

[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、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

初年度は、①定量すべきTCおよびIC濃度範囲の把握、②NPOC法とTC-IC法での測定値の比較、③②により明らかとなったDOCがTC-IC法で低値になってしまう原因の解明と対応法検討、④ICが注入されることで生じる触媒の機能劣化の程度把握、を実施した。検討では、県内の常時監視地点15か所の河川水および標準試料(TC:フタル酸水素カリウムおよびIC:炭酸緩衝液)を試料とした。TOC計は島津製作所製TOC-Lを使用し、触媒は粒状白金触媒を利用した。POC濃度はTOCからDOCを差し引くことで算出した。いくつかの試料については、ろ紙をアセトン抽出しHPLC法によりクロロフィルaを定量した。

## 3 結果

### 3.1 TCおよびIC濃度範囲

1年間で176試料を測定した結果、平均値とその範囲を「平均値(最小値-最大値)」と表記すると、TCについては、21.0(10.1-38.0)mg/Lであった。ICについては、17.7(7.7-31.2)mg/Lであった。TCに占めるTOCの割合は14.9(1.6-37.6)%であり、TCの大部分はICが占めていることが確認された。

### 3.2 NPOC法とTC-IC法の測定値の比較

NPOC法とTC-IC法の測定値を比較すると、TOCやPOCでは後者が高い値となる傾向があり、後者がPOCをより正確に測定できることが示唆される結果となったが、DOCは後者が低くなる傾向がみられた。検討を行った結果、TC-IC法での測定の際に作成するTCの検量線がわずかに下に凸の曲線となり、これを直線近似することで誤差が生じることが分かった。5mg/Lから40mg/Lの8段階の検量線を作成し、さらに測定値のブランク補正を行わない定量方法に変更したところ、DOC測定値はほぼ同程度(少しTC-IC法が高い)となった。この定量法によりTOC測定値を比較した結果を図1に示す。TC-IC法での測定値はNPOC法でのものより平均0.5mg/L高く、その差は最大で2.4mg/Lに達した。TC-IC法の方が低い試料も存在したが、TC-IC法では試料に酸を添加しないことから、オートサンプラー上で試料が常温で測定まで待機となり、その間に生分解を受けた可能性が考えられた。

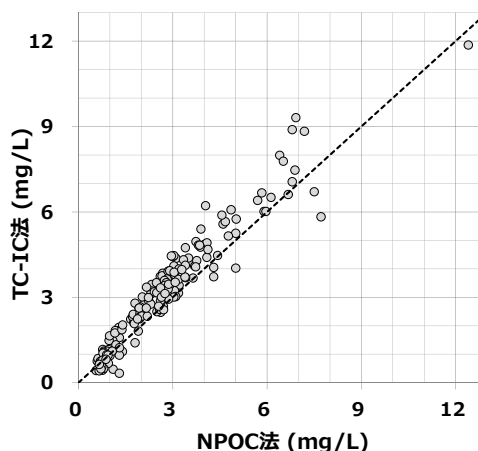


図1 2法によるTOC測定値の比較

### 3.3 ICが注入されることで生じる触媒の機能劣化

TC測定においてICを多く含む試料が燃焼管に注入されると触媒が劣化し感度低下が懸念される。IC濃度20mg/Lの標準液のTCを連続測定し、その程度を評価した。日常10試料のTOCとDOCを測定すると約80回試料が注入されるが、80回のIC注入でTCとしての測定値は0.5mg/L程度低下した。なお、この状態でTOC濃度20mg/Lの標準液を分析したところ、TOCは正確に定量された。試料間に酸試料を混ぜることで、感度低下を抑制する可能性を確認した。次年度、この対応法を用い安定して定量する手法を構築する。