

生物酸化における基質濃度の浄化速度におよぼす影響

——均一な溶解性基質の除去機構——

EFFECTS OF SUBSTRATE CONCENTRATION OF THE PURIFICATION
RATE OF BIOLOGICAL OXIDATION
——THE MECHANISM OF PURE DISSOLVED SUBSTRATE REMOVAL——

岩井重久*・北尾高嶺**

By Shigehisa Iwai and Takane Kitao

1. 緒言

生物酸化処理における浄化効率に影響をおよぼす種々の生化学的因子のうちで、最も重要なものの一つに基質濃度をあげることができる。また基質濃度が浄化速度におよぼす影響を正しく把握することは、浄化の機構を解明し、これを数式化する上でかならず必要となる。さらに、このことはし尿やある種の産業廃水などの高汚濁性廃水の処理において慣用されている「処理に先立っての適切な希釈」という問題とも関連するので、こうした研究の成果は実際面でも役立つと考える。また汚水中に含まれている「生物処理によって除去可能な有機物量」を表わすための示標としては、BODのように汚水中に混在する種々雑多な有機物を総括的に把握するといった性格の数値が用いられる場合が従来から多かったが、このことが問題を一層複雑化している。なぜならば、このBOD物質と総称されるものは、一般に浄化の進行に伴って単に量的な変化のみでなく、質的な変化、すなわち「BOD物質を構成する種々の有機物の組成の変化」をも示すからである。そのために基質濃度としてBODを用い、これを時間の関数として表わす場合には、組成変化の影響に対する考慮が払われなければならない。しかし、BOD物質の組成ならびにその変化の状態は、個々の廃水によってまちまちであり、それらの影響を正しく数式に組み入れることはほとんど不可能である。さらに根本的に、汚水中の個々の成分をいちいち測定し、その組成を完全に把握することは、多くの場合非常に困難である。したがって実際上はBODのような性格の数値に頼らざるを得ないとも考えられる。

本研究では、上述のような困難な要求をある程度満足させるようにしながら、しかも基質濃度を浄化速度の影響因子として取り扱う上で生じる問題点について、若干の実験的検討を行ない、その解明を試みることにした。

2. 基礎的考察

酵素反応における基質濃度と反応速度との関係を示す基礎式としては、Michaelisによって理論的に誘導され、Menten その他の研究者によって実験的に確かめられた次式がある。

$$v = \frac{V[S]}{K_m + [S]} \dots\dots\dots(1)$$

ここに、[S]: 基質濃度

V: [S] = ∞ における反応速度、すなわち最大反応速度

v: [S] = [S] における反応速度

K_m: Michaelis 定数

また Hinshelwood¹⁾ は Langmuir の等温吸着式に基づいてこの式の妥当性を説明している。

生物酸化における基質の酸化分解や細胞物質への合成の過程も、一連の酵素反応の組み合わせからなっており、したがってなんらかの形で式(1)の支配を受けるものと思われる。

事実、Monod²⁾、Teissier らによって、基質濃度と細菌の増殖速度との間には、

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\mu'_{\max} c}{c_m + c} \cdot S \dots\dots\dots(2)$$

また、基質濃度とその除去速度との間には、

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{\mu_{\max} c}{c_m + c} \cdot S \quad (\mu'_{\max} = a \mu_{\max}) \dots\dots(3)$$

の関係があることが実験的に認められている。

ここに、S: 微生物濃度

c: 基質濃度

c_m: saturation constant, 反応速度が最大値の2分の1となる時の基質濃度

μ_{max}, μ'_{max}: 定数で、c = ∞ における反応速度に相当する値

a: 単位除去基質量当りの細胞物質合成量

ここで式(2),(3)の意味するところは、単に式(1)の

* 正会員 工博 京都大学教授 工学部衛生工学科

** 正会員 工修 京都大学助手 同

ように表わされる酵素反応式によって代謝速度が直接的に律速されるというのではなく、微生物自身が生存していく上での合目的性の一つとして保有する、「外部環境条件に対する独立性」を獲得するための種々の代謝調節機構の作用が重なり合って、結果的に式(1)と同様の形をとるようになったのであると解釈される。それゆえ、式(2),(3)は近似的な経験式であるといえる。

この場合、基質除去反応を速度論的に取り扱う上で問題となるのは、 c_m と c との相対的な大きさである。すなわち、 $c_m \gg c$ ならば、式(3)は

$$-\frac{dc}{dt} = K_c S, \quad K = \frac{\mu_{max}}{c_m} \dots\dots\dots(4)$$

となり、McCabe, Eckenfelder³⁾ らの一次反応式と一致する。一方、 $c_m \ll c$ ならば、

$$-\frac{dc}{dt} = \mu_{max} S \quad \text{あるいは} \quad \frac{dS}{dt} = \mu'_{max} S \dots\dots\dots(5)$$

となり、Zollinger, Busch⁴⁾, Wuhrman⁵⁾ らの零次反応説と合致する。式(5)を積分すれば、

$$S = S_0 \exp(\mu'_{max} t)$$

となる。ここで微生物の平均世代時間を T とすれば、 T は $S_0 \exp(\mu'_{max} \cdot T) = 2S_0$ で定義され、これより、 μ'_{max} あるいは μ_{max} と T との間には、

$$T = \frac{0.693}{\mu'_{max}} = \frac{0.693}{\mu_{max}} \dots\dots\dots(5)'$$

の関係が成立する。

ただし、Eckenfelder らの二相説においても、高基質濃度域では式(5)と同様の表示を用いているが、二相間の遷移濃度が非常に高く、通常の活性汚泥法で対象となるような濃度域では式(4)のような表示を用いているので、これを一次反応説として取り扱うこととする。

