



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	水中の汚濁物質の浄化に関する研究（第一報）
Author(s)	神山, 桂一; 丹保, 憲仁
Citation	衛生工学, 5, 11-29
Issue Date	1960-10
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/36149
Type	departmental bulletin paper
File Information	5_11-29.pdf



水中の汚濁物質の浄化に関する研究

(第 一 報)

神 山 桂 一*
丹 保 憲 仁**

(昭和35年10月10日受理)

On Polluted Water Purification (I)

Kēichi Kōyama

Norihito Tambo

By the laboratory examinations of several industrial wastes, the authors revealed that the rate of purification of the impurities in the water (the rate of decrease of the total BOD₅ or COD of the water) follows to the following equation.

$$\frac{dM}{dt} = -kM$$

where ;

{ M : quantity of impurities. (In these examination indicated by the total BOD₅ or COD.)
t : time from the beginning of the examination.
k : coefficient of purification.

"k" of each polluted water is almost constant without regarding to the concentration of impurities in the range of the polluted river water but affected greatly by the

* 衛生工学 才二講座助教授

** 衛生工学 才一講座助教授

water temperature and the living organisms in the water which decompose the impurities.

Adding to these the authors proposed to use this method to river sanitation research.

_____。

都市下水あるいは産業廢水中に含まれて、河川などに放流された結果これを汚濁させる有機物質が、どの様に酸化分解されて行くかを知つておく事は、これらの汚水を処理する上でも、また河水中での自浄作用を予測する上でも有用なことであろう。特に、河川汚濁防止のために、汚水の放流許容水質を定めようとする時には、汚水の河水中での浄化の機構を明らかにし、その浄化速度を知らなくては、下流におよぼす影響を予測することが出来ないから、合理的な水質基準の作成は不可能となる。

この浄化の速度に影響を及ぼすと思われる因子は、次のようなものである。

- (i) 廢水の種類（廢水中の含有成分とその濃度）。
- (ii) 有機物を分解する生物の種類と量。
- (iii) 水温等の汚濁物質を含有する水の条件。
- (iv) 酸素の補給の程度。
- (v) 日光の影響。

これ等の条件中 (iv) については好気性処理時はもちろんの事、我国の様な急流河川の多い地帯で河口部の汚水流通の特に悪い部分をのぞけば対象となる場合はほとんど最も完全な好気性状態であるとみなしうる条件、すなはち常に大氣中より充分な酸素量が供給され飽和率が大概 100% であるような条件と考えうるので研究のオ一段階として本実験研究では、常に溶存酸素量が飽和に近い値に保たれるようにして行なわれた。また最後の日光の影響はこの研究では考慮せず、主に室内で行なわれた。従つて、本研究では前者 3 要因について現今北海道で問題となつているパルプ工場の廢液と馬鈴薯でん粉の製造過程から生ずる廢液の浄化度について温度条件を一定として (20°

で)実験的に調べた結果を報告し、次いで汚濁物質の濃度ならびに水温が浄化速度におよぼす影響を知るために、予備実験として、人工下水及びブドウ糖溶液を用いて行つた実験を紹介する。特にパルプ廢液は、現在石狩川上流汚濁の主要原因となつてゐるために、同川に流入した後のこの廢水の変化の状況を解明する事が急がれてゐる。ここに報告する研究はこの様な目的を含んで行つて居る一連の研究の一部であり、後半に実河川の水質調査の結果を記して比較の資とした。

さらに今後も種々の研究、実験を継続して行くつもりであるが、浄化作用に密接な関係をもつ、生物方面の研究、資料の不足が大きなあい路となつて居りこの方面の専門家の協力が必須の事項となる。

今回は廢水中の汚濁物質の量、特に有機物質量を總括的に表す指標として、C.O.D (KMnO_4 を用いる方法) および B O D 値をとり、この濃度 (実河川中では “濃度 $\times$ 流量” で表わされる物質の総量) の減衰状態を調べ、実河川中でのそれと比較を試みた。

(1) 汚水濃度の時間的变化

都市下水や産業廢水中の汚濁物質が、好気性の条件下で分解をし、時間の経過と共に減少して行く状態を数式的に簡単に表すことが出来れば、以後の考察の上で非常に便利であるが、注目する汚濁物質の種類により、あるいは作用する種々の因子によつて、各々異なつた形をとる事が予想される。また河水中に入つてからは、さらに混合、拡散、希釈等の物理的な作用や、支流よりの異質の河水の流入による化学作用、生物化学作用、生物作用等をうけて、浄化の速度も変化してゆく事が考えられる。これらのすべてにわたつて問題を解決してゆくことは、その複雑さからして不可能に近いので、初期使用試料がそのままの形で河を流れて行くといったような状態について検討を行つた。(後述の例にあげる石狩川中流部はこの仮定がよく当てはまる区域である)

種々の資料等から總括的な有機物質の時間的減衰 (本例では B O D または C O D の総量) が指数法則に従う事が推定出来るようなので、次式のような減衰法則を仮定し実験的に法則の適合度を調べる事とした。

$$\frac{dM}{dt} = -kM \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで M : 有機物質の量

t : 開始後の時間

実験方法

5 ～ 20 立のガラス瓶またはポリエチレン瓶に汚水を入れ，必要な場合はこれを河水あるいは水道水で希釈し，酸素の補給法としては小型エヤーポンプを用いて空気を散気球を通して吹込んだ。水温の保持には試料容器を大型恒温水槽（容量 0.25 m³）におさめて，容器外部より加温又は冷却する方法をとつた。実際の温度変動状況を電子管自動平行式温度計により記録した結果によると，試料水の温度は 19° ～ 20.5℃ の間に保持されて居た事がわかる。

