

(27) ASMのDeath & regeneration conceptを用いた 活性汚泥処理プロセスと嫌気性消化プロセスの 数学的統合

安井 英斉^{1*}・小松 和也¹・ラジブ ゴエル¹・李 玉友²・野池 達也³

¹栗田工業株式会社 開発本部 (〒329-0105 栃木県下都賀郡野木町川田五丁山1-1)

²東北大学大学院 工学研究科 土木工学専攻 (〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉)

³日本大学大学院 総合科学研究科 (〒102-0073 東京都千代田区九段北4-2-1)

* E-mail: hidenari.yasui@kurita.co.jp

活性汚泥モデル(ASM)と嫌気性消化モデル(ADM1)をひとつの数学モデルに統合すれば、下水処理と汚泥処理を全体システムとして考察できる。この統合には、両モデルの状態変数に互換性を設けるとともに、それぞれの化学量論パラメータに共通の理論的根拠を与える必要がある。これらのことを実験的・理論的に調べた結果、嫌気性消化プロセスの律速反応である加水分解段階でASMと同じ状態変数(X_s , X_H , X_I)を用いることができること、活性汚泥微生物の自己消化産物からバイオマスが生成する反応(ASM1のDeath & regeneration concept)を熱力学的に解釈して両モデルの収率を共通に理論付けできること、が判った。このことから、汚泥の加水分解段階を両モデルのインターフェースにすればASMの出力(汚泥組成)をADM1の入力に直接用いる統合モデルの構築が可能になると考えられた。

Key Words : ADM1; ASM; hydrolysis; interface; sludge composition; Thermodynamics

1. はじめに

国際水協会(IWA)から嫌気性消化モデル(ADM1)が2002年に発表されて以来、下水処理の生物学的反応を表す活性汚泥モデル(ASM)と併せて水処理工程と汚泥処理工程をひとつのモデル構造で表現する研究(Plant-wide modelling)が進みはじめた¹⁾²⁾³⁾⁴⁾。ASMは反応タンクにおける酸素の物質移動、処理水質や余剰汚泥の組成等を計算するもので、一方のADM1は下水汚泥をはじめとする有機物のメタン発酵反応を表し、最終産物であるメタンに加えて、プロピオン酸のように発酵過程で中間的に発生する成分の挙動も推算可能なモデルである⁵⁾⁶⁾。これらの数学モデルは下水処理施設のユニットプロセス(活性汚泥処理、嫌気性消化処理)の最適化検討に

役立つが、更に Plant-wide modelling のコンセプトを用いれば、施設全体の性能向上を検討することも可能である。例えば、ASMを用いて水処理工程で処理水質を制御しながらSRTを短くした運転をおこなうと、少ない曝気量で従来よりも多量の余剰汚泥が得られる。この汚泥は自己消化に由来する不活性な菌体残渣の含有割合が低く、分解されやすい組成を有する。このような汚泥を嫌気性消化槽に投入すれば、最終処分の消化汚泥引き抜き量をあまり増やさずにエネルギー資源となるメタン発生量だけを増加できる可能性がある。ADM1は、このことを定量的に検討するために使われる。このように、Plant-wide modellingの利点は、「メタ構造解析」によって、ユニットプロセス単独の考察で得られる以上の最適解をシステムに与えられることにある。こ

のアプローチは、下水処理施設全体の合理化や汚泥バイオマスの資源化が期待される現在、いっそう大切な意味を持つ。また、このコンセプトを複数の施設に亘って拡張すれば、定量的な都市計画の策定といった地域システムの最適化検討にも役立つはずである。

ASM と ADM1 を統合してひとつのモデル構造にするには、数学的に二つの方法が考えられる。第一の方法は、ASM で使われている状態変数(X_H , X_S , X_I ...)と ADM1 の状態変数(X_{ch} , X_{pr} , X_B ...)を全て採用し、これらがいずれのユニットプロセスにも存在すると見なし計算する方法である。第二の方法は、「ASM の X_S は、ADM1 の X_{ch} , X_{pr} ... の和」というように ASM と ADM1 の間でインターフェースを設けて、それぞれの状態変数をユニットプロセスの境界上で分離することである。モデル構造の簡易性を考慮すると二番目の方法が受け入れられやすいことは明らかである。また、活性汚泥プロセスと嫌気性消化プロセスの違いは主に運転温度と最終電子受容体だけであることを想起すると、ASM と ADM1 でいくつかの状態変数をまとめて用いることは生物学的に著しく不自然ではないと思われる。

これらのことから、ASM と ADM1 を統合するためには、ASM に基づく活性汚泥成分（状態変数）の分類と嫌気性消化の結果を関連づけて検討することが最も合理的なアプローチと予想される。また、この検討によって第二の方法を妥当とする実験的証左を得ることも期待できる。更に、最近の実験的研究では、(1) 活性汚泥中の好氣的に生物分解される成分は嫌気性消化反応で分解されること、(2) 活性汚泥中の不活性な成分は嫌気性消化反応でも分解されないこと、が報告されている⁷⁾⁸⁾。このことは、第二の方法をモデル統合の手段に利用可能なことを示唆している。しかしながら、これらの報告ではいずれも汚泥の分解に関わる化学量論パラメータ(Y , f_d)に異なる文献データが用いられており、両者の結果を直ちに比較検討することは難しい。

以上の背景に基づき、筆者らは下水処理施設から採取した複数の活性汚泥をもとに、共通の化学量論パラメータを与えて汚泥の分解パターンを比較することにした。これは、ASM の呼吸速度分析によって好気条件のレシピログラムから汚泥各成分(X_H , X_S , X_I)の存在割合を求め、これらと嫌気条件のレシピログラムで分類される成分の関連を考察するものである。ここで、第二の方法を妥当とするには、次に述べる二つの事柄が満足される必要があると考えた。

第一点は、好気条件と嫌気条件で検討成分同士に

1:1 の相関関係が認められることである。これによって、ASM で定量した成分を ADM1 の成分に対応させる確証が得られる。また、分解の速度式が好気条件と嫌気条件で同じ構造で表現できる場合は、これらの成分は本質的に同じ状態変数に属するものと推定できる。

第二点は、上の前提条件となるもので、検討成分の存在割合を算出するための化学量論パラメータに好気条件と嫌気条件で共通の理論的根拠が付与されることである。このことが必要な理由は、構造モデルは化学量論パラメータによって反応後の収率を計算するので、恣意的な係数を用いると両条件における状態変数の相関を保証する論理的根拠が全く欠落してしまうためである。例えば、好気と嫌気のレシピログラムにそれぞれに適当な収率を与えれば、お互いが別種の成分であっても、見かけは同じ量に計算されてしまう。実際、好気条件における易生物分解性成分のバイオマス収率は ASM で 0.63-0.67 gCOD/gCOD の比較的狭い範囲に留まることが知られていることに対して、嫌気条件である ADM1 のバイオマス収率はあまり整理されておらず、同程度の運転条件であっても収率に一桁以上の違いがある。この理由のひとつは、ADM1 のリスト(appendix A)はさまざまな実験結果をまとめているに過ぎないことがあげられる⁹⁾。従って、活性汚泥の嫌気性消化反応で代表的に利用できる微生物収率とその根拠を提示することは、モデル統合の上で大切な課題である。化学量論パラメータの共通理論が必要なことは ADM1 や既往の関連論文に明示的に指摘されていないので、今後の重要な研究課題のひとつとなるものと予想される。

