

# 都市河川水中のSS態有機炭素の測定法の検討及び TOC, BOD, CODとの関係

## Analytical Method for Organic Carbon in Suspended Solids in Urban Surface Water and Relations between Organic Carbon and BOD, COD etc.

林 久 緒	Hisao	HAYASHI
吉 田 謙 一	Ken-ichi	YOSHIDA
吉 川 サナエ	Sanae	YOSHIKAWA
村 上 明 美	Akemi	MURAKAMI
山 本 順 昭	Nobuaki	YAMAMOTO
櫻 木 進	Susumu	SAKURAGI

### 1 はじめに

工場排水及び河川水等、水中の有機炭素（TOC）はBOD、COD同様汚染の指標と目され、かねてより測定がなされている。また、BODやCODが定義量であり、水質によっては相互比較等の評価がむずかしくなることやBODの場合、結果が出るまでに5日間を要するため、排水基準適合性の迅速な評価が不可能となること、5日間の生物分解性でみることは距離の短い日本の河川の場合、かならずしも実状に合わないなどの指摘がなされていることから、以前より絶対量評価を可能にし、直ちにデータの得られるTOCが有望な指標として論議されてきている。

一方、水中の有機炭素分析のためのTOC計は試料の性質や濃度範囲に応じて種々の原理のものが市販されているが、都市河川でよくみられるSS分が多い試料については、装置にそのまま導入できない場合がある、注入量が少ないと結果の変動が大きい、または測定原理によっては酸化効率が低い場合があること等、いくつかの問題点があり、必ずしも精度のよい結果が得られるとは限らない状況にある。

本研究では、河川水中のTOC濃度を正確に求めるため、試料をSSとろ液に分け、各々別に分析し、得られたSS態の有機炭素（SSOC）と溶存態の有機炭素（DOC）の測定結果をあわせてTO

Cとする方法について検討した。特にSSOCについては分析法が確立されていないため、元素分析計を用いて炭素等の元素濃度を計測する方法を中心に検討を行った。

さらに、上述の方法を市内河川に適用してえられた結果から、水中のSSOCの存在量を明らかにするとともに、TOC [SSOC+DOC] とBODなどとの関係、SS態の炭素、水素、窒素の組成などについて調べた。

### 2 実 験

#### 2.1 試薬・機器

アンチピリン（元素分析計用標準）：キシダ化学製

ガラス繊維フィルター：ワットマン GF-B

元素分析計：YANACO MT-3型

TOC計：東レ WQA-800（燃焼酸化/NDIR法）

吸引ろ過器：柴田製

#### 2.2 SSOCの元素分析計による分析法の検討

SS測定用フィルター中には若干の有機物及び無機炭素が混入している可能性があるため、フィルターの洗浄方法およびブランク値を調べた。さらに、測定にあたっての元素分析計の分析条件、SSフィルター中の炭素などの分布、SS中の無機炭素の存在などについて検討し、SSOCの元素分

析計による測定のプロローを作成した。

### 2.3 市内河川水中のSSOC, 溶存態有機炭素及びBOD等の測定

1987年4月から1988年1月の間に採水した川崎市内河川水中のSSOCを2.2の検計で確立した方法により、DOCをTOC計により分析し、合算したものをTOCとして求めた。DOCはフィルターを通過した溶液中に、0.02Nになるように塩酸を添加し窒素ガスにより一定時間（5分間）曝気したサンプルをTOC計に導入し計測した。その他、D-BOD, BOD, COD, SSはJIS法により測定した。

## 3 結果及び考察

### 3.1 SSOCの元素分析計による分析法の検討

#### 3.1.1 元素分析計の分析条件

用いた元素分析計は、He+O<sub>2</sub>気流中で試料を燃焼させたのち、酸化あるいは還元生成物としてのCO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>を熱伝導度検出器により計測するタイプのものである。通常の標準的な操作条件はHe:180ml/min, O<sub>2</sub>:15ml/min, 燃焼炉:950℃, 酸化炉:850℃, 還元炉:550℃であるが、本検計ではサンプルにガラス繊維フィルターを用いているため、高温ではガラスが溶融し酸化炉の酸化剤が被毒し劣化が速まるおそれがあるため燃焼炉温度を標準条件より低くする必要が

