

＜報 文＞

伊勢湾及び三河湾における水質環境の変動について\*

—COD, TOCの推移及びその関係性—

梶田 奈穂子\*\*・内藤 宏孝\*\*

キーワード ①COD ②TOC ③閉鎖性海域 ④乖離 ⑤季節変動

要 旨

伊勢湾・三河湾において、海域へ流入する汚濁負荷量は減少しているものの、化学的酸素要求量（COD）の濃度推移は横ばいであり、その要因を調査するため、1995年度から2018年度までの広域総合水質調査結果を用いて、伊勢湾・三河湾における有機物濃度の変動やCODと全有機炭素量（TOC）の関係を解析した。その結果、伊勢湾・三河湾の表層水のCODとTOCの経年変化の傾向は、CODがTOCに対して増加傾向となっており、CODとTOCに乖離が生じていることが確認された。この乖離の程度は、伊勢湾よりも三河湾で顕著であった。季節別にCOD/TOC比の経年変化を確認したところ、秋季に特徴的に増加していた。また、三河湾内6地点での毎月の調査結果から、対流期（10月～3月）のCOD/TOC比と塩分が逆相関を示していたことが確認され、秋季のCOD/TOC比の経年的な増加に、陸域からの影響が関連している可能性が示唆された。

CODは、測定法上、有機物の全量を把握することはできず、過マンガン酸カリウムに酸化されやすい物質を多く含む試水で高めの値となる。このため、CODとTOCの乖離現象は、過マンガン酸カリウムに酸化されやすい有機物が相対的に増加し、有機物が質的に変化していることが要因ではないかと推測された。

1. はじめに

閉鎖性海域である伊勢湾・三河湾においては、これまでの陸水対策により海域へ流入する汚濁負荷は減少しており、その結果、全窒素（TN）及び全りん（TP）濃度の長期的推移は減少傾向にある。一方で、有機物指標である化学的酸素要求量（COD）については、汚濁負荷量が減少しているにもかかわらず、その濃度の推移は横ばいであり、三河湾におけるA及びB類型においては、近年、環境基準未達成の状況が続いている<sup>1)</sup>。東京湾・大阪湾においても同様な傾向<sup>2)</sup>となっており、閉鎖性海域においてCOD対策は大きな課題となっている。

こうした状況の要因を解明するためには、有機物濃度の経年変動、季節別変動や、CODと他の水質項目がどのように関連しているのかなど、様々な面から解析を行う必要があると考えられる。また、CODの測定方法である硫酸酸性下での過マンガン酸カリウム（COD<sub>m</sub>）法では、有機物の全量を把握することはできず、有機物の種類によって酸分解率が異なり<sup>3-4)</sup>、酸化されやすい物質を多く含む試水で高めの値になり、また硫化物などの還元性物質の存在によりCODの値が過大となる。このため、こうした影

響を踏まえてCODを評価する必要がある。有機物指標として水道法では、有機物の全量を精度良く把握できる全有機炭素量（TOC）が水質基準項目として採用<sup>5)</sup>されており、このTOCと比較することで、CODの測定法上の問題点を踏まえた評価が可能である。しかしながら、TOCは公共用水域調査の測定項目ではないため、環境基準点における測定結果が無い状況である。広域総合水質調査ではCODとTOCの両方が測定されているが、試料採取頻度は年に4回であり、採取層は表層と底層のみであることから月ごとの値の推移や有機物濃度の垂直分布の把握は難しい。加えて、近年では多くの海域や湖沼でCODとTOCの関係が変化してきていることが報告されている<sup>6-7)</sup>。

このため、本研究では伊勢湾・三河湾における有機物濃度の経年変動や季節別変動、CODとTOCの関係の把握を目的として広域総合水質調査結果を用いたデータ解析を行うとともに、三河湾内の6つの環境基準点において、月ごとのTOC及び溶存態有機炭素（DOC）を測定し、地点別・採取層別の特徴の把握と他の水質項目との関連について解析したので報告する。

\*Research on variation in water quality environment in Ise Bay and Mikawa Bay

\*\*Nahoko KAJITA, Hiroataka NAITOU（愛知県環境調査センター）Aichi Environmental Research Center

## 2. 方法

### 2.1 広域総合水質調査結果の解析方法

データ解析には1995年度から2018年度までの広域総合水質調査結果<sup>8)</sup>を用いた。対象データは図1に示す33地点×4回/年×24年の表層の測定値である約3000データである。測定値が定量下限値未満の場合は定量下限値として記載されている値とした。懸濁態CODはCODからろ過DOCを減じた値とした。有機態窒素 (Org.N) は全窒素 (TN) から溶存無機窒素 (NH<sub>4</sub>-N+NO<sub>2</sub>-N+NO<sub>3</sub>-N) を減じた値とし、有機物のC/N比はTOC:Org.Nモル比とした。Org.Nの計算値が0以下となった場合は解析対象から除いた。年平均値は年に4回の測定を行っている場合のみ計算し、年に3回以下の測定であった場合は解析対象から除いた。季節別の解析は試料採取月が5・6月のデータを春季、7・8月を夏季、10・11月を秋季、1・2月を冬季とした。時系列データの解析はEXCELのデータ解析ツール(回帰分析)で、年度を説明変数、各水質項目の測定値を目的変数として回帰分析<sup>9)</sup>を行った。