2. 実験方法

(1) 汚泥試料と実験装置

活性汚泥の試料を二カ所の下水処理施設から採取し、変質を防ぐために 4°C 下で実験室に移送して 2 日以内に実験を行った。汚泥を採取した下水処理施設は、いずれも標準活性汚泥法が適用されており、SRT はおよそ 4-5 day に制御されていた。嫌気性消化の種汚泥は、活性汚泥の試料を得た下水処理施設の中温嫌気性消化槽から採取した。いずれの施設も嫌気性消化槽の HRT はおよそ 50 day で運転されており、COD 基準の消化率は 50% 程度であった。この内、ひとつの下水処理施設からは、汚泥組成の通年変化を調べるため、約一ヶ月の頻度で定期的に汚泥を採取/分析した。

活性汚泥の成分同定と諸パラメータの把握には、呼吸速度を経時的に測定/記録する回分式呼吸速度計 (AER-8 型, テクニクス社) を用いた。この呼吸速度計は、好気と嫌気の両条件に使えるよう作られており、(1)マグネティックスターワで試験汚泥を攪拌する気密培養瓶、(2)メタンガスの発生・酸素ガスの吸収を気泡で検出するセル、(3)気泡の数を経時的に計数・記録する回路、(4)単位時間内に発生した気泡数を集計してガスの発生・吸収速度に演算する回路、の四つの機器から構成される。培養瓶と検出セルの間には、微生物の呼吸によって生成する炭酸ガスを吸収するためのソーダライムを充填した小さなカラムが設けられており、これによってメタンあるいは酸素に由来するガスだけが気泡として検出される。この呼吸速度計と 500 mL 容の培養瓶を $35 \pm 0.2^\circ\text{C}$ で維持した恒温槽に設置し、2 時間平均の呼吸速度を記録した。なお、この温度は中温嫌気性消化プロセスの典型的な温度域を想定したものであるため、活性汚泥の好氣的分解速度に関わる動力学パラメータは ASM の通常の水温域 (ca 20°C) で求めた値よりもかなり高くなる。しかしながら、本研究の主題である化学量論パラメータ (収率に関わる定数) と状態変数 (汚泥の成分) は、この程度の範囲では温度の影響をあまり受けないと予想される⁹⁾。

(2) 実験と解析の手順

遠心洗浄によって溶解性 COD 成分を充分に除去した活性汚泥の試料、種汚泥、消化汚泥上澄液と同程度の塩類濃度に調整した緩衝液 (NaHCO_3 : 872 mg/L, K_2HPO_4 : 80 mg/L, KH_2PO_4 80 mg/L) を所定の割合で混合し、混合液の pH を 7.5 に保った。嫌気条件の実験では、窒素ガスで培養瓶の気相部を置換し、外気が混入しないように注意しながら密栓した。一方の好気条件の試験では、混合液を空気で十分に曝気し、硝化に由来する酸素吸収を抑制するために 15 mg/L のアリルチオ尿素を添加した後、酸素ポンペを接続して培養を行った。

嫌気条件の実験に先立ち、加水分解速度がメタン発酵速度よりも充分に遅く、加水分解反応が全体の律速と見なせる F/M 比の範囲を予備実験で求めた。そして、この範囲で様々なパターンのレシピログラムが得られるよう、F/M 比を 0.00-0.45 gCOD/gCOD に段階的に変えた。この F/M 比は、基質の活性汚泥濃度を一定にして種汚泥濃度を変えた条件と、活性汚泥濃度を変えて種汚泥濃度を一定にした条件の二種類を考えた。前者は、種汚泥濃度が反応に及ぼす影響を把握することを意図したもので、後者は、活性汚泥の加水分解に関する反応速度式の推定を目

的としたものである。このことで各 F/M 比のレシピログラムを再現する諸パラメータのセットを dataset 毎に得た。実験に用いた汚泥の濃度と F/M 比を Table 1 にまとめた。

Table 1 Experimental condition of F/M ratios and sludge concentration

Data set*	F/M ratio and sludge concentration **
KMa 1/Mar /2005	Anaerobic test: 0.000 (=0 mg/L/10,646 mg/L)
	0.111 (=1,296 mg/L/11,630 mg/L)
	0.149 (=1,296 mg/L/8,724 mg/L)
	0.223 (=1,296 mg/L/5,815 mg/L)
	0.223 (=2,592 mg/L/11,630 mg/L)
	0.297 (=2,592 mg/L/8,724 mg/L)
TJu 17/Jun /2006	0.446 (=2,592/5,815)
	Aerobic test: 300 mg/L, 600 mg/L (activated sludge only)
	Anaerobic test: 0.000 (=0 mg/L/15,011 mg/L)
	0.126 (=1,420 mg/L/11,258 mg/L)
	0.063 (=710 mg/L/11,258 mg/L)
	0.084 (=710 mg/L/8,444 mg/L)
TJl 7/Jul/ 2006	0.126 (=710 mg/L/5,629 mg/L)
	Aerobic test: 6,958 mg/L (activated sludge only)
	Anaerobic test: 0.000 (=0 mg/L/25,632 mg/L)
	0.046 (=1,180 mg/L/25,632 mg/L)
	Aerobic test: 6,938 mg/L (activated sludge only)
TAu 4/Aug /2006	Anaerobic test: 0.000 (=0 mg/L/16,234 mg/L)
	0.103 (=1,260 mg/L/12,175 mg/L)
	Aerobic test: 6,172 mg/L (activated sludge only)
	Anaerobic test: 0.000 (=0 mg/L/17,000 mg/L)
	0.093 (=1,186 mg/L/12,750 mg/L)
	Aerobic test: 5,813 mg/L (activated sludge only)
TNo 8/Nov/ 2006	Anaerobic test: 0.000 (=0 mg/L/25,716 mg/L)
	0.031 (=803 mg/L/25,716 mg/L)
	0.062 (=1,606 mg/L/25,716 mg/L)
	0.125 (=1,606 mg/L/12,858 mg/L)
	Aerobic test: 7,871 mg/L (activated sludge only)
TJa 19/Jan /2006	Anaerobic test: 0.000 (=0 mg/L/14,482)
	0.124 (=1,789 mg/L/14,482 mg/L)
	0.062 (=894 mg/L/14,482 mg/L)
	Aerobic test: 10,408 mg/L (activated sludge only)
TFe 16/feb/ 2006	Anaerobic test: 0.000 (=0 mg/L/16,765 mg/L)
	0.094 (=1,583 mg/L/16,765 mg/L)
	0.047 (=792 mg/L/16,765 mg/L)
	Aerobic test: 6,174 mg/L (activated sludge only)

* Samples taken from: Kitami wwtp (KMa dataset), Tohkamachi wwtp (TJu-TFe datasets)

** Values in the columns: anaerobic test: F/M ratio (= activated sludge concentration/seed sludge concentration, aerobic test: activated sludge concentration; F/M ratio & sludge concentration : COD basis

