

## 「調査研究事業報告」

## 8 湖沼のTOCの分析結果について

## 【水質調査第一科】

福田 明彦・南 條 吉之  
平 尾 優年・九 鬼 貴弘

## 1 はじめに

水域における有機汚濁を評価する指標として従来からBOD、CODが用いられてきた。BOD、CODは一部の水中汚濁物質については完全に酸化を行い得ないことがあり、測定迅速性にも欠ける。これらの欠点を補う分析法としてTOCが新しい有機汚濁指標として種々検討されているところであるが、湖沼水を対象とした報告例はあまり見られない<sup>1)~7)</sup>。

湖沼の有機汚濁指標として使用されているCODは有機物を完全には酸化し得ないが、TOCは有機物量をその絶対量に近い数値で表すことが出来ると考えられるので、湖沼の汚濁機構を検討していく中で、水域の有機物量をより正確に把握できるTOCを採用することは意義があると考えられる。

今回、その汚濁が懸念されている鳥取県東部に位置する湖山池、中部に位置する東郷池の湖沼水について、TOCの分析を試みた。

湖山池は毎年アオコが発生し、このための浮遊物質の多い湖沼であり、東郷池はアオコ状態になることはないが植物プランクトンの活動は活発であり、また、塩素イオン濃度が約500~5,000mg/lと変動する汽水湖である。

TOCは、浮遊物質の混入により再現性が低下すると言われており、また、多量の塩類の混入も分析値への影響が懸念される。

これらを念頭に置いてTOC分析条件を検討し、更に、従来の有機汚濁指標であるCODとの比較など、新たな湖沼の有機汚濁指標としてのTOCの採用のための足掛かりとするための検討を行なったので報告する。

## 2 調査方法

## (1) 調査期間

平成5年6月~平成6年8月

## (2) 分析試料

湖山池、東郷池の公共用水域常時監視測定点、各4地点の水を毎月1回の常時監視調査時に採水したものを分析試料とした。

## (3) 分析方法

## TOC (Total Organic Carbon)

試料を超音波破碎器にかけて浮遊物質を均一化したのち、TC (Total Carbon) - IC (Inorganic Carbon) により求める方法 (TC-IC法) 及び均一化した試料を塩酸性としたのち高純度空気を通気してICを除いたのち、TCを測定する方法 (通気法) の両方法を用いた。

## DOC (Dissolved Organic Carbon)

試料をガラス繊維ろ紙GF/Cで濾過し、濾液について、TC-IC法及び通気法により求めた。

## COD及びSS

JIS K 0102によった。

なお、全有機体炭素分析計は、燃焼-非分散形赤外分析法を測定原理とする鳥津TOC-5000を使用した。

## 3 実験結果及び考察

## (1) 分析条件の検討

## ① 超音波破碎条件の検討

TOC分析法の欠点として、浮遊物質の混入は測定値の再現性を低下させると言われる。湖山池、東郷池の水は植物プランクトン等の浮遊物質の多い水である。検水中の浮遊物質を均一分散させる

ための超音波の効果は大であると言われているので、超音波破砕器を用い、その破砕条件を検討した。

湖山池の水50ml (SS18mg/ℓを含む) を使用し、出力50Wでの超音波破砕時間を検討した結果を表1に示した。標準偏差 (SD) 変動係数 (CV) は、同一検体を3回繰り返し分析しTCを求めた結果によるものである。

表1 超音波破砕条件の検討

破砕時間 (sec)	TC (mg/ℓ)	SD	CV (%)
10	13.6	0.56	4.10
15	13.4	0.26	1.99
20	13.4	0.23	1.74
25	13.2	0.23	1.78

破砕時間15、20、25秒の間にTC分析値13.2~13.4 mg/ℓ、SD 0.23~0.26、CV 1.78~1.99%とあまり差がなく、この結果から、超音波破砕条件は、検水50mlに対し出力50Wで20秒が適当と判断した。

