37 (0.278~0.455 の平均値) を使用した。

5.1.3. 総括移動容量係数 $k_{La,j,u}$ の推定方法

いくつかの方法が提案されているが、下水処理場などにおけるデータが多く存在する k_{LaO_2u} から、推定する方法

が一般的である。物質移動係数 $k_{Labub,J}$ の推定方法¹⁰⁶⁾は、

$$k_{L,a_{J,u}} = \psi_J k_{L,a_{O_2,u}} = \sqrt{\frac{D_J}{D_{O_2}}} k_{L,a_{O_2,u}} \tag{9}$$

ここで、 ψ_J はVOC J と酸素の移動係数の比率、 D_J 及び D_{O_2} はそれぞれの物質の液相拡散係数である。沈殿池の $k_{La_{Sur,O_2}}$ は、村上の式¹⁹⁾により $k_{La_{O_2,u}}$ を算出し、その値に、 $a_{Sur,u}$ =処理工程 u の水面積 A_u /容積 V_u の値をかけ合わせて算出した。エアレーションタンクの k_{Labub,O_2} は、下水試験方法などに示されている非定常法により実測し¹⁸⁾、20℃に温度補正した数値を用いた。

5.2. 吸着性パラメータ

Namkung と Rittmann らの提案式¹⁰⁾¹²⁾を用いて、VOC の水/オクタノール分配係数 K_{ow} から算出した。

$$K_{d,J} = 6.3 \times 10^{-7} f_{oc} K_{ow,J} \tag{10}$$

ここで、 f_{oc} は、汚泥の有機炭素重量比率 [gC/gVSS]である。

最初沈殿池汚泥の構成は $C_{10}H_{19}O_3N$ と報告されており¹³⁾、これを基にすれば、 $f_{oc,1}=0.597$ である。また、エアレーションタンク、最終沈殿池の活性汚泥の化学式は $C_6H_7O_2N$ と報告されており¹²⁾ $f_{oc,2}$ $f_{oc,3}=0.531$ と仮定した。以上の物性データの一覧を表 12 に示す。

表12 活性汚泥処理実験装置の定常状態シミュレーションモデルのパラメータ設定

対象物質 J	ヘンリー係数 $H_J^{346)}$ (20℃、清水) [m ³ /m ³]	水/オクタノール 分配係数 Log $K_{ow,J}$ [—]	液相拡散係数 $D_{water,J}$ [10 ⁻⁴ m ² /s]	酸素の移動係数 との比率 ψ_J [—]
Benzen	0.230	2.130	0.96	0.67
Dichloromethane	0.106	1.250	1.17	0.74
Toluene	0.230	2.690	0.84	0.63
o-Xylene	0.180	3.111	1.00	0.69
p-Xylene	0.240	3.200	0.76	0.60
m-Xylene	0.260	3.150	0.84	0.63
Oxygen	30.2	—	2.11	1.00

処理ユニット u	物質移動 速度比 (水面揮発) $(k_L/k_{d_{ar,u}})$ [—]	物質移動 速度比 (気泡揮発) $(k_L/k_{d_{bh,u}})$ [—]	総括酸素 移動容量係数 (20℃、清水) $k_{La_{ar,O_2}}$ [1/d]	総括酸素 移動容量係数 (20℃、清水) $k_{La_{bh,O_2}}$ [1/d]	汚泥の有機炭素 重量比率 f_{oc} [gC/gVSS]
1. 最初沈殿池	0.009 ⁵⁾	—	1.2	—	0.597 ¹³⁾
2. エアレーションタンク	0.025 ⁵⁾	0.37 ⁷⁾	1.2	76.32 ¹⁸⁾	0.531 ¹²⁾
3. 最終沈殿池	0.009 ⁵⁾	—	1.2	—	0.531 ¹²⁾

6. ベンチスケール活性汚泥実験装置のシミュレーションモデルによる再現

3.2.で先に述べた、運命予測シミュレーションモデルの定常モデルを用いて、2.のベンチスケール活性汚泥実験装置での平成 10 年 1 月 30 日の VOC 運命調査結果の再現を試みた。入力データは、前述の化学量論係数の計算結果、クーロメータによる生分解試験の結果より得られたデータ、文献報告値、ベンチスケール活性汚泥処理実験装置の運転条件の総和である。なお、ここでは VOC 分解細菌以外の従属栄養細菌の有機基質は、下水中の有機物¹⁰⁾を想定する。シミュレーションを行うに当たって、最初沈殿池、最終沈殿池における生分解は無視した。また、エアレーションタンクにおける吸着態生物分解に関しても、現段階ではパラメータ推定のための実験を行っていないので、(7)式における k_2 の値を 0 とした。実測値およびシミュレーションの結果を表 13 に示す。ここでは、活性汚泥処理装置のエアレーションタンクの形状に合わせて、完全混合槽を 4 つ直列に並べる構造としている。BOD₅、曝気槽の MLSS、MLVSS 濃度などが、実測値と良く一致する。また、図 6 に VOC の運命の推定結果を示す。シミュレーション計算値は、挙動調査によって測定された実測値と完全には一致しなかった。その要因としては、