呼吸速度計で記録したデータを Y 軸を呼吸速度、X 軸を時間でプロットしてレシピログラムに整理した。基質の生物学的酸化、微生物の増殖や自己消化に従ってメタン生成速度・酸素吸収速度が経時的に複雑に変化するため、このレシピログラムを調べることでモデル構造の解析に充分な情報が得られる¹⁰⁾。これは好氣的レシピログラムの分析手法を嫌気条件の解析にも拡張したもので、状態変数の濃度や諸定

数を次のような手順で得る¹¹⁾。

- (1) 汚泥に含まれる二種類の固形性生物分解性成分の状態変数(X_H , X_S)のおおまかな濃度をレスピログラムの面積をもとに目視によって予備的に決める。
- (2) これら二種類の成分の分解に関わる反応速度式 (e.g. X_H : First-order reaction; X_S : Contois-type reaction)をもとに、レスピログラムのパターンを適切に表現する諸定数の値をカーブフィッティングによって試行錯誤的に探索する。この最終段階で状態変数濃度を校正する。

(3) バイオマス収率の理論計算

化学合成の微生物は、電子供与体を異化して得た化学エネルギー (Gibbs エネルギー) を用いて炭素源をバイオマスに同化する。この反応における C, H, N, O の主要元素・エネルギーの収支は式(1)で表される。Heijnen *et al.* (1992)の研究によって、1 ユニットのバイオマスが増殖するときに必要とする Gibbs エネルギーは電子受容体の種類にあまり影響を受けないことが判っている¹¹⁾。

$$\begin{aligned} & \frac{1}{Y_{DX}} (\text{C-mol Electron donor}) + \frac{1}{Y_{AX}} \text{mol Electron acceptor} \\ & + (\dots) \text{N source} \\ \rightarrow & + 1 \text{C-mol Biomass} + \frac{1}{Y_{QX}} (\text{Heat}) + \frac{1}{Y_{GX}} (\text{Gibbs energy}) \\ & + (\dots) \text{H}_2\text{O} + (\dots) \text{HCO}_3^- + (\dots) \text{H}^+ \end{aligned} \quad (1)$$

Where, Y_{DX} : biomass yield on electron donor, Y_{AX} : biomass yield on electron acceptor, Y_{QX}^{-1} : production of heat, Y_{GX}^{-1} : required Gibbs energy for synthesis of 1-unit of biomass

また、Heijnen *et al.* (1999)によれば、ATP の生成効率が極端に低い例外的な代謝経路を除き、一般的な微生物の収率は、反応で生成した Gibbs エネルギーと炭素源の物性 (モノマー化合物としたときの C の数と C の還元度) でほぼ決まることが示されている¹²⁾。これは、MacCarty がバイオマス収率を熱力学的に導いた際にやや不明であったエネルギー効率 λ を炭素源の物性と相関づけたものである¹³⁾。

そこで、活性汚泥の生物分解性成分を式(1)の電子供与体 (C 源) に用い、関連化合物の標準生成 Gibbs エネルギーの値を代入すれば、この反応におけるオーバーオールバイオマス収率を好気と嫌気のいずれの条件でも共通の熱力学的背景で導くことができる。この研究で用いた標準生成 Gibbs エネルギーのリストをTable 2に示した。

Table 2 List of Gibbs free energy of formation in standard condition

Species	Gibbs free energy of formation (kJ/mol)
Biomass ($\text{CH}_{1.8}\text{O}_{0.5}\text{N}_{0.2}$)	-67.00
H_2O	-237.18
HCO_3^-	-586.85
NH_4^+	-79.37
H^+	0
H^+ (at pH 7)	-39.87
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ (acetate)	-369.41
CH_4 (methane)	-50.75
Elements (H_2 , O_2 , etc.)	0

また、メタン生成古細菌群は酸生成細菌群が生成する有機物 (酢酸) と無機物 (水素) から増殖するので、これらのバイオマス収率も Gibbs エネルギーを基準にして表す必要がある。この実験式(Heijnen *et al.*, 1992)を式(2)と式(3)にそれぞれ示した¹²⁾。

$$\begin{aligned} & 1/Y_{GX} (\text{kJ/C-mol Biomass}) \\ = & 200 + 18(6-C)^{1.8} + \exp\{[(3.8-\gamma)^2]^{0.16} \times (3.6+0.4C)\} \end{aligned} \quad (2)$$

(Organics)

$$1/Y_{GX} (\text{kJ/C-mol Biomass}) = 1,000 \text{ (Hydrogen)} \quad (3)$$

Where, C: number of carbon atoms in the substrate, γ : degree of reduction in the substrate

3. 実験結果

(1) 活性汚泥の成分分類

Table 1の中で実験条件の最も多い KMa dataset のレスピログラムをFigure 1に示した。グラフの形は好気条件と嫌気条件で極めて類似しており、いずれの呼吸速度も培養初期の 1-2 日に高くなり、その後緩やかに減少するパターンを示した。これは、分解されやすい成分と比較的分解されにくい成分の二種類が含まれる物質の典型的な応答であった。

供試の活性汚泥試料は予め洗浄してあるため、これらの呼吸は、活性汚泥固形物の加水分解反応で生成した溶解性易生物分解成分(S_F)の分解に由来するものと判断できる。このことから、培養初期に高い呼吸速度が観察される領域は、活性汚泥に含まれる X_S 成分の分解によるもの、培養後期で緩やかに呼吸速度が減少する領域は、活性汚泥に含まれる従属栄養微生物(X_H)の自己消化によるもの、と考えた。実際、培養初期に高い呼吸速度が観察される領域は、いずれの実験条件でも X_S 成分の分解速度の表現で広く用いられる Contois 型の反応速度式で表すことが可能で、呼吸速度が緩やかに減少する領域は X_H 成分の典型的な分解速度表現である 1 次反応速度式で表すことができた。これは、Yasui *et al.* (2006)の

結果と同様であった⁷⁾。プロセスシミュレータ (GPS-X, Hydromantis Inc., Canada)によってこれら X_S 成分の分解と X_H 成分の分解を区別した領域を点線、嫌気性消化の種汚泥に由来するベースラインを長鎖線でグラフ中にそれぞれ図示した。

(2) 活性汚泥の分解モデル

好気条件と嫌気条件における活性汚泥の分解パターンをそれぞれTable 3とTable 4の Peterson matrix に示した。嫌気条件下で活性汚泥微生物の自己消化によって生成する生物分解性成分は、嫌気性消化の種汚泥に含まれる微生物によって消費される。従って、好気条件と嫌気条件で共通のモデル構造を考える際には、好気条件の分解モデルでも嫌気条件と同様に、微生物の自己消化で生成した生物分解性成分は外生的に分解されると見なす必要がある。このことを考慮して、本研究における好気の分解モデルには自己消化産物からバイオマスが再生成する Death & regeneration conceptを用いた ASM1を採用した。このため、好気条件のTable 3と嫌気条件のTable 4では、

