

### 3. 高知県沿岸の閉鎖性水域における多項目水質計を用いた鉛直分布測定結果とCOD等の関連項目について

田嶋 誠・西山泰彦\*

Vertical measurement studies with the use of the multiple water quality analyzer and The elaborate analysis such as chemical oxygen demand(COD)-related in the semi-closed water area of the Kochi Prefecture coastline.

Makoto Tajima, Yasuhiko Nishiyama

【要旨】 地方公共団体環境研究機関と国立環境研究所とのⅡ型共同研究<sup>1)</sup>の一環で、平成23年度に開始されたテーマ「沿岸海域環境の診断と地球温暖化の影響評価のためのモニタリング手法の提唱」において、高知県沿岸の閉鎖性海域である浦ノ内湾を中心に、多項目水質計を用いた水質調査を行ってきた。本報では、水温、塩分濃度、溶存酸素の鉛直分布とそれに関連するCOD等の有機物項目及び栄養塩類の測定結果について報告する。多項目水質計による測定結果からは、夏季には湾中央部から湾奥部にかけて貧酸素層がみられた。秋季に向けて改善していく傾向であったが、湾奥部では秋季でも貧酸素層が残存していた。冬季には、ほぼ全地点において貧酸素層の解消がみられ、春季からは、湾奥部において貧酸素層の形成がみられた。このことから、一年を通じて周期的な動きをもつことが予想された。

Key words：閉鎖性水域，溶存酸素，貧酸素水塊，多項目水質計，鉛直分布，Ⅱ型共同研究

#### 1. はじめに

高知県の南側に位置する土佐湾は直線的な海岸線と内部に深く入り組んだ、いわゆる閉鎖性海域との両方を併せ持つ。土佐湾中央部に位置する浦ノ内湾は県の代表的な閉鎖性海域であり、土佐湾に面する水面積12km<sup>2</sup>、奥行き約10km、湾幅400～1000mの東西に細長い湾である。湾口部の宇佐大橋付近（図1/st-10）で湾幅350m、水深3～5mと最も狭く閉鎖度指標は6.30<sup>2)3)</sup>である。また、湾中央部ではマダイを中心とした養殖業が行われている。“閉鎖性”という海面が穏やかであるという長所を有する反面、外海との海水交換能が低く滞水環境を生じやすい<sup>4)</sup>という短所を有することから、特に夏季において底層部での貧酸素層の形成が確認されている<sup>5)</sup>。本県では、沿岸海域での鉛直方向の水質形成の要因解明に資するため、浦ノ内湾及び外海の物部川河口沖の公共用水域常時監視地点において、多項目水質計による水質の鉛直分布測定を試みた。また、COD等の関連する有機物項目（以下「COD関連項目」という。）についても調査を行ったのでその結果を報告する。



図1 浦ノ内湾の調査地点図



図2 物部川河口沖の調査地点図

\*現衛生研究所

## 2. 調査概要

### 2.1 調査・採水時期

2011～2013年度にかけて調査をおこなった。本報では、2011年度（夏季・秋季・冬季・春季）と2013年度（夏季・秋季）に行った調査結果を中心に報告する。

### 2.2 調査地点

図1及び図2に調査地点を示す。類型指定は浦ノ内湾のst-9～15は生活環境項目に関しA類型、全窒素及び全りんに関しII類型である。また、仁淀川河口沖st-4及び物部川河口沖st-3における生活環境項目の類型はA類型である。浦ノ内湾内の地点st-12付近では養殖業が行われており、湾奥部にかけて底層の貧酸素化が問題視されている<sup>6)</sup>。

また、仁淀川河口沖付近のst-4と物部川河口沖のst-3は河川から流入する有機物による底層部の溶存酸素（以下「DO」という。）等への影響実態を調査した。

### 2.3 調査・分析方法

#### 2.3.1 塩分・水温・DO

塩分・水温・DOの測定にはHydrolab社 DataSonde DS-4型(多項目水質計、以下「水質計」という。)を用いた。船上から海中に向けて約10～30cm/sの速度で垂下させ、表層から海底まで測定を行った。

#### 2.3.2 COD関連項目・栄養塩類

COD関連項目・栄養塩類の測定については、国立環境研究所に分析を依頼した。

st-3, 4, 14, 15においてリゴ採水器を用いて採水した検体をろ過し、試水・フィルター類共に冷凍して送付後、各項目について分析を行っていただいた<sup>7)</sup>。

クロロフィルa (Chl a) の分析には450℃で4時間焼成処理した47mm径のガラス繊維フィルター-GFCを用いて1000mL吸引ろ過したものをホモジナイザーを用いてアセトン抽出を行い、遠心分離・ろ過後にフォトダイオードアレイ検出器 (SPD-M20A, 島津製作所) 付き高速液体クロマトグラフィー (送液ポンプ LC-6A, 制御部 SCL-6B, 島津製作所) にて分析。カラムにはODS逆送カラム (Inertsil ODS-4, カラム長 250mm×4.5mm径, 粒子径 5 μm, GLサイエンス) を用いた。

得られたろ液は溶存性のCOD (D-COD), 有機炭素 (DOC), 全窒素 (DTN) ・全りん (DTP), 硝酸態・亜硝酸態窒素 ( $\text{NO}_3\text{-N} \cdot \text{NO}_2\text{-N}$ ), アンモニア態窒素 ( $\text{NH}_4\text{-N}$ ), リン酸態りん ( $\text{PO}_4\text{-P}$ ), 珪酸塩 (シリカ:  $\text{SiO}_2$ ) の分析に用いた。DOCは6 mol/Lの塩酸を体積比で1%添加し、窒素で曝気して無機溶存性炭素を除去した後にTOC計 (TOC-5000A, 島津製作所) を用いて測定した。窒素・りん類・珪酸はオートアナライザー (TRAACS-800, ピーエルテック) を用いて測定を行い、DTNとDTPについては、ろ過海水にペルオキシ二硫酸カリウム液を添加後、オートクレーブ処理したものを測定器に供した。

