

基質除去ならびに代謝に関する動力学モデル

KINETIC MODEL OF SUBSTRATE REMOVAL AND METABOLISM

合 田 健*・宗 宮 功**・津 野 洋***
By Takeshi Goda, Isao Somiya and Hiroshi Tsuno

1. はじめに

都市下水の処理法として活性汚泥法が広く用いられてきた。これら処理プロセスは、ある操作基準に基づいて操作されているが、ばっ気槽内への流入水の水量・水質負荷変動に対して、どのような浄化特性を示すものか明確には把えられていない。本研究は、このような問題を検討するための基本的な浄化因子間の相互関連を把握するために、活性汚泥細胞内蓄積物に注目し、活性汚泥の有機基質浄化機構をモデル化し、活性度表示を試み、実験による検証を試みたものである。

2. 文献的考察

活性汚泥による有機基質除去機構は、次のような各プロセスに分けて考えられる。

- (1) 有機基質と活性汚泥との接触
- (2) 有機基質の摂取
- (3) 細胞内基質の代謝

すなわち、廃水中に存在する有機基質は、物理的拡散によって、活性汚泥フロックの表面へ運ばれ、活性汚泥によって摂取、新陳代謝される。物理的拡散の速度が生化学的反応の速度に比べて、同程度の大きさである場合には、攪拌の影響が問題となる。ここでは、上記 3 つの浄化段階について、従来どのような検討が加えられてきたかを文献によって考察してみる。

W.J. Maier¹⁾ は、物質移動によって溶解性基質と酸素が細胞表面に運ばれ、必要栄養塩とともに摂取され、エネルギーを得るために新細胞合成のために段階的に酸化されるという「廃水中の物質の生物学的除去モデル」

を考え、実験的考察を行なった。この中で彼は高攪拌回分式反応器では生物化学的反応が律速であることを示し、でんぶんを用いた実験より、細胞外で摂取可能な分解産物に加水分解される速度は加水分解産物の摂取速度の 5~10 倍の値であったと報告している。

C.R. Baillod と W.C. Boyle²⁾ は Bird ら²¹⁾の示した物質移動 Nusselt 数を中心に考察を加え、フロック表面の境界相における最小必要推進力の濃度差が非常に小さい (10^{-1}mg/l のオーダーである) ため、液境界相の抵抗は律速とはならなくて、汚泥フロック内の基質の拡散が律速であると判断し、基質がフロック内を拡散する間に濃度に関する一次反応で消費されるという「porous catalyst effectiveness factor model」を用いて、フロック内の基質の拡散係数や混合による汚泥粒子の大きさの減少による影響などを研究した。これによると zoogl-eal フロック粒子内のグルコースの有効拡散係数は水中におけるその約 7~9% の範囲でしかなく、非常に小さな値を示している。また、北尾³⁾ は生物化学的に分解不可能なメチレンブルーを基質として用いて研究を行ない、メチレンブルーの活性汚泥による初期除去速度が活性炭の吸着速度に比べ非常に遅いことと、その除去パターンより、生物吸着における律速段階は液境膜よりも内部にあり、生物ないしは生物塊の表面に到達した有機物が細胞内部へ透過する過程に存在すると結論している。このように多くの研究者は、基質摂取速度は細胞内への取り込み過程、もしくは細胞内への拡散能によって定まるとしている。

活性汚泥表面に到達した有機基質は、細胞外酵素によって加水分解され、透過酵素理論によって示される機構で細胞内に摂取される。Rickenberg, Kapes と Cohen^{4), 5)} は新陳代謝不可能な化合物の追跡に基礎を置いて研究し、細胞内で基質代謝が行なわれないか、あるいはその速度が摂取速度に比べてはるかに遅い場合には次式が成立することを報告している。

* 正会員 工博 京都大学教授 工学部衛生工学科

** 正会員 工博 京都大学助教授 工学部衛生工学科

*** 正会員 工修 大阪府土木部

ここで, C_{in} : 細胞内基質濃度

C_{ex} : 細胞外基質濃度

y, K, K' : 定数

この式で、右辺第1項は細胞内流入速度であり、第2項は細胞外への流出速度である。

基質が細胞によって新陳代謝可能である場合には、はるかに複雑となることが考えられる。細胞外基質が除去されるにつれて、汚泥細胞内の炭水化物などの急激な増加があり、同時に急激な代謝分解が進められることが知られている。そして細胞内蓄積物が存在しているときには、汚泥は活発な代謝状態であり、蓄積物の量が汚泥の沈降性の悪化や基質除去速度の低下に関係しているといわれている。

C.F. Walters, R.S. Engebretson と R.E. Speece⁶⁾ は細胞内炭水化物と PHB (poly-beta-hydroxy butyrate) を蓄積物質であるとして解析を行ない、これらの蓄積物と F/M 比との関係や基質除去速度への影響を研究し、フロック化の助長や高い基質除去速度を得るためにには、基質除去後、汚泥の回復期間が必要であることを述べている。また細胞内炭水化物は細胞外基質の中に炭水化物が存在するときにのみ、PHB はペプチドあるいは蛋白質が存在するときにのみ蓄積されることを報告している。

M. Dohanyos, P. Grau と J. Chudoba⁷⁾ は、基質除去速度が途中から減少するのは細胞内蓄積物容量の存在によって解釈できるとして、摂取された細胞内基質は貯蔵と新陳代謝の 2 つの経路に回され、そして細胞外基質がなくなると貯蔵物質は新陳代謝経路に回されるというモデルを考え、次式のような細胞内基質蓄積能を考えている。そしてこれと汚泥齡との関係や基質構成との関係を次のように示している。

ここで、C: 細胞内基質蓄積能 (mg/gr)

V_1 : 細胞内基質蓄積容量が不飽和のときの基質摂取速度 (mg/gr/hr)

V_2 : 細胞内基質蓄積容量が飽和後の基質摂取速度 ($\text{mg}/(\text{cr}/\text{hr})$)

t_b : 摂取速度が V_1 から V_2 に変化するまでの時間 (min)

この結果によると、蓄積能 C は汚泥齡や基質構成によって変化するが、汚泥齡 10 日で最大となり 350~400 mg/l という値に達する。

R.D. Robarts と A.G. Kompton⁸⁾ は、¹⁴C-Glucose を用いた実験を行ない、初期に頭蓋骨基部の歯ぐから

し、これに相当する量が汚泥内で増加していることに注目して、この瞬間的なグルコースの除去は、ペーパークロマトグラフによる分析結果より、物理的な現象よりもむしろ新陳代謝プロセスによるものであろうと結論づけている。

G.J. Thabaraj と A.F. Gaudy Jr.⁹⁾ は、基質除去期間と内生呼吸期間の汚泥の動力学的挙動を観察するために、高い F/M 比で基質を与えて、窒素を与えた系と与えなかった系について実験を行ない、汚泥中の炭水化物や蛋白質などの挙動を観察している。これによると、汚泥中の蛋白質は窒素を与えた系の場合にのみ増加し、外部基質の除去速度も窒素を与えた系のはうがはるかに速い。汚泥中の炭水化物は両方の系において蓄積されるけれども、外部基質のなくなった後の内生相においては、窒素を与えた系のはうがはるかに速く減少し、もとの状態に戻っている。これらの結果は、細胞内の新陳代謝機構にはエネルギー獲得経路と細胞構成物合成の経路とが存在しており、窒素を与えることによって合成経路が効果的に働くことを示唆しているものと思われる。