いずれも X_S 成分が基質/C 源のプールの役割を果たしている。嫌気条件の Peterson matrix では、活性汚泥由来の微生物による X_S 成分の加水分解、種汚泥の微生物 (酸生成細菌群) による X_S 成分の加水分解、酸生成細菌群の増殖、メタン古細菌群の増殖、活性汚泥の微生物の自己消化、酸生成細菌群の自己消化、メタン古細菌群の自己消化、の 7 プロセスを設けた。

ADM1 では、酸生成細菌群とメタン生成古細菌群に複数の種類 (状態変数) を考えて、それぞれの基質を定義した 38 プロセスがある⁵⁾。しかしながら、これらの多くは嫌気性消化反応で中間的に生成するいくつかの成分を求めることを意図したものであるため、活性汚泥の分解というオーバーオール反応を検討する本研究の目的には省略可能である。この簡略化によって、嫌気性消化プロセスで考察対象とする状態変数を古典的なグルーピングである酸生成細菌群 (X_{Acid}) とメタン生成古細菌群 (X_M) の 2 種類に減らすことができる¹⁴⁾。

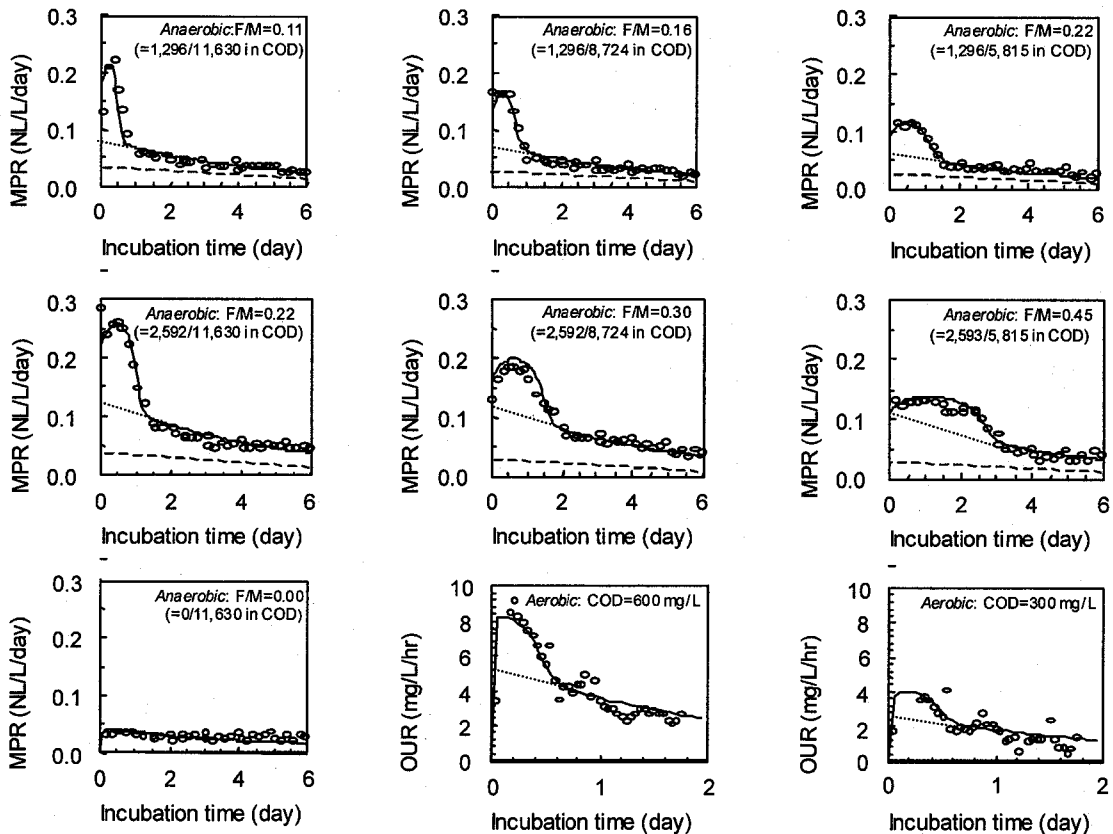


Figure 1 Respirograms in anaerobic and aerobic condition of KMa dataset
(OUR: oxygen uptake rate, MPR: methane production rate, Short dot line: boundary between X_S and X_H , Long dot line: baseline of seed sludge, Individual curves: determined by curve-fitting)

Table 3 Aerobic digestion of activated sludge organics based on ASM1

Component → / Process ↓	X_S	X_H	S_F	X_I	S_{O_2}	Rate expression
Hydrolysis of X_S	-1		1			Contois type
Generation of X_H		1	$-1/Y_H$		$-(1/Y_H - 1)$	Monod type
Decay of X_H	$1-f_I$	-1		f_I		First-order type

Table 4 Anaerobic digestion of activated sludge organics based on modified ADM1 structure

Component → / Process ↓	X_S	X_H	S_F^1	S_{ac}^2	X_{Acid}^3	X_M^4	X_I	Rate expression
Hydrolysis of X_S by X_H	-1		1					Contois type ⁵
Hydrolysis of X_S by X_{Acid}	-1		1					Contois type ⁶
Growth of X_{Acid}			$-1/Y_{Acid}$	$1/Y_{Acid} - 1$	1			Monod type
Growth of X_M				$-1/Y_M$		1		Monod type
Decay of X_H	$1-f_I$	-1					f_I	First-order type
Decay of X_{Acid}	$1-f_I$				-1		f_I	First-order type
Decay of X_M	$1-f_I$					-1	f_I	First-order type

¹ S_F : Fermentable substrate (sum of S_{su} , S_{aa} , S_{fa} , X_{bu} , X_{pro}).² S_{ac} : Substrate for methanogens sum of S_{ac} and S_{H_2} ³ X_{Acid} : Acidogens in AD sludge (sum of X_{su} , X_{aa} , X_{fa} , X_{bu} , X_{pro}).⁴ X_M : Methanogens in AD sludge (sum of X_{ac} and X_{h_2})⁵ $rate = k_H * (aX_S / (K_X * X_H + aX_S) * X_H)$, $a = X_{H_2} / (X_{H_2} + X_{Acid})$ (Anaerobic hydrolysis reduction factor is applied under AD condition)⁶ $rate = k_H * ((1-a)X_S / (K_X * X_{Acid} + (1-a)X_S) * X_{Acid})$, $(1-a) = X_{Acid} / (X_H + X_{Acid})$

4. 考察

(1) 化学量論パラメータの理論化

Ekama *et al.* (2007)によれば, Death & regeneration concept は嫌気性消化反応にも適用可能で, 微生物の死滅で生成する不活性な成分の生成割合 f_I は好気と嫌気のいずれの条件でも 8%ほどを想定できると指摘している⁸⁾. このことから, Table 3とTable 4で示した化学量論パラメータの内, 検討対象とするものは, (1) 好気条件における自己消化産物からのバイオマス収率(Y_H)と, (2) 嫌気条件における自己消化産物からの酸生成細菌群(X_{Acid})のバイオマス収率(Y_{Acid})ならびに, (3) 酸生成細菌群が生成する酢酸/水素からのメタン生成古細菌群(X_M)のバイオマス収率(Y_M)の三つだけでよい.

a) 好気条件におけるバイオマス収率 Y_H

好気の自己消化反応でバイオマス(微生物)が再生成する Death & regeneration concept の反応を式(4)で表した. この式では, 自己消化過程で放出される X_S 成分と生成のバイオマスは同じ元素組成($C_nH_xO_yN_z$)を有するものと仮定し, これをTable 2に基づいて $C_1H_{1.8}O_{0.5}N_{0.2}$ と置いた. 反応に関与する各化合物の5つの係数 a, b, c, z, d は, C, H, O, N の4元素に関する物質収支と電荷の収支を基に連立方程式によって直ちに解くことができる.