懸濁性有機炭素 (POC) は海水を450℃で4時間焼成した25mm径のガラス繊維フィルター-GFFを用いて1000mL吸引ろ過したものを70℃で一晩乾燥後、デシケータ内で塩酸原液から生じる雰囲気に一晩曝露し、元素分析計 (FRASH2000, サーモフィッシャーサイエンティフィック) を用いて測定を行った。

## 3. 結果と考察

### 3.1 水質計による鉛直分布測定結果

#### 3.1.1 浦ノ内湾内における塩分・水温・DO (2011年度)

2011年度における、浦ノ内湾内st-9～15の各地点における塩分・水温・DOの鉛直分布 (降下時のみ) を図3～6 (夏季・秋季・冬季・春季の順) に示す。なお、この測定結果は、地点によっては水質計の校正が正常に行われていなかった可能性があるため、ここでは定量的な議論は行わず、定性評価に留めた。

夏季 (7月) には湾中央部から奥部のst-11～15において底層部での貧酸素層が確認され、底層に近付くにつれてDOが加速度的に低下する傾向がみられた (図3)。

秋季 (11月) になると湾中央部st-11～13では解消する傾向がみられたが、湾奥部st-14, 15では貧酸素層が残っていた (図4)。

冬季 (1月) になると湾奥部においても貧酸素層の解消が認められ (図5), 春季 (3月) には底層部に向かってDOの低下がみられた (図6)。以上のことから、滞水環境で出現する貧酸素層の形成・消滅という四季変化の傾向が浦ノ内湾でも確認された。

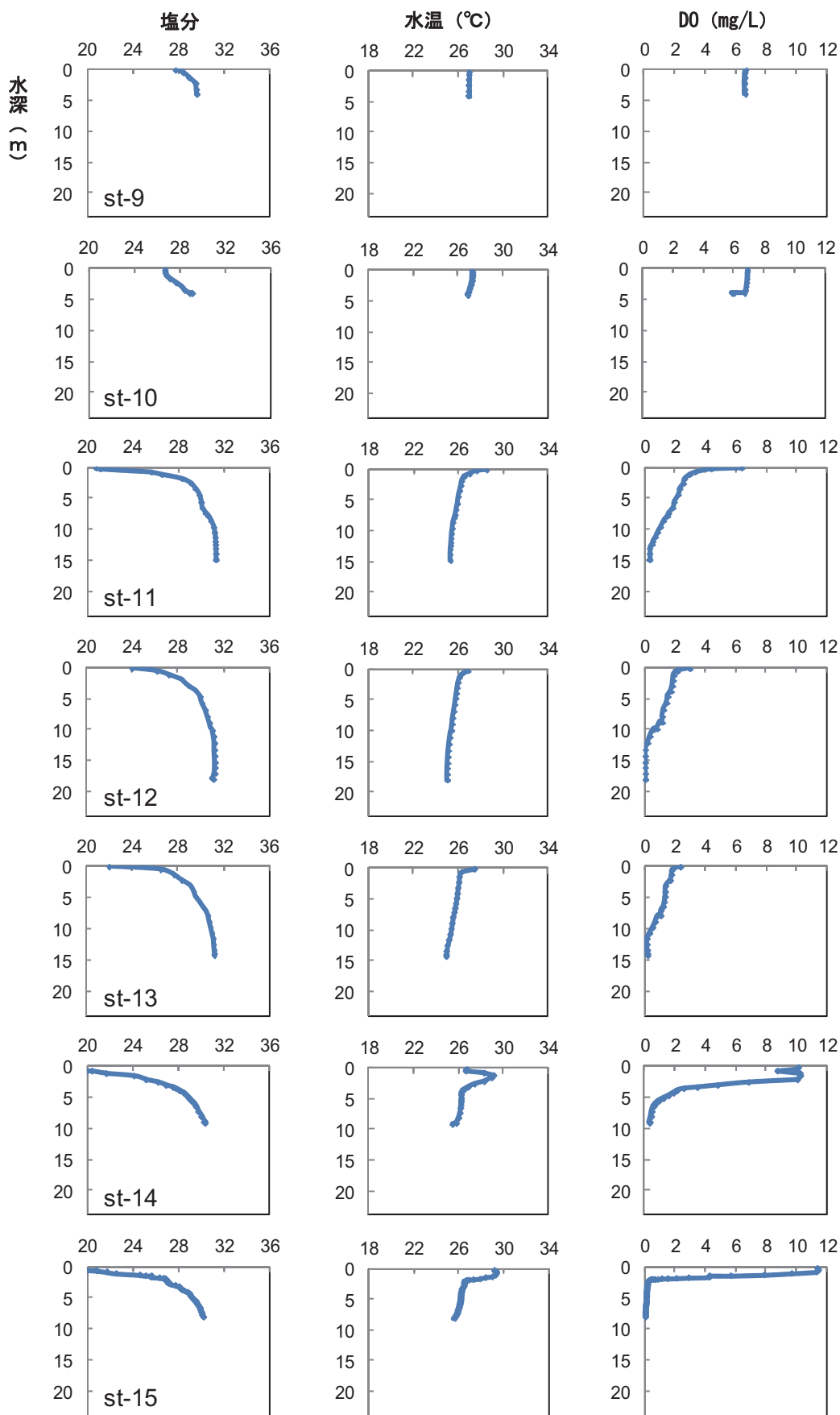


図3 浦ノ内湾内における塩分・水温・D0 (夏季/2011年7月9時~11時)  
調査日の潮汐 (干潮9時, 満潮16時)