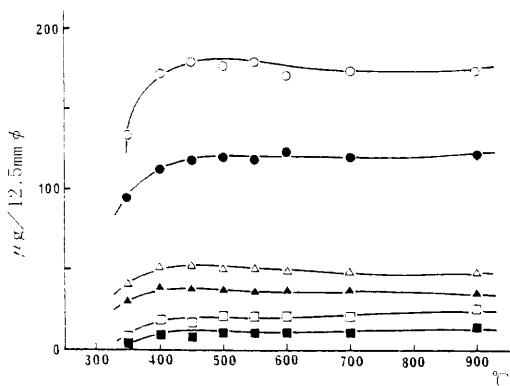


図1 元素分析計の燃焼炉温度とSSフィルター中の元素出力値との関係

- : SampleA炭素, ●: SampleB炭素,  
 △: SampleA水素, ▲: SampleB水素,  
 □: SampleA窒素, ■: SampleB窒素

ある。そこで、河川水中のSSを捕捉したフィルターから一定面積の検体（この場合は12.5mmφ）を複数得、燃焼炉の温度を変化させて分析を行い温度と各元素の出力との関係を調べその結果を図1に示した。

各元素とも350℃では未燃焼のものがあるが、ほぼ450℃以上の温度になると出力値はあまり変化せず、完全燃焼に近いと考えられた。また、試料によっては未燃物も生ずる可能性があるため、燃焼炉温度はできるだけ高温がよいとおもわれるが、600℃以上ではフィルターの直径が小さくなるなど溶融が生じていたため、適切な温度条件を550℃とした。

#### 3.1.2 フィルターの前処理方法とブランク中の炭素などの元素濃度

通常のSS分析にあたっては、蒸留水でフィルターの洗浄を行うが、フィルターには微量の有機物などが入っている可能性がある。そこで、フィルター（47mmφ）を熱処理（450℃, 2時間）し有機物を除去したものと未処理のもの、さらに塩酸（2N, 200ml）で洗浄したものと蒸留水（200ml）で洗浄したものについて、各々のフィルターから検体をベルトポンチ（15mmφ）により打ち抜き元素分析計に導入し、元素の存在量を測定した。その結果を表1に示す。非熱処理・未洗浄のフィルターに比べ処理をしたフィルターの方が各元素とも低ブランク値となり、変動係数も低くなっており、なんらかの処理をしたほうが好ましいことがわかる。また、洗浄を行ったものの中では熱処理を施した方が非熱処理に比べ若干低いブランク値となっているが、非熱処理と比べそれほど大きな差は認められない。さらに、塩酸洗浄と蒸留水洗浄の間にも大きな差はなく、フィルター中の無機態の炭素の存在は無視しうると考えられる。したがって、熱処理をする煩雑さとそれによるフィルターの構造の変化の可能性を考えると、通常のSS分析の際の蒸留水による洗浄操作で十分にブランク値も低くなり、安定であると思われるため、最も簡易なフィルターの前処理方法として水洗浄を用いることとした。なお、本検討に用いたフィルターは同一ロットからのものであるが、ロットや実験雰囲気によりブランク値は変動すると考えられるので、実験の都度ブランク値を求め

る事が望ましい。

### 3.1.3 炭素等各元素の検出限界

検出限界は機器的な検出限界よりブランクのばらつきを合わせたものが実際的であるので、蒸留水洗浄処理により得られたフィルター中の各元素の標準偏差 ( $\sigma$ ) から次のようにして求めた。すなわち、検出限界を  $3\sqrt{2}\sigma$  として計算すると<sup>1)</sup>、炭素は  $3.43\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、水素は  $1.02\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、窒素は  $1.01\mu\text{g}/\text{cm}^2$  となった。仮に  $47\text{mm}\phi$  のフィルター (実捕集面:  $35\text{mm}\phi$ ) を用い  $1\text{ l}$  の試料を吸引した場合の検出限界は炭素、水素、窒素について、各々  $0.03\text{mg}/\text{l}$ 、 $0.01\text{mg}/\text{l}$ 、 $0.01\text{mg}/\text{l}$  となり、市内河川水中のSSOC (今回の結果では炭素で  $1\sim 30\text{mg}/\text{l}$ ) の濃度領域は十分に計測できることが分かった。