試料を入れた瓶より所定の時間毎に採水を行い，直ちに試験を行つたが，パルプ廃水では数時間を経過すると，水棲菌の集落と思われる粘稠な浮遊物がかなり多量に発生するが，これをも含めて BOD および COD の値を求めた。COD の試験法としては，N/100 KMnO₄ を用い酸性として 10 分間煮沸する方法を用いたが，これは現在経済企画庁により行なわれている石狩川水系の水質調査の試験と同一方式であるので，結果を比較検討する事が可能である。

K パルプ工場廃水*

K パルプ工場から排出される総合排水と，それが直接放流される牛朱別川河水とを混合し，その混合液の濃度が放流後の河水とはほぼ同様な値を示すように希釈した。

この COD 値は前述のように N/100 の KMnO₄ を用いる，上水試験法に準拠したもので一般にかかる際に用いられる下水試験法の値と異なるので，参考の為に二方法で行つたものの比較を示すと表一 1 のようである。

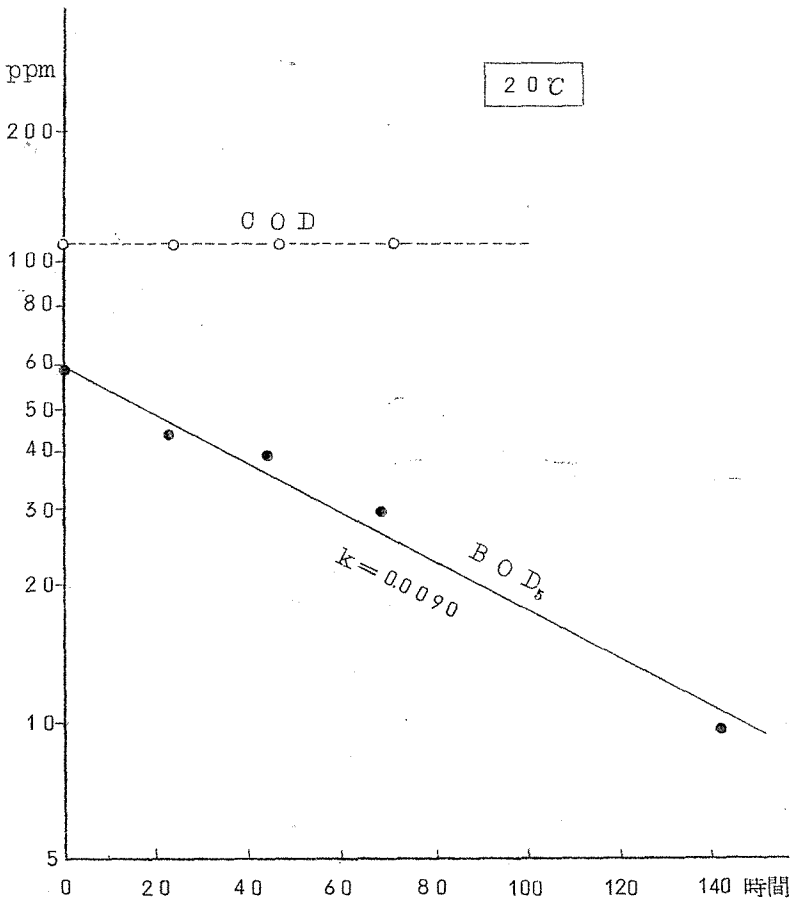
* 才 10 図参照

表 1

試 験 法	C.O.D. (ppm)		
	Aパルプ廃水(I)	Aパルプ廃水(II)	牛朱別川水
N/100KMnO ₄ 硫酸酸性 加熱 10 分 (上 水)	6 5 6	5 1 6	4.7
N/40KMnO ₄ 苛性ソーダー, アルカリ性 加熱 10 分 (下水高温)	1, 4 4 8	8 3 2	3.8

この混合資料を 20℃ に保持し, 約 140 時間にわたり濃度の減衰を調べた結果は, 図-1 に示す通りである。

図 1



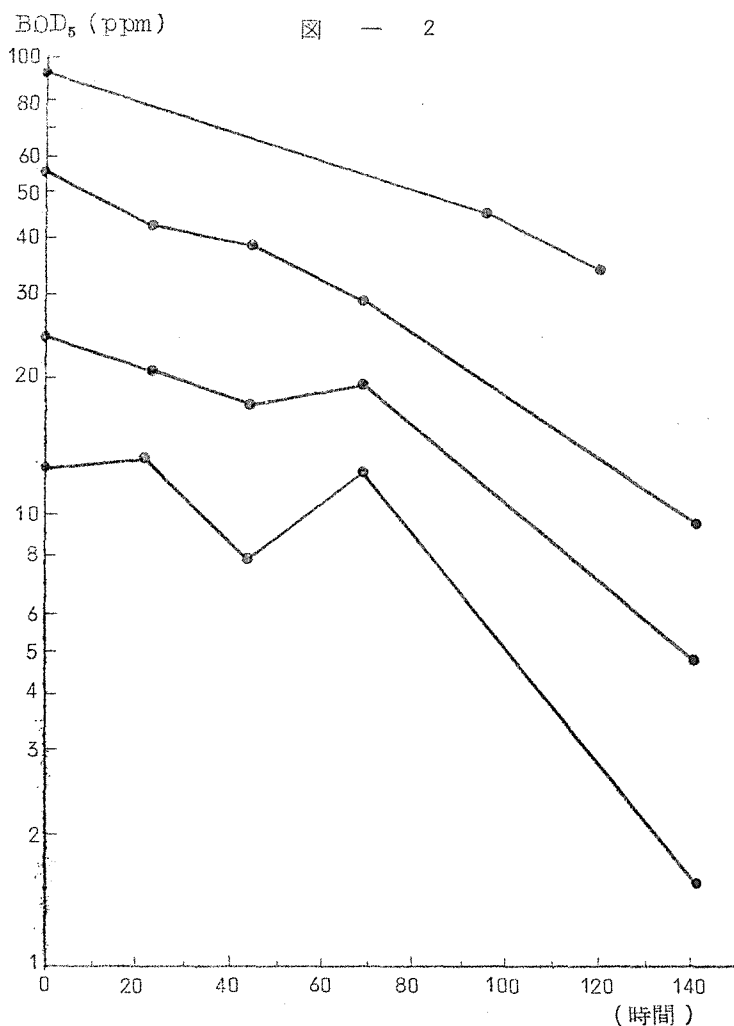
BOD₅, CODの2項目について比較すると, BOD₅の値はさきに仮定した指数法則に従った減衰をみせており, 式(1)中の速度恒数“k”(以下浄化速度恒数と呼ぶ事にする)の値は, 0.0092(1/時)となることを知りえた。但し, CODの減衰はこの時間内ではほとんど認められず, BOD₅で示されるような減衰の式が適用出来るかどうかは疑問である。

