

三河湾の底泥有機物の季節変動及び過去データとの比較

荒川純平・武田和也・市原聡人

(2024年12月26日受付, 2025年2月10日受理)

Seasonal variation in organic contents of bottom sediment in Mikawa Bay and comparison to past data

ARAKAWA Jumpei^{*1}, TAKEDA Kazuya^{*1}, and ICHIHARA Akihito^{*2}

Abstract : Organic contents of bottom sediment at 87 points in Mikawa Bay were surveyed in Jan.-Mar. of 2023. Ignition loss, COD, TOC and TON of sediment were analyzed as organic contents, along with pH, Eh, DO, dry loss, AVS and pore water dissolved sulfide. Sediments were anoxia and contained dissolved sulfide in winter at wide area of Mikawa Bay. Highest values of organic contents of the sediments were observed at points around Mikawa Port Gamagori. Sediments were divided into 6 groups by cluster analysis and sediments collected near port facilities were divided from that of middle part of the bay and were characterized by higher concentration of dissolved sulfide. Comparison to 2011 sediment data showed that TON and TOC in 2023 were higher than 2011 and this may affected by wider and longer hypoxia of bottom water in recent years. Seasonally sediment survey at 10 points in eastern Mikawa Bay revealed that seasonal variations were smaller than inter-site variation in 4 items which indicate organic matter.

キーワード: 底層溶存酸素, 貧酸素, 溶存硫化物, 苦潮

海底に堆積した有機物は、その分解過程で酸素を消費するため、海表層からの酸素供給が限定される成層期には、底層水の貧酸素化を進行させる一因となる。^{1, 2)} また、貧酸素化の進行した底層水³⁾や、そもそも酸素供給が限定的な底泥中など無酸素の環境では、硫酸還元菌など微生物の作用により、有機物は硫酸イオン (SO_4^{2-}) などを電子受容体とした嫌気的な分解を受け、その際に代謝生成物として、溶存硫化物を主とする還元物質が生成される。^{4, 5)} こうした還元物質が海水中の酸素に触れると、両者が反応して海水中の酸素が消費されることとなるため、有機物の嫌気分解により生成される還元物質もまた、貧酸素化を進行させる原因の一つとなっている。

⁶⁻⁸⁾ さらに、硫化水素に代表される溶存硫化物は、多くの海産生物に対して強い毒性を示し、⁹⁻¹¹⁾ 貧酸素・無酸素の底層水が沿岸に湧昇する現象である苦潮に伴い、魚介類が大量にへい死するなど、海産生物に多大な被害をもたらすことがある。¹²⁻¹⁴⁾ このように海底に堆積した有機物は、貧酸素化の進行や溶存硫化物の生成など、沿岸、特に閉鎖性の強い内湾の生態系に多大な影響を与えるため、海底環境の重要な指標となっている。

2016年、環境基本法に基づく水質汚濁に係る生活環境の保全に関する環境基準に、底層溶存酸素量が追加された。これに基づき、伊勢湾では2022年に海域を区分した類型指定が行われ、三河湾では、2025年度以降の類型

^{*1} 愛知県水産試験場 (Aichi Fisheries Research Institute, Miya, Gamagori, Aichi 443-0021, Japan)

^{*2} 公益財団法人愛知県水産業振興基金栽培漁業部 (Department of sea-farming, Aichi Prefectural Foundation of Fisheries Promotion, Tahara, Aichi 441-3618, Japan)

指定に向けて作業が進められている。このように底層溶存酸素は、今後の環境施策においてますます重要な指標となると予想される。

底泥中の有機物に関する情報は、内湾底層の溶存酸素について検討する際には非常に重要な指標であるにもかかわらず、水質調査のように高頻度の調査は行われていない。なお三河湾の底泥有機物について、大規模に調査が行われたのは、近年では中部地方整備局が調査を実施した2009年から2011年にかけてであり、^{15, 16)} 10年以上経過した現状を把握することは、その間の底泥の変化の検討や各種施策の効果をシミュレーションする際に重要な情報と考えられる。

三河湾は、アサリをはじめとする有用水産物の生育の場である一方で、成層期には毎年貧酸素水塊が発達する。¹⁷⁻¹⁹⁾ こうした貧酸素水塊は水産生物に対して、その分布に影響を与えたり、時にはへい死をもたらすことがある。^{13, 20, 21)} また、近年の三河湾では毎年苦潮の発生が報告されており、2016年には近年最大となる14件の苦潮が報告されている。¹⁴⁾ これら貧酸素化や苦潮の一因となる海底泥中の有機物に関する情報は、三河

湾の環境を考えるうえで非常に重要な情報となる。

そこで本研究では、三河湾の環境改善を検討するための基礎資料とするとともに、過去データと比較して現状の三河湾の問題点を抽出するため、冬季の三河湾内 87地点において、有機物含有量をはじめとする底泥の状態の把握を試みた。また、底泥の状態の季節的な推移を把握するため、苦潮発生件数の多い三河湾東部海域の11地点で季節ごとの底泥調査を実施した。

材料及び方法

三河湾の底泥の状態を把握するため、Fig. 1に示す87地点の調査点を三河湾内に設定して三河湾全湾の採泥調査を2023年1月から3月に実施した（以下「全湾調査」）。87地点のうち、Fig. 1に「+」で示した74地点は、三河湾の底泥の大規模な調査として、中部地方整備局三河港湾事務所が平成21(2009)年度及び平成22(2010)年度に実施した底質調査^{15, 16)}の調査点から選定した。これら74地点の調査点名として、平成21年度調査と同一地点は2100番台とし、下二桁は平成21年度調査の地点番号とした。平成22年度調査と同一の地点について

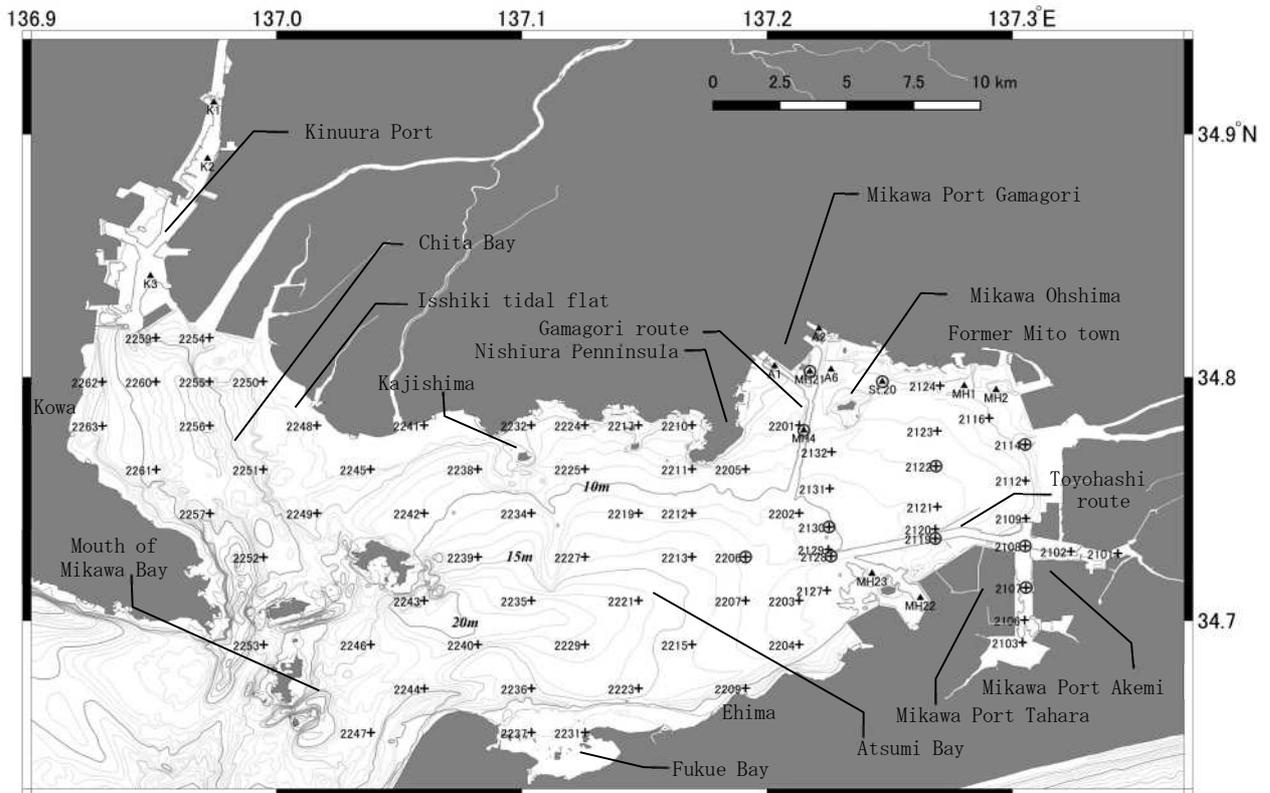


Fig.1 Eighty-seven stations for bottom sediment survey in Mikawa-bay. Stations displayed by 74 "+" were same stations where bottom sediment survey have been conducted by Mikawa port office, Chubu regional development bureau in 2009-2011. Stations displayed by 13 "▲" were new stations represent "Dead zone". Eleven stations with circles indicate stations where seasonal survey were conducted.

