エントロピーによる水質環境評価*

合 田 健** 田 井 慎 吾***

1. はじめに

資源、エネルギー源の乏しいわが国は世界に類のない高度経済成長を遂げた裏で環境汚染という“経済成長の代価”を支払った。製品あるいはエネルギーのみに目をうばわれ、その過程で発生する廃棄物には注意を払わなかった結果の環境汚染であるが、その廃棄物、廃熱などの環境に放出される過程とその量、質を評価する総合的な尺度を考えるべき時期に来ている。

鉄鉱石を精錬する際には石炭あるいは石油を燃焼させる。その際に鉱さい、廃ガス、廃熱が発生するが、その製鉄プラントの評価には生産される鉄の量と必要な燃料の量のみが重視され、廃棄物は考慮されない。また、最近家庭に普及したルームクーラーも室内は冷されるが、屋外へは室内の熱が放出されるほかルームクーラーの稼動に際して機械的エネルギーが熱エネルギーになって放出される。この場合も、冷却能力と必要な機械的あるいは電気的エネルギーによって評価し屋外への放熱は考慮されない。ルームクーラーの場合、全家庭が備えつけばその地域の温度は上昇し、結果として室内の温度は上り、再び能力の大きいルームクーラーを必要とするようになり、これを繰り返すことになる。

このようなことは環境染汚の防止施設にもいえることで、たとえば廃水処理施設の評価には原水と処理水を比較してどのくらい浄化されたかが問題とされ、用いられるエネルギーの量と質、さらには発生する汚泥の量と質はあまり注意を払わなかった。せっかくの環境汚染防止施設が、逆に汚染施設になるという笑えない現象もありうる。

要するに製品生産施設であれ、エネルギー生産施設であれ、あるいは廃棄物の処理施設であっても上に述べたように、鉄とか電気的エネルギーとか水といった一面のみからその施設の評価を行なうのではなく、その過程で生ずる廃棄物、廃熱も合せて評価することが環境問題を全体的に考えるうえでぜひとも必要である。いいかえれば製品流通の内部経済を見るのではなく外部不経済も併せて考える必要がある。

ところで、1973年の石油ショック以来省エネルギーが叫ばれ、石油以外の新しいエネルギー源の開発が求めら

れている。しかし、新しいエネルギー源の開発にはさらに年月を必要とするし、そのエネルギー源の開発とエネルギー生成の過程で再び環境を汚染しエントロピーを増大させる可能性がある。省エネルギーは、その無駄使いを点検して節約をはかるほかに、エネルギーを利用する生産工程あるいは環境汚染物質の処理工程の中でエネルギーが散逸するのはどこであるかを明らかにし、たとえば熱エネルギーを力学的エネルギーに変換できるかどうかなどエネルギーの質的な検討も含めた省エネルギーであるべきであろう。エネルギーの収支のみを考えるのであれば、熱力学の第1法則の教えるようにエネルギーの形は変わっても量の変化はなく保存されるため、真にエネルギーの節約を検討することはできない。しかし、形を変えたエネルギーは、たとえば力学エネルギーが摩擦によって熱エネルギーになった場合、その熱エネルギーはその工程には役に立たず、むしろ障害であることが多いが、こうした役に立たないエネルギーの生成率を知る必要がある。熱力学では、この役に立たないエネルギーをエントロピーという理念で捕捉、系統的に理論が展開される。

エントロピーとはどんな量か、そしてそれを水環境の評価指標としてどのように利用し、さらに水処理施設のような環境汚染防止施設の評価にどのように適用すればよいかについて例をあげて述べてみたい。

2. エネルギーとエントロピー

水力発電のように位置のエネルギーがエネルギー源として利用されることはあるが、むしろ冷却水、工程用水あるいは洗浄水などのように注加薬剤の原液とか、原料混合破碎の媒体あるいは原料からの物質抽出の媒体となることが多いので結局廃棄物や廃熱の捨て場となるケースが多い。水が汚染されるのはあるいは必然的であるともいえる。たとえば生物体を始めとする多くの水利用システムは、その中で増大する廃棄物、廃熱をシステム外

* Entropy for the Evaluation of Water Quality

** Takeshi Goda, 国立公害研究所水質土壌環境部長

***Shingo Tai, 国立公害研究所水質土壌環境部研究員

Fig. 1 エントロピーの流れ

に排出し、システムを定常または平衡状態に保っているわけである。Fig. 1 に生産システムと処理システムにおける水のエントロピーの変化を示したが、生産システムではエントロピー S_1 の水が供給され、生産に伴って発生する廃棄物と廃熱の一部を担ってシステムから排出され、これを受けた処理システムではエネルギーあるいは薬剤などを用いて廃水中の物質を分離することによって上澄水のエントロピーを減少させる。この分離の際に必要なエネルギーなり物質は、理想的には、たとえば溶液状態であればシステム内に増大した混合のエントロピーに相当するエントロピーを排出すればよいわけであるが、分離の際に生ずる拡散等による、システム内部でのエントロピーの増加分も合せて排出しなければならないためより大きな値となる。このことは後に例をあげて説明するが、まずエントロピーとはどんな量であるかを概説してみよう。

