

# 活性汚泥法における基質の量的評価に関する基礎的研究

## BASIC STUDY ON THE QUANTITATIVE EVALUATION OF SUBSTRATES IN THE ACTIVATED SLUDGE PROCESS

合 田 健\*・中 西 弘\*\*・内 田 信一郎\*\*\*  
By Takeshi Goda, Hiroshi Nakanishi and Shinichiro Uchida

### 1. ま え が き

下水処理において汚濁性有機物を表わす指標としては、1) BOD, COD, TOD (Theoretical Oxygen Demand; 理論的酸素要求量) などの酸素要求量, 2) 有機性炭素や熱灼減量のように有機物を代表する指標物質であるいは、3) 糖類, 蛋白質, 脂肪, 灰分などの個々の物質を示したものなどがあるが、とりわけ重要な意義をもち処理装置の設計や操作管理の指標に用いられているのは、BOD, COD, SS, VSS,  $\text{NH}_3\text{-N}$  などであり、とくに BOD が重要視されている。

BOD 試験は結果が判明するまでに 5 日間も要し、そのために初期 BOD 曲線で表わされるプラト-BOD を用いた短期間 BOD 試験なども試みられているが、この方法でも時間的な制約などのため流入水質の水質変動に対処する操作指標としては無理であろう。しかし BOD は汚水中の複雑な汚濁性有機物 (基質) を一つにまとめ単一数値で表現した概念的意味に止まらず、物理化学的根拠をもったものである。そのことを示したのがこの論文の一つの成果である。

本研究の理論展開には J.A. Servizi; R.H. Bogan<sup>1), 2), 3)</sup> の理論, 実験を基礎としており、一部追試も行ない、基質構成が単一なものから複雑な構成になる場合に予想される諸問題を、従来より生化学的に深く追究したものである。

### 2. 汚濁性有機物の活性汚泥微生物による代謝について

本研究の基礎となる下水中の基質 (汚濁性有機物) と微生物 (活性汚泥混合微生物) との関係をも有機物に結ぶ

ものが生化学反応式であり、それを組合わせて代謝過程というものが描かれる。この反応進行の支配的因子となる物理量が後述する自由エネルギーであり、実用上それにきわめて強い相関性をもつ BOD というものの再評価を行なった。なお微生物反応に欠くべからざるものとして酵素があるが、これは微生物自体が産出するものであるので、自由エネルギーには直接結びつけず微生物一体で扱った。

さて、一般下水中の汚濁性有機物としては、大別すると炭水化物, 蛋白質, アミノ酸, 脂肪などであり、それらを下水中の微生物が代謝摂取してエネルギー源としたり、細胞の組織合成などに利用している。

生化学分野でのこれまでの研究から、生体内には多数の物質代謝系の存在が確認、または提示されている。生物処理における微生物反応でも生体内と同種の反応が進行しているものと思われる。

物質代謝にともなう各種の生化学反応においては、外部からエネルギーを受けておこる吸熱反応と外部にエネルギーを放出する発熱反応とがある。吸熱反応の反応例としては低分子物質からの高分子物質への合成、物質の活性移動および生活と生命維持に必要な生体内反応の大部分が含まれる。発熱反応の反応例は自然界のすべての自然に進行する自由エネルギー減少反応がこれに相当し、この節で述べる解糖系および TCA サイクルの反応の大部分がこれに属する。すなわち高等動物や好気性生物におけるエネルギー供給は、この発熱反応である。

まず炭水化物, 蛋白質, アミノ酸, 脂肪の代謝について、これらの化合物から遊離された化学エネルギー (自由エネルギー) が微生物によって有効に利用される過程をまとめてみたい。

炭水化物の微生物による代謝は嫌氣的過程と好氣的過程に分けられ、微生物による炭水化物の嫌氣的分解過程の代表は解糖やアルコール発酵であり、各過程の終産物はそれぞれ乳酸とエチルアルコールである。好氣的過程

\* 正会員 工博 京都大学教授 工学部衛生工学科

\*\* 正会員 工博 山口大学教授 工学部土木工学科

\*\*\* 正会員 工修 大阪市土木局下水道本部第 2 建設課

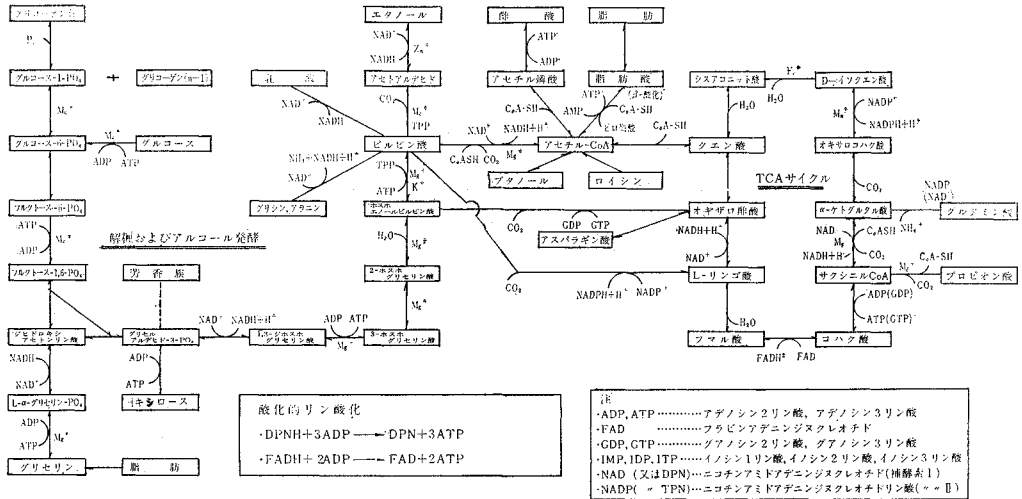
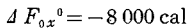
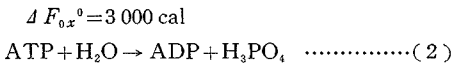
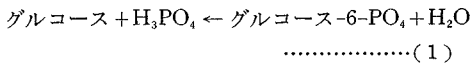


図-1 解糖およびTCA回路<sup>(4), (5), (6)</sup>

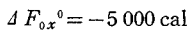
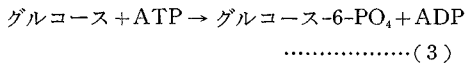
としてTCAサイクル(krebsサイクル)があり、炭水化物の代謝中間生産物はピルビン酸、アセチル-CoAを経てTCAサイクルのクエン酸、 $\alpha$ -ケトグルタル酸、コハク酸、フマル酸、リンゴ酸などに変わり、ここで完全に酸化されて炭酸ガスと水になる。嫌氣的過程の解糖やアルコール発酵の代謝過程と、好氣的過程のTCAサイクルとはピルビン酸とアセチル-CoAで関係している。これらの関係を図-1に示した。また蛋白質、アミノ酸、脂肪との関係も一緒に図示した。

炭水化物の代表的なものであるグルコースにつき解糖過程をみると、まず高エネルギー化合物のATPの反応エネルギーと、酵素ヘキソキナーゼの作用によりグルコースはグルコース-6- $PO_4$ になり、さらにもう1分子のATPによって同様にフルクトース-1.6- $PO_4$ になる。

このとき、



の2つの反応が起こっている。すなわち、式(2)で高エネルギー化合物のATPが消費され、8000 calの自由エネルギーが遊離され、そのうち3000 calが低エネルギー結合のグルコース-6- $PO_4$ の生成に利用され、残り $\Delta F_{0x}^0 = 5000 \text{ cal}$ が利用可能エネルギーとして遊離される。



以下このような生化学反応が酵素、高エネルギー化合物、無機金属イオンなどの作用でくり返され、ピルビン

酸まで反応が続く。ピルビン酸以後の反応はピルビン酸を分解する微生物の酵素により、解糖の場合なら乳酸に、アルコール発酵を進める酵素があればエチルアルコールに、活性汚泥法のばつ気槽のような好気性条件であればTCAサイクルに入り、炭酸ガスと水とに完全に分解される。