### 2.2 TOC及びDOCの測定方法

TOC及びDOCの試料採取は2022年9月から2023年8月までの間、毎月行われる公共用水域調査に併せて三河湾内の6

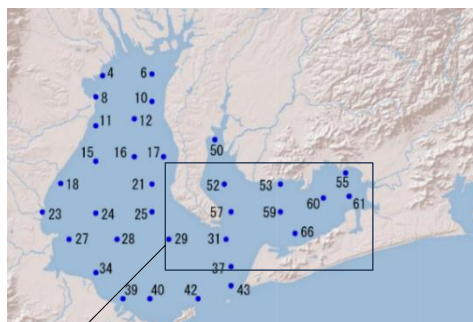


図1 データ解析対象地点

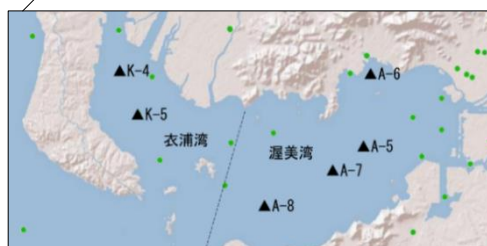


図2 TOC及びDOCの試料採取地点

表1 TOC及びDOCの試料採取層

	水深(m)	採取層 <sup>*</sup>
衣浦湾		
K-4	13.6	表層, 中層
K-5	16.0	表層, 中層, 底層
渥美湾		
A-5	11.1	表層, 中層, 底層
A-6	6.1	表層, 中層
A-7	14.0	表層, 中層
A-8	18.2	表層, 中層, 底層

<sup>\*</sup>採取水深は、表層が海面下0.5m、中層が海面下5m、底層が原則として底上0.5mである。

つの環境基準点で行った。測定地点及び採取層を図2及び表1に示す。試料は採取後、そのまま冷凍保存し、一部はDOC測定用に450℃で2時間加熱して有機物を除去したガラス繊維ろ紙 (Whatman GF/C) でろ過した試水を冷凍保存し、分析前に解凍した。TOC測定にはTOC計 (Shimadzu TOC-L) を用いた。懸濁態有機炭素 (POC) はTOCからDOCを減じた値とした。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 表層水の水質のデータ解析

#### 3.1.1 COD, TOC等の水質項目の経年変化

広域総合水質調査の表層水のCOD及びTOCの年平均値について、全地点の平均値の推移 (溶存態及び懸濁態) と海域別の平均値の推移を図3に示す。図中、平均値が表示されていないのは測定回数が年に3回以下であったためである。また、各地点における水質項目 (年平均値) の時系列回帰式の傾きを表2に示す。傾きが正の場合は+、負の場合は-としており、色塗は各項目において傾きの絶対値が最も大きかった地点であることを示している。\*及び\*\*は有意水準であり (p<0.05は\*, p<0.01は\*\*), 有意水準が95%に満たない場合は+/-の表記をしていない。

全地点のCODの平均値は、ろ過CODで有意に増加していた。CODの海域別平均値は、三河湾奥の濃度が一番高く、三河湾中央と伊勢湾奥が概ね同程度の濃度で次に続き、伊勢湾中央、湾口の順に低い傾向があり、有意に増加していたのは伊勢湾奥と三河湾奥であった。一方で、全地点のTOCの平均値は有意に減少していた。TOCの海域別平均値の濃度はCODと同じ傾向であり、三河湾奥の濃度が一番高く、三河湾中央と伊勢湾奥が概ね同程度の濃度で次に続き、伊勢湾中央、湾口の順に低かった。有意に増加していた海域はなく、湾口で有意に減少していた。このように、有機物指標であるCODとTOCの経年変化の傾向は異なり、TOCの海域別平均値は一部で減少しているにもかかわらず、CODの海域別平均値は伊勢湾奥及び三河湾奥で増加しており、CODとTOCに乖離が生じていることが確認された。CODは、有機物の全量を示すものではなく、測定法上、過マンガン酸カリウムで酸化されやすい物質を多く含む試水で高めの値となり、また、硫化物などの還元性物質の存在下でも過大となる。TOCは全有機炭素量を示すため、TOCとの乖離は、こうした測定法上の影響を受けている程度が増加していることを示唆している。

TN, Org.N, 全りん (TP), クロロフィルaは多くの地点で有意に減少していた。特にTNは33地点中31地点で有意に減少しており、そのうち22地点は99%有意の減少であった。C/N比は6地点で増加していたが、増加地点の分布に明らかな特徴は見られなかった。

### 3.1.2 COD/TOC比の海域別・期間別比較及び懸濁態がCODの値に与える影響

CODとTOCに乖離が生じていることが確認されたことから、それぞれの海域における乖離の程度を比較するため、COD/TOC比の解析を行った。広域総合水質調査の表層水の

COD/TOC比及びろ過COD/DOC比について、1995年度から1997年度までの3年間（以降、「前期3年間」という）の平均値と、2016年度から2018年度までの3年間（以降、「後期3年間」という）の海域別平均値を図4に示す。図中の誤差範囲は各期間の最大値～最小値の範囲である。前期3

