

福岡県内公共用水域における TOC による有機汚濁の傾向と水質保全対策検討のための指標について*

田 中 義 人** ・ 永 淵 義 孝*** ・ 熊 谷 博 史**
白 川 ゆかり**** ・ 松 尾 宏**

キーワード ① TOC ② BOD ③ COD ④ 公共用水域 ⑤ TOD

要 旨

公共用水域における有機汚濁評価は、従来から BOD 或いは COD で行われている。しかし、BOD 及び COD による評価には、精度やその指標性などについて様々な短所が指摘されている。一方、TOC は、新たな有機汚濁の指標として水道法に採用され、将来的には、公共用水域の評価についても採用されることが考えられる。本報告では TOC による水質の経時変化を見ると共に、従来項目との比較を行い、水系及び水域毎にその特性を検討した。一方、行政機関などが公共用水域における水質保全対策を行う場合、その優先度や費用対効果の検討が求められる。そこで、本報告では TOC と BOD を用いて、この検討に有効となる指標について検討した。

1. はじめに

昭和40年代以降、公共用水域における有機汚濁の指標としては生物化学的酸素要求量(BOD)と化学的酸素要求量(COD, また、特に過マンガン酸カリウム法を COD_{Mn}, アルカリ法を COD_{OH} とする)が用いられてきた。しかし、BOD 及び COD による評価に対しては以前から、様々な短所が指摘されている¹⁾。たとえば、BOD はその測定結果が分かるまで5日間を要すること、測定には熟練が必要であり、また精度的にも問題があるとの指摘がある。また、COD_{Mn} は水中の有機物の種類によって値が異なること、つまり過マンガン酸カ

リウムの酸化力は有機物の種類によって値が変動し、さらに測定値に個人差が大きいなどがあげられている。この一方で、有機体炭素(TOC)による水質評価の試みも幾つか報告されている^{2, 3)}。TOC は BOD や COD の様に酸素要求量でもって間接的に汚濁を評価するものではなく、炭素量を直接測定して汚濁評価するものである。このため、難分解性の有機物の分析が可能であり、分析精度が高い。このような TOC の利点は以前から知られていたが、BOD, COD では把握が困難な難分解性有機物が注目される中^{4)~7)}さらに検討が求められている。一方、水道法においては平成16

*TOC evaluation of public waterbody in Fukuoka Prefecture and use of TOD/BOD value for water quality conservation.

**Yoshito TANAKA, Hiroshi KUMAGAI and Hiroshi MATSUO (福岡県保健環境研究所環境科学部水質課) Fukuoka Institute of Health and Environmental Sciences

***Yoshitaka NAGAFUCHI (株新日本環境コンサルタント) New Japan Environmental Consultant Co., Ltd.

****Yukari SHIRAKAWA (福岡県田川保健福祉環境事務所検査課) Tagawa Office for Health, Human Services, and Environmental Issues

年4月の改正でトリハロメタン生成の原因となる有機汚濁の指標が従来の過マンガン酸カリウム消費量から、より精度の高い TOC へと変更された。このことから公共用水域の水質評価についても、TOC による評価の検討を進める必要がある。本報告では、BOD、COD 評価から TOC 評価に移行する場合に問題となる点について検討すると共に、TOC 評価によって得られる情報をどのように水質保全施策に活用できるか等を検討した。まず、TOC 評価へ移行するには、従来の BOD、COD 評価との連続性が問題となる。

一般的に、TOC は BOD、COD と相関関係があ

ると言われているが、その相関には地域性やそれぞれの流域の特性があるとされている¹⁾。このため、福岡県内の一部の公共用水域(河川、湖沼及び海域)を対象として、BOD、COD と TOC の相関を検討し、福岡県内公共用水域の地域性を検討した。また、以前と比べて著しい水質汚濁が改善された現在、その水質保全や改善対策を行う際には、その対策地点の優先順位や対策に係る費用対効果を精査することが求められるようになっている。本報告では、水質改善対策を計画する際に有効となる TOC と BOD を用いた指標についても検討した。