次にパルプ廢液の河水による希釈度が変わった場合に, 前記のような減衰状態が, どのように変化するかを調べてみた。式(1)による減衰を示すとすれば, kの値が濃度(式中では物質質量 M)には無関係の場合には図-1のBOD₅の変化に見られるような直線を示すことになるが, 種々の希釈度で調

べた結果は図-2に示すようである。

この図の示すところによると“浄化速度係数”kの値は実験の範囲内では近似的に, 濃度に関係のない定数と考えてよく, またこの値はいずれも0.009~0.010(1/時)とみなされ“恒数”と称して差支えないようである。

この事実から次のような事を予想することが出来る。すなはち, この程度の濃度の範囲では, 希釈度が異なる



場合でも、有機物を分解する生物の種類が大略変らなければ、いずれの場合もほとんど同じ割合の浄化をうける。

濃度の低い所での実験値が理論値より幾分大きく離れて居るのは、試料が不充分的な量しかなかったために、 BOD_5 の測定精度の低下を招き、大きな変動を示したものと考えられる。

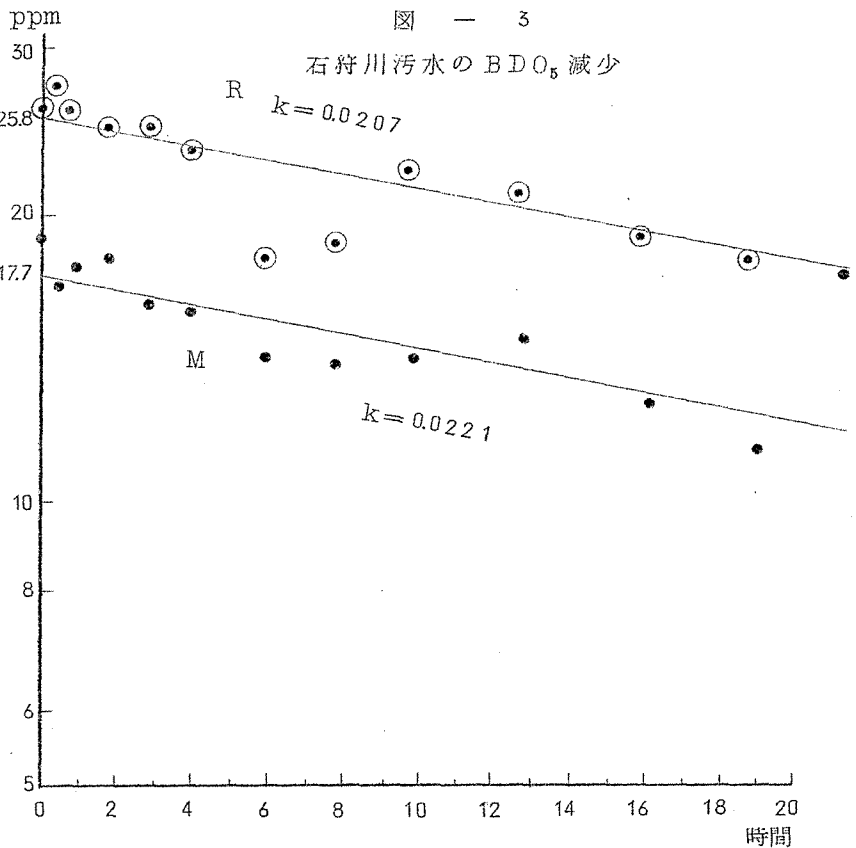
異種の河水によつて希釈した場合に、この k の値がどのような変化を示すかを求めた実験を次に示す。

夏期（8月上旬）に前記と同じく k パルプ工場の廢水を、石狩川本流の河水*（旭川市金星橋にて採水したもの。）で希釈し、同様の実験を行つた。

その結果は図-3のM曲線に示す通りで、この場合、 k の値としては0.022（ $1/\text{時}$ ）となり前記の牛朱別川河水による実験の場合の2倍以上の浄化速度恒数を有す

る事が明らかとなつた。なお実際に石狩川へこの廢水が流入した後の河水（旭川市旭西橋にて採水したもの）の BOD_5 の減少は図-3中のR曲線で示したようである。

人口的に混合したものも実際に河水中



* 図-10 参照

で混合したものもほぼ同様の減少率を示すことが立証された。

なお，このKパルプ工場の廢水を当教室の水道水（地下水で水質分析の結果は表-2）で希釈した場合にも，はじめに述べた牛朱別川河水で希釈した場合と同様な結果が得られたので，以後の実験では単に浄化速度を比較するだけの目的では，希釈水として，この水道水を用いる事とした。