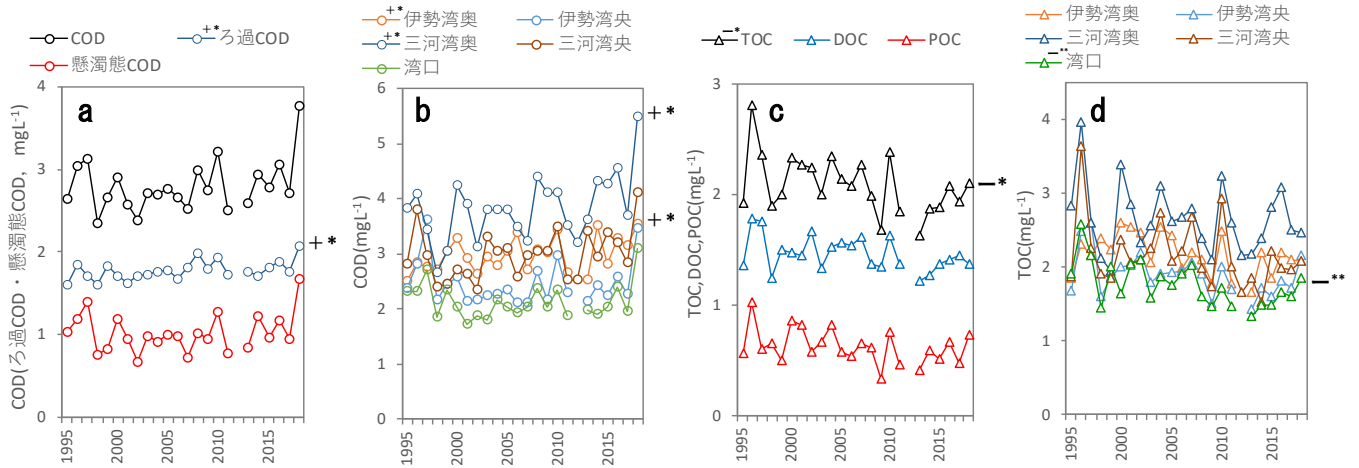


図3 伊勢湾及び三河湾におけるCOD及びTOCの年平均値の推移（表層）

(a) CODの全地点平均 (b) CODの海域別平均値 (c) TOCの全地点平均値 (d) TOCの海域別平均値

表2 各地点における水質項目の時系列回帰式の傾き（表層）

海域	地点	COD	ろ過COD	懸濁態COD	TOC	DOC	POC	COD/TOC	TN	Org. N	TP	クロロフィルa	C/N比			
湾奥	4	+	**				+	**	+	*	—	**				
	8	+	**						+	*						
	11						—	**	+	**	—	*				
	15								+	*	—	*	+	**		
	6								—	**	—	*				
	10								+	*	—	**				
	12						—	*	—	**	—	**				
	16								—	**	*	—	**			
	17								—	**	—	**				
	18								—	**	—	**				
伊勢湾	23					—	*	+	*	—	*					
	24							—	**	—	**	—	*			
	27								—	**	—	**				
	28								—	**	—	*	+	*		
	34								—	**	—	*	+	*		
	21			+	*				+	*	—	*				
三河湾	25	+	*					—	**	—	**					
	29							—	**	—	**	—	*			
	31							—	*	—	*	—	**			
	50	+	**	+	**	+	*		—	**	—	**				
	53			+	*				—	*	—	*				
	55			+	*				—	**	—	**	—	**		
	61	+	*	+	**				+	*	—	*				
湾央	52			+	**			+	*	—	*	—	*			
	57							—	*	—	*	—	**			
	59							+	*	—	**	*				
	66			+	**			—	**	—	**	—	*	+	*	
	60			+	*			+	*	—	*	—	**			
湾口	39					—	*	—	**	—	**					
	40				—	*	—	*	—	**	—	**	—	**	+	**
	42							—	**	—	*	—	*			
	37				—	*	—	*	—	*	—	*	—	*		
	43				—	**	—	*	—	*	—	**	—	**		

※傾きが正の場合は+、負の場合は-としており、p<0.05は\*、p<0.01は\*\*を付している。

また、各項目ごとに、正または負の傾きが最も大きかった地点を色塗表示している。

年間のCOD/TOC比は、伊勢湾と三河湾の差はそれほど大きくないが、後期3年間では、伊勢湾よりも三河湾のほうが明らかに高くなっており、CODとTOCの乖離は三河湾でより顕著であった。また、COD/TOC比は湾奥ほど高くなっており、湾口のCOD/TOC比は前期3年間・後期3年間とも伊勢湾・三河湾よりも低く、外洋水が伊勢湾・三河湾のCODとTOCの乖離に寄与した可能性は低いと考えられた。

COD/TOC比とろ過COD/DOC比を比較すると、すべての海域でCOD/TOC比のほうが高かった。これは、ろ過態と懸濁態が混在する試料のほうが、ろ過態のみの試料よりも、CODの測定法上の影響を受けてCODの値が高くなることを意味している。懸濁態の存在がCODの値に与える影響についてはいくつかの報告があり<sup>10),11)</sup>、CODの値が高くなる場合と低くなる場合の両方の報告があるが、伊勢湾・三河湾においては、懸濁態が存在するほうが、CODの値が高くなると考えられる。

