

# 博多湾および福岡市内河川水中のTOCとCODの関係について

村瀬茂世<sup>1</sup>・萩尾一真<sup>1</sup>・松原英隆<sup>1</sup>

## Relationship between total organic carbon and chemical oxygen demand of waters in Hakata Bay and Rivers in Fukuoka city

Shigeyo MURASE, Kazuma HAGIO, Hidetaka, MATSUBARA

### 要 旨

博多湾に流入する河川の河口域（3地点）や博多湾海域（3地点）のTOCおよびCODを測定した結果、有機物の分析方法としてはTOC測定の方が優れていることがわかった。

また、それぞれの分析法の特徴を考慮して河口域や海域の有機物の性質について調べたところ海域の有機物は河口域の有機物に比較して過マンガン酸カリウムによる酸化を受けにくいことが明らかになった。

さらに、1年間を通して有機物量の推移を調べたところ、博多湾水質中の有機物量の経月変化及び地点毎の変化は小さかったことから、博多湾底質からの有機物の溶出量は少ないものと推察された。

**Key Words** : 博多湾 Hakata bay, TOC total organic carbon, COD chemical oxygen demand  
河川水 River water, 福岡市 Fukuoka City

### I はじめに

現在、水の有機汚濁指標としては化学的酸素消費量(COD)が広く採用されている。海域のCODの測定は環境基準で定められており福岡市においても博多湾の有機汚濁調査にCOD分析を利用しているが、海水の分析の際には塩化物イオンの妨害を除去するために硝酸銀や硫酸銀を添加するため測定値にバラツキが生じやすい等の問題点がある。また、1検体の分析時間が40分程度かかるため一度に多数の検体を処理することができず1検体に対して1回の分析を行うのが通常である。これに対してTOC計(有機体炭素を燃焼させ生成した炭酸ガスを赤外線式ガス分析で定量する)を用いる方法は有機物の酸化が完全であるうえ分析時間が短い(1検体6分)ため繰り返し分析が可能である。

本研究ではこれら2つの方法で博多湾流入河川河口域

の試料及び博多湾内の環境基準点の試料について分析を行い、それぞれの分析方法で得られた分析値について解析した。また、各測定地点における有機物の状態について推察した。

### II 調査方法

#### 1. 調査期間 及び調査地点

平成9年4月から平成10年3月までの毎月1回、図1に示す地点で調査した。

#### 2. 分析方法

CODの分析はJIS K 0102 に従い100℃における過マンガン酸カリウム酸化法で行った。なお、塩化物イオンによる妨害の除去には硫酸銀を用いた。TOCの分析にはオートサンプラー付き TOC-5000A(島津製作所)を使用した。ただしTOC分析試料の一部についてはホモジナイズしたものと0.45µmのガラス繊維ろ紙でろ過した試料の両者について分析した。クロロフィルの