以上のようないくつかの文献に示されている結果の総括として、細胞外基質は一度細胞内に摂取され、これが新陳代謝（細胞合成、エネルギー獲得）され、そしてこの2つの経路の速度の差によって蓄積物の増減が起こっていると解釈できるであろう。この蓄積物の量が、沈降性や基質除去速度を支配する要素の1つであると考えられる。以下、従来から検討されてきた浄化機構の特性表示をもとに前記した基質除去機構を統一的に考察しうるモデルの設定を試みる。

3. 基質の摂取・代謝のモデル化

(1) モデルの概要

物理的拡散によって活性汚泥細胞と接触した基質は、図-1に示された模式図にしたがって摂取・代謝されるものと考えられる。

まず、細胞表面に到達した基質は、細胞外酵素（透過

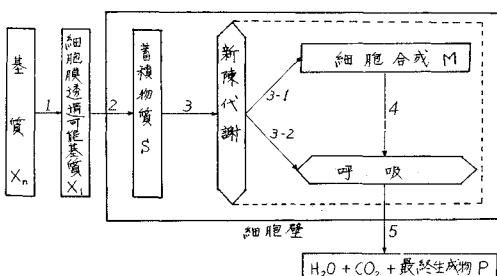


図-1 基質の攝取・代謝のモデル

酵素) によって細胞膜透過可能な基質に加水分解され(経路 1), 細胞内に摂取される(経路 2)。

摂取された基質は細胞内基質として一度細胞内に蓄積されるものとする。この蓄積物質が新陳代謝される。すなわち、一部はエネルギー獲得のための呼吸に(経路 3-2), 一部は得られたエネルギーを用いて細胞合成に(経路 3-1) 使われる。なお、蓄積物質とは、外部基質の摂取にしたがって急激に増え、そして外部基質がなくなるとすみやかに減少する細胞内物質であるとする。

細胞の一部は自家呼吸によって自己分解する(経路 4)。

呼吸によって生成した中間生成物の不要物、最終生産物、 H_2O あるいは CO_2 などは細胞外の媒体中に放出される(経路 5)。

なお、本解析においては、窒素、磷、そのほかの栄養塩は十分に存在し、必要に応じて摂取されるものと考える。

(2) モデルの定式化

a) 経路 1—基質 X_n の細胞内透過可能基質 X_1 への加水分解過程

細胞外酵素の働きによる加水分解反応の定式化であるが、W.J. Maier¹⁾ は、でんぶんを用いた実験で加水分解反応は次式で表わされるとして解析を行なっている。

$$-\frac{dX_n}{dt} = K_1 M \quad \dots \dots \dots (3)$$

X_n が低濃度になると X_n の濃度も関係してくると考えられ、次式が与えられる。

$$-\frac{dX_n}{dt} = K_1 \frac{X_n}{X_n^*} M \quad \dots \dots \dots (4)$$

ここで、 X_n : 直接摂取不可能な基質濃度 (ppm)

X_n^* : 基質 X_n の濃度が関係し始めるときの基質 X_n の濃度 (ppm)

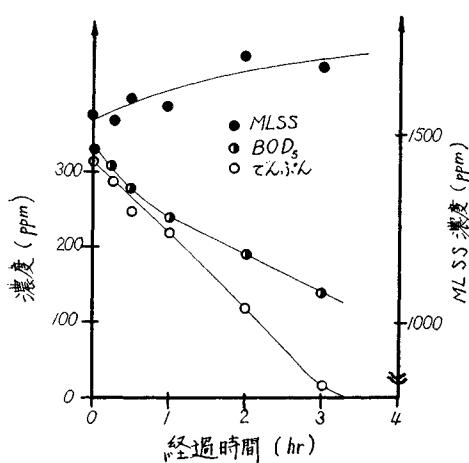


図-2 可溶性でんぶんの浄化特性

K_1 : 反応速度定数(基質 ppm/微生物 ppm·hr)

M : 微生物濃度 (ppm)

われわれの研究室における、でんぶんを用いた実験結果¹⁹⁾は本式に適合し、Maier とほぼ同じ結果が得られた。この一例を 図-2 に示す。

本式は経路 1 の速度を表したものであるが、後述する経路 2 と比べると、一般に経路 2 が律速である場合が多く、このような場合、細胞外基質濃度を BOD₅ のような総合的な指標で測定すると、経路 2 の表示式で示されるものの中に包含されてしまうことになると考えられる。

b) 経路 2—基質 X_1 の細胞内への摂取過程

Kapes と Cohen ら⁵⁾の新陳代謝不可能な基質を用いた実験結果は、細胞内基質濃度が一定となる細胞内基質平衡濃度、すなわち式 (1)において $dC_{in}/dt=0$ となるときの細胞内基質濃度が存在することを示している。また、Chudoba ら⁷⁾も、彼らのモデルにおいて、細胞内基質の蓄積能を式 (2) で仮定し、一定の条件下で培養された微生物集団では一定であるとしており、基質除去速度が V_1 から V_2 に変化するのは、この蓄積能が平衡になるためであるとしている。

本論文のモデルにおいては、細胞内基質が蓄積され始めると同時に、この蓄積物質が新陳代謝され始めると考えている。このため、新陳代謝が起らぬ場合に求めうる単位汚泥当たりの蓄積可能最大容量(飽和蓄積容量)の存在と、基質摂取速度と新陳代謝速度とが等しくなったときの単位汚泥当たりの細胞内蓄積物量が一定となる平衡蓄積容量の存在とを仮定する。そして、細胞外基質の摂取速度は、飽和蓄積物量と蓄積物量との差(蓄積物の不飽和量)に支配されると考えると、次式が成立する。 X_1 が高濃度の場合 ($X_1 \geq X_1^*$)

$$\begin{aligned} -\frac{dX_1}{dt} &= a_2 K_2 (S_T - S) \\ &= a_2 K_2 \left(\frac{S_T}{M} - \frac{S}{M} \right) M \quad \dots \dots \dots (5) \end{aligned}$$

X_1 が低濃度の場合 ($X_1 < X_1^*$) には、基質濃度にも支配されると考えられる。このため、式 (5) を以下のように変形し一般化する。ここで、 $X_1 \geq X_1^*$ のとき、 $[X_1/X_1^*] = 1$ 、 $X_1 < X_1^*$ のとき、 $[X_1/X_1^*] = X_1/X_1^*$ とする。

$$\begin{aligned} -\frac{dX_1}{dt} &= a_2 K_2 \left[\frac{X_1}{X_1^*} \right] (S_T - S) \\ &= a_2 K_2 \left[\frac{X_1}{X_1^*} \right] \left(\frac{S_T}{M} - \frac{S}{M} \right) M \quad \dots \dots \dots (6) \end{aligned}$$

ここで、 X_1 : 細胞内へ透過可能な基質の濃度 (ppm)

X_1^* : X_1 の濃度が速度に関与してくるときの X_1 の濃度 (ppm)

a_2 : 蓄積物 1 mg をつくるのに必要な基質

- X_1 量 (mg) を表わす換算係数 (基質)
 $X_1 \text{ mg/蓄積物 mg}$
- K_2 : 反応速度定数 (1/hr)
- S : 細胞中に存在する全細胞内の蓄積物濃度 (ppm)
- S_T : 細胞中に存在する全細胞の飽和蓄積物濃度 (ppm)