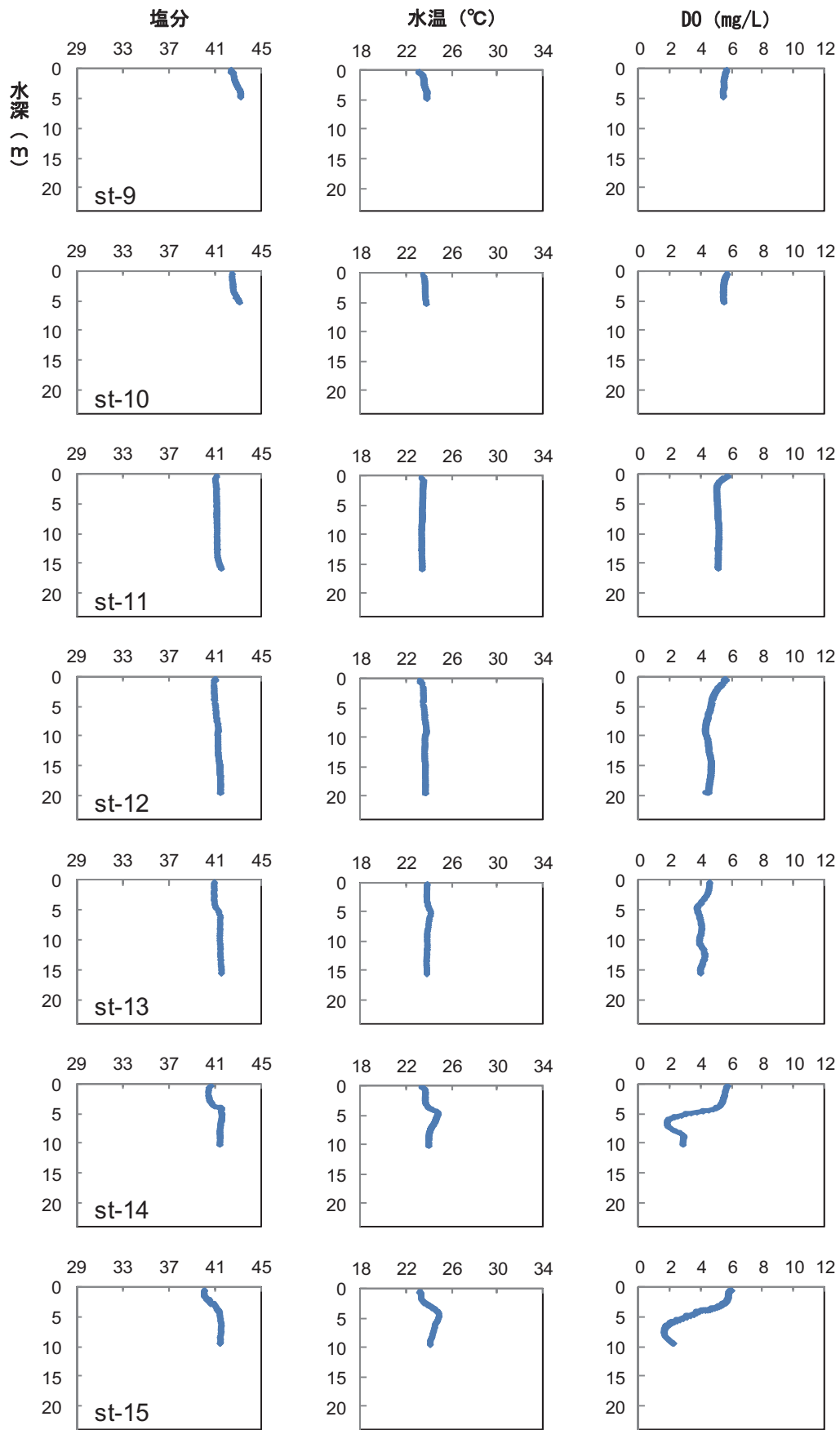


図4 浦ノ内湾内における塩分・水温・DO (秋季/2011年11月9時~11時)  
調査日の潮汐 (満潮10時, 干潮15時)

