

水中の溶存酸素消費過程に関する確率論的考察

STOCHASTIC ANALYSIS ON THE PROCESS OF DISSOLVED OXYGEN CONSUMPTION IN WATER

東野 誠¹・神田 徹²
Makoto HIGASHINO and Tohru KANDA

¹正会員 博(工) 大分工業高等専門学校講師 土木工学科 (〒870-0152 大分市大字牧1666)

²フェロー会員 工博 神戸大学教授 工学部建設学科 (〒657-8501 神戸市灘区六甲台町1-1)

The process of dissolved oxygen (DO) consumption and decrease in dissolved substance which consumes DO in water are investigated theoretically by using the concept of stochastic differential. A model to describe the time variation of DO consumption and COD which is an index of dissolved organic compounds decrease is formulated. Laboratory experiments are performed in order to examine the characteristics of the time variation of DO consumption and COD decrease. The experimental results show that the time variation includes the component which fluctuates stochastically. We also attempt to simulate the process of DO consumption and COD decrease. It seems that the proposed model can replicate the tendency of the process which includes both the deterministic and stochastic components.

Key Words : *dissolved oxygen consumption, time series analysis, stochastic differential equation, water quality*

1. はじめに

水環境問題に係わる議論が高まっている昨今、河川・貯水池・海域等の水質を良好に保つのみならず、洪水等の自然的要因や堰、人工島等の人為的要因によって水域の環境条件が変化する場合には、流況や水質がどのように変化するかを予測することも重要な課題である。

コンピュータの性能が飛躍的に向上している今日では、流れ場を高い精度で再現することは困難な問題ではなくなりつつある。また、流れ場の再現とともに水質シミュレーションが盛んに行われているが、水質変化を流れ場ほどには精確に再現できていないのが現状である。これは、水・底泥間での溶存酸素(DO)や栄養塩の移動というような境界面を通しての物質移動過程に関して未解明な点が多いことに加えて、水質変化過程が本来有する不確定性に起因するものと思われる。古くから検討が行われている水中の有機物質の減少過程、あるいは、DO消費過程を想起しても、これらは化学的要因や種々の微生物が関与する複雑な過程である。近年、このような水質の問題に対して、現地観測、室内実験、数値解析等によって研究が進められ、種々の水質変化過程のモデル化が行われるとともに、このモデルによって水質変化を定

性的にはシミュレートすることが可能になりつつある¹⁾。これらのモデルでは多くのモデル定数を適切に与える必要があるが、この定数の値は水域ごとに異なるケースも多く、一意的に定められない場合がある。そこで、本研究では、水質変化過程に内在する不確定性要素を確率的成分ととらえる立場から、水中の有機物質の減少とそれに伴うDO消費過程の解析に確率論的方法を導入して基礎的な検討を行った。なお、水質の変動に対して確率論的考察を加えた研究例は非常に少ない²⁾。

解析にあたっては、水質変化過程は決定論的法則に従う確定的成分と偶発的な生起を表す確率的成分からなると考え、確率微分概念を用いて有機物質の減少過程を定式化した。次に、DO消費過程に対しても、確率微分概念を応用した解析を行うとともに、有機物質の減少過程の解析結果と対応させてDO消費過程を確定的成分および確率的成分を表すパラメータの関数として定式化した。次に実水域において試料を採水し、室内において有機物質の減少、およびDO消費に関する基礎実験を行い、有機物質とDOの時系列を解析して、その構造を調べた。また、時系列構造の解析から得たパラメータを用いて、上述の確率論的考察より構成したモデルによる水質変化過程の再現を試みた。

2. 水中のDO消費過程に関する理論的考察

(1) 水中の有機物質の減少過程, DO消費過程について

河川等の水質汚濁に関して水中の有機物質の減少やDO消費過程を解析する場合、従来は決定論的立場からモデル構成が行われている。すなわち、溶解性有機物質の水中での時間変化は次の一次反応速度式で表される³⁾。

$$\frac{dL}{dt} = -k_1 L \quad (1)$$

ここに、 L : 有機物質の濃度(mg/l)であり、通常、BODが用いられる。また、 k_1 (1/day)は脱酸素係数である。

定式化に際しては、一様な流れの中に有機物質を含む汚濁水が排出され、その水流に汚濁物が完全に混合すると仮定されている。また、水中の溶解性有機物質の微生物による分解が想定されているが、微生物の増殖等は考慮されていない。

