

2017～2018 年度

瀬戸内海の環境保全・創造に係る
研究委託事業

栄 養 塩 濃 度 の 管 理 に よ る
C O D へ の 影 響 に 関 す る 研 究

瀬戸内海環境保全知事・市長会議

1 小課題① 瀬戸内海における環境基準達成と栄養塩管理に関する研究

(1) 研究背景及び目的

瀬戸内海は、陸域からの栄養塩負荷が削減された結果、赤潮発生件数は最盛期の1/3に減少し、海水中の栄養塩（窒素およびリン）濃度も徐々に減少している。しかし水質は改善されたものの、一方ではノリの色落ちや漁獲量の低下、藻場の減少等の問題が生じてきており、生物多様性・生産性が高かったかつての豊穡の海を取り戻すには未だ至っていない。このような状況下で、近年では幾つかの水処理施設において栄養塩濃度管理運転が実施され始めている。栄養塩濃度管理運転にあたっては、各水域で設定されている環境基準（COD 及び栄養塩）を遵守しつつ適切に実施するための知見が必要であるが、現状ではそれらは不足している。

そこで栄養塩類濃度管理等に伴う栄養塩供給が、環境基準項目に対してどの程度影響を及ぼすのか解明することを目的として、小課題①「瀬戸内海における環境基準達成と栄養塩管理に関する研究」を設定した。

(2) 公募研究課題の設定

上記の小課題について研究課題を公募し選定した。公募研究課題の選定にあたっては、小課題が栄養塩類濃度管理等に伴う環境基準項目（COD 及び栄養塩）に対しての影響解明を目的としていることから、公募研究課題が栄養塩管理運転を実施中の水域を対象としていることを採択の条件とした。なお瀬戸内海においても栄養塩濃度管理の実施事例が少ないことを勘案し、調査対象を瀬戸内海に限定せず公募した。ただし公募研究課題の成果が瀬戸内海に対して適用できる内容を含んでいることを採択の条件とした。さらに近年の COD の達成状況を踏まえ、難分解性 COD も調査対象として含む公募研究課題を選定した。

その結果、

①－1「季別運転を行う下水処理場の放流水に含まれる栄養塩類の動態と放流先海域における栄養塩類及び COD に関する研究」（実施機関：福岡県保健環境研究所）及び

①－2「播磨灘の海水中の形態別 CNP 比とシミュレーションモデルによる効果的な栄養塩供給の探索」（実施機関：（公財）ひょうご環境創造協会兵庫県環境研究センター）

の2つの研究課題を採択した。

これらの研究課題について、平成29年度から平成30年度の2年間にかけて実施した。

(3) 公募研究の趣旨、目的、概要について

ア 季別運転を行う下水処理場の放流水に含まれる栄養塩類の動態と放流先海域における栄養塩類及び COD に関する研究

閉鎖性水域である有明海においては、瀬戸内海同様ノリ養殖が盛んであるが、近年、ノリの色落ちが問題となっている。ノリの色落ちの原因として、陸域からの栄養塩供給の減少や大型珪藻類の増殖に伴う栄養塩消費の競合などによる栄養塩不足が指摘されている。

そこで、その対策として有明海を放流先とする一部の下水処理場において季別運転（栄養塩類増加運転）による栄養塩類の供給が平成 16 年から開始され、平成 28 年度末時点では 6 箇所で開催されている。しかし、季別運転を行う下水処理場放流水に含まれる栄養塩類の形態別の詳細な動態調査や、環境基準項目である COD への影響については、詳細な検討はなされていない。加えて、季別運転に伴う放流水由来の難分解性有機物に関する検討はなされていない。

そこで本研究では、季別運転が長期間行われている有明海をモデルケースに、季別運転による栄養塩類及び COD（難分解性 COD を含む）の供給に関する知見を集積し、その有効性について調査することで、瀬戸内海における適切な栄養塩管理に資する情報を提供することを目的とした。

イ 播磨灘の海水中の形態別 CNP 比とシミュレーションモデルによる効果的な栄養塩供給の探索

播磨灘では、これまでに養殖ノリへの栄養塩供給を目的とし、下水処理施設による放流水の栄養塩管理運転が実施されてきたが、現在では、魚介類のためにも実施されるようになってきている。魚介類の生長に必要とされるのは、植物プランクトンを含む粒状有機物であり、溶存有機物はほとんどが微生物ループによって魚介類のエサにつながらずに難分解性有機物を生成すると考えられている。そのため、栄養塩供給による有機物への影響を把握するには、粒状態と溶存態に分けて解析する必要があるが、形態別の水質データが不足しているのが現状である。

本小課題では、まず、栄養塩管理運転として硝化抑制を実施している明石市二見浄化センターを対象とし、管理運転中の周辺海域の COD、難分解性 COD 及び形態別の CNP 濃度について、通常運転期間や播磨灘沖の水質と比較解析することにより、管理運転による影響を把握した。

次に、上記調査から得られた情報を反映させたシミュレーションモデルを用いて、二見浄化センター等の下水処理施設による管理運転が播磨灘の有機物及び栄養塩の海水中濃度に与える影響を把握し、さらに、播磨灘の粒状有機物を選択的に増加させるための栄養塩の供給方法について探索することで、今後の栄養塩管理に資する情報を得ることを目的とした。

(4) 得られた知見等について

ア 季別運転を行う下水処理場の放流水に含まれる栄養塩類の動態と放流先海域における栄養塩類及び COD に関する研究

浄化センター放流口が存在する堂面川（有明海流入河川）の T-N 負荷量、T-P 負荷量、COD 負荷量について調査したところ、浄化センター由来の T-N 負荷量の割合は、硝化抑制期では 87～94%、硝化促進期では 65～73%を占めていた。また、浄化センター放流水の形態別 N の主成分は、硝化抑制期は $\text{NH}_4\text{-N}$ 、硝化促進期は $\text{NO}_3\text{-N}$ であった。浄化センターからの T-N 負荷量は硝化抑制期に硝化促進期の約 2.4 倍であった。一方で、T-P 負荷量のうち浄化センター由来の T-P 負荷量の割合は、硝化抑制期では 40～85%、硝化促進期では 35～81%を占めていたが、両期間で顕著な傾向は見られなかった。COD 負荷量については、浄化センター由来の負荷量の割合は、硝化抑制期では 55～76%、硝化促進期では 26～53%を占めていた。