も同様の規則で設定した。また、極沿岸域において局所的な環境悪化に伴い生態系機能が低下した水域として、和久ら²²⁾が示した「デッドゾーン」の分布を参考に、上記74地点に加えて13地点を調査点として選定した。これら13地点のうちA及びKを冠する6地点は公共用水域の水質調査地点から、MHを冠する6地点は航路泊地及び深掘り地点の代表として選定した。中部地方整備局三河港湾事務所の実施した調査は、2009年12月及び2011年1月の冬季に実施されていたことから、計87地点での採泥は、同様に冬季である2023年1月16日、1月17日、1月23日、2月6日及び3月1日の5日間で実施した。

また、87地点のうちFig.1に円で示した三河湾東部の11地点については、底泥の季節的な推移を把握するため、2022年5月26日、8月25日、11月21日にも調査を実施した(以下「季節調査」)。採泥は、底質の状況に応じてスミスマッキンタイヤ採泥器、エクマンバージ採泥器あるいは軽量簡易グラブ採泥器(東京久栄)により実施した。ポリプロピレン製のボウル型容器に、採泥器内の底泥の表層5cm程度を分取して混和し、直ちにpH(横河電機:PH72)、酸化還元電位(以下「ORP」)(東亜DKK:HM-40P)及び溶存酸素飽和度(以下「DO」)(JFEアドバンテック:ARO-PR)の測定を行い、底泥間隙水溶存硫化物分析用に泥の採取を行った。DOは、混和した底泥中に燐光式DOセンサーを挿入することで測定した。白金電極で測定したORPは、底層水の水温を利用してEhに換算した。

底泥間隙水中の溶存硫化物は、菅原ら²³⁾に倣い、以下により分析した。すなわち、先端を大口径に加工したポリスチレン製ピペットを用いて、ボウル型容器から約2.5mLの底泥を採取して30mLガラスシリンジまたはポリプロピレン製25mLシリンジ内に移し、このシリンジに、窒素ガス曝気により溶存酸素を置換した蒸留水15mLを導入して気泡を抜いて攪拌後、0.45 μ mフィルタを通したろ液について、調査船に持ち込んだポータブル吸光度計(HACH:DR890)を用いて、概ね30分以内にメチレンブルー法により溶存硫化物濃度を分析した。底泥中溶存硫化物の分析にあたっては、サンプルが極力空気に触れないよう操作した。濾過に使用したシリンジは、愛知県水産試験場(愛知県蒲郡市三谷町)へ搬入後に、内部に残った底泥の全量を、あらかじめ秤量した濾紙(アドバンテック東洋:No.5C)上に移し、105 $^{\circ}$ Cで2時間以上乾燥させることで底泥の乾燥重量を計量した。これらの数値から、湿底泥1m³あたり硫黄重量として表した。

ボウル型容器の残りの底泥については、ポリエチレン

製軟膏瓶2個に詰め、保冷しながら愛知県水産試験場に搬入した。搬入した底泥サンプルは、採取翌日までに、乾燥減量²⁴⁾、強熱減量²⁴⁾及び検知管による酸揮発性硫黄(以下「AVS」)分析(ガステック:ヘドロテック-S)に供した。残りの底泥サンプルは-20 $^{\circ}$ Cで保存し、後日、全有機炭素(以下「TOC」)²⁴⁾、全有機窒素(以下「TON」)²⁴⁾(TOC、TONとも住化分析センター:SUMIGRAPH NC-22F)、化学的酸素要求量(以下「CODsed」)の分析²⁴⁾を行った。季節調査の5月にはAVSの分析を行わなかった。

三河湾では、過去に全湾的な底質環境の調査が行われたことがあり、このうち1982年9月と1985年1月に運輸省第五港湾建設局が実施した調査²⁵⁾(以下「1982年データ」、「1985年データ」)及び2009年12月及び2011年1月に中部地方整備局三河港湾事務所が実施した調査の結果^{15)、16)}(以下まとめて「2011年データ」)を過去との比較に用いた。なお1982年と1985年のデータについては、報告書の図面をスキャナでPCに取り込んだうえで、GISソフトウェアQGISのデジタイズ機能を使用して、緯度経度に対応した分析値を得た。2011年データについては、報告書^{15)、16)}の付表の緯度経度及び分析値を使用した。

各種データの分布図は、Surferを使用してkrigingによりグリッド化のうえ描画した。全湾調査で得られた乾燥減量、強熱減量、CODsed、TOC、TON、AVS、溶存硫化物の各種分析値をもとに、MS-ExcelのアドインMucel2⁶⁾を使用してクラスター解析を行った。クラスター解析に当たっては、データ間距離としてユークリッド距離を用い、ウォード法を採用した。クラスター解析によって得られた樹形図から、ユークリッド距離5000で観測地点をグループ分けした。また季節調査で得られた各データについては、MS-ExcelのアドインStatcel15²⁷⁾を使用して、季節的変動及び地点間による差異について、フリードマン検定及びシェッフエの多重比較を行った。なおSt.20は季節調査の11月のサンプリング以降、採泥時の粒度が粗くなるなど質的な変化が認められたため、季節的変動及び地点間差異の解析から除外した。

2011年と2023年で同一の74地点で採取した底泥の有機物指標4種類について、それらの各地点での増減が、全湾的な傾向かどうか確認するため、ウィルコクソン符号付順位和検定を行った。

渥美湾及び知多湾における海水中懸濁態有機物の傾向を調べるため、公共用水域水質測定で得られた表層水懸濁態有機窒素(PON)のデータを用いた。渥美湾はFig.14に示すAを冠した6地点、知多湾はKを冠した3

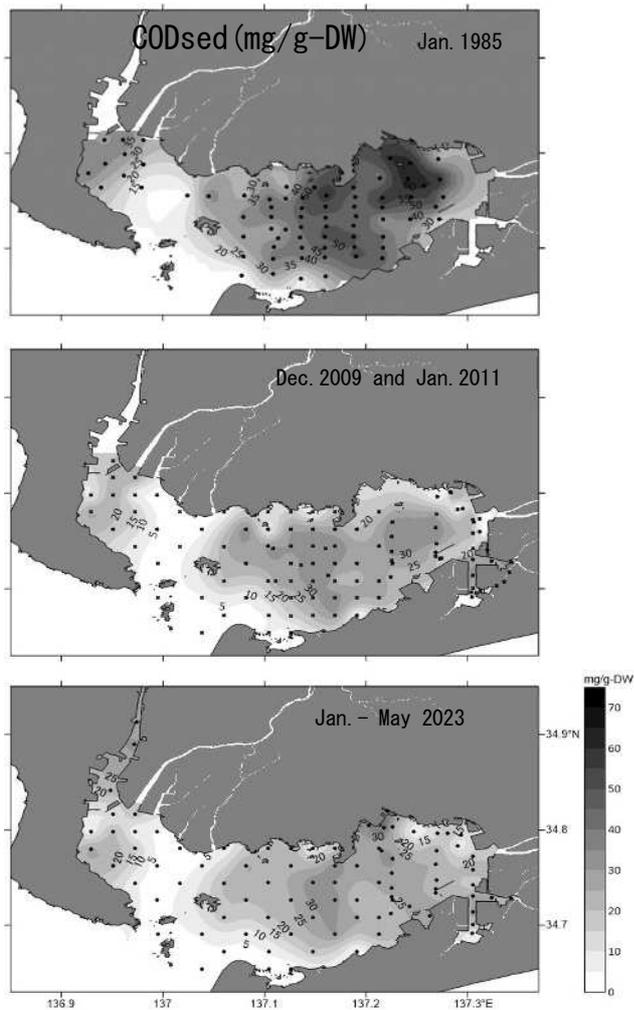


Fig. 2 Distribution of sediment CODsed of Mikawa Bay in 1985, 2011 and 2023. Marks of each map indicate sampling points. Surveys of 1985 and 2011 were conducted by Ministry of Transport Fifth Port Construction Bureau, and Ministry of Land, Infrastructure, Transport and Tourism, Chubu Regional Development Bureau, respectively.