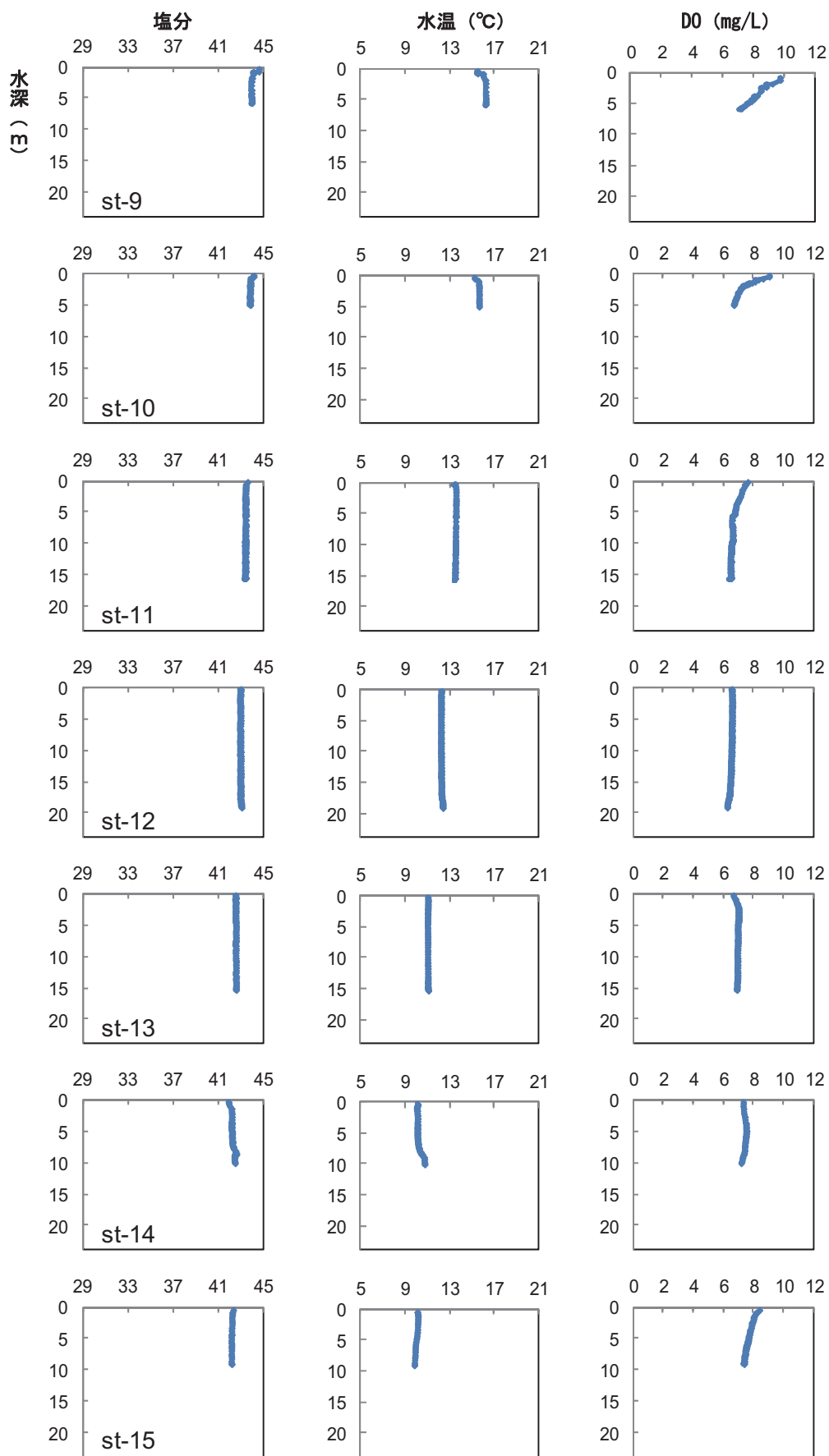


図5 浦ノ内湾内における塩分・水温・DO (冬季/2012年1月9時~11時)  
調査日の潮汐 (干潮5時, 満潮11時)

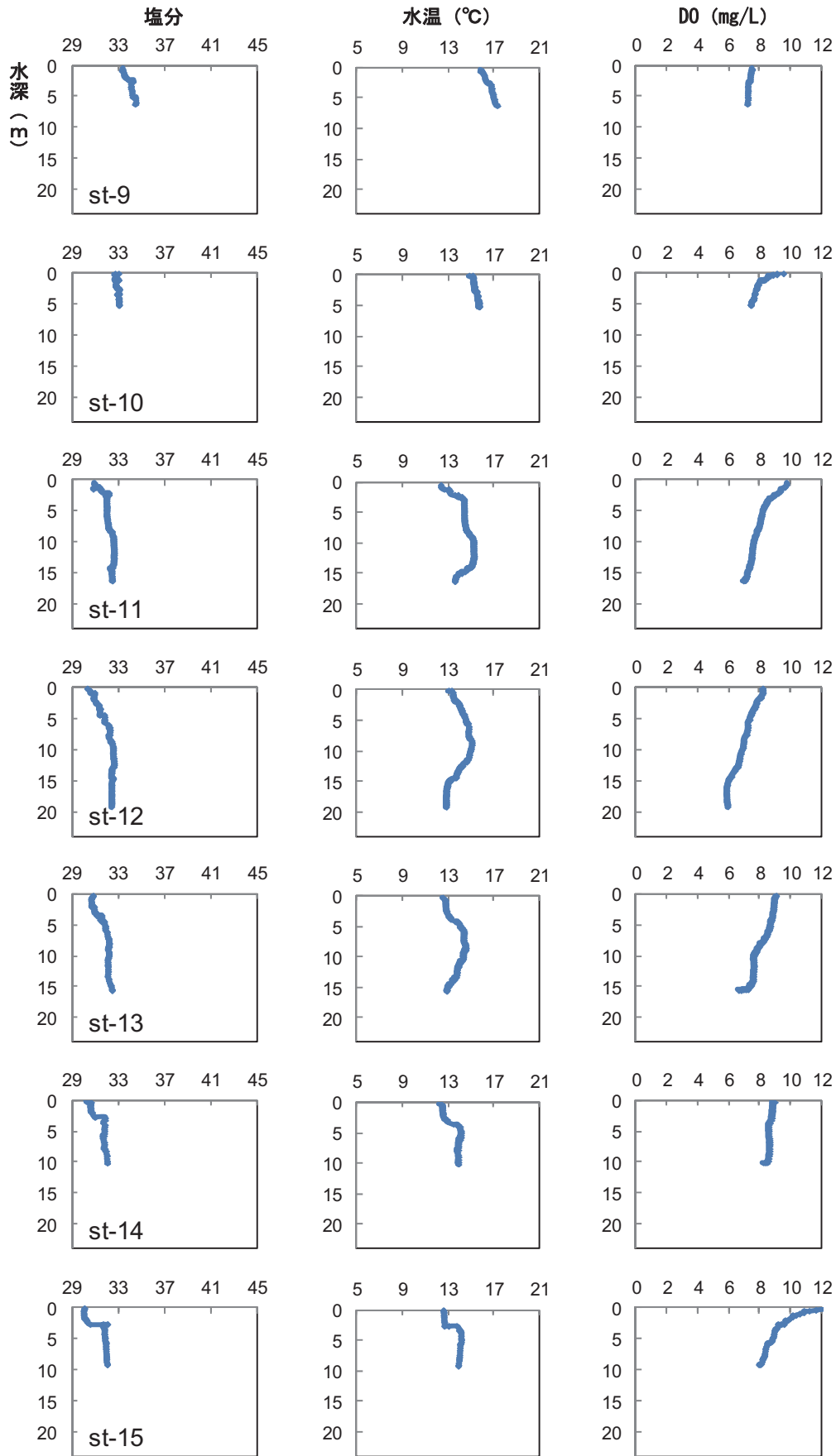


図6 浦ノ内湾内における塩分・水温・DO (春季/2012年3月9時~11時)  
調査日の潮汐 (満潮8時, 干潮14時)



### 3.1.2 浦ノ内湾内における塩分・水温・DO (2013年度)

2013年度における、浦ノ内湾内st-9～15の各地点における塩分・水温・DOの鉛直分布（降下時・上昇時の両結果）を図7（夏季/7月）、図8（秋季/11月）に示す。

夏季には、2011年度の測定結果と同様に湾中央部から奥部にかけて、貧酸素層が確認され、最も水深の深いst-12では19.8m(水深)-0.8mg/L(DO)であった。このとき、湾奥部の表層・中層部では赤潮とみられる懸濁物が大量に浮遊していた。

秋季には、ほぼ全地点において貧酸素層が改善傾向にあることが認められた。しかし、湾最奥部では秋季でも、st-14で9.9m(水深)-4.3mg/L(DO)、st-15で8.9m(水深)-4.0mg/L(DO)と低濃度の層が確認された。st-14,15の両地点では夏季・秋季とも水深約5～7m付近で、水温や塩分濃度分布に特異な変化が示されている。特に、秋季の調査では水深7m付近で底層に向けて水温上昇があるなど水温・塩分・DOが急変している。これは陸域側から何らかの影響を受けている可能性もあり、今後さらに継続調査していく予定である。