図1 調査地点の概要



図2 栄養塩類等の分布及び難分解性 COD 調査地点（陸側採水）



図3 栄養塩類等の分布及び難分解性 COD 調査地点（海側採水）

硝化抑制時の河川下流方向への窒素の状況についてみると、 $\text{NH}_4\text{-N/T-N}$ 及び $\text{NO}_3\text{-N/T-N}$ がフラップゲート（堂面川への放流口）付近から河口までほぼ一定の値を推移していたことから、浄化センター放流水に含まれる栄養塩類は少なくとも河口まで到達していることが確認された。ただし、浄化センター放流口から最近傍の環境基準点において、COD、T-N 及び T-P ともに季別運転による環境基準値への顕著な影響は見られなかった。

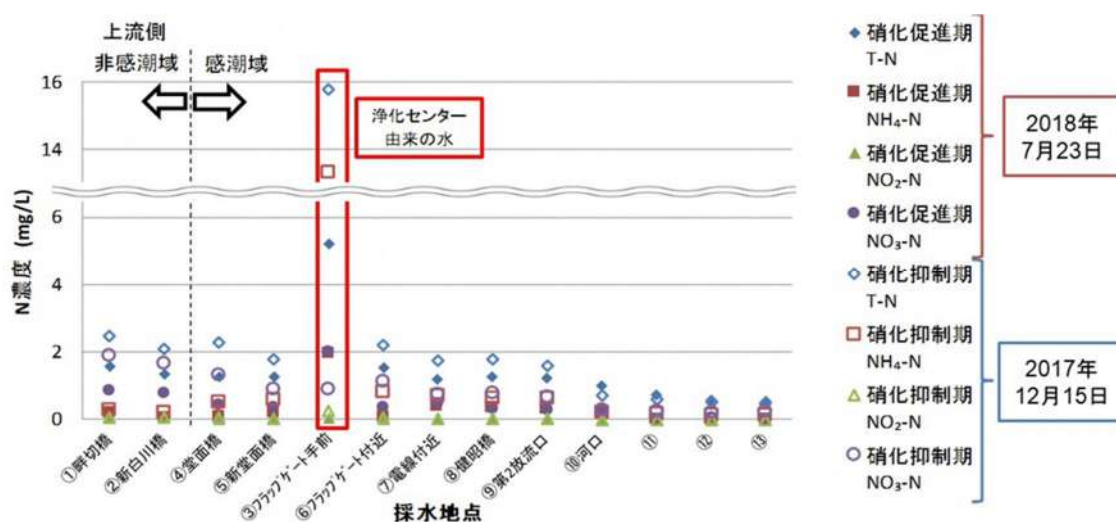


図4 採水地点毎の T-N 及び形態別 N 濃度

難分解性 COD について調査したところ、硝化抑制期には、硝化促進期と比較して、フラップゲートより下流側において難分解性 COD が高かったことから、浄化センターの硝化抑制運転による難分解性 COD の増加の可能性が示唆された。ただし本結果は硝化促進期・抑制期とも各1回の試験結果であり、季別運転と難分解性

有機物との関係性については引き続き慎重にモニタリング等を実施する必要がある。

また本調査のように難分解性有機物を対象とする場合、特殊な検体（NO₂-N を多く含む処理水等）を扱うこととなるため、その評価手法の確立が今後の重要な課題である。

上流  河口	硝化促進期			硝化抑制期		
	地点番号	補正後COD (mg/L) 難分解性		補正後COD (mg/L) 難分解性		COD率%
		0日目	100日目	0日目	100日目	
		COD率%		COD率%		
①	6.2	2.9	47	4.4	1.5	34
③	10.6	4.6	43	10.7	5.4	50
⑥	6.8	3.1	46	3.8	2.1	55
⑩	5.1	3.1	61	2.3	1.9	83

表1 0日目補正後COD、100日目補正後COD（難分解性COD）及び難分解性COD率

イ 播磨灘の海水中の形態別 CNP 比とシミュレーションモデルによる効果的な栄養塩供給の探索（調査地点：図2）

二見浄化センター（FS）の栄養塩管理運転による影響について、2017年10月から1年間、二見浄化センター排水と周辺海域の水質を調査した。その結果、FS排水は硝化抑制によってNH₄-N濃度が上昇したが、COD濃度の増減はなかった。

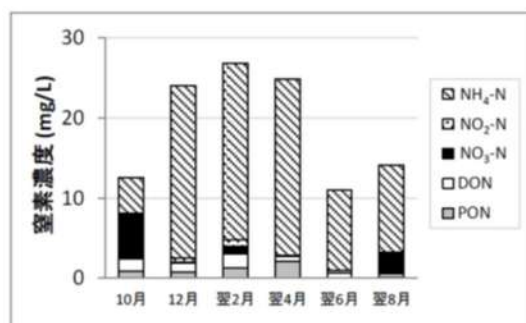


図5 FS排水中の窒素濃度

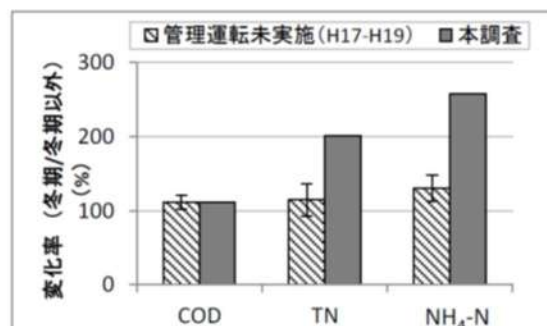


図6 FS排水水質の冬季変化率

FS 周辺海域の常時監視地点では、硝化抑制期間中の窒素濃度は、最寄りの Stn.1 のNH₄-N濃度が上昇する場合もみられたが、硝化促進時に対して統計的な有意差はなかった。COD 濃度については、いずれの地点でも FS の硝化抑制期間中に上昇するような傾向はみられなかった。また、RCOD/COD 比にも増加傾向はなく、有機物の難分解化に与える影響も特にみられなかった。海域では、潮流や他の排出源の影響を複合的に受けており、二見浄化センター排水の影響のみを評価することはできないものの、常時監視地点の水質に与える二見浄化センター排水の影響は、他の要因に比べて大きくないことが考えられる。

