

## 徳島県沿岸海域における COD 関連項目の現状と傾向 (第 2 報)

徳島県立保健製薬環境センター

井上 大輔・酒池 遼<sup>\*1</sup>・菅生 伸矢<sup>\*2</sup>・小川 恭右<sup>\*3</sup>

The Current Conditions and Tendency of the COD-related Item in Tokushima Coastal Sea (II)

Daisuke INOUE, Ryo SAKAIKE, Shinya SUGAOI, and Kyosuke OGAWA

Tokushima Prefectural Public Health, Pharmaceutical and Environmental Sciences Center

### 要 旨

県北沿岸海域、紀伊水道海域、県南沿岸海域の 3 海域で水質汚濁指標である化学的酸素要求量 (以下「COD」という。) と関連項目について測定し、季節変化と項目間について検討した。その結果、本県の COD は陸水の影響が大きい、植物プランクトンも少なからず影響していることが分かった。

Key words : 化学的酸素要求量 COD, 植物プランクトン phytoplankton

### I はじめに

徳島県は、播磨灘 (瀬戸内海)、紀伊水道、太平洋と三つの性質の異なる海域に囲まれ、豊かな水産資源に恵まれている。

特に播磨灘と紀伊水道は閉鎖性のある地形や黒潮の影響で内外交流種が多く生息し漁業生産性が高く、漁船漁業と藻類養殖業が主に営まれている。また、水質汚濁については、県内海域の環境基準点における COD について、環境基準をほぼ 100% 達成している。

播磨灘 (県北沿岸)、紀伊水道、県南沿岸の 3 海域について、前報<sup>1)</sup> に引き続き、夏季と冬季の年 2 回、COD と関連する有機物指標の測定を行って、既存のデータと併せて季節変化と項目間について検討した。

### II 方法

#### 1 調査・採水時期

2017 年 8 月、2018 年 2 月と 8 月、2019 年の 2 月と 8 月、

2020 年の 2 月の計 6 回行った。

#### 2 調査地点

徳島県沿岸海域の公共用水域常時監視点のうち図 1 及び表 1 に示す県北沿岸海域、紀伊水道海域、県南沿岸海域の 3 海域・3 地点で調査を行った。

測定水深は表層 (海面下 0.5 m 位置) で、この 3 地点の水質環境基準 (生活環境項目) の類型はいずれも A (COD 2 mg/L 以下) である。



提供元: 国土地理院 電子地形図 (基盤白地図)

図 1 調査地点

\*<sup>1</sup> 現 キオクシア株式会社

\*<sup>2</sup> 現 環境管理課

\*<sup>3</sup> 令和 3 年 3 月退職

表1 各調査地点の特徴

地点	県北沿岸海域 Ha-1	紀伊水道海域 Ki-2	県南沿岸海域 Ka-3
水域	瀬戸内海	瀬戸内海	太平洋
類型	A II	A II	A
水深	約 35 m	約 31 m	約 86 m
地点の特徴	播磨灘南部に位置し、閉鎖性海域に属している	吉野川河口の沖合いに位置し、陸水からの影響を受けるおそれがある	太平洋に面し、黒潮の影響を受けやすい