表 - 2

項 目	含 有 量	項 目	含 有 量
水 温	10.0℃	総硬度 (as CaCO ₃)	91 ppm
P H	6.98	永久硬度(as CaCO ₃)	55 ppm
濁 度	<1度	鉄	痕 跡
M. アルカリ度	67.3 ppm	ケ イ 酸	35 ppm
酸 度	12.8 ppm	蒸 発 残 査	306 ppm
Cl ⁻	3.3 ppm	熱 灼 残 留 物	68 ppm
SO ₄ ⁻	27 ppm	熱 灼 減 量	238 ppm
KMnO ₄ 消 費 量	1.35 ppm		

各パルプ工場廢水の比較

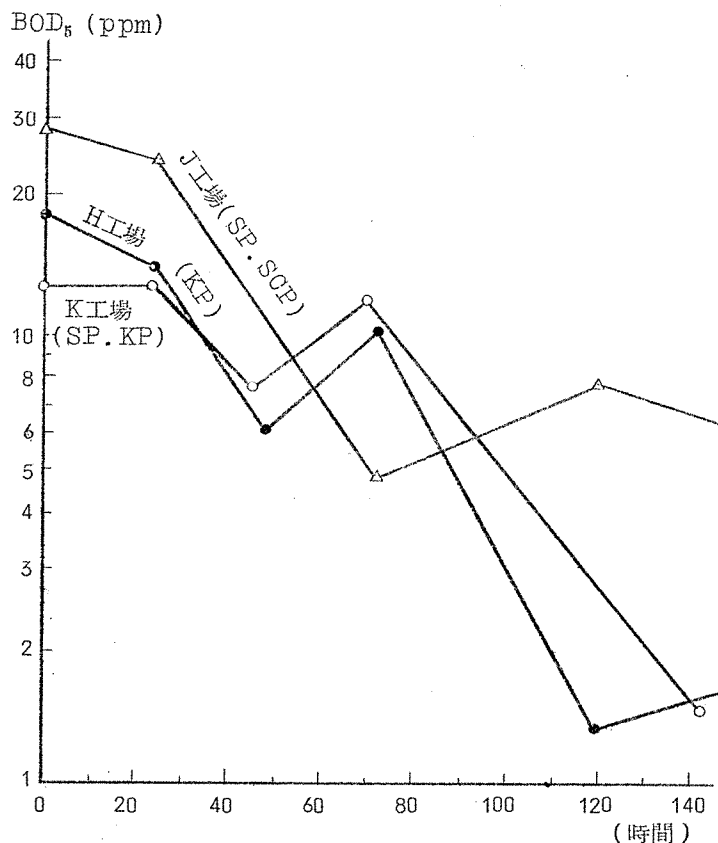
Kパルプ工場は，KP，SP，BSPなどの各種のパルプの製造工程をとっているため，その廢水もこれ等多種の工程からの廢液の混合したものである。これとの比較のために，専らKP法を用いているH工場，SP，SCPを主として用いているJ工場の各廢水について，K工場の廢水と同様にBODの減少を調べてみた。運搬のために時間を要するので，いずれも廢水は採酌後約1日を経過したものである。

水道水で希釈し（H工場よりの廢水は5倍，J工場よりの廢水は10倍），20℃における濃度の減衰状況を調べたが，その結果は図-4のようである。

これら3工場ともほぼ同じような傾向を示しており，この結果のみからは，工場毎に特に大きな差異を見出しえなかつた。

ただいずれも試料が少かつたために，測定数が少く，今後さらに詳細な測定，実験を行いたい希望である。

馬鈴薯澱粉製造の際に生ずる廢液は、含有する有機物が多く、しかも処理が困難なために、北海道内の各所で河川の汚濁問題をひき起している。しかし従来の研究によれば、この廢液は比較的分解が早く、生化学的な酸化も容易に行なわれるようである。従つて、河川に放流されても、特に大量の場合以外はかなり早く自然浄化が行なわれている。

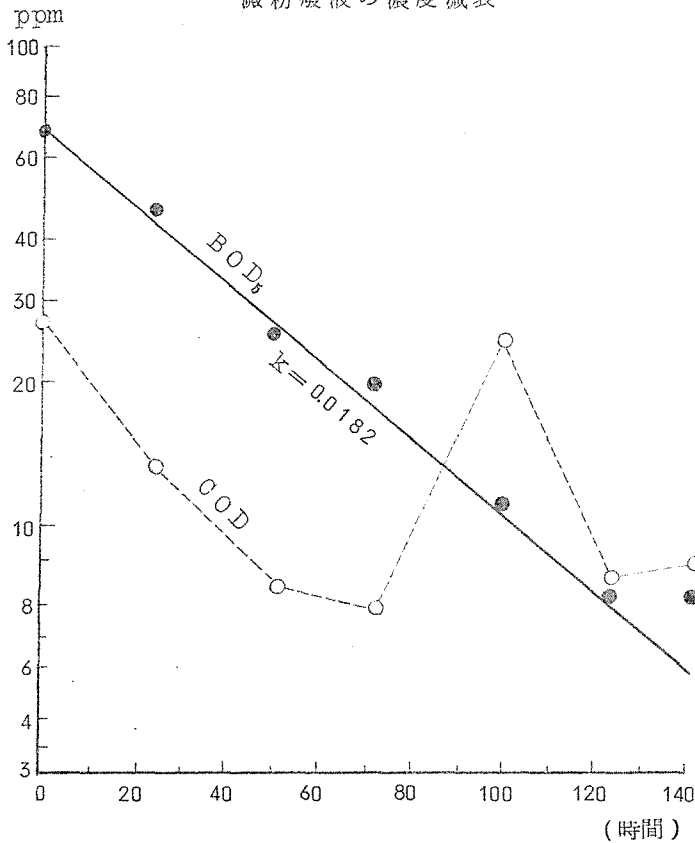


前記のパルプ廢液に比較して、浄化速度がどの程度早いかを調べるために、澱粉廢液を研究室で製造し、前記パルプ廢液の場合と同様な測定を行つてみた。廢液の作製方法は、まず水洗した馬鈴薯を磨碎する代りに、市販のミキサーを利用して粉碎し、澱粉カスは200メッシュの篩で除去し、水簸した液を約1時間静置沈澱して澱粉を分離し、その上澄水を廢液とみなした。この水簸に用いたのは、前述のパルプ廢液の希釈に用いたのと同じく、当研究室の水道水である。こうしてできた廢液を20℃に保ち、空気を吹込みながらBOD₅濃度及びCOD濃度の減少を調べたが、その結果は図-5のようである。