もう一つの未知数 h は, 収率によってはじめて定まる値である. この式は, $(1+h)$ ユニットのバイオ

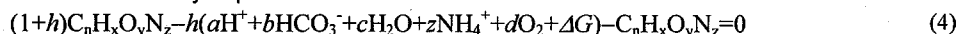
マスから1ユニットのバイオマスが生成することを示しているのので, $(1+h)^{-1}$ はバイオマス収率 Y_H とまさに等しい.

バイオマス収率 Y_H の値は, 活性汚泥の自己消化産物である X_S 成分を基質/C 源とすると, 好気条件でおよそ 0.67 になると見積もられている⁹⁾. そこで, $(1+h)^{-1} = Y_H$ の関係から $h = 0.5$ が直ちに導かれる. このようにして, 既知のバイオマス収率から反応に関わる物質/エネルギーの収支である式(4)を完成できる.

そして, 式(4)左辺中の $h\Delta G$ は, 1 ユニットのバイオマスが X_S 成分から再生成するときに必要な Gibbs エネルギー(増殖要求エネルギー, Heijnen *et al.* (1992)の $1/Y_{GX}$)を意味する. $h\Delta G$ の値は, Table 2の数値と $Y_H = 0.67$ を式(4)に代入して 236.34 kJ/C-mol Biomass ($h=0.5$)と計算される. 前述の通り, この増殖要求エネルギーは嫌気条件でも同程度になると見なされているので, これによって次節で酸生成細菌群のバイオマス収率を求める¹¹⁾.

なお, この増殖要求エネルギー($1/Y_{GX}$)は, グルコースのような極めて資化/同化されやすい有機物を基質/C 源としたときの値(200-250 kJ/C-mol Biomass)とほぼ同じであった. これは, 活性汚泥の X_S 成分は, 微生物の増殖にたいへん好適な物質であることを示している. おそらく, X_S 成分は微生物の構成物質と類似の構造であって, 資化/同化されやすい性質を有しているものと思われる.

Biomass regeneration from decayed products under aerobic condition:



Where, $(1+h) = Y_H^{-1} = 1/0.67$, $a = (n-z) = 0.8$, $b = n = 1$, $c = (-2n + x - 3z)/2 = -0.4$, $d = (-4n - x + 2y + 3z)/4 = -1.05$, ΔG = released Gibbs energy ($= 1/Y_{GX} \div h$), assuming $Y_H = 0.67$ from ASM1

Biomass regeneration from decayed products under anaerobic condition:

$$(1+h)C_nH_xO_yN_z - h(aH^+ + bHCO_3^- + cH_2O + zNH_4^+ + df_{ac}C_2H_3O_2^- + d(1-f_{ac})H_2) + \Delta G - C_nH_xO_yN_z = 0 \quad (5)$$

Where, $a = \{(-2n-x+2y-3z)f_{ac}+2n-3z\}/(3f_{ac}+1)=0.41$, $b = \{(-n-x+2y+3z)f_{ac}-3n+y\}/(3f_{ac}+1)=-0.92$, $c = \{(-n+2x-y-6z)f_{ac}-3n+y\}/(3f_{ac}+1)=-0.92$, $d = \{(4n+x-2y-3z)\}/(6f_{ac}+2)=0.92$, $f_{ac}=0.43$ (obtained from proportional mapping of "COD flow chart" in ADM1, assuming chemical composition of biomass: carbohydrates $\approx 12\%$, protein $\approx 76\%$, lipids $\approx 12\%$ in COD basis), $\Delta G(\Delta G')$ =released Gibbs energy $(=1/Y_{GX} \div h \approx 236.34 \text{ kJ/C-mol}_{\text{Biomass}} \div h)$

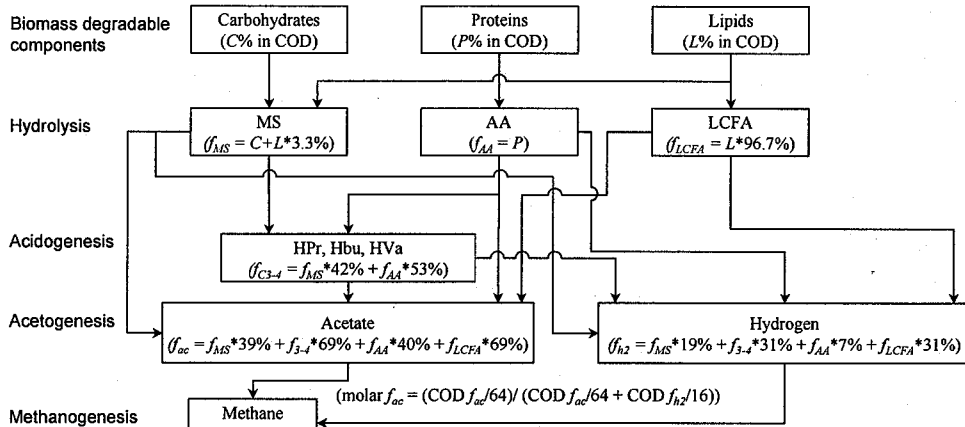


Figure 2 COD flow chart in ADM1 (modified from the original figure)

(f with subscript: internal stoichiometric parameter of individual fraction, e.g.: f_{MS} = fraction of monosaccharides)

b) 酸生成細菌群のバイオマス収率 Y_{Acid}

活性汚泥の加水分解産物から酸生成細菌群(X_{Acid})が増殖し、その過程でメタン生成古細菌群の基質(酢酸/水素)が生成するオーバーオール反応は、式(5)で表される。この内、式中の内部変数 f_{ac} は、酸生成反応で生成する酢酸と水素の比率を mol 基準で表したものである。この f_{ac} は、 X_S 成分の元素組成よりも糖・蛋白質・脂質の構成比率の影響を強く受ける⁵⁾。このことを考慮し、Figure 2に示した ADM1 の反応マップを用い、典型的な活性汚泥の糖：蛋白質：脂質の比率 0.12 : 0.76 : 0.12 (COD/COD)を基に一般的と考えられる $f_{ac} = 0.43$ を得た¹⁵⁾。

また、Heijnen *et al.* (1999)のバイオマス収率の推算式(式(2))は 1 mol/L の反応を基準に作られているから、式(5)の Gibbs エネルギー ΔG は実際の水素分圧を補正した $\Delta G' (= \Delta G + 2.303RT \log[H_2]^{d(1-f_{ac})})$ を用いる必要がある¹²⁾。そこで、プロピオン酸の分解と水素資化性メタン生成古細菌による水素消費が両立する現実的な条件を考慮し、嫌気性消化プロセスの水素分圧 $[H_2]$ に 10^{-4} atm を仮定した⁵⁾。他の成分の濃度は計算結果に極めて限定的な影響しか与えないため、推算式をそのまま使うことができる¹⁶⁾。そこで、この反応において酸生成細菌群が得る Gibbs エネルギー ΔG は、およそ 28.23 kJ/C-mol_{Biomass} となる。