### 3 分析方法

海水試料は、採水当日に分注・ろ過を行った。

試料をそのまま分注したものは、COD の分析に用いた。

クロロフィル a (以下「Chl-a」という。) の分析には、450°C で 4 時間焼成処理した 47 mm 径のガラス繊維フィルター GF/C を用いて、試料を 1000 mL 吸引ろ過したろ紙を用いた。得られたろ液は、溶存性の COD (以下「D-COD」という。)、BOD<sub>3</sub> (以下「D-BOD<sub>3</sub>」という。)、BOD<sub>7</sub> (以下「D-BOD<sub>7</sub>」という。)、有機炭素 (以下「DOC」という。)、全窒素 (以下「DTN」という。)、全リン (以下「DTP」という。)、硝酸態窒素 (以下「NO<sub>3</sub>-N」という。)、亜硝酸態窒素 (以下「NO<sub>2</sub>-N」という。)、アンモニア態窒素 (以下「NH<sub>4</sub>-N」という。)、リン酸態リン (以下「PO<sub>4</sub>-P」という。)、及び珪酸塩 (以下「SiO<sub>2</sub>」という。) の分析に用いた。溶存態無機窒素 (以下「DIN」という。) は、NO<sub>3</sub>-N、NO<sub>2</sub>-N、NH<sub>4</sub>-N を合計することで算出した。BOD に関しては、得られたろ液及び未ろ過試料を使用し、JISK 0102 21 に従って測定した。ただし、ふらん瓶に分取後の放置期間を 3 日間と 7 日間とし、消費された溶存酸素の量を、それぞれ BOD<sub>3</sub> (D-BOD<sub>3</sub>)、BOD<sub>7</sub> (D-BOD<sub>7</sub>) として求めた。

懸濁性有機炭素 (以下「POC」という。) の分析には、450°C で 4 時間焼成処理した 25 mm 径のガラス繊維フィルター GF/F を用いて、試料を 500 mL 吸引ろ過したろ紙を用いた。

ろ過・分注した試料及びフィルター類は冷凍して国立環境研究所に送付し、II 型共同研究報告書「茨城県沿岸海域公共

用環境基準点における栄養塩類と COD に関連する有機物項目 (第 3 報) と有機態窒素の分解性の東京湾との比較」<sup>2)</sup> (国立環境研究所) に記載された方法で、同研究所が一連の分析を行った。なお、BOD (D-BOD) 及び 2019 年夏季以降の COD (D-COD) は当センターで測定した。

## III 結果と考察

### 1 栄養塩類

2017~2020 年の栄養塩類の測定結果を表 2 に示す。前報と同様、SiO<sub>2</sub> 以外の項目については、夏季より冬季で値が大きくなる傾向が認められた。これは夏季にプランクトンが増殖し、栄養塩を多く取り込んでいる影響の可能性があると考えられる。

### 2 COD

今回調査・採水を行った 3 地点における水質の変遷を把握するために、2002~2020 年の冬季、夏季の 18 年間の COD 値を図 2 に示した<sup>2),3)</sup>。

県南沿岸海域の COD は低値で推移しており、いずれの期間においても環境基準 (2 mg/L 以下) を達成した。その他の 2 地点についても、環境基準超過は 1 割未満であった。しかし、紀伊水道海域では夏季・冬季に限らず高い値となることもあった。

### 3 COD 関連項目

2017~2020 年の COD 関連項目の測定結果を表 3 に示す。懸濁性の COD (以下「P-COD」という。) は、COD と D-COD の差から求めた。全有機炭素 (以下「TOC」という。) については、DOC と POC の和から求めた。

その結果、COD、D-COD、P-COD のほとんどで、冬季より夏季の値が高い傾向が見られた。

#### (1) COD 関連項目の比較

COD 関連項目の比較 (2011~2020 年) を図 3 に示す。COD、D-COD、P-COD に関しては 2011 年から 2019 年冬季までのデータを用い、POC に関しては未測定である 2015 年を除いたデータを用いた。

まず、(a) に示すように COD と TOC (DOC+POC) について比較を行った。決定係数 (R<sup>2</sup>) は 0.19 と、中程度の正の相関が見られた。

次に (b)、(c) に示すように、COD と有機炭素について、溶存性成分間 (D-COD vs DOC) と懸濁性成分間 (P-COD vs POC) の値を比較した。溶存性成分間 (D-COD vs DOC) は R<sup>2</sup>=0.21、懸濁性成分間 (P-COD vs POC) は R<sup>2</sup>=0.32 と中程度の正の相関が見られた。以上のことから、有機炭素の増加は、COD 増加に影響を与えていることが示唆された。

次に、(d)、(e) に示すように、P-COD 及び POC と Chl-a

表2 2017～2020年の夏季及び冬季の栄養塩類  
(単位はすべて mg/L, 値はすべて平均値, かつこ内の数字は標準偏差)