脂肪は脂肪酸とグリセリンとに加水分解されたのち、高級脂肪酸( $R_n\text{-COOH}$ )はATPと補酵素CoAの作用で $\beta$ -酸化を受け、その1サイクルごとに $C_2$ 単位ずつ炭素数を減らし、アセチル-CoAと $R_{n-2}\text{-COOH}$ とに分解される。グリセリンは解糖系によりピルビン酸を経てTCAサイクルで炭酸ガスと水になる。

蛋白質、アミノ酸の代謝において、蛋白質は加水分解されて蛋白質構成アミノ酸になる。アミノ酸はそれぞれの補酵素の作用を受けてピルビン酸、アセチル-CoA、TCAサイクル物質に代謝される。

以上簡単に炭水化物、蛋白質、アミノ酸、脂肪について代謝過程をのべたが、この代謝過程は図-2に示すごとく3段階に大別できる。第1段階では炭水化物は単糖類に、蛋白質は構成アミノ酸に、脂肪は脂肪酸とグリセリンに加水分解される。この加水分解反応が生じるのは汚濁性有機物が溶解性でなく、コロイド性および固形性物質の場合においては細胞が細胞外(加水分解)酵素を分泌し、汚濁性有機物を細胞内に摂取しやすくなる時である。第2段階では単糖類の六単糖はピルビン酸を経てアセチル-CoAになり、ある分子数の高エネルギーリン酸化化合物を生じる。脂肪酸のうち高級脂肪酸は、 $\beta$ -酸化を受け、グリセリンは解糖系によって代謝され、それぞれアセチル-CoAやピルビン酸になる。アミノ酸は、それぞれの補酵素でピルビン酸、アセチル-CoA、TCAサイクル物質に代謝される。ここまでの代謝によって放

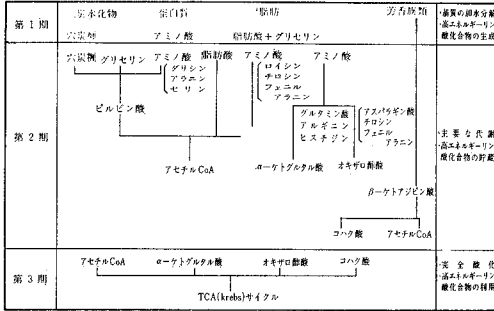


図-2 代謝相の3段階<sup>(3),4)</sup>

出される遊離自由エネルギー量はおよそ 20% 前後で、残りの約 80% が、最終段階の TCA サイクルで放出される。第 3 段階では炭水化物、蛋白質、アミノ酸、脂肪の代謝中間物のすべてが TCA サイクルに入り、完全に酸化され、炭酸ガスと水になり、自由エネルギーの大部分が遊離される。この反応でチトクロム系による電子伝達にもなる酸化リン酸化により高エネルギー化合物の ATP が生成し、微生物はこの ATP を細胞内に摂取して、細胞活動をはじめとするすべての活動を営む。この時点で始めて有機化合物が微生物に利用されたいえる。この 3 段階に大別できる代謝過程を図-2 に示す<sup>(3),4)</sup>。

この代謝の途中で重要な役割をなす高エネルギー化合物は吸熱反応につなぐ共通の媒体としてくり返し使われる。すなわち、基質（汚濁性有機物）と無機リンと縮合して有機リン酸エステルができ、酸化リン酸化の最終的なものとして ATP が形成され、細胞がこの高エネルギー化合物のエネルギーを利用して、いろいろの活動を営み、ATP 自らは、ADP になり、この ADP が基質からふたたびエネルギーを受けて ATP になる。式(2)のように、この高エネルギー化合物が加水分解されると、非常に大きな自由エネルギーが遊離されるのは、高エネルギーを保有しているピロリン酸結合の崩壊によるもので、ピロリン酸結合に高エネルギーが貯えられているのは、その共鳴構造をもつことによる。逆にこれらの高エネルギー化合物が共鳴構造を有するがゆえに酸、アルカリ、熱に対して不安定である。この高エネルギー化合物の代表的なものとして、ADP、ATP の他にアシルリン酸、グアニジンリン酸、エノールリン酸などのリン化合物とチオエステルなどがある。

$\beta$ -酸化により脂肪はアセチル-CoA に代謝されて高い自由エネルギーを遊離するが、脂肪のこの高い自由エネルギー遊離は、長鎖の脂肪酸においてはカルボキシル基(-COOH)につく還元性の高いアルキル基(R<sub>n</sub>)が酸化されるためである<sup>(4)</sup>。

汚濁性有機物の含有する自由エネルギーの大部分が遊

離される TCA サイクルは、生物界に広く存在しているもので、もちろん生物処理中でも起こっているものと考えられ、この TCA サイクルに作用する多くの酵素は、細菌類、藍藻・紅藻植物以外の細胞中のミトコンドリア中に格納されていて、複雑な反応をつかさどる<sup>(4),7)</sup>。

### 3. 自由エネルギーについて

下水中の混合微生物も含めて、一般に微生物は細胞外の有機物や無機物を、微生物が分泌した細胞外酵素の働きで、細胞膜を通過できるように加水分解して、細胞内に摂取し、さらに微生物は細胞内で無機イオンや酵素や高エネルギー化合物の作用で摂取した有機物を酸化還元し、その時の遊離自由エネルギーを用いて有機物から細胞成分を合成したり、細胞活動や生命を維持したりする。

都市下水が終末処理場で生物処理を受けている間、活性汚泥微生物の総合的作用により、下水浄化の前後にエネルギー変化が生じているが、こうした物質収支やエネルギー変化の認識は生物処理のメカニズムの理解のために重要である。

これらの反応および変化を定量的に表示するために熱力学の法則に基づく基本式が必要である。エネルギーは仕事をする能力で、一般には力学的（機械的）な仕事能力がその考えの基礎になっている。一つの系を考えると、その系全体のエネルギーは、運動エネルギー、位置エネルギーとその系内の内部エネルギーから成る。熱力学の第 1 法則は、

$$\Delta U = Q - W = Q - PV \dots \dots \dots (1)$$

$\Delta U$ : 内部エネルギーの変化量

$Q$ : 系外より与えられたエネルギー量

$W (=PV)$ : 系外になした仕事量

のように書かれる。式(1)は定容積変化の時には、

$$Q_V = \Delta U \dots \dots \dots (2)$$

また定圧変化の時なら

$$W = P \cdot \Delta V \dots \dots \dots (3)$$

で、式(1)は  $Q_P$  を定圧反応熱とすると、

$$\Delta U = Q_P - P \cdot \Delta V$$

$$\therefore Q_P = \Delta U + P \cdot \Delta V = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1)$$

$$= (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

$$= H_2 - H_1 = \Delta H \dots \dots \dots (4)$$

ここで、 $\Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta V$  はエンタルピー変化である。エンタルピーの求め方は、標準状態すなわち安定した状態における元素のエンタルピーを 0 とし、すべての化合物の標準状態のエンタルピーはその化合物の元素の単体よりの定圧生成反応熱に等しいとして求める。

熱力学第 2 法則を式化すると、

$$4S(\text{系内}) + 4S(\text{系外}) > 0 \dots\dots\dots(5)$$

となり、自然界の不可逆過程では常に式(5)が成り立つ。ここで、 $4S$  はエントロピーで  $4S = 4Q/T$  で規定される関数である。

化学変化の式では系の内外に熱の出入があるので、エントロピー ( $S$ ) は、対象としている反応自体の変化の方向や平衡の基準にはならない。

ここでつぎの2つの関数を考える。

$$A = U - TS \dots\dots\dots(6)$$

$$G = H - TS \dots\dots\dots(7)$$

$A$  : ヘルムホルツの自由エネルギー (最大仕事関数)