式(4)はもともと、Streeter⁶⁾, Phelps⁷⁾ らが河川の自浄作用の研究において、BOD物質の分解反応がBODの一次反応として近似できることを実験的に確かめて得た基本式に起源があり、これをMcCabe, Eckenfelderらが同じBOD物質の反応である生物酸化処理に導入して得たものである。しかしながら、河川の自浄作用におけるような低基質濃度域での反応が、標準活性汚泥法や散水ろ床法におけるように、その基質濃度が河川水のその数十ないしは数百倍にもおよぶような条件のもとで

そのまま適用できるかどうかには疑問がある。すなわち、河川の流水中やBODフランビン中におけるBOD反応に対する式(4)の妥当性はともかく、高基質濃度下においては c が c_m に対して無視し得なくなったり、両者の大小関係が逆になることも予測される。回分処理実験についてEckenfelder⁸⁾ やその他の多くの研究者が示しているように、あるBODの初濃度に対しては、一次反応式は実測値と工学的センスからはよく一致する場合が多い⁹⁾。しかしながら、多くの場合に反応恒数 K はBODの初濃度とともに変化し、一般に後者が大きくなるにしたがって前者は減少する傾向を示す。たとえばHeukelekian ら⁹⁾ は7種の産業廃水についての実験に基づいて浄化反応の一次反応性を認めた上で、その7種の廃水についての平均として得られる反応恒数は、BOD₀ 初濃度を655 ppmから2620 ppmに増すと 1.0 hr^{-1} から 0.55 hr^{-1} に減じたと述べている。このこと自体がBOD除去の反応が放射性核種の崩壊などと異なり、その一次反応性に厳密性を欠くことを示しているものであるといえよう。なぜなら、反応速度論的な一次反応の定義は、反応物質の半減期、したがって反応恒数は初濃度に関係なく一定であるとしているからである。

つぎに、Zollinger や Busch らの零次反応説における問題点は、彼等が零次反応説を実験的に確かめる上で用いた試料基質液が単一ないしはせいぜい数種の有機物からなっており、しかもそれらを相当高濃度(数百 ppm)に含んでいたということである。しかしながら、一般の実際的な廃水、たとえば尿、下水などにおいては種々雑多な基質が比較的少量ずつ含まれているのが普通である。たとえばMurtaugh ら¹⁰⁾によれば、沈殿後の下水中の低級脂肪酸の組成は表-1のようである。

このような種々雑多な基質が活性汚泥生物によって摂取された場合、個々の基質は最終的にはある限られた統一的な代謝経路を経て分解ないしは合成されるものとしても、摂取時ないしは代謝の初期段階においては、それぞれ異なる経路をたどるものであると考えられる。たとえばCohen および Monod¹¹⁾ によれば、細胞内への基質の輸送においては permease (透過酵素) が関与し、しかもこの酵素が一般の酵素と同様に基質特異性をもつこと、あるいはTCA回路を例にとれば、多くの

表-1 沈殿下水中の低級脂肪酸

Sample Source μ	Total Organic Acids ($\mu\text{g/l}$)	Individual Acids								Portion of Organic Acids* (%)
		Formic ($\mu\text{g/l}$)	Acetic ($\mu\text{g/l}$)	Propionic ($\mu\text{g/l}$)	Isobutyric ($\mu\text{g/l}$)	Butyric ($\mu\text{g/l}$)	Isovaleric ($\mu\text{g/l}$)	Valeric ($\mu\text{g/l}$)	Caproic ($\mu\text{g/l}$)	
Plant A	460	587	12 000	3 550	428	1 540	541	379	135	64
	530	105	8 350	3 800	370	647	294	180	321	40
Plant B	463	155	7 500	1 500	209	260	174	77	61	34
	163	46	1 700	237	114	112	122	24	16	23
Plant C	161	148	145	16	12	23	125	4.7	15	4.7
	240	106	605	54	12	17	84	3.7	36	6.0

* The Ratio of Lower Fatty Acids to Total Organic Acids (Based on $\mu\text{g/l}$)

基質がこの回路を経て分解され得るとしても、それらがこの回路へ到達するまでの経路はそれぞれ異なっていることなどが指摘される。しかも、このような代謝の初期段階に基質摂取の律速段階が存在すると考えられる場合が多い^{(12), (13)}。それゆえ、多種多様の成分からなる汚水について、式(2)中の基質濃度としてBOD濃度を適用する場合、基本的にはBODの総濃度ではなく、各成分のBODを別個に適用するほうが正しいと考えられる。すなわち、基質除去における“master reaction”が代謝の初期段階に存在するものとするれば、ある汚水中に n 種の基質 a, b, c, \dots, n が共存し、その濃度がBODとしてそれぞれ $c_a, c_b, c_c, \dots, c_n$ であり、ある時期においてそれらのうち m 種のものだけが基質除去に関与しているとするれば、全体のBOD(c_T)の変化は、

$$\frac{dc_T}{dt} = - \sum_{i=a}^m \frac{\mu_{\max, i} c_i}{c_{mi} + c_i} S \dots \dots \dots (6)$$

によって表わされ、

$$\frac{dc_T}{dt} = - \frac{-\mu_{\max} \sum_{i=a}^n c_i}{c_m + \sum_{i=a}^n c_i} S = - \frac{-\mu_{\max} c_T}{c_m + c_T} S \dots (7)$$

とはならないと考えられる。ここに、 c_i : 基質 i の濃度、 c_{mi} : 基質 i に対する c_m 、 $\mu_{\max, i}$: 基質 i の最大除去速度であり、 c_m 、 μ_{\max} は混合基質に対する総括的な saturation const. および最大除去速度を示すものとする。

したがって、BODの総濃度が同程度であっても、単純な組成の廃水における場合と種々雑多な基質からなる廃水の場合とでは、基質濃度 c の c_m に対する相対的な大きさという面では全く異なり、したがって基質濃度のもつ反応速度論的な意味も異なっているものと推察される。

