有機汚濁指標としての全有機炭素の測定とその応用

芳倉太郎・福永 勲・小田国雄

川合真一郎・宇野源太

(1976 年 6 月 16 日受理)

Rapid Determination of Total Organic Carbon and Its Application to Water Research

Taro YOSHIKURA*, Isao FUKUNAGA*, Kunio ODA*,
Shin-ichiro KAWAI*, and Genta UNO*

The quality of water polluted with organic compounds is usually expressed in terms of COD or BOD. Recently, a rapid combustion method for measuring total organic carbon (TOC) content of water was developed. Therefore, the determination of TOC in the river water polluted with organic compounds was attempted and compared with other pollution parameters: BOD, COD, $\text{NH}_4\text{-N}$, and bacterial counts with the following results.

The measurement of TOC was not significantly influenced by the presence of toxic substances, biodegradability, chemical structure, molecular weight of the organic substances or their susceptibility to chemical oxidants. It was found that TOC correlated well with BOD, COD, $\text{NH}_4\text{-N}$, Kjeldhal-N, and bacterial counts. It was concluded from these results that TOC measurement would provide rapid and accurate analysis of the extent of organic pollution in water.

水域における有機汚濁を表現する指標として、BOD や COD が用いられてきた。COD (Mn) は、測定法が簡単であり、多数の試料を迅速に処理できるが、有機物質に対して酸化力が弱く、酸化が不完全である。BOD は、一定条件のもとで、水中の微生物によって、有機物が酸化分解されるときに消費される酸素量を測定しているが、その測定値は、有機物質の種類、濃度、微生物の種類、毒物の存在といった要素によって影響される。最近、BOD、COD による汚濁の評価とともに、水域の有機汚濁の実態をより正確に把握する必要から、水中の有機物量を直接的に定量する、新しい有機汚濁指標 TOC が注目されている。¹⁻⁶⁾

TOC (全有機炭素量) は、1974 年、JIS の「工場排水試験法」に、COD 測定法の参考として掲載され、今後、BOD、COD とともに、水域の有機汚濁を把握するうえで、重要な指標になると思われる。

我々は、大阪市内河川、大阪湾河口域から採取した試水について、TOC を中心として測定を行ない、BOD、COD との相関を求め、相互の関係を検討するとともに、TOC と富栄養化の原因物質の一つと考えられている窒素化合物との関係、生物学的な汚濁指標である一般細菌数との関係についても調べ、新しい有機汚濁指標 TOC の有効性、応用、実用化について、二、三の知見を得たので報告する。

実験方法

試料 大阪市内を流れる主要な河川である、神崎川、旧淀川、市内中央河川（土佐堀川、木津川、東横堀川、道頓堀川）、平野川、寝屋川、および大阪港港湾域、その他の感潮域等に設置した合計 35 地点から採取した試水を用いた。(Fig. 1)

* 大阪市立環境科学研究所 (Osaka City Institute of Public Health and Environmental Sciences, Tohocho 21, Tennoji-ku, Osaka, Japan)

Fig. 1. Sampling stations in Osaka City.
(Numbers show the sampling stations)

全有機炭素量の測定 試料中の全炭素 (Total Carbon) を 950°C で燃焼させて、 CO_2 とし、これを非分散型赤外分析計を用いて定量した。次に 150°C で、同様に、無機炭素 (Inorganic Carbon) を定量し、 $\text{TC}-\text{IC}=\text{TOC}$ として示した。また試料に 4N の塩酸を加えて pH を $2\sim 3$ に下げ、窒素ガスで3分間バブリングを行ない、無機炭素を CO_2 として放出したのち、溶液中の全炭素を 950°C で燃焼させ、それを全有機炭素量として測定する方法 ($\text{TOC}-\text{N}_2$ として示す) を用いた。

その他の水質分析 一般水質分析として BOD, COD (アルカリ性高温法), アンモニア性窒素, ケルダール窒素 (アンモニア性窒素と有機性窒素の総量) の測定を行った。これらの分析は、JIS K0102 と下水試験法によった。生物試験としては、上水試験法に定める、一般細菌数を測定した。