エントロピーという概念は理解しにくいものの代名詞のようにになっているが、端的に言う、自然界に起る変化で、エネルギー量は保存されるがその質は変化し、エントロピーはその変化量を表わすもので保存されない。物質や熱が移動する場合の拡散、熱伝導、摩擦などの不可逆な現象（自然の現象はすべて不可逆な変化である）では力学的エネルギー、電気的エネルギーなどが熱エネルギーに変換することは日常経験することであるが、熱力学ではこの熱エネルギーへの変化量をエントロピーと称している。事実、エントロピー (Entropy) の語源はギリシャ語の $\epsilon\nu\rho\omega\pi\eta$ で“変化”という意味である。

エントロピーの変化は機械的、化学的仕事を除いて考えると

$$\Delta S = \frac{dq}{T} \quad \text{--- ①}$$

ここに、 ΔS ; エントロピー S の変化量

dq ; 供給された熱量

T ; 絶対温度

で定義される。たとえば、高温の水を入れた水槽と低温の水を入れた水槽とを継ぎ、両者以外に熱は移動しないとすると、熱は高温側から低温側へ流れる。この時に移

動した熱量は

$$q_H = q_L, q_L > 0$$

ここに、 q_H ; 高温の水槽が失った熱量

q_L ; 低温の水槽がもらった熱量

であり、元の温度をそれぞれ T_H , T_L とすると、 $T_H > T_L$ であるから、エントロピーの変化量は、高温水槽では、 $\Delta S_H = q_H / T_H$, 低温水槽では $\Delta S_L = q_L / T_L$ であるから全体では

$$\Delta S_H + \Delta S_L = q_L \left(\frac{1}{T_L} - \frac{1}{T_H} \right) > 0 \quad \text{--- ②}$$

となって増加している。なお、この場合外部に対して仕事をしないから、それぞれの仕事は $W_H = 0$, $W_L = 0$ であり、エネルギーの総量は

$$W_H - q_H + W_L - q_L = 0 \quad \text{--- ③}$$

となって変化しない。これが熱力学の第1法則すなわちエネルギー保存則である。さらに、前後するが、②式はエントロピーは増大するという熱力学の第2法則である。

ところで、エネルギーの質的な違いは Table-1 のように分けられる。可逆変化ではこの質的な違いはないが、②式のような不可逆変化では質の低い熱エネルギーに変わり、エントロピーは増大する。なお、熱と仕事は過渡状態のエネルギーであり、エネルギーの移動が行なわれているときにのみ意味のある量であって、たとえば着目している系が熱エネルギーを保持していると表現するのは適当でない。

Table 1⁽¹⁾ エネルギーの質

高級なエネルギー	力学的エネルギー、電気的エネルギー
中級なエネルギー	化学的エネルギー
低級なエネルギー	熱エネルギー

Fig. 2 SO_3 のエントロピーを温度の関数として実験的に測定

ここまでではエントロピーの変化量のみについて考えたが、エントロピーの絶対値というものがあるわけで、これはある物体の中の分子の運動エネルギーにかかわるものである。温度が高い場合は分子の運動が盛んであるためこれに伴うエントロピーも大きい、Fig.2のように温度が下り、その物体が気体から液体、さらには固体へと変化すると分子の運動は次第に制約され、規則正しく配列され絶対零度ではすべての物質のエントロピーは零となる。この“絶対零度ではすべての物質のエントロピーは零である”という一般化した表現は熱力学第3法則と呼ばれるものであり、この普遍的な基準点の設定によって物体のエントロピーが表示されるわけで、このエントロピーを“絶対エントロピー”と呼ぶ。さらに、25°C, 1 atmにおける絶対エントロピーをとくに標準エントロピー(Standard entropy)と呼ぶ。なお、熱力学第3法則は混合物ではなく純粋でしかも完全な結晶の固体のエントロピーは絶対零度で零であるというべきであり、この純粋で完全な結晶では結晶格子の配列上欠陥がないことを示している。エントロピーの統計的性質からみても、このように完全結晶である分子の配列の数は1つであって、Boltzmann-Planckの式

$$S = k \ln \Omega \quad \text{---(4)}$$

ここに、 Ω ；熱力学的確率

k ；Boltzmann 定数

$$(3.298 \times 10^{-24} \text{ cal/}^\circ\text{C})$$

の Ω は1で $S=0$ となる。

エントロピーを無秩序あるいは不確実さという統計的概念と結びつけたのは Boltzmann と Gibbs であるが、④式の Ω は分子の配列（または配合、Complexion）あるいはパターンの生起確率である。たとえば、結晶が溶解すると振動エネルギー、回転エネルギー、電子エネルギーによって分子の配列の秩序が乱されて Ω は大きくなり、したがってエントロピーは増大する。さらに、水に砂糖を溶解したような場合も無秩序さが増してエントロピーが増加することが予想されるが、その量を④式によって求めることは困難であり、再び古典熱力学の手法に帰る方がよい。この点については4.1にゆずり、次に④式に類似した形の情報エントロピーについて例をあげて説明することとする。

3. 情報エントロピーとその応用

熱力学のエントロピーのみで水質環境の評価を行なうことができればよいわけであるが、水には浮遊物質、藻類や細菌などの生物も含んでおり、これを溶液の熱力学で扱うのは容易でなく、液体と固体という2相系、あるいは生物体のような場合は体内のエントロピーの変化も