地点を選定し、それぞれ平均値を求めた。統計解析ソフトウェア R の Kendall パッケージの Mann-Kendall 検定により、2011 年 1 月から 2022 年 12 月までの PON 変動傾向の有無を検定した。

結 果

全湾調査のデータについては Appendix I に、季節調査のデータについては Appendix II に示した。

(1) 全湾調査

本研究の全湾調査で得られたデータ（以下「2023 データ」）のうち、CODsed の分布を、1985 年データ及び 2011 年データとともに Fig. 2 に示した。2023 年の CODsed の

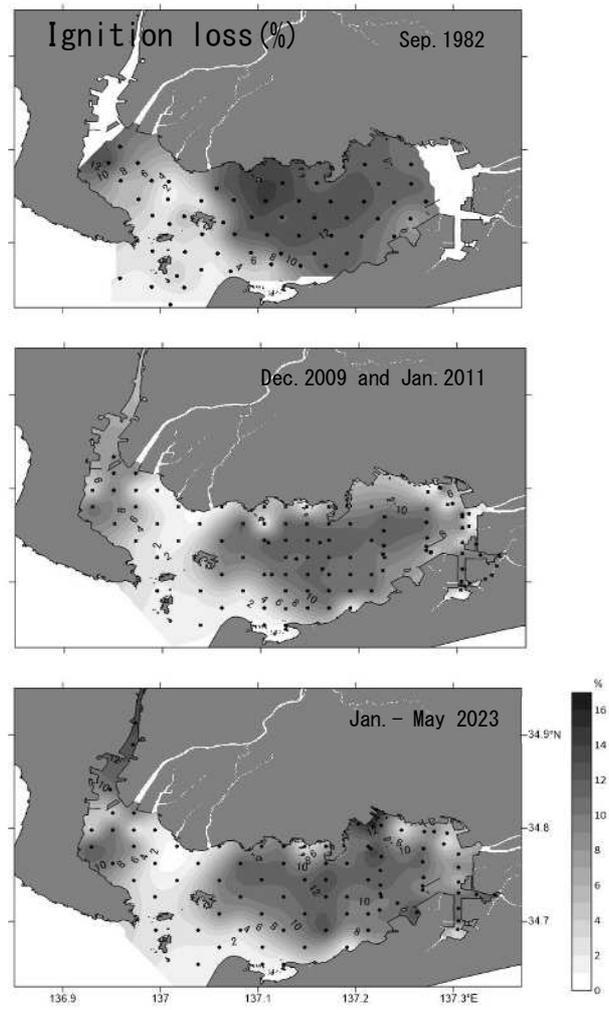


Fig. 3 Distribution of sediment ignition loss of Mikawa Bay in 1982, 2011 and 2023. Marks of each map indicate sampling points. Surveys of 1982 and 2011 were conducted by Ministry of Transport Fifth Port Construction Bureau, and Ministry of Land, Infrastructure, Transport and Tourism, Chubu Regional Development Bureau, respectively.

分布では、三河港蒲郡地区（以下「蒲郡地区」）周辺の MH21 で 43.0, A2 で 42.8, A1 で 36.4 mg/g-DW と高い値が記録された。蒲郡地区以外で比較的高い CODsed が記録されたのは、西浦半島の南西から南方の渥美湾中央部、蒲郡地区南方、衣浦港の K2 といった調査点であった。三河港明海地区（以下「明海地区」）周辺では、観測点 2108 の 28.9 mg/g-DW が最高値であった。対照的に、一色干潟から三河湾口を経て福江湾にかけての海域は、5 mg/g-DW を下回る CODsed の低い海域となっていた。

1985 年データでは、三河大島周辺で 60 mg/g-DW を超える高い CODsed が記録されていたが、この海域の CODsed は、2011 年データでは 30~35 mg/g-DW 程度、

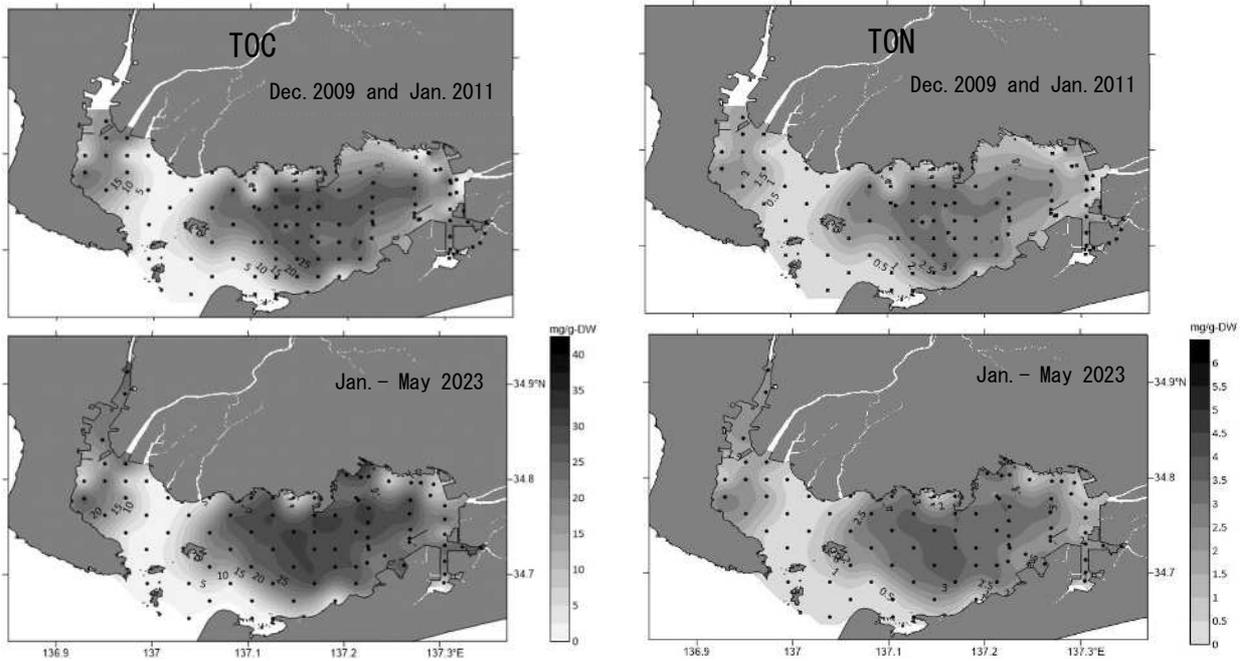


Fig. 4 Distribution of sediment TOC and TON of Mikawa Bay in 2011 and 2023. Marks of each map indicate sampling points. 2011 survey was conducted by Ministry of Land, Infrastructure, Transport and Tourism, Chubu Regional Development Bureau.

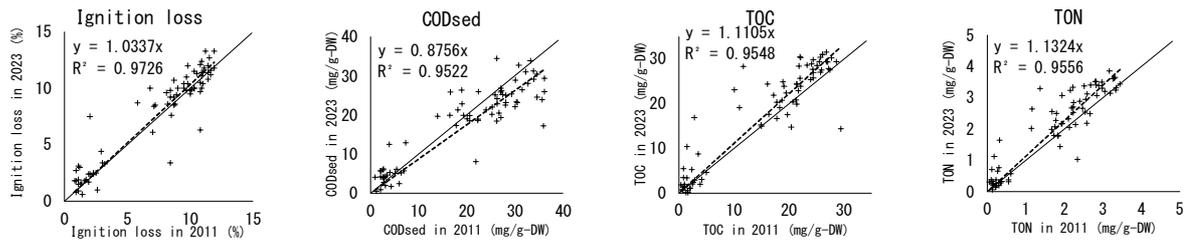


Fig. 5 Relationship of ignition loss, CODsed, TOC and TON of sediments collected at 74 same stations in 2011 and 2023. Dotted lines indicate regression line passing through the origin while straight lines show 1:1 ratio between 2011 and 2023.

