

# 研究展望

## 水環境工学における成分の流れと収支の評価

### EVALUATION OF WATER QUALITY AND ITS FLOW IN WATER ENVIRONMENT

丹保 憲仁\*

By Norihito TAMBO

#### 1. 物質収支と境界

大きな環境系であれ、処理プロセスであれ、いかなる境界を考えた場合でも、これらの境界内に入ってくる物質量は、その系から出ていく物質量と境界内部に生成もしくは蓄積した量を加えたものに等しくなければならない。これは「質量保存の法則」の1つの表現であり、個々の物質についてはもちろんのこと、総物質量についても厳密に適用されねばならない。

水系でよく用いられる、成分  $i$  についての、平均流と拡散による輸送、重力などによる各方向への輸送、系内への蓄積および反応による増減を考えた収支式の一例を示すと式(1)のようである。

$$\underbrace{\frac{\partial c_i}{\partial t}}_{\text{系内への蓄積}} + \underbrace{\left( u_x \frac{\partial c_i}{\partial x} + u_y \frac{\partial c_i}{\partial y} + u_z \frac{\partial c_i}{\partial z} \right)}_{\text{境界を通じた平均流による輸送}} + \underbrace{D \left( \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_i}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} \right)}_{\text{境界を通じた分散による輸送}} + \underbrace{q_i}_{\text{境界を通じた外力による輸送}} + \underbrace{r_i}_{\text{系内での変化(動力学項)}} = 0 \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 $c_i$ : 成分  $i$  の濃度、 $t$ : 時間、 $x, y, z$ : 直角座標上の距離、 $u_x, u_y, u_z$ :  $x, y, z$  方向の流速、 $q_i$ : 外力によって境界外へ移動する速度、 $r_i$ : 反応速度、 $D$ : 分散係数

一般には、系の物質収支を1本の式(1)で表現する

ことはできない。なぜならば、系内での成分の変化速度を示す左辺第5項を通じて、 $i$ 成分以外の  $j, k, \dots, n$  といった成分間の交互作用を考えねばならぬためである。したがって、与えられた環境空間における物質収支の式は、考えねばならぬ成分数  $n$  についての  $n$  個の連立方程式 ( $i=1 \sim n$ ) ということになる。

環境における物質収支を記述するこのような連立方程式を解くためには、変数の数に応じた、初期条件と境界条件を与えねばならない。

境界の限定の仕方に応じて、対応しなければならない成分数は、1から無限に近い多数まで変化する。そして、そのどこかに、制御のために費やされる努力と評価のための費えの両者を考えた場合の適切なシステムの複雑さ(規模)があるはずである。したがって、現実には、境界条件をどのように与えるかが、活動空間(実際に現象が生じている空間)とそれを支える環境空間を物質収支を明らかにしつつ適切につなぐ、境界制御構造の設計問題という、環境・衛生工学の主題となって現われてくる。

#### 2. 動力学項

環境・衛生工学が対象とする、水・空気といった物質代謝を支える流体系の保全に際しては、含まれる諸成分を水・空気・土壌の3系へどのように分配するかを論ずることになる。したがって、対象とする  $n$  成分の輸送と相互の変換を3相系の中で可能な限り収支を正確にとっていくための手法が必要になる。

このような場合、先にも述べたように、環境での収支を論ずる式(1)は、動力学項を介して連立している。

一番簡単な場合を例に挙げる。 $A, B$  2つの成分があって相互に作用しあって成分  $R$  が生成する。

\* 正会員 工博 北海道大学教授 工学部衛生工学科  
(〒060 札幌市北区北12条西8丁目)



この場合反応速度項の最も簡単な形は式(3)のようであらう。

$$(-r_A) = kC_A C_B \dots\dots\dots (3)$$

式(3)を介して、A、B、Rという3成分に対する物質収支の式を2本連立に解くことになる。

動力学項は一般に非線形であって、複雑な多成分を含む反応(生物化学反応など)を介しての環境中の物質収支の勘定は、非線形の多元の連立偏微分方程式を解かねばならぬこととなり、最新の数値計算法と計算機によってもきわめて難しいこととなる。

工学者が反応速度を理論的に表現することはきわめて困難であり、多くの場合設計やシミュレーションが可能な程度の数の実測し得る成分(指標)についてそれらしき近似モデルを用いて反応の進行を表現するのが精一杯である。最も極端な場合には、変換した成分が無害化するとして、対象となる有害成分のみの変化に現象を限って、物質収支をとることを放棄したうえで収支式を減衰式として運用する場合も少なくない<sup>1)</sup>(例:Streeter-Phelpsの水質方程式)。

また多くの場合、対象とする成分数を小数に限っても、式(1)に示したような複雑な輸送項をもつ収支式(移流・拡散モデル)で現象を記述することができず、より簡単な輸送項を用いて収支を表現せざるを得ない。このような場合には、分散項を除き、移流項も現象の進行の最大傾斜方向についての唯一の微係数によって表現する式(4)のような押し出し流れモデル(plug flow model)や、完全混合槽の直列配列によって空間を分割し、分割されたサブ空間内には現象の勾配が一切ない巨視的表現法である式(5)のような槽列モデル(tank in series model)などを用いることとなる<sup>2),3)</sup>。

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + u_x \frac{\partial c_i}{\partial x} + q_i + r_i = 0 \dots\dots\dots (4)$$

$$\frac{\partial c_i(j)}{\partial t} + Q(N/V)(c_i(j) - c_i(j-1)) + q_i + r_i = 0$$

$$j = 1 \sim N \dots\dots\dots (5)$$

ここで、V:現象を考える空間の大きさ、N:空間の直列等分割数、 $c_i(j)$ :第j番目の槽の成分iの濃度

したがって、現実には、輸送項と動力学項の詳しさを、対象とする現象に対してどのようにバランスよく用いるかが環境における収支を適切に記述するための鍵となる。物理系の人々が輸送項を精密に扱うことに力点を置きがちであったり、また化学系・生物化学系の人々が反応を詳述しようとするあまり、輸送項との重ね合わせに頓着せずにひたすら反応の分析に進むといったことも間々みられる。環境・衛生工学の主題は質であり、それをいかに空間に適切に配分するかであることを考える

と、輸送と動力学項を境界条件と成分数に応じてどのような形式で精度を均衡させて扱うかといった研究が緊要のように思われる。

時としては境界を通じての移動を示す項 $q_i$ も反応速度の形式によって表現される場合が少なくない。このような場合に、反応項と外力による輸送項を合体して質の変化を反応項で表現しようとするようになる。このような場合には形式は反応項であっても物質の変化と輸送を同一項で扱っているので、物質の収支を正当にとることができない。減衰または生成式としての扱いとなる。

このように環境・衛生工学での物質の輸送と変化を表現する場合には、成分を保存量として扱うか否かによって記述の複雑さが全く違ってしまふ。無用に問題を複雑にする必要もないかわりに、必要な式の連立(複数の成分相互の関係)を省略しすぎぬことが重要である。例を挙げて考えてみよう。