考慮しなければならないため今後の課題とし、ここでは近年発展した情報理論を用いるにとどめざるを得ない。

情報理論において情報量は受信後と前の、事象の受信側での生起確率の比の対数で定義される。

Fig. 3 水の組成⁽³⁾

環境の組成は、水を例にとれば Fig. 3 のように1~Sの成分があり、それぞれの成分に $n_1 \sim n_s$ 分子の割合で全分子数 N があるとする。全分子についての配列の数は $N!$ である。そのうち同一成分の分子の配列 $n_1!, n_2!, \dots, n_s!$ は除く必要があるから、異った配列の仕方 m は

$$m = \frac{N!}{n_1! \cdot n_2! \cdot \dots \cdot n_i! \cdot \dots \cdot n_s!} \quad \text{---(5)}$$

ここに、 $N = n_1 + n_2 + \dots + n_i + \dots + n_s$

で表わされる。

ここで n_i の全体に占める割合を

$$P_i = \frac{n_i}{N} \quad \text{---(6)}$$

として⑤式に代入し対数をとると

$$\log_e m = \log_e N! - \sum_{i=1}^s \log_e (P_i N)! \quad \text{---(7)}$$

となる。⑦式において N が十分に大きいと（水溶液1molを考えるとそれに含まれる分子の数は十分に大きい）

Stirlingの公式によって

$$\log_e N! \approx N \log_e N - N \quad \text{---(8)}$$

$$\log_e (P_i N)! \approx P_i N \log_e (P_i N) - P_i N \quad \text{---(9)}$$

と表わせるから⑦式は

$$\log_e m = N \log_e N - N - \left\{ \sum_{i=1}^s (P_i N) \log_e (P_i N) - \sum_{i=1}^s P_i N \right\} \quad \text{---(10)}$$

となる。さらに $\sum P_i = 1$ であるから

$$\sum_{i=1}^s (P_i N) \log_e N = N \log_e N \quad \text{---(11)}$$

$$\sum_{i=1}^s P_i N = N \quad \text{---(12)}$$

であり、⑩式は

$$\log_e m = -N \sum_{i=1}^s P_i \log_e P_i \quad (13)$$

となる。したがって、物質 1 分子当りの配列の数 H' は

$$H' = \frac{\log_e m}{N} = -\sum_{i=1}^s P_i \log_e P_i \quad (14)$$

となって情報理論において Shannon が定義した情報エントロピーが求まる。さらに、⑭式において P_i を全生物個体数中の i 種の個体数の占める比率とすると Margalef が提案した Shannon の式による多様性指数 (DI) である。

このように、生物群であれ、化学物質であれ離散型の環境量を対象として⑭式を用いてその系についての“不確実性”すなわち“無秩序”の状態を表現できるわけで、相互に独立な物質群を扱い、存在確率あるいはモル分率で P_i を表わせばよい。なお、 H' は限られた系の中の限られた一部分の評価であるとする、残りの部分をどう扱うか考えねばならないが、その意味で総合性に欠けることもありうる点に注意する必要がある。

水処理における水質の変化と湖沼における藻類の多様性について実例を示すこととする。まず、水処理においては、水に含まれる汚染物質を分離し汚泥として取り除くことを基本的な操作としており、水とそれに含まれる物質は Fig. 4 のように分離される。原水、処理水、汚泥

Fig. 4 分離操作による組成変化⁽²⁾

において、それぞれの情報エントロピーは P_i をモル分率で表わすと、それぞれ

$$H_1' = -\sum_{i=1}^s X_i \log X_i \quad (\text{原水}) \quad (15)$$

$$H_2' = -\sum_{i=1}^s X_i' \log X_i' \quad (\text{処理水}) \quad (16)$$

$$H_3' = -\sum_{i=1}^s X_i'' \log X_i'' \quad (\text{汚泥}) \quad (17)$$

で表わされる。Fig. 4 のような分離操作が行なわれた場合の情報エントロピーの変化はどのように表わされるだ

ろうか。

いま、2 組の事象

$$X = (x_1, x_2, \dots, x_m)$$

$$Y = (y_1, y_2, \dots, y_n) \quad (18)$$

を考えよう。この 2 組の情報エントロピーをそれぞれ

$$H'(X) = -\sum_{i=1}^m x_i \log x_i \quad (19)$$

$$H'(Y) = -\sum_{j=1}^n y_j \log y_j \quad (20)$$

とすると、事象 X と Y が独立の場合の情報エントロピー $H'(X, Y)$ は

$$\begin{aligned} H'(X, Y) &= -\sum_{i=1}^m x_i \log x_i - \sum_{j=1}^n y_j \log y_j \\ &= H'(X) + H'(Y) \end{aligned} \quad (21)$$

となる。しかし、2 組の事象 X, Y が独立でない結合事象の場合の情報エントロピー $H'(X \otimes Y)$ は

$$\begin{aligned} H'(X \otimes Y) &= \sum P(x_i, y_j) \log P(x_i, y_j) \\ &\leq H'(X) + H'(Y) \end{aligned} \quad (22)$$

で表わされる。さらに、事象 Y を事前に知っていて後に事象 X を知るような結合事象の情報エントロピーは条件付エントロピーと呼ばれるもので

$$\begin{aligned} H'(X|Y) &= \sum_{j=1}^n P(y_j) H'(X|y_j) \\ &= -\sum_{ij} P(x_i, y_j) \log(x_i | y_j) \end{aligned} \quad (23)$$

