

酸素消費速度を用いた活性汚泥濃度及び溶解性有機物質濃度のプロセス計測

横浜国立大学工学部 朝倉 祝治 木村 誠宏

電気化学計器開発部 ○江藤 幹愛

1. 緒言

微生物培地における増殖を記述する Monod 式を、微生物の酸素消費速度が有機物質消費速度に比例するという仮定のもとに展開し、有機物質濃度変化に対する酸素消費速度の過渡応答を表わす式を導いた。そして、微生物の酸素消費速度と微生物濃度や有機物質濃度との関係を明らかにした。人工下水（コーン・スティーブ・リッカー）で馴養した活性汚泥系の挙動は、これらの関係を満足した。さらに、ここで得られた知見をもとに、酸素消費速度の連続計測装置を考案した。これを、下水処理場の活性汚泥に適用したところ、乾燥重量法により求めた M L S S および B O D₅・C O D と良い相関関係が得られた。本手法は、活性汚泥中の微生物濃度や排水中の有機物質濃度をプロセスで連続検知するために、有効であると考えられる。

2. 理論¹⁾

Monod²⁾ は、酵素反応速度論で用いられる Michaelis-Menten 式の類推から、微生物生態系の増殖は、(1) 式で表わされることを提案した²⁾。

$$\mu = \mu_m \frac{S}{K_s + S} \quad (1)$$

ここで μ は、比増殖速度、 μ_m は、その最大値、 S は、基質濃度、 K_s は、飽和定数である。比増殖速度は、 X を微生物濃度、 t を時間とすれば、

$$\mu = \frac{1}{X} \frac{dX}{dt} \quad (2)$$

で与えられる。ここで、 Y を増殖収率とすれば、基質消費速度 $-dS/dt$ と増殖速度 dX/dt の間には、

$$\frac{dX}{dt} = -Y \frac{dS}{dt} \quad (3)$$

の関係がある。(1)式は、定常状態にある微生物生態系に対して適用できることが知られている^{3,4)}。一方、非定常状態にある微生物生態系では、系内の酵素の生成反応が、基質濃度の変化に十分追従せず、基質濃度変化に対する増殖速度は、遅れを生じる³⁾。この現象は増殖速度ヒステリシスと呼ばれている⁵⁾。一般に、この増殖速度ヒステリシスのために非定常状態においては、(1)式は、適用できないとされてきた³⁾。しかし、基質濃度変化に対する応答が十分速い系に対しては、非定常状態においても近似的に、(1)式が適用できる可能性がある。基質に十分馴致した系は、その可能性がある。今、定常状態に対する(1)式が、近似的に非定常状態についても成り立つとすれば、(1)式、(2)式、(3)式より、

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{\mu_m}{Y} \frac{S}{K_s + S} X \quad (4)$$

の微分方程式が成り立つ。ここで、 μ_m 、 Y 、 K_s は、定数である。 X は、微生物が基質を消費すれば増加していくと考えられるが、短い時間で実験を終了するとすれば、その変化は、無視できるであろう。 X は、定数とする。次に内生呼吸状態にある系に、 $t=0$ において系内の基質濃度が S_0 になるように、基質を添加した場合を考える。すなわち、

$$t < 0 \text{ の時 } S = 0, \quad t = 0 \text{ の時 } S = S_0, \quad t > 0 \text{ の時 } S \text{ は non-restrictive} \quad (5)$$

の条件で、(4)式を解くことにする。 S の大きさにより、次の2つの場合について解析解が得られる。

(1) $K_s \gg S$ の場合

(4) 式を, (5) の条件で解くと,

$$S = S_0 \exp\left(-\frac{\mu_m X}{YK_s} t\right) \quad (6)$$

が得られる。基質は, 必ずある割合で酸素を消費しながら減少していく。基質による酸素の消費速度を単位微生物当たりについて r_{sub} とすれば, a を換算定数として,

$$r_{sub} = -a \frac{1}{X} \frac{dS}{dt} \quad (7)$$

と表わせる。酸素は, その他にも内生呼吸によって消費される。そこで, 実測される酸素消費速度 r_{obs} は, 内生呼吸速度 r_{end} を考慮して

$$r_{obs} = r_{sub} + r_{end} \quad (8)$$

となる。(6) 式と (7) 式から

$$r_{sub} = a S_0 \frac{\mu_m}{YK_s} \exp\left(-\frac{\mu_m X}{YK_s} t\right) \quad (9)$$