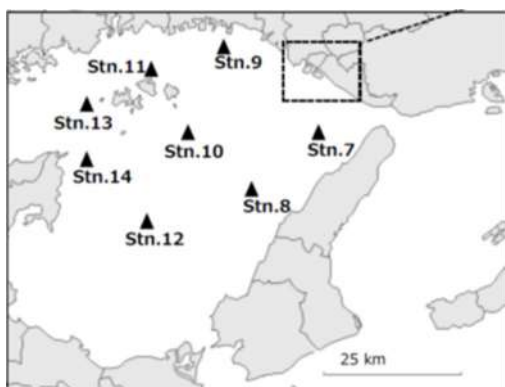


図7 測定地点

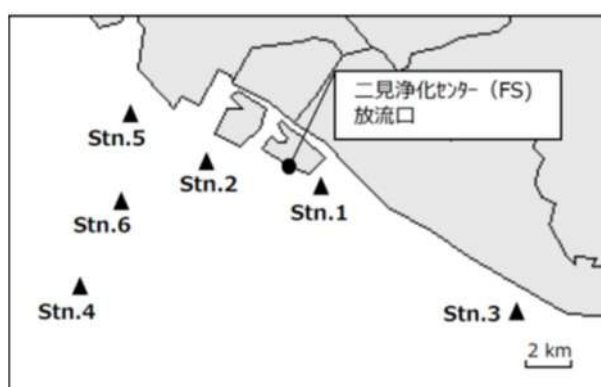


図8 測定地点

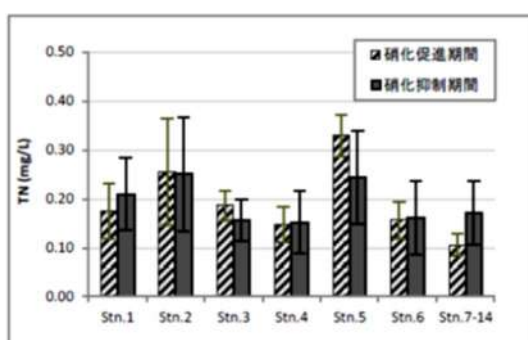


図9 各地点の TN 濃度

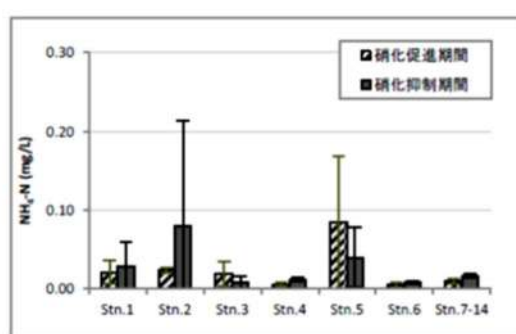


図10 各地点の $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度

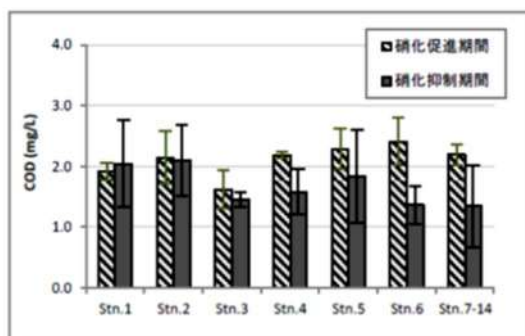


図11 各地点の COD 濃度

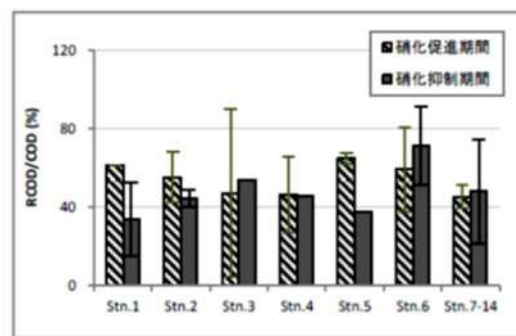


図12 各地点の RCOD/COD 比

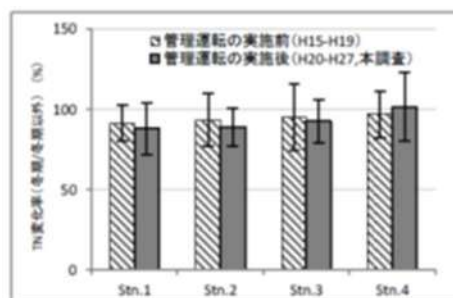


図13 管理運転実施前後の
TN 変化率 (冬季/冬季以外)

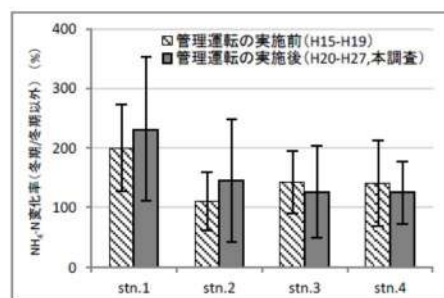


図14 管理運転実施前後の
 $\text{NH}_4\text{-N}$ 変化率 (冬季/冬季以外)

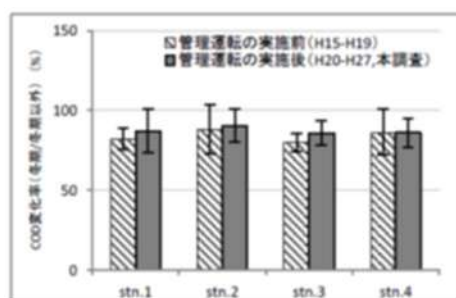


図 15 管理運転実施前後の COD 変化率（冬季/冬季以外）

数値シミュレーションモデルを用いた感度解析により、兵庫県下の下水処理場 20 か所の排水中の DIN 濃度を冬期（2015 年 12 月～2 月）に通常時から 1.5 倍（垂水下水処理場のみ 1.1 倍）に増加させるシナリオでの播磨灘の水質変化を確認した。その結果、水質の変化は、放流口付近だけでなく沖合にまで広くおよび、播磨灘表層の有機物濃度が上昇することが示された。ただし、本解析結果には科学的な不確実性が多く含まれていることもあり、有機物濃度の上昇度合いを詳細に把握することや、COD への影響を評価するためには、今後さらに慎重な検討が必要である。