時刻 $t=0$ での L を L_0 とすれば、式(1)より次式を得る。

$$L = L_0 e^{-k_1 t} \quad (2)$$

水中の有機物質の増減に関与する過程としては、溶解性有機物質の微生物による分解、粒子態有機物質の加水分解、脱窒、硫酸還元、浮遊性有機物質の河床材料への吸着、沈殿、堆積等が考えられる。式(2)は、このような複雑多岐に亘る過程を1つの式で表したものであり、研究が進み各過程ごとに定式化が行われている昨今では非常に簡単なモデルといえる。なお、以降の解析では溶解性有機物質の挙動に着目することとし、浮遊性有機物質については考慮しない。

次に、DOに関して、水中のDOは溶解性有機物質の微生物による分解、アンモニア酸化細菌や亜硝酸酸化細菌によるアンモニア性窒素および亜硝酸性窒素の酸化等に伴って消費される。水中のDOの収支は、上述のBODを用いれば飽和値からの酸素不足量を D (mg/l)として、次式で表される。

$$\frac{dD}{dt} = k_1 L - k_2 D \quad (3)$$

$$D = C_s - C \quad (4)$$

ここに、 C : 溶存酸素濃度(mg/l)、 C_s : 飽和溶存酸素濃度(mg/l)、 k_2 : 再曝気係数(1/day)である。

$t=0$ での D を D_0 とすれば、式(3)より次式を得る。

$$D = \frac{k_1 L_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) + D_0 e^{-k_2 t} \quad (5)$$

後述(3.)するように、本研究では培養瓶中での有機物の減少、およびDO消費過程について検討を行う。その際、溶解性有機物質を表す指標としてCOD_{Mn}を用いる。

この場合、上述のように有機物質の減少過程には様々な要因が関与するが、決定論的立場からは式(1)が成立するものとする。一方、DOに関しては、大気から水中への酸素の移動、すなわち再曝気を考慮しなくてもよいので、式(3)の右辺第2項は不要となる。また、水質指標としてBODを用いないので、右辺第1項のDO消費速度を $k_1 L$ とすることはできない。これについては、別途検討を加える。

(2) 水中の有機物質の減少過程に関する確率論的考察

水中の有機物質の減少過程、およびDO消費過程に対しては従来、上述(2. (1))のモデルが用いられている。しかしながら、有機物質の減少過程に関する実験結果によると、測定値は不規則な変動成分を含んでおり、これは式(2)では表現し得ない不確定成分が内在することを示唆する。

そこで、本研究では、水中の有機物質の減少過程は式(2)で表されるような確定的成分に加えて、不確定成分をも含む過程であると考え、次式で表す。

$$\frac{dL}{dt} = (-k + \alpha x_t) L \quad (6)$$

ここに、 k [1/T]: 反応速度定数(確定的成分)、 x_t [1/T^{1/2}]: 正規分布に従う独立性確率変量、 σ [1/T^{1/2}]: 定数である。なお、定式化に際して、式(6)中の確率的成分は、微生物分布の不確定性に起因するものと考えている。

式(6)を解くにあたって、以下のように変形する。

$$\frac{dL}{L} = -k dt + \sigma dB_t \quad (7)$$

上式において、形式的に $dB_t/dt = x_t$ としてある。

ここでは伊藤による確率微分概念⁴⁾を用いて式(6)を解くことにする。いま、 B_{t_j} をブラウン運動(ウィーナー過程)とする。すなわち、

$$B_{t_{j+1}} - B_{t_j} = \sqrt{\delta t_j} W_{t_j}$$

ここに、 $\delta t_j (= t_{j+1} - t_j)$: タイムステップ、 W_{t_j} :