1. 福岡市保健環境研究所 環境科学課

分析は海洋観測指針<sup>2)</sup>に従った。

なお、比較のためTOC測定値は有機炭素量をCOD値に換算した値とした。

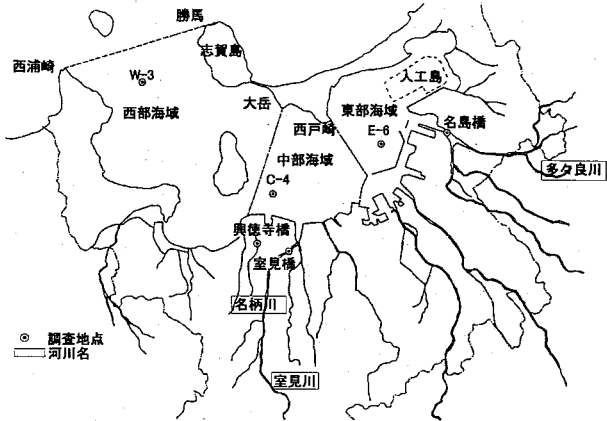


図1 調査地点図

### III 結果及び考察

河口域試料のTOCおよびCODの相関グラフを図2に、また、海域試料の相関グラフを図3、図4に示す。

図2、図3とも有機汚濁の大きい試料から小さい試料の順にグラフを並べている。この図でTOC値はCOD換算値で示し、図中の斜線はTOC値、COD値の1:1対応線を示している。TOC値は2回測定の実値、COD値については1回の測定値でプロットしている。これらの図から明らかなようにTOC値とCOD値との相関にかなりのバラツキがあったのでそれぞれの分析法についてバラツキの検討を行った。その結果を表1に示す。

表1 TOCとCODとの測定値の比較

項目 地点	COD (mg/L)		TOC (mg/L)	
	W3	E6	W3	E6
測定No 1	1.9	3.5	2.08	3.52
2	1.5	3.3	2.15	3.55
3	1.5	3.1	2.18	3.50
4	2.0	3.4	2.08	3.52
5	1.9	3.2	2.08	3.68
6	1.6	3.5	2.12	3.52
7	1.6	3.1	2.08	3.52
8	1.8	3.6	2.16	3.68
9	1.2	3.5	2.08	3.52
10	1.4	3.3	2.08	3.54
平均	1.61	3.33	2.11	3.56
標準偏差	0.25	0.18	0.04	0.07
標準誤差率(%)	15.7	5.4	1.9	2.0

表1から明らかなようにTOCは有機汚濁の小さな地点(W3)でも大きな地点(E6)でもそれぞれの標準偏差は0.04、0.07、標準誤差率(%)は1.9%、2.0%といずれも小さな値であり測定値のバラツキは非常に小さいが、CODの場合はW3では標準偏差0.25、標準誤差率

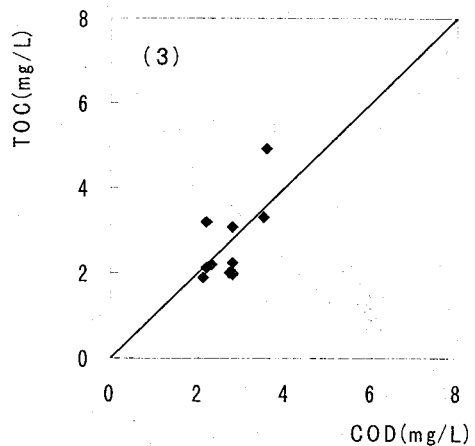
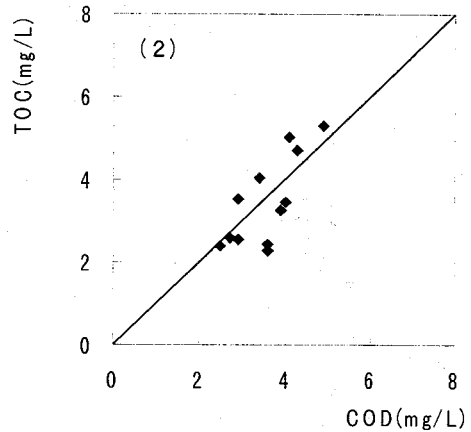
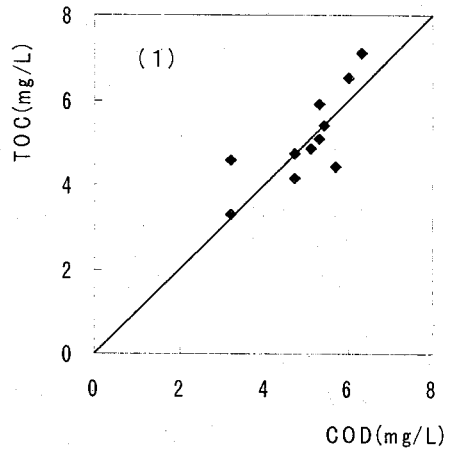


