

# T O C, T O D

矢部 禎昭 柴田 富美雄 生田 慎二  
梶山 正三 古井戸 良雄

## 1 はじめに

水中の有機物測定法には、古くから用いられてきた方法として BOD, COD があり、その後開発された方法として TOC, TC, TOD, CO<sub>2</sub>D 法などがある。

BOD や COD による有機物量の測定値は、測定条件や被酸化物の種類により変化する。その上、公害監視用計測器として要求される全自動測定と、迅速な測定データの取得という点で問題が多い。

このようなことから、有機物を完全に酸化して測定を行なう TOC, TOD について、河川水を対象に検討を行なった。

## 2 測定法

### (1) T O C

TOC は Total Organic Carbon (全有機炭素) の頭文字をとったもので、水中に存在する有機物の炭素をいう。水中に、炭素は有機物としてのほかに炭酸、重炭酸として含有される。このため水中の全炭素量 (TC Total Carbon) から無機性炭素 (TIC Total Inorganic Carbon) を除去したものを TOC としている。

TOC が注目された主な理由として次のことが考えられる。

- ① 分析化学で行なわれる構成成分量の確実な把握ができること。
- ② BOD や COD に比較して、完全酸化により含有量を明確にすることが可能である。
- ③ 測定結果が得られるまで 3~15 分と比較的短時間で測定ができる。
- ④ COD のように強酸などの薬品をあまり使用しないで測定ができること。
- ⑤ この理論から、水質監視モニターや処理装置の監視に活用できると考えられる。

### JIS 法 TOC

JIS, KO102 (工場排水試験法) に示されている TOC 分析法は、ASTMD-2579-69 と同じ方法である。

この方式による TOC 測定器と TC 測定器のフローチャートを図 1, 2 に示す。本器の測定原理は次のとおりである。

微量の検水を、酸素または空気流とともに加熱した触媒充填管に送り込み、有機性炭素を炭酸ガスに酸化したのち、非分散

図1 TOC 分析機器フローシート

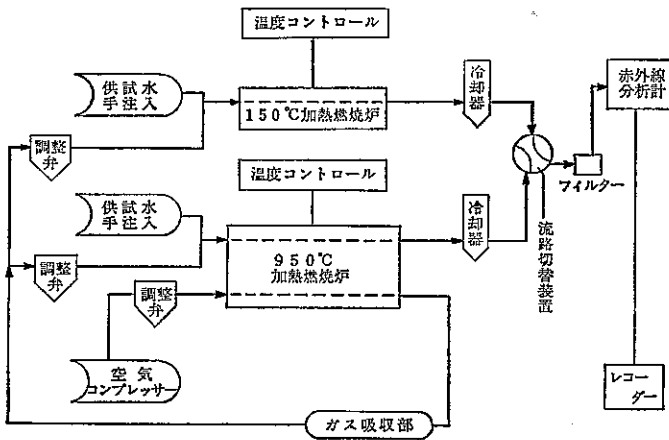
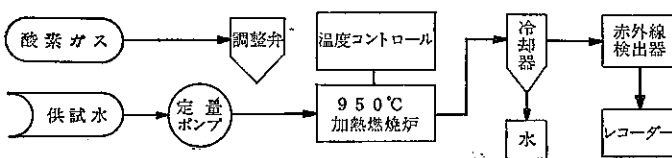


図2 Total Carbon 測定フローダイヤグラム



型赤外線ガス分析計で測定する。この状況では炭酸塩も分解して二酸化炭素を発生するので、測定値は全炭素となる。炭酸塩に含まれている炭素は、検水を酸性触媒充てんした管に入れ、有機物の酸化されない温度 150°C 附近に加熱して炭酸ガスを分離させて測定する。両者の差から TOC 量を得る。

測定範囲は、全炭素濃度 2~150ppm である。

(2) T O D

一般にわれわれは水質汚濁の指標として、COD および BOD を用いており、それを水中有機物量を把握する一つの手段としている。これらの測定値は、汚濁の内容や量を直接的に示すものでなく、酸素消費量とか過マンガン酸カリウム消費量とかを間接的に示すものである。

この測定値はその測定条件により変化する。たとえば過マンガン酸カリウム COD では、低級脂肪酸、アルコール、エステル類は酸化されにくい。BOD では、生物に対して有害な物質が混入したときは、これを分解せず、分析を行なうと低い値しか得られないし、試料水中の物質により酸化率は大きく変化する。