以上のような見地から、本研究においては、実際の汚水のBOD除去機構を論じる上での基礎的知見を得ることを目的として、まず単純な組成の合成廃水における基質除去機構について実験的検討を行ない、さらに種々の有機物について c_m がどの程度の値を示すかを実験的に求めようとした。つぎにこうした実験の手法とその結果とを述べ、さらに考察を加えてみよう。

3. 実験方法

(1) 単純な組成の合成廃水の回分処理実験

試料基質としては汚水中の代表的な溶解性物質である糖類、アミノ酸、有機酸をグルコース、アルギニン、酢酸ナトリウムで代表させ、これらに栄養塩を適量だけ補充したものを合成廃水として用いた。汚泥試料としては京都市鳥羽下水処理場の活性汚泥を種汚泥として試料廃水中で培養したものを使用した。曝気槽としては1 lの細口ビンを用い、これを恒温水槽中に設置した。曝気は

市販の熱帯魚用散気球により、酸素供給量や槽内の混合状態が制限因子とならないように過剰の通気量を採用した。このような条件のもとで活性汚泥法による回分処理実験を試みた。また、残留基質量の測定は曝気混合液のろ液について行なったが、その濃度はBODによらず、グルコースないしはアルギニンを直接定量した。グルコースの定量はアンスロン法⁽¹⁴⁾により、またアルギニンの定量は坂口法⁽¹⁵⁾によることにした。ただし、酢酸ナトリウムの場合には定量に際しての分離、濃縮等の操作が繁雑であるので、BODをもって基質濃度にかえた。

(2) 基質濃度の代謝速度におよぼす影響

試料基質としては、グルコース、ラクトースで糖類を酢酸カルシウム、プロピオン酸、ピルビン酸で有機酸を、またグルタミン酸ナトリウム(1ナトリウム塩)、アルギニンでアミノ酸をそれぞれ代表させ、以上の7種を用いることにした。また試料活性汚泥は実験(I)と同様に培養し、各基質試料に十分に馴致したものを使用した。

基質初濃度は各基質についていずれも0~100 ppmとし、添加栄養塩はその濃度が影響因子として作用するのを防ぐ意味で、基質初濃度に関係なく一定量加えることとし、いずれの基質についても KH_2PO_4 を 22 ppm, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ を 20 ppm, MgSO_4 を 1 ppm, NaCl を 6 ppm, KCl を 1.4 ppm だけそれぞれ加えた。ただし基質としてアミノ酸を用いた場合には、基質中に十分な窒素源が含まれているので $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ を加えることは省略した。

本実験のように基質初濃度の低い条件下では、基質は比較的短時間で消費しつくされるので、基質の経時的な変化を直接追跡することは、固液の分離に要する時間などから考えても容易ではない。それゆえ、上記の基質液を適量の汚泥と混合し、ただちに密栓して酸素の供給を断ったのち、マグネティック・スタラーで混合しながら、溶存酸素分析計(東芝・ベックマン溶存酸素分析計777型)を用いて溶存酸素の経時的な変化を測定した。この場合、汚泥の濃度は所要の酸素消費が40分程度で完了するような値を選んだが、とくに酸化速度の遅い基質を除いては100 ppm前後の値となった(図-10参照)。

さらに、吸収された全溶存酸素量から自家呼吸量を差引いた値をもって基質摂取時の酸素消費量と見なし、この量と基質摂取量との間には比例関係が存在するものと考えて、間接的に基質摂取速度を推定することにした。

なお本実験のように水中への酸素の供給がない場合には、反応の進行にともなって溶存酸素量が極度に低下すると、溶存酸素濃度が反応の制限因子となる可能性がある。それゆえ、実験終了時の溶存酸素濃度が少なくとも2~3 ppm以上となるように汚泥濃度を調整した。

4. 実験結果ならびに考察

(1) 単純な組成の合成廃水の回分処理実験

グルコースの経時的な減少の過程は、図-1, 2 に示すように直線的であって、その除去速度は初濃度に無関係であり、汚泥濃度に比例するという傾向が認められた。アルギニンについても同様に図-3 のような直線的な減少傾向が認められ、酢酸ナトリウムの場合も、図-4 に示すように BOD₅ の減少過程は同様の結果を示した。すなわち、これらの有機物についての実験結果から、式 (2) における c_m が c に比してはるかに小さく、式 (2) は式 (5) によって近似することが可能であること、すなわち、基質除去の反応が基質濃度に関して零次の反応であることが認められた。しかし、このことは BOD の減少過程がまったく同様の傾向を示すということの意味するものではない。なぜならば、有機物が摂取され、

分解を受ける際に、分解の中間生成物が生成し、これが水中へ放出されることも予想され、基質の残存量とこうした中間生成物の蓄積量との両者があわさって、BOD 物質となり得ると思われるからである。

この点に関して検討を行なうために、C¹⁴ で一様にラベルされたグルコースを用いて実験を行なった結果、図-5 のようにグルコースの残存率と炭素原子の残存率とは一致しなかった。このことは中間生成物の生成があったことを示しているが、両者の差はたかだか 20% にすぎず、また残存グルコースの量が少なくなると、中間生成物も減少するという傾向が認められ、中間生成物の蓄積は、グルコースの除去過程を考える上ではあまり重要な意味を持たないと考えられる。もちろんこれは一例にすぎず、全体を推察することはとうてい不可能であるが、酢酸ナトリウム基質の場合においてもその BOD の減少が直線的であったことなどを考え合わせると、好気性