一方、1 ユニットのバイオマスが生成するための増殖要求エネルギーは、好気条件の収支から 236.34 kJ/C-mol_{Biomass} と導かれている。そこで、この値を用いて、嫌気条件である式(5)の反応において 1 ユニットのバイオマスが生成するための h とバイオマス収率は次の手順で求められる。

(1) 嫌気条件の ΔG は 28.23 kJ/C-mol_{Biomass} なので、 $h\Delta G = 236.34 \text{ kJ/C-mol}_{\text{Biomass}}$ より、 $h=8.7 (=236.34/28.23)$ が導かれる。

(2) この $h=8.7$ を式(5)に代入して、酸生成細菌群(X_{Acid})の収率 Y_{Acid} に 0.107 gCOD/gCOD が得られる。

この収率の値は、ADM1 でまとめられた糖からの収率(0.01-0.17)やアミノ酸からの収率(0.058-0.16)の中間的な値であり、また、Sötemann *et al.* (2005) が嫌気性消化プロセスの元素収支から求めた収率(0.1074)に極めて近い¹⁷⁾。

上の手法は、既知である好気条件のバイオマス収率をもとに、バイオマスが増殖するための Gibbs エネルギーをまず求め、次に、これに基づく Gibbs エネルギー収支を利用して、嫌気条件における物質収支における未知数(h)を解くものである。この結果から嫌気条件のバイオマス収率($Y_{Acid}=(1+h)^{-1}$)が導かれる。このことで、好気/嫌気のいずれの条件でも

バイオマス収率に共通の熱力学的根拠が与えられることになる。

c) メタン生成古細菌群のバイオマス収率 Y_M

メタン生成古細菌群のオーバーオールバイオマス収率を求めるには、代謝が全く異なる酢酸資化と水素資化の微生物を分けて考える必要がある。まず、既往の実験式である式(2)を用いて、酢酸の物性である $C = 2$ (C原子の数), $\gamma = 4$ (Cの還元度) から $1/Y_{GX} = 432 \text{ kJ/C-mol}_{\text{Biomass}}$ を得て、式(4)に準じた収支式を作成して酢酸資化性メタン生成古細菌の収率

(Y_{ac})として 0.035 gCOD/gCOD が求まる。また、同様な手法によって、水素資化性メタン生成古細菌の収率(Y_{h2})も 0.068 gCOD/gCOD と見積もられる。これらのバイオマス収率は、ADM1 でまとめられた範囲($Y_{ac} = 0.014\text{--}0.076$, $Y_{h2} = 0.014\text{--}0.183$)であった。

そこで、オーバーオールのメタン生成古細菌群の収率 Y_M は、上で仮定した内部変数 $f_{ac} = 0.43$, Y_{ac} と Y_{h2} より、 0.054 gCOD/gCOD ($= Y_{ac} \times f_{ac} + Y_{h2} \times (1 - f_{ac})$)と導かれる。

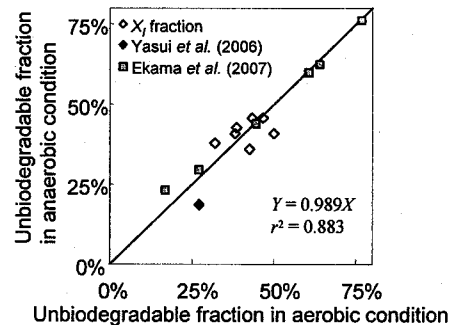
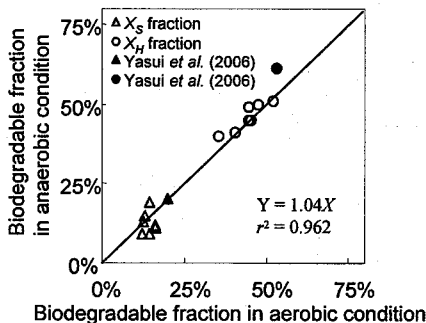


Figure 3 Comparison of X_H , X_S , X_I ratios between aerobic and anaerobic conditions (●, ▼, ◆, ■: Replotted from Yasui *et al.* (2006) and Ekama *et al.* (2007) by modified stoichiometry)

(2) 好気条件と嫌気条件における状態変数の相関

前節で整理した化学量論パラメータ、Table 3ならびにTable 4をもとに、各 dataset のレスピログラムで求めた好気条件と嫌気条件の状態変数をFigure 3にまとめた。図の左のグラフは好気条件と嫌気条件で求めた活性汚泥中の生物分解可能な物質(X_H , X_S)の存在割合を両条件で比較したものである。いくつかの dataset で X_S は $Y=X$ の直線からわずかな乖離がみられたが、これらは活性汚泥中の X_S の存在割合が低いため、分析誤差の影響を受けたものと考えられる。一方の X_H はいずれの dataset でも活性汚泥に50%程度存在しており、両条件で求めた存在割合は極めて近かった。これら X_S と X_H を合わせた固形性生物分解可能な成分の好気条件と嫌気条件における相関係数は0.962で、ほぼ1:1に相関していた。

これらの結果から、活性汚泥中の生物分解可能な成分は、所定の化学量論パラメータ ($Y_H=0.67$, $Y_{Acid}=0.107$, $Y_M=0.054$, $f_i=0.08$) を与えることで好気条件・嫌気条件のいずれのモデルにも共通の状態変数 (X_S , X_H) を与えることができると考えられる。また、図の右のグラフに示した非生物分解性成分(X_I)もいくつかの dataset で $Y=X$ の直線からわずかな乖離がみられただけで、好気条件と嫌気条件で求めた存在割合はほぼ同じであった。

これらのグラフに既往の実験結果(Yasui *et al.* (2006): 回分実験⁷⁾, Ekama *et al.* (2007): 連続実験⁸⁾)を反映するため、これらの解析に使われた化学量論パラメータを式(6)のように本研究で得た値に置きかえて既往の dataset を再プロットした。

$$\begin{cases} X_S = \frac{(1 - Y'_{Acid})(1 - Y'_M)}{(1 - Y_{Acid})(1 - Y_M)} X'_S \\ X_H = \frac{(1 - Y'_{Acid})(1 - Y'_M)(1 - f'_i)}{(1 - Y_{Acid})(1 - Y_M)(1 - f_i)} X'_H \\ X_I = X_{total} - (X_S + X_H) \end{cases} \quad (6)$$

Where, X_S , X_H , X_I : recalculated fraction from the literature data using the stoichiometric parameters in this study (-), X'_S and X'_H : original data in the literature, X_{total} : total sludge organics, Y_{Acid} , Y_M , f_i : stoichiometric parameter in this study (0.107, 0.054, 0.08), Y'_{Acid} , Y'_M , f'_i : stoichiometric parameter used in the literature

