

活性汚泥の基質除去および代謝機構のモデル化に関する研究

北海道大学 工学部 寺嶋 重雄
○加藤 善盛

I はじめに

従来、活性汚泥の生物反応一般を表わす式として、Monod式、一次または二次反応式が用いられてきたが、種々の外部環境の変化にともなう内部環境(生理学的性状)の変化について何ら情報を与えるものではない。こうした観点から著者らは、活性汚泥の生理性状変化の反映と考えられる細胞成分の動向に注目し、特に貯蔵現象と代謝の関係からいくつかの知見について報告してきた。^{2),3)}またこれらの知見をもとに、増殖速度や基質除去速度で与えられる活性度が、二つの細胞成分の比と関係していることをみい出した。⁴⁾本研究は、これらの実験的事実に基づき、活性度変化を考慮した活性汚泥の増殖、代謝機構のモデル化について述べるものである。

II 活性度表示

既報で一部述べたが⁴⁾、細胞内の全核酸と全炭水化物の比が、比基質除去速度または比増殖速度と関係があることからこの比(以下NG比とする)を活性化因子と考えた。この比の生化学的意義については、核酸が細胞質合成、分裂、代謝の基本となる生体成分であり、また最近の研究によれば、多糖類が貯蔵物としてエネルギークレーディの関連で代謝阻害時に形成されることが明らかになっており⁵⁾、これらに求めることができよう。糖を单一C源とする回分実験、およびアミノ酸、有機酸、糖を複合C源とする連続流実験の例を図-1,2にそれぞれ示した。図-1の実験は、NG比を人為的に変えた(窒素源(コントロール)活性汚泥に與するもので、その基質除去過程の一部を図-3に示す。図-1,2に示した関係から基質除去または増殖に與する活性度は次式で表わされる。

$$\frac{1}{S} \left(\frac{dS}{dt} \right) = -\lambda_m (N/G) - \epsilon \quad \dots \dots (1)$$

$$\frac{1}{X} \left(\frac{dX}{dt} \right) = \lambda_m (N/G) - \epsilon' \quad \dots \dots (2)$$

ただし S; 基質濃度、X; 生物濃度、N; 全核酸、G; 細胞炭水化物、 λ_m 、 λ'_m 、 ϵ 、 ϵ' は定数

(1)、(2)式は転換率(Y)を用いることにより簡単に変換できる。

活性度表示を二種の成分によって行ったから、この指標を含む生物反応を表わすには、この二つの成分のそれぞれについて合成される反応のモデル化が必要である。

III 細胞成分の合成、代謝に関する単位機構

各単位機構の模式図を図-4に示す。モデル化の基本的な考え方とは、基質の移行過程を貯蔵部分なしし吸着部分と細胞質合成の二つの並列反応として分離し、この速度差との関連から活性度変化を記述しようとするものである。

合田、宗宮、津野らもすでに同様なモデル化を行っているが、活性度指標を吸着不飽和度に設定しており、本研究における細胞成分比と若干意味を異にすると思われる。

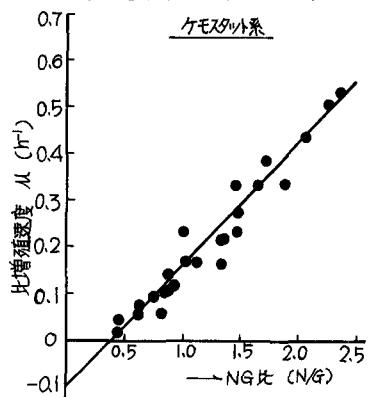
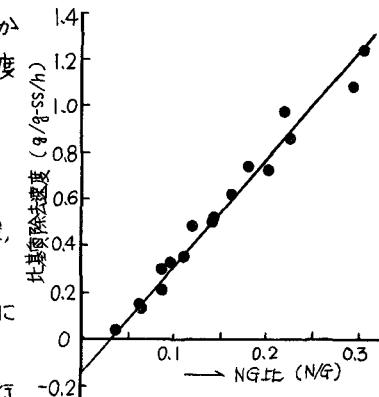
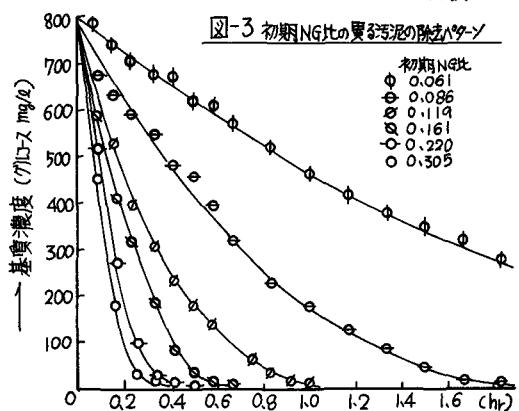