図-1 グルコースの初濃度とその除去速度

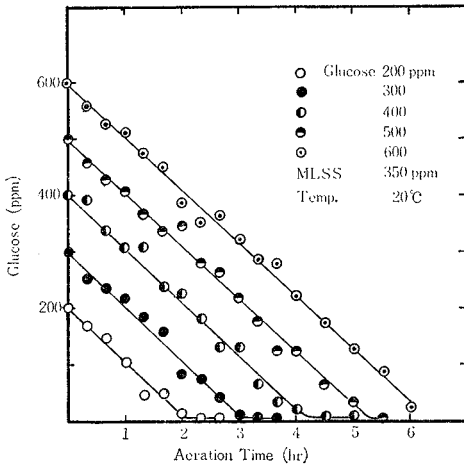


図-2 汚泥濃度とグルコースの除去速度

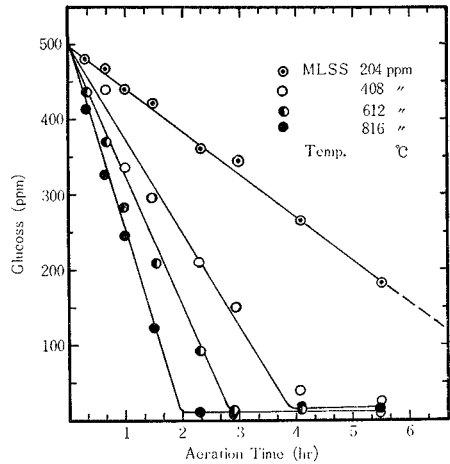


図-3 アルギニンの初濃度とその除去速度

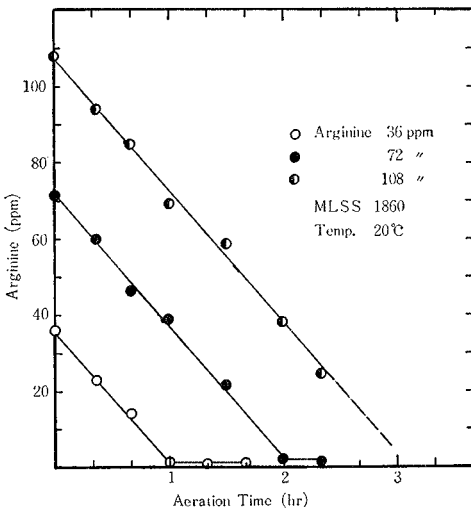
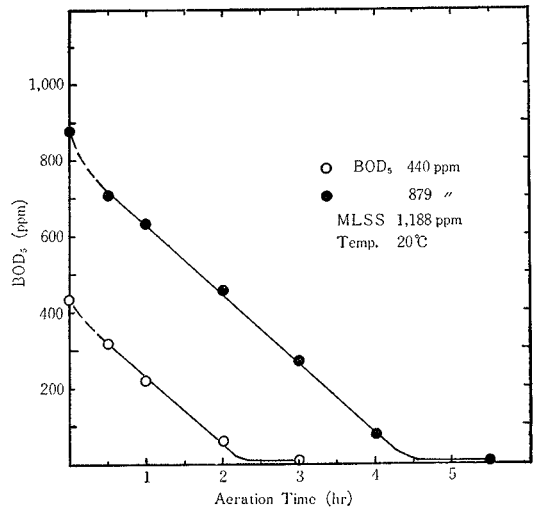


図-4 酢酸ナトリウムを基質として用いた場合の BOD₅ の除去速度



処理における中間生成物の蓄積は一般的にいてあまり問題にはならないと結論しても基本的な誤りは生じないと思われる。

つぎに、基質としてグルコースとアルギニンとが共存する合成廃水の回分処理実験を行なった結果、両者の経時的な変化は図-6のようになった。

グルコースの摂取はアルギニンの存在によって阻害されず、グルコースは曝気開始と同時に減少を始めるが、アルギニンの摂取はグルコースの存在によって阻害され、グルコースのほとんどが除去された曝気開始後1時間頃からさかんな摂取が始まり、それ以後は直線的な減少が続く。この合成廃水のBODの変化の状態は実測しなかったが、これまでの実測からグルコースおよびアル

ギニンの1ppmは、それぞれ0.667, 0.822ppmのBOD₅に相当することがわかっている。ゆえに、中間生成物を無視すれば、BOD₅の計算値は図-6の破線で示され、曝気開始後1時間程度から減少速度は低下し、2本の直線をつなぎ合わせたような形状を示すこととなる。また、スキムミルク液を試料とした場合、BOD₅と有機性窒素との変化は図-7のようになり、両者の残存率の間には差が認められる。BOD₅の減少は最初の3時間においては急速であるが、それ以後はゆるやかに減少している。有機性窒素の残存率から考えると、3時間以後には乳糖は残っていないものと思われ、このことは初期の3時間は乳糖の摂取によるBODの減少が大部分を占め、それ以後は蛋白質の摂取によるBODの減少が支配的であることを示している。

図-5 グルコースと炭素原子との残存率の差異

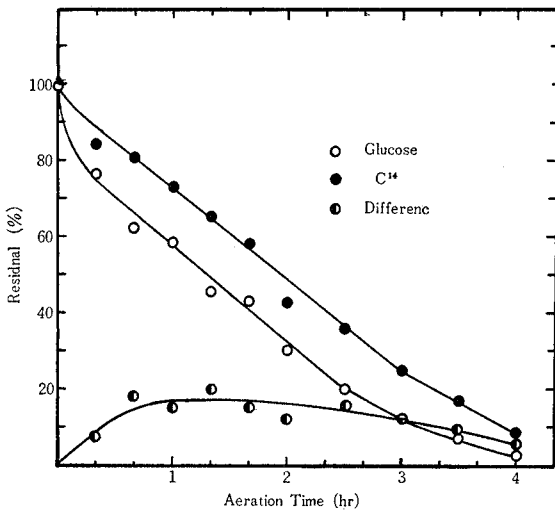
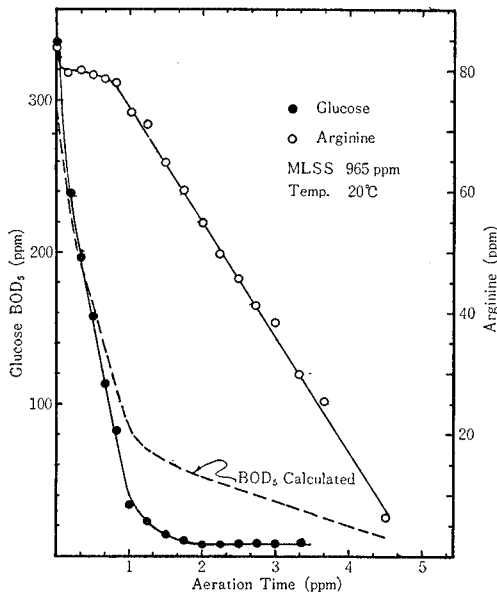