Yasui *et al.* (2006)が得た X_H と X_S の dataset では、 X_S がほぼ $Y=X$ の直線上になる一方で、 X_H はわずかに高くプロットされた。 X_H の乖離は、既往の研究で使われた化学量論パラメータのセット ($Y_{Acid}' = 0.08$, $Y_M' = 0.00$, $f_i' = 0.2$) の内、 f_i の値の違いが強く影響したためであった。また、Ekama *et al.* (2007)が得た X_I の dataset は、 $Y=X$ の傾きにほぼ沿ってプロッ

トされ、本研究で得た好気と嫌気の相関とほぼ同じであった。これは、彼らの化学量論パラメータのセット($Y_{Acid}' = 0.113$, $Y_M' = 0.00$, $f_I' = 0.08$)が本研究で用いた値と極めて近かったためである。再プロットした dataset を含めて X_I の回帰計算をおこなうと、好気条件と嫌気条件の相関係数は 0.883 になった。このため、 X_I も好気条件と嫌気条件で 1:1 に対応していると思われ、差し支えないと考えられる。

以上の結果をもとに、好気条件と嫌気条件で共通して用いることができる活性汚泥の分解マップを Figure 4 のように作成した。活性汚泥中の従属栄養微生物 X_H は、自己消化反応によって一定割合(f_I)で不活性成分 X_I を残しながら遅分解の加水分解性成分 X_S を生成する。この Death & regeneration concept に従って、 X_S の外生的な加水分解から基質 $S_F(S_S)$ がつくられる。この加水分解反応は、活性汚泥中の微生物あるいは嫌気性消化汚泥中の微生物によっておこなわれる。これに引き続く基質の異化/同化反応を通して X_S 由来の電子供与体($S_F(S_S)$)が酸化される。このときに生成する Gibbs エネルギーによってバイオマスが増殖する。このバイオマス生成割合は、収

率 $Y_H(Y_{Acid})$ で表される。増殖のバイオマスは、好気の活性汚泥処理プロセスと嫌気の嫌気性消化プロセスでインターフェースを設ける必要上、 X_H と X_{Acid} に区別して書かなければならないが、本質的には同じカテゴリーの状態変数である。この過程で、 S_{O_2} が好気条件で消費される。嫌気条件では、酢酸/水素が生成するとともに、これらはメタン生成古細菌($X_{ac}(X_{h_2})$)によってメタン(S_{ch_4})に転換される。

このマップは、好気条件と嫌気条件で化学量論パラメータの収率 Y と動力学パラメータの数値だけが異なり、不活性成分の生成割合 f_I とそれぞれの反応段階における速度式の構造(Contois type, Monod type, First-order type)は共通するとみなしている。このように考えれば、活性汚泥の加水分解段階を両モデルのインターフェースにすることができ、ASM の出力(汚泥組成)を ADM1 の入力に直接用いることが可能になる。これらのことは、Yasui *et al.* (2006) と Ekama *et al.* (2007) が最近指摘した活性汚泥処理プロセスと嫌気性消化プロセスの数学的統合の可能性について、この仮説が妥当なことを化学量論パラメータの熱力学的共通性によって示したものである。

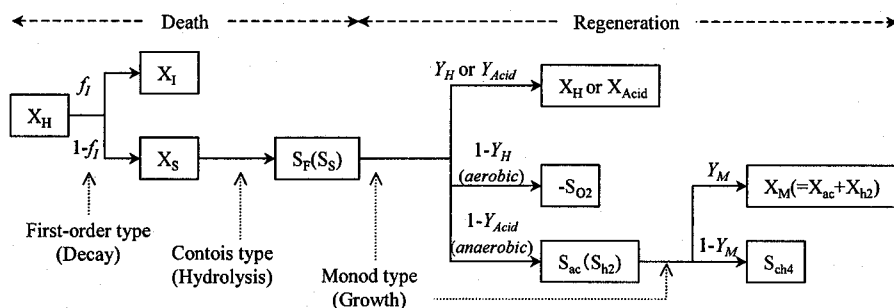


Figure 4 A mutual map for decomposition of activated sludge under aerobic and anaerobic condition

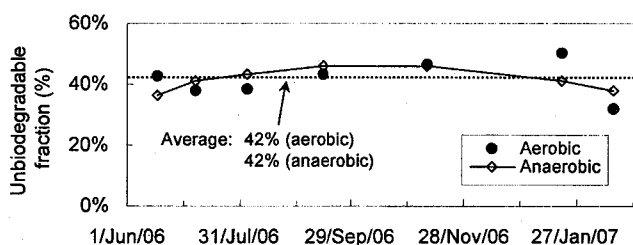


Figure 5 Seasonal variation of unbiodegradable fraction in Tohkamachi wwtp

Table 5 Values of kinetic coefficients for Tohkamachi wwtp

Parameter	Aerobic condition*	Anaerobic condition*
Maximum specific hydrolysis rate, k_h (day^{-1})	3.0 (1.2 – 5.0)	2.4 (0.4 – 6.0)
Half-saturation coefficient for hydrolysis of X_S , K_X (-)	0.071 (0.035 – 0.20)	0.071 (0.035 – 0.20)
Decay rate, b_H (day^{-1})	0.79 (0.50 – 1.2)	0.27 (0.15 – 0.40)
Anaerobic hydrolysis reduction factor for X_H , η_{an} (-)**	nil	0.07

* Average, (Minimum - maximum) kinetic values observed in the experiments at 35 °C, ** Yasui *et al.* (2006)

(3) 活性汚泥の組成と動力学パラメータ

最後に、通年で活性汚泥を採取した下水処理施設の dataset (TJu, TJL, TAU, TSe, TNo, TJa, TFe)をもとに、活性汚泥中の非生物分解性成分(X_I)の季節変化ならびに生物分解性成分の分解に関わる動力学パラメータをFigure 5とTable 5にそれぞれ示す。この下水処理施設の X_I は年間を通して大きく変化することはない、常に活性汚泥中のおよそ 40%を占めていた。これに対し、動力学パラメータは採取試料毎に多少の開きがあり、特に X_S に関する最大加水分解速度定数は活性汚泥試料でやや異なった。この理由は明らかでないが、 X_S の源の一つである下水中の固形物の組成が季節的に変化することが一因に考えられる。ただし、回分実験の結果で認められたように、 X_S は分解されやすく嫌気性消化の汚泥にはほとんど残らないので、このパラメータ変化は嫌気性消化槽の消化率に殆ど影響を与えない。

一方の X_H の自己消化速度 b_H は、年間を通して比較的一定しており、年間を通して投入した活性汚泥の微生物のおよそ 90%が嫌気性消化槽内で分解していると推定される。興味深いことに、嫌気条件の b_H は好気条件よりも低くなる傾向があり、これは Yasui *et al.* (2006)の報告と一致していた⁷⁾。この現象を導く因子は不明であるものの、好気条件と比較して、嫌気条件では細菌を捕食してバイオマスを消化する微小動物の活性が低いことが理由のひとつに考えられる¹⁸⁾。また、これ以外にも、嫌気条件の方が菌体の成分を維持代謝するためのエネルギーが低く済むと考えることで説明できる可能性がある。例えば、活性汚泥の微生物は、嫌気条件になると好気の電子伝達系に関わる多種の酵素群を維持することなく、発酵を行ういくつかの酵素群だけを用いると考えれば、嫌気条件で b_H が低くなる理由を合理的に説明できる。

