

和歌山県紀ノ川の水質特性から算定した COD及びCOD負荷量

COD VALUES AND COD LOADS CALCULATED BY WATER QUALITY
CHARACTERISTICS OF THE KINOKAWA RIVER, WAKAYAMA PREFECTURE

高野芳隆¹・井伊博行²・石塚正秀³・平田健正⁴・平井秀輝⁵

Yoshitaka TAKANO, Hiroyuki II, Masahide ISHIZUKA, Tatemasa HIRATA, Hideki HIRAI

¹学生会員 和歌山大学大学院 システム工学研究科 (〒640-8510 和歌山市栄谷930)

²正会員 博(理) 和歌山大学教授 システム工学部(同上)

³正会員 博(工) 和歌山大学助手 システム工学部(同上)

⁴正会員 工博 和歌山大学教授 システム工学部(同上)

⁵国土交通省近畿地方整備局和歌山河川国道事務所 (〒640-8272 和歌山市砂山南3-1-15)

A COD value and COD load calculation method was determined using the intensive measurement results of COD values and flow rates in the Kinokawa river. For 4 years, hourly measurements lead COD values changed with flow rate. The relation between flow rates and COD values was analyzed. Using this relation, past COD values and COD loads could easily be calculated from flow rate. The used data has no data of high flow rate condition because sampling is difficult at the condition of high flow rate. With the exclusion of high flow rate (more than 1400m³/s), the calculation results were in good agreement with actual measurements. The estimated past COD loads of the Kinokawa River were very changeable and maximum COD loads reached 8 times that of minimum values for past 29 years.

Key words: COD, discharge, the amount of load

1. はじめに

水は自然環境の根幹となって多様な生態系を支えるとともに、人間社会の存立を構成する重要かつ基本的な資源である。また、消費すれば減少する石炭や石油と異なり、国土を循環する資源でもある。このような水循環において、環境に負荷を与える物質がどのように移動し、どのような影響を与えるのかを把握することは水資源の保全および改善に重要となる^{1),2)}。現在、日本の水質は改善されつつあるが、未だ環境基準を達成できない流域もある。本研究の対象流域である紀ノ川においても、船戸における生物化学的酸素要求量(BOD)75%値は環境基準を達成しておらず、紀ノ川の水質汚濁の原因と今後の水質改善のために、水質特性を把握することが必要である。本研究以前にも紀ノ川の物質負荷量の推定と土地利用との関係^{3),4)}について研究がなされてきたが、詳細な水質汚染の原因がいまだ解明されていない。そこで本研究は、河川の長期の環境に負荷を与える物質の移動や影響^{5),6),7)}を把握するために、過去の負荷量を推定することを目的とする。しかし、過去の負荷量(濃度×量)を推定する際に、必要となる水質データの測定頻度が低く、1ヶ月に1回程度の測定しか行われていない。したがって、これらのデータから物質量を算定することは、大きな誤差が生

じると考えられる。過去の負荷量を推定するための方法として、単純に過去の既存のデータから関係式を導く方法ではなく、現在の1時間毎のデータから流量と水質の関係、および水質の時間変化などの水質特性を明確にし、測定頻度の少ないデータでも精度の高い解析を行う方法を考察する。

2. 調査地域, 測定概要

対象流域となる紀ノ川を図-1に示す。紀ノ川は日本最多雨地帯の奈良県南部の大台ヶ原を水源とし、北西に流れた後、西南西へ進路を変え、中央構造線に沿って、紀伊水道に注ぐ流域面積1,558km²、幹川流路延長136kmの一級河川である。主な支川には左支川である秋野川、大和丹生川、紀伊丹生川、貴志川、また右支川である高見川、橋本川などがある。また、紀ノ川は、流域外の奈良県で約37万人、五條市、橋本市、岩出町、海南市、和歌山市の紀ノ川流域内の市町村では約64万人、計約101万人の給水人口をもつ重要な水源である⁸⁾。

紀ノ川は、最上流部では、奈良県東部に集落と田畑がわずかに散在する程度で、大部分が針葉樹による森林地帯となっている。中流部から下流部にかけては、五條市や橋本市などを中心に宅地や農地が多く分布する。橋本市から和歌山市の間では、桃、柿、

表-1：流量のデータ数による割合(1999年～2002年)

