

# (X) 河川水のTOCとBOD, CODとの 相関について

The Correlation between TOC and BOD, TOC and  
 COD in the River Water

須貝敏英 本木妙子  
 早船健司 長島藤太郎

## 1 まえがき

有機汚濁物質の総合的測定には、従来BOD 5日間法、COD法等が用いられている。しかし、近年の有機汚濁物質の多様化、総量規制時代を迎えての測定データの迅速活用化、自動監視化等の要請には十分答え難い面も多く、それらに代わるものとして、工場排水試験法(JIS K0102)にも参考法として、水中の全有機炭素(Total Organic Carbon, TOC)測定法が記載されている。TOCは水質の有機汚濁物質を構成する成分である炭素量を、直接的に測定するものであり、BOD法、COD法が生物的酸化、化学的酸化に使用される酸素量から間接的に有機汚濁物質量を評価しようと試みているのとは、根本的に異なっている。

昭和51年度より主要河川常時監視地点について、TOC測定を行なっているので、以下その知見を報告する。

## 2 調査地点

主要河川43地点<sup>1)</sup>について、毎月1回、年12回測定した。但し、古綾瀬川、伝右川、綾瀬川は6時間おきに4回/日であり、また機器の整備の為、51年度の7、10、11、<sup>2)</sup>12月と、52年度の8、9月分は欠測した。河川の類型別調査地点数は、A、B、C、D、E類型についてそれぞれ9、10、10、2、12地点である。

## 3 調査法方

### 3.1 TOC測定

A社製の連続式TOC/TC測定装置M-1200を使用した。Fig Iにその概要を示す。

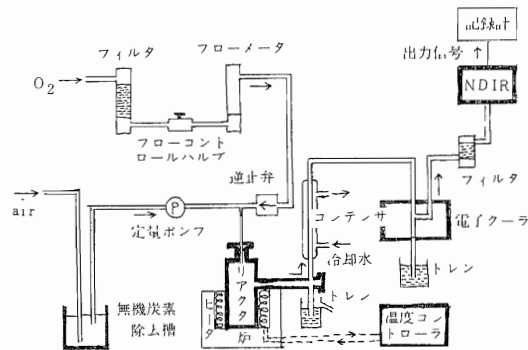


Fig I TC/TOC測定器ブロック図

〔仕様〕

測定原理 ; 燃焼-非分散赤外分析法

燃焼温度 ; 900 °C

検水量 ; 約 0.5ml/min 連続

支燃ガス ; 酸素 約10~20ml/min

標準物質 ; フタル酸水素カリウム及びエチレンクリ  
 コールで、毎回検量線を作成した。

測定レンジ ; TOCとして、0~20 ppm

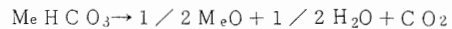
試験水 ; 検水を漸く静置し、その上澄液を使用。

この装置において、試験水はキャリアガスの酸素とともに、酸化触媒が充てんされた 900°Cのリアクタに導入され、次式の様に酸化され炭酸ガスを生成する。<sup>3)</sup>

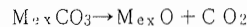
〈有機炭素〉



〈炭酸水素塩〉



〈炭酸塩〉



但し、Me: 金属、x: 金属の係数で1~2

これらの反応によって生成した炭酸ガスを非分散赤外分析計で測定し、全炭素量（TC）を求める。一方、検水を塩酸でpH2位にして空気で曝気し、全無機炭素（IC）を除去して測定すればTOCが求まる。故に、ICは曝気による揮発性有機物量が無視できれば次式として求まる。

$$IC = TC - TOC$$

#### 4 調査結果

##### 4.1 河川類型別のTOCとIC

52年度の7月分のTCとTOCを類型別に表わしたものをTable Iに示す。

Table I 類型別TOCとIC (ppm)

類 型	A	B	C	D	E
地 点 数	9	10	10	2	12
TOCの平均	0.7	2.5	3.8	12.9	24.2
ICの平均	13.6	14.7	12.8	32.1	28.5
ICの平均	14.3	17.2	16.6	45.0	52.8
TOC/TC×100の平均(%)	4.8	14.5	22.8	28.6	45.8
IC/TOC×100の平均(%)	19.4	5.8	3.3	2.4	1.1