また、夏季・秋季の全地点において水質計の降下時の測定結果と上昇時の測定結果でずれが生じた。特に夏季のst-11～15はそれが顕著にみられ、差の多いところではDO：約3～5mg/Lのずれがみられた。

水質計を昇降させる短時間に水塊の移動があったとは考えにくい。これは水質計の昇降速度に測定系の応答速度が追従しきれずに生じるヒステリシスが原因であると推測される。特に水質計が着底した際の衝撃による底泥の巻き上げが、より大きなヒステリシスを生み出す原因になっていると考えられる。

### 3.1.3 仁淀川河口沖及び物部川河口沖における塩分・水温・DO

仁淀川河口沖st-4及び物部川河口沖st-3における塩分・水温・DOの2011年度（冬季）及び2013年度（夏季・秋季）の結果を図9に示す。st-4の表層では夏季・秋季を通じて淡水の流入が示唆される低塩分層が確認された。夏季には両地点ともに表層と底層との温度差が確認された。

また、今回は、年間を通じた調査を行うことができなかったが、2011年度冬季、2013年度夏季・

秋季の3回の調査では、底層の貧酸素化は確認されなかった。このため、河川から流入した有機物が河口付近の海底に沈降することによる影響は小さいものと考えられるが、今後、調査回数を増やして確認したい。

## 3.2 水質分析結果

今回、各地点において採取した試水・ろ紙は、国立環境研究所地域環境研究センターに分析を依頼し、分析データ（COD関連項目・栄養塩類）を提供していただいたので、その結果を報告する。

### 3.2.1 公共用水域常時監視結果とCOD関連項目

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2002～2011年度（10年間）におけるCODの公共用水域常時監視結果<sup>8)</sup>を図10に示す。

移動平均（12ヵ月）を取り、その単回帰直線を取ったところ、st-15については一定の傾向がみられ、ほぼ横ばい傾向であった。

また、3地点ともに夏季に高い値となる傾向にあるため、本調査で採水したもののうち夏季に採水したCOD関連項目を表1に示した。全項目において湾内st-15が他の2地点より高い傾向を示し、その内訳として、表層・中層におけるP-COD（懸濁性COD：CODからD-COD（溶存性COD）を差し引いたもの）、POC（懸濁性有機炭素）、Chl aの項目においてより顕著に表れた。前述のとおり、当該調査時点において赤潮とみられる懸濁物が浮遊しており、懸濁性有機物の多くを占める植物プランクトンがCOD値の上昇の一因であると考えられた。

### 3.2.2 栄養塩類

栄養塩類の測定結果を表2に示す。湾内st-14及び15において溶存性の全リン（DTP）及び珪酸塩が高い傾向にあり、逆に亜硝酸性窒素は低く、硝酸性窒素については検出されなかった。これらは内部生産が原因と推定されるが、水温やDOと併せて継続調査する予定である。

また、仁淀川河口沖st-4の表層付近では、2年を通じ硝酸性窒素、珪酸塩が高い傾向がみられた。今回の調査では、前述のとおり、st-4の表層において河川水の流入が示唆される低塩分層がみられたことから、これらの栄養塩についても河川由来のものと推定された。