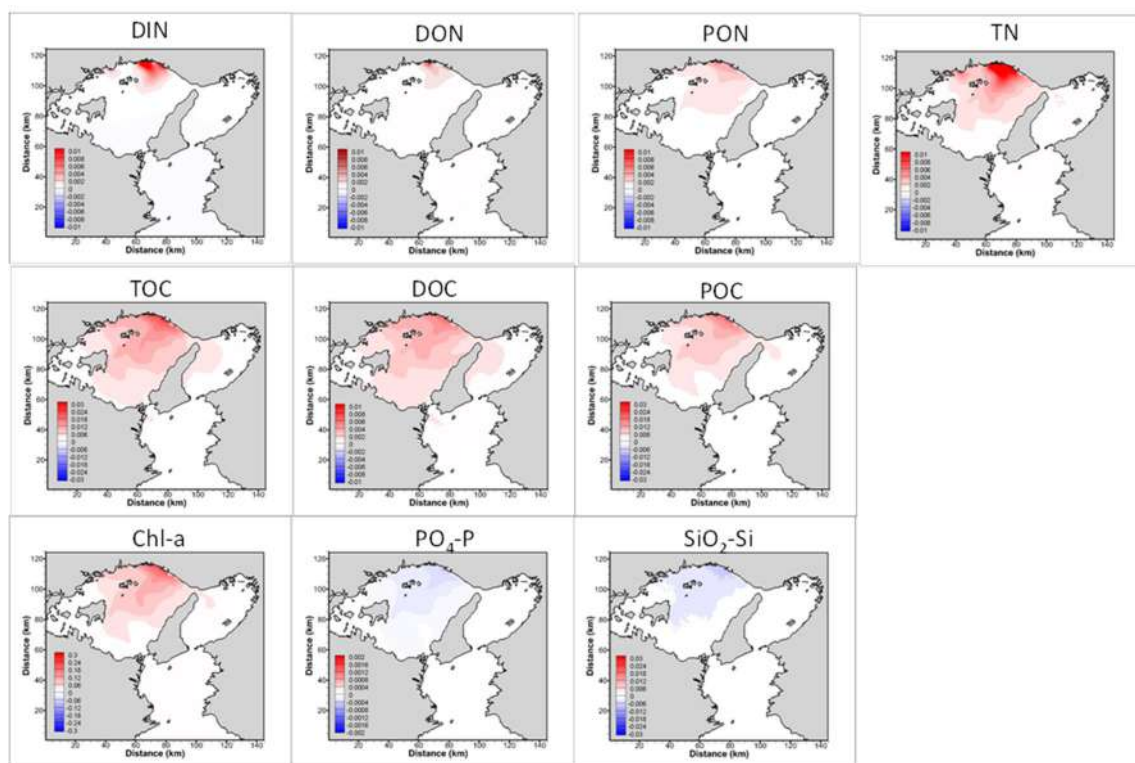


図 16 下水処理施設の冬期窒素負荷量を増加させたシナリオの水質の変化（2 月下旬 15 日間平均）

(5) 総括

本研究の実施目的である「環境基準点における環境基準項目への放流水の影響」

及び「難分解性 COD」の二点について以下の通り総括する。

ア 環境基準点における環境基準項目への放流水の影響について

両県の調査結果によれば、栄養塩管理運転が実施されている冬季においても、最近傍の環境基準点において、それが原因と考えられる顕著な濃度上昇は確認されなかった。その結果、水質環境基準項目である T-N、T-P、COD ともに環境基準を満足していた。今回の放流口から環境基準点までの直線距離は、福岡県で約 6.5km、兵庫県で約 2km であり、それらの間での移流・拡散による希釈効果等が働いたものと推察される。放流口－環境基準点間距離が近接する場合には、流況等の環境条件により、各基準項目の濃度が上昇することも想定されるため、放流口の決定には、より詳細な検討が必要である。その際、放流口から環境基準点間の距離が離れるほど、環境基準点における基準項目濃度には種々の要因が関与してくる。それらのうち処理場寄与分を定量化するためには、今回兵庫県が実施したようなシミュレーションによる評価が常套手段となる。その際、正確なモデルを構築する上で必要となる基礎データ取得のための今後の研究が期待される。

イ 難分解性 COD について

小課題①において難分解性 COD を調査するにあたり、同試験の公定法は存在しない為、既往研究もとにした試験方法で統一し実施した。それにもかかわらず、水処理センター排水口付近の難分解性 COD の残存率に違いがみられた。福岡県では、硝化抑制期間の排出口付近の下流において硝化促進期間のものと比較して難分解性 COD の割合が高いという結果となった。一方で、兵庫県では、浄化センター最近傍調査地点 Stn.1 において、難分解性 COD が硝化抑制期間に高くなるといった傾向はみられていない。この原因としては、両県で実施した調査の空間解像度に起因していると考えられる。福岡県の調査では、河川への実質的放流口であるフラップゲートからの対象物質の輸送状況の把握を主目的としているため、空間解像度（各調査地点間の距離）は 500m 程度に設定されている。一方で、兵庫県の調査では、播磨灘全体への影響を見ることを主目的としているため、播磨灘内の環境基準点で実施されており最短の空間解像度（放流口からの最近傍環境基準点 Stn.1 間）は約 2km である。勿論、福岡県の今回の結果については、調査回数が硝化促進期、硝化抑制期とも各 1 回と限定されたものであることから、複数回の測定を実施した上で、統計学的に有意であるか否かを判断する必要がある。ただし難分解性 COD の分析法については、その性格上、一回の試験で 100 日と、長時間を要するものとなっている。さらに低濃度の分析であるために、分析に必要な試料量の確保、添加用の人工海水の評価、汚染防止のための実験室内環境の整備等、正確な分析を実施する上で留意する事項が多く、分析者の負担が大きいにもかかわらず、その値の信頼性も必ずしも高いといえない。