BOD₅の減少の様子は式(1)において、 $k = 0.0182$ とした場合にうまく適合するが、CODは変動が大きく、明らかな傾向がつかめなかつた。

図 一 5

澱粉廢液の濃度減衰



BOD₅についてみると、Kパルプ廢水の場合と比較して約2倍の浄化速度をもっていることがわかった。

ブドー糖溶液

BOD₅として総括的に表わされる有機物も、その成分が異なれば、生化学的に分解酸化される速度が当然異つて来るはずである。

廢水中に含まれる有機物質の組成を詳細に分析し、その各々について分解の速度を調べておけば、

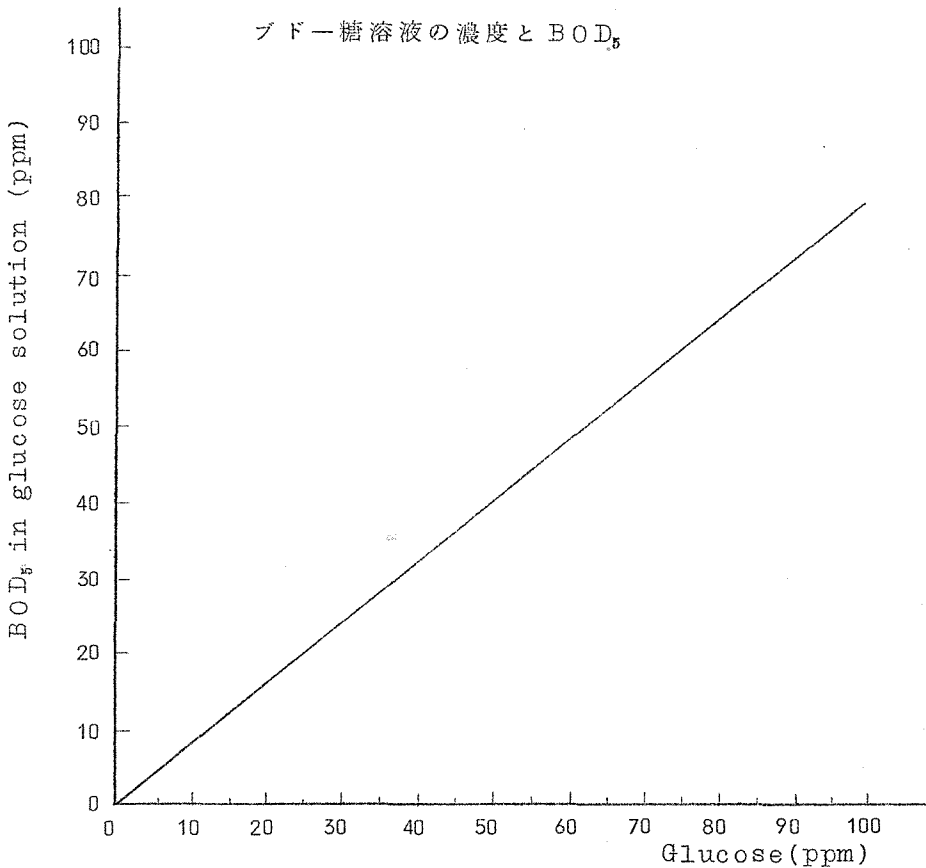
当初に述べた種々の因子を考慮して、廢水の浄化されて行く速度も大略予想できるであろう。

こうした観点から、比較的單純な有機物質の一つとして、Glucoseを対象としてみた。この溶液がBOD₅としてどのように表われるか、又その時間的变化はどのようなものであるかを調べてみた。

まずGlucoseの濃度とBOD₅との関係は図一6のようであり、この関係を用いて、以後の実験の際は任意のBOD₅濃度を有する溶液をうる事が可能となつて非常に好都合であつた。

次に、図一7に示したように3段階の濃度でBOD₅の減少速度を比較してみたが、各濃度ともほとんど同様な減少率を示し、前述のパルプ廢水以上にはつきりと最初の仮定を満足させている。