が得られる。(9) 式の指数項に現れる時定数を, τ とすれば,

$$\tau = YK_s / \mu_m X \quad (10)$$

である。

(2) $K_s \ll S$ の場合

(4) 式は, (7) 式により

$$r_{sub} = a \mu_m / Y \quad (11)$$

となる。密閉系では, 酸素の消費量は, 系内の溶存酸素濃度 $[DO]$ の減少分に等しい。したがって,

$$r_{sub} = -\frac{1}{X} \left(\frac{d[DO]}{dt}\right)_{sub} \quad (12)$$

と表わされる。(11) 式は,

$$-\left(\frac{d[DO]}{dt}\right)_{sub} = a \frac{\mu_m}{Y} X \quad (13)$$

となる。

3. 実験方法

人工下水であるコーン・スティーブ・リッカーに十分馴致している活性汚泥を空曝気馴養し, 内生呼吸状態にする。その状態の呼吸速度を r_{end} とする。基質であるコーン・スティーブ・リッカーを添加し, その後の呼吸速度を数分間隔で測る。呼吸速度は, 馴養槽より分取した活性汚泥溶液を, 350 ml のフラスコ内に密閉し, 溶存酸素計を用いてその系内の溶存酸素濃度の減少速度から求めた。系内の溶存酸素濃度が低い場合は, 空気曝気により, 溶存酸素濃度を飽和値付近まで高めてから測定を始めた。呼吸速度 r_{obs} は,

$$r_{obs} = -\frac{1}{X} \frac{d[DO]}{dt} \quad (\text{mg O}_2 / \text{h} / \text{g M L S S}) \quad (14)$$

の関係から求めた。馴養槽および測定系の温度は, $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ に設定した。活性汚泥濃度は, 乾燥重量法による M L S S^6 で表わした。また, 基質濃度は, 100°C 過マンガン酸カリウム法による C O D^6 で表わした。

4. 結果

4-1 少量の基質を添加した場合 ($K_s \gg S$)

Fig 1 に基質消化に用いられた酸素消費速度の対数 $\log(r_{sub})$ と時間 t の関係を数例示す。So が、6.8 (mgCOD) 以下の実験に対して、 r_0 と τ を定数として、

$$r_{sub} = r_0 \exp(-t/\tau) \quad (1)$$

が成り立つことが分かった。 r_0 と So の関係を Fig 2 に示す。 r_0 と So は、よく比例することが見い出され

$$r_0 = 1.5 S_0 \quad (2)$$

が得られた。 τ を $1/X$ に対してプロットすると Fig 3 に示した通り、原点を通る直線が得られ、

$$\tau X = 0.4 \text{ l (gMLSS} \cdot \text{h/l)} \quad (3)$$

であった。これらの関係は、(9)式と(10)式に一致する。

今、K を定数として、(10)式を一般的に

$$r_0 = k S_0 \quad (4)$$

と置く。(4)式より r_0 は、 $t=0$ のときの r_{sub} である。したがって、(4)式は、(10)式を用いて、

$$-\left(\frac{d[DO]}{dt}\right)_{sub} = k X S_0 \quad (5)$$

と表わされる。(5)式は、微生物濃度または、有機物質濃度のどちらか一方が既知の場合、微生物の酸素消費速度を測定すれば、有機物質濃度または、微生物濃度が知れることを示している。

4-2 多量の基質を添加した場合 ($K_s \ll S$)

Fig4 に基質消化に用いられた酸素消費速度の対数 $\log(r_{sub})$ と時間 t の関係を数例示す。So が、15~170 (mgCOD/l) の範囲の実験に対して、

$$r_{sub} = 29.4 \text{ (mgO}_2 \text{ / gMLSS/h)} \quad (6)$$

が得られた。 r_{sub} は、基質濃度および微生物濃度によらず一定であった。Fig5 に溶存酸素濃度の減少速度 $-(d[DO]/dt)_{sub}$ と微生物濃度 X の関係を示す。

$$-\left(\frac{d[DO]}{dt}\right)_{sub} = 29.4 X \quad (7)$$

これらの関係は、(11)式と(13)式に一致する。

5. 考察

5-1 Monod 式の拡張

Monod式は、増殖速度ヒステリシスのため非定常状態では適用できないとされていた。しかし、人工下水であるコーン・スティープ・リッカーで馴養した活性汚泥は、基質濃度変化に対する応答が速いので増殖速度ヒステリシスを生じることがなく、非定常状態においても Monod式が適用できることが明らかとなった。その結果、(10)式、(13)式、(18)式に示したように、微生物の酸素消費速度を測定することで、微生物濃度や有機物質濃度を容易に知ることのできる手法を見い出した。

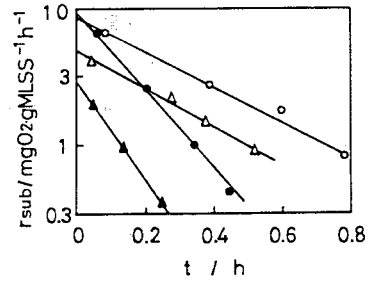


Fig.1 Change in respiration rate, addition of a small of substrate

So(mgCOD/l) X(gMLSS/l)