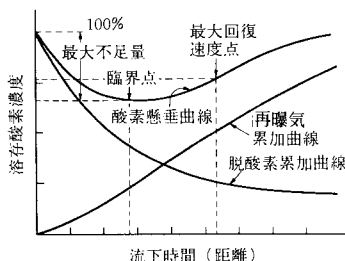
### 3. BOD と Streeter-Phelps-Eckenfelder 体系

『水質汚濁に係る環境基準(昭46.12,環境庁)』の河川の水質保全にかかわる主要指標として、溶存酸素量(DO)と生物化学的酸素要求量(BOD)がある。

河水を取水し、利用し、また河川へ戻すといった一過型の水利用を通常としている都市・地域の水代謝系で問題が生ずるとすれば、それはまず廃水が陸水か沿岸水に排出されたときに、排出地先近傍に局所的に生ずる高濃度成分に由来する害であらう<sup>4)</sup>。

その代表的な現象が、空気中には20%強もありながら水中にはわずか10ppm(0.0001%)しか溶けることができぬのに、水中に普遍的な好気性生物の生存のもととなっている溶存酸素(DO)の不足である。しかもその不足を生ぜしめる主成分が生活系廃水中の最大量を占める生物分解性有機物(後述するBOD成分)であることから、水が大循環経路に沿って移動し海洋で完全に水質が再生される以前に淡水が被むる汚染の最も代表的な現象として、流域の局所における酸素不足(oxygen deficit, OD)がまず最初に問題となった。

水中に溶存酸素不足が生ずると、好気性(aerobic)の生態系に悪影響が生じ、極限では嫌気性(anaerobic)となって、好気性の一般水棲生物群が壊滅してしまうことから、酸素不足(OD)概念に基づいて水質の劣化を評価しようということが始まる。そこで、酸素要求を誘起する水中の諸成分による酸素消費量(oxygen demand)と空中からの酸素補給(re-aeration)の間の平衡を考えて水中の溶存酸素濃度レベルをある値以上に保とうとすることが、従来型の水代謝系の汚染制御の主たる考え方となる。



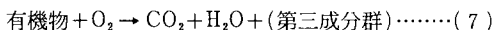
図一 河川における溶解酸素収支

Streeter と Phelps によって確立された式 (6), 図-1 に示されるような酸素不足曲線 (oxygen sag curve) がこの現象の基礎的な表現である<sup>1)</sup>.

$$\frac{dD}{dt} = K_1 L - K_2 D \dots\dots\dots (6)$$

ここで,  $D$ : 飽和値からの酸素不足量,  $L$ : 水中の BOD (生物化学的酸素要求量),  $K_1$ : 脱酸素速度係数,  $K_2$ : 再曝気係数

この式で最も重要なことは, 酸素不足の程度によって示される水環境レベルを支配する汚濁成分示標としての BOD 概念の導入である.



有機物の酸化速度が最も簡単な濃度の一次反応で示されるとし, 式 (7) の左辺のように反応に関与した有機物と  $O_2$  の量比が一定であるとすると, 式 (8) の関係が成立する.

$$\frac{d(\text{有機物})}{dt} = (\text{定数}) \frac{d(\text{必要酸素量})}{dt} \dots\dots\dots (8)$$

したがって, 水中で微生物によって酸化される有機物量を対応する酸素量で表現し, 流水中の酸素の収支と結ばうと考え, しかも多種多様な生物分解性の有機物量を酸素という簡単な無機物量で置き換えるという巧みな単純化・示標化をやったのけ, BOD 試験という簡単な検出法によって定量化を果たす.

ここで重要なことは, 酸素もその陰にみえかくれる BOD 成分なる呼称で一般にグルーピングされている有機物もその扱いで保存量としての収支を考えていないことである. 複雑な成分を単純化して表示し, 反応速度をその濃度の一次とし, 収支を考えず, 局所の酸素不足量のみに着目して水質レベルを評価しようとする簡略化は, 精度は十分でないにしても端的な現象の表現法として大きな有用性を発揮してきた.

生物化学的酸化反応も詳細にみれば, 生物分解性有機物濃度 (実際には BOD で表現される酸素当量) の一次反応で表現するのは無理として, モノの式, ミカエリスメンテンの式などが用いられたり<sup>2)</sup>, 一次反応を仮定し得る場合でも, 定数が反応の進行による基質の平均組成

の変化や生物群集濃度の増減によって変化するという扱いをしなければならなかったり<sup>6)</sup>, 簡単でない場合が少なくない. 多くは, 総括的な均一次反応の型で問題を扱っているが, 水中の BOD 成分は懸濁, 溶解両成分にまたがって分布している. したがって, 沈殿や物理吸着といった化学反応外の固液間の輸送にかかわる変化も考えなければならないような場合, マクロ均一系として扱える範囲で現象が進む液系から懸濁系 (微生物) への吸着のような場合と, 水系から底質土壌系への沈殿分離のような系を異にする空間への移動の両者がある. 河川での式 (6) の運用にあっては, 基質の分解, 吸着, 沈殿等を込みにして, それぞれの変化がそれぞれの濃度の一次反応で進行し, その線形の結合として結果を表現し得るとして, 全 BOD 成分についての一次反応として, 総括脱酸素係数  $K_r$  を導入する<sup>7)</sup>. 先に収支式のところで述べた, 輸送現象をも反応項で表現する例である.

酸素不足量の議論を行うに際して, Streeter-Phelps の原式である式 (6) は, 生物化学反応による水中酸素の減少と気系からの酸素の補強だけを論じている. しかしながら, 上述のように  $K_r$  なる総括脱酸素係数を考えるということは, 少なくとも未分解成分が底質上面に堆積することを含んでの表現であるから, 流れ方向の一次元の移流による輸送といった最も簡単な輸送系しか考えない通常の Streeter-Phelps 式 (式 (6) の  $\frac{dD}{dt} = u \frac{dD}{dx}$  と変換する) の場合, 反応項の型で底質から水への酸素要求量 (BOD) を付加しなければならない. この場合底質から水中に負荷される BOD は本来的には総括脱酸素係数  $K_r$  にくくられてその一部となった沈殿した BOD 成分の再来部分である. 沈殿の項を反応項の一部に丸めたことによって, 底質での酸素要求量の生成を記述する項がなくなっており, 本来は沈殿によるものと底質から再溶出するものの両者を水系と土壌系で収支させるべきところを, ただ単に土壌系 (底質) から水系への負荷として独立に表現することになる.

したがって, 水と土系の相互作用を考えるならば, 保存量と考えられない成分でも, 外力による輸送項と反応項の分離は, 式の成立に基本的な事項であり, 単なる修正式としての扱いのみで済まない場合が少なくない. Total BOD のみを計測して行い得る河川の環境管理の限界である.