図-6 グルコースおよびアルギニンを基質とした場合の浄化過程



以上のように、BODの除去速度はその濃度よりも組成に影響されるところが大きく、混合基質の場合、式(2),(3),(4),(5)等における基質濃度として、式(7)のように、BODを直接あてはめることには問題がある。すなわち、図-6の場合を例にとれば、浄化速度を支配するのは残存BODの総量ではなく、グルコースの残存している間はグルコースの除去速度のみが、アルギニンのみが残存している時点においてはその除去速度のみが、それぞれ浄化速度を支配するものと思われる。

また、図-7の場合のように、二種の基質は同時に並行的に除去されるが、一方が他方よりも早く消費されてしまうために、それ以後ではBODの除去速度が低下する場合もある。いずれにしても、個々の成分がおおのの濃度に無関係に零次反応的に除去されるものとすれば、二種の基質a, bが共存し、その初濃度をc_a, c_bとするならば、図-8(a), (b)のように基質の組成比が同一であれば、その初濃度が異なっても、BODの時間的な変化を示す曲線は相似的な形状を示す。このこ

図-7 スキムミルク液におけるBOD₅と有機性窒素の減少過程

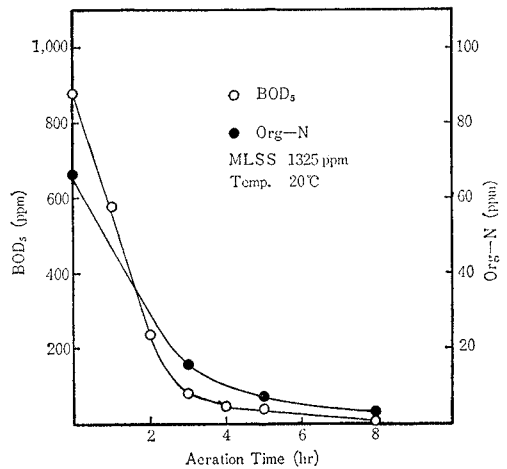


図-8 (a) 二基質が順次除去される場合の BOD 変化

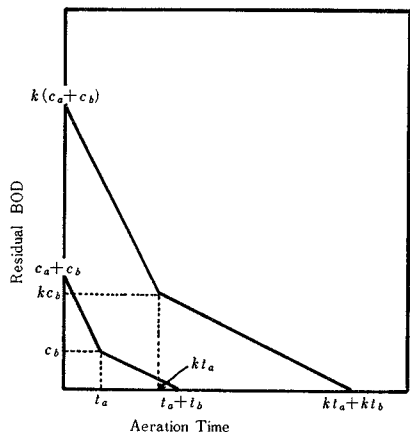
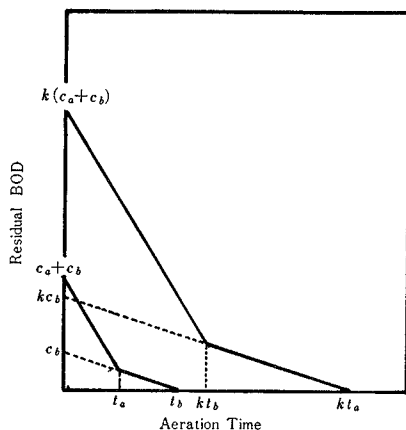


図-8 (b) 二基質が並行的に除去される場合の BOD 変化

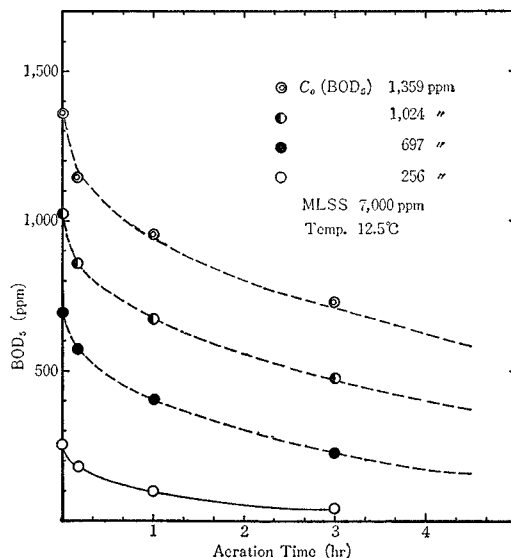


とは基質が3種以上からなる場合も同様である。

実際の廃水の場合の一例として、製薬工場の抗菌剤廃水を用いた回分処理実験の結果を示すと、図-9 のようになる。BOD₅ 初濃度が 256 ppm の場合を基準として、各初濃度における BOD₅ の推移が BOD₅ の初濃度を相似比とする相似的な変化を示すものと仮定した場合の理論曲線を破線で示すが、実測値とかなりよく一致している。したがって、抗菌剤廃水の BOD 除去速度の漸減的な変化は、BOD 物質の組成変化によるものであり、残存 BOD の濃度変化によってはほとんど影響を受けないと結論できる。