本式で、 S_T は微生物量 (M) の変化によって変化する変数であるが、 S_T/M という形で表示すると単位細胞内の蓄積物飽和量となり、これは活性汚泥微生物集団が変化しなければ一定であると考えることができる。今後 S/M という表示、いわば細胞内における F/M 比に相当する量を指標として用いることとする。また、この S_T/M は微生物集団の基質貯留能力を表わすものとして受け取ることができる。たとえば、炭水化物系の基質を高負荷で与え続けると、これに応じて S_T/M の大きな値を有する汚泥となり、膨化汚泥になる危険性を示す指標というように解釈できると思われる。

c) 経路 3—蓄積物 S の変動

C.F. Walters ら⁹⁾ や A.F. Gaudy Jr. ら⁹⁾ の実験結果に表わされているように、細胞内蓄積物質は外部基質がなくなると急激に減少することが知られているが、本モデルでは、外部基質の摂取開始と同時に蓄積基質の新陳代謝が始まるとして、外部からの基質の摂取と新陳代謝との速度差が細胞内蓄積物量の変動速度であると考える。細胞内蓄積物の新陳代謝（経路 3）の速度は細胞内蓄積物の濃度に関する一次反応であると仮定すると、蓄積物の増加速度は次のように表わすことができる。

$$\frac{dS}{dt} = K_2 \left[\frac{X_1}{X_1^*} \right] \left(\frac{S_T}{M} - \frac{S}{M} \right) M - K_3 \frac{S}{M} M \quad (7)$$

ここで、 K_3 : 新陳代謝速度定数 (1/hr)

d) 経路 4—微生物量の変動

微生物量の内生呼吸相における減少速度は、一般に微生物濃度に関する一次反応でうまく表わされ、その反応定数は 0.05~0.25 1/day の間であるといわれている⁹⁾。本モデルにおいても、微生物細胞の自己分解速度は細胞量に関する一次反応式で表わされると考えると、細胞量の増加は次のように表わすことができる。

$$\frac{dM}{dt} = \alpha a_3 K_3 S - K_4 M \quad (8)$$

ここで、 α : 蓄積物質のうち細胞合成のために使われる割合を示すが、反応時間を通じて必ずしも一定値であるとは限らず、ある一定時間帯を平均的にみるとある定まった値として求めうることはある。

a_3 : 蓄積物質量から細胞量への換算係数 (M)

ppm/S ppm)

K_4 : 自己分解速度定数 (1/hr)

e) 最終生成物の濃度の変化

蓄積物が呼吸の経路に回されたときの最終生成物は H_2O と CO_2 であると考え、細胞外の最終生成物質はおもに細胞の自己分解産物の溶出によるものであると考えると次式が得られる。

$$\frac{dP}{dt} = a_5 K_4 M \quad (9)$$

ここで、 P : 最終生成物濃度 (ppm)

a_5 : 細胞の自己分解産物への換算係数 (P ppm/M ppm)

f) 酸素消費速度

基質の解糖過程や加水分解過程などでは酸素が必要でなく、実際に必要となるのは TCA 回路である。これより、酸素消費速度は蓄積物の代謝速度に支配される項と自己分解速度に支配される項との和として表わされると考えられる。

$$\frac{dO_2}{dt} = a_3' K_3 S + a_4' K_4 M \quad (10)$$

ここで、 O_2 : 酸素量 (mg)

a_3' : 新陳代謝するのに必要な酸素量を表わす換算係数 (O_2 mg/S gr)

a_4' : 自己分解するのに必要な酸素量を表わす換算係数 (O_2 mg/M gr)

しかしながら、宗宮²⁰⁾によって報告されているように、酸素消費速度は基質付加後瞬間に高い値を示すことが知られており、式 (10) で表わされるパターンは示さない。この点に関しては、後述の 5.(4) で詳述する。

g) 活性度 λ の定義およびこれによる式示

近年、汚泥の活性状態を表わすのに活性度という概念が導入され、種々の方面から検討されているが^{10)~12)}、ここでは、基質除去活性度は細胞内蓄積物量に左右されるという考えに基づき、次式によって表わされる活性度 λ を定義する。

$$\lambda = 1 - \frac{S}{S_T} \quad (11)$$

本式を蓄積物量の変動の式 (7) に代入すると、次のような活性度 λ の変動式が得られる ($S_T/M = \text{const.}$)。

$$\frac{d(1-\lambda)M}{dt} = K_2 \left[\frac{X_1}{X_1^*} \right] \lambda M - K_3 (1-\lambda) M \quad (12)$$

この式は、内藤ら¹³⁾が、基質除去活性度は吸着表面の飽和率によって示されるとして示した式と同形をしていく。また基質除去速度は λ を用いると次式のようになる。

$$-\frac{dX_1}{dt} = a_2 K_2 \left[\frac{X_1}{X_1^*} \right] \left(\frac{S_T}{M} \right) \lambda M \quad (13)$$

以上モデルに従って、おののおのの律速段階となる物質

などの変動の式示を試みた。以下に各段階の式示をまとめて示す。

経路 1

$$-\frac{dX_n}{dt} = K_1 \left[\frac{X_n}{X_n^*} \right] M \quad \dots \dots \dots (3), (4)$$

経路 2

$$\begin{aligned} -\frac{dX_1}{dt} &= a_2 K_2 \left[\frac{X_1}{X_1^*} \right] \left(\frac{S_T}{M} - \frac{S}{M} \right) M \quad \dots \dots \dots (6) \\ &= a_2 K_2 \left[\frac{X_1}{X_1^*} \right] \left(\frac{S_T}{M} \right) \lambda M \quad \dots \dots \dots (13) \end{aligned}$$

経路 2,3

$$\frac{dS}{dt} = K_2 \left[\frac{X_1}{X_1^*} \right] \left(\frac{S_T}{M} - \frac{S}{M} \right) M - K_3 \left(\frac{S}{M} \right) M \quad \dots \dots \dots (7)$$

活性度

$$\frac{d(1-\lambda)M}{dt} = K_2 \left[\frac{X_1}{X_1^*} \right] \lambda M - K_3 (1-\lambda) M \quad \dots \dots \dots (12)$$

経路 3,4

$$\frac{dM}{dt} = \alpha a_3 K_3 S - K_4 M \quad \dots \dots \dots (8)$$

経路 4

$$\frac{dP}{dt} = a_5 K_4 M \quad \dots \dots \dots (9)$$

酸素消費速度

$$\frac{dO_2}{dt} = a_3' K_3 S + a_4' K_4 M \quad \dots \dots \dots (10)$$

4. 実験による検討

(1) 実験方法

実験に用いた汚泥は、京都市T下水処理場の返送汚泥を種汚泥として、表-1に示す人工下水を用いて、 F/M 比約0.3で毎日1回給餌のdraw-and fill方式で培養したものである。グ

ルコースは、そのままあるいはそれに近い形で容易に細胞内に摂取可能な基質であると一般にいわれている¹¹。そして、この人工下水を用いると細胞内蓄積物は、細胞内炭水化物で把握できるとWalterら⁶⁾の結果より考えられる。