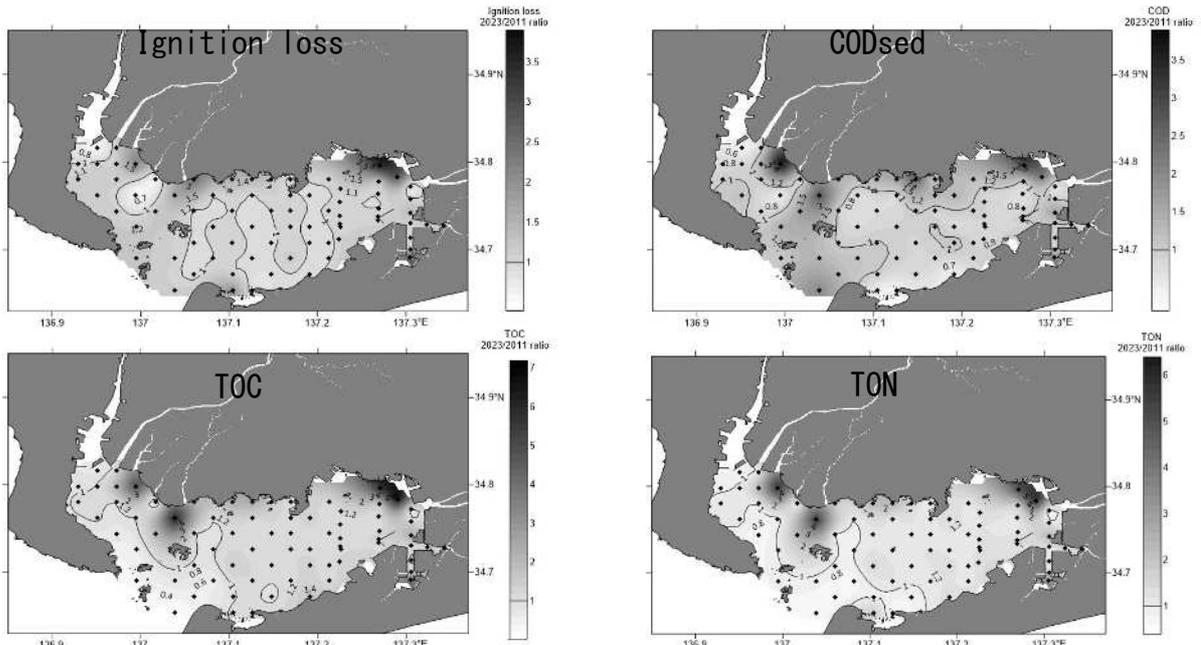


Fig. 6 Distributions of 2023/2011 ratio of ignition loss, CODsed, TOC and TON at 74 points observed in both 2011 and 2023.

2023年データでは25~30 mg/g-DW程度となっており、経年的な低下がみられた。他の海域においても、概ね同様のCODsedの経年的な低下がみられた。

Fig. 3に、1982年、2011年、2023年の強熱減量の分布を示した。2023年の強熱減量の分布では、蒲郡地区周辺のA2で15.6%、MH21とMH4で14.7%、A1で14.1%と高い値がみられた。2023年の三河湾内の強熱減量の高低の分布は、2023年CODsedと類似した高低分布を示した。

1982年データでは、梶島南方で14.5%、梶島東方で13.8%、河和東方で13.4%と高い強熱減量がみられたが、1985年CODsedと異なり、三河大島周辺の強熱減量は10~12%程度で特に高いものではなかった。2011年データの強熱減量では、12%を超える値は見られず、1982年データと比較して全般に低い値だった。2023年データでは、蒲郡地区や衣浦港など、1982年や2011年には調査

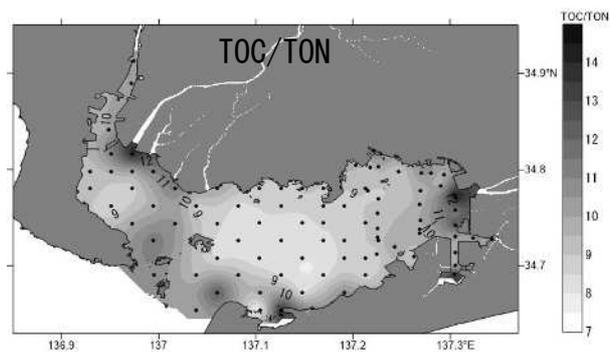


Fig. 7 Distribution of TOC/TON weight ratio at 87 points observed in 2023.

されなかった海域で高い強熱減量がみられた。

2011年データと2023年データのTOC及びTONの分布をFig. 4に示した。いずれの年とも、TOC、TONともに渥美湾中央部や河和沖で高い値となっており、強熱減量と類似した高低分布となっていた。2011年データと2023

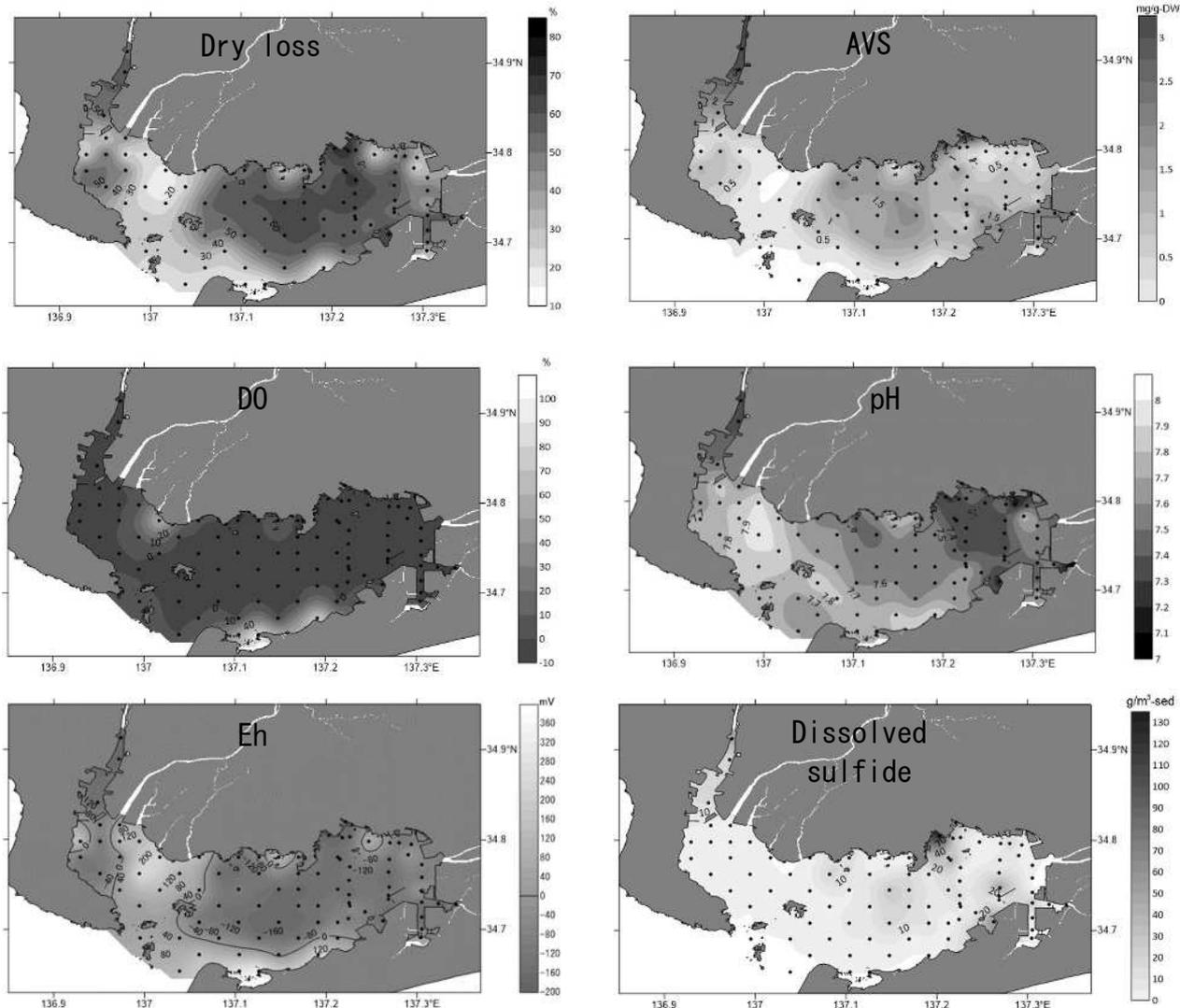


Fig. 8 Distribution of sediment dry loss, AVS, DO, pH, Eh and pore water dissolved sulfide of Mikawa Bay in 2023. Marks of each map indicate sampling points.