### 3.1.4 フィルター中の各元素の分布

SS分析では通常  $47\text{mm}\phi$  のフィルターを用いているが、元素分析計に全量を導入することは装置的に無理がある場合がある。本検討に用いた元素分析計では、サンプルを  $8\text{mm}\phi$  の白金製試料管に装填し燃焼部に挿入するが、 $47\text{mm}\phi$  そのままであると、試料管への装填が不可能であること及び燃焼管の部位が大きく変わると温度も変化し完全燃焼が保証されないため<sup>2)</sup>、フィルターをカットしてセットする必要がある。表2はひとつのSS捕集済みフィルター ( $47\text{mm}\phi$ ) からベルトポンチにより  $12.5\text{mm}\phi$  4 検体を打ち抜き元素濃度の変動を

みたものである。この結果から変動係数はすべて5%以内であり、各元素はフィルター中で比較的均一に分布していることがわかる。したがって、 $12.5\text{mm}\phi$  以上で一定量を打ち抜いて検体としても問題ないと考えられる。

表2 SSフィルター中の元素濃度分布 ( $\mu\text{g}/12.5\text{mm}\phi$ )

試料 No.	n	C		H		N	
		平均	変動係数(%)	平均	変動係数(%)	平均	変動係数(%)
1	1	230	1.7	18.9	1.3	10.2	1.2
2	1	288	2.6	65.1	1.5	10.8	2.9
3	4	536	2.6	107.7	0.9	81.1	3.2

### 3.1.5 SSOC分析における無機炭素の影響

SSOCを分析する試料は生活項目としてよく測定されるSS用に得られた検体をそのまま用いることが出来れば、特別な操作を要しない分だけ簡易になる。ところが、SS中に無機態の炭素が混入するとそれを除く操作が必要になる。そこで、SSOC分析の際の無機炭素の影響をみるために、実際の河川水にあらかじめ  $2\text{ NHCl}$  を添加して曝気し、炭酸塩を除去したものと、曝気しないものについて得られたSS中のSSOCを元素分析計によって求めた。その結果を表3に示した。表には同一の試料についてTOC計により求めたDOC及び溶存態無機炭素についても示した。

その結果、あらかじめ塩酸性下で曝気したも

表1 各種前処理とブランクフィルター中の元素濃度

熱処理*1の有無	洗浄方法	n	ブランクフィルター中の元素濃度 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$					
			C		H		N	
			平均	変動係数(%)	平均	変動係数(%)	平均	変動係数(%)
有	塩酸洗浄*2	5	2.9	6.4	4.5	5.6	0.1	140
	蒸留水洗浄*3	5	4.0	19.3	3.8	4.4	0.5	23.4
無	塩酸洗浄	3	4.9	11.3	11.5	3.0	0.6	18.9
	蒸留水洗浄	5	4.4	18.4	10.8	2.2	0.3	78.6
無	未処理	5	17.5	35.8	12.3	8.8	0.6	129

\*1 :  $450^\circ\text{C}$ , 2時間, \*2 :  $2\text{ NHCl}$ ,  $200\text{mL}$ , \*3 :  $200\text{mL}$

のから得られた酸曝気SSOCより曝気をしない通常のSSOCの方がやや少ない傾向であった。このことから、SS中にはほとんど無機態の炭素は入っていないこと及び通常の河川試料には前処理として酸曝気などの操作を必要としないことが分かった。なお、酸曝気SSOC > SSOCの傾向にある理由として、一方では酸曝気DOC < DOCとなっていること及び酸曝気により凝集等の粒子の成長がみられたことから、それらがガラス繊維フィルターに捕捉されたと考えられた。そこで表中で曝気SSOCと通常のSSOCの差が大きい試料(No.3,5)について、一度フィルターを通過させた溶液に塩酸を添加し曝気した後、再度ガラス繊維フィルターを通したところ、フィルター表面に明らかに粒子状物質が捕捉された。それらの濃度は表のNo.3及びNo.5における曝気SSOCと通常のSSOCの差1.4mg/l、2.0mg/lに対してそれぞれ1.3mg/l、1.5mg/lであった。