図-1 回分実験

図-2 連続流実験



各単位機構を次のように考えた。

(1) 基質分子の生物フロック表面および細胞表面への移動過程(主として拡散過程)。(2)細胞表面に到達した基質分子の細胞内への吸収子だけ細胞表面での吸着(基質の取り込み過程)。(3)細胞質合成、その分解過程;①外部基質からの合成、②貯蔵部分からの合成、③自己分解。(4)中間代謝生成物の培地への蓄積(溶出、再吸収)過程。(5)酸素呼吸過程;①外部基質の酸化分解、②中間代謝生成物の酸化分解、③維持エネルギー獲得のための酸化分解。

以上の各単位機構についてモデル化を行うこととする。

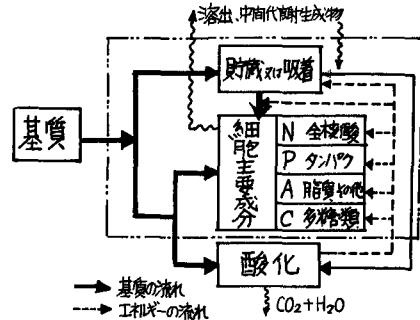


図-4 基質の除去、貯蔵、細胞質合成に関する模式図

(1) 基質分子の生物フロック表面、細胞表面への移動過程

この過程は活性汚泥法に限らず、各種の生物処理プロセスにとって重要な律速過程であり、主として拡散過程と考えられる。この律速段階はさらにフロック粒子表面の液膜にあける移動抵抗、およびフロック粒子内の移動抵抗の二つの段階について検討する必要があろうが、ここでは簡単に取り扱うことにある。拡散律速は、濃度勾配つまり濃度が関与する過程であるから律速条件を表わす式として、連続関数である Michaelis-Menten 型の反応式を用いてもさしつかえないであろう。したがって律速ファクターを $f(S)$ とすれば、速度式に $f(S)$ を乗ることによりこの過程を考慮に入れることができる。すなわち

$$f(S) = \frac{S}{K_m + S} \quad \dots \dots \dots (3)$$

(2) 基質の吸着または細胞内への吸収(基質の取り込み過程)

すでに述べたように、基質濃度が律速となりない条件下で、基質の取り込み速度は活性度に支配され(1)式で表わされる。式中の値は、基質除去時の自己消化速度を表わしていると解されるが、別に検討は加えなかつた。

(3) 細胞質の合成およびその分解過程

細胞成分の合成に際し次の仮定を設けた。すなわち、すべての細胞主要成分の合成速度は全核酸の合成速度に比例するものとする。細胞主要成分を核酸NP、タンパク質P、脂質その他Aとしこの合計をMとして、細胞の構成的多糖類は貯蔵部分に含めて考えると、Mの合成速度は次式で与えられる。

$$(dM/dt) = (dN/dt) + (dP/dt) + (dA/dt) = dN/dt (1 + dP/dA + dA/dt) \quad \dots \dots \dots (4) \quad (\text{ただし } dP, dA \text{ は核酸に比例})$$