今後の調査に向けては、本調査で使用した難分解性 COD 分析法に代替する簡便的かつ信頼の高い分析項目及び分析手法を開発する必要があり、延いてはそれが、瀬戸内海における難分解性有機物を論じる上での有用な科学的根拠を提供するものになると考えられる。

2 小課題② 外洋水が大阪湾の COD に及ぼす研究

(1) 公募研究の背景及び目的

瀬戸内海では、海域によって、窒素、リンの濃度が低下し、栄養塩類の適切な濃度レベルの管理（下水処理施設における管理運転によるものを含む）が課題の一つとなっている。しかし、その一方で、瀬戸内海の COD は横ばい、あるいは微増の傾向が見られ、環境基準の達成率は 77%（平成 27 年度）に止まっている。

「瀬戸内海における COD に関する研究」として実施された平成 27～28 年度の「瀬戸内海の COD に及ぼす外洋水の影響評価に関する研究」の成果を踏まえて、外洋水等の COD、窒素及びリンの濃度データを活用して、大阪湾から外洋に至る範囲を対象としたシミュレーションを実施することで、瀬戸内海の COD に影響する要因を科学的に明らかにし、大阪湾の COD 管理に関わる提言を行うことを目的とした。

(2) 公募研究課題の設定

平成 26 年度から平成 28 年度に実施された予備課題「瀬戸内海における COD に関する研究」のうち平成 27～28 年度に行われた「瀬戸内海の COD に及ぼす外洋水の影響評価に関する研究」の成果を踏まえて、瀬戸内海の COD に影響する要因を科学的に明らかにするため、平成 29 年度において大阪湾・紀伊水道・徳島県沖外洋水の実測調査を実施し、平成 30 年度は、その結果と既往の COD、窒素及びリンの濃度データを活用して、COD に関わるシミュレーションを実施し、その成果に基づいて大阪湾の COD 管理に関わる提言を行うこととした。

(3) 公募研究の趣旨、目的、概要

日本最大の閉鎖性海域である瀬戸内海では、水質総量規制により陸域からの COD 発生負荷量は着実に減少し、2014 年度（平成 25 年度）における COD 発生負荷量は 1979 年度（昭和 54 年度）の半分以上となった。しかし、瀬戸内海全体の COD の経年変化は横ばいであり、海域によっては漸増傾向が見られるなどの違いはあるが、いずれにしても A 類型での達成率は低いことが大きな問題である。COD の環境基準達成率が改善されない原因としていくつかの要因が影響していると考えられ、その一つは瀬戸内海に流入する外洋水の影響である。公共用水域の常時監視地点のうち、太平洋沿岸地点の COD 濃度が増加しているとの指摘はされていたが、平成 26～28 年度の公募研究の成果として四国沖合の外洋水の COD の上昇傾向が明らかにされ、さらに瀬戸内海の COD 変動に関係していることが示された。しかしながら、外洋水

の COD データが不足していることや、栄養塩の数値計算による解析は行われているが COD については例がないことから、瀬戸内海の COD に対する外洋水の寄与について定量的な評価はされていない。

そこで、本研究では、大阪湾、紀伊水道、および徳島沖の外洋水について表層から下層の鉛直分布調査を行い、過去の調査結果とあわせて、多重回帰分析を用いて外洋水が大阪湾の COD に与える影響を定量的に評価し、大阪湾の COD 管理に関わる提言を行うことを目的とした。

研究概要は次のとおりである。

ア 大阪湾、紀伊水道および外洋水の COD の季節的・空間的分布の把握

平成 27～28 年度調査時と同一地点である大阪湾（O-3、O-18：表層と底層の 2 層）の 2 地点、紀伊水道（K11：表層から 35m 層までの 4 層）の 1 地点、および外洋となる徳島沖（E9：表層から 300m までの 6 層）の 1 地点で、2017 年 4 月～2018 年 2 月に月 1 回層別採水を実施した。採水時には、CTD による水温、塩分、および蛍光光度の鉛直分布を測定し、採水試料については COD、TOC とクロロフィルの分析を行った。E9 および K11 の試料は、徳島県立農林水産総合技術支援センターから提供していただいた。

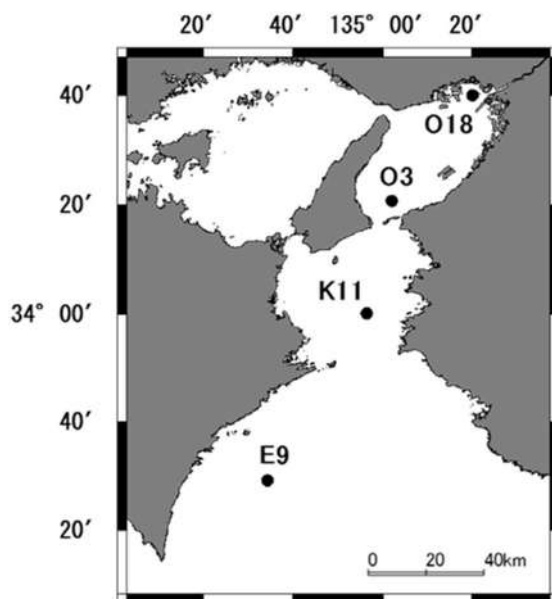


図 17 調査地点の概要

イ 重回帰分析を用いた外洋水が大阪湾に与える影響の定量的評価

2017 年 7 月～2018 年 2 月までの調査結果から多重回帰分析に必要なデータセットを用意し数値計算を行った。データセットは、O3 および O18 の表層および底層、K11 の表層、10、30 および 60 m 層、E9 の表層、20、50、100、200 および 300 m 層の COD、塩分およびクロロフィル a（以下、Chl.a とする。）である。ま

た、実測値と CTD により測定された Chl.a の関係式から過去の Chl.a の算出を行った。さらに多重回帰式として下記式を用い、COD 濃度の推定を試みた。

$$C(x, z, t) = Cr(t) \cdot e^{-a(S(x, z, t) - Sr(t))} + b \cdot Chl.a(x, z, t) + Co(z) \cdot e^{c(S(x, z, t) - So(z))}$$