また、同時に測定した溶存態の無機炭素濃度は14~25mg/lとDOCに比べてかなり高い。

これらの結果から通常の河川水中のSS態の無機炭素はpHにもよるが大半がCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の状態で溶存していると思われ、SS態の無機炭素は無視しうるものと考えられた。

条件の検討を3.1.1~3.1.4で述べたが、ここでは検討の結果得られた内容を整理しSSOC分析のフローとして図2に示す。なお、SS測定の場合にそのまゝ用いることが多いと思われるので、SS測定の流れに沿って示した。

また、3.1.2で述べたように、ブランク測定はSS試料を保存後に分析を行うときはもちろん、その他の場合でも、測定の都度行うことが望ましい。

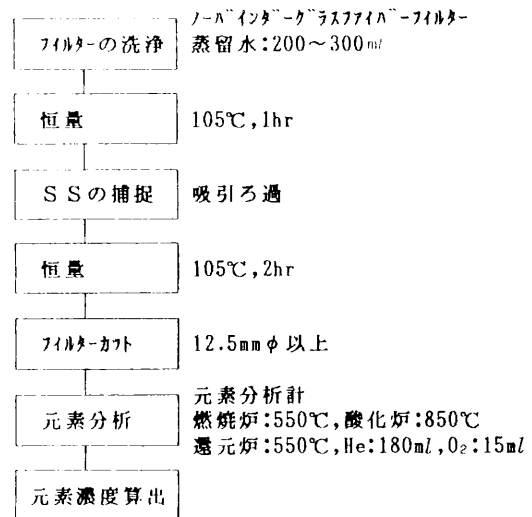


図2 SSOC分析のフロー

3.1.6 元素分析計によるSSOCの分析フロー  
元素分析計を用いたSSOC分析にあたっての諸

表3 ろ過前試料の塩酸酸性曝気の有無とSSOC及びTOC

(mg/l)

試料 No.	SSOC		DOC*		TOC		溶存態無機炭素等 (溶存態炭素 - DOC)
	無処理 (SSOC)	酸曝気 (HSSOC)	無処理 (DOC)	酸曝気 (HDOC)	無処理 (SSOC+ DOC)	酸曝気 (HSSOC+ HDOC)	
1	2.8	3.1	2.4	2.1	5.2	5.2	17
2	3.8	4.0	2.5	2.7	6.3	6.8	14
3	5.4	6.8	5.8	4.8	11.2	11.6	22
4	4.5	5.6	4.2	3.2	8.7	8.8	22
5	9.3	11.3	7.0	5.3	16.3	16.6	25

\* : TOC計により計測した溶存態の有機炭素濃度

3.1.7 [SSOC+DOC] によるTOCとTOC計による従来の方法との比較

SSの多い試料中のTOCを求める従来の方法としては試料をホモジナイズしてから、塩酸を添加曝気後、直ちにTOC計に導入する方法（以下HomoTOCという）や試料を静置して上澄を採取し塩酸曝気後分析する方法（以下上澄TOCという）がある。表4には市内河川サンプルについて、本研究で検討した方法をふまえて求めたTOC [SSOC+DOC] と従来の方法との比較を試みた結果を示す。なお、ホモジナイザーによるSSの破碎は5分間行った。

試料をホモジナイズしたもの（HomoTOC）は[SSOC+DOC]に近い値が得られ、HomoTOC/[SSOC+DOC]は、71~106%の範囲にあり、平均で90%とやや下回る程度であった。しかしながら個別にみると、SSOCとHomoTOC/[SSOC+DOC]の間には危険率5%で有意な負の相関関係があり、SSOCの濃度が高いほど、HomoTOC/[SSOC+DOC]が低くなる傾向がみられ、[SSOC+DOC]とHomoTOCの濃度差は最大で20mg/lとなり、従来の指摘と