5. 結論

活性汚泥固形物の生物分解を好気条件と嫌気条件で共通のモデル構造で表すことを目的に、複数の活性汚泥試料を用いた回分的な呼吸速度分析によって活性汚泥成分の分解パターンを調べた。この検討で明らかになったことは以下の通りである。

1) 活性汚泥中の固形性生物分解性成分は、嫌気性消化モデル(ADM1)においても活性汚泥モデル(ASM)の状態変数である X_H と X_S の和で表すことができる。また、嫌気性消化プロセスの X_I の濃度は好気反応で求められる X_I とほぼ 1:1 に対応し

た。これらのことから、汚泥の加水分解段階を両モデルのインターフェースにすれば ASM の出力(汚泥組成)を ADM1 の入力に直接用いる統合モデルの構築が可能になると考えられる。

2) ASM1 の Death & regeneration concept は、嫌気性消化プロセスにおける活性汚泥微生物の嫌気的な分解と、それに伴う酸生成細菌群の増殖を表す反応表現にも拡張可能であった。これをもとに、 X_S からのバイオマス収率を好気と嫌気のいずれの条件でも共通の熱力学的理論によって矛盾無く説明することができた。

謝辞：本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)によるバイオマスエネルギー高効率転換技術開発プロジェクトの一環でおこなわれた。

参考文献

- 1) Copp, J.B., Spanjers, H. and Vanrolleghem, P.A. : Respirometry in control of the activated sludge process: benchmarking control strategies. *IWA Scientific and Technical report* No.11, IWA, ISBN: 1 900222 51 5, 2002
- 2) Copp J.B., Jeppsson U. and Rosen C.: Towards an ASM1-ADM1 State Variable Interface for Plant-wide Wastewater Treatment Modeling. In: *Session 58 in Water Environment Federation Conference, WEFTEC 2003*, Los Angeles, California, USA, 2003
- 3) Vanrolleghem, P.A., Rosen, C., Zaher, U., Copp, J., Benedetti, L., Ayesa, E. and Jeppsson, U. : Continuity-based Interfacing of Models for Wastewater Systems Described by Petersen matrices, *Wat.Sci.Tech.*, Vol.52 No.1-2, pp. 493-500, 2005
- 4) Volcke, E.I.P., Loosdrecht, M. and Vanrolleghem, P.A. : Continuity-based Model Interfacing for Plant-wide Simulation: A General Approach. *Wat.Res.*, Vol.40, pp. 2817-2828, 2006
- 5) Henze, M., Gujer, W., Mino, T. and van Loosdrecht, M.C.M.: Activated Sludge Models ASM1, ASM2, ASM2D, ASM3. *IWA Scientific and Technical report* No.9, IWA, ISBN: 1 900222 24 8, 2000
- 6) Batstone, D.J., Keller, J., Angelidaki, I., Kalyuzhnyi, S.V., Pavlostathis, S.G., Rozzi, A., Sanders, W.T.M., Siegrist, H. and Vavilin, V.A.: Anaerobic digestion model No.1. (ADM1). *IWA Scientific and Technical report* No.13, IWA, ISBN: 1 900222 78 7, 2002
- 7) Yasui, H., Sugimoto, M., Komatsu, K., Goel, R., Li, Y.Y., and Noike, T. : An Approach for Substrate Mapping between ASM and ADM1 for Sludge Digestion. *Wat.Sci.Tech.*, Vol.54, No.4, pp. 83-92, 2006
- 8) Ekama, G.A., Sötemann, S.W. and Wentzel, M.C. : Biodegradability of Activated Sludge Organics under Anaerobic Conditions. *Wat. Res.* Vol. 41, pp. 244-252, 2007
- 9) Suvilampi J., Lehtomäki A. and Rintala J.: Comparative Study of Laboratory-scale Thermophilic and Mesophilic Activated Sludge Process. *Wat. Res.*, Vol.39, pp.741-750, 2005
- 10) Guwy, A.J. : Equipment used for Testing Anaerobic Biodegradability and Activity. *Reviews in Environmental*

Science and Biotechnology, Vol.3, No.2, pp.131-139, 2004

- 11) Heijnen, J.J., van Dijken J.P. : In Search of a Thermodynamic Description of Biomass Yields for Chemotrophic Growth of Microorganisms. *Biotechnol. Bioeng.* Vol.39, pp.833-85, 1992
- 12) Heijnen, J.J. : Encyclopedia of Bioenergetics of microbial Growth. In: *Bioprocess Technology: Fermentation, Biocatalysts and Bioseparation*, pp. 267-291, John Wiley & Sons Inc. ISBN 0-471-13822-3, 1999
- 13) McCarty, P.L. : Thermodynamics of Biological Synthesis and Growth. *Advances in Water Pollution Research*. Vol.2, pp.169-198, 1964
- 14) Speece, R.E. : Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters. *Archae Press*: USA, ISBN 0-9650226-0-9, 1996
- 15) Li, Y.Y. and Noike, T. : Upgrading of Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge by Thermal Pretreatment. *Wat.Sci.Tech.* Vol.26, No.3-4, pp.857-866, 1992
- 16) Thauer, R.K., Jungermann, K. and Decker, K. : Energy Conservation in Chemotrophic Anaerobic Bacteria. *Bacteriological Reviews*. Vol.41, No.1. pp.100-180, 1977
- 17) Sötemann, S.W., Ristov N.E., Wentzel M.C. and Ekama G.A. : A Steady State Model for Anaerobic Digestion of Sewage Sludges. *Water SA*, Vol.31, No.4, pp. 511-527, 2005
- 18) van Loosdericht, M.C.M. and Henze, M. : Maintenance, Endogenous Respiration, Lysis, Decay and Predation. *Wat.Sci.Tech.*, Vol.39, No.1, pp.107-117, 1999

(2007. 5. 25 受付)

ASM State Variables as Interface for Modelling of Anaerobic Digestion of Activated Municipal Sludge

Hiddenari YASUI¹, Kazuya KOMATSU¹, Rajeev GOEL¹,
Yu-You LI² and Tatsuya NOIKE³

¹Kurita Water Industries Ltd

²Department of Civil Engineering, Tohoku University

³Advanced research Institute, Nihon University

Modifications of entry organic fraction in Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1) was studied to improve continuity from activated sludge process to the subsequent anaerobic digestion process. In this paper, fractions of X_S , X_H and X_I defined by ASM were compared with those measured under anaerobic condition. Eight datasets from author's batch experiments and seven datasets from literatures were used for the comparison. It was found that respective ASM state variables were well correlated to those under anaerobic condition, indicating X_C and X_I in current ADM1 structure could be replaced with the three ASM constituents. To explain the fate of X_H in the anaerobic condition, death-regeneration concept was applied where anaerobes grow from the anaerobically decayed X_H with low yield constants that were elaborated through available information of ASM and thermodynamic calculation. As the stoichiometrics have a mutual background, the response of COD compounds in decay stage is possible to use under both aerobic and anaerobic conditions.