

## B-26 TOC計による懸濁態有機炭素の測定に関する いくつかの検討

○池田 和弘\*・高橋 基之・柿本 貴志・見島 伊織・渡邊 圭司

埼玉県環境科学国際センター 水環境担当(〒347-0115 埼玉県加須市上種足914)

\* E-mail: ikeda.kazuhiro.bn@pref.saitama.lg.jp

### 1. 目的

全有機炭素(TOC)は有機物総量を示す指標であり、現在有機汚濁の指標として使用されているBODやCODと比べて意味する内容が明確であり、測定時間や操作性で優れた面がある<sup>1)</sup>。浄水行程での消毒副生成物の生成、透明度低下による親水性の低下、湖沼におけるCOD基準未達成などの諸問題に対応するため、有機物管理に必要な全有機物量モニタリングの重要性が認識されてきた。水環境保全対策を検討する上で測定しておくことが望ましい水質項目として、環境省から自治体等に測定の協力依頼(環水大発第120330018号、平成24年3月30日)がなされており、実際モニタリングが行われつつある。

TOC計による分析の精度・正確度については、酸化方式の選択やブランクの処理法などの検討により改善が進んだが、未だ問題も残されている。TOCは懸濁態有機炭素(POC)と溶存態有機炭素(DOC)に分けられるが、POCの測定は懸濁物質の送液などの問題から困難であり、過小評価のおそれが指摘されている<sup>2)</sup>。そのためSSの多い河川や湖沼への適用には懸念がある。

そのため、超音波処理により細分化してのTOC測定やろ過残渣をCHNコーダで定量するPOC測定値とTOC計によるDOC測定値を合算することが行われることがある。しかしこれらの方法は時間・労力がかかるため、公共用水域常時監視のような多検体を短時間に分析する場合には適さない。前処理の効果の評価は不十分で、手法の確立・公定法化もなされていない。そこでTOC計による効率的なTOC測定方法の確立が望まれる。

TOC計によるPOC測定に影響を与える因子としては、全量が適切に注入されること、完全に燃烧されることなどがあげられ、条件としては、流路、試料注入方式、触媒の種類、燃烧温度などが考えられる。

本研究では、TOC計によるPOC分析の正確度を向上させることを目的に、各種分析条件(試料注入方式、燃烧温

度)の検討を行った。試料注入方法の改善はPOC測定値を大きく上昇させるなど成果を得たので報告する。

### 2. 試料

埼玉県内の公共用水域常時監視地点のうち38か所の河川水を毎月採取し、試料とした。対象河川には、荒川水系、利根川水系、中川水系と異なる水系の河川が含まれる。各調査地点におけるCODに関する各種排出源の寄与率を図1に示す(平成20年度のデータ)。地点ごとに負荷源は大きく異なり、土地系の負荷が100%の地点や生活系の負荷が70%に及ぶ地点が含まれている。生活排水の負荷への寄与率は地点で大きく異なり、河川水の有機物組成に違いがあることが予想された。汽水域の河川、滞留して藻類が発生している河川も含まれた。

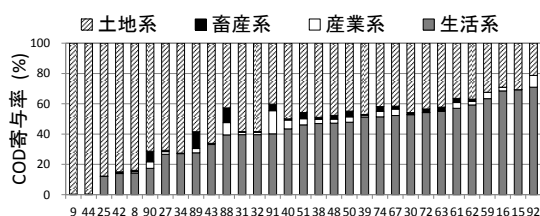


図1 各調査地点における各種排出源の寄与率<sup>3)</sup>

### 3. 実験方法

2機の島津製作所製TOC計(TOC-L<sub>chl</sub>およびTOC-L<sub>chl</sub>)：両者はPC制御がスタンドアローンか異なるのみで基本的に同一機種)を使用し、それぞれ異なる条件で同日に同一検体を分析し結果の比較を行った。TOCとDOCはNPOCとして定量し、懸濁態有機炭素(POC)はその差により求めた。DOCはガラス繊維ろ紙GF/Bのろ液の分析により求めた。ろ紙からは溶出DOCが0.1mg/L以下となるよう十分超純水で洗浄した。試料の超音波処理は行わず、オートサンブラーのスターラー攪拌により均質性を確保した。試料

24mLに対し、2N塩酸を360μL添加し、80mL/minで360秒の曝気を行い、無機炭素の除去を行った。触媒は白金触媒（メーカー呼称：標準触媒）を使用し、燃焼温度は基本的に680℃とした。燃焼温度の影響を評価する時は一方を880℃として分析した（比較実験のため装置改造）。試料の注入量は150μLとした。1つの試料につき、DOCは1バイアル、TOCは2バイアル採取し分析に供した。1バイアルにつき、3-4回の試料注入を行い平均値を分析値とした。