$G$  : ギブス (Gibbs) の自由エネルギー

化学変化が定温で起こると、

$$\Delta A = \Delta U - T \cdot \Delta S \dots\dots\dots(8)$$

この変化が可逆過程なら、 $\Delta S = Q_{\text{rev}}/T$  であるので、

$$\Delta A = \Delta U - Q_{\text{rev}} \dots\dots\dots(9)$$

熱力学第1法則  $\Delta U = Q - W$  において、状態変化が可逆過程でおこった時に仕事 ( $W$ ) は最大の仕事 ( $W_{\text{max}}$ ) を行ない、次式が成り立つ。

$$-\Delta A = W_{\text{max}} \dots\dots\dots(10)$$

Gibbs の自由エネルギーの式は定温定圧反応の時は、

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \dots\dots\dots(11)$$

式(10)、(11)とエンタルピーの関係式  $\Delta H = \Delta U + P \Delta V$  とより次式が導びかれる。

$$-\Delta G = W_{\text{max}} - P \Delta V \dots\dots\dots(12)$$

微生物により基質 (有機物) が酸化されると、そこには当然全エネルギー ( $\Delta H$ : エンタルピー) の変化が生じる。全エネルギーの変化量のうち微生物に有効に働くのはその一部であることは式(11)、式(12)に示した。すなわち、生化学的反応により生じた全エネルギー  $-\Delta H$  から  $T \Delta S$  のエントロピー変化項を差し引いたものが有効エネルギーである。また式(12)はエネルギーを仕事とした考えで、 $W_{\text{max}}$  は遊離する全エネルギーによる可能な最大仕事量を表わし、実際に有効な遊離自由エネルギーは  $W_{\text{max}}$  より系外への仕事  $P \Delta V$  を差し引いたものである。本論文による実際の諸計算では  $T \Delta S$ 、 $P \Delta V$  の項は無視した。

以上のごとく、 $\Delta G$  は微生物反応において有効に微生物に利用されるエネルギーや仕事能力で以下の理論展開において BOD<sub>5</sub> などの実用指標と結びつけた関数である。これらの式の誘導には定温定圧の仮定が入っているが、生物処理による基質 (有機物) と微生物の反応は工学的に定温定圧と見なしてもよく、また以後の自由エ

表-1 各種生化学物質の標準生成自由エネルギー ( $-\Delta F_{ox}^{\circ}$ )

化 合 物		$\Delta F_{ox}^{\circ}$		化 合 物		$\Delta F_{ox}^{\circ}$	
名 称	化 学 式 (状 態)	純化合物	水溶液中	名 称	化 学 式 (状 態)	純化合物	水溶液中
アセトアルデヒド	CH <sub>3</sub> ·CHO (G)	31.96	33.38	グリセリン	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (OH) <sub>3</sub> (L)	114.02	116.76
酢 酸	CH <sub>3</sub> ·COOH (L)	93.00	94.73	グ リ シ ン	CH <sub>2</sub> ·NH <sub>2</sub> ·COOH	88.61	89.26
( " )-	CH <sub>3</sub> ·COO-		88.24	グリコーゲン	(C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>n</sub>		159.00
アセト酢酸-	CH <sub>3</sub> ·CO·CH <sub>3</sub> ·COO-		118.00	水	H <sub>2</sub> O (L)	56.69	
アセトン	CH <sub>3</sub> ·CO·CH <sub>3</sub> (L)	37.18	38.52	水 酸 基	OH-		37.60
L-アラニン	CH <sub>3</sub> ·CH(NH <sub>2</sub> )·COOH	88.40	88.75	過酸化水素	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		32.70
アンモニア	NH <sub>3</sub> (G)	3.98	6.37	硫 化 水 素	H <sub>2</sub> S (G)	7.89	6.54
アンモニア基	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>		19.00	( " )-	HS-		-3.00
L-アルギニン	C·NH <sub>2</sub> ·NH <sub>2</sub> ·NH·(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ·CH·(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·COOH	57.44		α-乳 酸	CH <sub>3</sub> CH(OH)·COOH	419.11	362.15
L-アスパラギン	CH <sub>2</sub> ·CONH <sub>2</sub> ·CH(NH <sub>2</sub> )·COOH	183.50	125.86	( " )-	CH <sub>2</sub> CH(OH)·COO-		123.48
L-アスパラギン酸	CH <sub>2</sub> COOH·CH(NH <sub>2</sub> )COOH	174.76	172.78	β-乳 糖	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	374.56	375.26
n-ブタノール	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH (L)	40.39	41.07	L-ロ イ シ ン	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH·CH <sub>2</sub> ·CH·(NH <sub>2</sub> )·COOH	86.11	85.11
n-酪 酸	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ·COOH (L)	90.65	90.86	(リ ン ゴ 酸)-			201.98
n-( " )-	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ·COO-		84.28	β-麦 芽 糖	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	413.48	357.80
炭 酸 ガ ス	CO <sub>2</sub> (G)	94.26	92.31	メ タ ン	CH <sub>4</sub> (G)	12.14	
重 炭 酸 基	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		140.31	メ タ ノ ール	CH <sub>3</sub> OH (L)	39.73	41.88
(クエン酸)-	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> (OH)(COO) <sub>3</sub> <sup>-</sup>		278.83	硝 酸 基	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		26.41
i-(クエン酸)-			277.24	亜 硝 酸 基	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>		8.25
シ ス テ ン		163.55	159.00	羧 酸	(COOH) <sub>2</sub>	166.80	
エチルアルコール	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (L)	41.77	43.39	(オキサリ酢酸)-			190.53
ホルムアルデヒド	HCHO (G)	26.30	31.20	パルミチン酸	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> ·COOH	25.70	
蟻 酸	HCOOH (L)	87.70	85.10	n-プロパノール	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH (L)	41.21	42.02
( " )-	H·COO-		80.00	(ピルビン酸)-	CH <sub>3</sub> CO·COO-		113.40
フラクトース(果糖)	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	156.49	218.78	コ ハ ク 酸	(CH <sub>2</sub> ·COOH) <sub>2</sub>	178.68	178.39
フ マ ル 酸	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>		154.67	シ ョ 糖	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	369.20	370.90
( " )-	(CH <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub> <sup>-</sup>		144.41	硫 酸 基	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>		177.34
α-D-グルコース	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	217.56	219.22	亜 硫 酸 基	SO <sub>2</sub> <sup>-</sup>		111.80
L-グルタミン酸	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> (NH <sub>2</sub> )·(COOH) <sub>2</sub>	174.13	172.43	L-チ ロ シ ン	HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> CH(NH <sub>2</sub> )·COOH	96.10	92.55
( " )-	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> (NH <sub>2</sub> )·(COOH) <sub>2</sub> ·COO-		166.54	尿 素	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	47.12	48.72
				L-バ リ ン	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·CH·CH(NH <sub>2</sub> )·COOH	86.24	86.04

エネルギーは  $-ΔG ≡ ΔF$  なる  $ΔF$  で表示する。

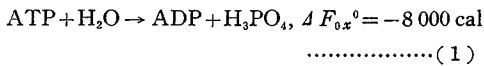
エンタルピーの計算の時と同様に、自由エネルギーも標準状態を規定してその物質 1 モルが標準状態で構成元素の単体より生成する反応の自由エネルギー、すなわち標準生成自由エネルギー量をその物質のもつ自由エネルギーであるとして種々の生化学反応式を求める。この標準生成自由エネルギーを表—1<sup>9),7)</sup> に示す。標準状態は生化学において 1 気圧、25°C、pH 7.0 が多く用いられているが、標準生成自由エネルギーは出典により多少標準状態が違うので、本研究では主として上記標準状態のものを用いた。

4. 自由エネルギーと BOD との関係の考察

下水中に生息する微生物の大部分を占める他家栄養菌 (heterotrophics) は自己の生命を維持し、活動し、かつ細胞合成を行なうため、下水中の汚濁性有機物を基質として自体より分泌する補酵素の働きで基質を加水分解し、その一連の生化学反応により遊離した自由エネルギーを利用して。この代謝反応を基質側からみれば下水中に存在する基質の一部は酸化されて自由エネルギーを遊離し、残りの基質は、細胞内に貯えられた有効な自由エネルギーにより細胞合成に用いられる。