$N(0, 1)$ に従って変動する白色雑音過程である。なお、

B_{t_j} および W_{t_j} は以降、それぞれ B_j , W_j と記す。

また、 X がウィーナー過程を一般化した伊藤過程

$$dX = u(X, t)dt + v(X, t)dB_t$$

に従って変動しているとする。上式において $u(X, t)$, $v(X, t)$ はそれぞれ X および t の関数である。伊藤によるとこのとき X と t の関数 $f(X, t)$ の動きは次式で表される⁴⁾。

$$df = \frac{\partial f}{\partial t} dt + \frac{\partial f}{\partial X} dX + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial X^2} (dX)^2$$

$$= \left[\frac{\partial f}{\partial X} u(X, t) + \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial X^2} \{v(X, t)\}^2 \right] dt + \frac{\partial f}{\partial X} v(X, t) dB_t \quad (8)$$

上式において、以下のようにある。

$$\left. \begin{aligned} dt \cdot dt &= dt \cdot dB_t = dB_t \cdot dt = 0 \\ dB_t \cdot dB_t &= dt \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

式(7)を積分すれば、以下のようにある。

$$\int_0^t \frac{dL}{L} = -k \int_0^t dt + \sigma \int_0^t dB_t$$

$$= -kt + \sigma B_t \quad (10)$$

式(10)の左辺を求めるために、式(8)を関数

$$f(t, L) = \ln L$$

に適用すれば、 L の時間変化は次式で表される。

$$L = L_0 \exp \left\{ \left(-k - \frac{1}{2} \sigma^2 \right) t + \sigma B_t \right\} \quad (11)$$

上式において、前述(2. (1))のように $t=0$ での L を L_0 とした。なお、上式(11)の誘導過程は付録-1に示してある。

(3) 確率論的考察に基づくDO消費過程の定式化

水中の溶解性有機物質の減少過程に対して確率論的考察を加え、式(11)のように定式化した。一方、DOに関して、従来の決定論的解析(2. (1))では有機物質の指標としてBODが用いられてきたが、後述(3.)のように本研究では、有機物質の指標として短時間で測定できる化学的酸素要求量(COD_{Mn})を用いる。このCOD_{Mn}測定の際に用いる酸化剤過マンガン酸カリウムは、有機物質以外に亜硝酸塩、硫化物等によっても消費される。一方、有機物質の中にはこの方法によってほとんど酸化されないものもある。そこで、ここではDO消費をCOD_{Mn}で代表される物質による消費と、それ以外の要因によるDO消費とに分けて考えることにする。すなわち、DO濃度 C をCOD_{Mn}の濃度 L と時間 t の関数とする。

L が前述(2. (2))の式(7)で表される伊藤過程に従うとすれば、 L と t の関数である $C(L, t)$ は、式(8)より、次式で表される。

$$dC = \left\{ \frac{\partial C}{\partial t} - kL \frac{\partial C}{\partial L} + \frac{1}{2} \sigma^2 L^2 \frac{\partial^2 C}{\partial L^2} \right\} dt + \sigma L \frac{\partial C}{\partial L} dB_t \quad (12)$$

次に、式(7)を次式のように書き直す。

$$dL = -kLdt + \sigma LdB_t \quad (13)$$

上式(13)に $-\partial C / \partial L$ を掛けて式(12)に辺々加えれば、次式を得る。

$$dC - \frac{\partial C}{\partial L} dL = \left\{ \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{1}{2} \sigma^2 L^2 \frac{\partial^2 C}{\partial L^2} \right\} dt \quad (14)$$

このように、 $dC - \partial C / \partial L \cdot dL$ という量を考えれば、式(12)の右辺第3項の確率的な変動項 dB_t が消去され、 dt 時間における確定的な瞬間的挙動が得られる。すなわち、この dt 時間の間は確率的な変動を考えなくてもよいので、上式(14)の左辺第2項の dL は式(13)で右辺第2項を無視すれば、次式で表される。