全核酸の合成速度は、外部基質から合成される分を N_s 、貯蔵部分からのそれを N_g 、自己分解部分を N_e とすると、

$$(dN/dt) = (dN_s/dt) + (dN_g/dt) - (dN_e/dt) \quad \dots \dots \dots (5)$$

以下において核酸の合成反応は、分裂反応的にとらえ自限反応式を仮定する。尚濃度律速関数はあくまで Michaelis-Menten 型の関数を設定した。

i) 外部基質からの合成……この部分は基質の摂取と同様活性度に支配されると考え、上記の仮定を導入すると

$$dN_s/dt = K_1 \cdot (N/G) \cdot N \cdot \{S/(K_2 + S)\} \quad \dots \dots \dots (6)$$

ii) 貯蔵部分からの合成……貯蔵部分のレベルによる律速段階は内部的なレベルと同じよりも方が妥当であろうから、濃度より占有率の関数とする。この場合、貯蔵部分には構成的多糖類をも含めて考えているから、この部分を除いたものが合成に與するものとし、また、貯蔵部分の小さいような条件では質的な変化(例えはより高分子化が進む)が生じていることも考えられるのでゾグモイド型の律速関数を仮定する。したがって

$$dN_g/dt = K_3 \cdot N \cdot \{G_p^2/(K_4 + G_p^2)\} \quad \dots \dots \dots (7) \quad (\text{ただし } G_p \text{ は細胞炭水化物から構成的炭水化物部分を引いたもの})$$

iii) 核酸成分の自己分解……簡単に全核酸に與する一次反応とすると

$$dN_e/dt = K_5 \cdot N \quad \dots \dots \dots (8) \quad \text{したがって全核酸の合成速度は}.$$

$$dN/dt = K_1 \cdot (N/G) \cdot \{S/(K_2 + S)\} \cdot N + K_3 \cdot \{G_p^2/(K_4 + G_p^2)\} \cdot N - K_5 \cdot N \quad \dots \dots \dots (9)$$

以上から貯蔵部分を除いた細胞主要成分の合成速度は(9)式を(7)式に代入して求められる。

(4) 中間代謝生成物の培地中への蓄積(溶出、再吸収)過程

活性汚泥の中間代謝生成物について現在のところ明確にされている訳ではないが、回分実験時に経験的に観察される事実は、基質の存在下で一時的にCOD物質が蓄積されることである。この反応の場合の仮定は次の如くである。すなわち溶出速度は残存基質濃度に比例し、再吸収はその時の生成物の濃度に比例して行われる。生成物濃度をEとすれば、 $dE/dt = K_6 \cdot S - K_7 \cdot E$ ----- (10)

(5) 酸化分解過程(酸素呼吸)

全呼吸を次のように三つの酸化分解過程に分けて考えた。すなわち基質の酸化分解、中間生成物の酸化分解、維持エネルギーのための酸化分解である。それぞれ O_S , O_E , O_M とし全呼吸量を O_T とすると各分解速度は

$$(dO_T/dt) = (dO_S/dt) + (dO_E/dt) + (dO_M/dt) ----- (11)$$

基質の酸化分解は基質の一割合が分解されるにし、また中間生成物の分解についても同様に考える。そして維持エネルギーについては、貯蔵部分からの核酸の合成速度に比例的であるとする。

$$dO_S/dt = \beta_1 (-dS/dt), \quad dO_E/dt = \beta_2 (K_7 \cdot E), \quad dO_M/dt = \beta_3 (dN_g/dt) \quad \text{これらの関係式を(11)に代入し全呼吸速度を求めると} \\ dO_T/dt = \beta_1 (-dS/dt) + \beta_2 K_7 \cdot E + \beta_3 (dN_g/dt) ----- (12)$$

ただし β_1 は基質の分解率、 β_2 は中間生成物の分解率、 β_3 は比例定数

(6) 生物総体の増加速度(汚泥の増殖速度)について

汚泥の増殖速度は転換率を用いれば(1)式から容易に求められるが、ここでは次のような收支式を考えた。すなわち、除去基質量から、基質の分解に要した酸素の基質当量、維持エネルギー代謝による消滅、および中間生成物の溶出による減少分の各々をさし引いた部分が生物総体となる。

$$dX/dt = (-dS/dt) - \frac{1}{\beta_1} \beta_2 (-dS/dt) - (dE/dt) - \frac{1}{\beta_2} (dO_M/dt) ----- (13)$$