### ② 酸性通気時間の検討

通気法によるTOCの分析はTOCよりもICの含有比率の多い検水の場合にTOCの分析精度向上のために有効である。

自然環境水は一般にIC含有量が多く、湖沼水もICが多い試料であり、TOCをTC-IC法で求めた場合、両測定値の誤差が加算されるため、測定値の誤差が大きくなる場合があると言われる。

通気条件は、通常、純空気を150ml/min、10分程度通気すればICを脱気出来るようであるが、湖山池の水をGF/Cで濾過したもの20mlを使用し、塩酸酸性下での通気時間を検討した結果を表2に示した。通気

表2 通気時間の検討

通気時間	IC
0min	8.77mg/ℓ
2	0.55
4	0.12
6	0.04
8	0.02
10	0.01
12	0.01

後数分でほとんどのICが除去され、純空気150ml/min、10分の通気で十分であると判断した。

### ③ 塩分の影響の検討

湖山池は塩素イオン濃度100~200mg/ℓであるが、東郷池は汽水湖で500~5000mg/ℓと塩素イオン濃度変動する。使用した全有機炭素分析計は高塩分の検体でも精度良く分析出来るとしているが、これについて検討した。

湖山池の水にNaClを加えて塩素イオン濃度を段階的に変化させ、超音波を出力50Wで20秒かけて均一化し、10分間の通気法によりTOCを3回繰り返し分析して比較した結果を表3に、東郷池の水をNaClで塩素イオン濃度を変え、超音波で均一化したのちTCを測定した結果を表4に示した。

湖山池の水を塩素イオン濃度250~5,040mg/ℓに変化させた時のTOCは3.9~4.1mg/ℓ、この時のCVは0.14~3.07%であり、東郷池の水を塩素イオン濃度750~2,000mg/ℓに変化させた時のTOCは9.6~9.9mg/ℓ、CV0.01~2.17%であった。

この結果から、塩素イオン濃度の変動は、測定値にあまり影響しないものと判断した。

表3 塩分の影響の検討 I

塩素イオン濃度 (mg/ℓ)	TOC (mg/ℓ)	CV (%)
250	4.0	3.07
1,260	3.9	1.21
2,520	4.0	0.15
3,780	3.9	0.14
5,040	4.1	2.76

表4 塩分の影響の検討 II

塩素イオン濃度 (mg/ℓ)	TC (mg/ℓ)	CV (%)
750	9.6	0.58
1,000	9.6	0.94
1,250	9.8	1.36
1,500	9.9	0.01
1,750	9.8	2.17
2,000	9.7	1.47

### ④ TC-IC法と通気法の比較

湖沼水のような自然環境水はICが多いため、通

気法によるTOC分析が適切であると言われるが、分析を重ねていくうちに、通気法に不都合を感じた。

SSの多い検体、特に湖山池のアオコが発生し、そのためにSSの多いような検体を通気法で分析する際、超音波で検体を均一化し、酸性下での通気中に、通気による気泡とともに浮遊物質が浮上し、器壁に付着しているようであり、均一化した浮遊物質が再度凝集し沈澱を生じているように感じられた。そこで、湖山池、東郷池の水を分析するにはTC-IC法、通気法のいずれを採用するのが適切かを検討した。

湖山池の水のTOC (SSを含む) とDOC (GF/Cで濾過してSSを除いたもの) についてTC-IC法及び通気法で分析した結果を表5に示した。

表5 TC-IC法と通気法の比較

採水地点	TOC (mg/ℓ)		SS (mg/ℓ)	DOC (mg/ℓ)	
	TC-IC法	通気法		TC-IC法	通気法
1上層	11.9	7.5	23	3.9	3.9
1下層	8.7	5.8	14	3.5	3.4
2上層	13.6	7.6	25	3.7	3.9
2下層	9.6	6.9	34	3.0	3.3
3上層	10.9	6.6	20	3.8	3.6
3下層	5.5	4.0	9	3.0	2.7
4上層	7.5	5.3	15	3.7	3.9
4下層	6.2	5.9	19	3.5	3.6
平均	9.2	6.2	19	3.5	3.5