表 1 調査対象地点及び調査期間

水系等	河川名等	地点名	調査期間	データ数	
筑後川	筑後川	夜明ダム流出地点	H19.6~H20.12	17	
		瀬の下	H19.4~H20.9	19	
	隈上川	柳野橋	H19.4~H20.12	21	
	桂川	蜷城橋	H19.4~H20.12	21	
	佐田川	屋形原橋	H19.4~H20.12	21	
		佐田川橋	H19.4~H20.12	21	
	小石原川	高成橋	H19.4~H20.12	21	
	山口川	永岡橋	H19.4~H19.12	9	
	宝満川	岩本橋	H19.4~H19.12	9	
		鬼川原橋	H19.4~H20.12	21	
花宗川	酒見橋	H19.4~H20.12	21		
矢部川	矢部川	上矢部川橋	H19.4~H20.12	21	
	星野川	星野川橋	H19.4~H20.12	21	
	辺春川	中通橋	H19.4~H20.12	21	
	白木川	山下橋	H19.4~H20.12	21	
	楠田川	三開堰	H19.4~H20.12	21	
	沖端川	磯鳥堰	H19.4~H20.12	21	
		三明橋	H19.4~H20.12	21	
	塩塚橋	晴天大橋	H19.4~H20.12	21	
	大牟田市内河川	隈川	塚崎橋	H18.4~H20.12	33
			三池干拓内橋	H18.4~H20.12	33
堂面川		御幸返橋	H18.4~H20.12	33	
		新堂面橋	H18.4~H20.12	33	
白銀川		三池電力所横井堰	H18.4~H20.12	33	
		新川橋	H18.4~H20.12	33	
大牟田川		五月橋	H18.4~H20.12	33	
諏訪川	馬場町取水堰	H18.4~H20.12	33		
	三池鉄道河口鉄橋	H18.4~H20.12	33		
湖沼	油木ダム	ダムサイト表層	H18.4~H20.12	33	
	今川	油木ダム流入地点	H18.4~H20.12	33	
		油木ダム流出地点	H18.4~H20.12	33	
	力丸ダム	ダムサイト表層	H18.4~H20.12	33	
	犬鳴川	力丸ダム流入地点	H18.4~H20.12	33	
		力丸ダム流出地点	H18.4~H20.12	33	
	日向神ダム	ダムサイト表層	H18.4~H20.12	33	
	矢部川	日向神ダム流入地点	H18.4~H20.12	33	
日向神ダム流出地点		H18.4~H20.12	33		
海域	有明海	S1~S10, L1各表層	H18.5~H20.12	各32	
合計		48地点		1,315	

2. 調査方法

2.1 対象水域

調査対象は福岡県内の河川、湖沼及び海域から48地点を選定した。表1に対象とした水域、調査地点、調査期間及び測定回数を示す。また、対象流域と主な地点の概略地図を図1に示す。河川は有明海に流入する筑後川水系の8河川(10地点)、矢部川水系の7河川(8地点)及び大牟田市内を流れる5河川(9地点)とした。湖沼については日向神ダム、油木ダム及び力丸ダムの3湖沼について流入地点及び流出地点を含めて対象とした。さらに、海域として、有明海の11地点を対象とした。調査期間はおおむね平成17年4月から平

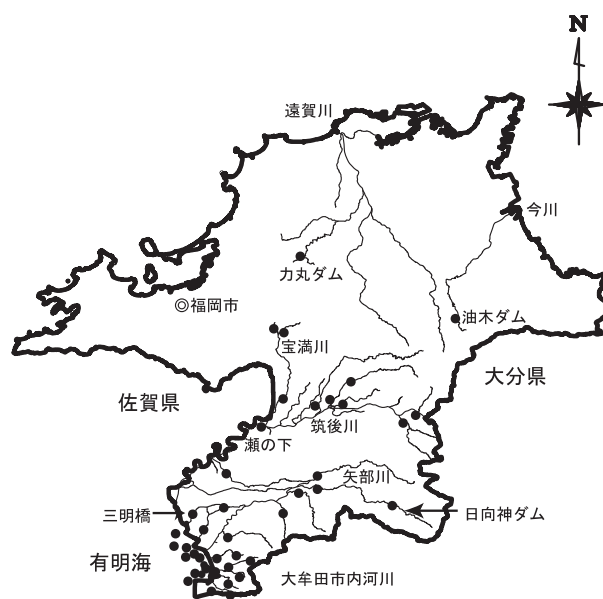


図 1 調査対象流域の概略

●調査地点

成20年12月までとし、月1回表層水の採水を行った。

2.2 分析方法

対象地点のうち、海域を除くサンプルについては、BOD、COD_{Mn}およびTOCを測定した。また、海域のサンプルについてはCOD_{Mn}、COD_{OH}及びTOCを測定した。BOD、COD_{Mn}およびCOD_{OH}はJIS K 0102に従って分析を行った。また、TOCはTOC分析装置TOC-V_{CSH}（島津製作所）を用い、試料に塩酸添加と通気を行い無機体炭素(IC)を除いた不揮発性有機体炭素(NPOC)をTOCとして測定した。