図-2 河口域試料における TOC と COD の関係  
(1) 名島橋 (2) 興徳寺橋 (3) 室見橋

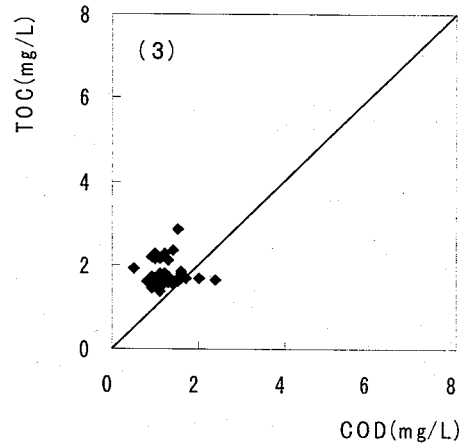
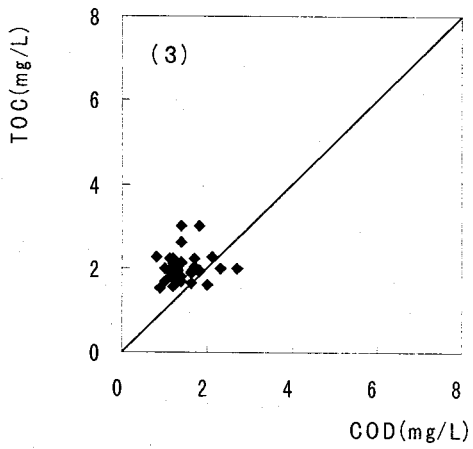
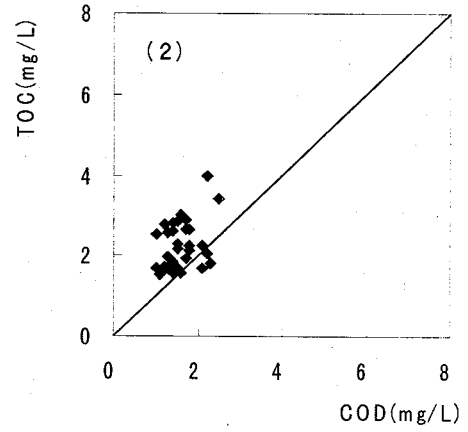