地点	時季	DIN (NO <sub>3</sub> -N+NO <sub>2</sub> -N+ NH <sub>4</sub> -N)	DTN	PO <sub>4</sub> -P	DTP	SiO <sub>2</sub>
県北沿岸 (Ha-1)	夏季	0.010 (0.011)	0.29 (0.114)	0.007 (0.002)	0.026 (0.010)	0.52 (0.18)
	冬季	0.030 (0.009)	0.40 (0.148)	0.014 (0.002)	0.036 (0.011)	0.45 (0.04)
紀伊水道 (Ki-2)	夏季	0.008 (0.006)	0.27 (0.112)	0.003 (0.001)	0.019 (0.005)	0.50 (0.22)
	冬季	0.028 (0.019)	0.40 (0.085)	0.010 (0.005)	0.030 (0.005)	0.28 (0.06)
県南沿岸 (Ka-3)	夏季	0.006 (0.005)	0.21 (0.075)	0.001 (<0.001)	0.011 (0.003)	0.49 (0.27)
	冬季	0.038 (0.003)	0.33 (0.094)	0.007 (0.001)	0.023 (0.008)	0.33 (0.04)

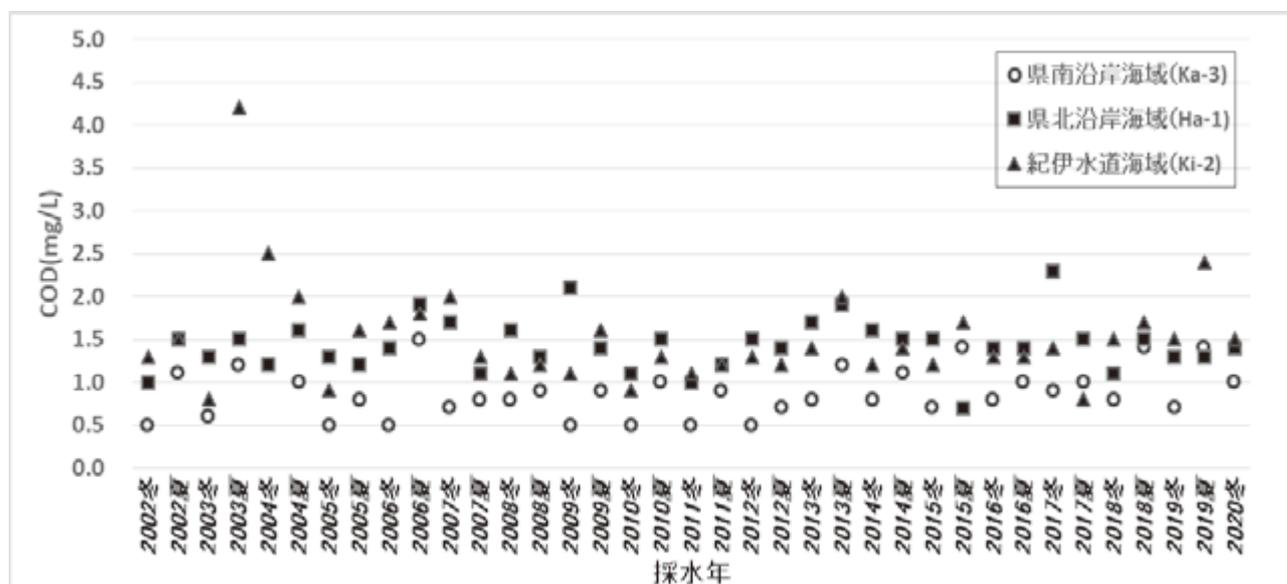


図2 2002～2020年におけるCOD

表3 2017～2020年の夏季及び冬季のCOD関連項目  
(単位はChl-aはμg/L, 他はすべてmg/L, 値はすべて平均値, かつこ内の数字は標準偏差)