結果及び考察

各地点における測定結果 Fig. 1 に示した各地点について、TC, IC, TOC, $\text{TOC}-\text{N}_2$, BOD, COD, $\text{NH}_4\text{-N}$, Kjeldhal-N, および一般細菌数を測定した結果を Table 1 に示す。Table 1 に見られるように、TC は、 $10.0\sim 100\text{ ppm}$, IC は、 $4.2\sim 36.8\text{ ppm}$, TOC は、 $4.4\sim 79.1\text{ ppm}$, $\text{TOC}-\text{N}_2$ は、 $3.3\sim 77.6\text{ ppm}$, COD は、 $1.9\sim 43.5\text{ ppm}$, BOD は $3.1\sim 115\text{ ppm}$, $\text{NH}_4\text{-N}$ は $1.0\sim 15.2\text{ ppm}$, Kjeldhal-N は、 $2.6\sim 33.4\text{ ppm}$ であり、一般細菌数は、 $3.2\times 10^2\sim 3.5\times 10^8\text{ cells/ml}$ の範囲内で変動している。

また、TOC と $\text{TOC}-\text{N}_2$ は、必ずしも一致せず、 $\text{TOC}-\text{N}_2$ の値は低い。Table 1 によれば、 $\text{TOC}-\text{N}_2/\text{TOC}$ は、 $51.0\sim 100\%$ であり、窒素ガスのバブリングによって、揮発性有機物質が除去されるとすれ

Table 1. Water quality of the river in Osaka City

Sampling station	TC* ¹ (ppm)	IC* ² (ppm)	TOC (ppm)	TOC-N ₂ (ppm)	COD (ppm)	BOD (ppm)	NH ₄ -N (ppm)	Kjeldhal-N (ppm)	No. of bacteria (cells/ml)
1. Eguchibashi	11.8	7.1	4.7	4.7	3.5	5.2	—	—	3.0×10 ⁴
2. Suitabashi	22.4	12.1	10.3	8.2	10.1	16.4	—	—	3.1×10 ⁵
3. Kurabashi	41.2	20.8	20.4	20.4	14.4	38.6	—	—	2.2×10 ⁵
4. Kanzakibashi	37.6	19.6	18.0	14.1	12.4	18.3	—	—	2.5×10 ⁵
5. Kyobashi	48.2	22.1	26.1	24.7	24.1	37.4	—	—	2.9×10 ⁵
6. Mutsumibashi	84.7	25.9	58.8	44.7	26.4	89.1	11.3	22.4	9.3×10 ⁵
7. Tennodenbashi	82.4	22.1	60.3	57.6	42.7	110	11.9	33.4	5.9×10 ⁵
8. Shiromibashi	58.8	22.1	36.7	34.2	23.3	48.7	11.3	24.2	7.2×10 ⁵
9. Kameibashi	62.4	30.8	31.6	30.9	28.7	66.0	4.9	12.4	1.7×10 ⁵
10. Minamibenten-bashi	65.4	23.4	42.0	20.0	21.7	73.0	9.3	20.0	3.5×10 ⁵
11. Kawaharabashi	77.6	27.1	50.5	35.3	23.3	77.9	11.3	23.9	1.2×10 ⁶
12. Miyakobashi	72.9	23.4	49.5	32.9	30.3	115	9.8	19.9	1.2×10 ⁶
13. Kataichibashi	100	20.9	79.1	77.6	43.5	171	10.9	29.5	5.1×10 ⁵
14. Akagawabashi	11.8	7.1	4.7	2.4	2.7	3.4	—	—	2.3×10 ³
15. Sakuranomiyaoobashi	10.6	5.9	4.7	2.4	2.5	5.6	1.0	2.6	2.2×10 ³
16. Kemabashi	11.8	6.7	5.1	5.1	2.3	3.5	—	—	2.5×10 ³
17. Tenzinbashiright	16.5	10.0	6.5	5.1	5.4	6.7	—	—	8.1×10 ⁴
18. Tenzinbashileft	16.5	8.9	7.6	6.2	6.2	10.0	2.5	7.1	4.4×10 ⁵
19. Honmachibashi	31.8	8.9	22.9	16.5	9.7	15.3	4.7	10.5	2.4×10 ⁵
20. Daikokubashi	22.4	8.9	13.5	12.1	7.8	17.2	4.7	10.2	1.6×10 ⁵
21. Kasugadebashi	18.0	8.4	9.6	8.9	7.6	14.1	1.8	5.9	1.5×10 ⁵
22. Sakurabashi	74.4	18.9	55.5	30.0	28.7	86.3	—	—	2.2×10 ⁵
23. Sanchome-watashi	10.0	4.2	5.8	4.4	3.9	4.5	—	—	5.3×10 ⁴
24. Hokkoobashi	17.8	7.4	10.4	7.8	8.5	16.8	2.1	6.8	4.5×10 ⁴
25. Suminoeoobashi	62.2	36.8	25.4	25.0	20.2	35.8	15.2	28.9	1.7×10 ⁵
26. Senbonmatsu-watashi	23.3	11.6	11.7	10.0	8.2	11.5	3.0	5.4	1.9×10 ⁵
27. Oowataribashi	15.5	9.5	6.0	5.6	6.2	8.1	1.6	3.3	8.2×10 ⁴
28. Fukuzakiwatashi	13.3	8.4	4.9	4.5	7.8	9.3	3.0	6.7	9.2×10 ⁴
29. Tenpozanwatashi	14.9	9.4	5.0	4.5	3.7	3.5	1.6	3.3	2.1×10 ⁴
30. Kizugawaunga	23.3	15.8	7.5	6.7	12.0	7.2	3.4	6.1	4.3×10 ³
31. Kanzakigawa-kako	21.1	16.8	4.3	4.0	3.5	7.4	2.0	3.5	1.3×10 ⁴
32. Nakajimagawa-kako	24.5	15.8	8.7	4.5	8.5	9.5	3.2	4.9	5.4×10 ⁴
33. Shorenjigawa-kako	23.4	13.7	9.7	4.5	4.9	7.1	2.5	4.5	2.6×10 ⁴
34. Kanden-Kizugawa	25.5	18.9	6.6	6.2	4.5	8.5	—	—	1.0×10 ⁵
35. Kanden-Sakai	23.3	18.9	4.4	3.3	1.9	3.1	—	—	3.2×10 ²