(7) 貯蔵物部分の動向について

(9)式と(4)式で貯蔵部以外の合成速度が決定されるから(13)式で示される汚泥総量の増加速度との差が結局貯蔵部の増加速度となる。この場合中間生成物は貯蔵物以外の部分から溶出するものとすると次式で求められる。

$$dG/dt = (dX/dt) - (dM/dt) + (dE/dt) ----- (14)$$

以上、各単位機構のモデル式を列記すると

$$(i) \text{基質の除去について} \quad dS/dt = -\{\lambda_m \cdot (N/G) - \varepsilon\} \cdot \{S/(K_m + S)\} \cdot X \quad ----- (1)$$

$$(ii) \text{核酸の合成について} \quad dN/dt = (dNs/dt) + (dNg/dt) - K_s \cdot N \quad ----- (2)$$

$$\text{ただし } dNs/dt = K_1 \cdot (N/G) \cdot \{S/(K_2 + S)\} \cdot N \quad (3) \quad dNg/dt = K_2 \cdot \{G_p^2 / (K_4 + G_p^2)\} \cdot N \quad (4)$$

$$(iii) \text{中間代謝生成物について} \quad dE/dt = K_6 \cdot S - K_7 \cdot E \quad ----- (5)$$

$$(iv) \text{全呼吸速度について} \quad dO_T/dt = -\beta_1 (dS/dt) + \beta_2 K_7 \cdot E + \beta_3 (dN_g/dt) \quad ----- (6)$$

$$(v) \text{汚泥の増殖について} \quad dX/dt = (1 - \beta_1/\beta_2) (-dS/dt) - (dE/dt) - \frac{1}{\beta_2} (dO_T/dt) \quad ----- (7)$$

$$(vi) \text{貯蔵部分について} \quad dG/dt = (dX/dt) - (dM/dt) (1 + \alpha_p + \alpha_a) + dE/dt \quad ----- (8)$$

IV. 動力学定数の決定

上記動力学モデルの各定数を、これまでに得られたグリコースをC源とする回分実験データから決定する。

(1) 基質除去に関する定数； λ_m とは図-1からそれぞれ 4.75 (h⁻¹) , 0.14 (h⁻¹) となる。 λ_m の値は基質除去曲線のはば直線にみなされる初期部分から求めたものであり、貯蔵による活性度の低下がすでに生じている時点であることを考慮すると実際の λ_m の値はこの値より大きいものとなろう。 K_m 値を 除去曲線から求める方法⁶⁾によって算出すると、平均的に約 150(mg/L) という値が得られた。

(2) 核酸の合成に関する定数； 調報で示した回分実験結果³⁾から決定する。各曝気時間毎の全核酸の比合成

速度を因数により求め、残存基質濃度、貯蔵物含有率との関連から③式、④式をもとに決定される。貯蔵部分からの合成については外部基質除去終了後の部分から求めうるが、基質残存時には、外部基質と貯蔵部分からの合成が同時に進行しておりこの分離が必要となる。この分離は、全合成速度から、その時の貯蔵量に見合う速度を差し引いて行った。尚、構成的炭水化物含有率は15%とした。各係数は、③、④式に基づきEadieプロットにより求めた。結果を図-5、図-6に示す。これから $K_1 = 0.86 \text{ (h}^{-1}\text{)}$, $K_2 = 41 \text{ (mg/l)}$, $K_3 = 0.1 \text{ (h}^{-1}\text{)}$, $K_4 = 0.1$ となった。また K_5 の値は(1)式の ϵ の値から推定する。 ϵ は自己分解速度に対応する値と解され、汚泥に関する ϵ' は、転換率約70%として $\epsilon' = 0.098 \text{ (h}^{-1}\text{)}$ 。汚泥の核酸含有率に比例するものとすればその値約8%を基にして $K_5 = 0.008 \text{ (h}^{-1}\text{)}$ 。