地点	時季	COD	D-COD	P-COD	DOC	POC	TOC	Chl-a
県北沿岸 (Ha-1)	夏季	2.23 (0.668)	1.86 (0.454)	0.36 (0.214)	1.63 (0.414)	0.37 (0.099)	2.00 (0.511)	0.83 (0.129)
	冬季	1.67 (0.192)	1.55 (0.308)	0.13 (0.116)	1.72 (0.320)	0.20 (0.021)	2.09 (0.255)	0.75 (0.047)
紀伊水道 (Ki-2)	夏季	2.29 (0.155)	1.71 (0.278)	0.58 (0.396)	1.42 (0.306)	0.44 (0.096)	1.85 (0.231)	1.00 (0.152)
	冬季	1.80 (0.284)	1.34 (0.121)	0.46 (0.172)	1.49 (0.337)	0.32 (0.057)	1.97 (0.252)	1.13 (0.391)
県南沿岸 (Ka-3)	夏季	1.76 (0.260)	1.56 (0.140)	0.20 (0.216)	1.44 (0.402)	0.29 (0.078)	1.73 (0.358)	1.53 (1.095)
	冬季	1.83 (0.570)	1.19 (0.165)	0.64 (0.553)	1.42 (0.325)	0.22 (0.085)	1.87 (0.076)	0.50 (0.048)

\*TOC, POCに関しては2020年冬季のデータを含めていない。

の値についても検討を行った。P-CODとChl-aは $R^2 = 0.37$ と中程度の正の相関が認められ、POCとChl-aは $R^2 = 0.49$ と強い正の相関が認められた。植物プランクトンの細胞数増加は、POC濃度増加を反映し、P-COD増加に影響を与えていることが分かった。

一方、図4に示す、COD、D-COD、P-CODの比較によると、CODとD-CODは同程度の値を示しており、P-CODは概ね低い値が続いている。つまり、本県のCODはD-CODに依るところが大きい。また、(f)によると、塩分濃度とD-CODが強い逆相関を示し、D-CODが陸水の流入によって増加している可能性が示唆された。したがって、本県のCODは、陸水に影響されることが多いと考えられる。しかし、高Chl-aであった2011年や2019年など、D-CODは増加せず、P-CODの増加に伴ってCODが増加した年も見られた。