以上のように、組成変化が浄化速度におよぼす影響は支配的なものであるが、本実験で取り扱ったよりも低濃度域

図-9 抗菌剤廃水における BOD の除去過程 (破線は C₀ が 265 ppm の場合の値 (実線) を基準として、C₀ の比に縦横両軸を拡大したもの)



における場合や、他種の廃水の場合には、必ずしも濃度変化の影響は無視し得ないことが予想され、今後さらに検討の必要があると思われる。

(2) 基質濃度の代謝速度におよぼす影響

実験に使用した7種の基質についての、種々の基質初濃度に対する溶存酸素消費量の測定結果の2, 3の例を示すと、図-10 (a)~(c) のようである。

基質除去に要した酸素消費量は、溶存酸素消費量から基質を与えないときの酸素消費量 (自家呼吸量) を差し引いたものであると考えると、基質除去に要した酸素量と基質初濃度との関係は 図-11 (a)~(c) のようになる。

いま、基質除去量とそれに要した酸素消費量との間には比例関係があると見なせば、

$$\frac{dc}{dt} = -\alpha \frac{dO}{dt}, \text{ すなわち, } \alpha O = c_0 - c \dots (8)$$

図-10 基質初濃度と酸素消費量との関係

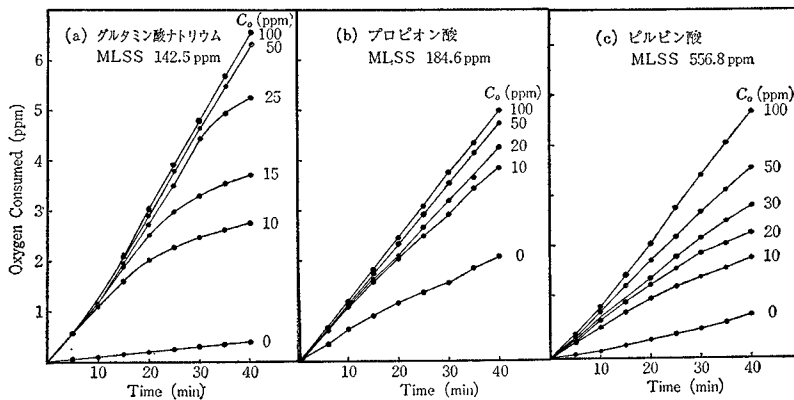
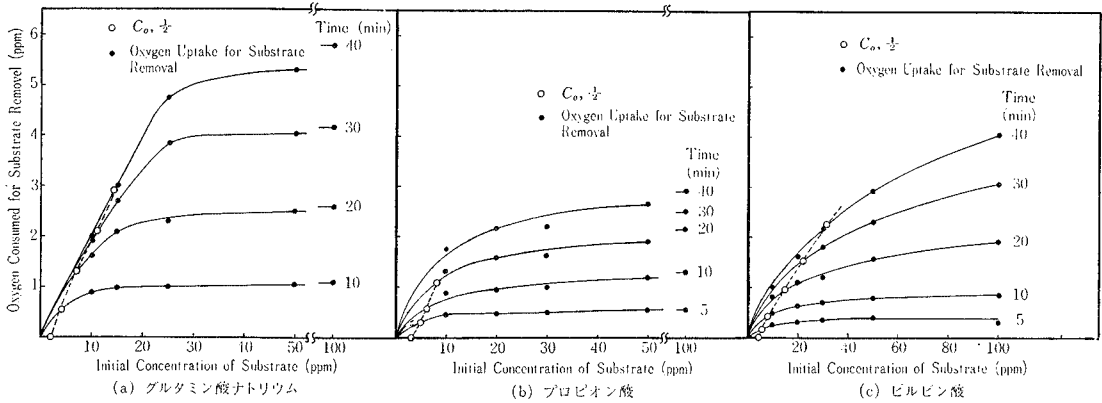


図-11 基質初濃度と基質除去による酸素消費量との関係



ここに、 O ：基質呼吸酸素消費量

α ：単位基質除去量当りの酸素消費量

c_0 ：基質初濃度

これを式(3)に代入して積分すれば、

$$-\mu_{max}St = c_m \ln \left\{ \frac{c_0 - \alpha O}{c_0} \right\} - \alpha O \dots\dots(9)$$

ただし、 S の変化は小さいので一定と見なす。

式(9)を用いて実測値より μ_{max} , c_m を定めることは可能であるが、非常に繁雑であるのでここでは以下の方法によることとする。

c_0 が十分に大きく、 $c \gg c_m$ と常に見なし得る場合、時刻 t における O の値は、

$$O_{c_0=\infty} = \frac{\mu_{max} St}{\alpha} \dots\dots(10)$$

時刻 t における酸素消費量が式(10)で示される値の1/2になるような基質初濃度を $c_{0,1/2}$ とすると、 $c_{0,1/2}$ は、

$$O = \frac{O_{c_0=\infty}}{2} = \frac{\mu_{max} St}{2\alpha}, \quad c_0 = c_{0,1/2} \dots\dots(11)$$

を式(9)に代入して、

$$-\mu_{max} St = c_m \ln \left\{ \frac{c_{0,1/2} - \frac{\mu_{max} St}{2}}{c_{0,1/2}} \right\} - \frac{\mu_{max} St}{2} \dots\dots(12)$$

これより、

$$c_{0,1/2} = \frac{\frac{\mu_{max} St}{2}}{1 - \exp\left(-\frac{\mu_{max} St}{2c_m}\right)} \dots\dots(13)$$

$$\lim_{t \rightarrow 0} c_{0,1/2} = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{\frac{\mu_{max} St}{2}}{1 - \exp\left(-\frac{\mu_{max} St}{2c_m}\right)} = c_m \dots\dots(14)$$

となる。すなわち、図-11(a)~(c)において、各時刻における酸素消費量が最大の酸素消費量のちょうど1/2になるような点を結んだ曲線を描き、これを外挿して横軸と交わる点における c_0 の値を読みとると、これが各基質に対する c_m を示すこととなる。また t が十分に大