3 結果および考察

3.1 BOD、COD_{Mn}およびTOCの経時変化

主な地点におけるBOD、COD_{Mn}及びTOCの経時変化を水系ごとに図2～図6に示す。調査期間中、TOCの濃度が大きく変化するような地点は無かった。全体的にTOCの変動に対して、BODの変動が大きい傾向が見られた。すなわち、調査地点のうち各値の変動係数が50%を超えた地点

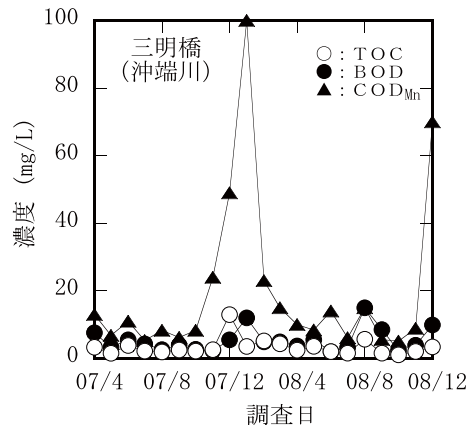
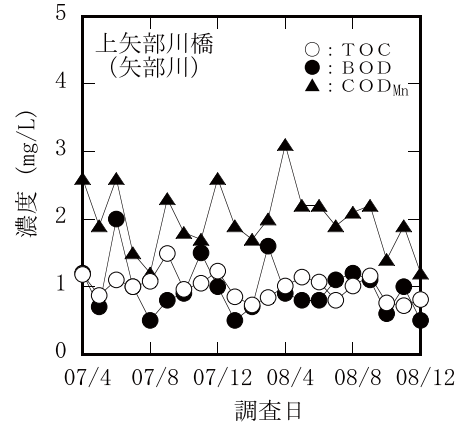


図3 矢部川水系(上矢部川橋, 三明橋)における推移

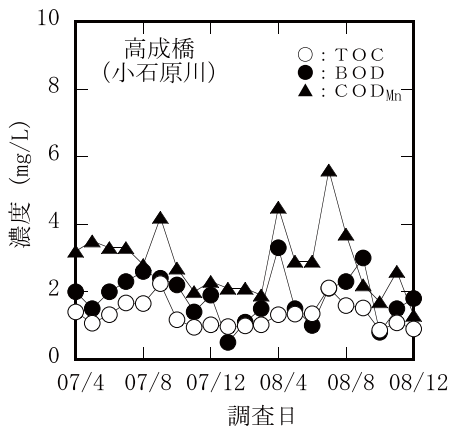
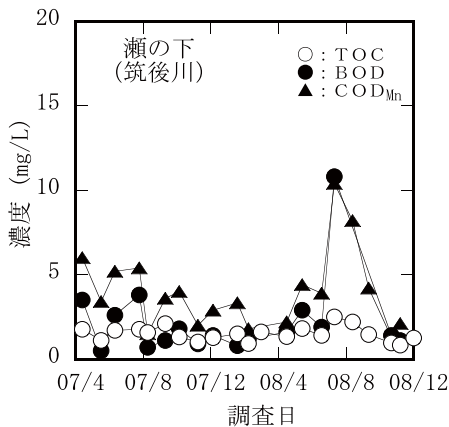


図2 筑後川水系(瀬の下, 高成橋)における推移

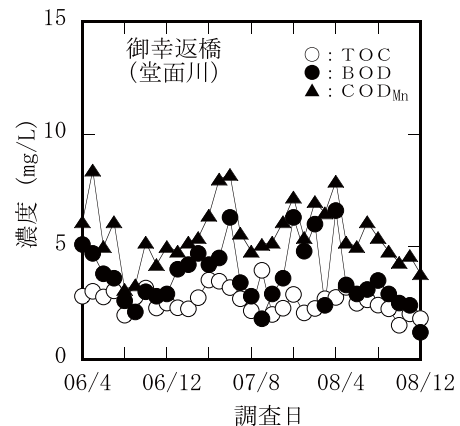
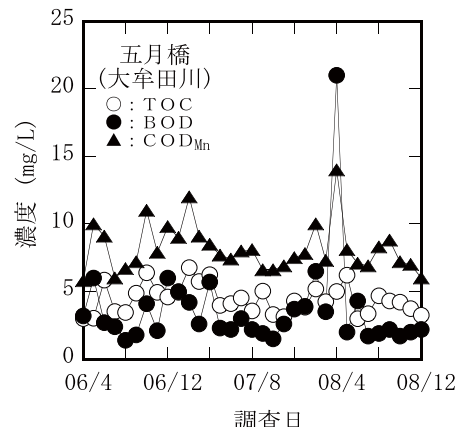