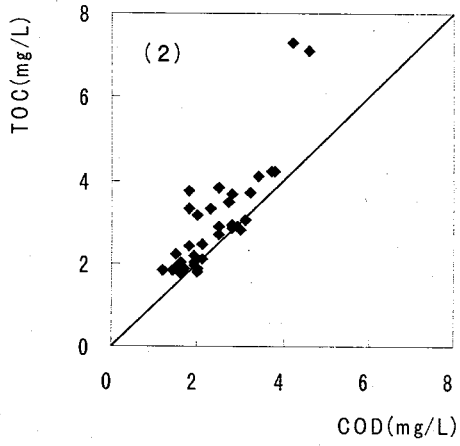
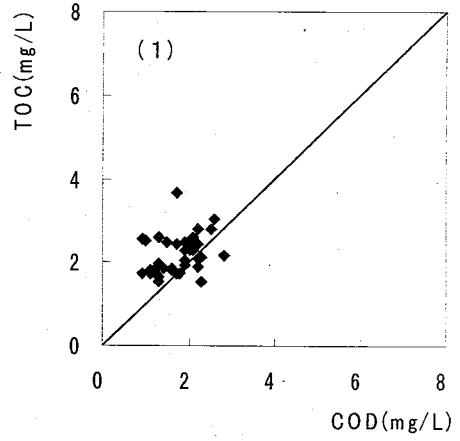
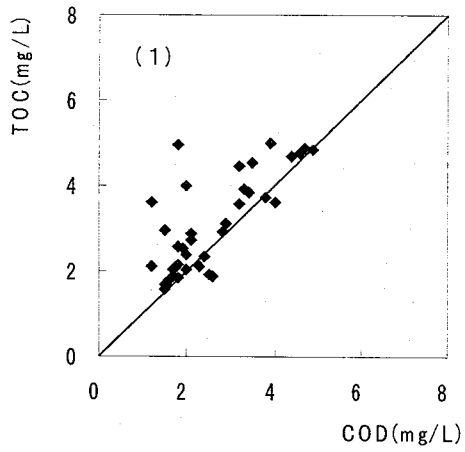
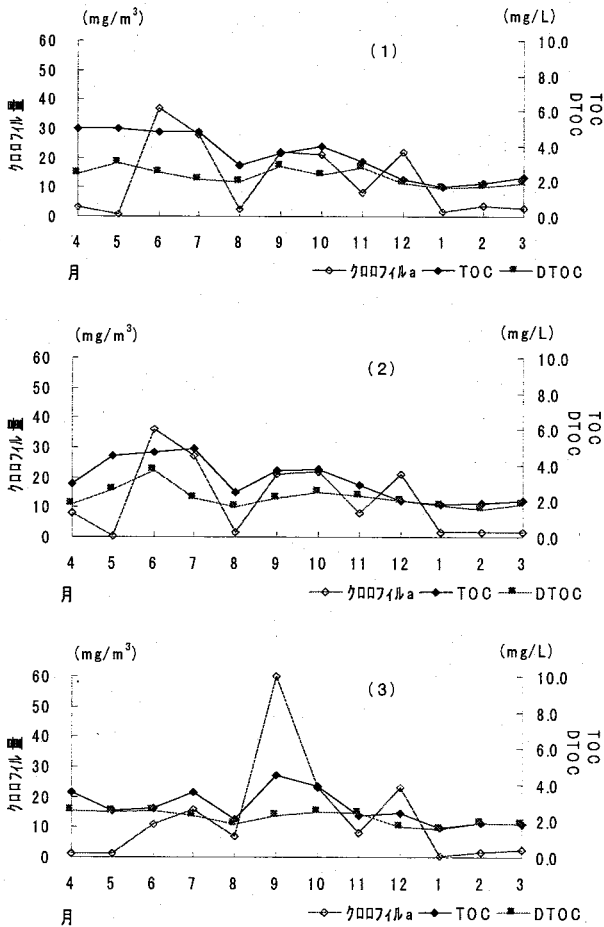