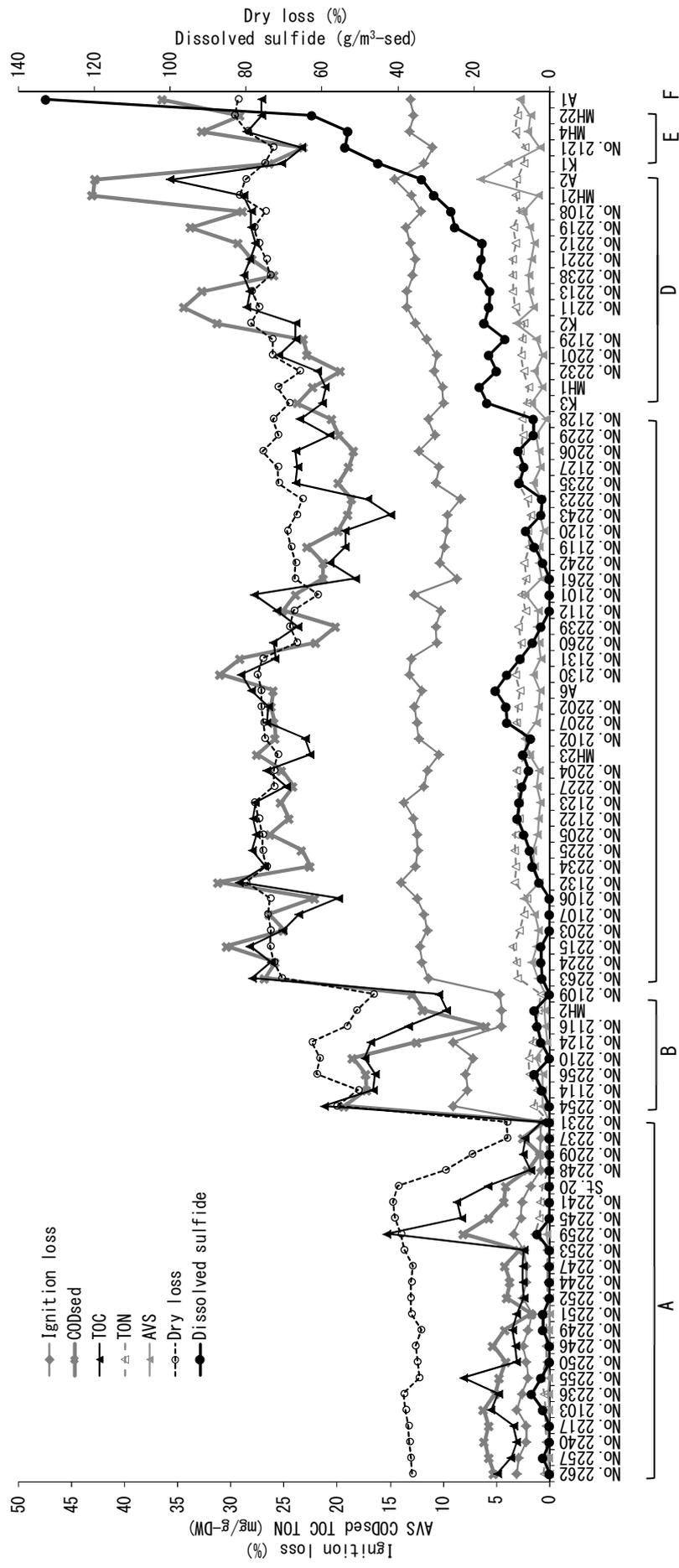


Fig. 10 Variations of 7 items of sediments collected in Bay-wide survey sorted according to the result of cluster analysis. Letters below station names indicate groups divided by the cluster analysis.

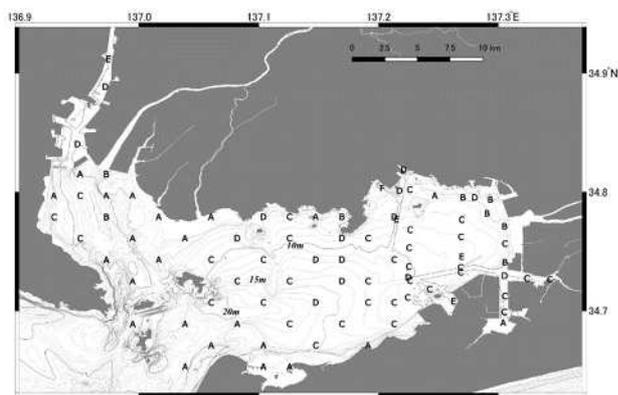


Fig. 11 Distribution of sediments divided into 6 groups by cluster analysis in Mikawa Bay.

年データを比較すると TOC, TON とともに全体的に 2023 年データでやや高い値となっていた。

Fig. 5 に、2011 年と 2023 年で同一の 74 地点において採取した底泥の、強熱減量, CODsed, TOC, TON について両年の関係を散布図で示した。CODsed については、回帰直線の傾きは 0.8756 と 1 を下回っていたのに対して、強熱減量はほぼ 1.0, TOC, TON は回帰直線の傾きは 1 を上回っていた。ウィルコクソン符号付順位と検定の結果、CODsed は 5%水準で減少し、それ以外の 3 項目は 1%水準で増加していた。

2011 年と同一地点で採取分析した 74 地点について、強熱減量, CODsed, TOC 及び TON の 2023 年分析値/2011 年分析値の比を算出し、その分布を Fig. 6 に示した。分析値が上昇し 2023 年/2011 年比が特に大きくなったのは、いずれの指標とも、渥美湾奥の北部や一色干潟周辺の観測点であった。その他の地点の 2023 年/2011 年比については、強熱減量は全体的に 1.0 前後、CODsed は湾口から一色干潟の海域を除いて 1.0 を下回っていた。TOC と TON は類似した分布を示し、湾口付近を除いて 1.0 を上回っていた。

河川由来有機物の分布を確認するため、2023 年調査の TOC/TON 重量比の分布を Fig. 7 に示した。TOC/TON 重量比は、豊川及び矢作川河口付近や汐川干潟で高い値となっていた。

2023 年データの乾燥減量, AVS, DO, pH, Eh, 溶存硫化物の分布を Fig. 8 に示した。乾燥減量は、前述した有機物の指標と類似した高低分布となっており、三河港田原地区（以下「田原地区」）近辺の MH22 で 83.0%, 蒲郡地区周辺の A1, MH21, A2 でそれぞれ 82.1, 81.8, 80.1% と特に高い値となっており、渥美湾中央部や衣浦港などで 75%を超えるような高い値となっていた。AVS は、蒲郡地区近辺の A2 及び A1 でそれぞれ 6.5 及び 2.8 mg/g-

DW, 衣浦港の K1 及び K2 でそれぞれ 3.9 及び 3.1 mg/g-DW と、2.5 mg/g-DW を超える高い値となっていた。DO は、福江湾や一色干潟を除いて、すべて 0%となっていた。pH は、衣浦港や西浦半島以東の渥美湾で 7.5 以下の低い値となっていた。Eh は、一色干潟から湾口を経て福江湾沿岸にかけて ± 0 mV 以上の値が見られたが、広範囲でマイナスの値となっていた。蒲郡地区周辺の A2, A1, A6 ではそれぞれ -199, -197, -172 mV, 衣浦港の K1 で -171 mV と特に低い値となっていた。溶存硫化物は、蒲郡地区周辺の A1 で底泥 1m³あたり 132.7 g/m³-sed と特に高い値となっており、田原地区近辺 MH22 の 63.5 g/m³-sed, 豊橋航路防波堤に近接する No. 2121 の 53.8 g/m³-sed, 衣浦港の K1 の 45.2 g/m³-sed などが続いた。

Fig. 9 に、2023 年データの各分析値をもとにウォード法でクラスター解析を行った樹形図を示した。多くの地点では、比較的小さいユークリッド距離でクラスターを形成していたが、蒲郡地区近辺の A1 は、他の地点が形成するクラスターと結合する距離が大きくなっていた。また A1 は、田原地区の MH22, 蒲郡航路の MH4, 衣浦港の K1 といった港湾施設近辺の底泥とクラスターを形成していた。一方、No. 2262, No. 2257 といった知多湾の地点の多くは、一色干潟の No. 2248 や福江湾の No. 2231 などとクラスターを形成していた。ユークリッド距離 5000 を基準として 87 地点を A から F の 6 グループに分類し、樹形図の下に示した。