ここで、 $C(x, z, t)$ は (x, z, t) の COD 濃度、 $Cr(t)$ は O18 表層の COD 濃度、 $S(x, z, t)$ は (x, z, t) の塩分、 $Sr(t)$ は O18 表層の塩分、 $Chl.a(x, z, t)$ は (x, z, t) の Chl.a 濃度、 $Co(z)$ は E9 底層の COD 濃度、 $So(z)$ は E9 底層の塩分とした。この式中の第 1 項は陸域負荷、第 2 項は内部生産、第 3 項は外洋負荷を表す。河口の COD および塩分は、O18 表層の 2015 年 3 月～2018 年 2 月までの平均値を用いた。また、外洋の COD および塩分は E9 の 300 m 層の 2015 年 3 月～2018 年 2 月までの平均値を用いた。

(4) 得られた知見等について

ア 大阪湾、紀伊水道および外洋水の COD の季節的・空間的分布の把握

2015 年 3 月～2018 年 2 月までの外洋水となる E9 では、2015 年 3 月～2018 年 2 月までの COD の層別平均濃度は、表層 (1.1 mg/L)、20 m (1.1 mg/L)、50 m (1.0 mg/L)、100 m (0.81 mg/L)、200 m (0.79 mg/L) および 300 m (0.72 mg/L) であり、表層付近で高く下層に向けて低くなる傾向がみられた。季節変動は、2015 年 8 月、2016 年 7 月で高くなる傾向がみられるものの、2015 年 12 月や 2016 年 2 月にも 50 m 付近で高くなるなど、一定の傾向は見られなかった。

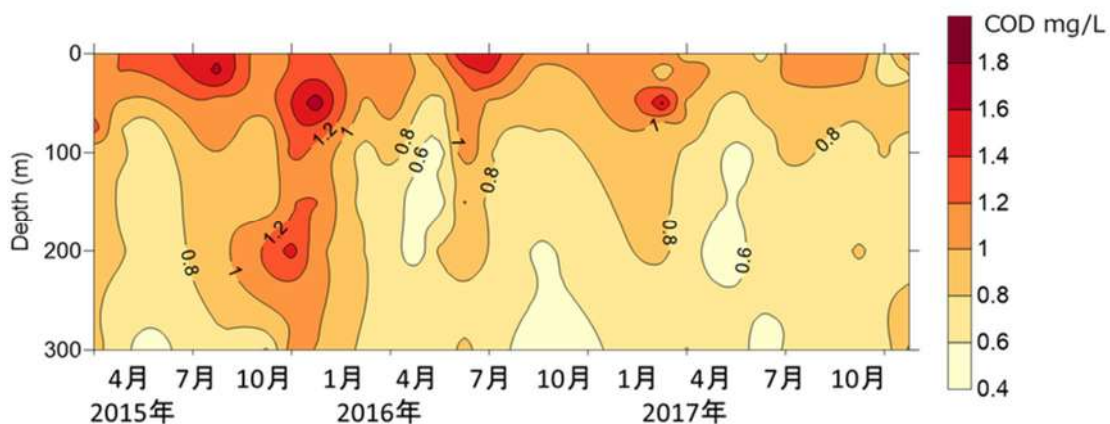


図 18 徳島沖 E9 の COD の鉛直および季節変動

環境省の日本近海海洋汚染実態調査 (1975～1994 年度)、および海洋モニタリング調査 (1995 年度) E9 に近い C2 における表層、10 m 層および 50 m 層の COD と E9 (表層、20 m 層および 50 m 層) の各層の平均値を使って経年変動をみたところ、

3層のいずれにおいても COD は増加傾向にあることが示された。

2015 年 3 月～2017 年 12 月までの K11 の COD の鉛直分布を見ると表層付近で高く底層付近で低くなる傾向がみられ、COD の平均値は 1.4、1.3、1.2 および 0.99mg/L であった。季節変動は、一定の傾向は見られなかった。

大阪湾内の湾奥部となる O18 の表層は、同地点の底層や O3 の表層および底層と比較して高かった。また、2016 年には 5 月から 10 月に上昇する傾向がみられた。

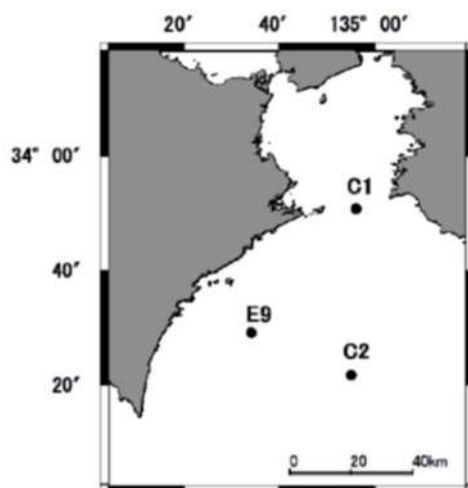


図 19 調査地点 E9、C2 の位置

イ 多重回帰分析を用いた外洋水が大阪湾に与える影響の定量的評価

実測の Chl.a および CTD の Chl.a の間には、決定係数 (r) 0.306 ($n = 72$) で傾き 0.406 および切片 0.727 の近似直線が得られた。したがって、過去に観測された CTD の値 (CTDc) を用いて、以下の式で Chl.a を計算した。

$$\text{Chl.a} = (\text{CTDc} - 0.727) \times 0.406 + 1 \quad \dots \cdot 2)$$

多重回帰分析による大阪湾の COD の陸域、内部生産および外洋水寄与割合を式 1) を使って計算し、2017 年 7 月から 2018 年 2 月までの平均値を求めた。C 類型に相当する O18 の COD の寄与割合は、95% 以上が陸域負荷であると算出され、この地点では陸域負荷の影響を大きく受けていることが示された。一方、A 類型に相当する O3 の COD 寄与割合は、陸域負荷が約 25%、内部生産負荷が約 37%、外洋水負荷が約 38% と算出され、陸域負荷の影響は、外洋水や内部生産負荷と比較して小さくなる傾向がみられた。