で表わされる。なお、以上の関係を整理すると

$$\begin{aligned} H'(X \otimes Y) &= H'(X) + H'(X|Y) \leq H'(X) \\ &\quad + H'(Y) \end{aligned} \quad (24)$$

となり、事象 Y が与えられたときの X の条件付エントロピーは与えられないときのエントロピーより小さい。

さて、分離操作の場合は原水を処理水と汚泥に分離したという事実を知った後にその組成を知ったと考えることができるから②式の条件付エントロピーによって分離後の情報エントロピーを表わすことができる。したがって、いま原水 1 モルが処理水 A モルと汚泥 $(1-A)$ モルに分離されたとすると分離後の情報エントロピーは

$$\begin{aligned} H'(X|Y) &= \\ &= -\{A \sum X_i' \log X_i' + (1-A) \sum X_i'' \log X_i''\} \end{aligned} \quad (25)$$

となる。よって分離操作前後の情報エントロピーの変化量 $\Delta H'$ は

$$\begin{aligned} \Delta H' &= H_1' - H'(X|Y) \\ &= -\{\sum X_i \log X_i - A \sum X_i' \log X_i' \\ &\quad - (1-A) \sum X_i'' \log X_i''\} \\ &= H_1' - A H_2' - (1-A) H_3' \end{aligned} \quad (26)$$

となる⁽⁴⁾。Table 2 に逆浸透膜法による廃水の脱塩における原水、処理水、汚泥（濃縮水）の情報エントロピーと脱塩による情報エントロピーの変化量を示した。なお、

Table 2 逆浸透膜法における
情報エントロピーの変化⁽⁴⁾

		H_1' $\times 10^{-4}$	H_2' $\times 10^{-4}$	H_3' $\times 10^{-4}$	$\Delta H'$ $\times 10^{-4}$	$\Delta H'_W$ $\times 10^{-4}$
Run 1	1	5.57	0.41	9.37	0.54	5.16
	2	9.37	0.66	14.36	0.51	8.71
	3	14.36	0.91	21.00	0.63	13.45
	4	21.00	1.46	33.00	0.81	19.96
Run 2	1	4.61	0.43	7.48	0.63	4.18
	2	7.48	0.80	14.86	0.72	6.68
	3	14.86	1.19	18.88	0.07	13.67
	4	18.88	1.38	22.64	0.05	17.50

Table. 2 には水のみの情報エントロピーの変化

$$\Delta H_{W'} = H_1' - H_2' \quad \text{---(27)}$$

も示したが、 $\Delta H'_W \gg \Delta H'$ であり、濃縮水をも含めて考えると装置全体では情報エントロピーは減少していないことを示している。

一方、⑬式の情報エントロピーを多様性指数 (DI)

$$DI = - \sum_{i=1}^n P_i \log P_i \quad \text{---(28)}$$

ここに, $P_i = N_i / \sum N_i$

$N_i = i$ 番目の種の個体数

として用いた例として、**Fig. 5** に1972~1977年の間における霞ヶ浦の植物プランクトンの変化を示した。夏期の *Microcystis* 3P. の異常増殖と冬から春にかけてのケイ藻 *Cyclotella* SP の異常増殖の様子を見ることができる。ところで、この多様性指数を環境評価指標として用いるためには、たとえば藻についての多様性指数を富栄養化の指標として用いるべく富栄養化物質である N, P との関係づけを必要とするように、環境に影響を与える要因との関係を明らかにする必要がある。**Fig. 6** に1977年8月における本栖湖、湯の湖、中禅寺湖、霞ヶ浦の COD と多様性指数の関係を示したが、湖の周辺の開発が進み

Fig. 6 湖沼における COD と藻類の多様性指数⁽⁶⁾

Fig. 7 藻類培養試験 (混合培養) における COD と多様性指数⁽³⁾

栄養塩の流入が増すと藻類が増殖し、これによるCOD値が増加するとともに、ある特定の種が優先して多様性指数が低下することを示唆している。

藻類潜在生産力を求める AGP 試験において 純粋培養ではなく、たとえば 2 次処理水などの検水に放流先の湖水を植種するなどして混合培養を行ない、栄養塩濃度と COD、さらに COD と多様性指数の関係を求めることが考えられる。Fig. 7 に湯の湖の湖水に対して生活廃水を 5 %、10 % と添加した場合の COD と DI の変化を示したが、やはり同様な結果を示している。なお、混合培養の AGP 試験で求めた COD^M (藻類潜在生産力を COD で表示したものである) と N 、 P の関係は

$$COD^M = 18(N \times P)^{0.665} \quad (\text{mg/l}) \quad (29)$$

で表わすことができる⁽⁶⁾。

4. 熱力学エントロピーの応用

情報エントロピーによって環境の質的な変化を“不確実性”あるいは“無秩序”の変化として表現するという統計的な取り扱いを行なったわけであるが、さらに熱力学的に見ればどうかであろうか。環境汚染というのは水なり大気なりの中に本来の構成物質以外の物質が混合することであり、水処理を始めとする環境浄化はこの不純物質を取り除くことである。また、汚染物質の混入を防ぐ発生源対策である。これを、熱力学的にいえばエントロピーが増大するのが汚染であり、増加したエントロピーを減少させることが環境浄化であるということになる。なかでも、水処理は水中に含まれる物質を分離操作によって取り除くことを基本としており、混合によりいったん増加したエントロピーを低下させることである。最も