実験は、2lのメスシリンドーに実験用汚泥を取り、上澄液を捨てて、水道水で再浮遊させた後、メスシリンドーの底より散気球を用いてばっ氣、攪拌して回分式で行なった。

各実験において、基質付加直前、直後および一定時間経過ごとに混合液のサンプリングを行ない、表-2に示

表-2 測定項目

試料	項目	測定法
媒体中	COD グルコース ビルピン酸	重クロム酸法 ¹⁴⁾ アンスロン法 ¹⁵⁾ Food Analysis ¹⁶⁾
汚泥	炭水化物	硫酸による分解を併用のアンスロン法 ¹⁷⁾ (グルコース基準)
	ビルピン酸	ホモジネート後、遠心(8000 rpm, 3分間)，上澄液に対してFood Analysisを適用 ¹⁶⁾
	蛋白質	水酸化カリウムによる抽出を併用のビューレット法(卵製アルブミン基準) ¹⁷⁾
混合液	MLSS 酸素消費速度	ガラスフィルター法 ¹⁸⁾ 酸素分析器と記録計連絡により測定

す項目について分析を行なった。なお、媒体中の各項目については、ガラスフィルター(1G4)のろ液を、そして汚泥中の各項目については、遠心分離(300 rpm, 3 min)によって生理食塩水で2回洗浄後、蒸留水に再浮遊させたものを試料として用いた。

(2) 実験結果および考察

まず、攪拌の影響を見るために行なった実験結果を図-3,4に示してある。図-3は初期MLSSを同じ値にして初期グルコース濃度を変え、グルコースの除去状態を観察したものであるが、この図より除去速度は初期グルコース濃度に関係なく一様であることがわかる。図-4は初期MLSS濃度を変えた場合のグルコースの除去状態を示すが、グルコース除去速度は初期MLSSが増

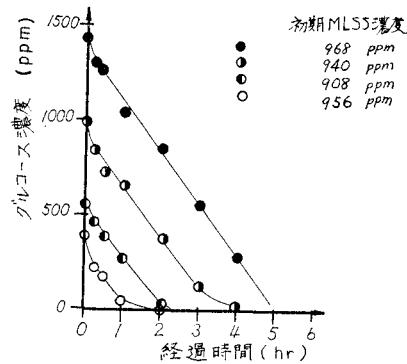


図-3 グルコースの浄化

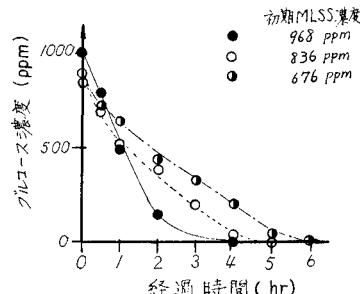


図-4 グルコースの浄化

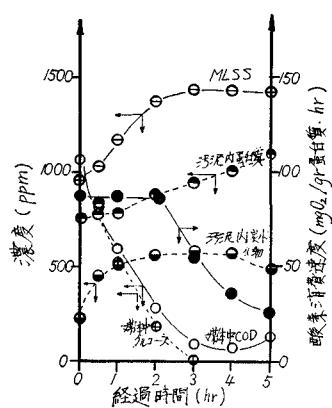


図-5 グルコース浄化特性（実験 No. 1）

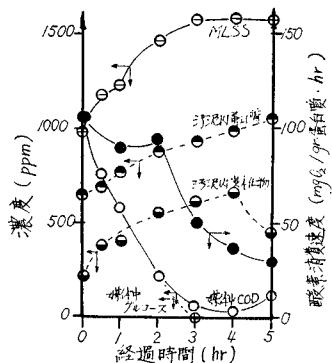


図-6 グルコース浄化特性（実験 No. 2）

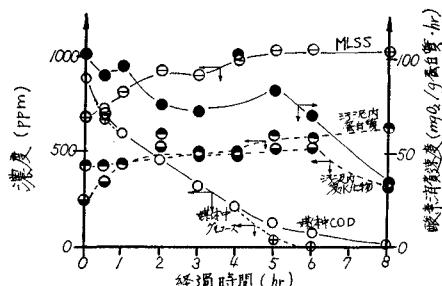


図-7 グルコース浄化特性（実験 No. 3）

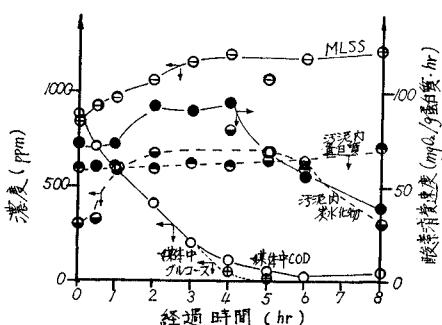


図-8 グルコース浄化特性（実験 No. 4）

加するにつれて速くなっている。これらのことより、本実験方法における搅拌はグルコース除去に影響を及ぼさない程度のものであるとみることができる。

グルコースの浄化特性の把握のため行った実験の結果を 図-5, 6, 7, 8 に示す。なお、これらの図の中で媒体中のグルコースの濃度は COD に換算（換算値は実験値 0.93 を採用）したものであり、今後これをグルコース COD と呼ぶことにする。

グルコースは初期に急激に除去され、その後ほぼ一定の速度で除去されている。一方媒体中の全 COD はグルコースと同様に除去されるが、完全には除去されないで、数 10 ppm のオーダーで残存した。グルコース COD 除去曲線と全 COD 除去曲線との間には、グルコースが低濃度になったとき以外には、有意な差が見られず、同じ除去曲線で表わされるとみることができる。また、細胞内にはアンスロン法で測定できる糖類の蓄積物の存在が見られることより、グルコースは直接あるいはこれに近い形で摂取される場合が多いとみなせる。そして低グルコース濃度になったときのグルコース COD 除去曲線と全 COD 除去曲線との差は、汚泥の分解などにおける溶出物や反応生成物によるものと解することができる。

汚泥内炭水化物は短時間で急激な上昇をし、その後徐々に増加し、グルコースが除去された後急激に減少している。一方、汚泥内蛋白質は徐々に増加している。これらのことから、炭水化物は一度汚泥内に蓄積され、新陳代謝により一部は新細胞合成に、またほかの部分はエネルギー獲得のために費やされていくと考えることができる。

MLSS の時間変化は、汚泥内炭水化物と蛋白質との時間変化と同様のパターンを示す。

酸素消費速度は、基質除去の間高い値を示し、その後急激に減少している。

媒体中のピルビン酸は実験を通じて 0 であり、汚泥内のピルビン酸量は微量存在するのが認められる程度であり、ピルビン酸として細胞内に蓄積される量は少ないようである。