SSを含まないDOCについてはTC-IC法通気法の分析値に差がない。SSを含むTOCについてはSS 25mg/ℓを含む「2上層」の分析値はTC-IC法13.6mg/ℓ、通気法7.6mg/ℓと大きな差があり、平均値でもTC-IC法9.2mg/ℓ、通気法6.2mg/ℓであった。

SSを含むTOCについてはTC-IC法と通気法の結果に大きな差があり、通気法による値がいずれも低い。通気中に凝集沈澱し、器壁に付着したものが測定値を低くしていると思われる。

図1にSS 32mg/ℓを含み、そのほとんどがMicrocystisのアオコである検体について、超音波で均一化したのち、通気しないもののTC、通気した後のTCの分析チャートを示した。

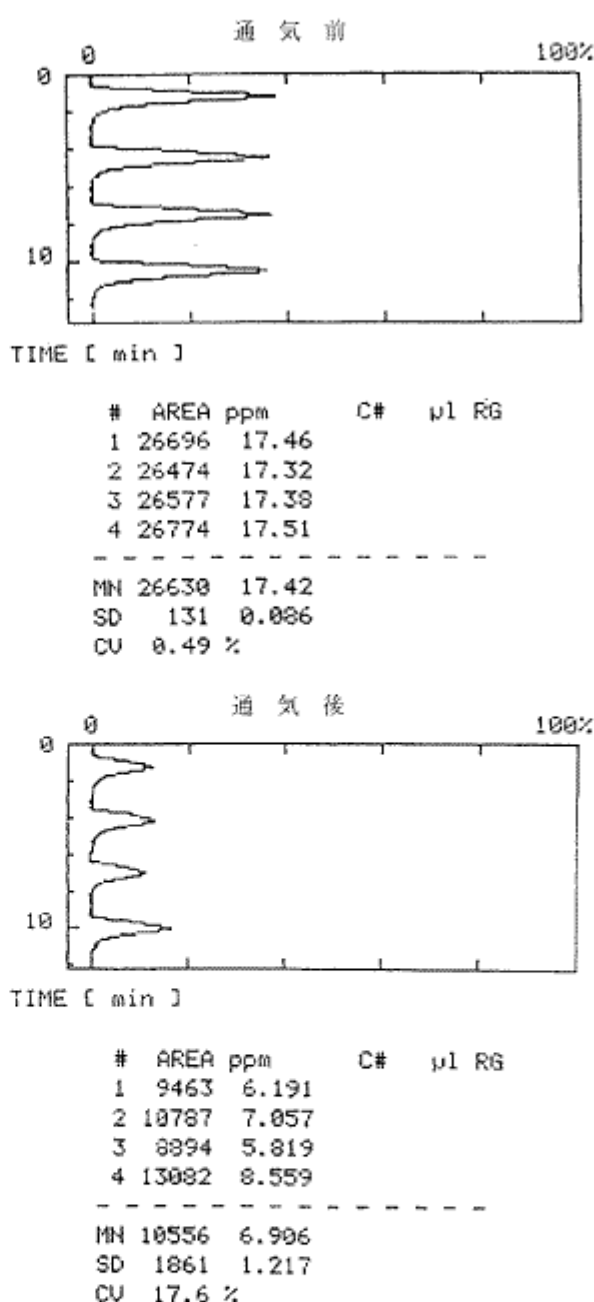


図1 通気前後の分析チャートの比較

通気前のTCのCVは0.49%であるが、通気後のTCのCVは17.6%と大きく変動した。

また、表6に平成6年8月に採取した湖山池の水のTOCをTC-IC法で16検体分析した時(3回繰り返し分析)のデータを示した。TC値のCVは0.12~2.88%、平均1.53%、IC値のCVは0.09~0.86%、平均0.51%と小さく、安定した分析値が得られることがわかった。

植物プランクトン等を含むSSの多い湖山池、

表6 TC-IC法による分析例  
(平成6年8月の湖山池湖水)