$$dL = -kLdt \quad (15)$$

一方、最近の研究によると溶解性有機物質の分解に伴うDO消費速度は溶解性有機物質濃度、DO濃度、好気性従属栄養菌体濃度等の関数であり、各反応の基質のMonod型で表現される¹⁾。本研究では、水中に溶解性有機物質およびDOが十分に存在する場合($C \gg 0$, $L \gg 0$)を想定しているので、ここでは、DO消費速度に及ぼすDOおよび有機物質濃度の影響は僅かであり一定値で近似し得ると仮定する。このとき、 dt 時間におけるDOの変化量 dC は r を定数として次式で表される。

$$dC = -r dt \quad (16)$$

式(15)、(16)を式(14)に代入して整理すれば、次式を得る。

$$\frac{\partial C}{\partial t} - kL \frac{\partial C}{\partial L} + \frac{1}{2} \sigma^2 L^2 \frac{\partial^2 C}{\partial L^2} + r = 0 \quad (17)$$

上式(17)は、確率的変動成分を含む溶解性有機物質 L の時間変化が式(7)で与えられるとき、この L と時間 t の関数 C の満たすべき偏微分方程式である。

境界条件は

$$t = 0 \text{ において } C = C_0 \quad (18, a)$$

$$t = T \text{ において } C = 0 \quad (18, b)$$

式(17)を式(18)の境界条件の下に解けば、 L が確率的に変動する場合の C の時間変化が次式で表される。なお、解の誘導過程は付録-2に示してある。

$$C = (C_0 - rT) \cdot \frac{\int_0^L e^{-\eta^2} d\eta - \sqrt{\pi}/2}{\int_0^T e^{-\eta^2} d\eta - \sqrt{\pi}/2} + r(T - t) \quad (19)$$

ここに、

$$\eta = \frac{\ln L - (k + \frac{1}{2} \sigma^2)(T - t)}{\sigma \sqrt{2(T - t)}} \quad (20)$$

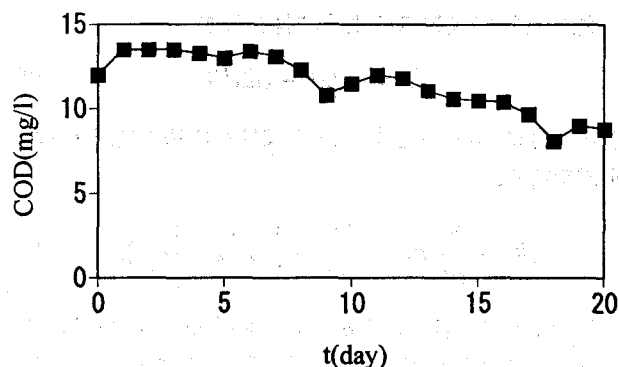


図-1 CODの時間変化

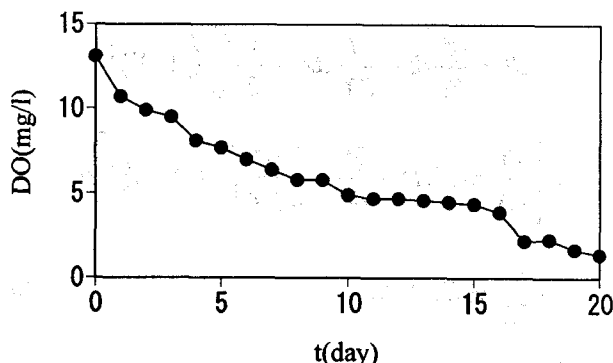


図-2 DOの時間変化

表-1 水質分析結果(試料)

水質項目	(mg/l)
DO	13.1
COD _{Mn}	12.0
T-P	0.022
K _j -N	0.7
NH ₄ -N	ND
NO ₃ -N	ND

$$\eta_* = \frac{\ln L_0 - (k + \frac{1}{2} \sigma^2)T}{\sigma \sqrt{2T}} \quad (21)$$

3. 有機物質の減少過程およびDO消費過程に関する基礎実験

(1) 実験材料と方法

水中の有機物質、およびDO消費の時間的変化特性を調べるために、室内において基礎実験を行った。実験には、大分高専内にある池より採水した水を供試試料とした。表-1は、この供試試料について水質を分析した結果を示したものである。DOは13.1mg/lと高濃度であり、藻類が繁茂していたことから、光合成によってDOが過飽和になっていると推察される。COD_{Mn}は12mg/l、ケルダール窒素K_j-Nは0.7mg/lであった。これに対して、アンモニア性窒素NH₄-N、硝酸性窒素NO₃-Nは検出されなかったため、窒素の殆どは有機態窒素であることがわかる。