## 4. 実験結果

### (1) セルロース標準溶液によるPOC測定能力の検証

TOC計によるPOC測定能力を検証するため、セルロース標準液の測定を行った（表1）。TOC分析の国際標準である欧州規格DIN/ISO/CEN EN 1484では、100mg/Lのセルロースパウダー（粒径20-100μm）標準液測定の正確度が90%以上、精度が10%以下であることを求めている。本検証では濃度を実環境試料に近づけ、それぞれ6バイアルの分析を行った。分析結果から、使用したTOC計は規格の要求をみとすことが確認された。しかし、1つのバイアルから連続し注入を行うと、1回目の注入は極めて調整濃度に近いものの、2回目以降は低下することが分かった。検討の結果、2回目以降の注入試料はその前に注入された試料の分析が終わるまで試料注入器内に吸引され待機しているため（図2）、その間に試料が沈降するなどして注入不良が起きていることが強く示唆された。燃焼管注入直前に試料を配管内に採取し、直ぐ注入する方式がメーカーから提案<sup>4</sup>され、実試料分析を通して有効性を評価することとした。なお、この方式での分析を懸濁モード、それ以前の方式を通常モードと本論文では記す。

表1 セルロース標準溶液のTOC分析結果

|                    |      |      |
|--------------------|------|------|
| 試料調整濃度 (mg/L)      | 5.00 | 20.0 |
| 平均値 (mg/L)         | 4.50 | 18.1 |
| 回収率 (%)            | 90   | 91   |
| 変動係数 (%)           | 7    | 6    |
| 注入1回目の平均値 (mg/L)   | 4.93 | 19.4 |
| 注入2-4回目の平均値 (mg/L) | 4.40 | 17.6 |

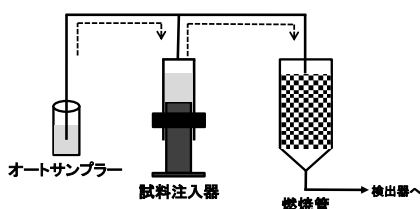


図2 TOC計の試料吸引・注入機構

### (2) 試料注入方式の検討

懸濁モードと通常モードによる分析結果の比較を図3

に示す。DOCについては両モードでの分析値はほぼ同一であるものの、TOCについては差があり、POCを計算すると懸濁モードでの分析値が大きい（ $p < 0.01$ で有意）ことが示された。1回目と2回目以降の注入の分析結果を比較した結果（図4）も合わせると、懸濁モードでは試料の注入が改善されていることが明らかになった。また、以前の方式では平均して35%過小評価となることも分かった。

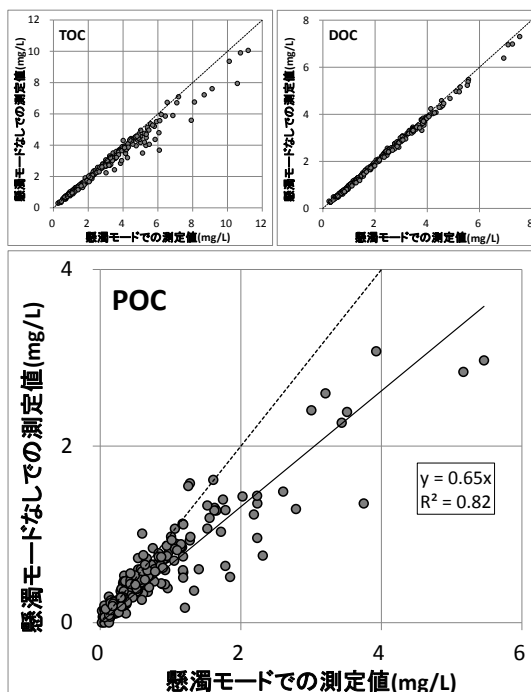


図3 注入方法によるPOC分析結果の比較

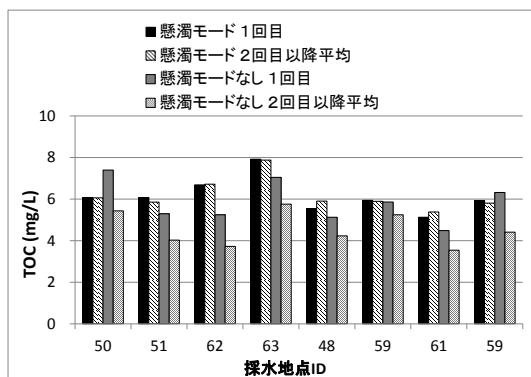


図4 注入1回目とそれ以降のPOC分析値の比較

### (3) 燃焼温度の検討

両機とも懸濁モードを利用し、燃焼温度680℃と880℃で分析した結果を図5に示す。POCの測定値にほとんど違いはなかった。本検討は春から夏期の限定されたものであるが、燃焼温度の分析値への影響はなかった。