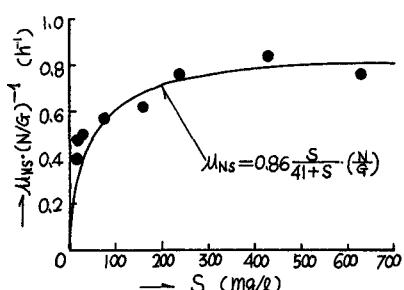


図-5 基質濃度と核酸の合成速度の関係

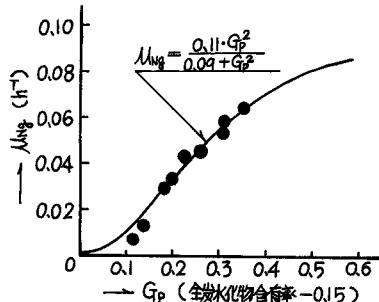


図-6 核酸の合成速度と炭水化物含有率

(3) 中間生成物に関する定数；回分実験で基質の除去を糖(スルホ硫酸法)とCOD_oの相方で測定した例から算出するが簡単に求めることはできない。そこで種々の仮定を導入し概略値を求める。基質除去が0次反応であり汚泥濃度が一定となる場合は、時刻tにおける残存基質濃度Sは次式で表わせる。

$$S = (S_0 - S_0 \cdot X_0 \cdot t) \quad \dots \dots \dots (15) \quad (\text{ただし } S_0: \text{初期基質濃度(mg/l)}, X_0: \text{初期汚泥濃度(mg/l)}, S_t: \text{基質除去速度(mg/mg ss/h)})$$

上式を⑤式に代入すると $dE/dt = K_6(S_0 - S_0 \cdot X_0 \cdot t) - K_7 \cdot E \quad \dots \dots \dots (16)$

中間生成物濃度がピークに達した時 $dE/dt = 0$ 、この時のEを E_m 、時刻を t_m として E_m を求める

$$E_m = K_6/K_7 \cdot (S_0 - S_0 \cdot X_0 \cdot t_m) \quad \dots \dots \dots (17) \quad (17) \text{式を変形して}$$

$$E_m/S_0 = K_6/K_7 \cdot (1 - S_0 \cdot X_0 \cdot t_m) \quad \dots \dots \dots (18) \quad \text{この式において } (E_m/S_0) \text{ は初期基質濃度に対する溶出率となり、 } (X_0/S_0) \text{ は FM 比の逆数となって } 1 \text{ いるから、実測データを (18) 式で整理すれば } (K_6/K_7) \text{ の係数比が求ることになる。また基質除去終了後は } dE/dt = K_7 \cdot E \text{ となり除去終了後の値から } K_7 \text{ は容易に求められる。以上によって } K_6, K_7 \text{ の概略値は決定される。 (18) 式を利用し、10例につけて } (K_6/K_7) \text{ を求めたのが表-1である。サンプリングの間隔が大きいため } E_m, t_m \text{ を正確に求め難いが } (K_6/K_7) \text{ として } 0.1 \sim 0.2 \text{ 平均 } 0.15 \text{ であった。 } K_7 \text{ については 1 例を図-7 (表-1 実験 No.4) に示す。これから } K_7 \approx 1.0 \text{ (h}^{-1}\text{)} \text{、したがって } K_6 = 0.15 \text{ (h}^{-1}\text{)} \text{ となる。} (4) 呼吸速度に関する定数； 基質濃度が律速となるない条件下での呼吸速度(内生呼吸)と基質除去速度の関係を図-8 に示す。これから $\beta_1 = 0.136$ が得られた。 β_2 の決定は困難であるので基質の場合と同じとする。$$