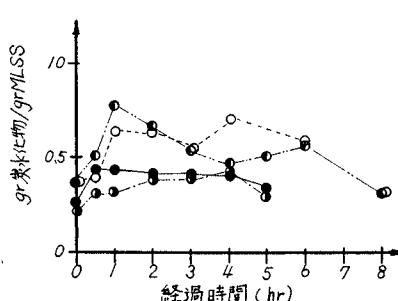


図-9 汚泥内炭水化物量の変化

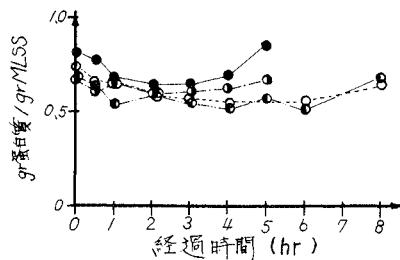


図-10 汚泥内蛋白質量の変化

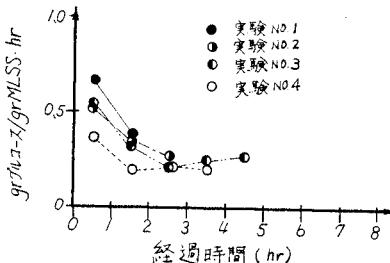


図-11 単位汚泥1時間当たりのグルコース除去量の変化

汚泥内の炭水化物や蛋白質に特に注目して、単位汚泥中のこれらの変動を示したのが図-9,10である。単位汚泥中の炭水化物量は初期に急激に増加し、その後ほぼ同じ値が維持され、外部基質がなくなった後減少している。一方、単位汚泥中の蛋白質は時間経過とともにわずかに減少する傾向を示し、外部基質がなくなると増加するという傾向を示している。

単位汚泥当たり1時間に除去されたグルコース量の変動を図-11に示してある。この除去量は初期に速く、その後除去されるまで一定に保たれている。

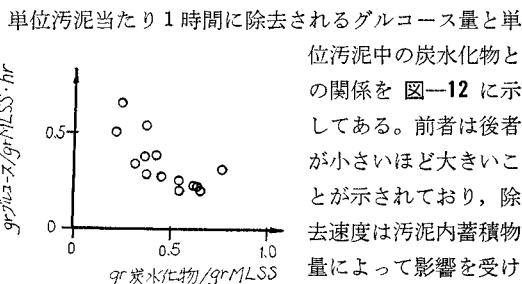


図-12 単位汚泥1時間当たりのグルコース除去量と汚泥内炭水化物量との関係

付加を繰り返すごとに基質除去速度は減少しているという傾向は、上述の汚泥内蓄積物の割合によって説明できると考えられる。

単位汚泥中の炭水化物との関係を図-12に示してある。前者は後者が小さいほど大きいことを示されており、除去速度は汚泥内蓄積物量によって影響を受けると考えられる。

繰り返し基質をえた実験結果を図-13に示してあるが、基質

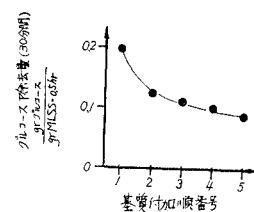


図-13(1) グルコースの繰り返し付加実験の結果

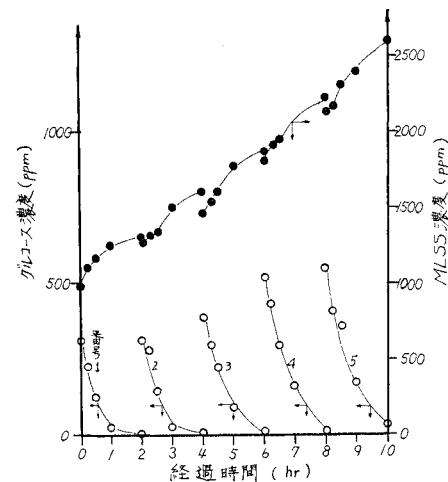


図-13(2) グルコースの繰り返し付加実験の結果

5. 実験結果によるモデル式の検討

基質の摂取・代謝のモデルに基づいて実験結果を整理し、おのののモデル式の係数を求め、あわせてモデルの適合性の考察を試みる。これに際し、次のような考え方をした。

(1) 実験結果より、グルコースの除去は、 X_1 の除去を表わす式(6)によって表示できる。

(2) 実験に用いた基質の組成より、細胞内蓄積物 S は炭水化物によって把握することができると考えられ、また実験時刻 0 (基質付加直前)において存在する炭水化物の細胞量の割合は、給餌後 20 時間以上ばっ氣した汚泥を実験に用いたので、細胞構成物としての炭水化物の割合であると考えられる。それゆえに、この割合以上に存在するものを単位細胞当たりの蓄積物量 (S/M) とする。

(3) 基質に蛋白質系統のものが含まれていないので、活性を有する真の細胞量の変化は細胞内蛋白質量 M の変化でとらえられる。そして、この活性を有する細胞の蛋白質に対する割合 δ は、実験時刻 0 における値である。

(4) 実験は、同一条件下で培養増殖した微生物を用いたので、同じ微生物集団である。

表-3 実験に使用した汚泥の組成と性状

項目	実験 No.	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	
MLSS ppm		968	988	676	836	
蛋白質 ppm		760	650	445	610	
炭水化物 ppm		238	215	250	307	
蛋白物/MLSS		0.785	0.658	0.659	0.730	
炭水化物/MLSS		0.246	0.217	0.369	0.367	平均
$\delta = \text{MLSS}/\text{蛋白質}$		1.27	1.52	1.52	1.37	1.42
酸素消費速度 mgO ₂ /gr蛋白・hr		3.4	4.0	6.7	4.9	4.8

なお、本実験に用いた汚泥の、実験時刻 0 における組成および性状を表-3 にまとめて示す。

(1) 係数 K_2 , S_T/M , K_3 , S_b/M の算出

実験結果より、単位汚泥当たりの 1 時間のグルコース除去量は、単位汚泥中の蓄積物の割合が大きくなると減少するという傾向が示されたが、ここでは、単位蛋白質当たり 1 時間のグルコース除去量（今後これをグルコース除去速度と近似的に考える）の変動を図-14 に、単位蛋白質当たりの蓄積物の変動を図-15 に示してある。単位蛋白質当たりの蓄積物の割合 S/M は時間とともに増加し、2 時間で平衡となり、約 0.43 (蓄積物 gr/蛋白質 gr) という値を示しており、そして細胞外グルコースがなくなると減少し始め 0 に漸近するような傾向を示している。この平衡値 0.43 (蓄積物 gr/蛋白質 gr) は、モデルの定式化のところで仮定した単位細胞当たりの平衡蓄積物容量であると考えられ、これを S_b/M で表示する。 S_b は系の中の全細胞中の平衡蓄積物濃度と考えられ、 M の増減とともに増減する。

グルコース除去速度は、時間とともに減少し、単位細

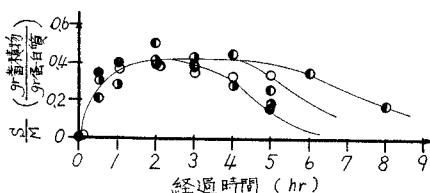


図-14 蓄積物量の時間的変化

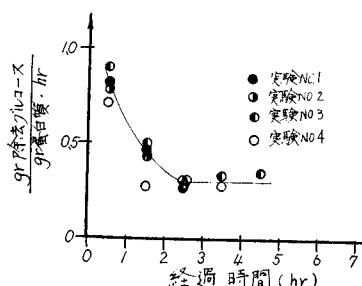
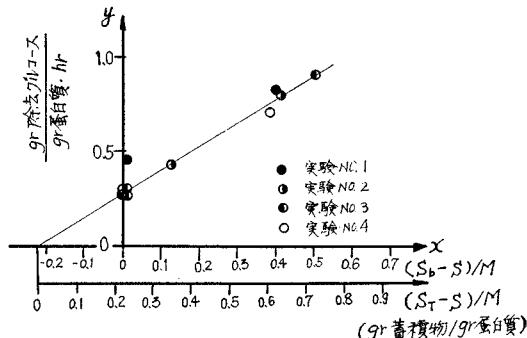