Table I から、A類型からE類型に移行するに従い、TOC、ICが増加しているの分かる。TOCの増加は30倍程で、ICの増加が約2倍なのに比べ、ずっと大きく、類型指定が下がるにつれて、有機性の汚染の比率が高くなると考えられる。A類型の様な汚染の小さい河川では、TOC濃度が平均0.7ppmと小さく、TOC濃度に比べIC濃度が10倍以上高く、一方、E類型の様な強汚濁河川ではTOCとICが同程度である。

##### 4.3 BOD、CODとTOCの相関関係

河川水中のTOCと、従来から有機汚濁指標として用いられているBOD、CODとの相関を約20地点について調べた。Table IVに示す。

Table IV BOD、COD-TOCの相関

河川名	調査地点	相関の種類	相 関 係 数 R	回 帰 係 数 B1	回 帰 の 切 片 B0	F 値	有 意 性	平均値 (ppm)		標準偏差 (ppm)		テータ組数	a 値 (B1/2.66)
								BOD or COD	TOC	BOD or COD	TOC		
小山川	一ノ橋	BOD/TOC	0.397	0.33	1.3	3.1	×	1.8	1.5	0.6	0.8	19	0.12
"	"	COD/TOC	0.424	1.17	1.8	1.5	×	3.9	1.7	1.6	0.6	9	0.43
入間川	給食センター前	BOD/TOC	0.973	3.63	0.7	307	○	2.5	0.5	3.9	1.0	19	1.35
"	"	COD/TOC	0.990	3.10	0.8	328	○	3.2	0.7	4.5	1.4	9	1.16
小山川	新明橋	BOD/TOC	0.840	2.36	1.8	40	○	7.1	5.3	1.8	3.4	19	0.88

##### 4.2 TOCの類型別の月、年平均

TOCの類型別月平均をTable IIに示す。

Table II TOCの類型別月平均 (ppm)

類型	年度	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3
A	51	1.4	0.1	0	-	0	0.2	-	-	-	0.1	0.7	0.7
	52	0.6	1.2	0.8	0.5	-	0.2	0.1	0.4	0.4	0.9	1.1	0.4
B	51	5.4	4.7	2.9	-	1.4	0.7	-	-	-	3.1	5.2	5.7
	52	3.5	4.8	4.4	2.2	-	1.4	1.1	2.5	4.6	8.9	9.6	5.1
C	51	5.2	1.8	3.9	-	1.6	2.8	-	-	-	6.8	9.3	10
	52	3.5	4.2	3.1	3.5	-	2.8	3.5	4.8	6.8	7.6	8.6	7.8
D	51	5.0	14	11	-	5.0	8.0	-	-	-	15	13	18
	52	6.5	9.5	10	12	-	9.5	8.0	3.2	7.6	11	7.4	14
E	51	19	12	9.1	-	7.1	18	-	-	-	29	25	28
	52	10	23	18	14	-	13	10	17	18	21	19	21

但し、通日採水のもは、昼の分のみを採用した。

TOCの月別変化も、一般的にBOD、CODと似た挙動を示し、夏期には低く、冬期に高くなるが、これは河川流量の増減の影響が大きいと思われる。

次に、TOCの類型別年平均をTable IIIに示す。

Table III TOCの類型別年平均 (ppm)