図4 大牟田市内河川(五月橋, 御幸返橋)における推移

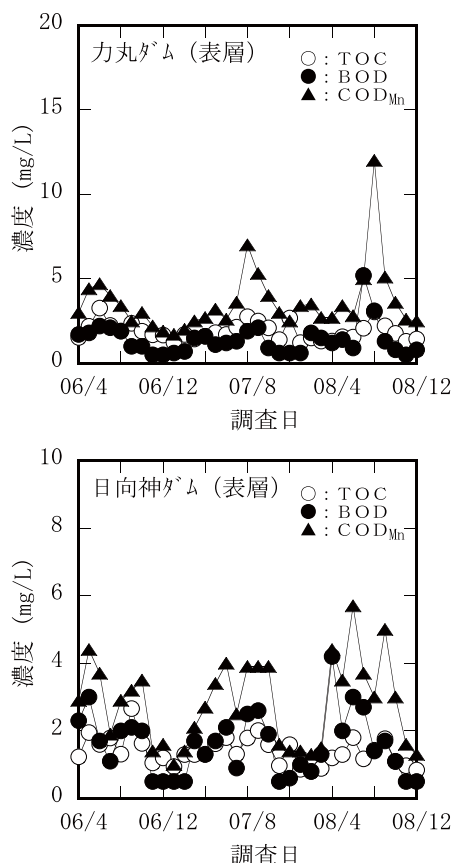


図5 湖沼(力丸ダム, 日向神ダム)における推移

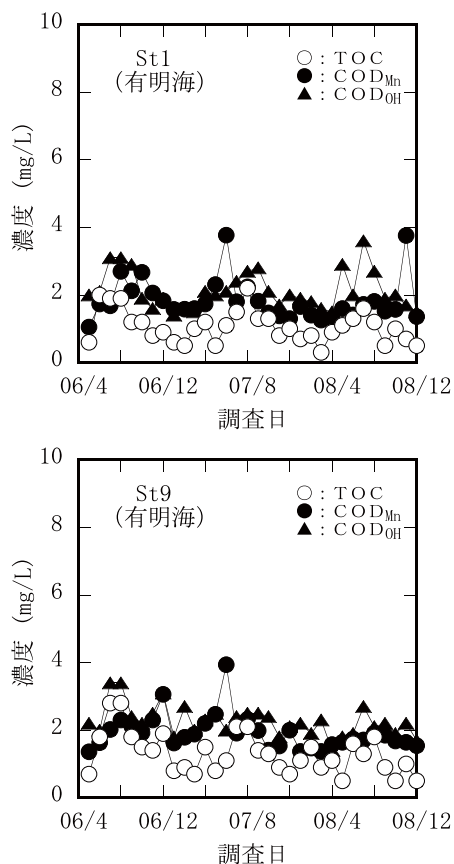


図6 有明海(St.1, St.9)における推移

は、TOCで48地点中2地点、COD_{Mn}で48地点中4地点であったのに対して、BODでは37地点中16地点になった。TOCの変動が比較的小さかった原因として、有機物量を燃焼させCO₂量として測定していることから原理的に安定した値が得られたことが考えられる。

一方、BODの変動が大きかった原因としては、硝化による酸素消費や微生物の活性に影響を与える種々の要因が考えられる。また、TOCに大きな変動はみられていないが、BODあるいはCOD_{Mn}が大きく増加した事例が見られた。この現象は、瀬の下(筑後川)、三明橋(沖端川)および五月橋(大牟田川)で観察されたが、詳細な原因は不明である。ただ、三明橋は有明海の感潮域にあり、懸濁物質(SS)が3200mg/Lから27mg/Lと大きく変動した地点であった。このSSの上昇は底質の巻き上げ等によるものであるが、このSSが高いときにTOCとBOD、COD_{Mn}の差が大きくなったと考えられる。

3.2 各項目とTOCとの相関関係

各地点におけるBOD、COD_{Mn}、およびCOD_{OH}の測定結果を用いて、TOCとの相関関係を検討した。表2~3に各地点における相関の有意性(危険率 $p < 0.05$)、相関係数および回帰式の傾きを示す。BODとTOCに有意な相関があったのは、河川34地点中(湖沼に分類した河川を含む)12地点、湖沼3地点中2地点であった。また、COD_{Mn}とTOCに有意な相関があったのは河川34地点中30地点、湖沼3地点中3地点、海域11地点中8地点であった。さらに、海域におけるCOD_{OH}とTOCとの相関では、11地点中1地点のみで有意な相関がみられた。相関関係の一部を図7~8に示す。図7の瀬の下では、BODおよびCOD_{Mn}ともTOCと比較的高い相関を示した。一方、図8に示した三池干拓内橋(隈川)ではTOCはCOD_{Mn}と高い相関を示したが、BODとは相関はなかった。全体的に、TOCとの相関は比較的BODよりCOD_{Mn}の方が強かった。