理想的な水処理操作はこの混合のエントロピーの減少分だけのエネルギーで分離できるものであるが、実際の操作では、たとえば膜透過では拡散による内部エントロピーの生成があり、これ補うだけのエネルギーが余分に必要である。以下混合のエントロピーおよび内部生成エントロピーについて説明を加え、両者の関係を考察するとともに、混合のエントロピーと先の情報エントロピーの関係についても述べてみよう。

1-1 混合のエントロピー

さて混合のエントロピーであるが、いま、一定温度 T 、一定全圧 P において n_1 mol の N_1 、 n_2 mol の N_2 、……を混合してそれぞれのモル分率が X_1 、 X_2 、……であるような溶液を生成する場合の混合のエントロピーについて考える。この混合過程は

ここで、 $n_m = n_1 + n_2 + \dots$ であり、溶液の全モル数である。と表わされる。この溶液の自由エネルギーは、理想溶液として

$$G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \dots = \sum \mu_i n_i \quad (31)$$

で表わされる。ところで各構成成分の純物質の化学ポテンシャルを μ で表わすと、混合しない場合の全物質についての自由エネルギーは

$$\dot{G} = \dot{\mu}_1 n_1 + \dot{\mu}_2 n_2 + \dots = \sum \dot{\mu}_i n_i \quad (32)$$

であるから、混合による自由エネルギー変化は

$$\Delta G_{id}^M = G - \dot{G} = \sum n_i (\mu_i - \dot{\mu}_i) \quad (33)$$

で表わすことができる。ここで、 $\mu_i - \dot{\mu}_i = RT \log_e X_i$ であるから

$$\Delta G_{id}^M = \sum n_i RT \log_e X_i \quad (34)$$

となり、溶液 1 モルについての混合の自由エネルギーは

$$\Delta \bar{G}_{id}^M = RT \sum X_i \log_e X_i \quad (35)$$

となる。次に混合のエントロピーであるが

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S \quad (36)$$

であり、したがって

$$\left(\frac{\partial \Delta \bar{G}}{\partial T} \right)_P = -\Delta \bar{S} \quad (37)$$

である。また、(35)式から

$$\left(\frac{\partial \Delta \bar{G}^M}{\partial T} \right)_P = R \sum X_i \log_e X_i \quad (38)$$

であるから、混合のエントロピーは

$$\Delta \bar{S}_{id}^M = -R \sum X_i \log_e X_i \quad (39)$$

で表わすことができる。ところで実際には理想溶液でないから、混合のエントロピーは理想溶液における値との差、すなわち過剰量を考慮する必要がある。すなわち、 n 実在溶液 1 モル当りの混合の自由エネルギーは、活量 a を用いて

$$\Delta \bar{G}^M = \Delta \bar{G}_{id}^M + \Delta \bar{G}^E = RT \sum X_i \log_e a_i \quad (40)$$

で表わされる。なお、過剰の混合のエントロピーは

$$\Delta \bar{G}^E = RT \sum X_i \log_e r_i \quad (41)$$

ここで、 $r_i = \frac{a_i}{X_i}$ であり、活量係数である。

である。

同様にして実在溶液の混合のエントロピーは

$$\Delta \bar{S}^M = \Delta \bar{S}_{id}^M + \Delta \bar{S}^E = -R \sum X_i \log_e a_i \quad (42)$$

であり、過剰の混合のエントロピーは

$$\Delta \bar{S}^E = \Delta \bar{S}^M - \Delta \bar{S}_{id}^M = -R \sum X_i \log_e r_i \quad (43)$$

である。ところで、水処理で扱うような希薄な溶液においては、 i 成分のうちの 1 成分を水とすると Raoult の法則にしたがうから、 $X_A \rightarrow 1 (A; K)$ で

$$Y_A \rightarrow 1 \quad (44)$$

であり、水以外の物質は Henry の法則によって、

$$\lim_{X_i \rightarrow 0} \frac{a_i}{X_i} = r_i = 1 \quad (45)$$

であるから、 $\Delta \bar{S}^E \approx 0$ となって、

$$\Delta \bar{S}^M \approx \Delta \bar{S}_{id}^M = -R \sum X_i \log_e X_i \quad (46)$$

で表わすことができる。

水処理では原水の混合のエントロピーが処理によって処理水と汚泥の混合のエントロピーに変化するわけであるから、情報のエントロピーと同様に、原水 1 が、処理水 A 、汚泥 $(1-A)$ に分離されたかすると、全体でのエントロピーの変化は

$$\begin{aligned} \Delta \bar{S} &= \Delta \bar{S}_1^M - A \Delta \bar{S}_2^M - (1-A) \Delta \bar{S}_3^M \\ &= -R \sum X_i \log_e X_i - AR \sum X_i' \log_e X_i' \\ &\quad - (1-A) R \sum X_i'' \log_e X_i'' \\ &= -R \log_e \{ \sum X_i \log_e X_i - A \sum X_i' \log_e X_i' \\ &\quad - (1-A) \sum X_i'' \log_e X_i'' \} \end{aligned} \quad (47)$$

ここで、 X_i 、 X_i' 、 X_i'' は原水、処理水、汚泥のそれぞれのモル分率である。

となって、④⑥式の情報のエントロピーと係数を除いて同じ形であることがわかる。

すなわち、水処理のような分離操作においては、

$$\Delta S = (R \log_e) \Delta H' \quad (48)$$

の関係が成立つことがわかる。また、原水、処理水、汚泥のそれぞれについても情報エントロピーと混合のエントロピーは係数を除いて同じ形であり、Table 2 の結果を混合のエントロピーと、その変化として表わすと、Table 3 のようになる。