Streeter-Phelps の基本的な概念は流水の局所的な溶解酸素不足が水環境劣化の最も顕著な場合であるということによっている. しかしながら, わが国のように河川が急流で再曝気係数  $K_2$  が非常に大きな水環境では, 酸素不足量が直接問題になることは, 感潮部を除いてほとんどない. また, わが国では大きな感潮河口部をもつ河は必ずしも多くない. そのために, わが国では BOD 値

を生物分解性有機物濃度そのものの総括示標として扱い、酸素収支の概念外で論議が進んでいくこととなる。環境基準の類型 AA, A, B などの BOD レベルが, 1, 2, 3 ppm といった数値はこのことを如実に物語っている。

したがってわが国の河川環境の一般的な評価式は、原理的な式 (6) ではなく、式 (8) の左辺そのものを扱う式 (9) の表現となる。

$$\frac{dL}{dt} = -K_1' L \dots \dots \dots (9)$$

ここで、 $K_1'$ : BOD 減少係数

このような式は単なる生物分解性の有機物が液系濃度の一次反応で減少することを示す最も単純な動力学表現であり、これを Streeter-Phelps の式とするのは誤りであろう。酸素不足の概念 (oxygen deficit) とかわりのない有機成分の減衰を示すのであれば、何も酸素当量として有機物量を示す必要もないことになる。

有機物量そのものを示すのであれば、全有機炭素量 (total organic carbon, TOC) が最も端的な示標であろう<sup>8)</sup>。現用されている酸素消費概念に基づく有機水質示標群で TOC に対応するのが、化学的酸素消費量 (chemical oxygen demand) で式 (8) の関係から示される全酸素要求量 (total oxygen demand, TOD) に近いものとして重クロム酸 COD が世界各国で用いられている<sup>9)</sup>。わが国では旧来の過マンガン酸カリウム COD を用いて環境基準の湖沼・海洋等における有機物量を酸素消費量として示そうとしている<sup>9)</sup>が、図-2 に模式的に描くように総有機物量を表現し得ず、重クロム酸 COD と異なって収支を論ずる基礎指標となりにくく、わが国の水環境評価指標の最大の弱点となっている。国際間ではほとんど評価されぬ過マンガン酸カリウム COD を用い続けることは大きな問題である。

図-3 はわが国の代表的ないくつかの河川の各地点の水と典型的な活性汚泥法による好気性微生物処理前後の下水の BOD と過マンガンカリウム COD の値を水質年報、処理場日報の長年月の同時期の測定値を平均した値についてプロットしたものである。下水処理放流水が主成分となっているか、または水中の有機成分が生活廃水等が生物分解を経たもの (いわゆる自浄作用等による) と考えられる淀川・荒川などでは BOD/COD(Mn) は 1/1.2~1.3 程度であり、類型基準 A, B のような清澄な河川では、1:5 以上にもなる。一般的な理解によれば COD-BOD の値は生物難分解性の有機物量を示すとされて、この場合もある割合の値が生ずる。しかしながら、振り返って下水そのものの BOD/COD(Mn) 比をみると、2~2.5 となって、BOD 成分がはるかに多く、COD(Mn) はとうてい有機物総量の示標たり得ないことを示す。このように、水環境評価の主旨標とされてい

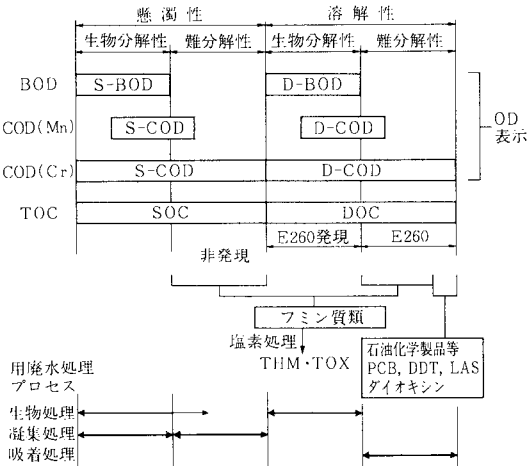


図-2 有機指標のさまざま

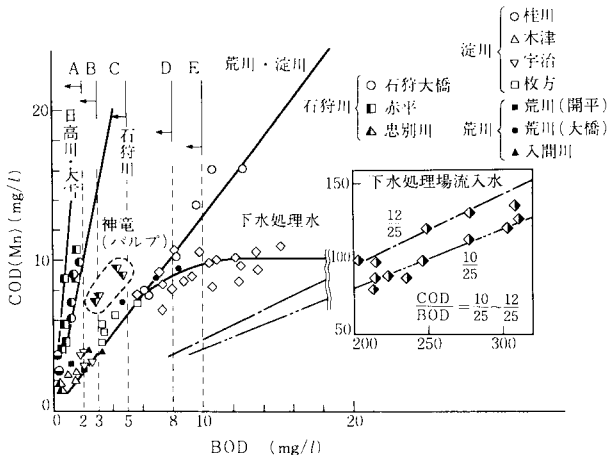


図-3 河川・処理系の BOD と COD

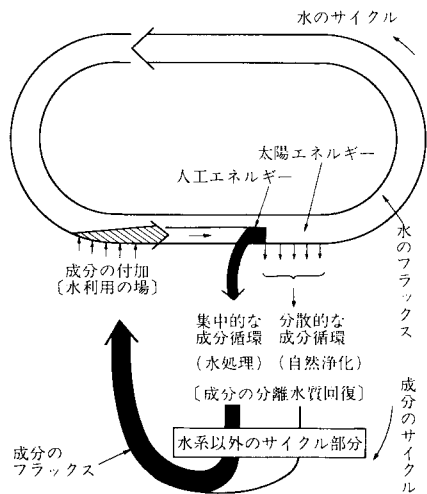


図-4 水サイクルと共役な成分サイクル

ものさえ、収支を論ずる基礎となり得ないことは由々しいことである。流域計画の1人1日原単位として用いられているBOD 50 g/人/日、COD(Mn) 27 g/人/日も同様のことを示している。

水質汚濁という現象は、図-4に示すように、水サイクル上の自然水域がある用途に対して指定され、その許容水質レベルが定められた場合に、水サイクルと共役な成分サイクルが定められた濃度範囲内で定常に達することができず、より高濃度化(または低濃度化)していくか、または高濃度(低濃度)で平衡してしまうことをいう。したがって、汚濁とは空間の用途(保持すべき水質レベル)を指定して初めて定義される現象である。

自然水域を介しての成分フラックスが過大で平衡レベルが考えている値を越えてしまい、水質汚濁が生じたと認識される場合には、水サイクル上の適当な位置に過剰な成分フラックスを集中的にバイパスさせる空間を設ける。これが水処理である。広い自然水域に分布して、太陽エネルギーによって維持されていた成分循環フラックスを、狭い人為空間に集中して大きなフラックスとして処理しようとするのであるから、循環の加速のために多量の人工的エネルギーが必要になる。

現在の水環境評価のための主指標が懸濁成分(SS)とBOD成分であることから、制御の対象となり、水サイクルから集中的に分離される成分もSSとBOD成分ということになる。現用の下水処理が対象とする成分である。原廃水中のSS成分の分離、特に無機成分の分離は比較的明快なことから、ここではBOD成分について論ずる。