Fig. 10 に、クラスター解析結果に基づいて並べ替えた 87 地点の、乾燥減量, 強熱減量, CODsed, TOC, TON, AVS, 溶存硫化物を折れ線グラフで示し、クラスター解析に基づくグループを併記した。溶存硫化物は、右方の観測点で高い値となっており、40 g/m³-sed を超える観測点は、グループ E 及び F に分類された右端の 5 地点となっていた。底泥中有機物の指標となる強熱減量, CODsed, TOC, TON は、グループ AB 間, グループ BC 間で値の飛躍が見られたが、C, D, E, F 間では特徴的な違いは見られなかった。

Fig. 11 に、クラスター解析に基づきグループ分けした底質の分布を示した。A グループは一色干潟から三河湾口を経て福江湾にかけて、B グループは矢作川や豊川の河口付近に分布していた。F グループは 1 点のみであり、蒲郡地区の A1 のみとなっていた。E グループは衣浦港奥部, 田原地区奥部, 蒲郡航路といった港湾施設近辺の海域に分布していた。D グループは衣浦港や蒲郡地区といった港湾周辺とともに、西浦半島南方の渥美湾中央部に分布していた。C グループは知多湾西部と、D グループを除く渥美湾に広く分布していた。

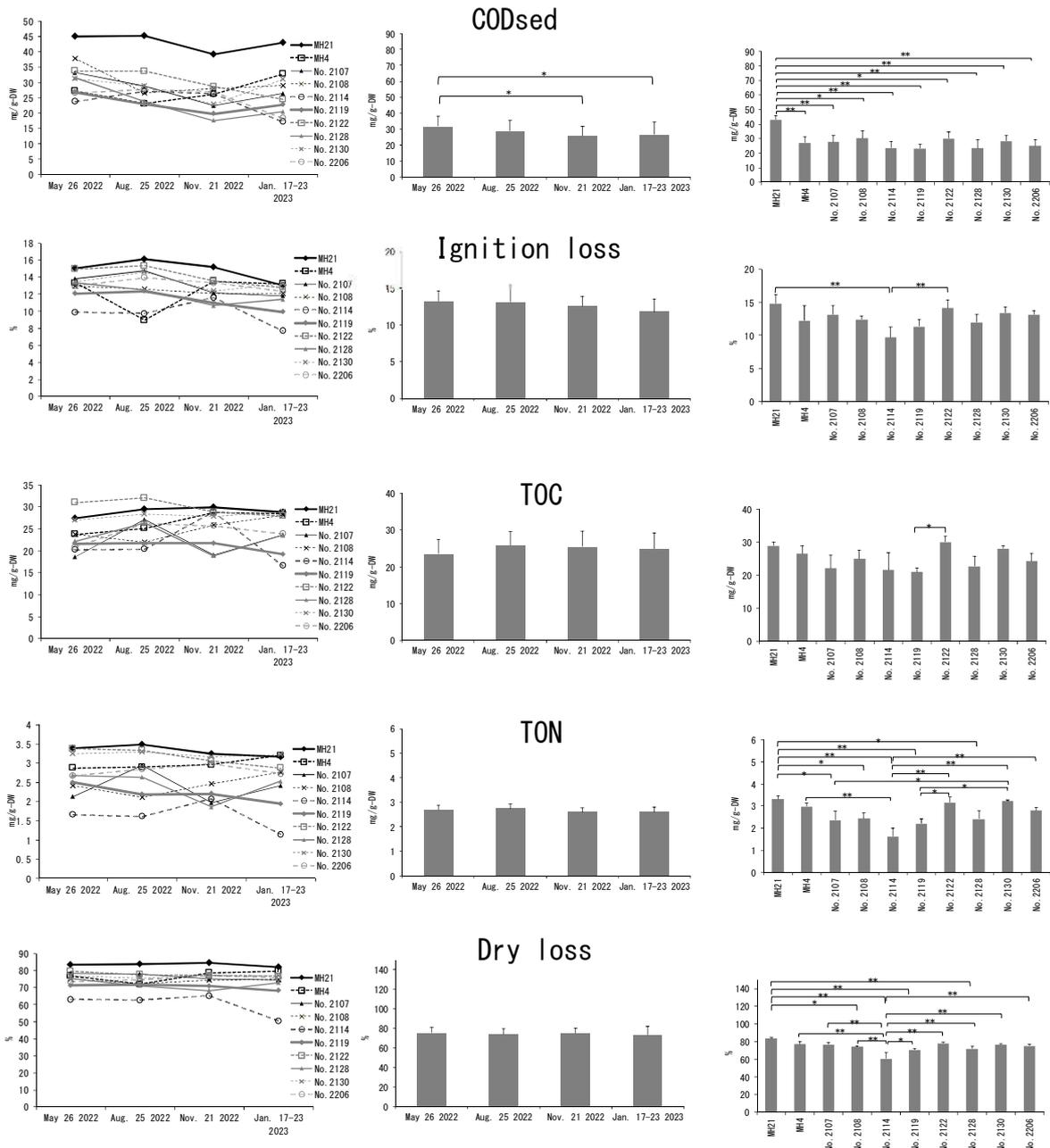


Fig. 12 Seasonal and inter-site variation of CODsed, ignition loss, TOC, TON and dry loss of the sediment collected at 10 stations in eastern Mikawa Bay. Line graphs in left show the seasonal fluctuation of the values in each site. Bars and error bars in middle and right indicate mean and standard deviation respectively. " * " and " ** " indicate significant differences at 5% and 1% respectively, analysed by Sheffe's multiple comparison test after two-way ANOVA.

(2) 季節調査

Fig. 12 及び Fig. 13 に、三河湾東部 10 か所で実施し

た季節調査の各分析値を、Table 1 に各分析項目を季節

別、地点別にフリードマン検定を行った際の *p* 値を示し

Table 1 Friedman test *p*-values on seasonal and inter-site variations of 10 analysed items.

	CODsed	Ignition loss	TOC	TON	Dry loss	AVS	DO	pH	Eh	Dissolved Sulfide
Seasonal	0.0169	0.0050	0.0384	0.6149	0.3916	0.0202	0.0009	0.0004	0.0074	0.0004
Inter-site	0.0108	0.0021	0.0073	0.0006	0.0005	0.0449	0.4175	0.0029	0.1523	0.0035