このように微生物の基質代謝により遊離される自由エネルギーは有効な仕事量の目安となり、基質の生物学的酸化による遊離自由エネルギー量と汚泥増殖量には当然相関がある。

図—1 に示した有機物の代謝プロセスのごとく、基質は多種類の連鎖的な化学反応により徐々にその基質のもつ自由エネルギーが遊離され、基質自体は微生物に利用されやすい低分子化合物に変化する。遊離された自由エネルギーのいくらかは高エネルギー化合物である ATP となり、微生物細胞内に貯えられる。本研究では基質酸化により遊離された自由エネルギーのうち、ATP として細胞内に摂取および貯蔵されるものを有効エネルギーとして考えている。細胞はこの ATP からエネルギーを得て細胞合成などを行なう。



この ADP は基質酸化の自由エネルギーを摂取して再び ATP になりくり返し用いられる。

このように汚泥細胞質の合成量は単位基質の酸化によって生じる合成に有効なエネルギー量に比例する。有効エネルギー量として遊離自由エネルギー量のうち細胞組織に貯蔵された ATP 量とすると、Bogan, Servizi<sup>3)</sup> によれば次式が成り立つとされている。

$$Y = k_1 \cdot N_{ATP} \dots\dots\dots (2)$$

Y: 代謝分解された基質 1 モル当りの合成汚泥量 (gr-細胞/モル基質)

$N_{ATP}$ : 基質 1 モルが完全に代謝された時に生成される ATP のモル量 (モル-ATP/モル-基質)

$k_1$ : 比例定数 (gr-細胞/モル-ATP)

$k_1$  は基質酸化による遊離自由エネルギーの汚泥合成のためのエネルギー摂取率およびエネルギー変換率に相当するものである。

つぎに基質の酸化に伴って遊離された自由エネルギーが、徐々に ATP として細胞中に貯蔵されるならば、汚泥細胞中に貯蔵された純 ATP 量と遊離自由エネルギー量とが比例関係にあるとする根拠があり、その ATP 量は代謝経路がはっきりしているものについては理論的に計算できる。すなわち、 $N_{ATP}$  と  $\Delta F_{0x}^{\circ}$  との間に次式が成立つ。

$$N_{ATP} = -k_2 \cdot \Delta F_{0x}^{\circ} \dots\dots\dots (3)$$

$\Delta F_{0x}^{\circ}$ : 基質が標準状態で完全酸化された時に遊離する自由エネルギー (kcal/モル-基質)

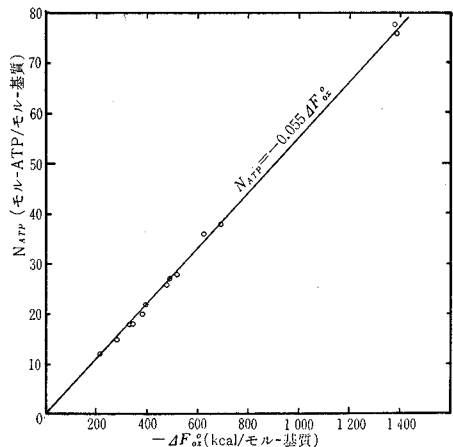
$k_2$ : 比例定数 (モル-ATP/kcal)

$k_2$  は  $k_1$  と同様に遊離自由エネルギーの ATP へのエネルギー転換効率を示すもので、 $N_{ATP}$  と  $\Delta F_{0x}^{\circ}$  との関係の後述の資料より求めて図—3 に示した。この図より比例定数の値は、 $k_2 = -0.055$  (モル-ATP/kcal) であった。

式 (2), (3) より合成汚泥量 (Y) と遊離自由エネルギー ( $\Delta F_{0x}^{\circ}$ ) とは次式で表わされる。

$$Y = -k_1 k_2 \cdot \Delta F_{0x}^{\circ} \dots\dots\dots (4)$$

1941 年に、Lipmann<sup>8)</sup> は、高エネルギーリン酸化合物と補酵素の作用で基質より遊離された自由エネルギーが汚泥の合成に用いられることを知り、さらにこのエネルギー転換には主として ATP が作用していることを示している。さらに好気性条件のもとでは、この ATP 量は酸素吸収量に比例するとしていることより次式が成り立



図—3  $N_{ATP}$  と自由エネルギー<sup>9)</sup>

$$N_{ATP} = k_3 V_0 \approx k_4 \cdot \text{TOD} \dots \dots \dots (5)$$

$V_0$  : 基質 1 モルが完全酸化される時の酸素吸収量  
(gr- $O_2$ /モル-基質)

TOD : 基質 1 モルが完全酸化される時に要する理論

的酸素要求量 (モル- $O_2$ /モル-基質)

$k_3$  : 比例定数 (モル-ATP/gr- $O_2$ )

$k_4$  : 比例定数 (モル-ATP/モル- $O_2$ )