きいときは、

$$c_{0,1/2} = \frac{\mu_{max} St}{2}$$

$$\therefore \mu_{max} = \frac{2c_{0,1/2}}{St} \dots\dots(15)$$

より μ_{max} を求めることができる。

このようにして求めた c_m の値と μ_{max} の値とを一括して表-2に示す。 c_m の値は乳糖を除いた6種の基質のいずれにおいても10ppmを越えず、これを BOD_5 に換算すると、いっそう小さい値となる。このことは、(1)において述べたように、「純粋な基質の減少過程が基質濃度に関して零次反応を示す」という結果に対する理論的裏付けとなるものと考える。

表-2 Saturation Const. (c_m) および最大除去速度 (μ_{max}), (Temp., 20 C)

Substrate	c_m				μ_{max} (mg-substrate/ mg-SS/hr)
	Conc. (ppm)	TOD (ppm)	BOD (ppm)	COD (ppm)	
D-Glucose	6	6.4	4.0	4.2	0.51
Lactose	20	22	13	—	0.087
Sodium Glutamate	2	2.0	1.4	0.56	0.30
L-Arginine	2	2.0	1.0	1.2	0.063
Calcium Acetate	9	7.3	6.3	0.39	0.71
Propionic Acid	3	4.5	4.3	0.44	0.26
Pyruvic Acid	4.5	4.1	—	—	0.18

一方、合田と中西^{(16),(17)}とは、ワールブルグ検圧法を用いて測定した結果から、 c_m に相当する値として BOD_5 で100~1000ppmという基質濃度を得ており、また BOD_5 が1000~1500ppmの範囲にあれば、汚泥や基質の違いにかかわらず、酸素吸収速度があまり変化しないようなプラトー域が存在すると結論している。

このように、筆者らの場合と比較して100倍にもおよぶ c_m の値が得られた理由としては、酸素吸収量の測定にワールブルグ検圧法が用いられたことをあげることができると思う。すなわち、ワールブルグ検圧法において

は、その測定の下限がツンベルグ法や溶存酸素分析計による場合よりもはるかに大きく、比較的多量の酸素吸収が生じた時点においてしか吸収量の正確な測定を行なうことは不可能である。したがって、この時点においては、初期に存在した基質は、初濃度が低いような条件下では消費されつくしているか、相当量減少してしまっているものと考えられ、このような状態での測定の結果から、初期基質濃度における代謝速度を推定することには若干の無理が伴うものと思われる。いかえれば、式(12)においては、 $c_{0,1/2}$ は St の増加とともに増加するが St が十分に大きいような条件のもとでのみ測定が可能であり、実際の c_m よりもはるかに大きい値が得られたものと思われる。

実際、Monod^{(2), (18)} は、E. coli の増殖速度の測定の結果に基づいて、 c_m としてグルコース、マンニト、乳糖に対してそれぞれ 4, 2, 20 ppm を与え、さらに M. tuberculosis とグルコースの場合には例外的に 4000 ppm という高い値を得たと述べている。活性汚泥のような混合培養系においては、後者のように基質に対する親和性が低く、しかも例外的な種が優勢となることは考えられず、むしろ c_m の値は前者の場合に近づくであろうことは当然予想される。

つぎに、本実験においては微量の酸素吸収を把握するために、汚泥濃度として 100 ppm 前後の値を採用したが、これは通常の活性汚泥法における曝気槽内の汚泥濃度の 10 分の 1 以下にすぎない。それゆえ、このような条件下において求めたパラメーターが、実際の条件のもとでも一般性を持ち得るかどうかという疑問が残る。とくに、基質除去速度が基質濃度に無関係な第 1 相と、基質濃度の 1 次反応となる第 2 相との境界基質濃度が汚泥濃度に比例するとしている二相説の立場から見れば、上記の疑問はさらに重要な問題点となる。

すなわち、二相説においては、Eckenfelder⁽⁹⁾ らの示すように第 1 相と第 2 相との境界で、

$$K_1 S_b = a K_2 c_b \dots \dots \dots (15)$$

ここに、 S_b, c_b : 境界における S, C の値

K_1, K_2 : 第 1 相、第 2 相における反応速度恒数

a : 式 (3) と同じ定数

$$\therefore c_b = \frac{K_1}{a K_2} S_b \dots \dots \dots (16)$$

が成り立つとしている。

しかしながら、二相説においても K_2 は汚泥濃度に無関係な恒数ではなく、

$$K_2 = K_2' S_b \dots \dots \dots (17)$$

で表わされるから、結局、

$$c_b = \frac{K_1}{a K_2'} \dots \dots \dots (18)$$

となり、二相の境界点での基質濃度は汚泥濃度に無関係

であるということができ、これを S_b に比例する値と考えているのは、むしろ二相説における理論的な矛盾であるとみなされるのである。また Monod らの一相説の立場からは、 c_m は汚泥濃度とはもともと無関係な恒数であるとされている。

以上のような根拠により、本実験によって得た値は、他の汚泥濃度においても一般性を失わないものと考えられる。もっとも、式 (2) がもともと経験的な法則であることから考えて、こうした c_m の値が実験時の栄養条件、温度などによって多少の変動をすることは当然起こり得る。

表-1 にかかげた下水中の低級脂肪酸を再び例として取り上げると、こうした各種の低級脂肪酸の濃度と、表-2 の酢酸ナトリウム、プロピオン酸などの c_m の値とを比較してみると、両者の値の間には一方を他方に対して無視し得るほどの極端な差はない。それゆえ、各個の基質についても、式 (2) を式 (4) ないしは式 (5) のように簡略化して取り扱うということはできず、各種の基質が他の基質の摂取におよぼす相互作用などを考慮に入れるならば、下水などのように複雑な組成の廃水の浄化過程は非常に複雑なものであると考えられるのである。