流量(Q)データの個数	1999年	割合(%)	2000年	割合(%)	2001年	割合(%)	2002年	割合(%)	1999年-2002年	全体の割合(%)
$Q < 100 \text{ m}^3/\text{s}$ (回)	7889	30.1	8355	30.1	8009	30.1	8404	30.1	32657	30.1
$100 \text{ m}^3/\text{s} \leq Q < 400 \text{ m}^3/\text{s}$ (回)	682	2.8	350	2.8	603	2.8	313	2.8	1948	2.8
$400 \text{ m}^3/\text{s} \leq Q < 1400 \text{ m}^3/\text{s}$ (回)	179	2.0	72	2.0	114	2.0	43	2.0	408	2.0
$1400 \text{ m}^3/\text{s} \leq Q$ (回)	10	0.1	7	0.1	34	0.1	0	0.0	51	0.1
合計のデータ数(回)	8760		8784		8760		8760		35064	

表-2：年間の総流量による割合(1999年～2002年)

流量(Q)	1999年	割合(%)	2000年	割合(%)	2001年	割合(%)	2002年	割合(%)	1999年-2002年	全体の割合(%)
$Q < 100 \text{ m}^3/\text{s}$	666465796.4	20.7	740740868	20.8	795598740	20.9	710985924	20.7	2913791328	20.8
$100 \text{ m}^3/\text{s} \leq Q < 400 \text{ m}^3/\text{s}$	491209440	30.0	235502539.1	30.3	358779780	30.9	178539948	18.3	1264031707	29.9
$400 \text{ m}^3/\text{s} \leq Q < 1400 \text{ m}^3/\text{s}$	427402166.6	20.1	164738329.6	23.3	305324712	27.7	87994188	9.0	1075800094	19.0
$1400 \text{ m}^3/\text{s} \leq Q$	52737663.49	3.2	43013102.93	3.8	259100424	15.1	0	0.0	264510492.2	4.8
総流量(m^3/year)	1637815066		1183994840		1718803656		977520060		5518133622	

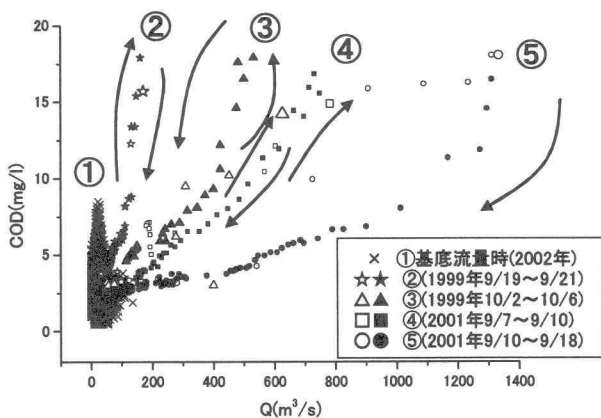


図-4 CODと流量(Q)の関係のパターン分け(1999年～2002年)

12のイベント、2002年の流量変化を8のイベントに分離させることができる。そして、各イベント毎にCODと流量の関係についてみた。その代表的な結果を図-4に示すように、①～⑤の5つのパターンに分けられた。①の変化は、基底流量時($100 \text{ m}^3/\text{s}$ 未満)にみられる関係で、COD濃度は 10 mg/l 未満に収まっている。②の変化は、流量が $100 \text{ m}^3/\text{s}$ 以上 $200 \text{ m}^3/\text{s}$ 未満のデータの時にみられる関係、③の変化は流量が $200 \text{ m}^3/\text{s}$ 以上 $600 \text{ m}^3/\text{s}$ 未満のデータの時にみられる関係、④の変化は流量が $600 \text{ m}^3/\text{s}$ 以上 $800 \text{ m}^3/\text{s}$ 未満のデータの時にみられる関係、⑤の変化は流量が $800 \text{ m}^3/\text{s}$ 以上のデータの時にみられる関係で、☆, △, □, ○の4つの印は流量増加時の変化を、★, ▲, ■, ●の4つの印は流量減少時の変化を示している。また、大きな☆, △, □, ○の印は各イベントの最大流量時のCOD濃度を示している。したがって、各イベントは、その最大流量によって②～⑤のいずれかのヒステリシス¹²⁾を描くことになる。また、それぞれのヒステリシスは基底流量時の座標からスタートし、基底流量時の座標に戻るブーメラン型の変化をする。この②～⑤のブーメラン型の変化において③の変化のみ反時計回りになっている。これは②、④同様、流量増加時と減少時の濃度の差が非常に小さく、また流量増加時の△の数と流量減少時の▲の数では△の数が少ないため、③の変化だけが見かけ上反時計回りの結果となったと考えられる。逆に、⑤の変化については流量増加時と減少時の濃度の差が大きく、明確に時