同様の結果であった。すなわち、本検討で用いたTOC計は計量部（30μl）まで内径1.8mmφのテフロン管で試料が導入され、スライドバルブにより縦型の燃焼管に計量されたサンプルが滴下されるタイプのものであるが、ホモジナイズされた試料中の粒子状物質が燃焼管に定量的に導入されていないこと、あるいは酸化が不十分であることなどが考えられる。前者の要因としては、ホモジナイズが不十分で試料導入までの間にSS分が沈降する可能性や3.1.5で述べたように曝気により粒子の凝集が生じることなどがあげられる。これらのことから、SSが多量に存在する試料についてのTOC計による分析の際には、試料を十分にホモジナイズすること、または塩酸添加曝気後ホモジナイズすることなどの工夫が必要であろうと思われる。

また、上澄TOCは静置の間にSS分が沈降したためと考えられるが、DOCとはほぼ同様な値であり、[SSOC+DOC]に対する割合は平均で71%と低くなっている。

3.2 市内河川水中のSSOC、TOC及びBOD等との関係

1987年4月から1988年1月までに川崎市内河川の30ポイントで定期的に採水された107検体についてSSOC及びDOC等の分析を行った結果の概略を表5に示す。また、表6には関係する各種項

表4 [SSOC+DOC] によるTOCとTOC計によるデータの比較 (mg/l)

試料No.	SSOC	DOC	T O C		
			SSOC+DOC	柱分注(%)*	上澄(%)*
1	5.9	8.7	14.6	11.9 (82)	8.9 (61)
2	3.8	3.3	7.1	5.7 (80)	3.3 (46)
3	26	38	64	45.0 (71)	40.6 (61)
4	1.9	6.0	7.9	7.5 (95)	6.4 (81)
5	11	23	34	32 (94)	25 (74)
6	10	23	33	32 (94)	26 (76)
7	8.3	69.5	77.8	72.3 (93)	70.9 (91)
8	6.7	9.8	16.5	12.8 (78)	9.9 (60)
9	9.6	15.3	24.9	18.5 (74)	16.4 (65)
10	18	21.4	39.4	33.3 (84)	24.8 (63)
11	6.9	6.2	13.1	12.0 (92)	9.1 (70)
12	1.2	2.5	3.7	3.0(105)	2.7 (73)
13	1.0	5.0	9.0	9.2(102)	7.7 (86)
14	2.1	4.2	6.6	7.0(106)	5.6 (85)
15	1.0	2.8	3.8	3.8(100)	2.8 (74)
平均	7.8	15.9	23.7	20.5 (90)	17.3 (74)

\*1: ( ) 内 試料注(%) [SSOC+DOC]  
\*2: ( ) 内 上澄注(%) [SSOC+DOC]

表5 川崎市内河川におけるSSOC、TOC、BOD等の測定結果

項目	n	平均値	最大値	最小値
SSOC*	107	8.4	32.0	1.0
DOC*	107	7.3	16.1	2.5
TOC*	107	15.7	39.2	3.5
D・BOD*	92	6.7	20.2	0.4
BOD*	107	18.8	60.0	3.9
BOD-D・BOD*	92	12.6	44.6	2.0
COD*	107	18.7	38.0	6.3
SS*	107	29.2	220	4.9
SS-H*	107	1.4	5.0	0.2
SS-N*	107	1.5	5.7	0.1
SSOC/TOC	107	0.48	0.82	0.20
BOD/TOC	107	1.15	2.04	0.46
SSOC/SS	107	0.31	0.62	0.06
SS-H/SS	107	0.05	0.11	0.01
SS-N/SS	107	0.05	0.09	0.01