### 3.1.3 COD/TOC比の海域別・季節別の経年変化と各水質項目との関連

各海域における前期3年間と後期3年間のCOD/TOC比の比較により、特に三河湾においてCODとTOCの乖離が顕著であることが確認されたため、次に、季節別の傾向を把握するため、前期3年間と後期3年間の季節別のCOD/TOC比を湾ごとに平均して季節別の上昇率(後期3年間/前期3年間)を求め表3に示した。また、1995年度から2018年度までのCOD/TOC比の地点別・季節別の時系列回帰式を求め、有意水準が95%以上で、正の傾きであった地点の数を海域ごとに集計した結果を表4に示した。

表3のとおり、季節別COD/TOC比の上昇率は、三河湾の春季と、全域の秋季で高く、これらの時期のCOD/TOC比の上昇が、CODとTOCの乖離にかなり影響していることが確認された。また、前期3年間の季節別COD/TOC比は、春季・夏季に高く、秋季・冬季に低い傾向があったが、後期3年間では、春季・夏季・秋季の差がほぼなくなっていた。

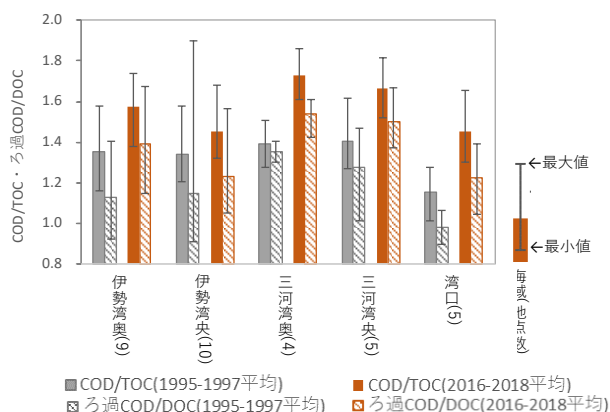


図4 COD/TOC比及びろ過COD/DOC比の海域別・期間別比較(表層)

秋季のCOD/TOC比の特徴的な経年増加は、表4に示すように全33地点中23地点で確認されていることから、この現象は広い範囲で起こっており、CODとTOCの乖離にかなり影響していると考えられた。

他の水質項目について、同様に地点別・季節別の時系列回帰式を求め、その傾向を確認したところ、表5のとおり、秋季に特徴的な傾向を示したのは塩分で、13地点で減少していた。塩分が、秋季のCOD/TOC比の特徴的な経年増加に関係していることが示唆された。なお、TNは秋季に減少した地点数が他の季節よりも少なく、TPは秋季に減少した地点がなかった。

## 3.2 三河湾におけるTOCの測定結果と各水質項目との関連

### 3.2.1 地点別・層別の平均値と溶存態割合

三河湾におけるTOC及びDOCの測定は、広域総合水質調査で年に4回実施されているのみであり、月ごとの測定結果や、環境基準点における測定結果が無い。そこで本研

表3 COD/TOC比の湾別・季節別上昇率の比較(表層)

海域	時期	春	夏	秋	冬
伊勢湾(19地点)	1995-1997	1.46	1.59	1.12	1.22
	2016-2018	1.48	1.57	1.64	1.35
	上昇率	101%	99%	147%	111%
三河湾(9地点)	1995-1997	1.30	1.51	1.12	1.66
	2016-2018	1.77	1.72	1.77	1.52
	上昇率	136%	114%	158%	91%
湾口(5地点)	1995-1997	1.28	1.31	1.02	1.00
	2016-2018	1.43	1.47	1.64	1.27
	上昇率	111%	112%	160%	126%

表4 季節別COD/TOC比の時系列回帰式の傾きが正であった地点数(表層)

海域	地点数	春	夏	秋	冬
伊勢湾奥	9	0	3	5	0
伊勢湾中	10	0	0	6	0
三河湾奥	4	1	1	4	0
三河湾中	5	2	0	4	0
湾口	5	2	0	4	0
合計	33	5(15%)	4(12%)	23(70%)	0(0%)

※有意水準が95%以上で、傾きが正の地点数を示す。

表5 季節別水質項目の時系列回帰式の傾き(表層)

項目	春	夏	秋	冬
COD		+(2)	+(5)	
ろ過COD	+(3)		+(10)	-(1)
TOC	-(4)	-(2)	-(4)	-(1)
DOC	-(1)	-(3)	-(5)	+(1), -(1)
TN	-(14)	-(23)	-(2)	-(22)
Org. N	-(10)	-(12)	-(6)	-(6)
TP	-(14)	-(14)		-(13)
ケロフィレン	+(1), -(5)	-(7)	-(5)	
水温	+(16)	+(32)	+(7), -(1)	+(2)
塩分	-(1)		-(13)	+(10), -(1)

※有意水準が95%以上で、傾きが正の場合は+、負の場合は-としており、

( )内の数字は地点数である。

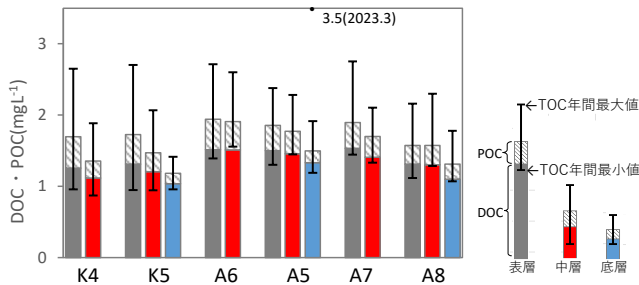


図5 三河湾内の環境基準点における採取層別TOC (DOC及びPOC) の測定結果

究では、三河湾内の6つの環境基準点において毎月の調査を実施した。今回測定した6地点におけるTOC (DOC及びPOC) の地点別・層別の平均値を図5に示す。図中の誤差範囲はTOCの年間最大値～年間最小値の範囲である。A-5の2023年3月の底層 (・のマーカでTOC値を表示) はTOC及びDOCの値が特異的に高かったことから、この値は平均値の算出や以降の考察には使用していない。