表-1 中間代謝生成物の蓄積反応の定数比

NO	F/M (=G/X ₀)	S _r (h ⁻¹)	C _o (mg/l)	E _m COD mg/l	E _m /C _o (%)	t _m (hr)	K ₆ /K ₇
1	0.41	0.081	850	77	9.6	0.67	0.104
2	0.41	0.514	850	29	3.4	1.0	-
3	0.57	0.388	1280	137	10.7	1.0	0.336
4	1.15	0.303	1710	167	9.8	1.5	0.162
5	0.82	0.370	1710	126	7.4	1.0	0.135
6	1.02	0.298	2130	191	9.0	1.0	0.125
7	0.50	0.635	1200	28	2.3	0.5	0.063
8	0.61	0.318	1600	53	3.3	0.5	0.045
9	0.98	0.238	2000	234	11.7	0.5	0.133
10	0.39	0.220	800	77	9.6	1.0	0.220

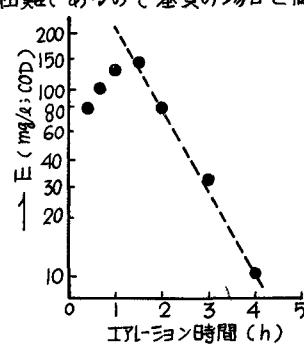


図-7 中間生成物の再吸収

β_2 は既報のデータから(酸素 1 g が消費される時に全核酸は約 0.16 g 合成される) $\beta_2 = 6.25$ となるが、この場合の核酸量は自己分解だけ小さく 2つもつてになることになるから実際にはこの値より小さなものとなる。

(5) 汚泥の増殖に関する定数; β_1 は基質の TDP であるからグルコースの場合 $\beta_1 = 1.0$, β_2 は汚泥の TDP でここでは一般的な値とされている $\beta_2 = 1.4$ を採用する。

(6) 廉藏部分の動向に関する定数; 核酸の合成の項で述べた同じデータに基づき α_P , α_A を決定する。結果を図-9 および図-10 に示した。

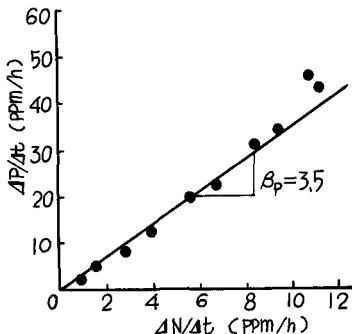


図-9 核酸の合成速度とクバクの合速度

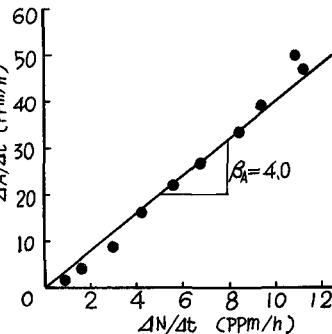


図-10 核酸とその他の(A)の合成速度

以上によって、グルコースを C 源とする活性汚泥の回分過程における動力学定数が決定または推定された。

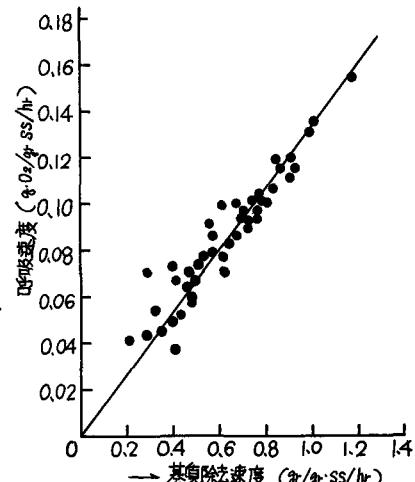


図-8 基質除去速度と呼吸速度の関係

V. 動力学モデルのラムリーランによる検討

①～④式で表わされるモデル式は、非線形連立微分方程式であり、解析解を得ることができない。本報ではレンゲクリタージルの方法によつてその数値解を得一部実測値との比較を行つた。主として NG 比に代表される活性度指標または生理性状が、回分培養の過程でどのような挙動を示すか検討すること目的として次の三つのラムリーランを行つた。(1)ある NG 比を有する汚泥に対する FM 比の影響について。(2)初期 NG 比の異なる汚泥について。(初期条件は図-3 に示した実験例における条件に設定する。)(3)ある NG 比を有する回分培養活性汚泥の生理性状の日的変動について。