Streeter-Phelpsによって定型化された酸素不足による汚濁の防止は、当然のことながら酸素不足を来すBOD成分の除去によって成し遂げられ、OD概念を基本とする水環境制御の中心施策となる。この問題の定式化はEckenfelderによって集大成されたと考えてよいであろう<sup>10)</sup>。金子の要約に従うと<sup>11)</sup>、好気性条件下で①有機物の酸化分解、②菌体の合成、③自己酸化の3つの反応がそれぞれ式(10)、(11)、(12)のように示される。

有機物(BOD発現)の減少速度

$$-\left(\frac{dL}{dt}\right)_u = -\left(\frac{dL}{dt}\right)_{uc} + b_1 S \dots\dots\dots(10)$$

汚泥増加速度

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)_{ac} = Y\left(\frac{dL}{dt}\right)_u - b_2 S \dots\dots\dots(11)$$

酸素吸収速度

$$r_r = \left(\frac{dO}{dt}\right)_a = a_0\left(\frac{dL}{dt}\right)_{uc} + b_3 S \dots\dots\dots(12)$$

ここで、L：廃水のBOD濃度、S：処理系の活性微生物(汚泥)濃度、Y：活性微生物群(汚泥)に移行した

BOD成分の固系への転換率、 $b_1$ ：活性微生物群の自己分解によるBOD再溶解率、 $b_2$ ：活性微生物群の自己分解による減少率、 $b_3$ ：活性微生物群の自己分解の際の酸素吸収率、 $(dL/dt)_u$ ：微生物反応における有機物の総減少速度、 $(dL/dt)_{uc}$ ：活性微生物群の有機物利用速度、 $(dS/dt)_c$ ：活性微生物群の真の増殖速度、 $(dO/dt)_a$ ：活性微生物群による酸素吸収速度

Y、 $b_1$ 、 $b_2$ 、 $b_3$ 等の値が知られていて、微生物群の増殖速度の定式化(一般には微生物濃度の一次反応を考える)が行われれば式(10)と(11)を連立させて、固体化する成分量を求め、BOD減少量、したがって酸素要求量をどこまで低下させ得たかを知ることができる。

BOD成分量が保存量でないにしても、境界が処理装置で画然としているので、反応によって固体化する成分(固液分離される成分)と液系に残る成分を算出し、自然水系と土壌系の負荷分配を明確にし、必要な酸素量をも算出できる。このように全水系に比してきわめて限られた空間で、水系の酸素要求量を減じ、土系への負荷を算定し、大部分の成分をしかるべき空間(CO<sub>2</sub>となって気系へ、汚泥となって土系へ、わずかな成分が水系へ残る)へ分配される。したがって、処理系の整備が進んだ際に残された水系の成分は、もはや酸素消費の成分としてではなく、酸素消費が問題となった成分として、BOD値による水域の環境基準で処理系とのコンシステンシーを保って表示され続けることとなる。したがって、BOD値が水質保全上の価値と直接接続される必然性はもはやないこととなる。

このような型で現存している水環境制御の体系を、Streeter-Phelps-Eckenfelderの体系と名付けることができよう。

#### 4. 高度水管理系で問題となる諸成分

日本のような高密度社会にあつては、流域にある水利用(排除)が単独に存在しているのは例外的な場合であつて、都市・農業・工業等の水利用が繰返し行われているのが常態となってくる。長大河川の上下流に諸活動が延々と連なる欧米の大陸諸国家では、繰返しの度合いは日本に比して極端であり、利水を可能にする条件はすでに水量的なものから水質に規定される状況となつている<sup>4)、12)</sup>。

このような状況下では、制御の対象となる成分は、Streeter-Phelps-Eckenfelder系のようなBOD、SS成分のみではあり得ない。繰返し利用を行うのであるから、上述のBOD、SSといった成分の高濃度の存在はもちろん許されない。加えて、一過型の水利用ではあまり問題とならなかつたけれども繰返し利用で蓄積されて問題となる成分群として、生物難分解性の有機物(refractory

organics) や窒素・リンなどの無機栄養塩などを考えなければならなくなる。もちろん生態系で濃縮されて生理的な毒性を生ずる、人の健康保護に関する環境基準に挙げられているカドミウム、有機リンなどの成分は一過型水利用、繰返し水利用を問わず問題となるが、後者においてその危険の度合いは大きく増大する。

そこで、これら諸成分をどのように扱って、水環境系における成分の流れと総合的な収支を考えるとよいかを検討してみる必要がある。

### (1) 繰返し水利用系で問題となる有機物

問題となる有機物を大別して考えると、①従来より水系の有機物の主指標と考えられていた BOD 成分や、SS 成分が繰返しにより累加して、下流水質が重畳的に悪化してくる問題と、②従来ほとんど問題とされてこなかった生物代謝成分であるフミン質などの難生物分解性有機成分の蓄積や、③農業などの微量の石油化学製品の存在である。

#### (BOD 成分の問題)

わが国の下水処理場の放流水の基準は、最も多く用いられている活性汚泥法等による処理水で BOD 20 ppm, SS 70 ppm 以下とされている。都市が繰返し水利用を行おうとすると、現行の水質類型分類でいうならば B 類型以上を保持しなければならないが、河川と上水道を通過する流量比が 1:1 以下になりつつある現在の都市化した河川では、BOD 20 ppm といった放流基準では繰返し利用は困難である。

しかしながら、一般に用いられている活性汚泥法による下水処理場では、都市廃水中の生物分解性の有機成分のほとんどは活性汚泥により吸着・分解されていて、放流前に凝集・濾過を加えると BOD 値で 3 mg/l 以下にすることができる。したがって、固液分離を現用の沈殿のみに止めず、濾過または必要に応じて凝集・濾過を考えることによって類型 B を下水放流水のみで達することも可能となる。

低濃度の BOD を発現する成分として、生物分解性の有機物のみならず、アンモニアの硝化反応による BOD

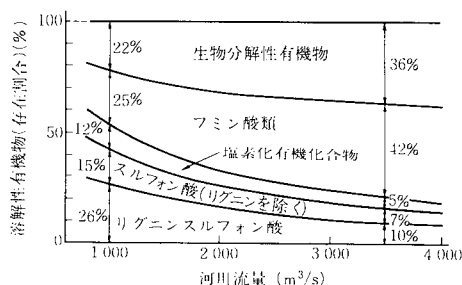
も加わってくるので、その内容に対する詳細な検討を後述する全有機炭素を中心指標として、成分間の関連をとりつつ行う必要がある。

#### (生物難分解性の代謝成分)

生活用水等の利用を流域で繰返ししていくと、現在の水代謝の型態での繰返しでは、生物難分解性の有機成分が徐々に蓄積してくる。図一5 は世界的にみても繰返し利水回数大きいライン河の独・蘭国境付近での有機成分の存在状態を流量との対比によって示したものである<sup>14)</sup>。図中の生物分解性有機物 (BOD 成分) は、低水時で 22%，高水時でも 36% にすぎない。これは低水時に流下時間 (滞留時間) が長くなり流入までと河道での分解が進むためと考えてよいであろう。