計回りの変化がみられた。そして、これらのブーメラン型の変化の傾きは、イベントの最大流量が大きくなるにつれて、小さくなるのが判った。また、そのヒステリシスの同じ流量における濃度差が、各イベントの最大流量が増加すると、大きくなるのが判った。

d) EC, TBと流量の関係

ここで、CODの流量依存特性と他の水質項目との違いをみている。COD濃度と同様に、1時間毎に測定を行っている溶存成分の総量の目安となる電気伝導度(EC)と、浮遊成分を測定している濁度(TB)の流量依存特性との違いについて考える。図-5、図-6に1999年から2002年の4年間の1時間毎のEC, TBと流量の関係^{9),10),11)}を示す。図-5のECと流量(Q)の関係についてみると、基底流量時になるとECの値は増加ライン1に沿って移動する。そして、流量が増加すると減少ライン2へ移動し、流量が減少すると平行ライン3へと移動する。したがって、流量が増加して減少するイベントにおいて1→2→3と変化していく。また、イベントが続くと基底流量時の上昇がないので4→5とECは最低値を維持しながら変化する。以上のことから溶存成分であるECは流量が増加すると雨水の流入によって一般に希釈されるので減少する。しかし、雨水の流入がなく基底流量時の期間が長く続くと、ECの値は大きくなる。

図-6から、CODと流量の関係と同様に、流量が増加するとTB濃度も増加しており、その増加の傾きによって、A,B,Cの3つのタイプに分けられる。流量(Q)-TBの分布をイベント毎に、流量増加時のプロット(図-6の△, ○, ☆)と、流量減少時のプロット(図-6の▲, ●, ★)からなるヒステリシスが観測された。さらに、各イベントをA, B, Cタイプの3つと、イベント以外の基底流量時を含めて4つにTBタイプに分類した。Aタイプはイベントの最大流量が $100 \text{ m}^3/\text{s}$ 未満の時にみられ、△は流量増加時を、▲は流量減少時の変化を表している。Bタイプはイベントの最大流量が $100 \text{ m}^3/\text{s}$ 以上 $400 \text{ m}^3/\text{s}$ 未満の時にみられ、○は流量増加時を、●は流量減少時の変化を表している。Cタイプはイベントの最大流量が $400 \text{ m}^3/\text{s}$ 以上の時にみられ、☆は流量増加時を、★は流量減少時の変化を表している。また、+は、基底流量時のTB(流量が $15 \text{ m}^3/\text{s}$ 以下)を示している。さらに、図中の大きな△, ○, ☆印は、A, B, Cのそれぞれのタイプに

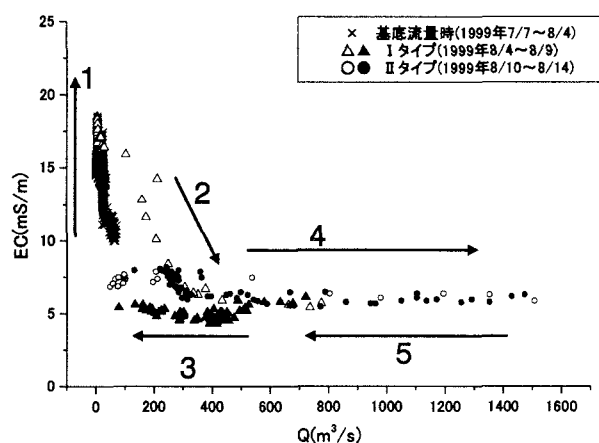


図-5: ECと流量(Q)の関係におけるタイプ分け (1999年~2002年)