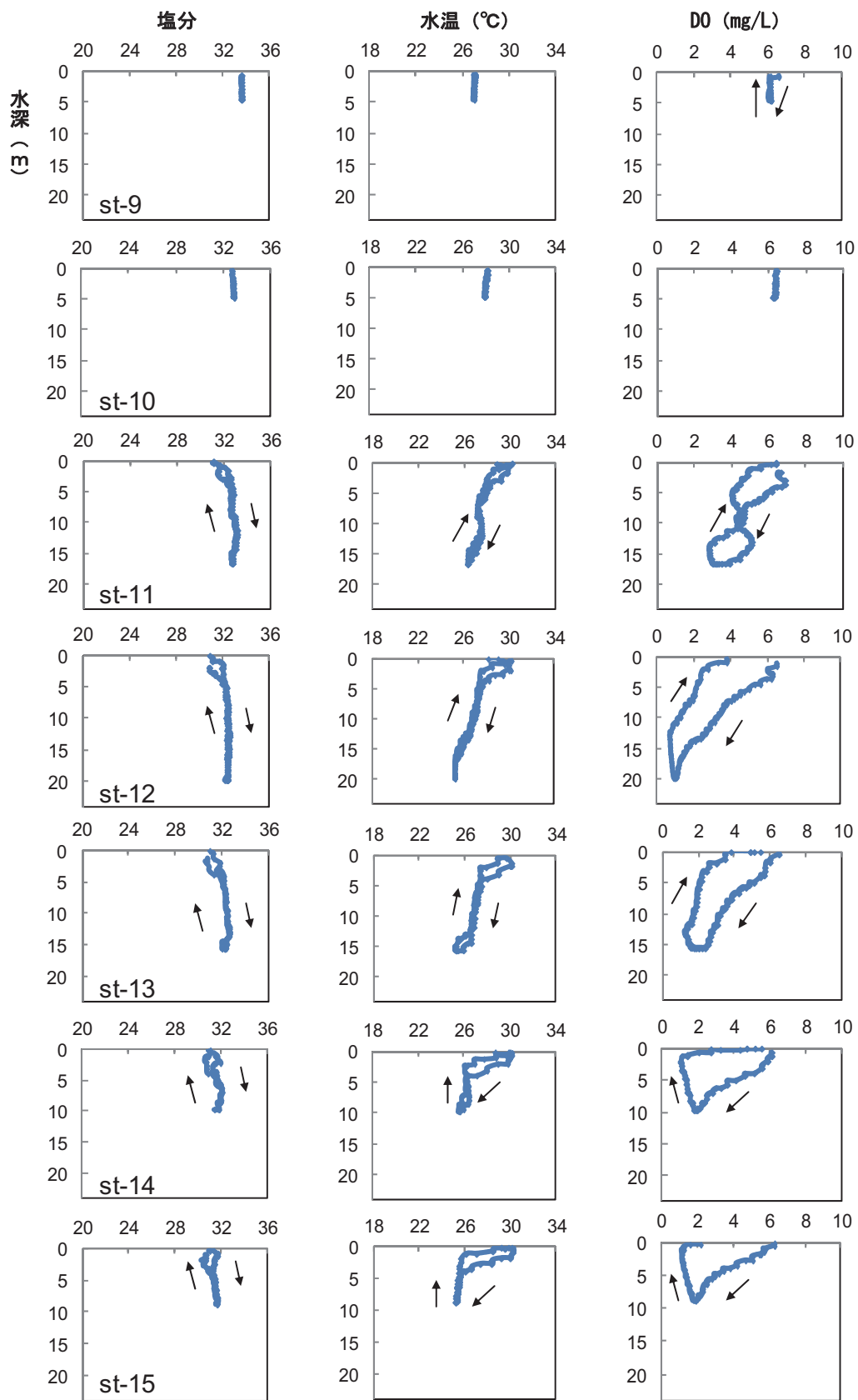


図7 浦ノ内湾内における塩分・水温・DO (夏季/2013年7月24日9時~11時)  
調査日の潮汐 (大潮, 満潮6時, 干潮13時)



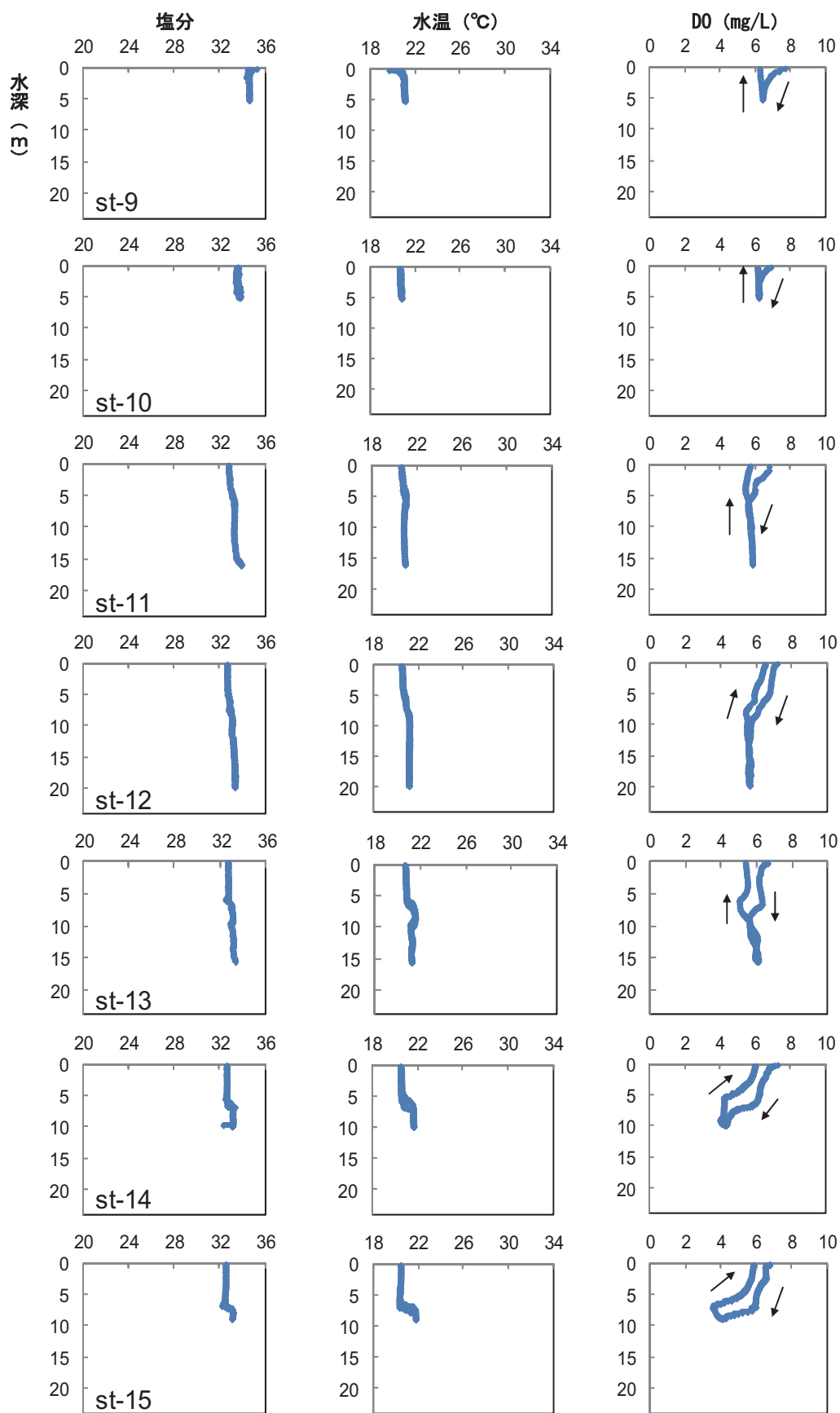


図8 浦ノ内湾内における塩分・水温・DO (秋季/2013年11月9時~11時)  
調査日の潮汐 (大潮, 満潮6時, 干潮12時)