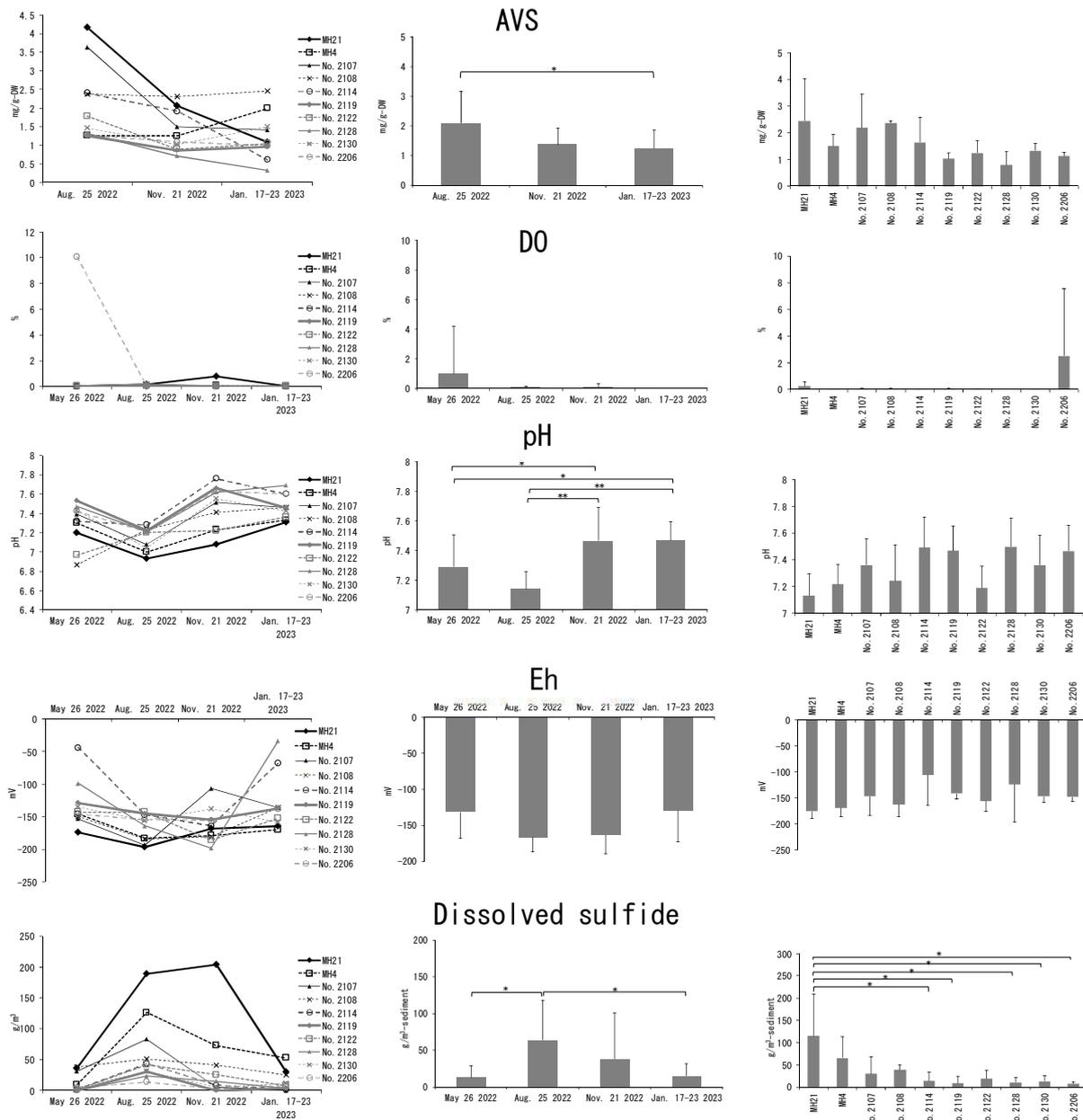


Fig. 13 Seasonal and inter-site variation of AVS, DO, pH, ORP and dissolved sulfide of the sediment collected at 10 stations in eastern Mikawa Bay. Line graphs in left show the seasonal fluctuation of the values in each site. Bars and error bars in middle and right indicate mean and standard deviation respectively. "*" and "**" indicate significant differences at 5% and 1% respectively, analysed by Sheffe's multiple comparison test after two-way ANOVA.

た。フリードマン検定の p 値は、TON と乾燥減量の季節変動、DO と Eh の地点間差異で 0.05 よりも値が大きく、これらの項目の値の差は有意なものではなかった。また CODsed、TOC、AVS の季節変動並びに CODsed と AVS の地点間差異の p 値は 0.05 以下であり、差は有意なものであったが、0.01 よりも大きかった。また有機物指標の 4 項目とも、季節変動の方が地点間差異よりも p 値が大きかった。Fig. 12 に示した CODsed と強熱減量では、多くの地点で、8月に最も高く、1月に最も低くなっていた。

AVSは、多くの地点で8月に高く1月に低くなっており、11月は中間的な値であった。DOは、ごく一部の観測例を除いてほぼ無酸素となっていた。Ehは、すべての観測例でマイナスの値となっており、8月、11月に特に低くなっていた。溶存硫化物は、8月に最も高い地点が多かった。

10項目の分析値のうち、シェッフェの多重比較において季節間で5%水準で有意差が見られたのはCODsed、AVS、pH、溶存硫化物の4項目であり、これらのうち1%

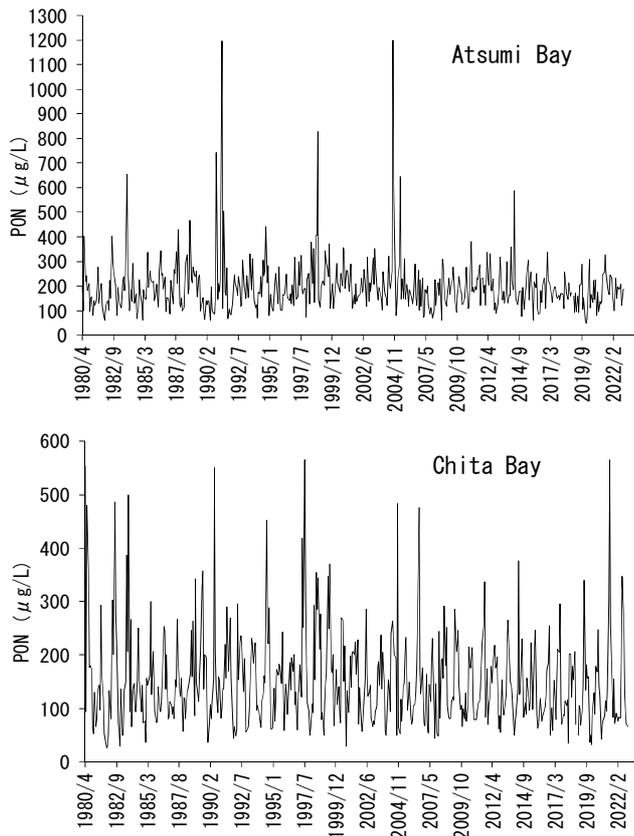
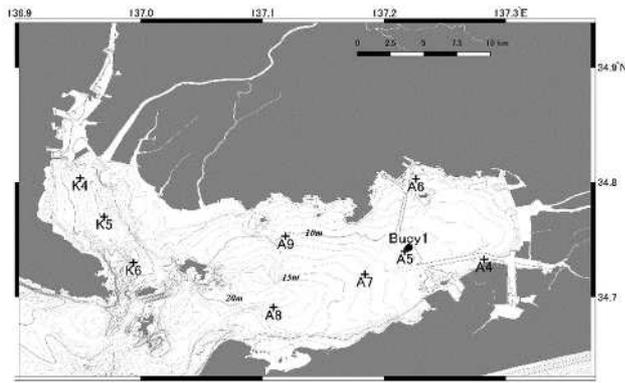


Fig. 14 Stations for surface water PON analysis along with the location of observation buoy, and time series of PON in Atsumi Bay and Chita Bay. Six “A” stations and 3 “K” stations in the map were selected for PON analysis. Line graphs show time series of mean PON of Atsumi Bay 6 stations and Chita Bay 3 stations.

水準で有意差が見られたのは pH のみであった。一方、地点間の比較では 10 項目のうち CODsed, 強熱減量, TOC, TON, 乾燥減量, 溶存硫化物の 6 項目では 5%水準で有意差がみられており, うち 4 項目では 1%水準での有意差となっていた。DO はほぼ全季節全地点で 0%となっており, 季節間, 地点間ともに有意差が見られなかった。同様に Eh も, ほぼ全季節全地点でマイナスの値となっ

ており, 季節間, 地点間で有意差は見られなかった。

(3) 公共用水域水質測定データ

Fig. 14 に, 渥美湾内 6 地点及び知多湾内 3 地点を平均した PON の推移を示した。これらの PON データのうち, 2011 年 1 月から 2022 年 12 月までのデータを用いて Mann-Kendall 検定を実施したところ, 渥美湾, 知多湾ともに増減の傾向は見られなかった ($p > 0.05$)。

考 察

季節調査のフリードマン検定及びシェッフェの多重比較の結果から, 有機物指標 4 項目の季節変動は地点間差異ほど大きくないと考えられる。特に TOC と TON は, 地点間の差異ほどの明確な季節変動は見られず, シェッフェの多重比較では有意差が見られなかった (Fig. 12)。またフリードマン検定で有意差が確認された TOC の季節変動でも, 5%水準の有意差にとどまっておき, 地点間の差異に見られた 1%水準ほど確からしい差とは言えず (Table 1), 今回採用したサンプリングや処理の方法で分析する限り, 季節的な影響の小さい分析項目ととらえて差し支えないと思われる。このため TOC と TON に関しては, 異なる季節の分析値であっても, ある程度の比較が可能と考えられる。なお TOC 及び TON は, 分析の前処理として, 底泥を酸処理により貝殻などを除去したうえ, 蒸留水により洗浄し酸を除去する工程が含まれる。²⁴⁾ このため溶存硫化物など還元物質の影響は前処理の段階で排除されることに加え, 水溶性の有機物もまた除去されうることには注意が必要であろう。一方, CODsed には季節間でフリードマン検定及びシェッフェの多重比較ともに 5%水準で有意差が認められており, CODsed の数値の解釈には季節も考慮する必要があると考えられる。CODsed の測定原理は, 湿試料による過マンガン酸カリウム消費量²⁴⁾であり, CODsed は湿試料を分析対象とする原理上, 有機物の他に, 底泥に含まれる溶存硫化物などの還元物質や硫化鉄など酸化されやすい物質が分析値に影響を与える。TOC や TON が季節的にほとんど変動しないことと併せて考えると, 今回 CODsed にみられた季節的な変動には, こうした酸化されやすい物質の消長の影響が大きく作用していると思われる。強熱減量は, シェッフェの多重比較では有意差が認められなかった (Fig. 12) 一方で, フリードマン検定では 1%水準で季節的な有意差が認められている (Table 1)。強熱減量の各地点での季節的な変動を見ると, 8 月に高く 1 月に低い傾向が読み取れる (Fig. 12)。強熱減量にも季節的な変動があるものとして取り扱うのがよいであろう。強熱減量は, あらかじめ 105~110°C で乾燥させた底泥を 600°C 土