COD_{Mn}は過マンガン酸カリウムによる化学的な酸化による指標であることから、一般的にTOCとは良い相関がえられたと考えられる。一方、BODでは、微生物による酸化という植種菌やサンプルの特徴に依存する生化学的な指標のため、

表 2 各地点における相関関係(河川, 湖沼)

水系等	河川名	地点名	TOC vs BOD			TOC vs COD _{Mn}			
			有意性*)	相関係数	傾き	有意性*)	相関係数	傾き	
筑後川		夜明ダム流出地点	×	0.044	0.033	×	0.467	0.164	
		筑後川	瀬の下	○	0.712	0.131	○	0.837	0.169
		隈上川	柳野橋	×	0.320	0.126	○	0.702	0.362
		桂川	蜷城橋	×	0.259	0.035	○	0.714	0.290
		佐田川	屋形原橋	○	0.469	0.244	○	0.874	0.233
			佐田川橋	○	0.486	0.147	○	0.762	0.230
		小石原川	高成橋	○	0.554	0.296	○	0.785	0.287
		山口川	永岡橋	×	0.481	0.335	×	0.633	0.369
		宝満川	岩本橋	×	0.640	0.350	○	0.721	0.281
			鬼川原橋	○	0.622	0.356	○	0.902	0.420
花宗川	酒見橋	×	0.166	0.034	○	0.582	0.201		
矢部川		矢部川	上矢部川橋	×	0.161	0.082	○	0.484	0.195
		星野川	星野川橋	×	0.169	0.095	○	0.598	0.291
		辺春川	中通橋	○	0.456	0.236	○	0.504	0.191
		白木川	山下橋	×	0.282	0.139	○	0.726	0.341
		楠田川	三開堰	×	0.428	0.177	○	0.800	0.418
			磯鳥堰	○	0.656	0.302	○	0.813	0.237
		沖端川	三明橋	×	0.305	0.226	×	0.390	0.041
塩塚橋	晴天大橋	○	0.934	0.296	○	0.940	0.135		
大牟田 市内河川	隈川	塚崎橋	×	0.213	-0.169	○	0.608	0.398	
		三池干拓内橋	×	0.191	0.158	○	0.727	0.414	
		御幸返橋	×	0.245	0.099	○	0.492	0.201	
	堂面川	新堂面橋	×	0.275	0.320	○	0.433	0.305	
		三池電力所横井堰	○	0.557	0.428	○	0.815	0.437	
	白銀川	新川橋	○	0.414	0.193	○	0.585	0.277	
		五月橋	×	0.182	0.057	○	0.602	0.362	
	諏訪川	馬場町取水堰	×	0.165	0.094	○	0.535	0.257	
		三池鉄道河口鉄橋	×	0.196	0.094	○	0.556	0.258	
	湖沼	油木ダム	ダムサイト表層	×	0.332	0.336	○	0.538	0.300
今川			油木ダム流入地点	×	0.080	-0.117	○	0.505	0.191
力丸ダム		油木ダム流出地点	○	0.507	0.878	○	0.592	0.360	
		ダムサイト表層	○	0.431	0.249	○	0.651	0.184	
犬鳴川		力丸ダム流入地点	×	0.235	0.720	○	0.722	0.372	
		力丸ダム流出地点	○	0.427	0.370	○	0.629	0.213	
日向神ダム		ダムサイト表層	○	0.493	0.226	○	0.627	0.212	
矢部川		日向神ダム流入地点	×	0.010	0.019	×	0.323	0.149	
	日向神ダム流出地点	×	0.038	-0.032	○	0.386	0.263		

*)危険率 $p < 0.05$ における有意性が認められる場合は○, 有意性が認められない場合×

表 3 各地点における相関関係(海域)