類 型	A	B	C	D	E
51年度	0.5	3.9	5.7	12	20
52年度	0.7	5.3	5.3	9.8	18

但し、欠測の月があるので、4、5、6、9、1、2、3月の平均値である。

Table IIIから、51年度より52年度の方が少し良化の兆しが認められるが、A、B類型ではむしろ悪化しており、地域開発等による汚染の広域化が窺われる。

"	"	COD/TOC	"	0.371	0.20	6.3	1.1	×	8.6	4.4	8.6	3.0	9	0.07
元小山川	峠道本庄差沼線交差点	BOD/TOC	"	0.892	2.68	-0.15	66	○	31	11	31	10	19	1.00
"	"	COD/TOC	"	0.981	1.46	1.3	177	○	18	11	17	11	9	0.55
成木川	成木新橋	BOD/TOC	"	0.781	0.94	0.6	26	○	1.6	1.0	1.2	1.0	19	0.35
"	"	COD/TOC	"	0.671	0.76	1.5	5.7	△	2.3	1.0	0.9	0.8	9	0.28
霞川	大和橋	BOD/TOC	"	0.610	1.87	200	10	○	19.3	9.1	13.4	4.3	19	0.70
"	"	COD/TOC	"	0.840	1.87	-1.9	16	○	15.2	9.1	6.7	3.0	9	0.70
入間川	豊水橋	BOD/TOC	"	0.671	1.52	0.6	13	○	3.4	1.8	3.0	1.3	19	0.57
"	"	COD/TOC	"	0.733	1.84	1.3	8.1	△	5.2	2.1	3.7	1.4	9	0.69
"	富士見橋	BOD/TOC	"	0.704	1.58	1.2	16	○	6.8	3.4	4.8	2.1	19	0.59
"	"	COD/TOC	"	0.796	1.16	2.9	12	△	7.5	3.9	3.2	2.2	9	0.43
"	初雁橋	BOD/TOC	"	0.669	1.68	0.7	13	○	7.9	4.2	5.7	2.2	19	0.63
"	"	COD/TOC	"	0.894	1.28	2.3	28	○	8.1	4.4	3.4	2.3	9	0.48
市野川	徒歩橋	BOD/TOC	C	0.656	1.29	0.42	12	○	6.7	4.9	4.1	2.0	19	0.48
"	"	COD/TOC	"	0.834	1.08	3.7	16	○	9.4	5.2	2.8	2.2	9	0.40
小畦川	菊橋	BOD/TOC	"	0.701	0.75	3.9	16	○	7.3	4.5	4.3	4.0	19	0.28
"	"	COD/TOC	"	0.584	0.43	6.6	3.6	×	8.6	4.6	2.8	3.8	9	0.16
大落	寿橋	BOD/TOC	"	0.645	1.41	-0.03	11	○	6.0	4.2	5.8	2.6	18	0.53
古利根川	"	COD/TOC	"	0.855	1.53	0.2	18	○	6.5	4.0	4.5	2.5	9	0.57
元荒川	中島橋	BOD/TOC	"	0.808	1.02	1.6	30	○	5.7	4.0	3.3	2.6	18	0.38
"	"	COD/TOC	"	0.583	0.77	3.7	3.6	×	6.5	3.6	2.9	2.2	9	0.28
中川	豊橋	BOD/TOC	"	0.784	2.17	-3.6	25	○	8.1	5.4	9.2	3.3	18	0.81
"	"	COD/TOC	"	0.842	1.87	-0.25	17	○	9.9	5.4	8.8	3.9	9	0.70
菖蒲川	荒川合流点前	BOD/TOC	D	0.712	1.48	3.4	16	○	13	6.9	8.6	4.1	18	0.55
"	"	COD/TOC	"	0.620	1.07	5.1	4.3	×	11	6.2	5.5	3.2	9	0.40
笹目川	笹目樋管	BOD/TOC	"	0.446	1.64	7.5	3.7	×	28	12	22	6.0	17	0.61
"	"	COD/TOC	"	0.187	0.87	12	0.2	×	21	10	17	3.7	8	0.32
新河岸川	旭橋	BOD/TOC	E	0.281	0.62	9.1	1.4	×	14	7.9	6.8	3.0	19	0.23
"	"	COD/TOC	"	0.539	0.44	10	2.8	×	13	7.9	2.5	3.1	9	0.16
古綾瀬川	綾瀬川合流前	BOD/TOC	"	0.621	1.74	18	42	○	58	22	27	9.8	69	0.65
"	"	COD/TOC	"	0.800	1.26	10	55	○	37	21	14	9.3	33	0.47
"	(51年度)	BOD/TOC	"	0.622	1.75	16	17	○	63	26	32	11	29	0.65
"	( " )	COD/TOC	"	0.848	1.16	13	28	○	42	24	16	12	13	0.43
"	(52年度)	BOD/TOC	"	0.548	1.69	18	16	○	53	20	23	7.6	40	0.63
"	( " )	COD/TOC	"	0.716	1.51	5.6	18	○	34	18	12	6.0	20	0.56
"	(昼)	BOD/TOC	"	0.553	1.79	18	7.0	△	56	19	29	9.1	18	0.67
"	( " )	COD/TOC	"	0.758	1.06	14	9.4	△	35	23	13	9.7	9	0.39
"	(夕)	BOD/TOC	"	0.603	1.61	15	8.5	△	53	20	21	8.0	17	0.60
"	( " )	COD/TOC	"	0.936	1.47	2.0	42	○	32	22	12	8.2	8	0.55
"	(夜)	BOD/TOC	"	0.561	2.02	16	6.9	△	61	21	26	7.2	17	0.75
"	( " )	COD/TOC	"	0.786	1.44	9.6	9.7	△	41	26	15	8.4	8	0.54
"	(朝)	BOD/TOC	"	0.716	1.70	18	15	○	62	22	32	13	17	0.63
"	( " )	COD/TOC	"	0.804	1.20	12	10	△	39	51	17	11	8	0.45
伝右川	伝右橋	BOD/TOC	"	0.804	0.34	90	122	○	143	151	147	340	69	0.12
"	"	COD/TOC	"	0.949	1.54	29	281	○	162	86	178	109	33	0.57