TOCについて、衣浦湾では湾奥のK-4よりも湾央のK-5のほうがわずかに高かった。渥美湾では湾奥のA-6が最も高く、湾口に近い位置になるほど低くなった。衣浦湾と渥美湾を比較すると、渥美湾のほうがやや値が高い傾向であった。採取層別では両地点とも表層が最も高く、最大値と最小値の幅が大きかった。底層は1年を通じて表層、中層より値が低いことが多く、最大値と最小値の幅は小さかった。DOCは概ねTOCと同様の傾向であったが、最大値と最小値の幅がTOCよりも小さかった。溶存態の割合の平均値は表層81%、中層83%、底層84%であり、月ごとの平均値が最も低いのは7月で74%、最も高いのは11月で88%であった。

### 3.2.2 採取層別TOC, 採取層別COD/TOC比の経月変化とクロロフィルaとの関連

採取層 (表層, 中層, 底層) の違いによるTOCとCOD/TOC比の経月変化を把握するため、3層すべてにおいてTOCとCODの両方の測定値がある地点K-5及びA-5の経月変化を図6に示した。なお、内部生産由来の有機物とTOC, COD/TOCとの関係について確認するため、植物プランクトンの指標であるクロロフィルa (表層) の値も併せて示した。K-5のTOCは成層期 (4月～9月) に表層で高く、中層, 底層の順に低くなり、対流期 (10月～翌3月) は表層から底層までの濃度差が小さかった。A-5のTOCについても、K-5ほど経月変動が明確でなかったが、変動の傾向は概ね同じであった。両地点とも、表層のクロロフィルaが高いときに表層のTOCが高くなる傾向があった。

COD/TOC比は、採取月と採取層により大きく異なっていたが、表層のCOD/TOC比は、6月、9月、10月に突出して高かった。表層のクロロフィルaとCOD/TOC比の関係をみると、K-5の6月、9月、A-5の6月、10月、12月はクロロフィルaが高いときにCOD/TOC比が高くなっており、クロロフィルaは、COD/TOC比を高める因子であると推測された。クロロフィルaは懸濁態であるため、3.1.2で示した、三河湾においては懸濁態が存在するほうがCODの値が高くなるという考察とも整合する。しかしながら、A-5の9月は、クロロフィルaの濃度はそこまで高くはないにもかかわらず、表層のCOD/TOC比は期間中で最大となっていることから、他にも因子があると考えられた。また、表2に示したとおり、クロロフィルaは経年的に減少していることから、クロロフィルaはCOD/TOC比を高める因子ではあるも

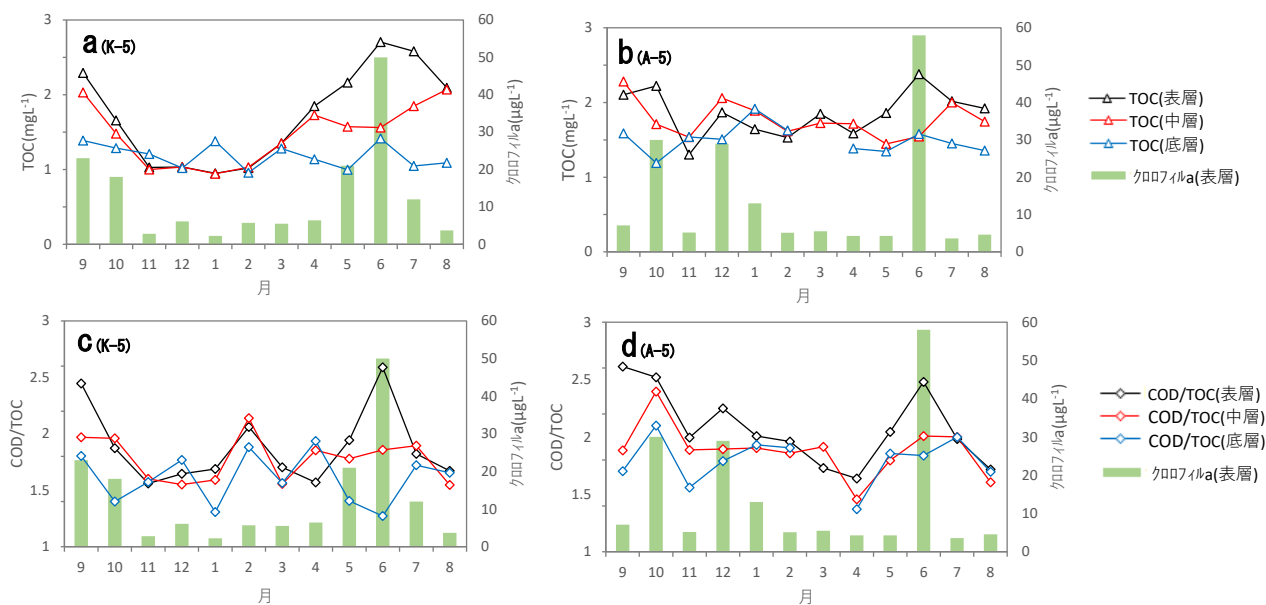


図6 地点K-5及びA-5における採取層別TOC及びCOD/TOC比の経月変化とクロロフィルaの経月変化  
(a) 地点K-5のTOC (b) 地点A-5のTOC (c) 地点K-5のCOD/TOC (d) 地点A-5のCOD/TOC