以上の三つのラムリーランを行う際の初期条件を表-2, 3, 4 に示す。尚、実際に使用した動力学定数値を表-5 に示した。

表-2 初期条件(1)			
$X = 1900 \text{ mg/l}$	$S = 800 \text{ mg/l}$		
$N = 150 \text{ mg/l}$	$N_G = 150 \text{ mg/l}$		
$G = 410 \text{ mg/l}$	$G = 410 \text{ mg/l}$		
NG比=0.366			
NO	$S(\text{mg/l})$	$X(\text{mg/l})$	$N(\text{mg/l})$
①	200	1500	150
②	500	500	200
③	1000	3000	1000

表-3 初期条件(2)				
	$S = 800 \text{ mg/l}$			
NO	X	N	G	NG比
①	2150	177	581	0.305
②	2160	157	713	0.220
③	2180	136	844	0.161
④	2190	116	976	0.119
⑤	2210	95	1107	0.086
⑥	2220	75	1239	0.061

表-4 初期条件(3)				
NO	X	N	G	NG比
①	2150	177	581	0.305
②	2160	157	713	0.220
③	2180	136	844	0.161
④	2190	116	976	0.119
⑤	2210	95	1107	0.086
⑥	2220	75	1239	0.061

左記初期条件	
(1), (2), (3)に	
おいてその他の	
初期条件はす	
べて同じだ。	
すなはち	
$t, E, O_2 = 0$	

表-5 動力学定数

定数名	定数值	単位
λ_m	6.4	hr^{-1}
E	0.014	hr^{-1}
K_m	100	mg/l
K_1	0.86	hr^{-1}
K_2	41	mg/l
K_3	0.1	hr^{-1}
K_4	0.1	—
K_5	0.008	hr^{-1}
K_6	0.15	hr^{-1}
K_7	1.0	hr^{-1}
β_1	0.136	—
β_2	0.136	—
β_3	3.0	—
α_P	1.0	—
α_A	1.4	—
α_P	3.5	—
α_A	4.0	—

初期条件(1)～(3)と同じ条件の実験例との比較を図-11 に示す。結果は本モデル式によつて 1 日モニタリートでさるとき併記される。図-12 には、初期条件(2)に関する基質除去過程を実測値との比較で示した。計算値の方が除去速度が遅く用いた λ_m の値が不適当であると考えられるが、ほぼそのパターンは再現しているよう。図-13 と 14 に初期条件(1), (2)に関する NG 比の動向を示した。NG 比の回復は活性度回復を示すことになるが、FM 比および