上述の試料を培養瓶(容量100ml)に分取し、20℃の恒温槽暗所に静置した。実験開始後、1日ごとにサンプルを取り出し、DOおよびCOD_{Mn}を測定した。DOの測定に際しては、DOメーター((株)飯島電子工業製B-100)を用いた。試料には硝化を抑制するためにATUを加えた。なお、水質の分析は、下水試験方法(1997年版)⁵⁾に準じて行った。

(2) COD, DOの経時変化特性

COD, DOの経時変化をそれぞれ図-1, 2に示す。図-1より、CODは増減を繰り返し小刻みに変動しながらも、時間とともに減少していくのが見て取れる。これは、前述(2. (1))の式(2)で表されるような確定的な変化とは異なり、不規則な変動成分を含んでいる。すなわち、CODの変化過程は、時間とともに減少する確定的成分に加えて、確率的成分をも含んでいると解釈される。一方、DOに関しては、図-2のように実験開始後15日を過ぎてから急激な濃度の低下が見られるものの、図-1のCODに比べて時間とともに単調に減少してゆく傾向が強く、確定的成分が支配的であると考えられる。なお、図-1, 2において、不規則な変動成分中には実験誤差も含まれていると思われる。これらより確率的成分のみを抽出することは困難であるので、以下では実験誤差をも含めて確率的成分と見なし解析を行うことにする。

4. モデルの検証

(1) COD時系列の構造とモデル定数の同定

水中の有機物質の減少過程に対して確率論的考察を行い、式(11)のように表した。以下では、実験で得たCODの時系列構造を調べて、モデルの妥当性を検証するとともに、実験値よりモデルパラメータを同定する。

図-1に示すCODの時間変化過程において、まず確定的成分について検討を行う。CODの減少過程を式(1)のように1次反応式で表し、式中の反応速度定数 k を実験値と式(2)による計算値との誤差の2乗和が最小となるように逆推定すれば、 $k=0.01$ (1/day)を得る。

このようにして得た確定的成分を実験値から差し引けば、図-3のようである。なお、図-3の縦軸 $\Delta L/L + k\Delta t$ は、次式によって求めた。

$$\frac{\Delta L}{L} + k\Delta t = \frac{L_{j+1} - L_j}{L_j} + k\Delta t \quad (j=0, 1, 2, \dots) \quad (22)$$

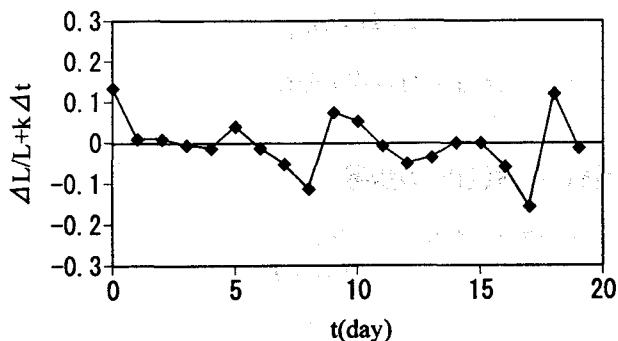


図-3 確定的成分除去後のCOD時系列

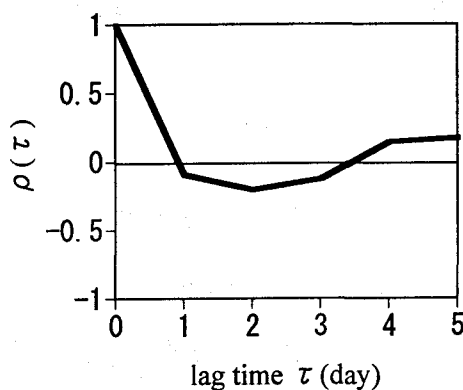


図-4 確定的成分除去後のCOD時系列の自己相関係数

ここに、 $\Delta t=1$ (day)である。

図-3より、確定的成分除去後の時系列は不規則に変動しており、その自己相関係数を示す図-4からは何らかの持続性の構造は認められない。これより、確定的成分除去後の時系列を白色雑音と見なし、その分散 σ^2 を求めれば、 $\sigma^2=0.0045$ (1/day)を得る。