○	6.8	1.510
●	6.8	2.265
△	5.0	1.273
▲	2.2	2.584

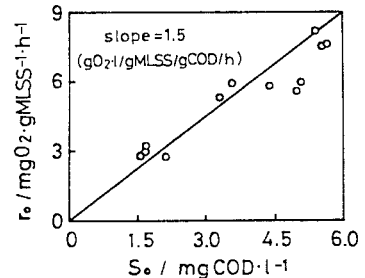


Fig.2 Relation between respiration rate at $t=0$ and S_0

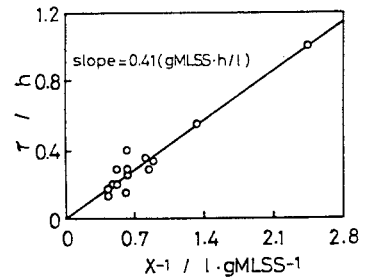


Fig.3 Dependence of time constant on inverse of MLSS

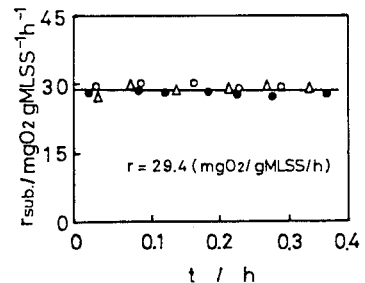


Fig.4 Change in respiration rate, addition of a large amount of S_0

So(mgCOD/l) X(gMLSS)

○	132.8	0.678
●	99.6	1.592
△	132.8	1.998

5-2 酸素消費速度の連続計測装置

本報で提案した手法を用いて、活性汚泥濃度および有機物質濃度を迅速簡便に測定するために、酸素消費速度の連続計測装置を考案した。Fig.6にこれを示す。装置は、2本の酸素電極と定量ポンプおよび混合槽で構成されている。活性汚泥溶液は、始めA槽で空気と十分混合され内生呼吸状態になる。B槽では、基質が添加される。定量ポンプGにより活性汚泥溶液は、カラムE内に導入される。活性汚泥溶液の溶存酸素濃度は、カラムを通過する間に低下する。この時の溶存酸素濃度の減少分を、カラム前後に設置したCとDの2つの酸素電極の出力差より求める。2つの酸素電極の出力を各々 $[DO]_C$ 、 $[DO]_D$ とすれば酸素消費速度 $-d[DO]/dt$ は、カラム通過時間を Δt として、近似的に次式で表わされる。

$$\frac{d[DO]}{dt} = \frac{[DO]_D - [DO]_C}{\Delta t} \quad (2)$$

5-3 下水処理場への応用

Fig.6に示した装置を用いて下水処理場の活性汚泥濃度および流入下水中の有機物質濃度の測定を試みた。下水は、生活系下水である。測定には、 θ 式を用いる手法を適用した。活性汚泥濃度の測定の場合、添加基質として、その活性汚泥溶液に流入する流入下水を用いた。活性汚泥濃度は、乾燥重量法で求めたMLSSで評価した。また、有機物質濃度は、BOD₅およびCOD値で評価した。各々の結果をFig.7およびFig.8に示す。本手法が、下水処理場の活性汚泥濃度および有機物質濃度の測定にも有効であることが見いだされた。

参考文献

- 1) 朝倉, 江藤, 電気化学と工業物理化学 50, 4 (1982)
- 2) J.Monod, Ann.Rev.Microbial 3, 371 (1949)
- 3) L.M.Chase, Biotech. & Bioeng. 14, 10 (1977)
- 4) J.H.Shervard, J.WPCF 49, 9 (1977)
- 5) C.H.Perret, J.gen.Microbial 22, 2 (1960)
- 6) J I S K O 1 0 2 (1981), P.25, P.33

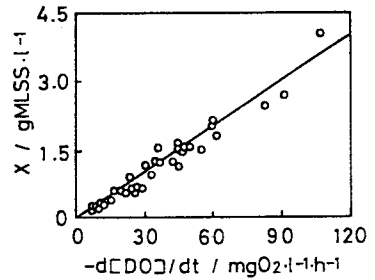


Fig.5 Relation between rate of decrease in dissolved oxygen concentration and MLSS

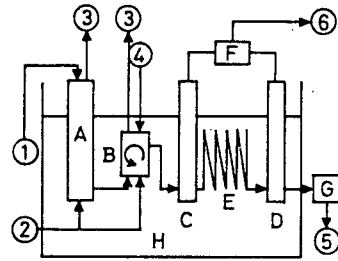


Fig.6 Scheme of the monitor: (1)sampling, (2)air inlet, (3)air exhaust, (4)injection, (5)exhaust (6)signal output, (A)sludge conditioner, (B)mixer, (F)electrical substractor, (G)flow regulator, (H)thermostatical container

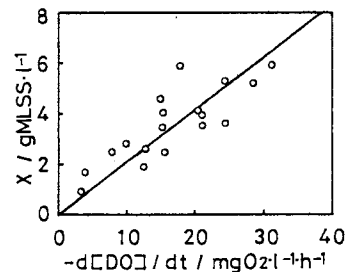


Fig.7 MLSS calibration curve of activated sludge in sewerage

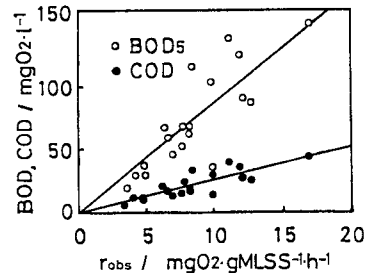


Fig.8 Calibration curve of concentration of organic compounds in wastewater