- 1) 実験装置に流入する VOC の濃度が大きく時間変動すると推察されるのに対して、解析に定常モデルを使用していること。これに対しては、時間を平均化したデータの入力による評価や、流入水の VOC 濃度を一定に制御した実験系での評価、非定常のモデルを用いた解析、などが必要であると考えられる。

- 2) 汚泥への吸着量の分析に関して、分析値のバラツキ、回収率の問題などが残されていること。
- 3) モデルのパラメータ決定について以下の課題が残されていること。

- ・汚水からの揮発性についてのデータを取得する。
- ・汚泥吸着係数について、様々な因子の影響について検討する。
- ・生分解機構について、吸着状有機物の分解速度を評価する手法を検討する。
- ・活性汚泥処理工程において生成される物質の生成機構を検討し、シミュレーションモデルに反映する。

などが考えられる。今回、シミュレーションモデルによる再現は、平成 10 年 1 月 30 日の実態調査結果のみにとどまっているが、他の実験データについても同様の検討が必要である。

表13 ベンチスケール活性汚泥処理実験装置
でのVOCの運命実測値と
シミュレーションモデルによる計算値の比較

項目	実測値 C, mg/L	計算値 C, mg/L
① 流入水		
BOD ₅	130	(実測値を 入力)
SS	94	
NH ₄ ⁺ -N	150	
ベンゼン	0.44	
ジクロロメタン	0.022	
トルエン	0.188	
m,p-キシレン	0.022	
② エアレーションタンク流出水		
MLSS	2700	2620
MLVSS	1900	2016
③ 最終沈殿池流出水		
BOD ₅	9.2	6.1
SS	8.4	8.8
NH ₄ ⁺ -N	測定値なし	1.1
ベンゼン	0.001	0.007
ジクロロメタン	0.01	0.006
トルエン	0	0.001
m,p-キシレン	0	0

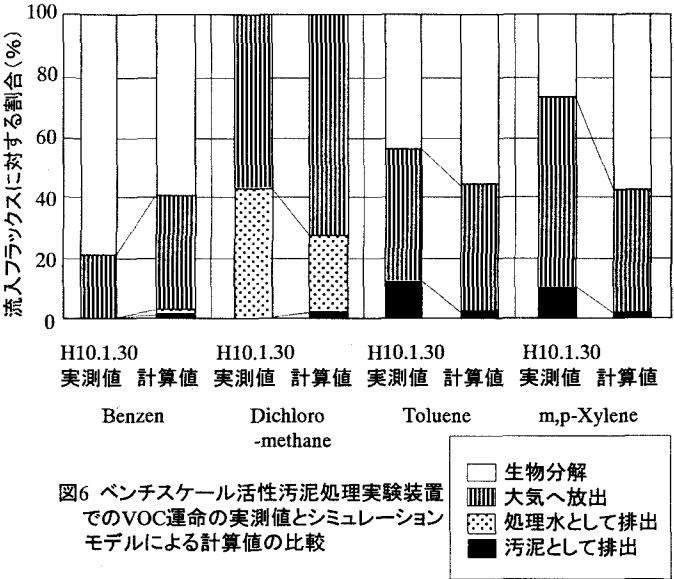


図6 ベンチスケール活性汚泥処理実験装置
でのVOC運命の実測値とシミュレーション
モデルによる計算値の比較

7. まとめ

- 1) 揮発性有機化合物の活性汚泥処理における運命を、ベンチスケールの活性汚泥処理実験装置を利用して把握した。その結果、揮発性物質に分類される物質でも、それぞれに水、大気、汚泥への分配は大きく異なることがわかった。また、同一の揮発性物質、運転条件等で実測された分配の傾向も大きく異なることがわかった。
- 2) 活性汚泥処理シミュレーションモデルにより、1)の現象を解析し一般化することを試みた。
まず、既存のモデルについて評価し、Lee らにより提案されているモデルが、優れていると判断された。さらに、以下の点について改良を行った。
 - ・活性汚泥濃度（MLVSS）などを既定値とせず、運転条件の設定より計算できるようにした。
 - ・汚泥成分は、生分解を行う活性分と不活性分に分けし、活性分については、一般的な従属栄養細菌、VOC を分解する特殊細菌、硝化細菌に分類した。
 - ・全ての生化学反応は、化学量論的考察によって考慮し、収率を算定した。
- 3) シミュレーションを行うに当たり、入力するデータの数値の適切性を判定した。VOC の物性については、文献調査などにより入手可能であったが、VOC を分解する特殊細菌の生分解性パラメータについては既存のデータがないため、クーロメータによる生分解試験を行い、結果をシミュレーションモデルにより解析し、パラメータのデータを算出した。
- 4) 活性汚泥処理における VOC の運命のシミュレーションモデルは、生分解性については、独立したクーロメータの実験により求めた生分解速度を調整せず使用したことから予測機能としては、生分解速度に関する係数を既定値としている既存のモデルと比較して改良されていると考えられる。しかし、ベンチスケール活性汚泥実験装置における実測結果と、シミュレーションモデルにより再現した計算結果とは、完全には一致せず、検討の余地を残す結果となった。