\*: 単位はmg/l

表6 各項目間の相関係数

	SSOC	DOC	TOC	D・BOD	BOD	BOD-D・BOD	COD	SS	SS-H	SS-N	SSOC/TOC	BOD/TOC
SSOC		0.381	0.942	0.629	0.846	0.865	0.784	0.700	0.979	0.981	0.833	0.279
DOC			0.667	0.783	0.601	0.461	0.651	0.048	0.347	0.407	-0.020	0.133
TOC				0.770	0.896	0.850	0.865	0.583	0.914	0.937	0.664	0.270
D・BOD					0.820	0.650	0.820	0.251	0.571	0.641	0.391	0.437
BOD						0.967	0.877	0.516	0.816	0.851	0.644	0.627
BOD-D・BOD							0.803	0.581	0.839	0.861	0.745	0.626
COD								0.445	0.755	0.807	0.591	0.443
SS									0.794	0.666	0.711	0.174
SS-H										0.965	0.830	0.276
SS-N											0.804	0.318
SSOC/TOC												0.366
BOD/TOC												

n : 107, なおD・BOD, BOD-D・BODに関するものについては n : 92

目間の相関係数を示す。なお、項目として元素分析計にて同時に計測されるSS態のHやN及びTOC〔(SSOC+DOC)〕、以下では単にTOCと表わす)に占めるSSOCやBODとの比などについても併せて相関関係を調べた。

### 3.2.1 SSOCの濃度及びTOCに占める割合

市内河川における、調査期間中のSSOC濃度は平均で8.4mg/l、その範囲は1.0~32mg/lであった。TOC濃度の平均は15.7mg/l、その範囲は3.5~39.2mg/lであった。また、SSOCのTOCに占める割合は平均で47.9%、その範囲は20~82%とほぼ半分近くがSS態の有機炭素であることがわかった。全般に、SSOCの割合の低い時(<0.25)はTOCあるいはBODやCOD濃度も低く、ほとんどが10mg/l以下、SSOCの割合の高い時(>0.75)はTOC濃度あるいはBODやCOD濃度も高く、いずれも25mg/l以上の時が多い傾向がみられた。このことはSSOC/TOCとBODやCODが高度に有為な相関関係にあることからもうかがえる。したがって、TOCに占めるSSOCの割合はBODやCOD濃度が高いほど多くなる、すなわち、生活排水等の発生源から排出されて間もないほど、その割合が高いことが示唆され、この割合は有機汚濁物質の流達に伴う形態及び質の変化を表していると考えられる。

### 3.2.2 SSOC及びTOC等の季節変化

今回の測定地点30ポイントの内15ポイントについては、4、7、10、1月の四季のデータが得られたため、SSOCをはじめTOC等の季節毎の平均値をもとめた。その結果を表7に示す。

表から、その特徴についてみると、SSOCは春

表7 各項目の四季変化

		mg/l			
項目		4月	7月	10月	1月
SSOC	Mean	15.0	6.0	5.6	7.9
	Max.	28.4	19.8	12.2	21.4
	Min.	2.3	1.8	1.9	1.6
DOC	Mean	7.5	5.6	8.4	9.0
	Max.	13.4	8.2	15.7	16.1
	Min.	4.0	3.4	5.0	4.2
TOC	Mean	22.4	11.6	14.0	16.9
	Max.	36.8	25.8	26.0	35.2
	Min.	6.3	6.0	8.4	5.8
BOD	Mean	31.6	14.5	15.8	22.8
	Max.	52.0	37.0	41.0	60.0
	Min.	5.9	5.8	8.3	4.9
COD	Mean	25.7	17.1	16.3	18.2
	Max.	38.0	29.0	28.0	38.0
	Min.	9.0	7.9	9.5	6.3
SS	Mean	59.6	20.7	20.4	19.6
	Max.	220	61.5	39.0	52.0
	Min.	7.3	5.8	6.2	4.9
SS-H	Mean	2.5	1.0	1.0	1.3
	Max.	5.0	3.3	2.1	3.4
	Min.	0.3	0.3	0.3	0.3
SS-N	Mean	2.5	1.1	0.9	1.4
	Max.	4.3	3.6	2.2	3.7
	Min.	0.4	0.4	0.3	0.3
SSOC/TOC	Mean	0.64	0.47	0.38	0.44
	Max.	0.81	0.77	0.54	0.61
	Min.	0.36	0.24	0.20	0.28
BOD/TOC	Mean	1.4	1.2	1.1	1.2
	Max.	1.8	1.6	1.6	1.7
	Min.	0.9	0.8	0.8	0.8
SSOC/SS	Mean	0.33	0.29	0.29	0.40
	Max.	0.14	0.38	0.42	0.62
	Min.	0.09	0.11	0.11	0.28