"	"	BOD/TOC	"	0.810	0.32	120	51	○	266	206	506	201	29	0.12
"	"	COD/TOC	"	0.962	1.48	41	137	○	227	125	255	166	13	0.55
"	"	BOD/TOC	"	0.692	1.00	28	34	○	98	68	59	40	40	0.37
"	"	COD/TOC	"	0.901	2.37	24	77	○	119	60	86	32	20	0.89
"	"	BOD/TOC	"	0.823	1.14	19	33	○	110	79	68	49	18	0.42
"	"	COD/TOC	"	0.854	1.57	28	18	○	132	65	69	37	9	0.59
"	"	BOD/TOC	"	0.823	1.14	23	31	○	94	61	64	46	17	0.42
"	"	COD/TOC	"	0.916	1.39	13	31	○	80	47	61	40	8	0.52
"	"	BOD/TOC	"	0.769	0.23	151	21	○	227	316	174	576	17	0.08
"	"	COD/TOC	"	0.957	1.48	60	64	○	288	153	301	194	8	0.55
"	"	BOD/TOC	"	0.972	0.58	54	256	○	143	153	202	337	17	0.21
"	"	COD/TOC	"	0.905	1.49	30	27	○	151	80	134	81	8	0.56
綾瀬川	都県境	BOD/TOC	"	0.815	1.46	4.8	128	○	42	26	34	19	67	0.54
"	"	COD/TOC	"	0.764	1.30	5.4	42	○	30	19	19	11	32	0.48
"	"	BOD/TOC	"	0.793	1.37	12	42	○	57	32	45	26	27	0.51
"	"	COD/TOC	"	0.889	1.66	6.0	37	○	37	18	28	15	12	0.62
"	"	BOD/TOC	"	0.809	1.51	0.6	72	○	33	21	19	10	40	0.56
"	"	COD/TOC	"	0.655	0.70	12	13	○	25	19	9	9	20	0.26
"	"	BOD/TOC	"	0.871	1.90	-6.0	50	○	41	25	32	14	18	0.71
"	"	COD/TOC	"	0.680	1.27	6.0	6.0	△	0	19	18	10	9	0.47
"	"	BOD/TOC	"	0.967	1.37	3.8	215	○	45	30	41	29	17	0.51
"	"	COD/TOC	"	0.706	1004	6.7	5.9	×	27	19	19	13	8	0.39
"	"	BOD/TOC	"	0.846	2.01	-4.7	35	○	43	23	31	13	16	0.75
"	"	COD/TOC	"	0.865	1.66	0.7	17	○	31	18	23	12	8	0.62
"	"	BOD/TOC	"	0.446	0.95	16	3.4	×	40	24	31	14	16	0.35
"	"	COD/TOC	"	0.819	1.20	8.7	10	△	33	20	18	12	7	0.45

但し、有意性の項で、○印：F検定の1%点で有意。

△印：F検定の1%点では有意ではないが、5%点で有意。

×印：F検定の5%点で有意とは認められない。

また、a値、回帰係数を2.66で除した値であることを示す。

Table VIの中でa値は次の様な意味を持つと思われる。即ち、試料水中の有機物が炭素だけから構成されており、かつTOC、BOD、CODが100%の酸化率を持つと仮定すると、 $C+O_2 \rightarrow CO_2$ より、TOCに2.66倍した値がBOD、CODとなる。従って、逆に、BOD、COD-TOCの回帰係数を2.66で除した値(a値)が1に近づく程、BOD、CODの酸化率が高いと考えられる。