8. 今後解決すべき課題

本研究では、VOC 運命調査結果のシミュレーションモデルによる再現は、平成 10 年 1 月 30 日実施分についてのみにとどまっている。今後、様々な条件の変化についても追従し、平成 11 年 1 月 27 日、2 月 17 日の調査結果についても同様の検討を行い、その結果を踏まえた上で、シミュレーションモデルの適用範囲の妥当性を判断する必要がある。また、この結果を、データの取得・入力方法、モデルの構造などの改良へ反映していく必要がある。

9. 参考文献

- 1) Baillod, R.C. et al.(1990) Critical Evaluation of the State of Technologies for Predicting the Transport and Fate of Toxic Compounds in Wastewater Facilities, WPRC Research Foundation, Project 90-1
- 2) Lee, K.C.; Rittmann, B.E.; Shi, J.; and McAvoy, D.(1998) Advanced steady state model for the fate of hydrophobic and volatile compounds in activated sludge, *Water Environ. Res.*, **70**, 6, 1118-1131
- 3) Hsieh, C.-C.; Babcock, R.W.; and Stenstrom M.K.(1993) Estimating semivolatile organic compound emission rates and oxygen transfer coefficients in diffused aeration. *Water Environ. Res.*, **66**, 3, 206-210
- 4) Hsien, C.-C.; Babcock, R.W.; and Stenstrom, M.K.(1993) Estimating Emissions of 20 VOCs: II Diffused Aeration. *J. Environ. Eng.*, **119**, 1099.
- 5) Hsien, C.C; Ro, K.S.; and Stenstrom, M.K.(1993) Estimating Emissions of 20 VOCs:I Surface Aeration. *J. Environ. Eng.*, **119**, 1077.
- 6) Munz, C.,and Roberts, P.V.(1984) The Ratio of Gas-Phase Mass Transfer Coefficients in Gas-Liquid Contacting Processes. In Gas Tranfer at Water Surfaces. W. Brutsaert and G.H. Jirka(Eds.), D.Reidel Publishing Company, Dordrecht, Neth., 35.
- 7) Liss, P.S.; and Slater, P.G.(1974)Flux of Gases across the Air-Sea Interface. *Nature*, **247**, 181.
- 8) Mackey, D.; Shiu,W.; and Sutherland, R.P.(1979) Determination of Air-Water Henry's Law Constants for Hydrophbic Pollutants. *Environ. Sci. Technol.*, **13**,333.
- 9) Roberts, P.V.; and Dandliker, P.(1983)Mass Transfer of Volatile Organic Contaminants from Aqueous Solution to the Atmosphere during Surface Aeration. *Environ. Sci. Technol.*, **17**,484
- 10) Matter-Muller, C;Gujer, W.; and Giger, W.(1981) Transfer of Volatile Substances from Water to the Atmosphere. *Water Res.(G.B.)*, **15**, 1271
- 11) Karickhoff, S.W.; Brown, D.S.;and Scott, T.A.(1979) Sorption of Hydrophobic Pollutants on Natural Sediments. *Water Res.(G.B.)*, **13**, 241
- 12) Namkung, E., and Rittmann, B.E.(1987) Estimating Volatole Organic Compounds Emissions from Publicly Owned Treatment Works. *J. Water Pollut Control Fed.*, **59**,670
- 13) McCarty, P.L.(1974) Anaerobic Processes. Paper presented at Des. Aspects Biol. Treat,Int. Assoc. Water Pollut. Res., Birmingham, Eng.
- 14) Bailey, J.E.; and Ollis D.F.(1986) Biochemical Engineering Fundamentals, McGraw-Hill, New York,
- 15) 田中宏明ほか (1999) 下水道施設での有機有害物質の挙動に関する研究、平成 10 年度下水道関係調査研究年次報告書集、土木研究所資料第 3606 号、p85-1 - 85-16
- 16) Henze, M. et al.(1998) Biological Wastewater Treatment, Springer-Verlab, Berlin.
- 17) Metcalf & Eddy(1993) 水質環境工学、技報堂出版
- 18) 田中宏明ほか (1997) 下水道施設での有機有害物質の挙動に関する研究、平成 8 年度下水道関係調査研究年次報告書集、土木研究所資料第 3528 号、115-128
- 19) 村上健 (1970) 河川における再曝気、第 6 回衛生工学研究討論会講演集、45-50
- 20) IAWQ Task Group (Chairman: M. Henze)(1995) Activated Sludge Model No.2., Scientific and Technical Report No.3., IAWQ, London