の、図3、図4に示すCODとTOCの乖離現象には寄与していないと考えられた。

COD<sub>mn</sub>法では、有機物の他に硫化物等の還元性物質の影響を受けるため、それらの影響があれば、COD/TOC比は相対的に高くなる。三河湾は水深が浅い<sup>12)</sup>ため、底質から溶出される還元性物質の影響を受けやすいが、図6のとおり、K-5、A-5ともに底層のCOD/TOC比は、表層、中層と比べ低く、また、溶出量が多くなると想定される夏季においても底層COD/TOCは上昇していない。このことから、表層のCODは、底質からの還元性物質の影響をほぼ受けていないと考えられ、つまり、CODとTOCの乖離現象の要因は、底質から溶出される還元性物質でもなく、ほかの要因であることが推測された。

### 3.2.3 CODとTOCの相関と各水質項目との関連及びCODとTOCの乖離の要因の推測

今回6地点で測定したCODとTOCの採取層別の相関を成層期と対流期に分けて図7に示す。図中の実線は全測定結果のCOD/TOC比の平均値(1.84)であり、COD/TOC比が2.3以上(以降、「高COD/TOC比」という)の試料の測定結果を表6に示した。CODとTOCの相関(図7)をみると、各層とも多くの試料はCOD/TOC比の平均値付近に分布していたが、TOCの値が高くなったとき(概ね2mgL<sup>-1</sup>以上)に、表層及び中層で高COD/TOC比となるデータがあり、この分布から、TOCが一定以上高いときに、COD/TOC比が通常よ

りも高くなる傾向があることが確認された。また、高COD/TOC比となった試料の採取月は5、6、9、10月に限られていたことから、これらの時期は、COD/TOC比が上昇しやすい時期であると考えられた。

COD/TOC比と各水質項目との関連について、表層水におけるCOD/TOC比と各水質項目との相関係数を成層期と対流期に分けて表7に示した。また、対流期に比較的相関係数が高かったクロロフィルa及び塩分について、COD/TOC比との相関を図8に示した。成層期におけるクロロフィルa濃度は試料によって大きく異なり、クロロフィルaの多寡とCOD/TOC比に明らかな関係性は見られなかったが、対流期のクロロフィルaとCOD/TOC比との相関係数はR=0.68

表6 COD/TOC比が2.3以上の試料の測定結果

地点	採取月	COD	TOC	COD/TOC
成層期	A-6 表層	5	7.4	2.7
	K-4 表層	6	6.2	2.6
	K-5 表層	6	7.0	2.7
	A-5 表層	6	5.9	2.4
	K-4 表層	9	5.5	2.2
	K-5 表層	9	5.6	2.3
	A-5 表層	9	5.5	2.1
	A-7 中層	9	4.3	1.8
	A-5 表層	10	5.6	2.2
対流期	A-5 中層	10	4.1	1.7
	A-6 中層	10	4.3	1.9
	A-7 表層	10	6.4	2.8
	A-7 中層	10	4.9	2.0
	A-8 表層	10	5.1	2.2
平均値		5.6	2.3	