なお、大気の場合は水の場合のモル分率を構成気体の容積比で表わすことによって同様に表現することができる。

Table 3 逆浸透膜法における混合のエントロピーの変化⁽⁴⁾

($\text{g} \cdot \text{cm}^3 / \text{sec}^2 \cdot \text{mol} \cdot \text{K}$) $\times 10^3$

		$\Delta \bar{S}_1^M$	$\Delta \bar{S}_2^M$	$\Delta \bar{S}_3^M$	$\Delta \bar{S}$	$\Delta \bar{S}_W^M$
Run 1	1	20.50	1.52	34.49	2.00	18.98
	2	34.49	2.42	52.86	1.86	32.07
	3	52.86	3.36	77.30	2.33	49.52
	4	77.30	5.36	121.47	2.97	71.95
Run 2	1	16.97	1.59	27.53	2.33	15.38
	2	27.53	2.95	54.70	2.64	24.59
	3	54.70	4.38	69.50	0.24	50.32
	4	69.50	5.08	83.34	0.17	64.42

このようにして反応のない場合の水のない大気の組成の変化は、液相または気相のみの場合に混合のエントロピーの変化として表現できることがわかったわけであるが、たとえば水の中に浮遊物質が存在するような場合（水環境ではほとんどの場合がそうである）の混合のエントロピーはその浮遊粒子の種類別、サイズ別構成にかかわるエントロピーとそれを含む系全体の熱力学エントロピーとを考えなければならないため取扱いが困難である。したがって、このような場合は 2. で述べた情報エントロピーの変化によって、たとえば分散物質の種類構成、サイズ別構成の不規則さの変化を評価するていどであろう。たとえば凝集沈殿による濁質の除去で粒子で粒度分布の変化を情報エントロピーの変化として表わす、あるいは藻類の多様性指数と栄養塩濃度を関係づけるなどがある。

4-2 内部エントロピー生成

理想的な分離操作は混合のエントロピーの変化量に相当するだけのエネルギーでその操作が行なえるようなものであると述べたが、実際にはそのようなものはなく、加えられたエネルギー消費に伴うエントロピーの生成があり、これが混合のエントロピーの変化分よりもかなり大きいのが普通である。ことに、水処理操作のような希薄な溶液を対象とする場合は水のモル分率に比し不純物のモル分率が極めて小さいことのため、分離による混合のエントロピーの減少は非常に小さいが、その減少を得るのには、たとえば逆浸透膜法では 20~50 Kg/cm² の圧力を必要とするなど、大きなエネルギーを必要とし、これに伴う膜に抗することによるエントロピーの生成は大きい。そこで、このエントロピーの大きさと生成する場所を知る必要があるわけで、このような系を扱うのが不可逆過程の熱力学である。

連続式水処理装置のように物質の流れとエネルギーの流れがあり、それが装置の中で形をかえて流出しており、

同時にエントロピーが生成し流出している。このような系外とエネルギーおよび物質の両方の出入もある開放系に対する熱力学は

$$dS = d_e S + d_i S \quad (49)$$

を基本とする。これは“系内の不可逆変化にもとづくエントロピーの生成は常に正である”という熱力学第2法則を拡張した表現である。 $d_i S$ は系の内部で生成したエントロピー（内部エントロピー生成）であり、 $d_e S$ は系外からの熱と物質の流れに伴うエントロピーであって、 $d_i S$ は常に正であるが $d_e S$ は正および負のいずれにもなりうる。

開放系において時々刻々と生成される内部エントロピー（ $d_i S/dt$ ）は外部に排出され（ $d_e S/dt$ ）てその系は定常状態を保っているとする、(49)式の両辺を dt で割って、

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_e S}{dt} + \frac{d_i S}{dt} = 0 \quad (50)$$

が成立つ。なお、Schrödinger⁽⁷⁾は生物体を例に体内でエントロピーが生成増大して死に至るのを防ぐために食物を取り増大するエントロピーを打消しているのであって、食物はエネルギーではなく負のエントロピーである（「生物は負エントロピーを食べている」）と述べている。しかし、食物はあくまでもエネルギー源であり体内で生成するエントロピーは水なり空気なりの絶対エントロピーの低い物質が担って体外に排出すると考える方が自然で、生産施設あるいは処理施設などから廃棄物、廃熱が排出される場合には、たとえば冷却水が熱を系外に運び出すように、負のエントロピーで打消というよりも系内で増加するエントロピーを排出すると考えたほうが理解しやすいだろう。