図 — 6

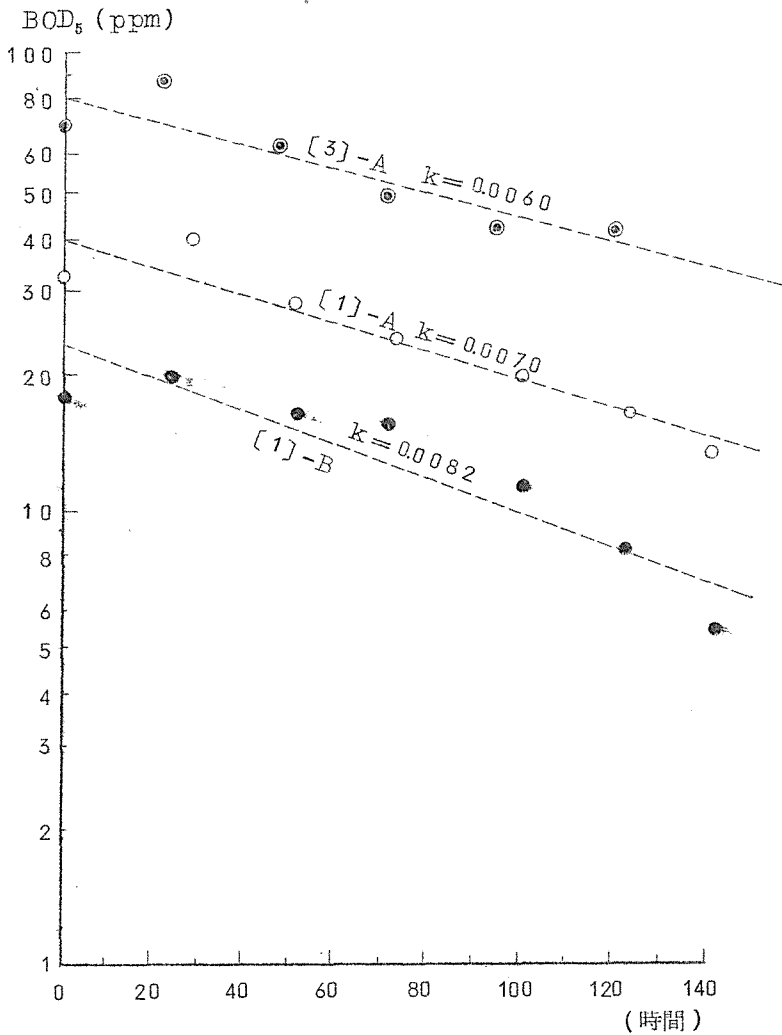


k の値は $0.006 \sim 0.008$ となつたが、最初の濃度が大きいほど k の値が小さくなるような傾向があり、この点については更に検討を必要とする。

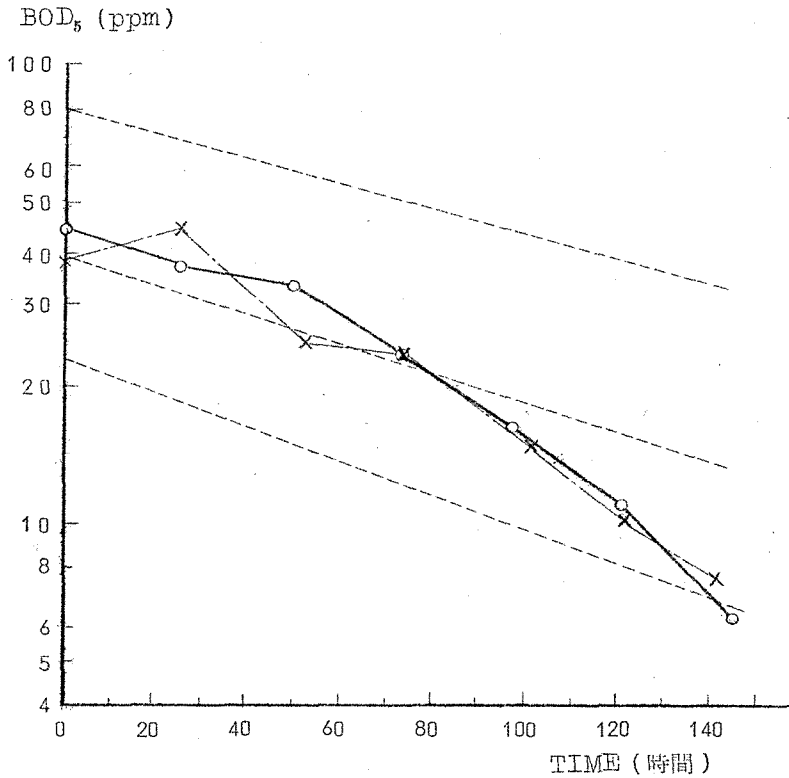
この結果からみて判断すると、Glucose 溶液の BOD 減少速度は、パルプ廃水よりもさらに遅いことがわかる。なお溶解に用いた水は前述の水道水であり、少量でも河水が入っていたパルプ廃水の場合に比して、水中の細菌類の種類も数も非常に少なかつたためであると思う。

この点を確かめるために、河水（北大構内を貫流する小川の水をガーゼで濾過したもの）を約 $1/10$ （容積）加えた場合の様子を調べてみた。その結果は図-8 のようになった。

図中の点線は前掲の図-7 で得られた水道水のみで希釈した場合の減衰曲線である。



この両者を比較すると、やはり水中の細菌類が多い場合には浄化速度が大となる事を示している。猶この場合は特に時間の経過と共にみかけ上の k の値が大きくなって行くようである。これは最初に行なつたパルプ濺水の実験の場合にも幾らか認められたことであるが、水中に存在していた有機物分解細菌などが、或時間経過すると増殖し、その活動が盛んになってくるためではなかろうか。このことは河川汚濁問題にも大きな意義をもつものと考えら