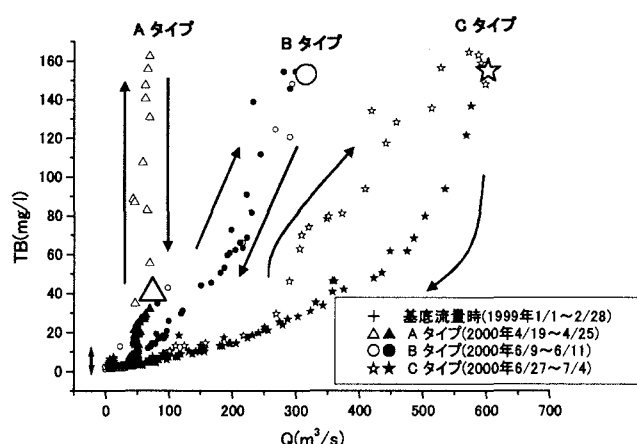


図-6: TBと流量(Q)の関係におけるタイプ分け (1999年~2002年)

おける各イベントの最大流量時を示し、矢印は、各イベントの時間変化を示している。基底流量時では、わずかな流量の変動によってTB濃度の増減が観測される。濃度変化の範囲は2~5mg/lである。次に、流量変動のあるA, B, Cタイプでは、流量の増加や減少に伴ってTBも増加、減少をしているが、同一流量でも、流量増加時は、TBは高く、流量減少時は、TBは低いヒステリシスが観測された。また、イベントの最大流量が△, ○, ☆(図-6のそれぞれ拡大された印)と順に増加すると、その流量(Q) - TBの勾配もA, B, Cタイプの順で、なだらかになっている。その上、イベントの流量増加時のTB濃度(図-6の△, ○, ☆)と流量減少時のTB濃度(図-6の▲, ●, ★)の差がA, B, Cタイプの順に広がっているように見える。また、各イベントの最大TB濃度は、各イベントの最大流量とは無関係である。以上のことから、浮遊成分であるTBは、巻き上げのきっかけとなる流量に達していない基底流量時は、常にTBが低くなっているが流量が増加すると、巻き上げによりTBが増加することが考えられるが、それと同時に、希釈も起こるので、単純に流量とTBは比例しなかったことが考えられる。そして、各イベントは、COD同様その最大流量によって、A, B, Cタイプのいずれかのヒス

表-3: 最大流量によって分けられる5つのパターンの推定式

	パターン	最大流量(m³/s)	L-Q式
COD推定式	①	基底流量時(Q≤100)	$L=2008.4 \cdot Q^{1.1}$
	②	$100 \leq Q < 200$	$L=10.0 \cdot Q^{2.4}$
	③	$200 \leq Q < 600$	$L=21.9 \cdot Q^{2.0}$
	④	$600 \leq Q < 800$	$L=18.3 \cdot Q^{2.0}$
	⑤	$800 \leq Q$	$L=0.7 \cdot Q^{2.4}$

テリシスを描くのであるが、それぞれのヒステリシスは基底流量時の座標からスタートし、基底流量時の座標に戻るブーメラン型の変化をする。そして、その傾きは、イベントの最大流量が大きくなるにつれて、小さくなることが判った。また、そのヒステリシスの同じ流量における濃度差が、各イベントの最大流量が増加すると、その差も大きくなっていることが判った。このようにCODは、希釈が支配するECとは全く異なるパターンを示した。一方、CODとTBと共に流量が増加すると濃度も増加し、その変化の関係も各イベントの変化パターンも共通し、CODは、TBと同様に浮遊成分の影響を強く受けていることが判る。

(2) 濃度推定と負荷量算定

a) 最大流量で分けられる5つのパターンの濃度推定

今までのCODと流量の水質特性を踏まえて負荷量算定のための濃度推定を考えていく。CODと流量との間にある5つのパターンから、負荷量(L)と流量(Q)の関係図を作成し、L-Q式すなわちCOD推定式を導いた。CODには基底流量時の①と、②、③、④、⑤の5つのパターンがあり、それぞれのパターンはイベントの最大流量によって分類される。①のパターンは基底流量時(最大流量が100m³/s未満)のイベント、②のパターンでは最大流量が100m³/s以上で200m³/s未満のイベント、③のパターンでは最大流量が200m³/s以上で600m³/s未満のイベント、④のパターンでは最大流量が600m³/s以上で800m³/s未満のイベント、⑤のパターンでは最大流量が800m³/s以上のイベントに適用される。COD推定式の5つのパターンを表-3と図-7に示す。そして、この推定式を基底流量時、各イベントごとに適用し、1999年から2002年の4年間分の各年間COD負荷量を算定した。その結果を表-4に示す。この表の真値とは、自動観測所で測定された1時間毎のCODデータと流量から求めた負荷量であり、この真値に近い負荷量が求まればその推定式の精度が高いことを表す。また、従来の定期観測時の水質データだけから求めた年間負荷量も共に示した。これらの結果を見ると新しい推定式による値は全体的に真値より値が大きくなり、2002年以外の3つの年において、真値より約2倍以上の過大評価が見られ、この推定式は誤差が大きいことが判る。これは前節でも述べたように、この推定式が流量が1400m³/s未満の現象から導き出したからである。図-4に示すように、①→②→③→④→⑤と流量が増加するとCODと流量の関係(ヒステリシス)の傾きはなだらかなものとなる。つまり、流量が1400m³/s以上の負荷量を1400m³/s未満の式で算定するので、負