さて、この内部で生成するエントロピーを求める必要があるが、単位時間の内部エントロピー生成（内部エントロピー生成速度、 $d_i S/dt$ ）は、 Φ を散逸関数(dissipation function)とすると、

$$\frac{d_i S}{dt} = \frac{\Phi}{T} \quad (51)$$

の関係がある。この散逸関数は、局所平衡を仮定することによって互に共役な力 X_i とその流束 J_i の積

$$\Phi = \sum X_i J_i \quad (52)$$

で表わされる。さらに、この X_i と J_i の間には、たとえばOhmの法則、Fickの拡散法則などのように線形性

$$J_i = \sum L_{ij} X_j \quad (53)$$

があることを仮定すると、拡散、熱伝導、化学反応などにおける内部エントロピーの生成速度を導くことができる。

なお、(53)式は現象方程式(Phenomenological equation)と呼ばれ、係数 L_{ij} は現象係数(Phenomenological

coefficient)と呼ばれる。この現象係数の間には一般に

$$L_{ij} = L_{ji} \quad (54)$$

のOsagerの相反定理⁽⁸⁾と呼ばれる関係がある。

ところで散逸関数は

$$\begin{aligned} \Phi = T \frac{d_i S}{dt} = & J_s \cdot \text{grad}(-T) + \sum J_i \cdot \text{grad}(-\mu_i) \\ & + J_{ch} \cdot A \end{aligned} \quad (55)$$

ここに、 J_s ；エントロピー流束（ベクトル）

J_i ；物質流束（ベクトル）

J_{ch} ；化学変化による指標物質の単位面積、単位時間当たり生成率（スカラー）

$\text{grad}(-T)$ ；負温度の勾配（スカラー）

$\text{grad}(-\mu_i)$ ； i 成分の負化学ポテンシャルの勾配（スカラー）

A ；化学親和力

で表わされる。さて、膜透過の場合での散逸関数および内部エントロピー生成速度は、温度一定で化学反応がないとすると(55)式の右辺は

$$\Phi = \sum J_i \cdot \text{grad}(-\mu_i) \quad (56)$$

物質の移動による項のみとなる。逆浸透膜法のように圧力によって透過させる場合には(56)式は

$$\Phi = J_v(\Delta P - \Delta\pi) + \sum_{i=1}^n \frac{J_i}{\bar{C}_i} \Delta\pi_i \quad (57)$$

ここに、 J_v ；水の体積流束

J_i ；溶質成分の質量流束

ΔP ；操作圧力

$\Delta\pi$ ； $\Delta\pi = \sum \Delta\pi_i$ で溶質成分の浸透圧の和

$\bar{C}_i$ ； $\bar{C}_i = \frac{C_i^o + C_i^{\Delta x}}{2}$ で膜両側の成分の平均濃度

均濃度

となる。ところで先の逆浸透膜法による脱塩を例に散逸関数を求めると

$$\Phi = Q_p \frac{P_f + P_c}{2} + 2 RT Q_p \sum_{i=1}^4 C_{pi} \left(\frac{C_{fi} - C_{pi}}{C_{fi} + C_{pi}} \right) \quad (58)$$

ここに、 Q_p ；単位膜面積当りの水の透過速度（ $\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ ）

C_p ；脱塩水の塩分濃度（ mol/cm^3 ）

C_f ；原水の塩分濃度（ mol/cm^3 ）

P_f ；原水の圧力（ $\text{g}/\text{cm} \cdot \text{sec}^2$ ）

P_c ；濃縮水の圧力（ $\text{g}/\text{cm} \cdot \text{sec}^2$ ）

R ；気体定数

（ $8.314 \times 10^7 \text{ g} \cdot \text{cm}^2/\text{sec}^2 \cdot \text{mol} \cdot \text{K}$ ）

T ；絶対温度（K）

となり、内部エントロピー生成速度すなわち単位面積、単位時間当りの内部エントロピー生成と散逸関数を求め

Table 4 逆浸透膜法における内部エントロピー生成⁽⁴⁾

		$\frac{d_{\Delta}S}{dt}$ g/sec ³ ·K ×10 ⁻¹	ϕ' g/sec ³ ×10 ³	$\frac{d_iS}{dt}$ g/sec ³ ·K
Run 1	1	1.81	15.35	51.30
	2	1.49	12.81	42.63
	3	2.26	13.11	43.61
	4	1.83	10.11	33.61
Run 2	1	1.72	17.93	60.17
	2	1.47	15.22	51.01
	3	0.11	5.20	17.47
	4	0.06	3.03	10.15

て **Table 4** に示した。

さらに、この内部エントロピー生成速度と **Table 3** の混合のエントロピーの変化とを比べると、膜透過における内部エントロピー生成は混合のエントロピーの変化の約 300 倍ときわめて大きく、外部から加えられたエネルギーは我々が望む混合のエントロピーの減少よりもそれを得るための膜の抵抗によって生ずる内部エントロピーを外部に排出し、あるいは打消すために用いられているともいえる。さらに、原水と脱塩水および濃縮水との温度差から求めた単位流量、単位面積当りのエントロピー増加は **Table 5** のとおりである。これは膜透過における内部エントロピー生成、混合のエントロピーの変化量の他に、モジュール内の流体流動に伴う摩擦、乱れによる内部エントロピー生成も含んでおり、膜透過のほぼ 2 倍である。この流体流動に伴う内部エントロピー生成は今後理論的に検討しなければならない。