図-3 海域試料（全液）における TOC と COD の関係  
 (1) E6 (2) C4 (3) W3

図-4 海域試料（ろ液）における TOC と COD の関係  
 (1) E6 (2) C4 (3) W3

15.7%, E6では標準偏差0.18, 標準誤差率5.4%でありTOCに比較してかなりバラツキがあることがわかった. 実際の分析の測定回数はTOCが2回, CODは1回であることから, 図2, 及び図3のバラツキはCOD値のバラツキに起因するところが大きいと考えられる. 次に図2と図3を比較してみると図2においてプロットは斜線をはさんでほぼ対称的に分布していることがわかる. これは汚濁の進んだ名島橋においても比較的きれいな室見橋でも, また, その中間的な興徳寺橋においても同様であった. このことから河口域の有機物の多くは過マンガン酸カリウムによる酸化が可能な有機物であると推察される. ところが海域の試料の結果(図3)についてみるといずれの図においてもプロットの多くは斜線より左側に存在している. これはTOC値のほうが相対的に高い値を示すことを表わしている. このことから, 海域中の有機物は河口域の有機物より過マンガン酸カリウムで酸化されにくい成分を多く含むことが明らかとなった.

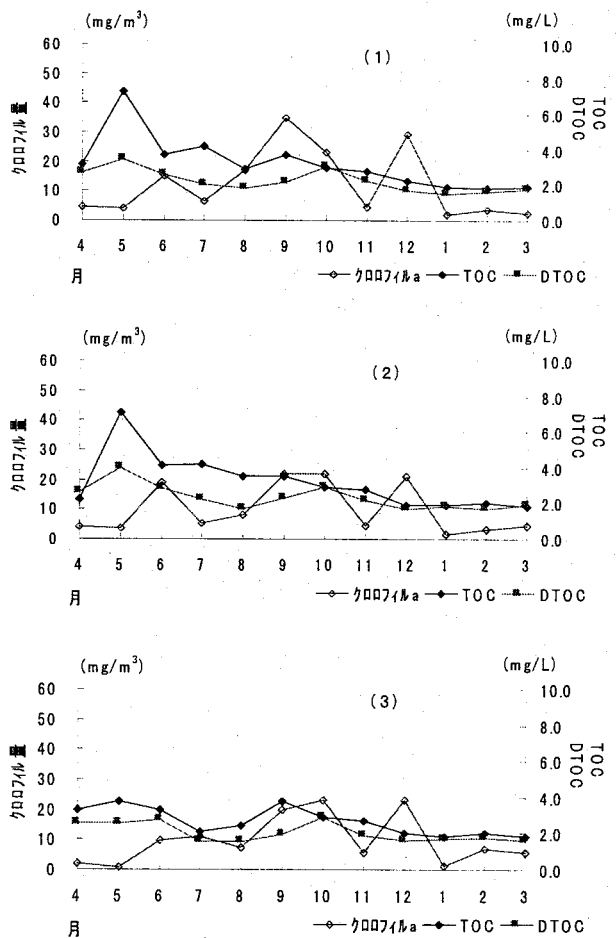
以上は試料をろ過せずにホモジナイズした後に分析した結果であるが, 海域試料についてはろ過後の試料についてもTOCとCODの分析を行い相関関係を調べた.



図一5 調査地点 E6 におけるクロフィルと有機体炭素の変化  
(1)表層水深 0.5m (2)中層水深 2.5m (3)底層水深 5.9m

その結果を図4に示す. これらの図においてはいずれもプロットが一塊となっていることがわかる. すなわちTOCの平均値についてみるとE6; 2.7mg/L, C4; 2.6mg/L, W3; 1.9mg/Lであり, COD値の平均値は2.2mg/L, 1.9mg/L, 1.3mg/Lであり, ろ過後の試料については溶存有機体炭素(DTOC), 溶存COD(DCOD)については調査地点間の差は小さかった. ここで, それぞれのTOC/CODを計算するとE6; 1.23, C4; 1.37, W3; 1.46と湾口部に近づくに従って大きな値となった. つまり湾口部の試料の方が過マンガン酸カリウム酸化を受けにくい試料であることがわかった. W3の有機物は博多湾に流入してからかなりの時間(一ヶ月程度)が経過していることから, 湾口部のW3は生物酸化を受けた有機物であると考えられ, このことが他の地点の有機物に比較して過マンガン酸カリウム酸化を受けにくかった原因ではないかと推察された.

図5~図7に博多湾海域各地点の各層(表層;海面より0.5m, 中層;海面より2.5m, 底層;COD海底より1m)におけるクロロフィルa量, TOC(全有機体炭素), DTOC(溶存有機体炭素)の測定値を平成9年4月から10年3月まで1ヶ月ごとに測定した結果を示す.