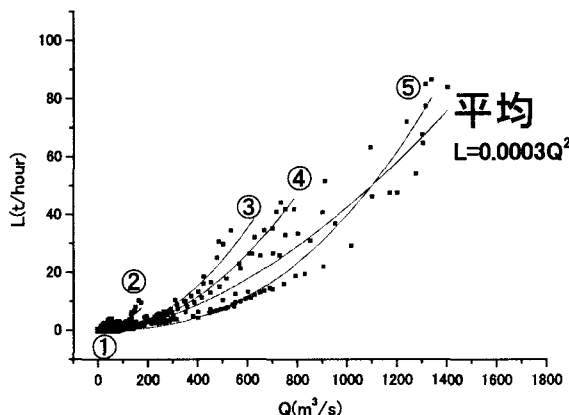


図-7：CODと流量の関係による推定式(L-Q式)

表-4：ヒステリシスから求めた推定式によるCOD負荷量結果
(1999年～2002年)

	1999年	2000年	2001年	2002年
真値(t/year)	6613.46	4815.44	7381.10	3670.94
定期観測(t/year)	1331.60	1134.52	2092.28	2748.33
推定後(t/year)	13505.71	7583.33	18853.81	4681.34
誤差(%)	104	57	155	28

表-5：平均推定式から導いたCOD負荷量結果
(1999年～2002年)

	1999年	2000年	2001年	2002年
真値(t/year)	6613.46	4815.44	7381.10	3670.94
定期観測(t/year)	1331.60	1134.52	2092.28	2748.33
推定後(t/year)	7903.38	4120.10	10931.16	2178.20
誤差(%)	20	-14	48	-41

荷量が多くなるのである。そして、2002年のみ真値に近かったのは、流量が100m³/s未満のデータが占める割合が高く、1400m³/s以上のデータが観測されなかったためだと考えられる。また、定期観測時の水質データだけから求めた年間の負荷量はどの年も大幅に過小評価されている。これは図-2、図-3の違いのように、高流量時の変化を考慮していないからだと考えられる。

b) 負荷量平均からの推定

負荷量平均から推定式を導き推定後の負荷量誤差について検討した。この方法は図-3から導いた方法である。この図をみると判るように、同じ流量においてCODの値が大きな広がりを見せている。その広がり最大で約1～20mg/lある。そこで、1999年から2002年の4年間の1時間毎のCOD濃度データと流量データから1時間毎の負荷量を求め、同じ流量のときの負荷量を平均させてその平均値から推定式を導いた。この式を図-7に示す。この図から負荷量平均の方法は、ヒステリシスの関係によって導き出した5つの推定式の平均的な式になっていることが判る。この平均推定式を用いて年間負荷量を求めた結果を表-5に示す。この表の誤差の結果は、正の値は真値より過大評価していることを表しており、逆に負の値は真値より過小評価していることを表している。

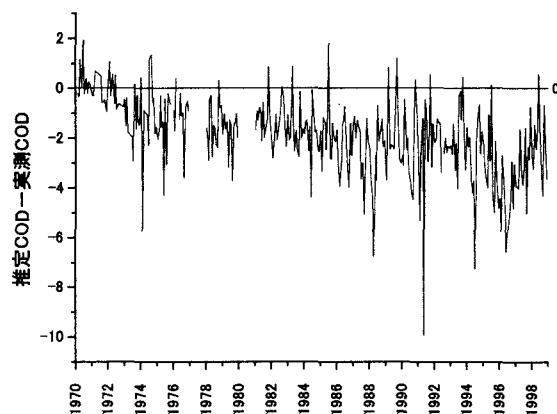


図-8：推定COD濃度と実測COD濃度の差の変化
(1970年～1998年)