図-15 基質除去速度の時間的変化

図-16 基質除去速度と $S_b/M - S/M$ (or $S_T/M - S/M$) との関係

胞当たりの蓄積物量が平衡になると一定となる傾向を示している。

図-16 は、縦軸にグルコース除去速度を、横軸に $S_b/M - S/M$ をとってプロットしたものである。この図において直線の x 軸との交点を $-S_a/M$ とすると、図より -0.22 程度であり、次のような関係にある。

$$S_T/M = S_b/M + S_a/M = 0.65$$

$$(蓄積物 gr/蛋白質 gr) \dots\dots\dots(14)$$

この S_T/M は単位細胞当たりの飽和蓄積容量を表わしている。また y 軸切片は、 $S/M = S_b/M$ のときのグルコース除去速度、すなわち蓄積物の新陳代謝速度と瞬間瞬間ににおける合成新細胞による基質の摂取速度との和であり、 S_a/M はこの除去速度を有するときの単位細胞当たりの蓄積物の不飽和量であると解釈できる。そして直線の傾きは式 (6) における $a_2 K_2$ を表わしていると解釈でき、1.24 (グルコース ppm/蓄積物 ppm·hr) が得られるが、グルコースも細胞内炭水化物もグルコース基準で求めた値であるので、 $a_2 = 1$ (グルコース gr/蓄積物 gr) としてよく、結局、 $K_2 = 1.24(1/\text{hr})$ となる。

$S = S_b$ のときは、

$$\begin{aligned} \frac{1}{M} \frac{dS_b}{dt} &= \frac{d(S_b/M)}{dt} + \frac{S}{M^2} \frac{dM}{dt} \\ &\equiv \frac{d(S_b/M)}{dt} = 0 \dots\dots\dots(15) \end{aligned}$$

と考えられるので、式 (6) と式 (7) より次式が得られる。

$$-\frac{1}{M} \frac{dX_1}{dt} \Big|_{S=S_b} = a_2 K_3 S_b \frac{S_b}{M} \dots\dots\dots(16)$$

したがって 図-16 の y 軸切片より、 $a_2 K_3 S_b/M = 0.27$ (グルコース ppm/蛋白質 ppm·hr) が得られる。これに、 $S_b/M = 0.43$, $a_2 = 1$ を代入すると、 $K_3 = 0.63(1/\text{hr})$ となる。

(2) 係数 a , a_3 , K_4 の算出

$S = S_b$ のとき、式 (8) は次のようにになる。

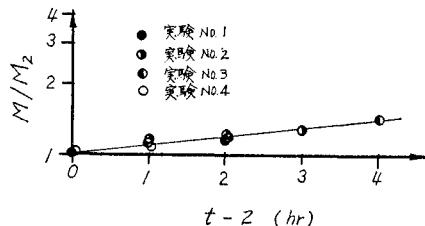


図-17 蕎穀物量平衡における蛋白質の増加

$$\frac{dM}{dt} \Big|_{S=S_b} = \alpha a_3 K_3 S_b - K_4 M \\ = \left(\alpha a_3 K_3 \frac{S_b}{M} - K_4 \right) M \quad \dots\dots\dots (17)$$

ここで、 $\alpha a_3 K_3 S_b / M - K_4 = \text{const.}$ であるので、式 (17) を $t=2$ から $t=t$ まで積分すると、

$$\log \frac{M_b}{M_2} = \frac{(\alpha a_3 K_3 S_b / M - K_4)}{2.303} (t-2) \quad \dots\dots\dots (18)$$

ここで、 $M_2 : S = S_b$ に達するときの時刻 (本実験では 2 時間) における蛋白質濃度 (ppm)
 $M_b : S = S_b$ が維持されている間の蛋白質濃度 (ppm)

縦軸に M_b/M_2 、横軸に $t-2$ をとってプロットしたものが図-17 である。この図より、 $\alpha a_3 K_3 S_b / M - K_4 = 0.084(1/\text{hr})$ が得られる。これに既知となった K_3 、 S_b / M の値を代入すると、

$$\alpha a_3 \times 0.27 - K_4 = 0.084 \quad (1/\text{hr}) \quad \dots\dots\dots (19)$$

本実験結果より、自己分解定数 K_4 の値を得ることはできないが、一般にこの値は、0.002~0.01(1/hr) であるといわれており²⁰⁾、ここでこれらの値を式 (19) に代入して αa_3 を求めてみると 0.27~0.30 (蛋白質 ppm / 蕎穀物 ppm) となり、 K_4 の変化による αa_3 の値はたかだか 10% である。 αa_3 の値として 0.30 程度を与える問題となるないと考えられる。このときの K_4 の値は 0.002(1/hr) である。

a_3 は蓄積物と細胞との換算係数であり、以下のように算定しうる。蓄積物を $C_6H_{12}O_6$ (180)、細胞を $C_5H_7NO_2$ (113) とかりに表示してみると、細胞量は蛋白質の $\delta = 1.42$ 倍 (表-3 より) であるので、 $a_3 = 0.44$ (蛋白質 gr / 蕎穀物 gr) となる。この結果を式 (19) に代入すると、 $\alpha = 0.68$ が得られる。この値は蓄積物の増減がない、いわゆる $S/M = S_b/M$ を示す時間帯に対する値であると厳密には考えられる。

(3) 係数 a_5 の算出

実験結果において、グルコースが除去される時刻 t_i までの平均蛋白質濃度を M_a とし、このときの COD 濃度を P_{ti} として、次の近似式を用いて係数を求めた。

$$P_{ti} = a_5 K_4 M_a t_i \quad \dots\dots\dots (20)$$

実験結果より

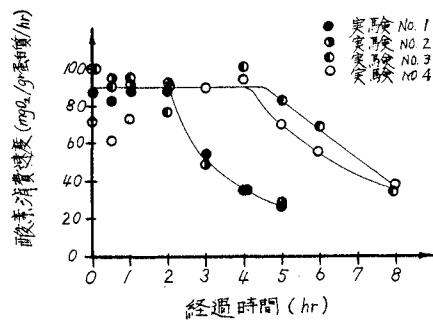


図-18 酸素消費速度の変化

$$a_5 K_4 = P_{ti} / M_a t_i = 0.020$$

$$(\text{COD ppm}/\text{蛋白質 ppm} \cdot \text{hr}) \quad \dots\dots\dots (21)$$

そして、 $K_4 = 0.002(1/\text{hr})$ として与えたので、 $a_5 = 10$ (COD ppm / 蛋白質 ppm) となる。

(4) a_3' , a_4' の算出および酸素消費速度について

酸素消費速度の経時的变化を 図-18 に示してある。本実験結果も一般にいわれているように²⁰⁾、酸素消費速度は基質付加後瞬間に高い値になり、外部基質がある値以下になると減少するという傾向を示している。四つの実験結果より、反応初期において外部基質が十分存在しているときには、その基質濃度は酸素消費速度に直接的な支配因子とはならないと考えることができよう。この時期の酸素消費速度は 図-18 に見られるように、90 (mgO₂/gr 蛋白質 · hr) 付近の値を示している。この時期は、細胞内蓄積物が増加傾向あるいは平衡状態 ($dS/dt \geq 0$) であるときであり、外部基質の存在によってなんらかの刺激が細胞に与えられ、細胞が基質を摂取し代謝するのに必要なエネルギーを高レベルで獲得するために酸素を消費するのではないかと考えられる。つまり、酸素消費速度は次式のように表わされるであろう。

$$\frac{1}{M} \frac{dO_2}{dt} = \text{const.} = 90 \text{ (mgO}_2/\text{gr 蛋白質} \cdot \text{hr}) \quad \dots\dots\dots (22)$$