上述のようにして得られた k 、 σ^2 を用い、式(11)よりCODの時間変化をシミュレートした。なお、式(11)中のブラウン運動 B_t は次式で与えた。

$$B_t = B_{t-1} + \sqrt{\delta t} W_t \quad (23)$$

上式において、 δt はタイムステップ、 W_t は正規乱数である。このようにして得られた計算値の1例を実験値と併示したものが図-5である。

図-5より、最初の5日間は、実験値は13mg/l程度の値で推移しており、推定値はこれよりもやや低い値となっている。この点を除けば、モデルはCODの時間変化を良好に表現しているように思われる。

(2) モデルによるDO消費過程再現の試み

DOの時間変化を式(19)で表した。この式(19)によるDO消費過程の再現を以下に試みる。

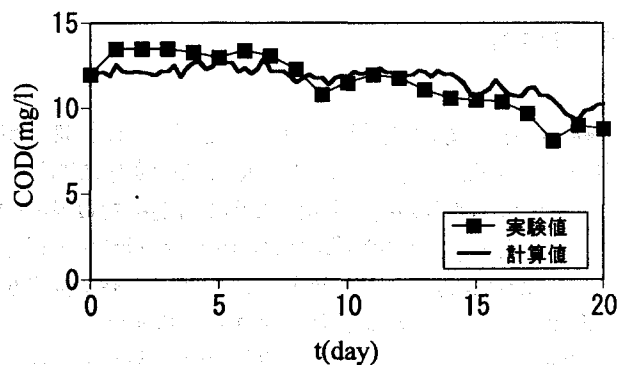


図-5 実験値と式(11)による推定値との比較(COD)

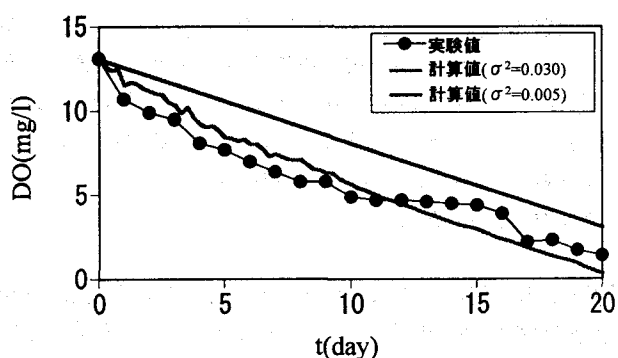


図-6 実験値と式(19)による推定値との比較(DO)

式(19)によるシミュレーションに際して、反応速度定数 k は前述(4. (1))のように与えた。 C_0 および L_0 は実験値($C_0=13.1$ mg/l, $L_0=12.0$ mg/l)とした。また、 r および T に関しては、 $r=0.5$ (mg/l·1/day)、 $T=30$ (day)とした。

上述のようにモデルパラメータを与え、 $\sigma^2=0.005$ (1/day)、 0.030 (1/day)とした場合の式(19)より得られるDOの時間変化の推定値の1例を実験値と併せて図-6に示す。この図によると、 σ^2 を実験値(4. (1))と同等の 0.005 (1/day)とした場合のDOの推定値は全体的に実験値よりも大きな値になっている。また、時間とともに一定の割合で減少する傾向のみが認められ、不規則な変動は殆ど見られない。一方、 $\sigma^2=0.030$ (1/day)とした場合のDOの推定値は、実験開始後、15日前後を除けば実験値との対応は良好であり、時間とともに減少する傾向に加えて、不規則に変動する確率的成分を含んでおり、実験結果をよく再現しているように思われる。