生物難分解性の有機物が水中の有機物の大きな割合を示している場合には、先にも述べたように、現用の過マンガン酸カリウム COD のもつ定量性の不十分さは受け入れ難く、重クロム酸 COD の導入が必須となる。また、全酸素消費量 (TOD) といった触媒を用いて高温で有機物を酸化させ消費された酸素量を求めようとする試みもある。しかしながら、自然系で酸化することのない生物難分解性有機物すべてを酸素当量で表現することはほとんど無意味であり、有機物質の当然の示標である全有機炭素量 (TOC) で表現する方がより自然である。図一2 では TOC を懸濁性有機炭素 (SOC) と溶解性有機炭素 (DOC) で示してある。これらについて生物分解性の有無やその他の挙動を論ずる方がより正確な水代謝系の挙動評価につながる。式 (1) の左辺第 4, 第 5 項である外力による輸送 (分離) と動力学項 (変化) を論ずるには最少限度懸濁質と溶質の分離評価が不可欠であることは先述のとおりである。

丹保・亀井らは、先に BOD, COD に代わり得る、物質収支を満足しかつさまざまな水質変換プロセスにおける水質変化の情報をもつグループに有機物群を分類するゲルクロマトグラフィーに基づく水質マトリックスを提案して、mg/l オーダーまでの一般有機物の水環境における挙動の総合的指標化を可能にした<sup>15), 16)</sup>。環境中や処理水中に存在している多種多様の微量成分を個々に同定・定量し、なおかつ全体の収支を常に把握し続けるといったことを現在の有機化学や分析化学の力量と技術で行い続けることは不可能である。そこで、丹保・亀井らは溶解性有機物の全体を、その成分の寸法 (見掛け分子量) と TOC/E 260 比 (ここで、E 260 は紫外線部 260 nm の 1 cm セルにおける吸光度) の 2 つのみを指標として溶解性有機物を少数のグループに分類し、環境や処理系中の挙動と関連づけ、水質制御のための総合的な評価手法とし得ることを多くの実験的検討の結果に基づいて報告している<sup>16)</sup>。



図一5 ライン河下流における河川流量と主要な溶解性有機成分の存在比

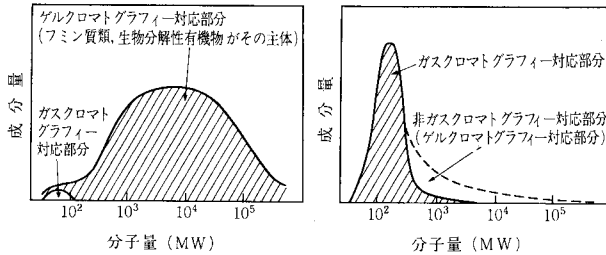


図-6 ゲルクロマトグラフィーとガスクロマトグラフィーの対応領域

図-6は水環境における有機成分の評価に用いられる2つの代表的な分離法であるゲルクロマトグラフィーとガスクロマトグラフィーの分離の特徴を示したものである。

ゲルクロマトグラフィーは微量の低沸点有機物や極端に疎水性の大きな有機物を除いて、量的にはほとんどすべての水中の有機物を見掛け分子量の大小に応じて分類できる。しかも、このようなゲルクロマトグラフィーで分離できる不揮発性の水中有機物はその挙動から疑似2成分系として扱うことができる<sup>17),18)</sup>。

その第1の成分群は、炭水化物、脂肪族有機酸などに代表される生物易分解性の有機物群であり、紫外部260nmの吸光度(E260)を示さない有機炭素量(TOC)として定量化される。この成分はBOD成分にほぼ対応している。

第2の成分群は生物難分解性の有機物群であって、フミン質類がその量的主体をなす。フミン質類は、一般によく知られているように、泥炭地や沼沢地の着色水中の有機物の主成分であるのみならず、林地からの清澄な水や湖沼水中でも有機物の主体をなす(絶対量は少ない)<sup>18)</sup>。これら成分はまた、第1主成分である生物易分解性有機物が好気性微生物によって分解される際に水系に再廃出される微生物代謝産成分であり、原廃水の炭素濃度の3~5%の炭素濃度で廃出される<sup>19)</sup>。したがって好気性下水処理では、TOCの除去率は95~97%がせ

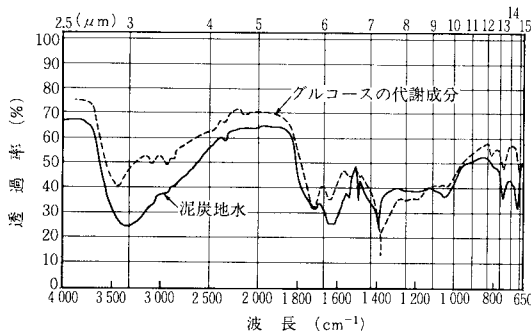


図-7 色と生物代謝成分の赤外吸収スペクトル

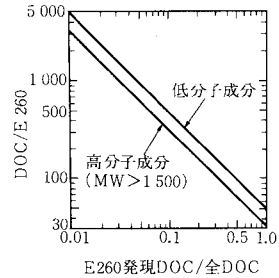


図-8 生物難分解性有機物の存在比とDOC/E260

いぜいである。このようにして生成した代謝産成分は図-7の赤外線スペクトルにみられるように泥炭水中の着色成分と同様のフミン質類である<sup>20)</sup>。このような成分は紫外部260nmに吸光度をよく示し、TOCとE260の比が、30~50の成分として性格付けることができる<sup>16)</sup>。

上述のように、有機物の量的な主体は、E260発現性の生物難分解性成分(フミン質類)とE260非発現性の生物易分解性成分の2成分群に大別でき、フミン質類のTOC/E260比が30(高分子のフミン質)~50(低分子のフルボ質)で示され、生物分解性成分群がE260の値を示さないことから、懸濁成分を濾別した溶解性有機炭素(DOC)と紫外部260nmの吸光度を測定して、DOC/E260比を知れば、図-8からただちに生物分解性(E260非発現)と生物難分解性(E260発現)の有機物の存在比(TOC比)を知り得る<sup>16)</sup>。

このようにして、現在BOD成分として知られている100~10ppmといった濃度の廃水中の有機物の第1主成分に対して、その数%のフミン質類が有機物の第2主成分として繰返し水利用系では問題となる<sup>19)</sup>。この成分はまた生物処理や分解を経た清澄な水中では、数ppm~数+ppbのオーダーで存在する有機物の主成分であり、臭や味、発がん性物質などの極微量のppb~pptのオーダーの有機物の挙動を論ずる際に常に基礎的な成分として共存していると考えなければならない。またこの成分は自然水中できわめて安定であり、物質輸送・収支を論ずる方程式中で保存量として扱える最も高濃度の有機物と考えてよいであろう。