外部基質濃度がある値以下、すなわち $dS/dt < 0$ の状態になると酸素消費速度は減少する。このときの酸素消

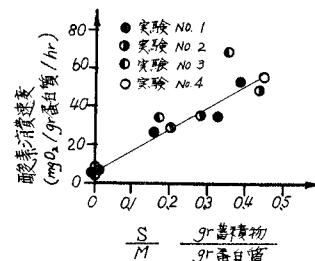


図-19 外部基質除去後の酸素消費速度と蓄積物量との関係

費速度と細胞内蓄積物 (S/M) との関係を図-19 に示した。なお、 $S/M=0$ のときのプロットは基質付加直前の値で代表した。本図より、この時期における両者の間には直線的な相関関係が成立するとみなすことができ、酸素消費速度は式 (10) で表わされる。すなわち、酸素消費速度は蓄積物の代謝に支配されると考えられる。そして、この図より、諸定数を求めると、 $a_3'K_3=120$ ($\text{mgO}_2/\text{gr 蓄積物} \cdot \text{hr}$)、 $a_4'K_4=4.8(\text{mgO}_2/\text{gr 蛋白質} \cdot \text{hr})$ となり、結局、 $a_3'=190$ ($\text{mgO}_2/\text{gr 蓄積物}$)、 $a_4'=2,400$ ($\text{mgO}_2/\text{gr 蛋白質}$) が得られる。

以上のごとく、実験例においては、酸素消費速度は次式で表示できる。

$\frac{dS}{dt} \geq 0$ のとき,

$$\frac{1}{M} \frac{dO_2}{dt} = 90 \text{ (mgO}_2/\text{gr 蛋白質}\cdot\text{hr}) \dots (22)$$

$\frac{dS}{dt} < 0$ のとき,

$$\frac{1}{M} \frac{dO_2}{dt} = 120 \left(\frac{S}{M} \right) + 4.8$$

(mgO₂/gr 蛋白質·hr)(23)

これら 2 式で表わされる酸素消費速度の経時的変化を図-20 に実線で示した。この図よりわかるように、式(23) に $S_b/M = 0.43$ を代入しても、57 (mgO₂/gr 蛋白質・hr) にしかならず、2 式の変換点において値の不連続が生ずる。この点に関しては、今後の更なる研究が必要であると思われる。

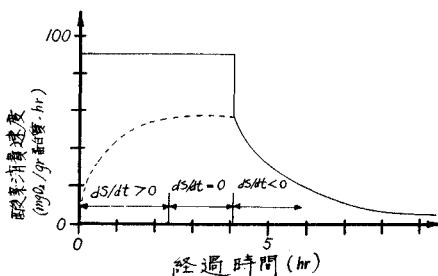


図-20 酸素消費速度の理論曲線

表-4 係数および実験値

係 数 (単位)	値	係 数 (単位)	値
$\alpha_2 \left(\frac{\text{グルコース gr}}{\text{蓄積物 gr}} \right)$	1	α	0.68
$K_s(1/\text{hr})$	1.24	$\alpha_3 \left(\frac{\text{蛋白質 gr}}{\text{蓄積物 gr}} \right)$	0.44
$S_b/M \left(\frac{\text{蓄積物 gr}}{\text{蛋白質 gr}} \right)$	0.43	$\alpha_4' \left(\frac{\text{mg} G_2}{\text{蛋白質 gr}} \right)$	2,400
$S_T/M \left(\frac{\text{蓄積物 gr}}{\text{蛋白質 gr}} \right)$	0.65	$\alpha_5' \left(\frac{\text{mg} O_2}{\text{蓄積物 gr}} \right)$	190
$K_s(1/\text{hr})$	0.63	$\alpha_6 \left(\frac{\text{COD ppm}}{\text{蛋白質 ppm}} \right)$	10
$K_4(1/\text{hr})$	0.002 (given)	$\delta \left(\frac{\text{微生物 gr}}{\text{蛋白質 gr}} \right)$	1.42

(5) 檢討

以上得られたモデル式の各係数をまとめると表-4のようである。

本モデルにおける S_T/M は Kapes と Cohen ら⁵⁾の示した平衡蓄積容量を示すものと解釈できるが、 $\delta=1.42$ (汚泥/蛋白質) を用いて、これを単位汚泥当たりの値 (S_T/SS) に換算すると、 $S_T/SS=0.46$ (gr 蓄積物/gr SS) となり、彼らの示した値とほぼ一致する。

また、 S_b/M は Chudoba ら¹⁷⁾の示した平衡蓄積物容量を示すものと解釈でき、これを δ を用いて単位汚泥当たりの値 (S_b/SS) に換算すると、 $S_b/SS=0.30(\text{gr 蓄積物}/\text{gr } SS)$ となり、彼らの示した値（汚泥齡 6 日）と一致する。

本実験では $\alpha=0.68$ が得られたが、この値を用いて、グルコース COD 1 gr に対して汚泥何 gr ができるか計算すると次のようである。

$$\frac{\text{MLSS gr}}{\text{グルコース CODgr}} = \frac{\text{MLSS}}{\text{蓄積物}} \times \frac{1}{a_2} \times \alpha$$

$$\times \frac{\text{グルコース}}{\text{グルコース COD}} = \frac{113}{180} \times 1 \times 0.68$$