式 (5) の関係を 図-4 に示した。その図によると理論的な  $k_4$  の値は 0.189 (モル-ATP/モル- $O_2$ ) である。

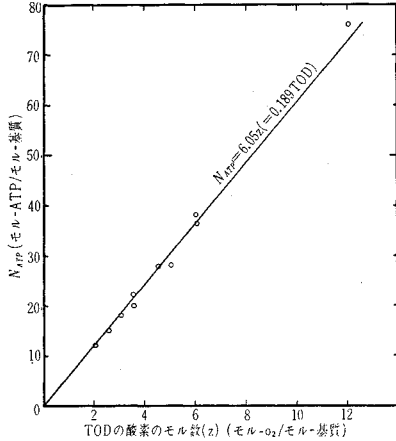


図-4  $N_{ATP}$  と TOD の酸素モル数 ( $z$ )<sup>3)</sup>

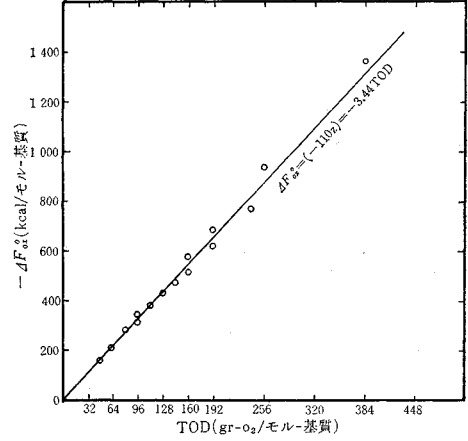


図-5 自由エネルギーと TOD<sup>3)</sup>

表-2 自由エネルギー一覧表

分類	基質名	分子式および構造式	分子量 (gr/ モル) (n)	TOD (gr/ モル) (n)	炭酸数 (モル- $e$ / モル) (n)	酸素数 (モル- $O_2$ / モル) (n)	分子量 /TOD (%)	$-\Delta F_{O_2}^0$ (kcal/ モル-基質) (n)	$-\Delta F_{O_2}^0$ (cal/gr -基質)	$-\Delta F_{O_2}^0$ /TOD (cal/gr- $O_2$ )	$-\Delta F_{O_2}^0$ /C (kcal/-c)	TOD/C (gr- $O_2$ / モル-c)	$N_{ATP}$ (モル- ATP/ モル)
糖	澱粉	$(C_6H_{10}O_5)_n$	162	192	6	6	84.4	618.01	3815	3225	103	32	
	サッカロース	$C_{12}H_{22}O_{11}$	342	384	12	12	89.1	1383.81	4050	3610	115	32	76
	D-グルコース	$C_6H_{12}O_6$	180	192	6	6	93.8	688.68	3826	3584	115	32	38
	D-キシロース	$C_5H_{10}O_5$	150	160	5	5	93.8	575*	3840	3600	115	32	
	ビルビン酸	$CH_3 \cdot CO \cdot COOH$	88	80	3	2.5	110.0	282.86	3665	4020	94	27	15
系	乳酸	$CH_3 \cdot CH \cdot OH \cdot COOH$	90	96	3	3	93.8	329.21	3658	3430	110	32	18
	グリセリン	$C_3H_8O_3$	92	112	3	3.5	82.1	395.94	4304	3535	132	37	22
TCA サイクル	クエン酸	$C_6H_8O_7$	192	144	6	4.5	133.3	492.89	2567	3424	82	24	27
	L-ケトグルタル酸	$C_5H_6O_5$	146	128	5	4	114.1	432.60	2963	3380	87	26	
	コハク酸	$C_4H_6O_4$	118	112	4	3.5	105.4	382.14	3240	3411	95	28	20
	フマル酸	$C_4H_4O_4$	116	96	4	3	120.9	346.44	2987	3609	86	24	18
	L-リンゴ酸	$C_4H_6O_5$	134	96	4	3	139.8	326.20	2435	3400	82	24	
オキサロ酢酸	$C_4H_4O_5$	132	80	4	2.5	165.1	281.38	2132	3517	70	20		
蛋白質・ アミノ酸	ポリペプチン	$C_{18}H_{12}O_3N$	184	256	8	8	71.8	936.89	5850	3660	117	32	
	カゼイン								5740				
	卵アルブミン								2168				
	グリシン	$CH_2 \cdot NH \cdot COOH$	75	48	2	1.5	156.3	162.59	3350	82	24		
	D,L-α-アラニン	$CH_3 \cdot CH \cdot NH_2 \cdot COOH$	89	96	3	3	92.7	313.78	3526	3270	105	32	
脂アル 防コ 族	アスバラギン酸	$C_4H_7O_4N$	133	96	4	3	138.6	323.29	2431	3370	81	24	
	グルタミン酸	$C_5H_9O_4N$	147	102.0	4	3	102.0	475.00	3225	3300	95	29	26
	(ノターメダ)	$(Na)$	(169)	144	5	4.5	(117.4)	(462.11)	(2735)	(3208)	(92)		
脂アル 防コ 族	エチルアルコール	$C_2H_5OH$	46	96	2	3	47.9	315.20	7072	3280	158	48	18
	ブチルアルコール	$C_4H_9 \cdot OH$	74	192	4	6	38.5	620.18	8381	3230	155	48	36
	グリセリン	$C_3H_5(OH)_3$	92	112	3	3.5	82.1	395.94	4304	3535	132	37	22
脂アル 防コ 族	酢酸	$CH_3 \cdot COOH$	60	64	2	2	93.8	212.85	3547	3325	106	32	12
	酪酸	$C_3H_7 \cdot COOH$	98	160	4	5	61.2	514.00	5245	3212	129	40	28
	パルミチン酸	$C_{15}H_{31} \cdot COOH$	256	736	16	23	34.8	2388.00	9150	3180	141	46	
	オレイン酸	$C_{17}H_{33} \cdot COOH$ ( $C_{17}H_{33}COONa$ )	282 (304)	816	18	25.5	34.6	2863.68	(9420)	3510	159	45	
芳香族	ベンゼン	$C_6H_6$	78	240	6	7.5	32.5	765.00	9800	3185	127	40	
	フェノール	$C_6H_5OH$	94	224	6	7	42.0	724.63	7709	3230	121	37	
	安息香酸	$C_6H_5 \cdot COOH$	110	240	7	7.5	45.8	769.79	7000	3205	110	34	

式(3)と式(5)より生成ATP量, 遊離自由エネルギー量, TODなどに比例関係が成り立ち, これら三者がすべて基質の自由エネルギーと密接に関係していることがわかる。一例として図-5に $\Delta F_{ox}^0$ とTODの関係を示した。与えられた基質中の炭素と合成汚泥中の炭素との間には次式の平衡式が成り立つ。

$$f_s = \frac{C_c \cdot Y}{12C} \dots\dots\dots(6)$$

$f_s$ : 汚泥合成率, 基質中の炭素量のうち, 汚泥合成に用いられた割合

$C_c$ : 合成された汚泥中の炭素の重量割合

$Y$ : 合成汚泥量 (gr-細胞/モル-基質)

$C$ : 除去された基質1モル当りの炭素量 (モル-cjモル-基質)

基質の酸化された割合を $f_0$ とすると,

$$f_0 = 1 - f_s \dots\dots\dots(7)$$

となり, 式(4), (6), (7)より $f_0$ は次式で表される。

$$f_0 = 1 + \frac{C_c}{12} \cdot k_1 k_2 \cdot \frac{\Delta F_{ox}^0}{C} \dots\dots\dots(8)$$

この式より下水中の混合微生物により基質が酸化される割合(酸化率 $f_0$ )は, 基質の化学特性 $\Delta F_{ox}^0/C$ に関係していることがわかる。筆者らは, 下水中の有機物で微生物に分解され, かつ代謝プロセスを考慮して炭水化物, 窒素化合物, アミノ酸, 脂肪類(アルコール, カルボン酸), 芳香族など約30種類について本研究に必要な諸量を求めて, 表-2に示した。

それらの表に示した結果から, 基質の遊離する自由エネルギー $\Delta F_{ox}^0$ とその基質が完全に酸化される時の酸素のモル数( $z$ )またはTODの関係は次のようになった。

$$(A) \text{ グループ, } \Delta F_{ox}^0 = -114 z = -\frac{114}{32} \cdot \text{TOD} \dots\dots\dots(9)$$

$$(B) \text{ グループ, } \Delta F_{ox}^0 = -106 z = -\frac{106}{32} \cdot \text{TOD} \dots\dots\dots(10)$$

(A) グループには炭水化物, 解糖およびアルコール発酵中間物やTCAサイクルの有機物が含まれていて, (B) グループにはアルコール類, 芳香族, 脂肪酸などが含まれている。式(9), (10)を表-3, 図-6に示した。

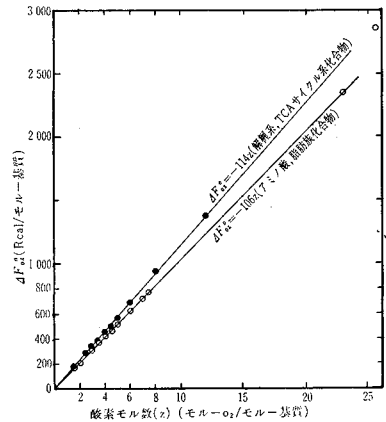


図-6 自由エネルギーと酸素モル数(z)

式(9), (10)を式(8)に代入すると,

$$f_0 = 1 - \frac{C_c}{12} \cdot k_1 k_2 \left( \frac{114}{32} \cdot \frac{\text{TOD}}{C} \right) \text{ (A) グループ} \dots\dots\dots(11)$$

$$f_0 = 1 - \frac{C_c}{12} \cdot k_1 k_2 \left( \frac{106}{32} \cdot \frac{\text{TOD}}{C} \right) \text{ (B) グループ} \dots\dots\dots(12)$$

が得られる。式(9), (10)を近似的に取扱って次式(13)の関係をを用いると式(8)は式(14)になる。

$$\Delta F_{ox}^0 = -110 z = -\frac{110}{32} \cdot \text{TOD} \dots\dots\dots(13)$$

$$f_0 = 1 - \frac{C_c}{12} \cdot k_1 k_2 \left( \frac{110}{32} \cdot \frac{\text{TOD}}{C} \right) \dots\dots\dots(14)$$

式(13)の関係を図-5に示した。

衛生工学分野では, 全く単一基質からなる廃水はなく, ほとんどが混合基質と考えられる。それらの基質の混合割合も多種多様で, それらの基質によって混合微生物の代謝作用に拮抗作用や阻害作用がおこる可能性があるが, 基質の酸化や汚泥の合成において混合基質による拮抗作用や阻害作用により反応や代謝に一時的な遅滞が生じて, 基本的には混合基質から成る下

表-3 有機化合物の自由エネルギーと完全酸化時の酸素モル数(z)