*¹ TC: total carbon.*² IC: inorganic carbon.

Fig. 2. Relationships between (1) BOD and COD, and (2) TOC and COD, and (3) TOC and BOD, in the river water sampled in Osaka City.
(r : correlation coefficient)

Fig. 3. Relationships between (1) TOC-N₂ and COD, and (2) TOC-N₂ and BOD, in the river water sampled in Osaka City.
(r : correlation coefficient)

ば、大阪市内河川の各地点における試水中には、揮発性有機物質が、0~49% 存在したことになる。総合的に見れば、寝屋川、平野川において汚濁が著しく、多くの項目について、最高値を示した。

各有機汚濁指標間の相関関係 各有機汚濁指標間の相関関係を Figs. 2, 3, 4 に示した。BOD と COD の相関は、相関係数 $r=0.95$, $BOD=1.02COD^{1.25}$ ($n=35$)、TOC と COD の相関は、相関係数 $r=0.92$, $COD=0.92TOC^{0.88}$ ($n=35$)、TOC と BOD の相関は、相関係数 $r=0.95$, $BOD=0.73TOC^{1.19}$ であった (Fig. 2)。また、TOC-N₂ と COD の相関は、相関係数 $r=0.94$, $COD=1.19TOC-N_2^{0.87}$ ($n=35$) であり、TOC-N₂ と BOD の相関は、相関係数 $r=0.92$, $BOD=1.31TOC-N_2^{1.11}$ ($n=35$) であった (Fig. 3)。すなわち、各指標の間には、いずれも極めて高度の相関が認められる。以上で得られた回帰直線をまとめて Fig. 4 に示す。TOC-N₂ と BOD の回帰直線 (1) と TOC-N₂ と COD の回帰直線 (2) より、同一の TOC-N₂ 値に対する BOD 値は、COD 値よりも高い。また TOC と BOD の回帰直線 (3) と TOC と COD の回帰直線 (4) についても同様な傾向が認められる。このような傾向は、一定量の有機性炭素に対して測定される、生物化学的酸素消費量の方が、過マンガン酸カリウムによる酸素消費量よりも

Fig. 4. Relationships between organic pollution parameters, BOD, COD, TOC, TOC-N₂. Regression lines indicate relationships between (1) TOC-N₂ and BOD, (2) TOC-N₂ and COD, (3) TOC and BOD, (4) TOC and COD.