検体NO	TC (mg/ℓ)	CV (%)	IC (mg/ℓ)	CV (%)	TOC (mg/ℓ)
1	14.35	0.12	8.87	0.59	5.48
2	14.55	0.91	8.79	0.49	5.76
3	14.04	1.04	8.59	0.67	5.45
4	13.89	1.35	8.46	0.32	5.43
5	14.30	1.75	8.33	0.28	5.97
6	13.91	1.58	8.07	0.68	5.84
7	14.09	1.47	8.71	0.50	5.38
8	15.41	0.53	9.48	0.70	5.93
9	18.40	1.00	8.55	0.09	9.85
10	18.90	2.42	8.61	0.35	10.29
11	18.25	2.36	8.12	0.44	10.13
12	19.09	2.24	8.56	0.46	10.53
13	17.61	2.88	7.33	0.86	10.28
14	17.68	0.74	7.80	0.76	9.88
15	18.74	2.86	8.54	0.86	10.20
16	18.28	1.26	9.54	0.25	8.74
平均		1.53		0.51	

東郷池の水のTOC分析はTC-IC法によるべきで、通気法は適当でない判断した。

以上の分析条件の検討の結果、湖山池、東郷池のTOC分析は、検体50mlに超音波を出力50Wで20秒間かけて均一化し、TC-IC法で分析するのが適当と判断した。

## (2) TOCとCOD等との関係について

湖山池、東郷池の水質分析結果を表7に示した。

表7 水質分析結果

		湖山池	東郷池
TOC (mg/ℓ)	(範囲)	2.6~15	2.2~5.8
	(平均)	5.66	4.05
COD (mg/ℓ)	(範囲)	2.7~12	1.9~5.6
	(平均)	5.44	3.68
SS (mg/ℓ)	(範囲)	1~35	1~20
	(平均)	12.7	5.5
相関係数(TOC:COD)		0.95	0.87
相関係数(TOC:SS)		0.79	0.59
COD/TOC		0.96	0.90
SS/TOC		2.24	1.35
標本数		44	40

また、図2に湖山池のTOCとCODの関係を、図3に東郷池のTOCとCODの関係を示した。

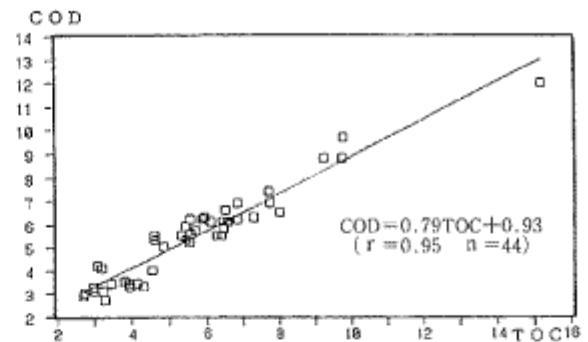


図2 湖山池のTOCとCODの関係

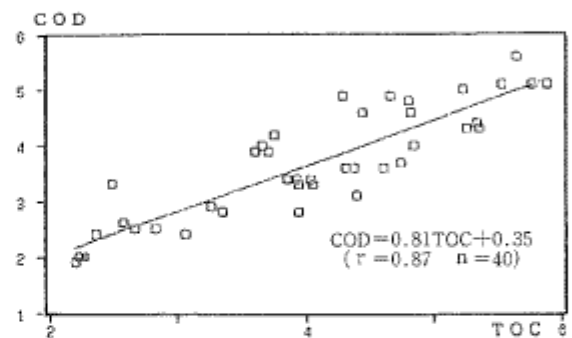


図3 東郷池のTOCとCODの関係

TOCとCODの関係式は

$$\text{湖山池: } \text{COD} = 0.79 \times \text{TOC} + 0.93 \\ (r = 0.95 \quad n = 44)$$

$$\text{東郷池: } \text{COD} = 0.81 \times \text{TOC} + 0.35 \\ (r = 0.87 \quad n = 40)$$