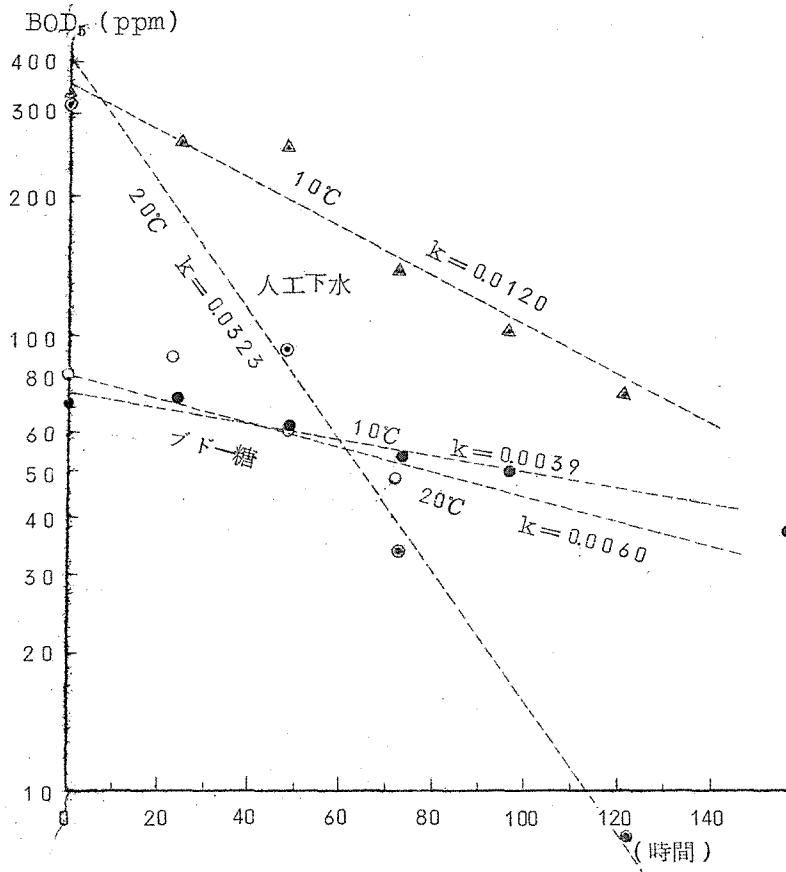
れる。

温度の影響

以上の実験は、浄化速度の比較のために、20℃の場合に限定してきたが、さらにこうした関係が温度の異るときに如何になるかを知らなければ、実際の河川汚濁問題に適用することが出来ない。温度の影響は k の値の変化となつて表われてくるが、一般のBODについてかつて研究され、温度と k の関係についての式が求められた。しかしこれは、BODの脱酸素恒数などについてであり、今ここで用いている浄化速度恒数とは別物である。

恒温装置の關係で今回は前記20℃の場合と10℃の場合のみしか調べる事が出来なかつたが、その結果は図-9のようである。

ここに示した人工下水はPasveerが活性汚泥法の実験に使用したものとほぼ同様であるが、浮遊物の成分のみを省略した。図-9の結果をみると、

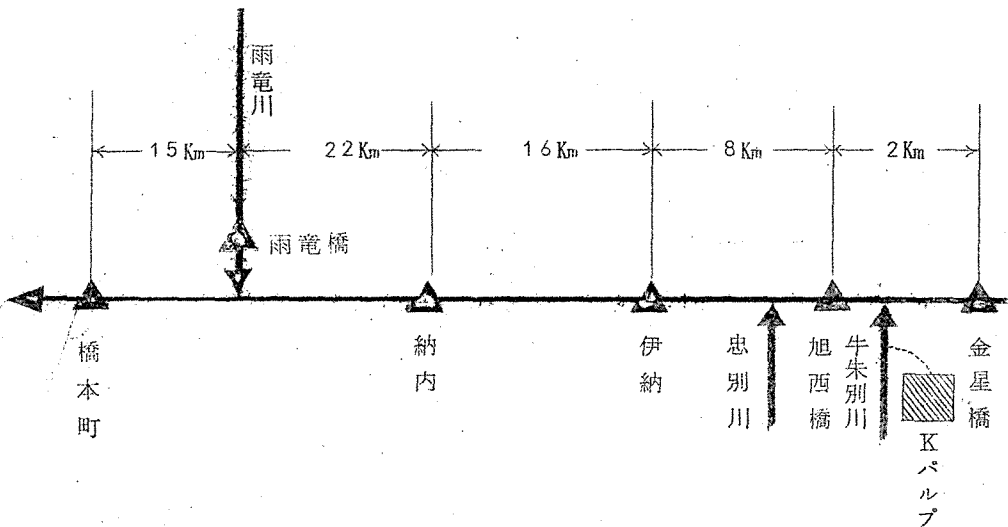


Glucose の場合は 20°C と 10°C の場合の k の値が 0.0060 と 0.0039 となり、 10°C の場合は約 $\frac{2}{3}$ 倍に低下するが、人工下水の場合は更にはげしく 0.0323 が 0.0120 となつて 20°C から 10°C に温度が低下すると浄化速度は $\frac{1}{3}$ にまでなつてしまう事を示している。

(II) 実河川に於ける測定例

実測の 1 例として前章に述べた K パルプ工場よりの廢液の影響を強く受けて居る石狩川中流部 (旭川市金星橋 ~ 滝川市橋本町の区間) を考える。

この区間に於ける測定点相互間の関係は図一 10 のようである。



旭川市に流入して来る以前の石狩川本支流は非常に清浄で、中流部に於ける汚染は牛朱別川へ放流されているK社のパルプ廃液がその主体をなしているものと考えられる。この外G社アルコール工場廃水、都市下水等の流入もあるが絶対量（全BOD値）が少くさほど大きな影響を川にあたえていない。

K社よりの廃水は黒褐色を呈しパルプ臭を発し、白い泡沫を伴つて流下し、伊納の下流部に至つてもまだ肉眼的に認められる。

この点源と考える事の可能な汚染源について考察するために、前章にならつて測定値中のB.O.D., C.O.D.を採りあげてみる。

酸素がいずれもほとんど飽和に達している石狩川のような場合、B.O.D., C.O.D., が有機物濃度の変動を表わす事に異議はないとしても、はたして河川に対する害の示標となりうるかどうかと云つた点に大きな疑問がある。

北海道衛生研究所、北大衛生工学教室等が協同して行なつた1959年の調査の一部を利用し、河川中に於けるこれ等汚濁物質の示標の総値（Total BOD, または $\text{Total C.O.D.} = \text{B.O.D.}_t \text{ 値 または } \text{C.O.D. 値} \times \text{流量}$ ）を用いて整理を行なうと表一三のようである。

表-3 a

1959年9月上旬 水温: 15℃~18℃

伊納での流量: 94 m³/sec

			全 B.O.D.量	全 C.O.D.量
上	流	分	219 g/sec	91 g/sec
旭	西	橋	2,450	4,340
伊		納	1,150	3,520
納		内	900	3,280
雨	竜	橋	102	280
橋	本	町	810	2,810