水系等	河川名	地点名	TOC vs COD _{Mn}			TOC vs COD _{OH}		
			有意性*)	相関係数	傾き	有意性*)	相関係数	傾き
海域	有明海	St. 1	×	0.130	0.140	×	0.170	0.230
		St. 2	○	0.457	0.397	○	0.406	0.130
		St. 3	×	0.282	0.250	×	0.133	0.145
		St. 4	○	0.385	0.346	×	0.330	0.301
		St. 5	○	0.363	0.377	×	0.192	0.146
		St. 6	○	0.427	0.458	×	0.298	0.256
		St. 7	○	0.415	0.573	×	0.181	0.237
		St. 8	×	0.234	0.216	×	0.284	0.166
		St. 9	○	0.355	0.411	×	0.280	0.241
		St. 10	○	0.449	0.578	×	0.302	0.457
		L. 1	○	0.463	0.375	×	0.344	0.210

*)危険率 $p < 0.05$ における有意性が認められる場合は○, 有意性が認められない場合×

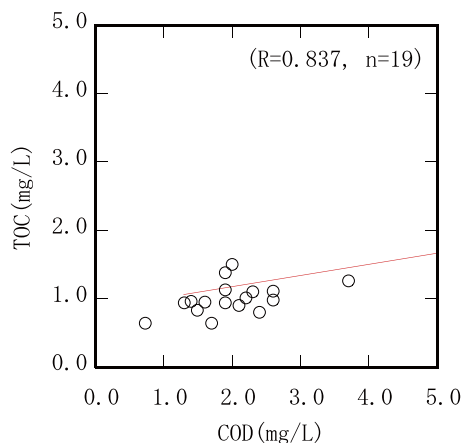
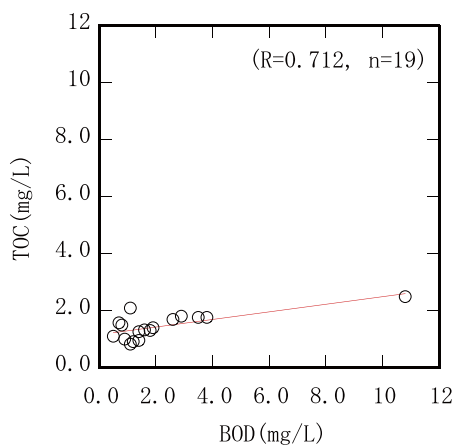


図 7 瀬の下(筑後川)における相関関係

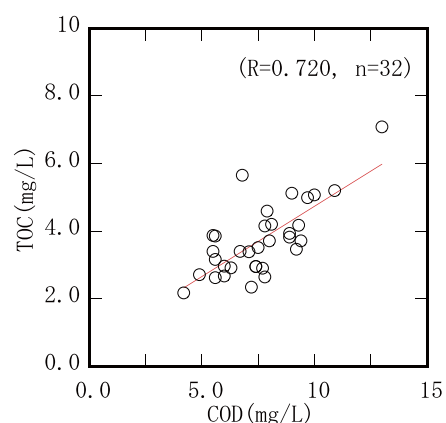
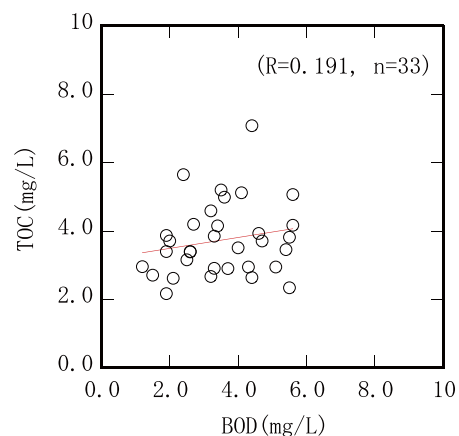


図 8 三池干拓内橋(大牟田市内河川)における相関関係

TOC のような化学的な指標との相関が若干低くなったと考えられる。海域における TOC と COD_{OH} は 1 地点を除き有意な相関は得られなかった。 COD_{OH} については有明海水域しか検討していないことから、全体的な傾向かどうかは判断できないため今後、複数の海域で検討する必要がある。相関関係が有意であった地点における一次回帰式の傾きを比較した。

COD_{Mn} と TOC の場合、傾きの平均は河川で 0.29、湖沼で 0.23 であるのに対して、海域は 0.44 と比較的大きかった。また、BOD と TOC の場合、傾きの平均は河川で 0.32 であったのに対して、湖沼は 0.23 と若干低かった。ただし、同じ河川でも地点によって値は大きく異なっていたため、各項目の相関関係については、水系毎及び地点毎に異なると考えられた。水質評価の項目を移行する場合は、評価地点毎の調査を比較的長期間に行い、データを蓄積した上で行うことが望ましいと考えられる。