が最も高く次いで冬、秋、夏の順であった。これらの傾向はTOC、BOD、COD等の有機汚濁指標である項目についても同様であった。さらに、S

S中のSSOCの割合は冬期が最も高い結果となっている。これらの結果は、都市河川が一般的に冬期や春期には水量が少なく汚濁物質濃度が上昇すること、生物による浄化活動が鈍り、汚濁物質の分解速度が落ちることを反映しているものと思われる。

### 3.2.3 SSOC及びTOCとBOD等他の測定値との関係

SSOCはTOCをはじめBOD、COD等ほとんどの項目と高度に有意な相関関係にある。中でもTOC、SS-H、SS-Nとの関係は非常に強い。

TOCもほとんどの項目と高度に有意な相関関係にある。特に、従来からの汚濁指標であるBODとの関係（図3、表6）をみると、図では、かなり回帰直線に収斂した散布状況を示しており、TOCとBODとが非常に対応のある関係であることがうかがえる。さらに、相関係数は0.896となっており、同じ指標関係にあるBODとCODとの相関係数0.877とほぼ同等であり、生活排水が河川の汚濁源としてかなりの寄与を示すような都市河川では、TOCが指標として十分に活用できるといえよう。

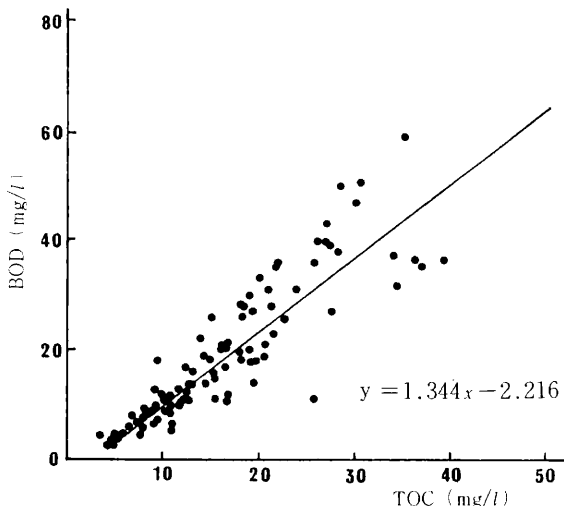


図3 TOCとBODとの関係

また、図から、回帰係数は1.34であり、切片を無視するとこの数値は（BOD/TOC）を意味している。一方、TOCを構成する炭素の結合状態を酸化がほとんど進んでいないと仮定すると、対

応する酸素消費量は $2.66 \times \text{TOC}$ となるが、それと回帰係数の比は今回の結果では $1.34 / 2.66 (= 0.50)$ となっており、この値は都市河川水を試料とする場合のSS態有機物に係わるBODの平均的な目安となる。