5. 要 約

以上のように、本研究においては、単一基質の場合を基礎として、2種の基質から成る合成廃水の浄化過程を論じ、さらに一般的な廃水についても若干言及した。

その結論を要約すると、生物酸化処理で対象となるような基質濃度域においては、

(1) 各種の基質の saturation constant (c_m) は非常に小さい値であり、単一の基質からなる廃水では、その基質摂取の過程は直線的な減少を示し、基質濃度に関して零次反応として示される。

(2) この場合、中間生成物の蓄積は、正常な条件下では、浄化過程を考える上ではあまり重要な問題とはならないと推察される。

(3) 2種の基質からなる廃水では、浄化の進行に伴う基質の組成変化が浄化速度に支配的な影響を与える。このことは、3種以上の基質を含む廃水においても同様であると考えられる。

(4) したがって、このような廃水に対してその基質濃度を BOD のような性格の数値で表わす場合には、その浄化過程を式 (2), (4), (5) のような形で直接的に表わすことは不可能である。

(5) すなわち、このような廃水の浄化過程においては、BOD 除去に関与する基質は、その種類の上においても経時的に変化するものと思われ、いかえれば、式 (2), (4), (5) 等において、基質濃度 c だけでなく μ_{max} , c_m , K などのパラメーターも時間とともに変化するも

のと解釈される。

(6) この場合、各個の基質の除去過程がその濃度に関して零次反応であれば、その廃水の BOD の経時的な変化を表わす曲線は、初濃度を相似比とする相似的な形状を示す。

(7) しかしながら、種々雑多な基質からなる廃水においては、個々の基質の濃度が小さいために、このような簡単な取り扱いとは不可能となると思われる。

一般に、生成酸化処理で取り扱う廃水は、多くの場合種々雑多な基質から構成されており、その浄化機構を簡単な数式で表わすことは困難であると思われる。しかしながら、一方においてはこれをなるべく簡略化して取り扱いたいという工学的な要求が存在する。こうした要求を、一応理論的にも基本的な矛盾をせずにある程度満足させるためには、この問題をどのように取り扱うべきかについてはさらに検討することが必要であるが、この点に関しては今後さらに研究を進めたいと思っている。

なお、本研究の内容の一部は、第 20 回土木学会年次学術講演会(昭和 40 年 5 月)において発表したことを付記しておく。

参 考 文 献

- 1) Hinshelwood, C.N. : The Chemical Kinetics of the Bacterial Cell, p. 284, pp. 5~6, Clarendon Press, Oxford, 1952
- 2) Monod, J. : The Growth of Bacterial Cultures, Ann. Review of Microbiol., 3, pp. 371~394, 1949
- 3) Eckenfelder, W.W. Jr., McCabe, B.J. : Advances in Biological Waste Treatment, pp. 265~289, Pergamon Press, New York, 1963
- 4) Zollinger, E.S., Busch, P.L. and Stumm, W. : Kinetics of Aerobic Removal of Organic Wastes, Proc. ASCE Sanitary Eng. Division, pp. 107~113, August 1964
- 5) Wuhrmann, K., Von Beust, F. and Ghose, T.K. : Zur theorie des Belebtschlammverfahrens; I. Beobachtungen über die Kinetik der Elimination organischer Verbindungen aus Abwasser mittels Belebtschlamm; II. Über den Mechanismus des Elimination gelöster, organische Stoffe aus Abwasser bei der biologischen Reinigung., Schweiz. Zeitschr. Hydrologie, 20 (2), p. 285, p. 311, 1958
- 6) Streeter, H.W., Phelps, E.B. : Public Health Bulletin 146, U.S. Public Health Service, Washington, D.C. 1925
- 7) Phelps, E.B. : Stream Sanitation, John Wiley & Sons Inc., New York, 1944
- 8) Eckenfelder, W.W. Jr., McCabe, B.J. : Process Design of Biological Oxidation Systems for Industrial Waste Treatment, in Waste Treatment (ed. Isacc, P.C.G.) pp. 156~187, Pergamon Press, Oxford, 1960
- 9) Gellman, I., Heukelekian, H. : Studies of Biochemical Oxidation by Direct Method; III. Oxidation and Purification of Industrial Wastes by Activated Sludge, Sewage and Industrial Wastes, 25, pp. 1196~1209, 1953
- 10) Murtaugh, J.J., Bunch, R.L. : Acidic Component of Sewage Effluent and River water, I., Journal WPCF, 37, pp. 410~415, 1965
- 11) Cohen, G.N., Monod, J. : Bacterial Permeases, Bacteriological Reviews, 21, pp. 169~194, 1957
- 12) Horecker, B.L., Thomas, J. and Monod, J. : Galactose Transport in Escherichia coli; I. General Properties as Studied in a Galactokinaseless Mutant, Journal Biol. Chem., 235, pp. 1580~1585, 1960
- 13) Horecker, B.L., Osborn, M.F., et al : The Role of Bacterial Permeases in Metabolism, in Membrane Transport and Metabolism (ed. Kotyk, K.), p. 606, pp. 378~387, Academic Press, London and New York, 1961
- 14) 日本化学会編 : 「実験化学講座」, 23 巻, 生物化学 I, p. 419, 丸善, 東京, 1957
- 15) 赤堀四郎・水島三一郎編 : 「蛋白質化学」, 1 巻, 共立出版, 東京, 1954
- 16) 合田 健・中西 弘 : 活性汚泥の代謝特性, 第 1 回衛生工学研究討論会講演論文集, pp. 15~42, 1964
- 17) 中西 弘 : 「上下水の酸化処理に関する 2, 3 の研究」, 京都大学博士論文, p. 350, pp. 226~248, 1966
- 18) Monod, J. : La Croissance des Cultures Bactériennes, paris, 1942

(1968.4.4・受付)