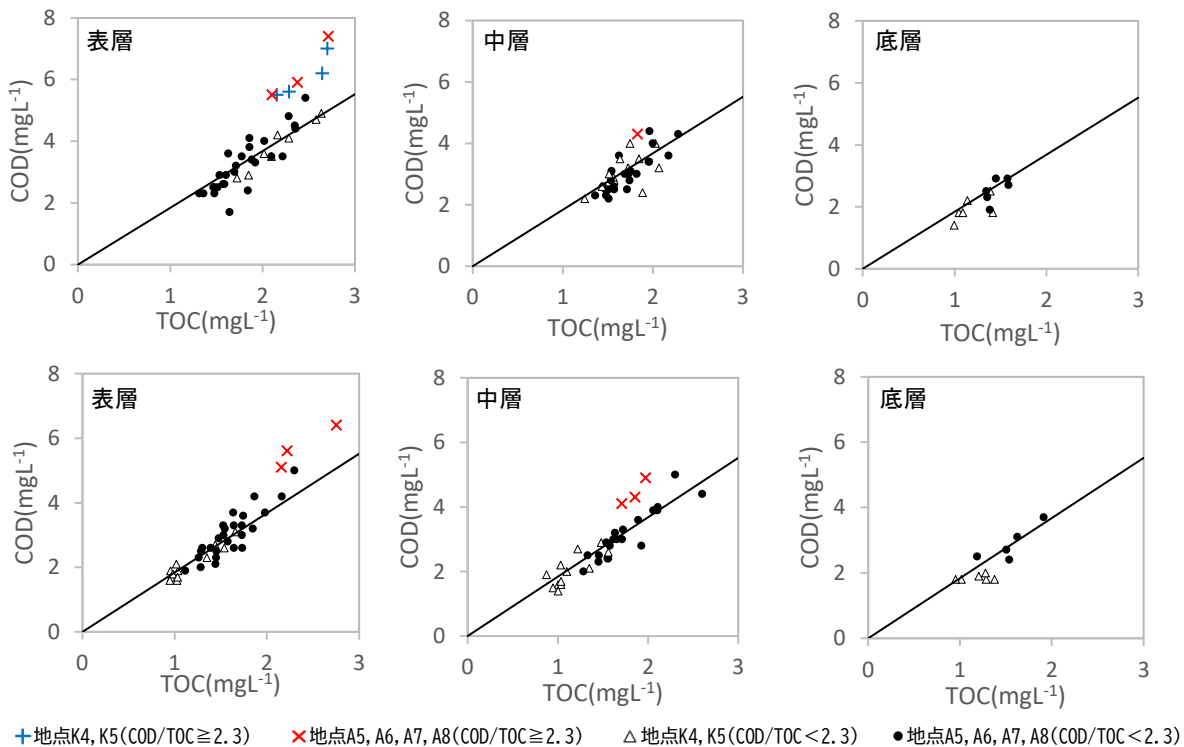


図7 採取層別のCODとTOCの相関(上)成層期(下)対流期

であり、クロロフィルaが高くなるほどCOD/TOC比が高くなっていた。また、COD/TOC比と塩分は成層期・対流期とも逆相関であり、成層期の相関係数は-0.44と低く、明らかな関係性は見られなかったが、対流期は塩分が低くなるほどCOD/TOC比が高くなっていた。このため、対流期のCOD/TOC比は、クロロフィルa及び塩分の影響により高くなると考えられるが、表5のとおり、塩分の経年変化は秋季に特徴的な減少傾向を示し、また、クロロフィルaは経年的に減少していることから、3.1.3で述べた広い範囲で確認された秋季のCOD/TOC比の経年的な増加については、塩分が影響しているのではないかと考えられた。一般に、海域における塩分は流入河川などの陸水により低下することから、対流期の表層水のCOD/TOC比は、陸域からの影響により高くなることが示唆された。

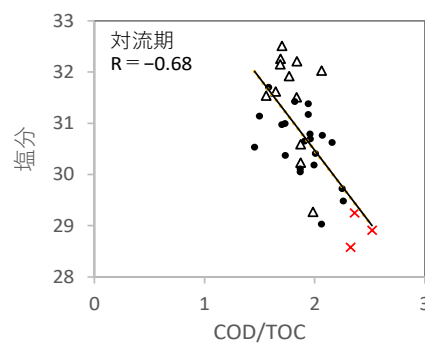
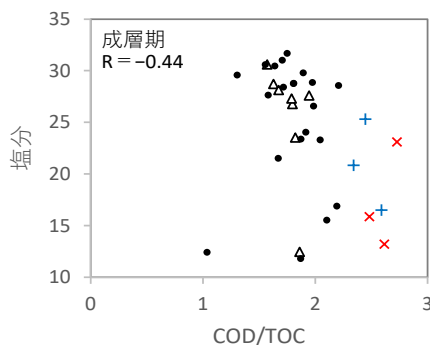
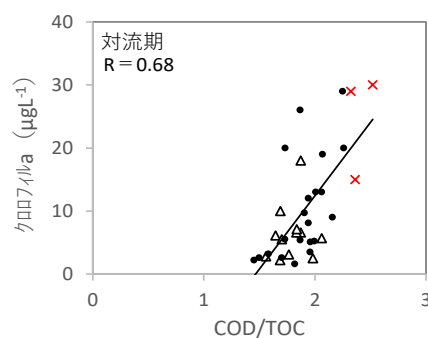
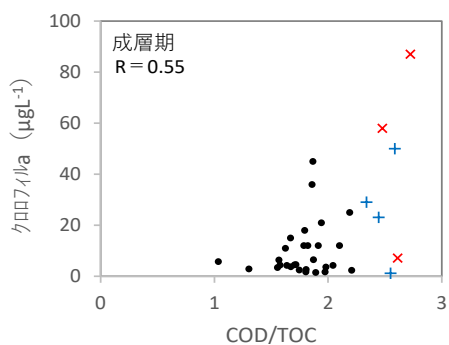
表7 COD/TOC比と各水質項目との相関係数（表層）

項目	成層期 (4-9月)	対流期 (10-3月)
水温	0.24	0.25
pH	0.07	0.31
DO	0.19	0.08
COD	0.89	0.76
TN	0.45	0.33
TP	0.44	0.52
塩分	-0.44	-0.68
クロロフィル a	0.55	0.68
DOC	0.51	0.42
TOC	0.57	0.51
POC	0.34	0.58