#### 4.3.1 A類型地点

A類型地点は清澄な河川であり、BOD、COD、TOCの測定が不安定で、評価し難い地点が多い。Table IVで、一ノ橋では相関関係が有意でなく、給食セン

ター前地点が有意と認められた。給食センター前におけるa値が1以上なのは注目されるが、これは2回程A類型とは思えない程の、分解性の高い有機汚染を受けた為と思われる。また、相関が非常に高いことから、汚濁物質は2度とも同じ様な物質と思われる。

#### 4.3.2 B類型地点

入間川水系と小山川水系について取り上げた。一ノ橋においてBOD、COD-TOCの相関は認められなかったが、元小山川が合流した後の小山川の測定点、新明橋ではBOD-TOCの相関が有意性を帯び、しかもその相関図が良く以ていることから、元小山川に影響された汚濁が強いと思われる。しかし、COD-TOCの相

関は変わらずに悪い。そこで、SS-TOCの相関を見てみると、元小山川0.806、新明橋-0.46のように相関係数が正、負に逆転している。元小山川のSS物質はBODに強く影響する有機性のもと考えられ、新明橋では、有機性プラス無気性のSS分がかなり含まれていると考えられる。そのためにCOD-TOCの相関が悪いと思われる。

次に入間川水系についてBOD-TOCの相関を比較すると、当然ながら、上流から下流に下るにつれてTOCも高くなり、aの値も同様に少しずつ高くなっている。これは、豊水橋の下で霞川が、富士見橋の下で工業団地排水（化学物質も多量に含まれるが、有機性物質も非常に多い）が流入して、TOC成分よりBOD成分がその比率としては多量に加わっていると思われる。しかし、aの値は0.6前後で、1には満たない。豊水橋、富士見橋、初雁橋の3地点の相関図は良く以ており、同一河川であることが現われている。

一方、COD-TOCの相関関係はBOD-TOCの場合より少し弱く、有意性は△印となった。CODの場合は隔月測定の為、データ数が約半分て少ない為もあると思われるが、やはりSSの質の問題が、CODには影響が大きい為と思われる。

#### 4.3.3 C類型地点

C類型地点は中川水系と荊橋、徒歩橋について調べた。徒歩橋についてはBOD-TOCより、COD-TOCの相関の方が少し良い。SS-TOCの相関係数は0.069で相関は全く認められず、SS成分が無機成分と思われる。

荊橋のBOD-TOCのa値は0.28でかなり小さく、BOD成分がTOC成分より非常に小さいと思われる。

中川水系について、本流の豊橋についてみると、BOD、COD-TOC共に相関は良く、a値も0.81、0.70と高く、生活排水等の分解性の高い有機汚染の傾向にあると思われる。支川の寿橋も相関はいずれも良い。しかし、SS-TOCの相関係数は0.13と非常に小さく、有機性のSS成分とは考えられない。中島橋では、BOD-TOCは相関が高く、COD-TOCでは低い。a値も前者の相関で0.38、後者で0.28とかなり低い。

#### 4.3.4 D類型地点

D類型地点は2地点だけである。いずれも荒川本流へ合流する直前の地点で、感潮河川であり、水の流れは不規則で、解析が難しい。今回の調査でも相関は悪く、有意差の認められたのは、菖蒲川のBOD-TOCのみで

あった。BOD-TOCのa値の平均を比較すると、C類型の平均より少し高く、有機性汚染がかなり進行していると思われる。SS-TOCの相関係数も笹目樋管で-0.32、菖蒲川で0.47であり、有意差も認められなかった。笹目樋管のSSは平均値で80ppmと大きかった。

#### 4.3.5 E類型地点

強汚濁河川で県南地域に集中している。通日調査地点はいずれも感潮河川である。旭橋ではBOD、COD-TOCのいずれの相関も得られなかった。SS-TOCでは、相関係数-0.53と有意ではないが負の相関の傾向にあるのか窺われる。また、BODよりむしろCODの方がTOCとの相関が少し高い。

次に古綾瀬川について見る。BOD、COD-TOCいずれも相関の有機性が高い。a値も一般に大きく、またBOD-TOCの時の値は0.65とCOD-TOCの時の0.47より少し大きく、有機性汚濁が強い事が窺われる。しかし、相関係数はCOD-TOCの方が高い。年度別に見ると、51年度より52年度の方が平均値、標準偏差とも小さく、水質は良化の傾向にあるか、BOD-TOCのa値が両年とも余り変化が見られず、汚濁物質の質は変化していないと思われる。一方、COD-TOCのa値は51年度より52年度の方が少し大きくなっている。