表-3 b

1959年9月下旬 水温: 11℃~15℃

伊納での流量: 125 m³/sec

			全 B.O.D.量	全 C.O.D.量
上	流	分	118 g/sec	252 g/sec
旭	西	橋	2,370	5,450
伊		納	1,020	2,970
納		内	—	350
雨	竜	橋	230	2,830
橋	本	町	590	—

表-3 c

1959.10, 上旬, 水温: 10℃~14℃

伊納での流量: 74 m³/sec

			全 B.O.D.量	全 C.O.D.量
上	流	分	225 g/sec	134 g/sec
旭	西	橋	1,400	2,600
伊		納	1,330	3,300
納		内	950	2,650
雨	竜	橋	188	105
橋	本	町	455	2,250

表 - 3 d

1959 年 11 月初旬 水温 : $2.5^{\circ}\text{C} \sim 4.0^{\circ}\text{C}$ 伊納での流量 : $89\text{m}^3/\text{sec}$

	全 B.O.D. 量	全 C.O.D. 量
上 流 分	$83\text{g}/\text{sec}$	$81\text{g}/\text{sec}$
旭 西 橋	1,670	3,320
伊 納	2,170	4,450
納 内	1,160	4,450
雨 竜 橋	48	230
橋 本 町	825	3,580

表 - 3 e

1959 年 12 月初旬 水温 : $0.5^{\circ}\text{C} \sim 1.0^{\circ}\text{C}$ 伊納での流量 : $82\text{m}^3/\text{sec}$

	全 B.O.D. 量	全 C.O.D. 量
上 流 分	$92\text{g}/\text{sec}$	$63\text{g}/\text{sec}$
旭 西 橋	3,100	4,730
伊 納	2,850	3,160
納 内	—	—
雨 竜 橋	100	135
橋 本 町	1,050	2,540

表 - 3 f

1960 年 3 月初旬 水温 : $0.5^{\circ}\text{C} \sim 2.0^{\circ}\text{C}$ 伊納での流量 : $34\text{m}^3/\text{sec}$

	全 B.O.D. 量	全 C.O.D. 量
上 流 分	$72\text{g}/\text{sec}$	$34\text{g}/\text{sec}$
旭 西 橋	1,300	2,200
伊 納	930	2,120
納 内	1,200	2,140
雨 竜 橋	105	68
橋 本 町	1,010	2,500

表中の BOD_5 は $25^{\circ}C$ で、 COD は直火 5 分で行なつたものである。

資料を使用するに當つて流下時間を考慮し、本支川の旭川市内に流入する以前の上流分の諸点及び旭西橋、雨竜橋については $am\ 10.00$ 、伊納 $am\ 12.00$ 、納内 $pm\ 2.00$ 、橋本町 $pm\ 4.00$ の資料を用いた。汚水の排出が一樣であれば問題はないが工場の操業の具合で時間変化があるので流下時間のずれを見て資料を整理する事が望ましい。

これは旭川、滝川間を河水が大略 6 時間程度で流下する値で使用了もので水量による違いについては検討を加えておらず最大濁水時には $16 \sim 17$ 時間位もかかる事が調査により明らかになつて居る事から、上流で採水した水塊と下流のそれとの間の関係は充分ではなく、測定値の信頼度はもし汚水排出に大きな波があればはなはだ低い。正確な流下時間の推定については今後の研究にまたねばならず、この例の様な方法で時間的に変化する工場廢水の自浄作用を見る場合充分の注意が必要となり、才一章で述べた様な方法の採用が必須となる。

11月の資料中旭西橋・伊納間の全汚濁物質量の逆転はこの間の事情を物語っているものと云えよう。

本例の示す様に K パルプ工場が石狩川に加える汚濁の BOD 負荷量は $2,000 \sim 2,500\ g/sec$ 程度であるが、明らかに水温の高い場合と低い場合では自浄力に差違が見出され低温時の自浄力の低下のいちじるしい事を示している。

特に 9 月下旬などは流量が非常に大きく相当早い時間で流達して居るにもかかわらず大きな浄化度を示している。

又水温が同程度であつても、低温になつて間もない 12 月と、低温が長く続き上流部が雪と氷に覆われる 3 月では自浄力に大きな差異を示し、単に温度の高低のみならずその継続時間が自浄に作用する生物等に大きく影響を及ぼしているものである事を知る。

この様に現況についての定性的な推定は可能であるがこれらの調査値を用いて河水の水質基準等を求める事ははなはだ難しい。その為には才一章で述べたような方法を用いて、各時期に於ける BOD 、 COD 等の減衰を、対象とする河川の水を用いて、その時期において最も有りうべき条件で（例えば石狩川の 2 月の水を用い、飽和に近い酸素の溶存状態で、 $0.5^{\circ}C$ の水温で実

験を行なう) バッチ実験を行つて K の値を求めておけば、後は単なる流量と流下時間の関係を用いて、或る時点の河水中の汚濁物質量を推定する事が可能になつて来る。

この様に下流の与地点の水質を相当正確に予知し、上流での汚濁物質の放出を規制するためには、現行の国家、地方諸機関で行つている河川調査も、単に多数回の採水、流量観測を繰返すのみでなく、目的と方法を予めはつきりと確立し、前述の様に、必要数値の推定となる基礎実験を行つて、実際の調査と照合し広範な推論の基礎とするべきで、単に或る時点における水質を求め、これを統計的に整理するに必要なほど累積する事は、労多くして得る所少い方法と云はなければならない。

後 記

本研究は未だ緒についたばかりであり、研究を進めて行く上の方角を示すものとして、才一報を記したが、諸先輩、同学の皆様御示唆をうる事が出来れば幸と考えて居ります。

本研究に御助力いただいた教室の諸君に感謝申し上げます。