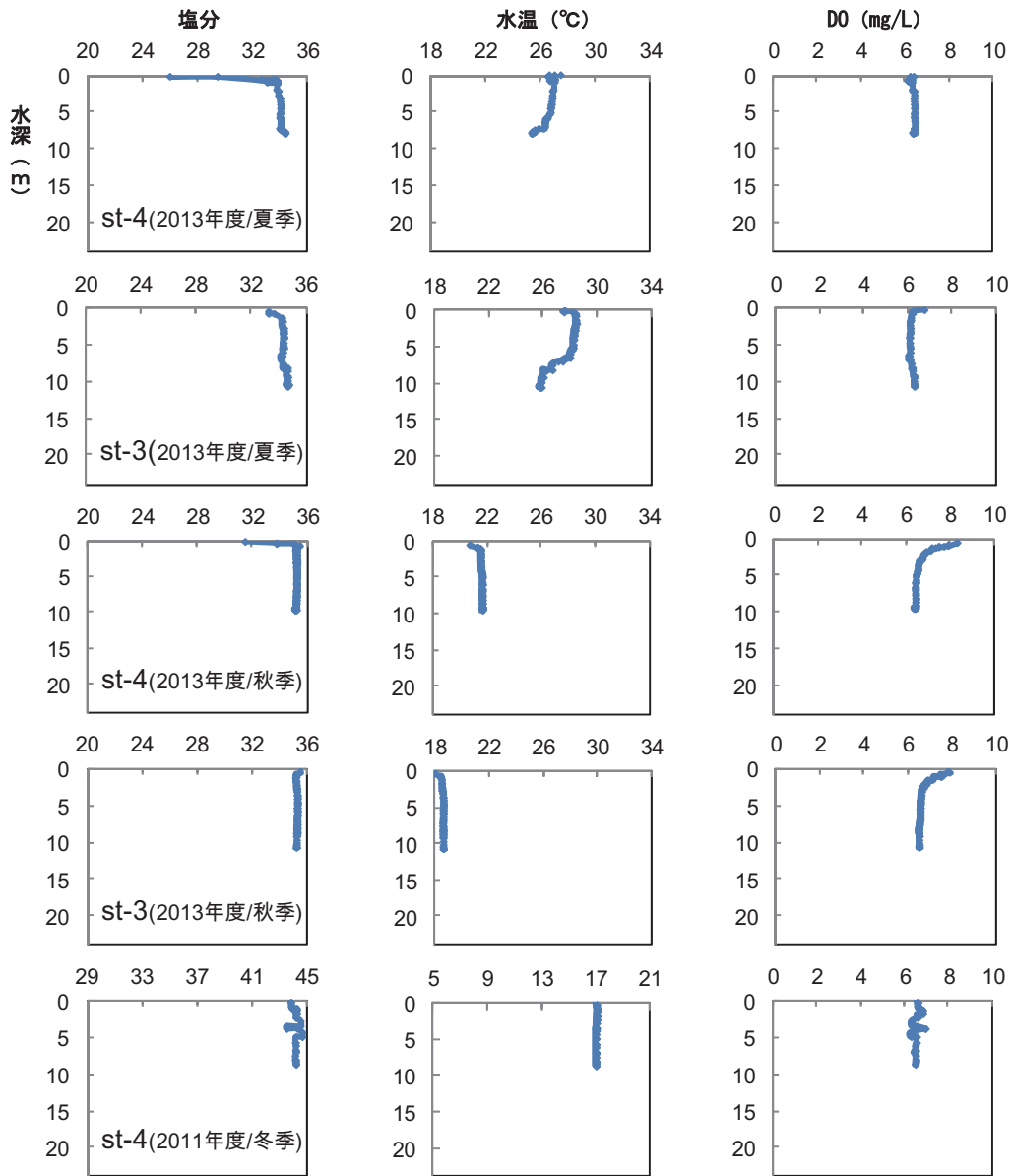


図9 仁淀川河口沖及び物部川河口沖の塩分・水温・DO  
(夏季・秋季/2013年度及び冬季/2011年度)

表1 仁淀川河口・物部河口沖・浦ノ内湾内におけるCOD関連項目 (夏季/2013年7月)

地点	採水層	COD	D-COD	P-COD (COD-D-COD)	DOC	POC	DOC+POC	Chl <i>a</i>
物部川河口沖	st-3 表層	1.5	2.1	-0.6	1.1	0.12	1.3	0.78
	中層	1.8	1.8	0.0	1.2	0.17	1.4	0.62
	底層	1.9	1.8	0.1	0.93	0.12	1.0	0.55
仁淀川河口沖	st-4 表層	2.0	1.6	0.4	1.0	0.11	1.1	1.6
	中層	2.4	2.2	0.2	1.3	0.15	1.4	1.1
	底層	2.4	1.8	0.6	1.0	0.16	1.2	1.2
浦ノ内湾 奥部	st-15 表層	5.5	3.2	2.3	1.4	0.52	1.9	5.4
	中層	4.7	3.7	1.0	1.8	1.4	3.3	12
	底層	2.7	2.7	0.0	1.1	0.39	1.5	1.0

COD関連項目\* (有効数字2桁, 単位はChl *a*はμg/L,他は全てmg/L.)