であり、湖山池の方が東郷池よりかなり相関が高い結果であった。

しかし、東郷池のCODは1.9~5.6mg/ℓと変動範囲が小さいのに対し、湖山池のCODは2.7~12mg/ℓと変動範囲が大きいので、湖山池についてもCOD 2.7~6mg/ℓ以下の東郷池と同じようなCOD範囲でのCOD、TOCの相関をとってみると、

$$\text{COD} = 0.80 \times \text{TOC} + 0.77 \\ (r = 0.85 \quad n = 27)$$

と東郷池と同じような結果が得られた。

湖山池、東郷池のTOC、CODは同じような相関関係にあり、TOCをCOD同様に有機汚濁指標とすることも可能である。

湖山池の場合、COD値が6mg/ℓ以下ではTOC、

CODの相関が低く ( $r=0.85$ ) COD値  $6 \text{ mg}/\ell$  以上では相関が高い ( $r=0.95$ )。

これはCOD値が  $6 \text{ mg}/\ell$  以上の場合、その超過分は、ほとんどが植物プランクトン (アオコ) であるため、酸化率が一定となり、COD、TOCの変動が小さく、相関が高くなったものと考察した。

SSとTOCの相関は湖山池が相関係数0.79 ( $n=42$ ) 東郷池のそれが0.59 ( $n=40$ ) で湖山池の方が高い。

SSには両湖とも植物プランクトンを含むが、有機汚濁に与える植物プランクトンの影響が湖山池の方が大きいと考えられる。

COD/TOCの比は湖山池が0.96、東郷池0.90であった。TOCとCODの比は季節によってかなり変動し、CODとTOCの比の変動は植物プランクトンの増殖、減衰の相に関係していると滝本等<sup>3)</sup>が海水の例ではあるが報告している。湖山池、東郷池のCODとTOCの比のちがいについて今後検討したい。

SS/TOCの比は湖山池2.24、東郷池1.35で湖山池が大きい。湖山池のSSには無機成分が多いと考察され、底泥の巻き上げが多いものと考えられる。

#### 4 ま と め

- (1) 浮遊物質を含む検体の均一化には超音波が有効で、検体50mlに対し出力50Wで20秒間超音波をかけると均一化できる。
- (2) 通気によるICの除去は酸性下 (pH約2) で検体20mlに対し純空気150ml/min、10分間の通気で十分である。
- (3) 植物プランクトンを浮遊物として多く含む検体のTOC分析はTC-IC法によるべきで、通気法は適当でない。

(4) TOCとCODの相関は、

$$\text{湖山池: COD} = 0.79 \times \text{TOC} + 0.93$$

$$(r = 0.95 \quad n = 44)$$

$$\text{東郷池: COD} = 0.81 \times \text{TOC} + 0.35$$

$$(r = 0.87 \quad n = 40)$$

と相関が高く、CODと同様にTOCを有機汚濁指標とすることも可能である。また、湖沼の汚濁機構解明のための調査研究にとって、有機汚濁をCODよりも絶対値に近い値で表すことが出来るTOCを採用して評価することは意義あることであり、今後の課題として行きたい。

#### 文 献

- 1) 大塚忠雄、久下芳生：工場排水の最近の分析法—TOC (全炭素および有機体炭素)—、水処理技術、14、181～189 (1973)
- 2) 渡辺紀子：全有機炭素測定とその水質汚濁防止への応用、日本衛生学雑誌、27、551～565 (1973)
- 3) 芳倉太郎、福永 勲、小田国雄、川合真一郎、宇野源太：日本水産学会誌、42、1423～1429 (1976)
- 4) 大金仁一、宮崎栄一郎、佐々木俊行、佐藤春雄、曾根 光：TOCを用いた河川および工場事業場排水の調査結果について、宮城県公害技術センター報告、5、44～47 (1976)
- 5) 滝本和人、蔵谷寛明、江藤彰洋、向井徹雄、古室雅義：沿岸海水のCODとTOCとの関係、22、187～192 (1980)
- 6) 林 久緒、吉川サナエ、村上明美、水環境学会誌：河川水中のSS態有機炭素等の測定法の検討、15、756～761 (1992)
- 7) 林 久緒、吉川サナエ、村上明美、山本順和：川崎市内河川水中のSS態有機炭素等による汚濁の実態およびTOCとBOD等との関係、15、902～908 (1992)