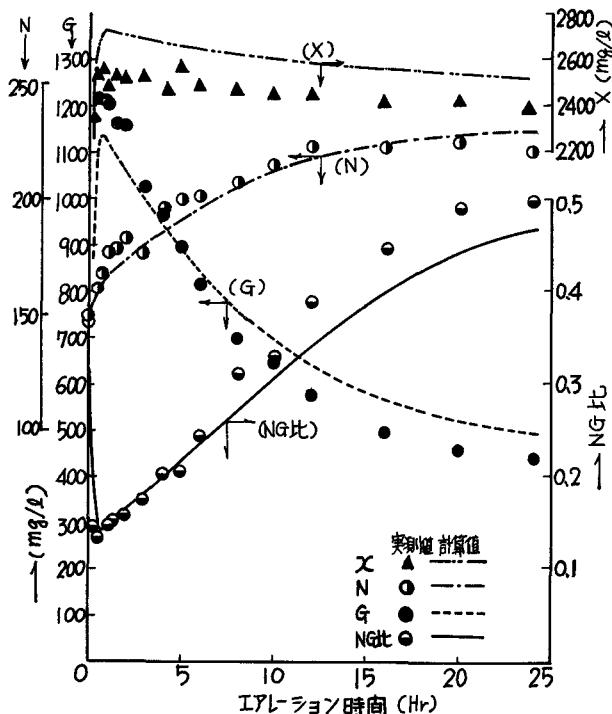


図-11 X, N, G, NG 比の実測値と計算値

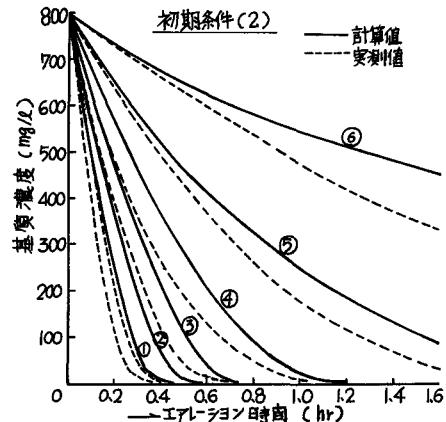


図-12 モデルによる基質除去パターン

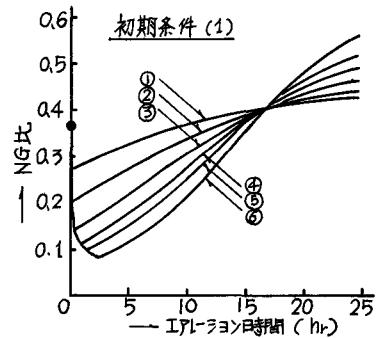


図-13 初期NG比一定, S変化

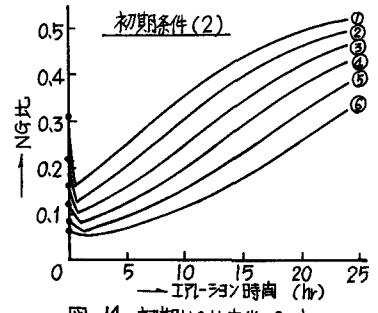


図-14 初期NG比変化 S一定

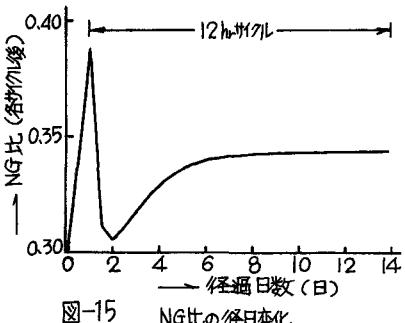


図-15 NG比の日々変化

の時のNG比で代表される汚泥の生理状態によつて、活性度の回復曲線は異ったものとなつてゐる。回分培養条件の変更(サクレを表す)によつてNG比の目的変化がどのようになるかを示したのが図-15である。本例では初期に変化が大きく安定するのに約10日を要してゐる。これから本モデルにより汚泥性状の長期的な性状変化についても本モデルで一部取り扱えるのではないかと思われる。

VI 結論
活性汚泥の組成変化を考慮した動力学モデルの提示を行つた。このモデルによつて回分過程の基質の除去、汚泥の増殖、中間代謝生成物、蓄積、酸素吸収、細胞成分変化、活性度の変化等に関する情報を得ることが可能となつた。更に活性汚泥の長期的な性状変化についても本モデルで一部取り扱えるのではないかと思われる。

連続流系への適用、コロイド性、浮遊性基質、実際の下水系基質への適用については更に検討を重ねていく予定である。

おわりに、本モデルの数值計算には北大大型計算機 FACOM 230-60 FORTRANを使用したことなどを付記ある。

参考文献； 1)合田東宮泰野「基質除去ならびに代謝に関する動力学モデル」土壤学会論文報告集 第23号 1973
2)加藤井上「活性汚泥の諸活性度に関する二三の考察」水報第10回下水道研究発表会講演集 田舎町 1973
3)加藤井上「活性汚泥のタンパク質核酸の合成および「¹⁴C-ラベルの蓄積について」水道工学討論会講演集 1973
4)寺内島加藤「活性汚泥生物の活性度指標に関する考察」土壤学会第29回年次学術講演会 田舎町 1974 5)植村
太郎著「活性汚泥生物学」P22 朝倉書店 1971. 6)合葉「生物活性工学門門III」化学工業 1973 No.5