このように有機質汚濁があっても、これを完全酸化していないため有機物を過少評価したり、無機質による酸素消費を有機物によるものとして過大評価することが考えられる。その上、測定値を得るため長時間を要するので、測定結果を直ちに水処理プラントの運転や放流水などの水質管理に活用しにくい。

このようなことから、完全酸化により総酸素要求量

(TOD) を求める方法が考えられた。

水質汚濁の原因となる有機物は炭素化合物だけでなく、それら以外の元素硫黄 (S) や窒素 (N) を含む化合物 (尿素、蛋白質等) がある。TOD はこれらの化合物の測定が短時間に、かつ完全自動操作ができるものである。

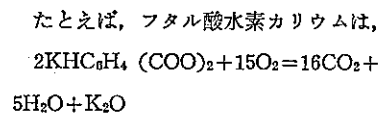
TOD は水中の不純物、溶存酸素を消費すると考えられる被酸化物質を 900°C 白金触媒中で燃焼させ、そのときに必要とする酸素量を燃料電池で測定するもので、そのフローチャートは図 3 のとおりである。

空気中より酸素透過性のあるシリコンラバーを通して、一定量の酸素を連続的に窒素ガスの流水に混入し、これをキャリアーガスとして使用する。このキャリアーガスは、約 120cc/分の速度で燃焼管を通過し酸素燃料電池に送り込まれ、キャリアーガス中の酸素濃度はこの燃料電池で連続的に検知される。

この状態で測定試料が自動的に採取され、その中から 20μl が燃焼管に滴下される。滴下された試料中の酸素消費物質は 900°C 白金触媒下で瞬時的に酸化され、酸素を消費するので、キャリアーガス中の酸素濃度が減少する。その減少量を酸素燃料電池が定量的に検出して、記録計にピークとして記録する。

試料中の TOD 値は、記録されたピークの高さを TOD 標準溶液のピークの高さによって作られた検量線と比較して得られる。標準溶液の TOD 値は、完全酸化を基本として算出している。

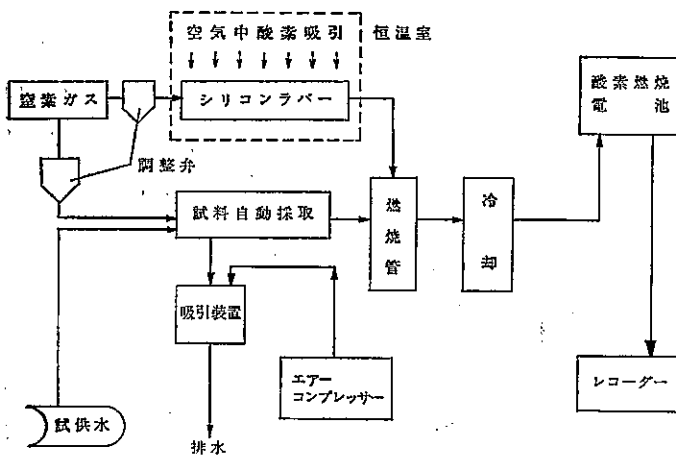
すなわち、TOD は有機物の元素が完全に酸化分解され、CO<sub>2</sub> ガス、NO ガス、SO<sub>2</sub> ガスに分解されることを前提として、分解に必要な酸素量を求めるものである。



204.23 g のフタル酸水素カリウムを完全酸化するためには、240 g の酸素が必要となる。

この反応どおりの酸化が行なわれれば、0.851g/l のフタル酸水素カリウム水溶液が TOD1,000ppm となる。

図 3 TOD フローダイアグラム



### 3 河川水の TOC

河川水の TOC と BOD, COD の関係を, 多摩川水系で大師橋, 野川 2 か所, 城南水系の香川・目黒川など 5 か所の計 8 か所について, 昭和46年 7 月より 47 年 1 月まで調査を行なった。

その結果次のことが判明した。

#### (1) BOD と TOC

TOC と BOD は, 相関係数 0.67 で相関関係は認め

られるが, 強い相関とはいえない。回帰直線は TOC に対する BOD の回帰の場合が,

$$BOD=1.72TOC-1.9$$

BOD に対する TOC の回帰の場合が,

$$BOD=1.04TOC+4.2$$

となった。

また TOC に対する BOD の比は平均で 1.38 である。

#### (2) 過マンガン酸カリウム COD と TOC

図 4  $KMnO_4$  COD と TOC 相関図

(野川, 残堀川等)