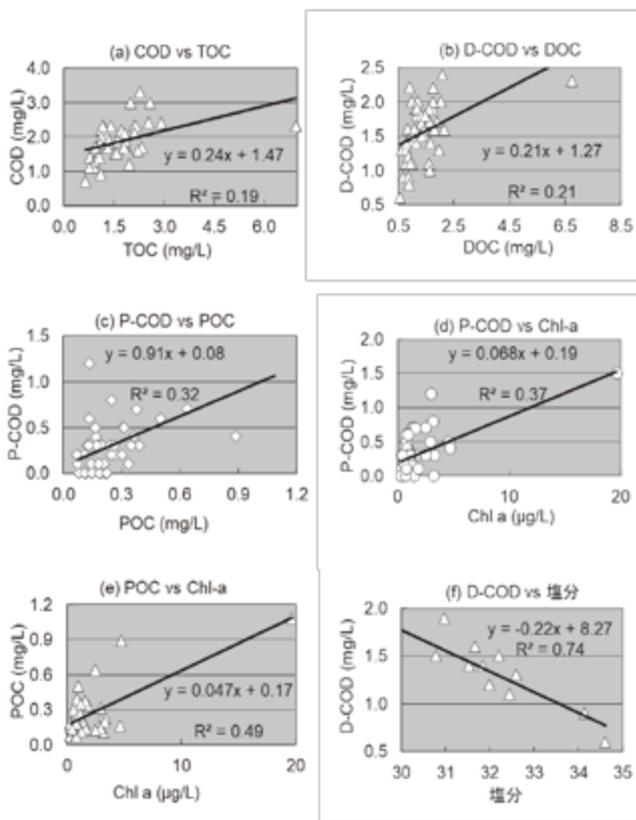


図3 COD関連項目の比較

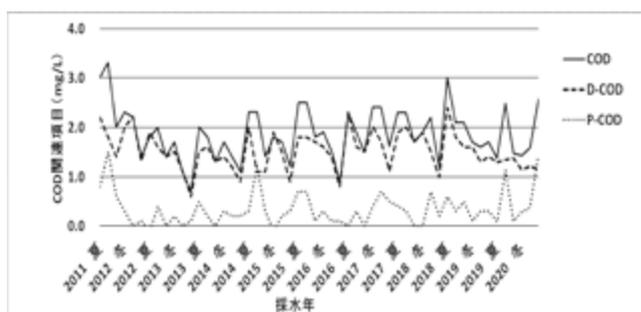


図4 COD, D-COD, P-CODの比較

## (2) BODの比較

2014~2020年における $BOD_3 \cdot BOD_7$ と $D-BOD_3 \cdot D-BOD_7$ の比較を図5に示す。また、 $BOD_3$  ( $D-BOD_3$ )に対して $BOD_7$  ( $D-BOD_7$ )をプロットしたものを図6に示す。算出の結果BODがマイナスとなったものは、誤差の範囲内とみなし0として扱った。夏季冬季ともに複数の地点で $BOD_3$ と $BOD_7$ に大きな差が見られたこと、 $BOD_3$ と $BOD_7$ の間には中程度の正の相関があるが、傾きが1.5であるため、 $BOD_3$ が高くなるほど両者の乖離が大きくなる傾向にあることから、海域におけるBOD測定では、3日間の放置期間が十分であるとは言えない結果となった。また、全体的に低い値で推移しているということもあり、 $BOD_3$ が $D-BOD_3$ を下回った地点が散見された。

ただし、図7に示すとおり、県北沿岸海域 (Ha-1) における $BOD_3$ とCODの間には、強い正の相関があることから、 $BOD_3$ は、海域の有機物の指標として有用となる可能性があり、引き続き検討が必要である。

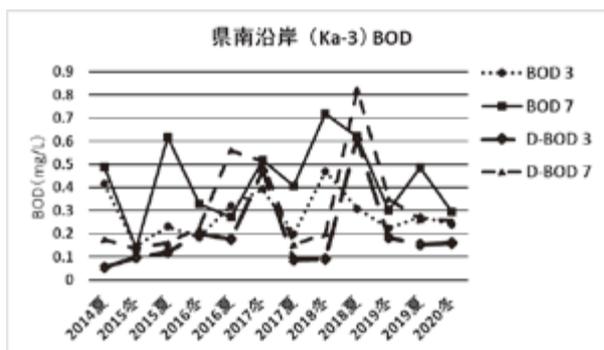
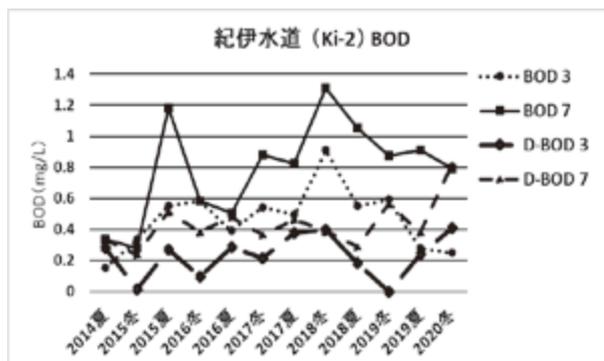
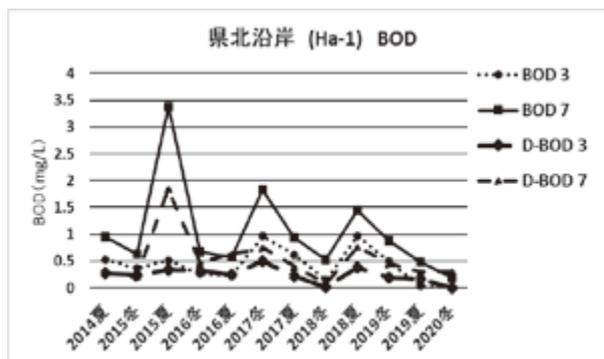