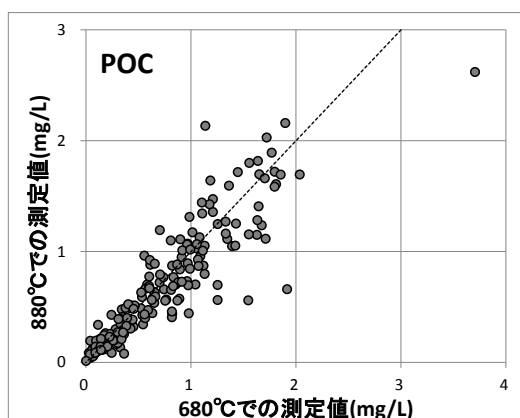


図5 燃焼温度によるPOC分析結果の比較

#### (4) 懸濁モードによる河川TOC分析結果の評価

2014年4月から2015年3月までの1年間では、TOCは平均値 $2.5 \pm 1.7$ mg/L(最小-最大:0.2-11.2mg/L)、POCは平均値 $0.66 \pm 0.71$ mg/L(最小-最大:0.0-5.8mg/L)であった。この間のTOCとBODおよびCODについては比較的良好な相関( $R^2$ はそれぞれ0.87と0.94)があった(図6)。

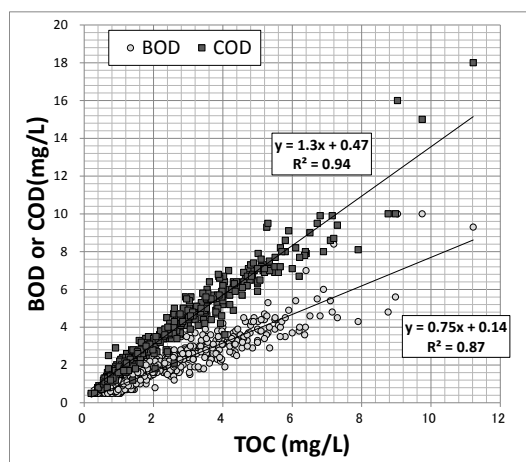


図6 河川のTOCとBODおよびCODとの相関

SS中の有機物含有量focの季節変動(全地点の平均値)を図7に示す。冬季の低流量にfocは0.1を超えるほど高くなった。このときはBODは比較的高く、一方、SSは低かった。河川に生活排水の比率が増え、灌漑用排水の比率が減ったことが原因と推察される。河川のfocの平均は $0.10 \pm 0.06$ であり、比較的高く、分布も広がった(図8)。

#### 5. まとめ

公共用水域常時監視地点 38 地点の河川水を用いて、TOC および DOC 分析を行い、試料注入方法と燃焼温度の

違いが POC 測定に与える影響について評価した。

懸濁物質の試料注入器内での沈降が分析値に影響を与えていたが、それを抑制する試料注入方法の改善により、POC 測定値は大きく上昇した。懸濁物質を含む試料の注入に改善が確認された。一方、燃焼温度の上昇は分析結果に影響しなかった。

今後は正確度が高い分析法と認識されている CHN コーダを利用した分析法と比較することで、正確かつ簡便な分析手法の確立を進めていく。

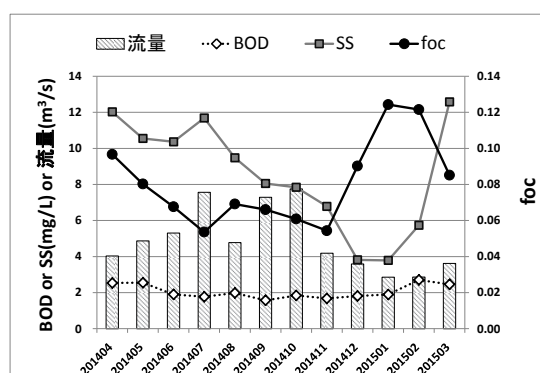


図7 河川の流量、BOD、SS、focの経月変化

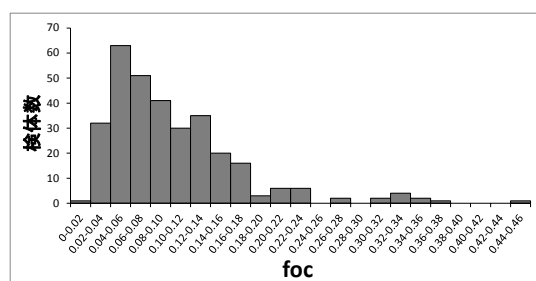


図8 河川のfocの分布

#### 参考文献

- 1) 福島 武彦, 相崎 守弘, 松重 一夫, 今井 章雄: 湖沼の有機物指標, 水環境学会誌, Vol. 20, No. 4, pp.238-245, 1997.
- 2) 林 久緒, 吉川 サナエ, 村上 明美: 河川水中の SS 態有機炭素等の測定法の検討, 水環境学会誌, Vol. 15, No. 10, pp.756-761, 1992.
- 3) 池田和弘, 柿本貴志, 見島伊織, 渡邊圭司, 高橋基之: 河川水質監視への三次元励起蛍光スペクトル法の適用に関する基礎的検討, 第51回環境工学研究フォーラム講演集, pp.115-117, 2014.
- 4) 島津製作所: 微細藻類バイオマス測定用 TOC-L <http://www.an.shimadzu.co.jp/enviro/water/toc/biomass.htm>

謝辞: 本研究の遂行にあたり TOC 計の貸与など株式会社島津製作所に多大なるご支援いただいたことに謝意を表する。