図一6 調査地点 C4 におけるクロフィルと有機体炭素の変化  
(1)表層水深 0.5m (2)中層水深 2.5m (3)底層水深 6.9m

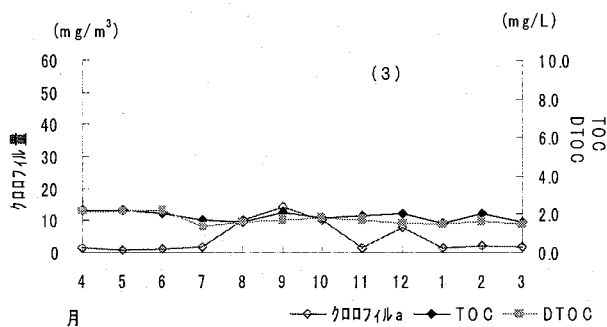
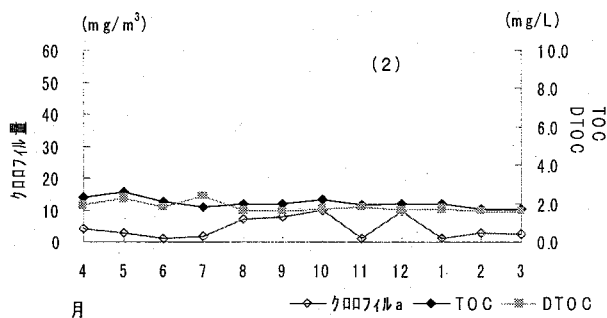
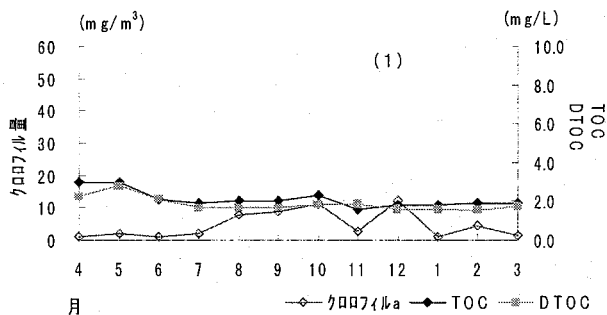


図-7 調査地点 W3 におけるクロロフィルと有機体炭素の変化  
(1)表層水深 0.5m(2)中層水深 2.5m(3)底層水深 21m

いずれの調査地点においても表層、中層については各項目ともほぼ同じような経月変化を示した。W3は清浄な調査地点で底質の性状は砂質であるため表層から底層まで各項目ともほぼ同じような経月変化を示した。E6、C4については4月から10月までは懸濁態有機体炭素(TOC-DTOC)が多かったが、クロロフィルa量の変化とTOCの変化とが一致しなかったことから、懸濁態有機物は植物プランクトン以外の生物に由来するも

のと推察された。ここで溶存態有機体炭素(DTOC)に注目してみると底質の性状がヘドロ化していると考えられるE6、C4において表層と底層における各月のDTOC値はほぼ同程度であること、また、底層において水温躍層ができると考えられる8月、9月のDTOC値が他の月に比較してむしろ低い値となっていることから、博多湾底質からの有機体炭素の溶出は少ないものと推察された。

#### IVまとめ

河口域や博多湾の海域において採取した有機汚濁の大きい試料と比較的小さい試料について、TOC及びCOD分析を行うことによって以下のことが明らかとなった。

- ① 有機物の分析については分析精度や有機物の酸化率、分析の簡便性、迅速性を考慮するとCOD分析よりTOC分析のほうが数段優れていた。
- ② 海域の有機物は河口域の有機物に比べて過マンガン酸カリウム酸化を受けにくいこと、特に外海に近い清浄な海域の有機物は過マンガン酸カリウム酸化を受けにくいため有機物量の割にCOD値が低くなることがわかった。
- ③ 博多湾においてはクロロフィルa量20 mg/m³程度では懸濁態有機体炭素の値にはあまり影響を与えず、懸濁態有機体炭素の多くは植物プランクトン以外の生物の可能性が大きいと推察された。

#### 文 献

- 1) 日本工業標準調査会：工場排水試験方法，1993
- 2) (財)日本気象協会：海洋観測指針，1990
- 3) 岡部 史郎，他：駿河湾及び清水港の表層中のCODとTOCの関係，工業用水，25，25～29，1977
- 4) 滝本 和人，他：沿岸海水のCODとTOCの関係，用水と廃水，2，22，187～192，1980
- 5) 後藤 政幸，他：周防灘西部沿岸域に流入する河川のTOC汚濁負荷について，宇部短期大学環境科学研究報告，4，1983