表-6：推定COD濃度と実測COD濃度の誤差の標準偏差
(1999年～2002年)

流量(Q)	1999年	2000年	2001年	2002年
Q<100m³/s	0.959	1.084	2.342	1.649
100m³/s≤Q<400m³/s	2.769	3.494	2.150	2.750
400m³/s≤Q<1400m³/s	4.174	5.123	4.029	4.805
1400m³/s≤Q	0.919	0.611	6.106	0.000

この結果から、2001年と2002年の真値に対しての誤差が他の1999年、2000年に比べて大きくなっている。2001年は表-1、表-2に示すように流量が1400m³/s以上の総流量に対する割合が他の年に比べて15%(他の年は数%以下)と高いために、負荷量に対する影響も大きいと考えられる。また、図-7に示す平均負荷量から求めた推定式は、流量が1400m³/s以上の時のCOD濃度を考慮していない。したがって、高流量時の負荷量がうまく表されていないために誤差が48%に達したと考えられ、2002年の流量データは、表-1、表-2、図-7から、流量が100m³/s未満の基底流量時のデータが73%(他の年は41～63%)と多いため誤差が-41%と大きくなったと考えられる。したがって、ヒステリシスの推定式から計算した年間負荷量よりも平均負荷量から求めた推定式の方が、数値的にみて格段に精度が上がっていることが判る。

(3) 過去の負荷量算定

以上の結果から、1999年から2002年の4年間のデータから求めた平均負荷量推定式を使って、過去のCOD濃度を推定し、過去の実測値との差をみた。その結果を図-8に示す。過去のデータは1970年～1998年(1977年と1980年を除く)のデータで、年に12回観測されている。また、推定値と実測値が近いほど、差は小さくなる。1970年から1972年など所々誤差が小さいが、全体の変化をみると、年々マイナスの方へ差が広がっているようにみられ、推定値が過小評価されていることになる。これは、定期観測と自動観測の両方のデータが存在する1999年のCOD濃度(mg/l)では、定期観測と自動観測のデータは定期観測時の方が平均1.3mg/l高く、最高で3.0mg/l違う場合もみられ、この影響が推定値を過小評価させた原因と

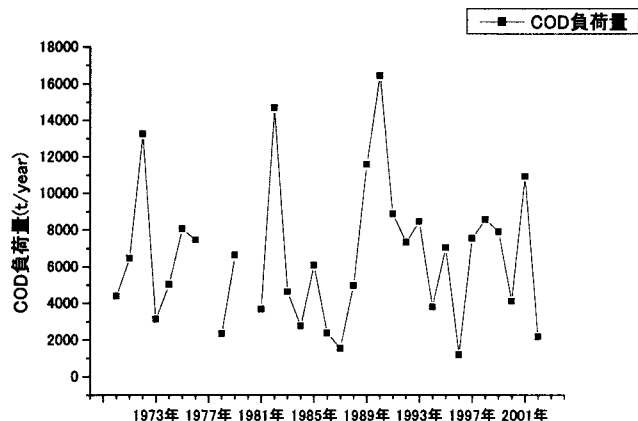


図-9：過去のCOD負荷量の変動(1970年～2002年)

考えられる。また、この定期観測と自動観測の差は、それぞれの観測方法による違いといえる。そこで、推定式を導いた年のCOD濃度のばらつきをみるために1999年から2002年の各年毎に標準偏差を求めた。その結果を表-6に示す。この表をみると、流量が多くなるにつれてばらつきも大きくなっている。しかし、1999年と2000年の流量が $1400\text{m}^3/\text{s}$ を超えるCOD濃度の誤差のばらつきはデータ数が少ないため非常に小さい。したがって表-5に示すように、1999年と2000年の負荷量推定において高流量時のCODのばらつきが小さかったため誤差が小さくなったと考えられる。最後に、1999年から2002年の水質特性が変化していないと仮定して、過去の推定を行った結果を図-9に示す。この図から、年によってCOD負荷量が最大8倍も異なる。