※成層期、対流期とも各項目のn数は36である。

以上の結果から、三河湾の表層水におけるCODとTOCの乖離の要因について推測する。まず、広域総合水質調査結果の解析結果から、TOC（全有機炭素量）は増加していないため、CODが増加するのは、COD<sub>mn</sub>法の測定法上、測定値に正の影響を与える要素が増加しているということである。この要素としては、海水中の有機物の種類や存在量が変わり、過マンガン酸カリウムで酸化されやすい有機物の量が増え、酸化されにくい有機物の量は減るといった変化が起こっているのか、還元性物質の影響を受け始めた又はその程度が増加しているのか、それともこれらの現象が複合しているのかである。底質から溶出する還元性物質については、3.2.2で示したとおり、表層水のCODとTOCの乖離の要因である可能性は低い。このため、三河湾の表層水におけるCODとTOCの乖離は、過マンガン酸カリウムで酸化されやすい有機物が相対的に増加し、有機物が質的に変化していることが要因ではないかと推測された。ただし、今回の解析に使用したTOCの測定データは1年分に限定されており、乖離の要因究明のためには、今後、さらなるデータの蓄積が必要であると考えられる。

伊勢湾・三河湾において表層CODとTOCに乖離が生じ、CODが、有機物の全量を把握できるTOCと必ずしも同じ傾向を示さず、TOCに対して増加傾向になっている。全国の主要な閉鎖性水域では、流入負荷が削減されたにもかかわらずCODが高止まっており、外海水、難分解性有機物、豪雨時の流入負荷等様々な要因が考えられているが、この乖離現象も一因ではないかと考えられた。



+ 地点K4, K5 (COD/TOC ≧ 2.3)    x 地点A5, A6, A7, A8 (COD/TOC ≧ 2.3)    △ 地点K4, K5 (COD/TOC < 2.3)    ● 地点A5, A6, A7, A8 (COD/TOC < 2.3)

図8 COD/TOCとクロロフィルaの相関（上）及びCOD/TOCと塩分の相関（下）

#### 4. まとめ

- 1) 伊勢湾及び三河湾を対象として、広域総合水質調査結果を用いて解析した結果、有機物汚濁指標であるCODとTOCの経年変化の傾向は異なり、TOCの海域別平均値は一部で減少していたが、CODの海域別平均値は三河湾奥及び伊勢湾奥で増加しており、CODとTOCに乖離が生じていた。
- 2) 海域別のCOD/TOC比の解析を行った結果、乖離の程度は伊勢湾よりも三河湾で顕著であった。季節別にCOD/TOC比の経年変化を確認したところ、秋季に広い範囲で特徴的に増加していた。対流期のCOD/TOC比は塩分と逆相関であり、秋季のCOD/TOC比の経年的な増加に、陸域からの影響が関連している可能性が示唆された。
- 3) 採取層別のCOD/TOC比の比較結果から、表層のCODは、底質からの還元性物質の影響をほぼ受けておらず、底質から溶出される還元性物質が、CODとTOCの乖離の要因である可能性は低いと考えられた。
- 4) このため、CODとTOCの乖離現象は、過マンガン酸カリウムに酸化されやすい有機物が相対的に増加し、有機物が質的に変化していることが要因ではないかと推測された。

#### 5. 謝辞

愛知県水産試験場には、試料採取にご協力頂きました。ここに記して深く謝意を表します。

#### 6. 引用文献

- 1) 愛知県：2023年度公共用水域及び地下水の水質調査結果並びに大気汚染調査結果について、  
<https://www.pref.aichi.jp/soshiki/mizutaiki/2023suishitsu-taiki.html> (2024. 10. 9アクセス)

- 2) 環境省：令和4年度公共用水域水質測定結果及び地下水質測定結果について、[https://www.env.go.jp/press/press\\_02935.html](https://www.env.go.jp/press/press_02935.html) (2024. 10. 9アクセス)
- 3) 菊地洋一，柿崎仁美，小泉理恵：化学的酸素要求量測定における有機化合物の分解特性．分析化学，**56**，857-862 (2007)
- 4) 佐藤紗知子，嵯峨友樹，江角敏明，野尻由香里，崎幸子，嘉藤健二，管原庄吾，神谷宏：公共用水域における有機物指標としてのTOCの重要性．陸水学雑誌，**78**，59-65 (2017)
- 5) 厚生労働省：水質基準に関する省令（平成15年5月30日厚生労働省令第101号）
- 6) 藤原建紀，鈴木元治，大久保慧，永尾謙太郎：窒素・リン削減が海域の有機物量（COD及びTOC）に及ぼす影響．水環境学会誌，**44**，135-148 (2021)
- 7) 藤原建紀，鈴木元治，大久保慧：窒素・リン削減が海域の有機物量（COD及びTOC）に及ぼす影響：削減の効果とその作用機構．水環境学会誌，**44**，185-193 (2021)
- 8) 環境省：水環境総合情報サイト 広域総合水質測定データ（水質），<https://water-pub.env.go.jp/water-pub/mizu-site/mizu/download/download.asp> (2024. 10. 9アクセス)
- 9) 米谷 学：7日間集中講義！Excel回帰分析入門ツールで広がるデータ解析&要因分析－，pp88-105，オーム社，東京，2018
- 10) 田中義人，永淵義孝，熊谷博史，白川ゆかり，松尾宏：福岡県内公共水域における 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．全国環境研会誌，**34**，246-253 (2009)
- 11) 早川和秀，岡本高弘，廣瀬佳則，佐藤祐一：低濃度有機汚濁水域における有機物指標の特性把握．水環境学会誌，**41**，193-203 (2018)
- 12) 国土交通省中部地方整備局：伊勢湾環境データベース 伊勢湾の環境，<https://www.isewan-db.go.jp/IsewanKankyo/ik02.asp> (2024. 10. 9アクセス)