図-9は都市水代謝系の中で総合的にみて、最も複雑な構成をもっている下水中の溶解性成分(0.45μmフィルター通過成分)のゲルクロマトグラムである<sup>18)</sup>。このようなクロマトグラムによる水の状態の表現は、分子量の大小別のグループ(グループ番号*i*,または*K<sub>a</sub>*値<sup>18)</sup>)と、そのグループの(TOC/E260)比でなされる。たとえば、①林地よりの基底流出水：*i*=2, 4, 6でTOC/E260<50-30, ②地表滞留時間の長い泥炭地水：①のグループに*i*=1, TOC/E260<50-30のグループが加わる, ③生水：上述に*i*=3, TOC/E260>

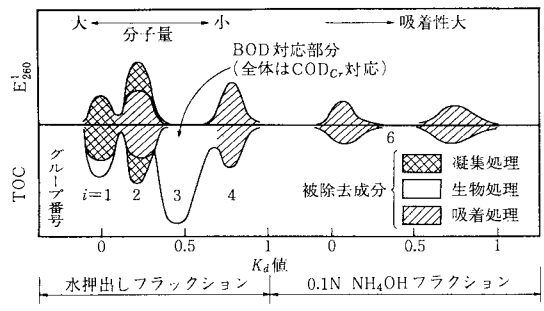


図-9 下水のゲルクロマトグラム

100-500 といったグループが加わり、i=1 の TOC/E 260 が 100 に近づく。

これらの水が、普遍的な水質変換プロセスである凝集、生物分解、吸着を経ることによって図-9 に示すように変化する。定量的な処理性の評価法については別報を参照されたい<sup>16)</sup>。このようなゲルクロマトグラムによる水質表現（水質マトリックス）によって、環境中に存在する有機物の 95 %（低濃度の水道原水のような場合）- 99 %（生下水などの高濃度の場合）の存在状態を、除去率 90-97 % 程度がせいぜいである現在の処理プロセス群と対応づけて実用的に十分な精度で挙動を評価し、水システムを設計する場合の基礎とすることができる。

しかしながら、 $\mu\text{g}/\text{l}$  レベル以下の濃度の微量塩素化有機化合物やその他の発がん性や環境変異原性が問題となる成分などを議論の対象としなければならぬ場合には、クロマトグラムに基づく制御の不確定部分の 1-5 % といったものを物質収支の誤差として扱うわけにはいかないし、感度の十分でない TOC を基準とした評価法によるわけにはいかず、別途な対応が必要になる。

(微量有機汚染物質)

水の繰返し利用で最後に問題になる有機成分は農薬やその他の石油化学物質類などの微量成分である。図-6 に示すように量的にはゲルクロマトグラフィーで表現できるような成分が主体をなすが、成分数からいえば、ガスクロマトグラフィー対応成分となるような低分子物質がそのほとんどを占める。これらはまた、ゲルクロマトグラフィー（たとえば図-9）では吸着性の高いアンモニア水押し出しのグループ 6 に出現する。

水中有機物の示す毒性といった点で考えると、①低分子の有機物質の寄与がその主体となると考えてよい。さらに、②きわめて低い濃度レベルで水と生体の間での分配が生体の側に進むとすれば、その成分は親水性の高くない（極性の低い成分や、疎水性をもつ分子などの）ものが対象となろう。農薬やさまざまな発がん性有機物質の構造式を頭において考えると理解しやすいであろう。このような物質の同定・定量に用いられている最も一般

的な分離手段がガスクロマトグラフィーであり、低沸点の有機物や溶媒によって水相から分離される、疎水性であり沸点の高くない有機物群がその主対応成分であり得る。これらの成分はゲルクロマトグラフィー（または液体クロマトグラフィー）では分離評価しにくい成分であって図-6 に示すように情報の部分的オーバーラップをもちつつも、ガスクロマトグラフィー等の導入による次段の評価過程を構成し得る可能性をもつ。

したがって、これらの成分群はゲルクロマトグラフィーに基づく評価では残余の成分、すなわち全体の、2-3 % 程度の E260 発現成分を主体としたもので、その挙動が水道水等の生理的な用途の安全を論ずる主体となる部分を含有していることになる。それらが、低分子で疎水性をもつ成分が主体であろうことはゲルクロマトグラムの出現位置（アンモニア押し出し区分）から明らかであり、活性炭吸着性をもつ成分グループがその成分に対応すると考えてよいであろう。したがって、限外濾過か凝集で高分子部分を除いて活性炭吸着を行うことが成分を捕捉する第 1 の操作ということになる。アメリカ合衆国で十数年用いられてきた微量有機物示標の CCE などでは有用性が低い。これらの成分群においては、活性炭吸着→溶媒等による抽出→ガスクロマトグラフィー分離→マススペクトルによる同定・定量といった手順が最も正統的なものであろう。抽出、ガスクロマトグラフィーによる分離がなるべく単一（もしくは少ない）過程で総体をカバーしつつ進み、必要な分離をどうとり得るかが主点となる。このような手法により、水道原水となる清澄な水（アメリカ合衆国ノースカロライナ）を亀井が測定した例を示すと図-10 のようである。これらの成分のほとんどは農薬である。

このような成分を含んだ水を都市や地域の水代謝系でどのように扱っていけばよいかという点についての議論はいまだ十分なされていない。飲料水に用いる分を上流で分離し、中流以下の河川を繰返し利用によって蓄積する成分に対してそれほど問題にならない他の用途に残すといった上質水道系をもつ方法と、現在の上水道に高度処理を加え、低質系の中水道・雑用水道をつくり水の量を確保する繰返し利用を進めるといった 2 つの水資源の使い分けのより詳細な議論がこのような成分の河川にお

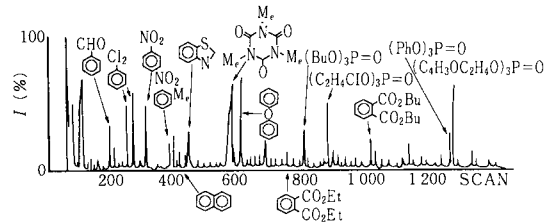


図-10 活性炭吸着アセトン抽出成分のガスクロマトグラム



ける存在を考えたときに不可欠となる<sup>13)</sup>。

現在微量有機汚染による人体影響について最も広く議論されているのが、塩素消毒を受けた水や放流下水中に生ずるトリハロメタン類 (THMs) やその他の塩素化合物 (TOX) 類で、発癌性や環境変異原性を疑われている成分群である<sup>21)</sup>。

THMs や TOX は自然に存在する有機着色成分や下水等の生物分解で生ずる代謝産物中のフミン質類を前駆物質 (precursor) とし、消毒のための塩素添加によって生ずる。これら前駆物質は、前述のように E260 発現性 TOC (フミン質類) として表記される成分であるから、THMs, TOX の生成ポテンシャル (24 h 反応で残留塩素 1 mg/l となるような条件での生成量) は図-11 に示すように E260 値と直線関係を示して増加する。