基 質 名	$-\Delta F_{ox}^0$ kcal/モル (n)	$z$ モル/モル (n)	$-\frac{\Delta F_{ox}^0}{z}$ kcal/モル	基 質 名	$-\Delta F_{ox}^0$ kcal/モル (n)	$z$ モル/モル	$-\frac{\Delta F_{ox}^0}{z}$ kcal/モル
澱 粉	618	6	103	カ ゼ イ ン	937	8	117
サ ッ カ ロ ー ズ	1384	12	115	グ リ シ ン	163	1.5	109
D-グ ル コ ー ス	688	6	115	D.L.- $\alpha$ -アラニン	314	3	105
D-キ シ ロ ー ズ	575	5	115	アスパラギン酸	323	3	108
ビ ル ビ ン 酸	283	2.5	113	グルタミン酸 (ソ ー ダ)	475 (462)	4.5	115 (113)
乳 酸	329	3	110	フ ェ ノ ール	725	7	104
グ リ セ リ ン	396	3.5	113	エチルアルコール	315	3	105
ク エ ン 酸	493	4.5	110	ブチルアルコール	620	6	103
オキシサロコハク酸	453	4	113	酢 酸	213	2	107
$\alpha$ -ケトグルタル酸	433	4	108	プロピオン酸			
コ ハ ク 酸	382	3.5	109	酪 酸	514	5	103
フ マ ル 酸	346	3	115	安息香酸	770	7.5	103
L-リ ン ゴ 酸	326	3	109	パルミチン酸	2338	23	102
オキシサロ酢酸	281	2.5	112	オレイン酸	2864	25.5	112

水においても次式が考えられる<sup>3)</sup>。

$$Y = -k_1 k_2 \left[ \frac{\sum M_i \cdot \Delta F_{0x}^0}{\sum M_i} \right] \dots\dots\dots(15)$$

$$f_0 = 1 - f_s = 1 - \frac{C_c}{12} \cdot k_1 k_2 \left[ \frac{\sum M_i \cdot \left( \frac{-\Delta F_{0x}^0}{C} \right)_i}{\sum M_i} \right] \dots\dots\dots(16)$$

または、

$$f_0 = 1 - \frac{110}{32} \cdot \frac{C_c}{12} \cdot k_1 k_2 \cdot \left[ \frac{\sum M_i \left( \frac{\text{TOD}}{C} \right)_i}{\sum M_i} \right] \dots\dots\dots(17)$$

つぎに BOD と TOD との関係に注目したい。BOD 試験は、一定期間内に基質が混合微生物により代謝される時利用される酸素量を求めるものでこの BOD 値は、基質のすべてが、完全に酸化される時の酸素吸収量 (TOD) とは同じではない。しかし、BOD<sub>s</sub> は TOD に酸化率 *f*<sub>0</sub> を乗じたものとして近似できる。

$$\text{BOD}_s \cong f_0 \cdot \text{TOD} \dots\dots\dots(18)$$

BOD 試験においてふらん時間のとり方により、この式の近似度は多少変化する。BOD<sub>s</sub> 試験は測定結果が判明するまでに 5 日間以上を必要とするので短期間 BOD やプラト -BOD との相関を求める研究があるが、下水中の微生物が流入下水中の分解可能な汚濁性有機物に対して比較的よく馴致している場合には、式 (18) の BOD<sub>s</sub> はプラト -BOD で近似され、式 (18) の精度も高くなる。

式 (8)、(14) の *f*<sub>0</sub> を式 (18) に代入すると次式が成り立つ。

$$\text{BOD}_s \cong \frac{32}{110} \left( 1 - \frac{C_c}{12} \cdot k_1 k_2 \cdot \frac{-\Delta F_{0x}^0}{C} \right) (-\Delta F_{0x}^0)$$

または

$$\text{BOD}_s \cong \left( 1 - \frac{110}{32} \cdot \frac{C_c}{12} \cdot k_1 k_2 \cdot \frac{\text{TOD}}{C} \right) \cdot \text{TOD} \dots\dots\dots(19)$$

この式により BOD<sub>s</sub> は、基質の化学組成特性の  $\Delta F_{0x}^0/C$  や  $\Delta F_{0x}^0$ 、または TOD/C や TOD に関係することがわかる。

式 (19) の両辺を *C* (*C*≠0、モル-c/モル-基質) で割ると、BOD/C は  $-\Delta F_{0x}^0/C$  や TOD/C の 2 次関数になる。

$$\frac{\text{BOD}_s}{C} \cong \frac{32}{110} \left\{ 1 - \frac{C_c}{12} \cdot k_1 k_2 \cdot \left( \frac{-\Delta F_{0x}^0}{C} \right) \right\} \cdot \left( \frac{-\Delta F_{0x}^0}{C} \right)$$

または

$$\frac{\text{BOD}_s}{C} \cong \left( 1 - \frac{110}{32} \cdot \frac{C_c}{12} \cdot k_1 k_2 \cdot \frac{\text{TOD}}{C} \right) \left( \frac{\text{TOD}}{C} \right) \dots\dots\dots(20)$$

上記の式 (19)、(20) は、活性汚泥混合微生物に対す

る単一基質に関するものであるが、混合基質に対しても式 (15)~(17) と同様に次式が成り立つ。

$$\left\{ \begin{aligned} \text{BOD}_s &\cong \frac{32}{110} \left[ 1 - \frac{C_c}{12} \cdot k_1 k_2 \cdot \left\{ \frac{\sum M_i \left( \frac{-\Delta F_{0x}^0}{C} \right)_i}{\sum M_i} \right\} \right] \cdot \left\{ \frac{\sum M_i \left( \frac{-\Delta F_{0x}^0}{C} \right)_i}{\sum M_i} \right\}, \text{または} \\ \text{BOD}_s &\cong \left[ 1 - \frac{110}{32} \cdot \frac{C_c}{12} \cdot k_1 k_2 \cdot \left\{ \frac{\sum M_i \left( \frac{\text{TOD}}{C} \right)_i}{\sum M_i} \right\} \right] \cdot \left( \frac{\sum M_i \cdot \text{TOD}_i}{\sum M_i} \right) \dots\dots\dots(21) \end{aligned} \right.$$

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{\text{BOD}_s}{C} &\cong \frac{32}{110} \left[ 1 - \frac{C_c}{12} \cdot k_1 k_2 \cdot \left\{ \frac{\sum M_i \left( \frac{-\Delta F_{0x}^0}{C} \right)_i}{\sum M_i} \right\} \right] \cdot \left\{ \frac{\sum M_i \left( \frac{-\Delta F_{0x}^0}{C} \right)_i}{\sum M_i} \right\}, \text{または} \\ \frac{\text{BOD}_s}{C} &\cong \left[ 1 - \frac{110}{32} \cdot \frac{C_c}{12} \cdot k_1 k_2 \cdot \left\{ \frac{\sum M_i \left( \frac{\text{TOD}}{C} \right)_i}{\sum M_i} \right\} \right] \cdot \left\{ \frac{\sum M_i \left( \frac{\text{TOD}}{C} \right)_i}{\sum M_i} \right\} \dots\dots\dots(22) \end{aligned} \right.$$

本実験では基質濃度として 1 g-基質/l の単位を用い、この基質の示す BOD<sub>s</sub> (mg-o<sub>2</sub>/l) を求めていることから式 (20)、(22) を 2 次関数で表示し実用化するためには左辺の BOD<sub>s</sub>/C の分母の *C* の単位を基質ごとに変換して計算する必要が生じ、この理論 BOD<sub>s</sub> 式は複雑になる。

単一基質における BOD<sub>s</sub> に関する式 (19) の  $\Delta F_{0x}^0$  や TOD は、本来変数とみるべきであるが、*C*<sub>c</sub> や *k*<sub>1</sub>*k*<sub>2</sub> は定数と考えて理論 BOD<sub>s</sub> 式を簡易化した。Mckinney<sup>9)</sup>、Symons & Mckinney<sup>10)</sup>、Hoover & Porgers<sup>11)</sup> などにより、活性汚泥についての実験式が求められたが、それには一般に C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N で代表されたものが多い。その炭素含有率 *C*<sub>c</sub> は 0.53、他の多くの実験式や実験結果をまとめて表-4 に示したが、*C*<sub>c</sub> の値として、平均の 0.52 を用いた。