次に見方を少し変えて、6時間毎のデータを見ると、昼と夜の分については有意性がやや低いが、いずれも有意と認められる。平均値では昼、夕よりむしろ、夜、朝の方が高く、通日採水あるいは自動監視化等の必要性が求められる由縁が存在する。夜とBOD-TOCのa値が最も高く、0.75であるか、他の時間は0.6-0.7の間で余り変化しない。昼のSS-TOCの相関係数は-0.43、平均値62ppmであった。

次に伝右川について見る。この地点は赤褐色の汚濁の非常に激しい地点で、付近には昼夜兼行の工場群が存在する。業種別の排水量は製紙業が最も多く、河川の自流水が極めて少ないので、一見工場の排水路の窺がある。相関表を見ると、非常に相関係数が高く、朝を除いてはBOD-TOCの相関係数より、COD-TOCの方が高い。また、この地点を特徴づけるものとして回帰係数がある。即ちBOD-TOCとCOD-TOCの回帰係数が非常に異なり、前者が後者に比べ極めて小さい。これは、古紙再生排水等の、BODでは評価しきれないTOC成分、あるいはまた、COD成分が多量に存在することを意味する。それ故、この地点の真の汚濁評価は、BODのみでは不十分と考えなくてはならない。

51年度と52年度を比較すると、異常とも思われる高濃

度の測定値が記録された51年度の平均値が非常に高く、52年度はその様な事がみられなかった為か、平均値で1/2に、また標準偏差もかなり小さくなった。しかし、それでもなお、目標とする河川の状態には程遠く、汚濁が激しい事に変わりはない。52年度の軽のSS-TOCの相関係数は0.22、平均値124ppmであった。また、この地点においても、昼、夕より、夜、朝の方が汚濁が激しい。

次に都県境地点を見る。この地点は、古綾瀬川、伝右川を合流させた後の、綾瀬川の県下最下流地点であり、感潮河川でもあるので、汚濁の複雑な地点である。測定データの中にも51年度の6、9月と2回異常値が検出された。この時は、TOC118ppm、BOD7.3ppm、COD17.1ppmと、TOC185ppm、BOD22.1ppmの2回で、TOCがBODに比べ非常に高く、伝右川の影響と思われる。この2回分のデータは採用せずに相関を取った。

夕のCOD-TOC、朝のBOD-TOCが有意性が認められず、昼のCOD-TOC、朝のCOD-TOCの有意性が少し劣る。全体的には、BOD-TOCの方がCOD-TOCより相関が少し良いか、51年度と52年度の比較では逆になった。回帰係数については、52年度のCOD-TOCの回帰係数が特に小さいか、BOD-TOCの相関が朝を除いて非常に高く、COD-TOCの相関は余り明確ではない。平均値は一日を通じ、余り変動していない。

## 5 まとめ

以上の様に、河川水中のTOCは、従来のBOD、CODと似た汚濁指標としての性格を持ち、A類型からE類型へと移るに従い、増加の傾向を示す。また、BOD-TOCの間には、調査した20地点中17地点で、COD-TOCの間には、13地点で有意な相関関係を持つことが認められた。また、その回帰係数の大きさにより、各河川水の汚濁がBOD成分、COD成分あるいは、TOC成分のいずれが優位な位置を占めるか知られるので、業種別等の排水の相関値との比較から、各河川の特徴をある程度伺い知ることができる。今回の調査では、元小山川、給食センター前を除く他の地点のa値は、1に満たず、BOD、CODでは評価され難い物質が、各地点に多く存在することが予想される。特に、伝右川には顕著であり、今後の水質の有機汚濁に対処する上で、十分に留意されなければならない問題である。それ故、TOC測定の意義が改めて認識される。

一方、TOCの測定にも、SS対策、機器の保守等の問題がまた残されており、今後の課題である。 未

## 参考文献

- 1) 埼玉県環境部：埼玉県主要河川調査報告書（昭和51年度）
- 2) 環境庁告示 第59号 水質汚濁に係る環境基準
- 3) 大森正男ほか：TOC 用水と廃水 Vol.1.19.№.5（1977）
- 4) 吉見洋ほか：TOCとTODによる各種産業排水の調査 下水道協会誌 12、130、22～30（1975）