WHO (国連保健機構) が推奨している THM as  $\text{CHCl}_3$  の濃度 0.30 ppm を制御目標値とすると、水中に存在し得る生物難分解性有機物 (E260 発現成分) 濃度は 1 mg/l 以下ということになり、従来の一過型の害をなす有機成分 (BOD 発現型) の場合よりも制御すべき濃度レベルを 1 桁低いところまで考えて水質管理をしなければならない。THMs は多くの微量汚染成分のうちで最も濃度の高い成分群であるとして問題になったわけであるから、他の微量有機成分の制御ではさらに低い濃度をその対象としなければならないことになる。

生下水の BOD と TOC の比は 2~1.5 程度と考えられるので生下水の TOC は平均的に 100 mg/l 程度と考えてよいであろう。そうすると下水の生物処理や河川の自浄作用で下流に出現する好気性分解による生物代謝成分中の TOC はその 3~5% 程度とみてよいから、フミン質類の TOC が 3~5 mg/l 出現することになる。前述の図-3 に示される荒川、淀川や処理の進んだ下水の BOD/COD 比が 1.2 程度の有機物の分解状況では、TOC/E260 の比は、50~70 くらいと考えられるので、このような水を取水し浄水場で塩素処理をすればトリハロメタン類の生成可能濃度が 120~250  $\mu\text{g/l}$  といった値に達する。わが国の水道水の制御目標値である THM 100  $\mu\text{g/l}$ 、国連保健機構の目標値の THM 30  $\mu\text{g/l}$  を満たすように下流の水質値を保つということになると、下

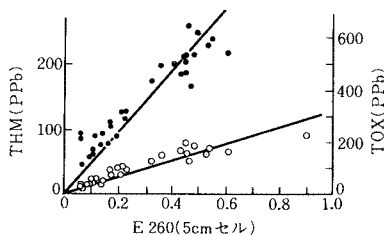


図-11 E260 吸光度と THM, TOX 生成能

水処理水が THM 生成能をもたぬ清浄水 (実際はあり得ない) で少なくとも 2 倍、できるならば 5 倍以上に希釈されることが必要となる。さもなくば上水の高度処理が不可欠となる。淀川始め日本の多くの河川でここ数年問題となっている事項である。

(2) 繰返し利用に伴う無機成分の問題

水を繰返し利用することに由来するいま 1 つの問題は、窒素 (N) やリン (P) などの無機成分の蓄積による河川・湖沼の富栄養化である。

わが国の河川中の平均的な無機塩濃度を半谷<sup>21)</sup>が模式的に描いたものが図-12 である。富栄養化によって藻類などの微生物を湖沼や河川で大增殖させて問題となる N, P は濃度的に無機第 2 主成分である。第 2 主成分群中の F, Fe, Mn などがすでに問題となり制御が行われていると同じように、N, P についても問題が生じているわけである。ダムなどによる河道貯水池では N で 0.5 mg/l, P で 0.05 mg/l 程度以下の濃度であれば、富栄養化による藻類の増殖による害をあまり受けずにすむ。天然湖沼のような滞留時間の長いところでは P が 0.01~0.02 mg/l 以下であることが望まれる。

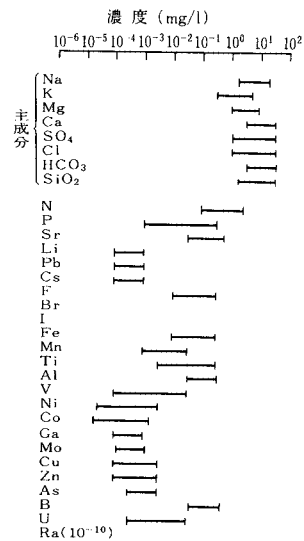


図-12 通常河川の成分濃度の概観 (半谷による)

表-1 N, P の排出量

|      | 1人1日当りに換算した排出量 |            | 算出指標   |
|------|----------------|------------|--|
|      | N              | P          |  |
| 都市廃水 | 12g/人/日        | 1.8g/人/日   | 流域下水計画指針 (建設省)   |
| 田 畑  | 3.6g/人/日       | 0.036g/人/日 | 総面積 (5 500 000 ha)<br>N : 30 kg/ha/y P : 0.3 kg/ha/y<br>人口 1.2億人                             |
| 森 林  | 1.6g/人/日       | 0.16g/人/日  | 総面積 (25 198 000 ha)<br>N : 3 kg/ha/y P : 0.3 kg/ha/y   |
| 畜 産  | 17.3g/人/日      | 4.1g/人/日   | 牛総数 (4 500 000頭)<br>N : 378g/頭/日 P : 56g/頭/日<br>豚頭数 (10 000 000頭)<br>N : 40g/頭/日 P : 25g/頭/日 |

それではこのような値がわが国の平均的な水代謝の大きさとどようにかかわってくるかを考えてみる。国民1人当たりのP, Nの発生高をみると表一1のようになり、畜産、都市活動からの発生部分が多い。工業、水産業は都市域の下流排出と考えるとここでは計算に含まないことにする。

水利用・流出の順を、①森林、②田畑、③畜産、④都市の順に加えて行って、N, Pがそれぞれ0.2 mg/l, 0.02 mg/lといった貯留域での富栄養化現象の発現の限界にどのように近づいていくかを考えてみよう。上流が森林のみの場合にNの流出は3 kg/ha・Y=3 000 g/10 000 m<sup>2</sup>・365日=8.2×10 g/m<sup>2</sup>・日=0.82 mg/m<sup>2</sup>・日、賦存量を日量に換算すると2.4 l/m<sup>2</sup>/日となるので、Nの平均濃度は0.82 mg/m<sup>2</sup>/日÷2.4 l/m<sup>2</sup>/日=0.34 mg/lとなる。Pの流出は0.3 kg/ha・YとNの1/10であるから平均濃度は0.034 mg/lとなる。

いずれの場合も流れ型のダム貯水池で富栄養化現象の起こる限界のレベルN=0.5 mg/l, P=0.05 mg/lと自然湖沼でいわれているN=0.1~0.2 mg/l, P=0.01~0.02 mg/lの中間的な値となり、普通の森林からの流出でも問題が生じ得るレベルにあることを示している。

田畑からの流出が加わると、窒素では流過分に対しては10倍近くの濃度が、リンに対しては2倍くらいの濃度となる。田畑の面積比が森林の1/5程度であるから、Nで2~3倍、Pで1.2~1.3倍といった濃度増加が田畑を流下することによって加えられよう。したがって、Nで1 ppm以上、Pで0.4~0.45 ppmくらいの濃度が普通となって流れ型の貯水池でも富栄養化は避けられないことになる。

畜産廃水も放牧してある牛の場合10%以下くらいの流出をみなければならぬとされている。一方、豚やニワトリは近年汚泥処理が十分に行われほとんど汚濁負荷の流出がないとし得る状況も出現している。

中流部におけるN, Pの流入と挙動については平均的な論議でも富栄養化が問題となるので、貯留を伴う場合にはわが国では富栄養化は普通に出現する問題と考えてよいであろう。BOD型の汚濁に次いで自然域での残された大きな問題として現われる。問題の扱いの段階としては、Streeter-Phelpsの体系と次節で述べる高度水質管理系の中に位置するものであろう。この場合、Pは保存量として扱い得るがNはそうはいかず、生産有機物量を含めての議論を難しくする。