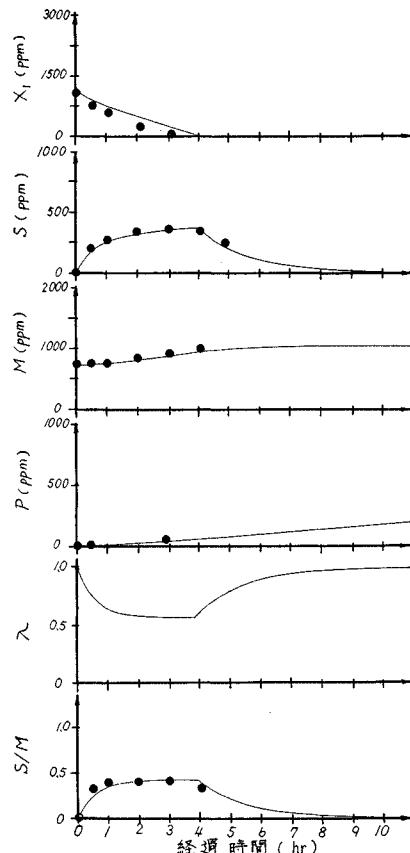


図-21 基質浄化特性の理論値と実験値

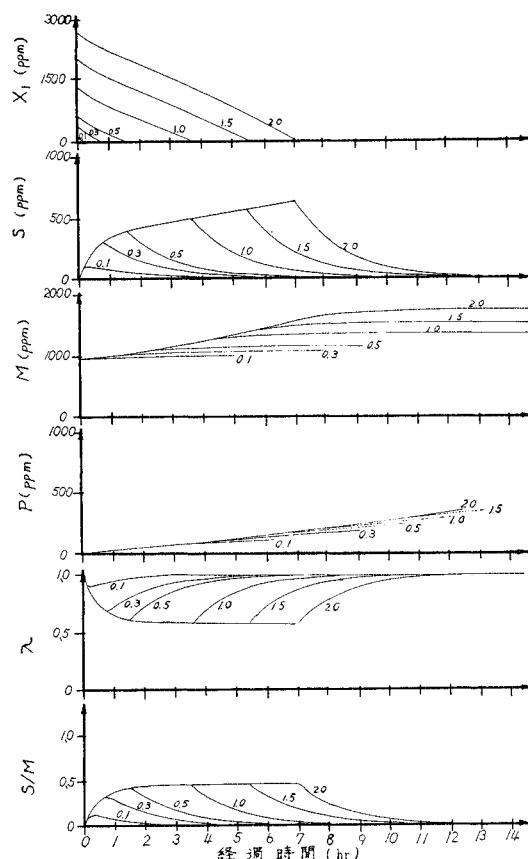


図-22 基質対微生物比の各因子に与える効果
(図中各パラメータは基質対微生物比を示す)

$$\times \frac{180}{192} = 0.40$$

この値は一般にいわれている値であり¹⁸⁾、蓄積物のうち約 68% が細胞合成に回されると解釈できる。

表-4 に示されている係数の値と実験 No. 1 の初期値を用いて、モデル式によって表わされている X_1 , S , M , P , λ そして M/S の変化をアナログコンピューターで計算したものが 図-21 である。なお、プロット点は実験 No. 1 の結果である。本モデルは実験結果をよくシミュレートしていると判断できよう。

また、種々の基質対微生物比の場合の計算結果を図-22 に示してある。この図より、基質対微生物比が大きくなるにつれて、 $S/M = \text{const.}$ である平衡時間が長くなり、活性度 λ の回復が遅れることがわかるが、この時間があまり長いと、早く細胞外基質を摂取・代謝し、活性度 λ を早く回復しようとして、微生物集団の変化が起り、 S_t/M の大きな、いわゆる膨化汚泥あるいは纖維状汚泥ができるものと思われる。したがって、この S_t/M は微生物集団の特性を表わす指標として用いることができよう。本汚泥によるグルコース除去の場合、汚泥内蓄

積物が平衡濃度に達する最小の基質対微生物比は約 0.5 であり、このとき、ばっ氣時間約 7 時間で活性度 λ は 1 に回復している。また一般にいわれている、基質対微生物比 0.1~0.3、ばっ氣時間 4~6 時間という操作条件は、本実験でも妥当であることがこの図より判断できる。

6. 結 語

本論文では、細胞内蓄積物に注目して、活性汚泥による基質の摂取・代謝に関する一連の力学モデルを提案した。そしてグルコースを基質として実験を行ない、細胞内の炭水化物や蛋白質の変動に注目して、汚泥の浄化特性を把握し、この結果を用いてモデルの各種係数の算出を試みた。この結果、提示モデルによって、基質摂取過程、蓄積物量の変動、微生物量の増減、最終生成物の変化、ならびに活性度の変化がシミュレートできることを示した。なお、酸素消費速度については、その特性表示を行なった。

以上より、活性汚泥法における汚泥操作や流入水質変動に対する処理操作の検討を行なううえでの基本因子間の関連を表示することができた。

なお、本モデルの都市下水活性汚泥法処理への適合性については、実験的に検討を行ないつつあり、パイロットプラントスケールでの適合はすでに得られている。

参考文献

- W.J. Maier : Model Study of Colloid Removal, J. WPCF, Vol. 40, No. 3, Part 1, Mar., 1968.
- C. Robert Baillod and William C. Boyle : Mass Transfer Limitation in Substrate Removal, A.S.C.E., SA 2, April, 1970.
- 北尾高嶺：活性汚泥の浄化機構と浄化機能とに関する研究、京都大学学位論文、1969。
- Rickenberg, H.V., G.N. Cohen, G. Buttin, and J. Monod : La Galactoside-Permease d'E Coli, Ann. Inst. Pasteur, 91; 829, 1956.
- Kapess A. and G.N. Cohen : Permeation, in the Bacteria 4, Acad. Press, New York, 1962.
- Charles F. Walters, Richard S. Engelbrecht, and Richard E. Speece : Microbial Substrate Storage in Activated Sludge, A.S.C.E., SA 2, April, 1968.
- M. Dohanyos, P. Grau, and J. Chudoba : Kinetic Assesment of Glucose Removal and Saccharide Accumulation Capacities in Activated Sludge, the 5th Int. Water Pollution Research Conference, July-August, 1970.
- R.D. Robarts and A.G. Kompton : Use of ¹⁴C-Glucose to Study Substrate Removal by Activated Sludge, J. WPCF, Vol. 43, No. 7, July, 1971.
- G.J. Thabaraj and A.F. Gaudy, Jr. : Effect of Initial Biological Solids Concentration and Nitrogen Supply on Metabolic Patterns during Substrate Removal and Endogenous Metabolism, J. WPCF, Vol. 43, No. 2, February, 1971.
- Wilhelm Bucksteeg : Determination of Sludge Acti-

- vity—A Possibility of Controlling Activated Sludge Plants, the 3rd Int. Conference on Water Pollution Research II-5, 1966.
- 11) 須藤隆一・吉野 敦・三橋孝子：エアレーションタンクの管理指標, 下水道協会誌, Vol. 5, No. 45, 1968/2.
 - 12) 小堀和夫・岡沢邦明：活性汚泥の活性について, 土木学会第 26 回年次学術講演会講演集, 1971.
 - 13) 高松武一郎・内藤正明・池田有光：活性汚泥水処理プロセスの最適化に関する研究, 下水道協会誌, Vol. 4, No. 43, 1967/12.
 - 14) 沢田敏一他：下水試験法, 日本下水道協会
 - 15) 田井慎吾：下水中の炭水化物の定量法, 用水と廃水, Vol. 6, No. 5
 - 16) Food Analysis Manual, Mannheim Boehringer
 - 17) A.F. Gaudy, Jr. : Colorimetric Determination of Protein and Carbohydrate, Industrial Water and Wastes, January-February, 1962.
 - 18) W.W. Eckenfelder, Jr. : Biological Treatment of Waste Water, Advances in Hydroscience, Vol. 3, 1966.
 - 19) 中野重和：活性汚泥の代謝と吸着に関する基礎的研究, 京都大学修士論文(昭和 45 年度)
 - 20) 宗宮 功：活性汚泥法の操作因子に関する基礎的研究, 京都大学学位論文(昭和 43 年度)
 - 21) Bird, R.B., Stewart, W.E., and Lightfoot, E.N. : Transport Phenomena, John Wiley and Sons Inc., New York, 1960.

(1973.1.11・受付)