今回の計算では外洋水の底層が大阪湾に影響すると仮定しているため、外洋水の COD は E9 における 300 m 層の平均値である 0.72 mg/L を使用した。この値は、外洋水の COD として最も低い値であることから、外洋水が大阪湾内の COD に対する寄与割合として最小限の値を表していると考えられる。外洋水の COD の寄与割合において、陸域負荷がわずかながら算出されているのは、外洋水の表層の Chl.a

が紀伊水道や大阪湾内と比較して低い濃度であるにも関わらず、COD は 1.1 mg/L 程度と底層の 0.72 mg/L に比べて高くなっていることによる。このため、実際には陸域負荷が外洋水まで及んでいるとは考えられないにもかかわらず、式 1)によって COD の寄与割合を計算した結果として、陸域負荷の寄与も算出されたためである。また、外洋水の表層付近の COD が大阪湾に流入した場合には、大阪湾内における外洋水負荷割合はより高くなる。矢吹ら（水環境学会誌、2017）は、日本近海海洋汚染実態調査および海洋モニタリング調査による観測データがある地点 C2 の最も深い 50 m 層での COD の上昇率は 0.015 mg/L/年程度と試算している。今後も外洋水の上昇傾向が続くと仮定すれば、外洋水の影響により A 類型に相当する地点の COD は漸増すると考えられる。

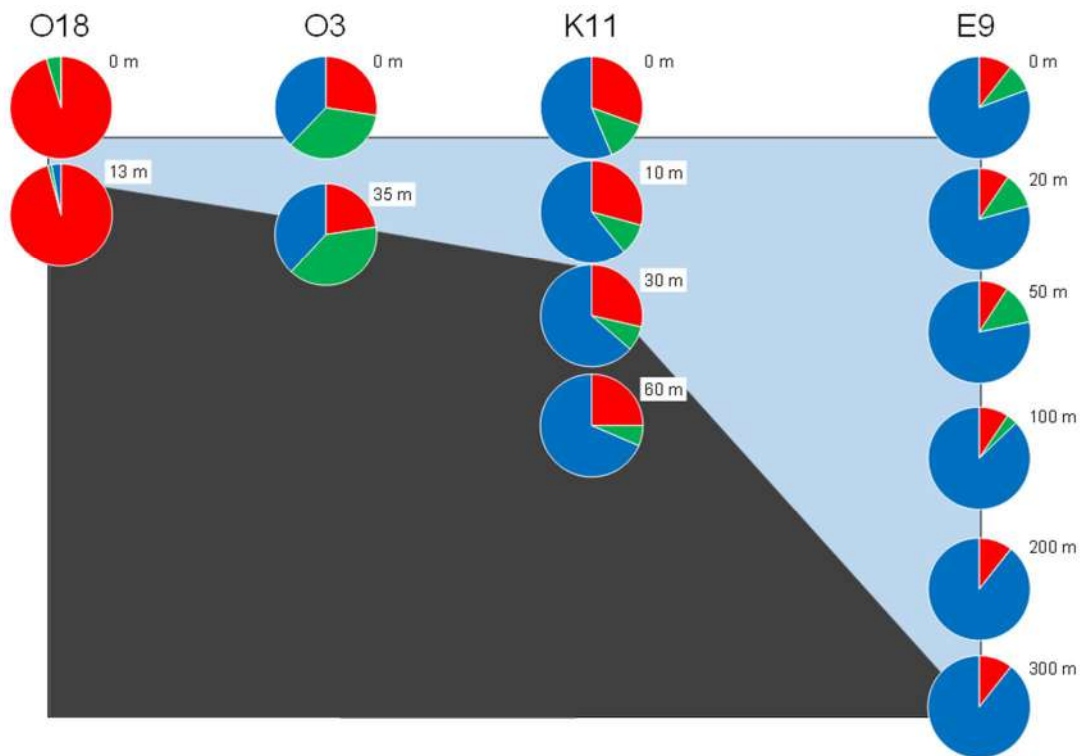


図 20 O18、O3、K11 および E9 における COD の陸域、内部生産および外洋水平均寄与割合

(5) 総括

E9 の COD の鉛直分布は 3 年間の調査でほぼ同様の傾向を示したことから、外洋水の COD の鉛直分布は、表層で高く底層では低い傾向があることが示された。一方で、季節変化については、3 年間の調査で一定の傾向は見られなかった。E9 および K11 の塩分および水温データの取得が遅れているため、塩分を含めた考察はできていないため、今後は塩分および水温データと併せて解析を進める必要がある。また、長期間にわたる変動を過去のデータと比較したところ、外洋水の COD の平均濃度は長期的には増加傾向にあることが示唆された。

A 類型に位置する O3 での COD 寄与割合は、陸域負荷が約 25%、内部生産負荷が約 37%、外洋水負荷が約 38%と算出され、陸域負荷の占める割合は外洋水や内部生産による負荷に比べて小さく、外洋水起源の負荷は内部生産負荷とほぼ同じであった。今回の負荷割合を算出するための計算で用いた外洋水 COD 濃度は、E9 における 300m 層という外洋水の COD として最も低い値である。したがって、今回得られた大阪湾内の COD に対する外洋水の寄与割合は、最小限の値となる。仮に、表層付近の高い COD の海水が大阪湾に流入した場合、大阪湾内における外洋水の負荷割合はより高いものとなると考えられる。矢吹ら（水環境学会誌、2017）は、日本近海海洋汚染実態調査および海洋モニタリング調査による観測データがある地点 C2 の最も深い 50 m 層での COD の上昇率は 0.015 mg/L/年程度と試算している。今後も外洋水の上昇傾向が続くと仮定すれば、外洋水の影響により A 類型に相当する地点の COD は漸増していくことになる。

COD は、日本の湖沼と海域の環境基準が定められた生活環境項目の一つであり、過マンガン酸カリウムが水中の有機物を酸化する際に消費された量を酸素量に換算して示す有機物量の指標である。環境白書では COD の環境基準達成率が水質汚濁状況を評価するために使用されており、湖沼や海域の汚濁対策の柱である総量規制の対象としてりんや窒素に比べて最も早く指定された項目でもある。