このような大きな σ^2 の値を与えなければ実験結果をうまく再現できないことに関して、これは、モデルパラメータ T および r に起因するものと思われる。また、DO消費過程を前述(2. (3))のような簡単なモデルで表現したが、このモデルの構成についても、より精巧なものに改良してゆく必要がある。

5. むすび

確率微分概念を応用して水中の溶解性有機物質の時間変化を定式化するとともに、DOの時間変化に関しても同様に確率微分概念を用いて溶解性有機物質等の関数として表現し、有機物質の減少過程の解析結果と対応させてDO消費過程を定式化した。また、有機物質の減少過程、およびDO消費過程に関する基礎実験を実施した結果、CODの変化過程は、時間とともに減少する確定的成分に加えて、不規則に変動する確率的成分を含んでいることが示された。

本研究では制御された培養瓶内での有機物質の減少、DO消費過程について検討した。実水域では、ここで想定したような微生物分布の不確定性に加えて、気象・水文条件や流水の乱れ等に起因する確率的成分が含まれる。水域において、水質を精確に予測するためには、より精巧な解析とともに上述のような確率的成分に関する詳細な検討が必要である。

謝辞：本研究は、平成12年度文部省科学研究費補助金奨励研究(課題番号12750468、代表：東野 誠)の補助を受けて行われた。また、本研究で行った実験において、大分工業高等専門学校卒業生諸氏の御助力を得た。ここに、記して謝意を表する。

付録-1 式(11)の誘導

伊藤による式(8)を関数

$$f(t, L) = \ln L$$

に適用すれば

$$\begin{aligned} df &= d(\ln L) = \frac{1}{L} \cdot dL + \frac{1}{2} \cdot \left(-\frac{1}{L^2} \right) \cdot (dL)^2 \\ &= \frac{dL}{L} - \frac{1}{2} \sigma^2 dt \end{aligned}$$

これより次式を得る。

$$\frac{dL}{L} = d(\ln L) + \frac{1}{2} \sigma^2 dt$$

上式を本文中の式(10)に代入すれば

$$\begin{aligned} \int_0^t \frac{dL}{L} &= \int_0^t \left\{ d(\ln L) + \frac{1}{2} \sigma^2 dt \right\} \\ &= \int_0^t d(\ln L) + \frac{1}{2} \sigma^2 t \end{aligned}$$

$$= -kt + \sigma B_t$$

となり、これより(11)式を得る。

付録-2 式(19)の誘導

解の導出に際して、まず、

$$x = \ln L$$

$$C = g - rt$$

とすれば、本文中の式(17)は以下のように変形される。

$$\frac{\partial g}{\partial t} - \left(k + \frac{1}{2} \sigma^2 \right) \frac{\partial g}{\partial X} + \frac{1}{2} \sigma^2 \frac{\partial^2 g}{\partial X^2} = 0 \quad (\text{A. 1})$$

次に、

$$t_* = T - t$$

$$z = X - \left(k + \frac{1}{2} \sigma^2 \right) t_*$$

とすると、式(A. 1)より次式を得る。

$$\frac{\partial g}{\partial t_*} - \frac{1}{2} \sigma^2 \frac{\partial^2 g}{\partial z^2} = 0 \quad (\text{A. 2})$$

同様に、本文中の境界条件式(18)は以下のように書き直される。

$$t_* = 0 \text{ において } g = rT \quad (\text{A. 3, a})$$

$$t_* = T \text{ において } g = C_0 \quad (\text{A. 3, b})$$

上式(A. 3)の境界条件の下に式(A. 2)を解けば、DOの時間変化を表す式(19)が得られる。

参考文献

- 1) 楠田哲也編著：自然の浄化機構の強化と制御，pp.159-179，技報堂出版，1994。
- 2) 横寺 宏，熊谷博史，楠田哲也：水質シミュレーションにおける気象条件の確率論的考察，平成10年度土木学会西部支部研究発表会，1999。
- 3) 宗宮 功編著：自然の浄化機構，pp.85-116，技法堂出版，1990。
- 4) 伊藤 清：確率論，岩波書店，1953。
- 5) 下水試験方法，日本下水道協会，1997。

(2000. 10. 2受付)