

[自主研究]

# 河川における全有機炭素量の分析法の確立

池田和弘 渡邊圭司 柿本貴志

## 1 背景と目的

河川の有機物量を把握し、水質管理する上で全有機炭素量(TOC)の正確な測定は重要である。TOCは懸濁態有機炭素(POC)および溶存態有機炭素(DOC)から構成されるが、TOC計による測定ではPOCを過小評価するおそれが指摘されている。TOCの分析法として、あらかじめ酸を添加後曝気することで無機炭素(IC)を除去してから有機物を燃焼させ炭素量を測定する方法(NPOC法)と、ICごと有機物を燃焼させ全炭素量(TC)を測定し、別途測定したICの測定値を差し引く方法(TC-IC法)が存在する。我々のこれまでの検討により、広く利用されている分析法であるNPOC法による測定では、試料に酸を添加する過程で、藻類等のPOCが浮上分離されて燃焼管に注入されなくなる問題があり、過小評価となることが分かった。一方、TC-IC法ではこの問題は回避可能であり、POCを正確に測定できる可能性が示唆された。しかしながら、この手法は一般にはICが高い場合、TOC測定に向いていないと評価されるものである。そこで、本研究ではTC-IC法の正確性を評価し、課題を解決することで、河川における全有機炭素量の迅速かつ正確な分析法を確立することを目的とする。

## 2 方法

TOCとDOCは燃焼酸化方式のTOC計(島津製作所TOC-L)により測定した。POCはTOCとDOCの差により算出した。燃焼触媒は粒状の白金触媒(標準触媒)を使用した。検量線については、TCおよびNPOCはフタル酸水素カリウム水溶液、ICは炭酸緩衝液を用いて作成した。測定試料は埼玉県内の38地点の河川水および河川水を25°C12時間明暗条件で培養した藻類を含む培養液とした。

## 3 結果

### 3.1 検量線作成手法

昨年度の検討でTCの検量線が低濃度で下に凸の曲線となることが過小評価の原因となることが分かり、原点を含まない多点検量線を利用する改良方法を提案した。定期的に20mg/Lの標準物質に測定したところ、改良前は19.4±0.21mg/L、改良後は20.0±0.18mg/Lと定量され、検量線作成法改良の効果が確認できた。

### 3.2 感度変動の影響評価

河川水の平均濃度に近い20mg/Lの標準物質の連続測定を実施したところ、無機炭素をTC測定する場合のみ感度変動が確認された。連続した2試料間の感度変動の大きさの平均値は0.05±0.04mg/Lであった。ルーチン分析において定期

的に無機炭素20mg/L標準物質のTCとICを測定したところ、分析開始時はTCを0.4mg/L程度過大評価している可能性が示唆された。わずかではあるが、TC-IC法がTOCを過大評価する可能性があることが分かった。

### 3.3 NPOC法とTC-IC法の測定値の比較

同一河川水試料をNPOC法とTC-IC法で測定した値を比較すると、TC-IC法による分析値の平均は3.8mg/Lであり、NPOC法より0.8mg/L高かった。いくつかの試料は差が著しく、令和2年2月の大場川葛三橋ではNPOC法で3.3mg/Lと測定されたのに対しTC-IC法では6.1mg/Lと測定された。藻類を含む培養水のPOCを両方で分析した結果を図1に示す。いくつかの試料ではNPOC法の分析値が著しく低く、藻類を含む河川水を分析する場合は、TC-IC法を利用しないとTOCを著しく過小評価する可能性があることが確認された。

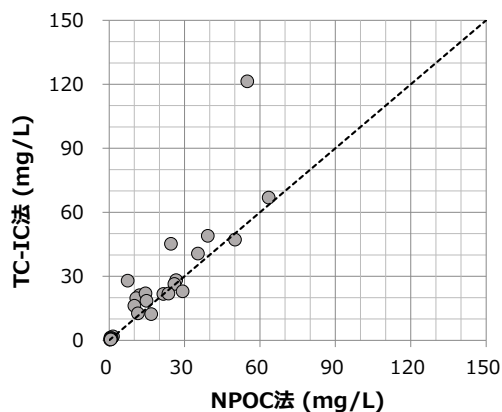


図1 2法での藻類培養液POC測定値の比較

## 4 まとめと最適な分析法の提案

TC-IC法は検量線作成方法の改良により測定の正確度が上昇したものの、感度変動の問題がある。一方、NPOC法は藻類を含む場合、POCを大幅に過小評価する可能性がある。そこで、POCを多く含む場合のみ、TC-IC法のPOC測定値を採用することを提案する。1試料についてTOCとDOCを連続して測定し、その差からPOCを算出すれば感度変動の影響は最小化される。河川水のろ液にセルロースパウダーを加え、POC0.5mg/Lの模擬試料を作成して連続分析した結果から、POC0.5mg/Lであれば精度よく測定できることが分かった。そこで、POCが0.5mg/L以上ある場合は、TC-IC法のPOC測定値を採用し、NPOC法でのDOC測定値を加えることでTOCを算出する方法が良いと考える。POCが0.5mg/L以下であれば、TOCはNPOC法での測定値を採用すれば良い。