### 3.2.4 市内河川におけるSS態の炭素、水素、窒素の比及びSS中の割合

元素分析計により求めた市内河川試料におけるSS中の炭素、水素、窒素の比は質量平均でC:H:N=8.4:1.4:1.5であった。これをCを1とする元素組成で示すと $\text{C}_8\text{H}_{1.4}\text{N}_{1.5}$ となる。さきに述べたように、SS中の炭素はほとんどが有機態と考えられること、水素は $100^\circ\text{C}$ 以上で恒量にした試料であるので通常の水分はほとんど混入していないこと、窒素の無機態はアンモニア性窒素、硝酸及び亜硝酸性窒素等であるので大半は水溶性であることから、SS中の炭素、水素、窒素は有機物を構成していると考えられ、元素の組成比はそれら有機物のトータル組成と言うことができる。ちなみにBOD計測の標準として用いられるグルコース及びグルタミン酸の組成はC:H:N比で、各々1:2、1:1.8:0.2となっている。先のSSにおけるCHN比1:2:0.15はこれら標準の値に比較的近くなっており、生活排水系の主要な汚濁源である食品由来のでんぷん、たんぱく、脂肪の元素組成等を反映していると考えられる。この結果からは具体的にどのような物質がどれだけ寄与しているかまでは推定することは不可能であるが、生活排水系のSS態の有機物の由来（発生源）を把握する際、参考となる。

また、表5に示したように、SS中の炭素、水素、窒素の割合の平均値は各々、31%、5%、5%となっており、市内河川水中の有機態炭素はSS中の主成分であることがわかった。

## 4 まとめ

本研究では、河川水中のTOC濃度を正確に求めるため、試料をSSとろ液に分け、各々別に分析し、得られたSS態の有機炭素（SSOC）と溶解態の有機炭素（DOC）の測定結果をあわせてTOCとする方法について検討した。特にSSOCについては分析方法が確立されていないため、元素分析計を用いた炭素等の元素濃度を計測する方法を

中心に実験検討を行った。さらに、上述の方法を市内河川に適用して得られた結果から、水中のTOCのうちSSOCの存在量を明らかにするとともに、TOCとBODなどとの関係、SS態の炭素、水素、窒素の組成などについて調べた。

SSOCの分析法に関して詳細に実験検討を行った結果、ノーバインダーのガラス繊維フィルターを水洗浄し、試料中のSSを捕捉、恒量後、元素分析計に導入してSS態の炭素等を分析しSSOCが求められることがわかった。この方法による検出限界は通常の都市河川のSSOCに対して充分対応できるレベルであった。さらに検討の過程で、SS態の無機炭素はほとんどないこともわかった。本法では水素、窒素も同時に分析されるため、SS中のそれら元素組成が得られる点でも有用である。

また、この方法によるTOC [SSOC+DOC]と従来のTOC計のみにより得られたTOCとを比較した結果、各方法による値は[SSOC+DOC] > TOC (試料をホモジナイズ) > TOC (上澄み)の順であった。

市内河川中のSSOCを本研究で開発した方法により分析した結果及び同時に計測したDOC、BOD等の結果から次のようなことがわかった。

1) TOC [SSOC+DOC] 濃度は平均で15.7 mg/lであり、TOC中のSSOCの割合は47.9%とほぼ半分近くがSS態の有機炭素であった。また、SSOC/TOCと従来からの汚濁指標であるBOD、CODの間には高度に有意な相関関係があり、BODやCOD濃度が高くなるほどSSOCの割合が多くなる傾向がみられた。

2) 季節別のSSOC、TOC、BOD、COD濃度は、概ね、春が最も高く、ついで冬、秋、夏の順であった。

3) TOCとBODとの間には高度に有意な相関関係 ( $r = 0.896$ ) があり、相関係数はBODとCODとの関係 ( $r = 0.877$ ) に匹敵し、TOCが都市河川の汚濁指標として充分に活用できると考えられた。

4) SS態の炭素、水素、窒素の比は質量平均で8.4 : 1.4 : 1.5、これを炭素を1とする元素組成で表すと $C_1H_{2.1}N_{0.15}$ であったが、これらの元素はほとんどが有機物を構成していると考えられ

る。また、SS中の炭素、水素、窒素の割合は各々、平均値で31%、5%、5%となっており、中でも炭素はその割合が多くSS中の主成分であることがわかった。

## 引用文献

- 1) 矢野雄幸, 三木正博: 水質測定誤差とデータ処理, 公害研究対策センター, 50~54(1974)
- 2) 林久緒, 井上康明, 早坂孝夫, 黒沢芳則, 佐藤静雄: 元素分析計を用いた浮遊粉じん中の炭素等の分析法, 大気汚染学会誌, Vol. 20, 349~361 (1985)