Table 2. The ratios of BOD to TOC, COD to TOC and BOD to COD in the river water studied

Ratio	No. of Samples	Minimum	Maximum	Mean
BOD : TOC	35	0.6	2.3	1.34+0.45*
COD : TOC	35	0.4	1.6	0.73+0.27*
BOD : COD	35	0.6	3.9	1.95+0.82*

* standard deviation.

大きいことを示すものと考えられる。

次に TOC-N₂ と BOD の回帰直線 (1) と、TOC と BOD の回帰直線 (3) を比べてみると、両者の勾配は、ほぼ等しい。同様な特徴は、回帰直線 (2) および回帰直線 (4) の場合についても認められる。したがって、TOC-N₂ および TOC の変化量に対する BOD あるいは COD の変化量の比は、ほぼ一定になるものと思われる。なお、EMERY ら⁹⁾は、河川水の場合の BOD と TOC の相関係数として、 $r=0.689$ 、都市排水の場合の COD と TOC の相関係数として、 $r=0.925$ を報告している。渡辺⁷⁾は、河川水の場合として、BOD と TOC の相関係数 $r=0.71$ 、COD と TOC の相関係数 $r=0.86$ 、BOD と COD の相関係数 $r=0.90$ を得ており、いずれも、両者間に高い相関を認めている。有機物濃度が低く、BCD、COD 等が 10 ppm 前後の場合には、相関が比較的低くなるが、一般的には、河川水の場合、TOC を測定することによって、COD あるいは BOD をある程度、推定することが可能であろう。

各有機汚濁指標の相互比較 各有機汚濁指標の有効性、相互関係を明らかにするために、BOD/TOC、COD/TOC、BOD/COD の比を求め、Table 2 に示した。すなわち、BOD/TOC は、 $1.34(\pm 0.45)$ であった。BOD/TOC に関して、DAVIS⁹⁾ は、有機物質の酸化に対する理論酸素要求量の 95% が、ultimated BOD であり、さらにその 80% が BOD₅ として測定されるなら、 $BOD_5/TOC = (32/12) \times 0.95 \times 0.80 = 2.02$ と試算している。渡辺⁷⁾は、BOD/TOC の値は、流入下水では、 $2.13 (\pm 0.76)$ 、放流水では、 $0.93 (\pm 0.59)$ 、

Fig. 5. Relationships between (1) TOC and $\text{NH}_4\text{-N}$, (2) TOC and Kjeldhal-N, and (3) TC and Kjeldhal-N, in the river water sampled in Osaka City.
(r : correlation coefficient)

Fig. 6. Relationships between (1) No. of bacteria and BOD, (2) No. of bacteria and COD, and (3) No. of bacteria and TOC, in the river water sampled in Osaka City.
(r : correlation coefficient)

河川水では、 $1.22 (\pm 0.87)$ であったと報告している。BOD/TOC の値が高い場合は、生物学的に分解されやすい成分の占める割合が大きく、自浄作用を受けた後には、この比は、下がるものと思われる。

有機炭素が完全酸化されたとすると、COD/TOC の理論値は、2.67 となるが、大阪市内河川水の COD/TOC は、 $0.73 (\pm 0.27)$ であり、かなり低い。これは、TOC の約 27% の有機炭素が、酸化されたにすぎないことを示している。これらのデータから、水域の有機汚濁を評価するうえで、COD 値の有用性の問題や、自浄作用等を COD で測定することの意義が問題となろう。今後、COD で測定される有機汚濁物質の中味を具体的に検討する必要がある。BOD/COD は、 $1.95 (\pm 0.82)$ であったが、これは、大阪市内河川において、一定量の有機物質に対して、酸化測定される割合は、BOD の方が、COD よりも、一般的にかなり高いことを示している。