有機物の指標として、TOC は COD_{Mn} と相関が

あり、且つ分析の精度も高く、海外とのデータ比較が可能となることなどことから、今後 TOC は COD_{Mn} と同等以上に有用であると考えられる。

3.3 水質保全施策を検討するにあたっての活用について

BOD と TOC との関係については、各種の有機物について井上⁸⁾や宗宮⁹⁾らによって詳しく報告されているが、本報告では水質保全対策の優先順位や費用対効果の検討に活用する上での、TOC と BOD を用いた指標性について検討した。

TOC は水中有機物を高温で燃焼させ、発生する二酸化炭素量を測定する指標であり、水中の炭素濃度として表される。ここで、得られた TOC の値から水中有機体炭素を全て酸化するのに要する酸素量として、理論酸素要求量(TOD)を求めると

$$\begin{aligned} \text{TOD}(\text{mg} - \text{O}_2/\text{L}) &= \text{O}_2/\text{C} \cdot \text{TOC}(\text{mg} - \text{C}/\text{L}) \\ &= 2.67 \times \text{TOC} \end{aligned}$$

となる。一方、BOD を硝化等による酸素の消費を無視し、微生物が有機体炭素を酸化するのに要する酸素量とすると、BOD/TOD は全有機体炭

素を酸化するのに要する酸素量中の微生物によって5日間で酸化できる酸素量の割合ということになる。つまり、全有機体炭素中の容易に微生物分解される有機体炭素の割合ということになる。

今回の調査地点の内、海域を除く地点の平均BODと平均TOCからBOD/TODを求め、各地点の平均BODとの関係を求め、**図9**に示す。ここで、横軸をBODとしたのは、現在の公共用水域の類型指定がBODで行われているため、湖沼などではCODの方が適当と考えられる。このグラフのなかでBODが高く、BOD/TODも高い地点は、右上部にプロットされることとなる。逆に、BODが低く、BOD/TODも低い地点は、左下部、原点近くにプロットされることになる。渡辺¹⁰⁾はTOCのうち、理論量の95%がultimated BODであり、そのうち80%が5日間のBOD値として測定されるとしている。つまり、TOCのうちBODとして検出されうる最大値は76%程度になる。逆に、76%に近いならば、その地点の有機物は比較的微生物に分解されやすいと考えられる。一方、76%を超える地点ならば硝化やその他の影響が考えられる。

今回検討した地点の内、BOD/TODが70%を超えている地点は無かったが、60%を超えている地点が4地点あった。酒見橋(花宗川, 筑後川水系), 晴天大橋(塩塚川), 蜷城橋(桂川)および三明橋(沖端川)で、その値はそれぞれ69.9%, 69.1%, 66.1%および61.9%となった。この値から、これ

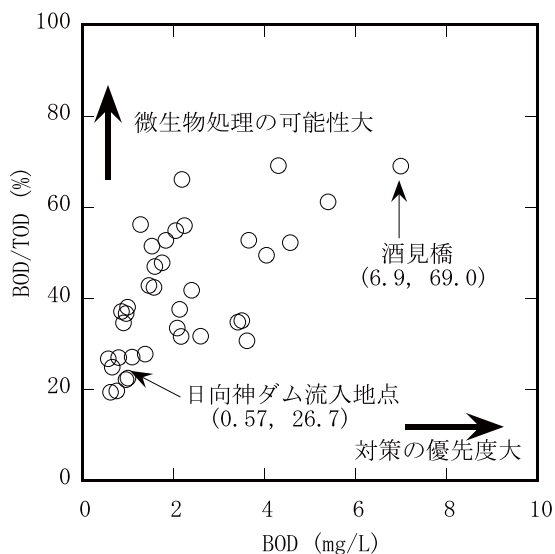


図9 BOD/TODとBODの関係

ら地点における有機汚濁負荷は、比較的微生物によって分解される有機物の割合が高いことが示唆される。このうち、水質汚濁対策の必要性が高いのは、BODとともにBOD/TODが最も高い酒見橋とが考えられる。酒見橋についてはH15年当時の汚濁負荷量調査結果¹¹⁾があり汚濁源の検討を行っている。その結果、酒見橋に対する負荷は未処理雑排水が39%であったため、BOD/TODが比較的高くなったと考えられた。一方、グラフの左下部に位置する点の多くが、比較的流域人口の少ない、人為的汚染がない地点であった。例えば、日向神ダム流入地点は45%がいわゆる山林や畑などの面源からの汚濁であり、フミン質¹²⁾などの難分解性の有機物が比較的多いためBOD/TODが低くなったと考えられる。