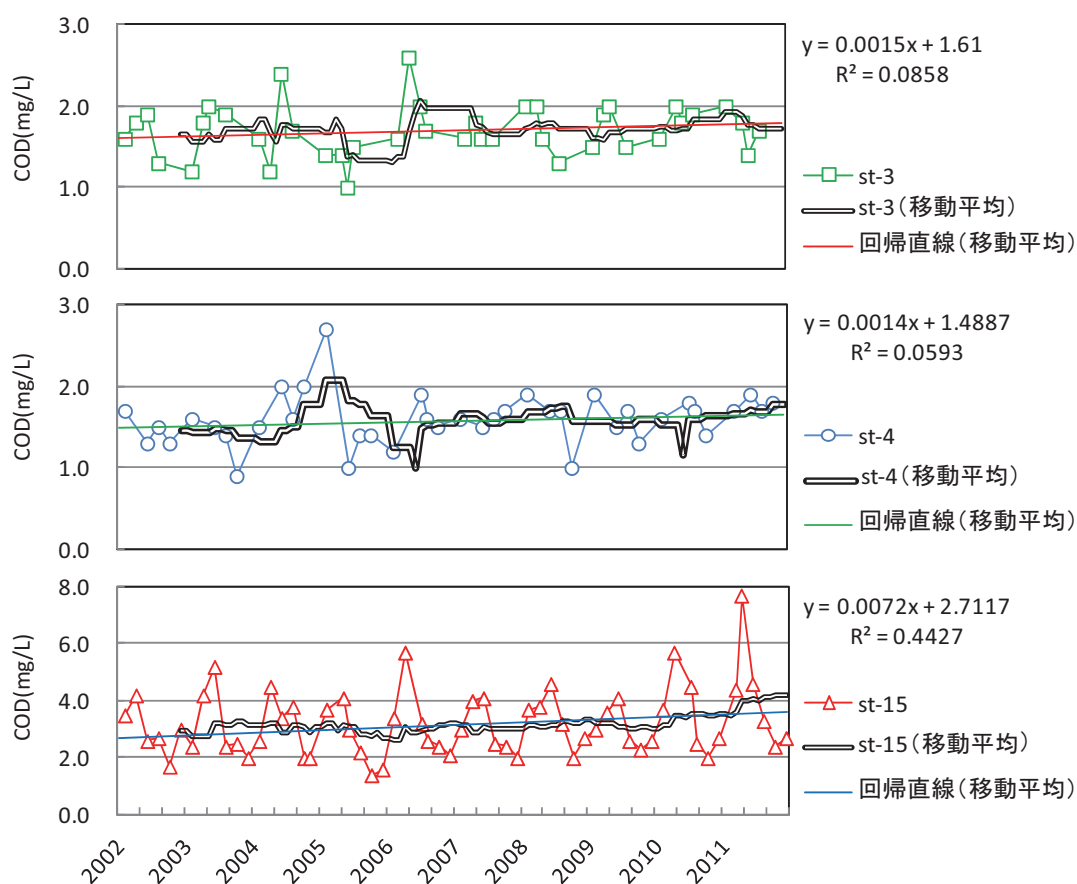


図10 物部河口沖・仁淀川河口沖・浦ノ内湾内の10年間に渡るCODの変遷（2002～2011年度）

表2 仁淀川河口・物部河口沖・浦ノ内湾内における栄養塩類（夏季/2012・2013年度）

地点	年度/月	採水層	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>	
物部川河口沖	2012/7	表層	4.9	0.76	N.D.	130	N.D.	3.4	540	
		中層	1.5	0.93	N.D.	150	N.D.	4.8	540	
		底層	1.0	0.83	0.85	300	N.D.	4.5	260	
	2013/7	表層	36	0.92	1.6	140	1.9	4.9	890	
		中層	9.5	0.62	3.5	150	0.58	4.5	350	
		底層	N.D.	0.30	N.D.	100	0.47	4.0	140	
仁淀川河口沖	2012/7	表層	84	1.5	N.D.	270	1.2	7.3	4500	
		中層	1.9	0.82	N.D.	150	N.D.	4.2	480	
		底層	N.D.	0.56	N.D.	130	N.D.	5.5	270	
	2013/7	表層	52	0.96	0.39	150	3.3	6.7	2000	
		中層	9.8	0.53	5.9	190	1.6	5.6	600	
		底層	N.D.	0.28	0.006	120	0.65	5.0	240	
浦ノ内湾 奥部	2013/7	表層	N.D.	0.27	N.D.	150	2.0	11	1200	
		中層	N.D.	0.24	N.D.	180	1.6	12	1200	
		底層	N.D.	0.28	6.9	140	13	18	1700	
	st-15	2013/7	表層	N.D.	0.26	N.D.	150	3.0	13	1300
			中層	N.D.	0.28	3.2	160	2.2	13	1300
			底層	N.D.	0.19	80	220	32	36	2100

(有効数字2桁, 単位は全てはμg/L.)

#### 4.まとめ

##### 4.1 水質計による鉛直分布測定結果について

###### 4.1.1 浦ノ内湾内の測定結果

夏季には湾中央部から湾奥部にかけて貧酸素層がみられ、秋季に向けて改善していく傾向であったが、湾奥部では秋季でも貧酸素層が残存していた。冬季には、ほぼ全地点において貧酸素層の解消がみられ、春季からは、湾奥部において貧酸素層の形成がみられた。このことから、一年を通じて周期的な動きをもつことが予想された。

また、測定の際、水質計の降下時と上昇時で測定結果のずれがみられた。水質計の昇降速度に測定系の応答速度が追従しきれないことが一因であると推定される。

###### 4.1.2 仁淀川河口沖・物部川河口沖の測定結果

2013年度夏季・秋季の測定結果からは底層部での貧酸素層は確認されなかった。また、2011年度冬季の仁淀川河口沖での測定結果からも貧酸素層は確認されなかった。

##### 4.2 水質分析結果

###### 4.2.1 浦ノ内湾内について

公共用水域常時監視測定結果からCODはほぼ横ばい傾向にあり、夏季に高い値となる傾向にあった。また、COD関連項目の測定結果から、湾奥部の表層・中層において懸濁性COD(P-COD)、懸濁性有機炭素(POC)、Chl aの値が高い傾向にあったことから、内部生産がCOD値の上昇に一部影響していると考えられた。湾奥部では、溶存性の全リン(DTP)及び珪酸塩が高い傾向にあり、亜硝酸性窒素は低く、硝酸性窒素については検出されなかった。

###### 4.2.2 仁淀川河口沖・物部川河口沖について

公共用水域常時監視測定結果から10年間を通じてCOD値はほぼ横ばいであった。また、仁淀川河口沖の表層部に、河川由来と推定される比較的高濃度の硝酸態窒素、珪酸塩が確認された。

##### 謝辞

最後に、分析・ご助言をいただきました独立行政法人国立環境研究所・地域環境研究センターの牧秀明様、公共用水域の水質測定に携わられた諸先輩方をはじめ、ご協力いただきました皆様に深く感謝いたします。

##### 参考文献

- 1) 独立行政法人国立環境研究所HP: <http://www.nies.go.jp/kenkyu/chikanken/bosyu/bessil-23.html>
- 2) 白木恭一ら: 浦ノ内湾の水質調査 高知県環境研究センター所報(平成8年)
- 3) (公財)国際エメックスセンターHP: <http://www.emecs.or.jp/closedsea-jp/closedsea-jp.htm>
- 4) 山本潤: 寒地土木研究所報告 第129号(平成19年1月)
- 5) 宗景志浩ら: 浦の内湾のDO収支と貧酸素水塊の形成および消滅機構
- 6) 環境省: 底層DO目標値について [基本的考え方及び設定結果]
- 7) 牧秀明: 茨城県沿岸海域公共用水域常時監視地点におけるCODと関連する有機物項目について
- 8) 高知県: 公共用水域及び地下水の水質測定結果(2002~2011年度)