Servizi & Bogan<sup>3)</sup> は活性汚泥や大腸菌に炭水化物、芳香族、脂肪類、アミノ酸などの有機物を単一基質および混合基質として与え、汚泥増殖量と基質の自由エネルギーとの関係を求め、汚泥増殖係数に当る *k*<sub>1</sub>*k*<sub>2</sub> に 0.108 gr-細胞/kcal を得ている。また Siegel & Clifton<sup>12)</sup> も大腸菌と同様に *k*<sub>1</sub>*k*<sub>2</sub>=0.12 を得、Mckinney<sup>13)</sup> はフェノールに十分馴致させた活性汚泥で *k*<sub>1</sub>*k*<sub>2</sub>=0.13~0.166 gr-細胞/kcal を実験的に求めている。これらの実験結果からわかるように、*k*<sub>1</sub>*k*<sub>2</sub> はほぼ一定値を示すが、基質や微生物の組合せ、汚泥の基質への馴致の良否、無機栄養源や他の種々の実験条件で多少変化することが考えられ



表-4 汚泥中の炭素の割合 (C<sub>c</sub>) および TOD (その 1)

汚泥 (微生物) の実験式	分子量 M	炭素量 C	C <sub>c</sub> (%)	TOD (gr-o <sub>2</sub> /モル-汚泥)	TOD/VSS	TOD/C	N/M	引用文献
細菌類 C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> N	113	60	53.2	160	1.42	2.67	0.124	1), 9)
C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> N	131	60	45.6	160	1.22	2.67	0.107	14)
C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> N	156	84	53.8	232	1.48	2.76	0.090	14)
C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> N	218	108	49.6	312	1.60	2.88	0.064	1)
真菌類 C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> O <sub>4</sub> N	319	192	60.1	528	1.65	2.75	0.044	9)
藻類 C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> N	114	60	57.6	168	1.47	2.80	0.123	9)
原形類 C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> N	160	84	52.5	264	1.65	3.14	0.088	9)
C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> N	114	60	52.6	168	1.47	2.80	0.123	14)

(C<sub>c</sub> は灰分を考慮していない全重量に対するもの)

増殖活性汚泥中の炭素の割合<sup>9)</sup> (その 2)

基質名	増殖および培養条件	C <sub>c</sub> (%)	備考
フマル酸		53.0	基質 COD
グリセリン		52.0	減少量とガ
安息香酸		50.0	吸収量との
安息香酸, アラニン		53.0	関係より求
シヨ糖			めたもの。
安息香酸, アラニン, グリセリン	{安息香酸, アラニン, クエンサン, シヨ糖, グリセリン}	53.0	
安息香酸, アラニン	{安息香酸, アラニン, シヨ糖}	53.0	
シヨ糖	{安息香酸, アラニン, シヨ糖}	48.0	

る。本研究の計算では Servizi & Bogan の k<sub>1</sub>k<sub>2</sub>=0.108 の値を用いた。

式 (19) の C<sub>c</sub>, k<sub>1</sub>k<sub>2</sub> にそれぞれ 0.52, 0.018 を代入すると、

$$\left\{ \begin{array}{l} BOD_5 \cong \frac{32}{110} \left( 1 - 0.00468 \frac{-\Delta F_{0,x}^0}{C} \right) (-\Delta F_{0,x}^0) \\ \text{または} \\ BOD_5 \cong \left( 1 - 0.016 \frac{TOD}{C} \right) \cdot TOD \dots\dots (23) \end{array} \right.$$

になる。筆者らの研究で、有機物の代謝および下水中の有機物分析を考慮して選んだ約 30 種類の基質についての TOD/C または  $-\Delta F_{0,x}^0/C$  を検討した結果は以下のようなものである。

- |              |       |      |
|--------------|-------|------|
| (A) グループ     | TOD/C | その平均 |
| ・ 解糖系物質      | 27~37 | 32   |
| ・ TCA サイクル物質 | 20~28 | 24   |
| (B) グループ     |       |      |
| ・ 脂肪族アルコール類  | 37~48 | 44   |
| ・ " カルボン酸    | 32~46 | 41   |
| ・ 芳香族        | 34~40 | 37   |
| (C) グループ     |       |      |
| ・ アミノ酸       | 24~32 | 28   |

このように TOD/C または  $\Delta F_{0,x}^0/C$  はグループごとにかかなり違うが、式 (23) の簡略化および実用

化を行なうために全体の平均値 TOD/C=31.1 を式 (23) に代入すると、

$$BOD_5 \cong -0.146 \Delta F_{0,x}^0,$$

または

$$BOD_5 \cong 0.502 TOD \dots\dots (24)$$

となり、BOD<sub>5</sub> は近似的に基質酸化の遊離自由エネルギー (-ΔF<sub>0,x</sub><sup>0</sup>) や基質の完全酸化時の理論的酸素要求量 (TOD) に比例することがわかった。式 (24) の両辺の単位として ΔF<sub>0,x</sub><sup>0</sup> に [cal/gr-基質] を用い、基質 1gr 当りの遊離自由エネルギーで示すと、BOD<sub>5</sub> の単位も [mg-o<sub>2</sub>/gr-基質] になる。この BOD<sub>5</sub> の単位の意味は [gr-基質/l] の基質が BOD<sub>5</sub> で何 [mg-o<sub>2</sub>/l] を示すかということであり、日常使用している BOD<sub>5</sub> の単位での BOD<sub>5</sub> と自由エネルギーが関係づけられた。

$$[mg-o_2/gr-基質] = [mg-o_2/l] \div [gr-基質/l]$$

そこで実験は上述の理論的見解と、それに基づく BOD<sub>5</sub> 近似式 (24) が実測 BOD<sub>5</sub> と一致するか否かを検討するため行なった。下水中の有機成分および下水中の微生物によって分解可能な物質などを考慮して、約 30 種類の有機物を選び、BOD<sub>5</sub> を測定した。

この測定に際しては基質の有機化合物は 1gr を 1l の水に溶解させて用い、測定および器具などは下水道試験法にしたがった。その結果を表-5、図-7 に示した。

これらの結果を検討すると近似 BOD 式 (24) と実測 BOD<sub>5</sub> とはほぼ一致するが、 $BOD_5 \cong \left( 1 - 0.016 \frac{TOD}{C} \right) \cdot TOD$  で示されるアルコール類の BOD<sub>5</sub> の近似式 (24) からのずれ、および TCA サイクル物質の一部もやはりずれがある。これらの理由として、これらの基質のプラト-BOD と BOD<sub>5</sub> とが相違すること、また TOD/C を平均 31.1 としたが、アルコール類の基質としての化学特性 TOD/C は平均値より大きく、逆に TCA サイクル物質はより小さいことが影響したものと考えられる。いずれにせよ、BOD<sub>5</sub> がその基質のもつ遊離自由エネ