全有機炭素と窒素および細菌との関係 TOC と $\text{NH}_4\text{-N}$ との関係は、相関係数 $r=0.93$, $\text{TOC}=5.37 \text{ NH}_4\text{-N} - 4.51$, TOC と Kjeldhal-N との関係は、相関係数 $r=0.95$, $\text{TOC}=2.29 \text{ Kjeldhal-N} - 3.47$

さらに、TC と Kjeldhal-N との関係は、相関係数 $r=0.92$, $TC=2.66 \text{ Kjeldhal-N} + 6.80$ となる (Fig. 5)。これらの相関より、有機汚濁を取り扱う場合、TOC を測定することにより、水域における窒素化合物の存在量や割合をある程度推定することが可能である。

各有機汚濁指標と一般細菌数との関係について、測定した結果を Fig. 6 に示す。一般細菌数と BOD との関係は、 $\text{No. of bacteria}=2.68 \times 10^3 \text{BOD}^{1.31}$, $r=0.80$, 一般細菌数と COD との関係は、 $\text{No. of bacteria}=2.18 \times 10^3 \text{COD}^{1.74}$, $r=0.79$, 一般細菌数と TOC との関係は、 $\text{No. of bacteria}=1.84 \times 10^3 \text{TOC}^{1.55}$, $r=0.76$ であった。図に見られるように、河川水中の有機物濃度が高くなると、水中の一般細菌数は、急激に増加し、一般細菌数は、河川における有機汚濁の敏感な指標になりうるが見いだされた。

要 約

水域の有機汚濁指標として、BOD, COD が用いられ、汚濁が評価されているが、これらの指標では、必ずしも十分に汚濁の実態が把握されていない。最近、TOC の測定が、有機汚濁指標として、重要視されるようになってきた。そこで、我々は、有機汚濁水域の BOD, COD の測定と同時に、TOC を測定し、その指標としての有用性について検討を加え、つぎのような知見を得た。

1. BOD と TOC, COD と TOC の間には、それぞれ高い相関関係が見られた。TOC の測定は、有機物量そのものをほぼ完全に把握でき、BOD や COD の測定にくらべて、分析操作が簡便であり、分析時間も大幅に短縮できる。
2. BOD/TOC, COD/TOC 等の割合を測定することにより、BOD や COD で測定される有機物量を推定することができる。
3. TOC と $\text{NH}_4\text{-N}$, TOC と Kjeldhal-N との間には、それぞれ高い相関関係が見られた。
4. BOD, COD, TOC と一般細菌数との間には、それぞれ高い相関関係が存在し有機汚濁と細菌群との間に密接な関係が見られた。

今後、TOC の応用により、水域の有機物質による汚濁負荷量や、自浄作用の過程における有機物質の分解等も推察できるようになると思われる。

終りに、本稿の御校閲をいただいた、京都大学門田 元教授、同吉田陽一助教授に、深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) R. B. SCHAFER, C. E. VAN HOLL, G. N. McDERMOTT, and *et al*: *Jour. Water Poll. Control Fed.*, **37**, 1545-1566 (1965).
- 2) D. L. FORD, J. M. ELLER, and E. H. GLOYNA: *ibid.*, **43**, 1712-1723 (1971).
- 3) R. M. EMERY, E. B. WELCH, and R. F. CHRISTMAN: *ibid.*, **43**, 1834-1844 (1971).
- 4) H. BLEIER: *Water Reserch*, **6**, 605-609 (1972).
- 5) M. L. ARIN: *Environmental Science & Technology*, **8**, 898-902 (1974).
- 6) 大塚忠雄, 久下芳生: 水処理技術, **14**, 69-77 (1973).
- 7) 渡辺紀子: 日本衛生学雑誌, **27**, 551-565 (1973).
- 8) E. M. DAVIS: *Water and Wastes Engineering*, **8**, 32-38 (1971).