5. 高度水管理系での成分の流れと収支

繰返し利用を必要とするような高度水管理系で扱われる成分群の特徴は、①対象とすべき成分群が多様である、②低濃度の成分群まで扱わねばならない、③成分群の多

くが保存量として扱えるような安定な成分かまたはきわめて変化速度の遅い成分群である、といったことであろう。

したがって、このような多くの成分群を、水・空気・土壌といった3相系のしかるべきところにしかるべき形態で分配し、環境の価値を保ち続け、状態を正確に把握し続けるためには、分散型の輸送と広い空間で多様な生態系により質変換と相間の分配を行う自然の作用に多くを依存するわけにはいかない。式(1)の左辺第2項をなるべく小さくすることが制御の第一歩となる。そのためには、輸送径路を平均流によるような単純明確なものとし、他系との成分の交換や変化がなるべく集中して生ずるような系の構造をとる必要がある。すなわち、水処理による成分群の諸相・諸空間への明確な分配を重視する系の採用である。

図-4に示すように、水の大循環経路における水質の制御は、水質成分群が水サイクルと共役になる点(利水点)と共役を解除する点(水処理)の2か所で行われる。水処理点で成分の共役解除に用い得る実用的なプロセスとその対応成分の範囲は限られているから、エネルギー・費用の大きな非実用的プロセスによらねばならぬような成分群は水サイクルと共役させない(水系に接触させない)ことが原則となる。

共役を解除すべき水処理点で実用し得る分離・分配のプロセスは限られた数のものであり、図-13に示すように分画した成分群のマトリックスと対応する。図にみられるように、分画されて水質変換の観点から性格付けられた水質成分群について、実用されている諸プロセスはあまり大きな重複をみせずに対応する。このことは、式(1)に示した成分iの動力学・分離項をすべての成分群に必ずしも絡み合わせなくてもよいことを意味し、プロセスを多段階に直列に配して、各段の独立性をかなり高くして取支を明確にした制御を行う可能性を示唆する。このようなことを、自然環境で諸分離・分配プロセスが混在しているところで行おうとすると、扱い難い混乱を環境系に導入することになる。

環境に都市や地域の水代謝をどのように収めるべきか

|        | 有機物                      |   | 無機物  |   |
|--------|--------------------------|---|--|---|
|        | 生物分解性<br>BOD,<br>E260非発現 | 生物分解性<br>COD <sub>C</sub> -BOD,<br>E260発現 | 有機錯体<br>(大多数は<br>フミン質と)  | 易凝析性  |
| 懸濁性成分  | 細菌                       | 有機性土<br>《生物処理》                            | 《化学凝集処理》   | シルト   |
| コロイド成分 | ウイルス<br>蛋白類<br>など        | フミン質                                      | 《膜分離》  | 粘土  |
| 溶解性成分  | 味<br>有機酸                 | 《臭物質》<br>《活性炭吸着》<br>フルボ質<br>DDT,BHCなど     | 《凝析》<br>Fe <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup><br>Ca <sup>2+</sup> など | 《イオン交換》<br>Na <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup><br>NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> など |

図-13 成分群と処理プロセスの対応

という議論は、紙幅の制限もあって別な機会に譲らざるを得ないが、環境制御といった点に論を絞るならば、Streeter-Phelps型の解析や富栄養化のアセスメントのための諸解析を超えたところに、高度水管理系での成分輸送と分離・分配の研究の核心が向かわねばならぬように思われる。

#### 参 考 文 献

- 1) Phelps, E.B. : Stream Sanitation, John Wiley and Sons, Inc. Third Edition (最終版絶版), 1953.
- 2) Himmelblau, D.M. and Bischoff, K.B. (井本立也ほか訳) : プロセス解析計算法, 培風館, 1971.
- 3) 岩井重久・住友 恒・松岡 譲 : 水質データの統計的解析, 森北出版, 1980.
- 4) 丹保憲仁 : 水代謝系の変遷と安全, 都市問題研究, 33巻8号, pp.15~27, 昭56年8月.
- 5) 合田 健編 : 水質工学 (応用編), 第10章, 丸善, 1971.
- 6) Mikio HINO : Ecohydrodynamics, Advances in hydroscience Vol.12, pp.143~193, Academic press, 1981.
- 7) たとえば, 日本河川協会編 : 建設省河川砂防技術基準 (案) 調査・計画編, 第14章, 山海堂, 1977.
- 8) APHS, AWWA, WPCF : Standard Method for the examination of water and wastewater, 16th edition, 1985.
- 9) 環境庁, 水質汚濁に係る環境基準, (昭46.12).
- 10) Eckenfelder, W.W. and O'connor, D.J. : Biological Waste Treatment, Pergamon press, 1961.
- 11) 金子光美・藤田賢二 : 水処理 (単位操作と産業用・廃水), 新体系土木工学90, 第3章, 技報堂, 1982.
- 12) 丹保憲仁 : 都市・地域水代謝システムの構造と容量, 水道協会雑誌, 497号, pp.16~34, 昭51.2.
- 13) 丹保憲仁 : 新上質水道論 (高密度地域における飲用確保と確率的洪水災害からの離脱のために), 北海道大学工学部研究報告, 113号, pp.1~11, 昭58.2.
- 14) Sontheimer, H. : The Rhine and domestic water supply, Paper of the plenty session on the river Rhine, International water supply association 11th congress at Amsterdam, 1976.
- 15) Tambo, N. and Kamei, T. : Treatability evaluation of general organic matter, Matrix conception and its application for a regional water and waste water system, Water research, Vol.12, pp.931~950, 1979.
- 16) 丹保憲仁・亀井 翼 : 処理性評価のための水質変換マトリックス, [I]~[III], 水道協会雑誌, 530号, pp.8~18, 昭53.11, 531号, pp.15~24, 昭53.12, 532号, pp.37~44, 昭54.1.
- 17) 丹保憲仁・亀井 翼 : 下廃水処理と飲料水の安全, PPM, pp.2~11, 1985-5.
- 18) Tambo, N. and Kamei, T. : New water quality indices of organics for the evaluation of treatment process and self-purification, Proc. 5th Asian pacific region water supply conference, Seoul 1985.
- 19) 丹保憲仁・亀井 翼・高橋良宏 : 好気性生物化学プロセスからの代謝成分の挙動と性質 (I), 下水道協会誌, 18巻, 210号, pp.1~10, 1981-11.
- 20) 亀井 翼・丹保憲仁 : 好気性生物化学プロセスからの代謝成分の挙動と性質 (IV), 19巻, 213巻, pp.1~10, 1982-2.
- 21) 丹保憲仁編著 : 水道とトリハロメタン, 技報堂, 1983.
- 22) 半谷高久 : 水質調査法 (旧版), 丸善, 昭35.

(1985.10.2・受付)