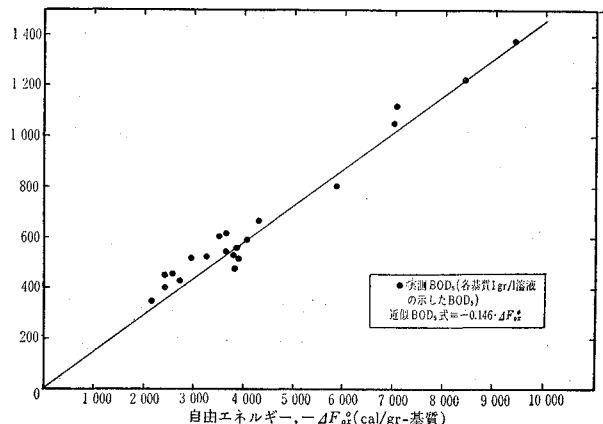


図-7 自由エネルギーと BOD<sub>5</sub>

表-5 自由エネルギーとBOD<sub>5</sub>

分類	基質名	$-ΔF_{ox}^0$ (kcal/ /モル-基質)	$-ΔF_{ox}^0$ (cal/gr -基質)	$-ΔF_{ox}^0/C$ (kcal /モル-c)	$-ΔF_{ox}^0/z$ (cal/モル-O <sub>2</sub> )	TOD/C (gr-O <sub>2</sub> /モル-c)	酸化率 $f_0$ (%)	合成率 $f_s$	理論BOD <sub>5</sub> (mg-O <sub>2</sub> /gr-基質)	近似BOD <sub>5</sub> $≅ -0.146$ $ΔF_{ox}^0$ (mg-O <sub>2</sub> /gr-基質)	実測BOD <sub>5</sub> (mg-O <sub>2</sub> /gr-基質)
糖系	澱粉	618 <i>n</i>	3 815	103	103	32	48.8	51.2	568	566	552
	サッカロース	1 384	4 050	115	115	32	48.8	51.2	575	592	606
	グルコース	689	3 826	115	115	32	48.8	51.2	543	559	524
	キシロース	575	3 840	115	115	32	48.8	51.2	545	561	518
	ビリン酸	283	3 665	94	113	27	56.8	43.2	605	535	541
	乳酸	329	3 658	110	110	32	48.8	51.2	520	534	633
TCAサイクル	グリセリン	396	4 304	132	113	37	40.7	59.3	508	630	671
	クエン酸	493	2 567	82	110	24	61.6	38.4	462	375	460
	α-ケトグルタル酸	433	2 963	87	108	26	58.4	41.6	503	433	653
	コハク酸	382	3 240	95	109	28	55.2	44.8	520	473	533
	フマル酸	346	2 987	86	115	24	61.6	38.4	536	437	525
	リンゴ酸	326	2 435	82	109	24	61.6	38.4	437	356	462
蛋白質	ポリペプトン	937	5 850	117	117	32	48.8	51.2	680	865	473
	卵アルブミン										807
アミノ酸	グリシン	163	2 168	82	108	24	61.6	38.4	389	317	350
	D.L-α-アラニン	314	3 526	105	105	32	48.8	51.2	526	515	627
	アスパラギン酸	323	2 431	81	108	24	61.6	38.4	436	355	407
	グルタミン酸(γ)	462	2 735	92	106	29	53.6	46.4	426	400	430
アルコール	エチルアルコール	315	7 072	158	105	48	23.2	76.8	477	1 030	1 120
	ブチルアルコール	620	8 381	155	103	48	23.2	76.8	565	1 210	1 221
	グリセリン	396	4 304	132	113	37	40.7	59.3	508	630	671
	フェノール	725	7 709	121	103	37	40.7	59.3	910	1 135	
カルボン酸	酢酸	213	3 547	107	106	32	48.8	51.2	520	518	610
	プロピオン酸	360	4 870	106	103	37	40.7	59.3	575	711	
	酪酸	514	5 245	120	103	40	36.0	64.0	550	765	
	安息香酸	770	7 000	110	103	34	45.2	54.8	920	1 020	1 050
	バルミチン酸	2 338	9 150	141	102	46	26.4	73.6	700	1 336	
	オレイン酸(Na)	(2 864)	(9 420)	(159)	112	45	28.0	72.0	(767)	(1 375)	1 356

ギーにほぼ比例することが明らかになった。そしてこれらのBOD<sub>5</sub>や自由エネルギーの単位がそれぞれ [mg-O<sub>2</sub>/gr-基質], [cal/gr-基質] であることは、BOD 測定期間内に微生物により分解される有機化合物であれば、どんな基質 1 gr でもそれが生物学的に酸化分解される時に必要とする酸素量は、それらの基質のもつ利用可能なエネルギーにほぼ比例することを意味する。すなわちBOD<sub>5</sub>が同じであることは、添加した基質の種類が異なっても基質から利用できるエネルギー量が同じであり、これは下水中に存在する基質の種類によらずエネルギー的にみた下水の栄養価が同じであることを意味し、BODの微生物反応における基質の指標としての意義がより明確になった。

## 5. ま と め

(1) 活性汚泥微生物と対象基質との相関関係を理解する基礎として、基質そのものがオーバーオールに生物酸化作用進行の上でどのような意味をもつかを検討した。

(2) 物理化学的基礎に立ちもどり、 $ΔF_{ox}^0$ の意義を

明らかにして、代謝過程と補酵素の関係より自由エネルギーの代謝における意義を認識した。

(3) この $ΔF_{ox}^0$ は基質に固有ということではなく、Servizi & Boganの示唆した考えがより正しいことを実験的にたしかめ、意義づけをした。

(4) これは基質と微生物を1対1で組みあわせた考えでなく、微生物とはインディペンデントに基質というものを評価した立場である。

(5)  $ΔF_{ox}^0$ とTODひいてはBODとが密接な関係にあることがわかった。その近似式はつぎのようである。

$$BOD_5 \cong -0.146 \Delta F_{ox}^0$$

(6) BOD<sub>5</sub>の意義を再認識するうえでの参考資料を与えた意義があると思う。混合基質の場合の問題は基本的考えのみに止まったが、

$$BOD_5 \cong -0.146 \frac{\sum M_i \cdot (\Delta F_{ox}^0)_i}{\sum M_i}$$

式の理念の正しさを中心に、つぎの課題として取りあげており、研究はまだ進行中である。

## 参 考 文 献

- 1) Servizi, J.A., Bogan, R.H.: "Free Energy as a Parameter in Biological Treatment", ASCE, SA 3,

- 1963.
- 2) Servizi, J.A., Bogan, R.H. : "Thermodynamic Aspects of Biological Oxidation and Synthesis", WPCF, 1964, Vol. 36, No. 5, pp. 607.
  - 3) Servizi, J.A. : "Biological Oxidation and Synthesis as a Function of Substrate Free Energy of Oxidation", ワシントン大学学位 (Ph. Dr.) 論文, 1963.
  - 4) Conn, E.E., P.K. Stumpf 著・田宮信雄他訳 : "生化学" 東京化学同人 (1965).
  - 5) 石本 真・水上茂樹外 : "メタボリック・マップ——全生物の物質代謝経路", 蛋白質・核酸・酵素別冊, 1966.
  - 6) 江上不二夫外 : "生物学辞典", 岩波書店.
  - 7) 角戸正夫・吉川秀男外 : "現代の生化学 (下)・生体の機能", 化学増刊号 16 号, 化学同人 (1965).
  - 8) Lipmann, F. : "Metabolic Generation and Utilization of Phosphate Bond Enregy", Advances in Enzymology Vol. 1, pp. 99, Interscience Publishers Inc., New York (1941).
  - 9) Mckinney, R.E. : "Microbiology for Sanitary Engin-  
eering", Mcgraw-Hill Book Co., 1962.
  - 10) Symons, J.M., Mckinney, R.E. : "The Biochemistry of Nitrogen in the Synthesis of Activated Sludge", S. & I.W., 1958, Vol. 30, pp. 874.
  - 11) Hoover, S.R., Porges, N. : "Assimilation of Dairy Waste by Activated Sludge", S. & I.W., Vol. 23, 1951, pp. 167.
  - 12) Siegel, B.V., Clifton, C.E. : "Energy Relationship in Carbohydrate Assimilation by E. Coli", Jr. of Bacteriology, Vol. 60, 1950, pp. 573.
  - 13) Mckinney, R.E., Tominson, H.D. : "Metabolism of Aromatic Compounds by Activated Sludge", S. & I.W., Vol. 28, 1956, pp. 547.
  - 14) McCarty, P.L. : "Thermodynamics of Biological Synthesis and Growth", Air & Water Pollution (1965), Vol. 9, pp. 621.

(1969. 9. 22・受付)  
(1970. 5. 15・再受付)