現在、行政的に実施される水質保全対策は主に下水道の整備や合併浄化槽整備などの生活排水対策や事業場排水対策、直接的な河川浄化対策¹³⁾などとなっている。これらの対策は主に微生物を利用したものであり、その前提には、微生物が分解できる有機物が多く水中に含まれていることがある。近年の公共用水域の水質は、1960年代の著しく劣悪な状況ではなく、BODが10mg/Lを超えるところはほとんどない。まして、近年は難分解性有機物に注目が集まっている。よって、単純にBODが比較的高い、あるいは環境基準を達成できないからといって安易に微生物活性を利用した浄化を行うのでは費用対効果が悪くなる。つまり、浄化対策の効果の検討や対策を行う優先順位を精査する必要がある。

今回示したBOD/TODを用いた指標は、浄化方法の有効性や対策地点選定の優先順位を検討していく上で有効であると考えられる。例えば、BODが3mg/L以上の地点が複数あり、対策を検討する場合、浄化対策としては生活排水対策や事業場排水対策などの微生物処理が取り得る対策であるならば、BOD/TODの値が高いほど効果が得やすいと考えられる。

また、環境基準点に対して、微生物処理により水質改善が図れる地点などを選定する際にも活用できる。環境基準点の水質データからからBODが比較的高くて、全有機物TODに対してのBODが高ければ、微生物を活用した浄化方法が高い効

率を期待できると考えられる。このように BOD/TOD の指標化は水質汚濁対策の優先順位を検討する上で有用な情報を与えるものと考えられる。

4 ま と め

福岡県内の公共用水域48地点における BOD, COD_{Mn}, COD_{OH} および TOC の関係及び傾向を調査した。その結果、調査期間中 TOC に大きな変化は見られなかったが、一部の地点で BOD および COD と大きく値が異なることがあった。BOD 及び COD_{Mn} と TOC の関係は、水系及び地点によって関係が異なることが明らかになった。また、TOC と COD_{Mn} は比較的良好な相関があるものの BOD 及び海域における COD_{OH} では相関は低かった。公共用水域の評価について、今後 TOC への移行が考えられるが、COD は TOC との相関も高く、精度も高い。さらに、各国との比較を行うこともできるなど移行に伴う利点は多いと考えられる。一方、BOD は有機物汚濁指標として TOC と COD とは異なる活用ができると考えられる。

今回、BOD/TOD を公共用水域の水質保全対策を検討する上での指標として検討した。その結果、微生物処理効果の高い地点などを明らかにすることにより、費用対効果と地点選定の優先順位の指標として BOD/TOD を活用できることが示唆された。

—参考文献—

- 1) 厚生労働省：第7回厚生科学審議会生活環境水道部会水質管理専門委員会資料，http://www.mhlw.go.jp/shingi/2003/02/s_0217-5.html
- 2) 青山好文，関屋幸一，森下敏朗，赤崎いずみ，迫昭男，徳山和秀：大淀川(相生橋)における BOD 値と TOC 値の相関について．宮崎県衛生環境研究所年報，**15**，73-76，2003
- 3) 林久緒，吉川サナエ，村上明美，山本順昭：川崎市内河川水中の SS 態有機炭素等による汚濁の実態および TOC と BOD 等との関係，水環境学会誌，**20**(8)，526-531，1997
- 4) 立木英機，小泉利明，斉藤喜代継，山根靖弘：河川水中の溶解性有機物の挙動，特に手賀沼水系大堀川を例として(第1報)，衛生化学，**36**(1)，1-7，1990
- 5) 杉崎健司，岩田照史，竹内雍：湖沼水中の難分解性有機物の電解酸化処理，水環境学会誌，**22**(11)，938-941，1999
- 6) 藤平蔵芳光，石崎隆一，水畑剛：県内水域における溶存有機物の動態に関する研究，富山県環境科学センター年報，**31**(2)，20-26，2003
- 7) 中村心一，浦伸孝，本田隆：大村湾における溶存有機物実態調査，**53**，62-70，2007
- 8) 井上善介：各種有機物の化学構造と生物分解性，用水と廃水，**14**(2)，142-166，1972
- 9) 宗宮功，河村清史：都市下水中の有機物質について，水処理技術，**21**(1)，3-12，1980
- 10) 渡辺紀子：全有機炭素測定とその水質汚濁防止への応用，日衛誌，**27**(6)，551-565，1973
- 11) 福岡県環境部調査資料
- 12) 天野耕二，松本邦治，今井章雄，松重一夫：河川水中の溶存有機分画データ流域特性の関係，水環境学会誌，**27**(10)，659-664，2004
- 13) 亀屋隆志，桃井清至，浦野紘平，大垣眞一郎：生物活性炭による河川水からの有機物除去効果の長期変化，水環境学会誌，**20**(8)，526-531，1997