図5 BOD比較

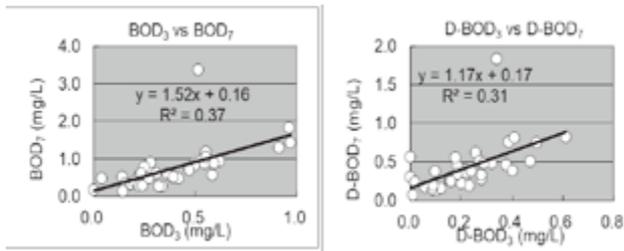


図6 BOD<sub>3</sub> (D-BOD<sub>3</sub>) と BOD<sub>7</sub> (D-BOD<sub>7</sub>) との比較

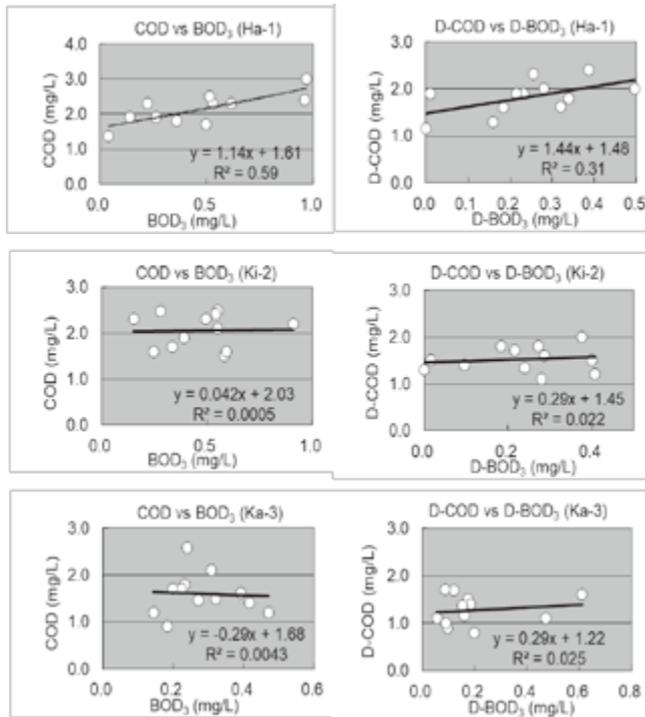


図7 BOD<sub>3</sub> (D-BOD<sub>3</sub>) と COD (D-COD) との比較

#### IV まとめ

徳島県沿岸域 3 地点における COD と関連項目について、既存のデータと併せて解析を行ったところ、次のことが分か

った。

本県の COD は近年横ばいで推移しているが、紀伊水道、瀬戸内海側では環境基準の超過が見られることもある。

本県の COD は D-COD の影響が大きい、D-COD によらず P-COD の増加に伴って COD が増加する年もある。これには植物プランクトンの細胞数増加が少なからず影響していると考えられる。

BOD<sub>3</sub> 及び BOD<sub>7</sub> の比較を行ったところ、3 日間の放置期間では不十分であると考えられるが、引き続きデータを蓄積し検討を進めたい。

**謝辞** 本試験研究を行うにあたり、共同研究を主導していただいた国立環境研究所の皆様へ深く感謝申し上げます。

#### 参考文献

- 1) 管生伸矢, 山本昇司, 岩佐博司: 徳島県沿岸海域における COD 関連項目の現状と傾向, 徳島県立保健製薬環境センター年報, 7, 32-36 (2017)
- 2) II型共同研究, 「茨城県沿岸海域公共用水域環境基準点における栄養塩類と COD に関連する有機物項目 (第3報) と有機態窒素の分解性の東京湾との比較」
- 3) 公共用水域及び地下水の水質測定結果 (平成14~23年度), 徳島県
- 4) 公共用水域及び地下水の水質測定結果 (平成24~29年度), 徳島県
- 5) II型共同研究, 2011-2014, 「沿岸海域環境の診断と地球温暖化の影響把握のためのモニタリング手法の提唱」報告書, 87-92