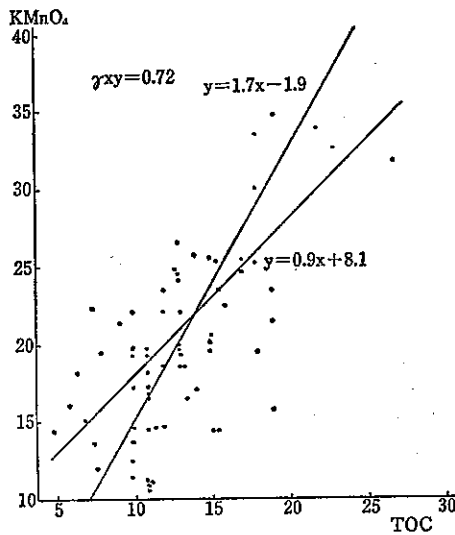


図 6 TOD と COD 相関図

$TOD=1.73COD-3.20$  (都内河川)

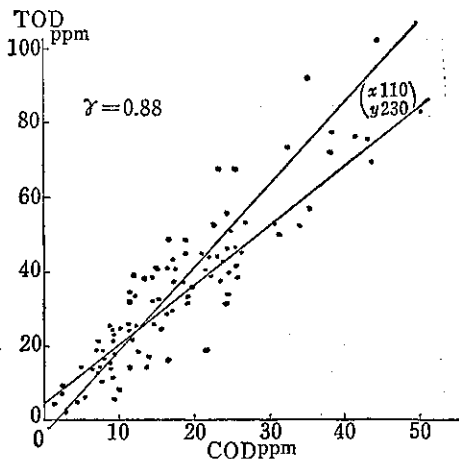


図 5 TOD と BOD 相関図

(都内河川)

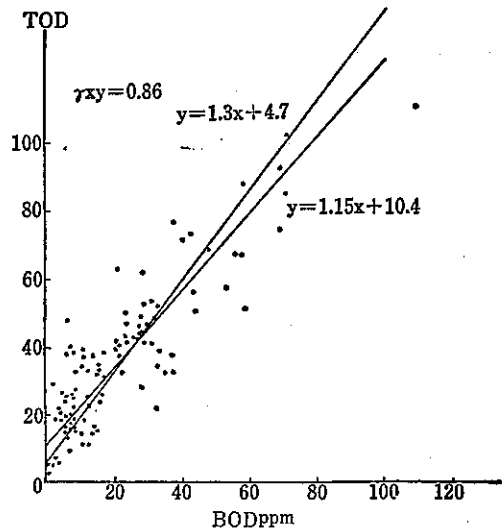
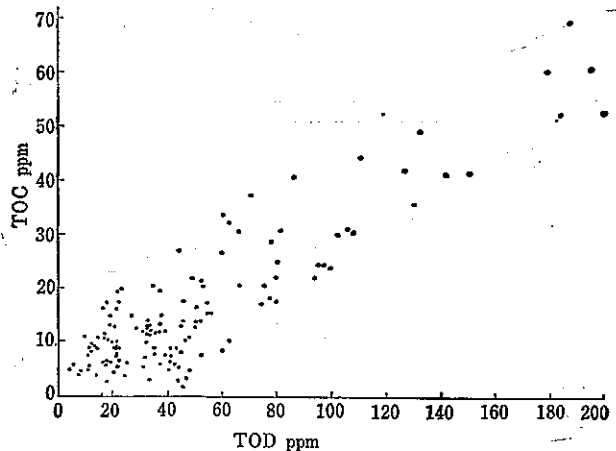


図 7 河川水 TOC—TOD



この CODMn と TOC の相関図を図 4 に示した。相関係数は 0.72 で BOD よりよい結果が得られた。

回帰直線は CODMn に対する TOC の回帰の場合が、

$$\text{CODMn}=1.72\text{TOC}-1.9$$

TOC に対する COD の回帰の場合が、

$$\text{CODMn}=0.90\text{TOC}+8.1$$

である。また TCC に対する COD の比は平均で 1.58 である。

#### 4 河川水の TOD

河川水の TOD と BOD, COD の関係を多摩川水系 71 検体, 荒川水系 30 検体, その他水系 8 検体について昭和 46 年 10 月から 47 年 1 月まで調査を行なった。

##### (1) BOD と TOD

BOD は水中の被酸化性物質を生物によって酸化するに必要な酸素の量を求めるもので、その再現性はよいとはいえない。したがって BOD は若干のバラツキを考慮に入れて検討すべきである。