5. お わ り に

省エネルギーあるいは環境汚染の防止対策は熱力学的にみれば、いかにその不可逆性を最少限にくい止めるかということである。そのためにはある製品を生産するためのあるいは環境汚染物質を除くためのプロセスに最低限必要なエネルギー量を知ることと、この値以上を必要とする（一般にそうであるが）のは何故かそれはプロセスの中でどの部分であり、その大きさはどのていどかを知る必要がある。ここに不可逆性の尺度であるエントロピーによってプロセスの評価を行なう意義があるわけで、たとえば **Fig. 1** に示したように、生産プロセスで用いた水は、そのプロセスに加えられたエネルギーが熱エネルギーに変わり、また高エントロピーの原料が低エントロピーの製品に変えられる過程で一部廃棄物になり、これをプロセスの外部に排出する役目を担っており、出口では混合のエントロピーと熱によってエントロピーは増大している。したがって生産プロセスでは、いかに排出されるエントロピーを小さくするかという観点から、省エネルギー、省資源のあり方を考えるべきであるし、排出された廃棄物、廃熱、廃水を次の処理プロセスで除こうとする場合においても同様である。処理プロセスでは熱エネルギーを用いると最も容易に廃熱となって廃水、排気、汚泥の温度を高めるし、薬品などを用いると混合のエントロピーは却っていったん増大することになるから望ましいことではないことがわかる。また、不可逆過程の熱力学によって内部エントロピー生成の機構と大きさを知り、たとえば混合のエントロピーの減少量と比較して内部エントロピー生成を減少させることも考える必要がある。

ところで、環境の現状を評価する場合には溶液であれば混合のエントロピーを求めることができるが気相、固

Table 5 逆浸透膜装置におけるエントロピー生成

	ΔT °C	$\frac{dQ}{dt}$ cm ³ /cm ² ·sec ×10 ⁻³	dq g/sec ³ ×10 ⁴	T K	$\frac{dS}{dt}$ g/sec ³ ·K	$\frac{dS/dt}{d_iS/dt}$
Run 1	1	0.50	1.672	299.25	113.5	2.21
	2	0.45	1.445	300.20	80.5	1.89
	3	0.35	1.740	300.58	84.8	1.94
	4	0.40	1.110	300.88	61.8	1.84
Run 2	1	1.00	1.325	298.20	185.0	3.08
	2	0.80	1.001	299.08	115.5	2.26
	3	0.20	0.848	299.50	23.7	1.36
	4	0.15	0.652	299.68	13.7	1.53

相を含んでいる場合あるいは生物が介在している場合は評価はなかなか困難である。現在のところ液相部分と固、気相部分とを切り離して、まず液相のみについて熱力学エントロピー増減を求め、つぎに固相について、たとえば粒度分布を情報エントロピーで表現するか、あるいは藻類の種と個体数を多様性指数で表現し水質評価指標とするなどにとどめざるを得ない。

環境汚染の問題は資源、エネルギーの量と質に深くかかわっており、両者をつなぐものはエネルギーではなく、エネルギーの陰にある熱力学ポテンシャルのエントロピーであり、環境問題を総合的にとらえることのできる基本的な指標であるといえる。今後水処理操作を始め多くの例題について検討を加え環境問題に対する科学の基礎として確立したい。

(原稿受理 昭和53年4月11日)

引用文献

(1) Brillouin, L. 著, 佐藤 洋訳 (1977) 科学と情報, 理論, P.115, みすず書房, 東京

- (2) Pimentel, G. C., R. D. Spratley 著, 榊 友彦訳 (1978) 化学熱力学—分子の立場からの理解—, P.115, 東京化学同人, 東京。
- (3) 田井, 内藤, 合田 (1978) エントロピーによる環境評価の意義。国立公害研究所研究発表会論文集。
- (4) 田井, 合田 (1978) エントロピーによる廃水処理の評価に関する研究。下水道協会誌 (発表予定)。
- (5) 杉浦, 宮原, 岡田, 田井, 須藤 (1978) 霞ヶ浦における植物性プランクトンの経年変動, 第12回水質汚濁研究に関するシンポジウム講演集。
- (6) 田井, 針生, 岡田, 須藤 (1978) 富栄養化の評価ならびに制御指標の検討—COD_{Mn} について—, 水処理技術, Vol. 19, No. 5 pp. 29—43 (1978)
- (7) Schrödinger, E. 著, 岡, 鎮目共訳 (1977) 生命とは何か。P.129, 岩波新書, 東京。
- (8) Onsager, L. (1931) Reciprocal Relations in Irreversible Process I. Rhysical Review, 37 405~426

日本水質汚濁研究会運営委員会名簿

委員長	上田喜一	昭和大学歯学部衛生・口腔衛生学教室教授
副委員長	合田健	国立公害研究所水質土壌環境部長
委員	田口勝久	茨城県公害技術センター所長
〃	檜山義夫	東京大学総合研究資料館水産部名誉教授
〃	今泉常正	東京大学工学部資源開発工学科教授
〃	岩井重久	京都大学工学部衛生工学教室教授
〃	小島貞男	㈱日本水道コンサルタント中央研究所長
〃	尾形保	農林省草地試験場環境部土壌肥料第一研究室長
〃	左合正雄	東京理科大学理工学部土木工学科教授
〃	澤村良二	日本大学理工学部薬学科教授
〃	佐谷戸安好	国立衛生試験所環境衛生化学部環境衛生室長
〃	植松喜稔	通産省工業技術院東京工業試験所主任研究官
〃	山県登	国立公衆衛生院放射線衛生学部長
〃	吉田多摩夫	東京水産大学海洋環境工学科教授
〃	石原透	通産省工業技術院公害資源研究所公害第3部長
〃	柏谷衛	建設省土木研究所下水道部長
監事	岩塚良三	中央大学理工学部土木工学科教授
〃	新田忠雄	日本エヌ・ユー・エス㈱顧問