環境基準項目である COD については、①COD の酸化剤として使われる過マンガン酸カリウム (KMnO_4) は、海外の多くの国で使用されている二クロム酸カリウム ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) よりも酸化力が弱いため、水中の有機物のすべてを分解できず、全有機炭素量 (TOC) の代替ができないこと、② Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、亜硝酸塩、硫化物など低酸化状態の無機物と反応し消費されるので、得られた COD の値が全て有機物量に対応しているとは言えないこと、③有機物の指標とされながら COD では有機物の物質収支を評価することができないことなど、が指摘されてきた。このように COD の値自体の科学的な意味付けが不明確なことから、環境基準における水中の有機物の指標を、COD に代えて全有機炭素量 (TOC) に変更すべきとの提案がされその議論は続いている。なお、水道水質基準では、環境基準に先んじて 2004 年に有機物量の項目であった過マンガン酸カリウム消費量から、TOC に変更されている。

COD を水質指標として使う場合、上記の COD についての上記の問題を無視することはできない。しかし、水環境中の有機物量と密接な関係を示すことから、水中の有機物量の指標として測定する意義はある。湖沼・海域の環境基準項目として 1970 年代以降今日にいたるまでの約 50 年にわたって、日本全国の調査地点で常時監視が続けられ膨大な結果が蓄積されているが、その結果に基づいた有機汚濁状況の把握や水質の長期的な変化を評価することは一般には可能である。

一方、総量規制をはじめ様々の水質汚濁対策が行われてきたにもかかわらず、湖沼と海域における生活環境項目である COD の環境基準達成率が低いという問題がある。例えば、瀬戸内海に関わる COD 発生負荷量（環境省、2016）は 1979 年度に比

べて 2013 年度は 1/2 以下になったにもかかわらず、2016 年度における COD の環境基準達成率は 75%であり、1974 年度以降現在までほぼ横ばいで推移している。大阪湾の 2016 年度における COD の環境基準達成率（環境白書、2018）は、湾奥部の C 類型では 100%、中間の B 類型で 50%、湾奥部から離れた A 類型で 33.3%であり、瀬戸内海の大阪湾以外の海域においても C 類型で 100%、B 類型で 86.4%、そして A 類型では 43.1%である。つまり、瀬戸内海の COD は、大阪湾およびそれ以外の海域を問わず、沿岸に近く陸域からの汚濁負荷の影響を直接受ける C 類型の海域を除くと、B 類型や A 類型といったより沖合の海域における COD の環境基準が達成できていない。

瀬戸内海の水質に関わる COD の流入経路は、①河川および直接放流されている事業場からの流入、②内部負荷、③底質からの溶出、④外洋水、そして⑤大気降下物の海表面への沈着が考えられる。このうち、①の陸域からの COD 発生負荷量は減少しており、流入河川の COD 負荷量も減少傾向にある。②の内部負荷は、窒素およびりん濃度と密接な関係にあり流入負荷量は減少している。③の評価は難しいが底質中の濃度は全体として長期的に減少しているので、増加はしていないと推察される。⑤についてはよくわかっていない。

④の外洋水の寄与については、今回の研究により初めて定量的な評価がされた。大阪湾の A 類型の COD に対して、太平洋・黒潮という外洋水が紀伊水道を通して大阪湾に流入する外洋水起源の COD の寄与が大きいこと、およびこの外洋水の COD は長期的に増加傾向にあることから考えて、陸域からの COD 負荷量が今後さらに減少したとしても大阪湾の A 類型における COD は減少するとは考えられず、現行の基準のもとで環境基準の達成率が改善されることは期待できないことが示唆された。

瀬戸内海全体で見た場合、瀬戸内海に流入する外洋水の大部分は太平洋から豊後水道と紀伊水道を通り、また量的には少ないとはいえ日本海から関門海峡を通る 3 つの経路がある。これらの太平洋側と日本海側における外洋水の COD はいずれも増加傾向にあり（矢吹ら；2018、駒井ら；2019）、瀬戸内海の大阪湾およびそれ以外のすべての海域のいずれの場合も、A 類型海域の COD に対する寄与割合は大きいと考えられる。このことは、瀬戸内海における COD 環境基準達成率を向上させるためには、A 類型の海域の COD を改善していかなければならないことを示唆している。しかし、外洋水の COD 濃度や流入量を人為的に制御することはできず、かつその濃度が増加傾向にあることから考えて、流入汚濁負荷量の削減施策をさらに進めたとしても瀬戸内海における COD の環境基準は今後も達成されない可能性が大きい。

環境基準は、「現に得られる限りの科学的知見を基礎として定められているものであり、常に新しい科学的知見の収集に努め、適切な科学的判断が加えていかなければならない」（環境省）と位置付けられている。これまで、湖沼と海域における生活環境項目である COD の環境基準達成率が低く長期的にみても改善傾向にないことは、水環境行政にとって大きな問題でありその解決は課題である。そのため、COD

を環境基準の有機汚濁指標とすることの妥当性を含めて見直しの議論が長年積み重ねられてきたが、環境省としての結論にはいまだ至っていない。

本研究は、外洋水との関係からみて瀬戸内海の水質を COD の環境基準達成率から評価をすることには限界があることを示し、現行の生活環境項目である COD のあり方を見直す必要性について科学的根拠を提供した。この見直すべき内容として、有機汚濁指標を COD から TOC に変更することが挙げられるが、これまでの COD の結果や各種施策等との継続性や整合性をどのように図っていくのかは大きな問題であり、解決すべき課題は多い。しかし、生活環境項目の有機汚濁指標を TOC にし、かつ現状に即した環境基準値を策定することによって水環境の有機汚濁状況を定量的・客観的に評価できること、水質保全の基礎となる物質収支がとれること、国内の地域や国の違いに関係なく有機汚濁を比較し評価できること、さらに行政施策と COD の環境基準達成率のジレンマから解放されて、科学的に明確な根拠に基づいた新たな水質保全施策を進めていくことができる、という多くのメリットがある。以上のことから、本研究の結論として、水質の有機汚濁指標を科学的に問題の多い COD から科学的根拠が明確でかつ分析精度の良い TOC に変更すること、TOC に基づく環境基準値を改めて設定すること、およびそれに基づいた水質保全対策を進めていくことを提案する。