実験結果から TOD—BOD の相関図を作り図 5 に示した。

TOD と BOD の前記地点採取試料では相関係数 0.86 であった。

回帰直線は TOD に対する BOD の回帰の場合に、

$$\text{TOD}=1.34\text{BOD}+4.7$$

また BOD に対する TOD の回帰の場合に、

$$\text{TOD}=1.15\text{BOD}+10.4$$

が得られた。この両方程式はほとんど同じと考えられる。

BOD に対する TOD の比は平均値で 1.62 であった。

このように河川水については TOD と BOD の相関は比較的よいと考えられる。

##### (2) COD と TOD

過マンガン酸カリウムによる COD は、酸化力が比較的弱くバラツキが大きいので、試料の有機物の内容が酸化されやすいものであれば相関は考えられるが、酸化されにくい有機物が多いと相関は考えられない。

実験結果から TOD—COD 相関図を図 6 に示した。

この結果によれば TOD と COD の相関係数は 0.88 である。

回帰直線は TOD に対する COD の回帰の場合には、

$$\text{TOD}=2.24\text{COD}-3.8$$

また COD に対する TOD の回帰の場合には、

$$\text{TOD}=1.73\text{COD}+3.2$$

が得られた。COD に対する TOD の比は平均値で 1.75 だった。

#### 5 河川水の TOC と TOD

理論上別個の指標と考えられる TOC と TOD の比較を都内河川水について、47 年 8 月～10 月に 140 検体について行ない次の結果が得られた。

(1) 都内河川の主要地点についての測定結果の一部を表 1 に示した。この表でも明らかのように採水地点によって、TOC と TOD の比は異なることが判明した。

(2) TOC と TOD を比較するため、相関図を作成し図 7 に示した。

都内河川のように水質の大きく異なる試料水について TOC と TOD を比較した今回の実験では、相関係数 0.83 が得られている。また TOD は TOC の約 3.3 倍を示している。

なお、140 例中 6 検体については、TOC の方が TOD より多い値を示していたが、これらはみな TOD 10ppm 以下の清浄な河川水であった。

#### 結 論

水質汚濁監視や水質コントロールのためには水質測定 of 迅速性が要求されている。このような要求に対応するため、一般的な水質汚濁の原因とされる有機物の測定法として TOC と TOD の検討を行ない次のことが判明した。

(1) TOC, TOD とともに有機物を完全酸化するため、有機物量の完全な把握ができる。

(2) TOC, TOD とともに水中の有機物を迅速に測定することができる。

(3) BOD や COD との関係は大きな範囲であれば相関は認められるが、一つの限定された地点における水質については、水質変動が非常に大きい場合以外相関は認めにくい。

(4) 以上のように TOC, TOD とともに計測器の機能上では大きな差は認められない。TOC と TOD の

表1 都内主要河川水の TOC と TOD

河川名	採水場所	T O C		T O D	
		範 囲	平 均	範 囲	平 均
中 川	葛西小橋	3.0~18.5	9.5	7.0~39.0	27.5
綾瀬川	内匠橋	15.0~94.0	50.8	27.0~520.0	227.0
荒川	平井大橋	5.0~15.0	10.3	9.5~45.0	25.3
隅田川	両国橋	1.5~20.5	9.1	4.0~76.0	28.5
〃	小台橋	6.5~19.5	14.4	7.5~47.5	26.6
〃	早瀬橋	6.5~12.5	9.3	6.0~28.0	14.6
神田川	江戸川橋	14.0~26.5	17.5	45.0~60.0	51.3
多摩川	砧下取水口	0.5~7.5	4.3	10.0~10.5	10.3
〃	羽村	1.0~2.5	1.6	—	—
野川	合流点	4.5~26.5	12.9	20.0~49.0	32.5
目黒川	太鼓橋	9.5~28.5	19.6	10.5~107.5	63.8

差は汚濁全体をみるか、汚濁原因の一つを追求するかという測定目的にある。

(5) 水質監視における機器の選択については、河川汚濁による溶存酸素の減少を問題にする場合には TOD が適当である。

また、水質監視の目的を単なる監視のみでなく水質のコントロールと考えれば、汚濁原因の把握ができる測定項目が要求される。したがって、水質汚濁の主要原因とされる有機物をみるためには TOC が、あわせて汚濁原因の全体を把握するために TOD が有効と考える。

参 考 文 献

- 1 C. E. Van Hall, V. A. Stenger & Anal Chem. 39, 503, 1967
- 2 V. A. Stenger & C. E. Van Hall, J. W. P. C. F. 40, 1755 1968
- 3 矢部, 古井戸, 生田, 柴田 東京都公害研究所年報 3, 123, 1972
- 4 E. D. Wood, A. E. Perry & M. C. Hitchcock A Critique on TOD Measurement, 1970