4. まとめ

過去の負荷量を推定する場合、従来の定期観測データのみを使った負荷量算定方法では、高流量時の水質データが考慮されておらず、著しく過小評価された負荷量となる(表-4,表-5)。そこで、水質の流量依存特性を把握し負荷量の推定を行った。今回、CODについて1999年から2002年のデータから考察すると、CODは同じ流量においても濃度が違うヒステリシスの関係がみられ、浮遊成分の影響を強く受けていることが判った。また、イベントの最大流量が増加すればするほどそのヒステリシスの同じ流量における濃度の違いの幅が広がり、流量(Q) - CODの勾配も最大流量が増加するほどなだらかなことが判った(図-4)。そして以下の2つの推定方法を提案した。

1つ目は、CODの水質特性から5つの推定式(表-3)を導き出し、一年間の負荷量誤差について検討した。その結果、2002年以外の3つの年において、真値より約2倍以上の過大評価がみられ、流量が $1400\text{m}^3/\text{s}$ 未満の現象から推定式を導き出したため、流量が $1400\text{m}^3/\text{s}$ 以上の負荷量を高く推定してしまうことが原因であると判った。

2つ目は、負荷量平均から推定式を導き推定後の負荷量誤差について検討した。流量が $100\text{m}^3/\text{s}$ 未満の基底流量時のデータが多いと誤差が-41%、また、 $1400\text{m}^3/\text{s}$ 以上のデータが多いと誤差が48%に達した。このことから、流量が $100\text{m}^3/\text{s}$ 以上 $1400\text{m}^3/\text{s}$ 未満の時のCOD濃度がうまく推定できていることが判った。また、5つの推定式で推定した負荷量よりも精度が高いことが示された。

精度の高い平均負荷量推定式から1970年から2002年までのCOD濃度を推定した結果、負荷量推定において高流量時のCOD濃度のばらつきが小さいと誤差も小さくなることが判った。そして、1999年から2002年の水質特性が変化していないと仮定し、過去の負荷量を推定した結果、今回の結果では、年によってCOD負荷量が最大8倍も異なることが判った。最後に、本論文で述べたCOD, TB, ECの流量依存性が高いことは、他の河川、また同じ河川の上流、下流においても普遍的ではなく、負荷流出や流域の特性によって変わると考えられ、どこまで適用できるかが今後の課題である。

参考文献

- 1) 国土庁長官官房水資源部編：日本の水資源(平成8年版) 一水資源の有効利用一、大蔵省印刷局、1996
- 2) 國松孝男、須戸幹：林地からの汚濁負荷とその評価、水環境学会誌、Vol.20 No12、1997
- 3) 荒木直哉、井伊博行、平田健正、金子泰純、平出純一、川上義之：紀ノ川の水質負荷量の推定と土地利用との関係、水工学論文集、第46巻、pp.241～246、2002
- 4) 金子泰純、井伊博行、平田健正、福島敦之、江種伸之、谷川寛樹：紀ノ川の水質特性と土地利用の関係、水工学論文集、第45巻、pp.1009～1014、2001
- 5) 窪原拓馬、井伊博行、平田健正、石塚正秀、谷口正伸、伊勢達男、宮川勇二：大和川流域における物質移動量の推定、水工学論文集、第46巻、pp.229～234、2002
- 6) 窪原拓馬、井伊博行、平田健正、江種伸之、石塚正秀、伊勢達男、宮川勇二：大和川流域における河川水の水質特性について、水工学論文集、第45巻、pp.985～990、2001
- 7) 井伊博行、谷口正伸、平田健正、石塚正秀、窪原拓馬、伊勢達男、宮川勇二：大和川のBOD、アンモニア態窒素、陰イオン界面活性剤濃度の季節変動とその原因について、水工学論文集、第46巻、pp.235～240、2002
- 8) 紀の川Navi：<http://www.kkr.mlit.go.jp/wakayama/kinokawa/kinokawa.html>
- 9) 木下良作：航空写真による洪水流解析の現状と今後の課題、土木学会論文集、第345号II-1、1984
- 10) 伊勢屋ふじこ：茨城県桜川における浮遊土砂と河畔堆積減少、第23回水理講演会論文集、1979
- 11) 有田正光編著、池田裕一、中井正則、中村由行、道奥康治、村上和男共著：水圏の環境、東京電機大学、1998
- 12) 武田育郎著：水と水環境の基礎知識、株式会社オーム社、2001

(2003.9.30受付)