25°Cで強熱したときの減量^{2,4)}であるため、溶存硫化物などの還元物質が大きく影響することは考えにくい。ただし TOC や TON のような酸処理や洗浄の工程を含まないため、水溶性の有機物も含む値と考えられる。TOC や TON と異なり強熱減量である程度の季節変動がみられるのは、水溶性の有機物の消長を反映しているのかもしれない。AVS, pH, 溶存硫化物に関しては、どちらの検定でも有意な季節変動が認められており、季節的な変動が大きい項目といえる。また Eh はシェッフエの多重比較では季節的な有意差は認められなかったものの、フリードマン検定では1%水準の有意差が認められ、これも季節的な変動が大きいといえる。これらとは対照的に、混和した底泥に燐光式センサーを挿入して測定した DO は、どの季節、どの地点でも大多数の測定例で0.0%となっており (Appendix II), 本研究で選定した10地点の底泥は、概ね周年無酸素状態にあると考えられる。周年無酸素であるため、底泥内での有機物の分解は嫌氣的に進み、溶存硫化物などの還元物質が周年にわたって産生されている可能性が高い。底泥の酸素要求量は温度の影響を受け、10°Cから30°Cの範囲では温度が高いほど多いとされる^{2,8)}ことから、AVS, pH, 溶存硫化物, Eh にみられる季節的な変動は、海水の成層・混合に伴う酸素供給状況とともに、温度変化に伴う活性の変動を反映したものと考えられる。

季節調査で分析した10項目のうち、乾燥減量とTONには有意な季節変動が見られないため、サンプリング季節を問わず比較が可能と考えられる。CODsed と TOC は、ある程度の季節性が見られるものの差異の幅は大きくないため、異なる季節のサンプルであっても、ある程度の比較が可能であろう。強熱減量, AVS, DO, pH, Eh, 溶存硫化物の6項目は、季節性が明らかで差異の幅も大きい。異なる季節のサンプルで比較する際には、季節変動を前提とした取り扱いが求められる。

全湾調査における底泥中の DO は、底層水にも溶存酸素が供給される冬季の調査であったにもかかわらず、87地点中78地点(89.7%)で0.0%となっていた。また Eh は87地点中61地点(70.1%)で硫酸還元菌の活性が高まるとされる^{2,9)} マイナスの値であり、還元物質の代表である溶存硫化物は、87地点中62地点(71.3%)で検出された (Fig. 8, Appendix I)。一方、季節調査の結果から、三河湾東部の底泥の状態は、地点間での差異ほどの変動は、季節的には生じないことが示された (Fig. 12, 13, Appendix II)。これらのことから、三河湾の広い範囲で、底泥中は季節を問わず還元的な環境にあり、底泥内部では有機物の嫌氣的分解に伴い、還元物質が生成さ

れていると考えられる。底泥表層の DO は、底層水からの酸素の供給、底泥中での還元物質の生成、底泥中や底泥表面での還元物質や酸素の拡散、鉄など金属イオンとの結合・乖離といった要素の複雑なバランスにより決定されると考えられる。^{30, 31)} 冬季においても底泥の DO が0.0%, Eh がマイナス値であり、溶存硫化物が検出されるということは、年間を通じて底泥内は還元的な環境にあり、還元物質が生成されていると考えられる。こうした底泥が広く分布する三河湾では、底泥からの還元物質の溶出が、成層期の底層水貧酸素化において、水柱での酸素消費と並んで非常に重要な要素となっているものと考えられる。

CODsed と強熱減量は、旧来から底泥の有機物の指標として用いられており、比較的古くから観測データが存在する。本研究では、運輸省第五港湾建設局の実施した調査結果から1982年9月の強熱減量及び1985年1月のCODsed,^{2,5)} 並びに2009年12月及び2011年1月に中部地方整備局三河港湾事務所が実施した調査結果^{1,5, 16)} から、強熱減量, CODsed, TOC, TON を参照し比較した。CODsed は、1985年には最大で63.9 mg/g-DW と、三河大島周辺で60 mg/g-DW を超える地点があったのに対して、四半世紀が経過した2011年データでは、最大でも38.5 mg/g-DW と、最大値が低下するとともに、全湾的に観測値が低下している。なお和久ら(2013)^{3,2)} は、蒲郡地区沿岸の調査点 A1 付近のデッドゾーン海域で、2009年の6月から9月にかけて採泥調査を実施しており、底質 COD が50-56mg/L であったと報告している。CODsed には季節的な変動が見られ (Fig. 12, Table 1), 2011年データや本研究とは調査した季節が異なるため単純比較はできないが、中部地方整備局三河港湾事務所の2011年調査では調査されていない蒲郡地区近辺の海域で、2009年に高い底質 COD が記録されており、この年代・海域の底質 COD は、冬季であっても高いものであった可能性がある。CODsed が30 mg/g-DW 以上の地点数は、1985年には71地点中57地点(80.3%)であったものが、2011年には105地点中29地点(27.6%), 2023年には87地点中11点(12.6%), 2011年と同一の74地点で見ると6地点(8.1%)と大幅に減少している (Fig. 2, Appendix I)。一方、水産用水基準^{3,3)} で定められている20 mg/g-DW 以上の地点数は、1885年は71地点中66地点(93.0%), 2011年には105地点中60地点(57.1%), 2023年は87地点中48地点(55.2%), 2011年と同一の74地点で見ると37地点(50.0%)となっており、もともと CODsed の高かった地点では着実に低下している一方で、比較的 CODsed の低かった地点は、さらなる CODsed

の低下が起こりにくかった可能性がある。上述したように、COD_{sed}の測定原理上、有機物の他に、底泥に含まれる還元物質や硫化鉄など酸化されやすい物質が分析値に影響を与える。COD_{sed}の数値が経年的に減少してきた背景については、こうした物質が減少してきた可能性も考慮する必要があるだろう。

有機物指標4項目の2023年/2011年比の分布を示したFig. 6を見ると、TOCとTONは湾口や衣浦湾北部を除く広い範囲で1.0を超える値となっており、2023年の方が値が高い。また強熱減量は1.0前後の泥が広く分布するものの、Fig. 5の原点を通る回帰直線の傾きは1.0を超えており、2023年の方が2011年よりも全般的に高くなったと考えることができる。渥美湾及び知多湾の表層水の総窒素(TN)や総リン(TP)は、2000年度から2022年度にかけて有意な低下が認められている³⁴⁾一方で、三河湾の表層水中の全有機炭素量(TOC)は、1995年度から2018年度にかけて、有意な増減の傾向は認められていない。³⁵⁾また、Fig. 14に示したPONの推移を見ても、2011年以降に明確な増加傾向は、渥美湾、知多湾ともに認められず、Mann-Kendall検定において増減の傾向は見出されなかった。これらのことから、三河湾では2011年以降に、海底へ沈降する懸濁態有機物が増加したとは考えにくい。一方、本田ら(2015)¹⁹⁾は、1978年4月から2013年3月までの公共用水域水質測定データを解析し、三河湾において貧酸素水塊の面積は長期的に拡大傾向と指摘している。また、2013年3月以降も貧酸素水塊面積の拡大傾向は継続しており、愛知県水産試験場の所有する自動観測ブイ1号ブイ(Fig. 14)の記録では、底層(海底上1m)が溶存酸素飽和度30%以下の貧酸素となる期間も長期化している。(河住・未公表) Canfield(1994)の総説によれば、海底に堆積した有機物が、底質中に有機炭素として残留する割合は、有機物の堆積が早いほど高く、また無酸素の環境では酸素のある環境よりも有機炭素として残留する割合が高いとされる。³⁶⁾またKristensen(1995)によれば、珪藻 *Skeletonema costatum* の分解は、嫌気的な条件よりも好気的な条件で10倍早いとの報告がある。³⁷⁾これらから考えると、三河湾表層水のPONに増加傾向が認められないにもかかわらず、2023年の三河湾の広範囲で、2011年よりも底泥中TOCやTONが高かった原因の一つとして、長期的な貧酸素水塊の面積拡大¹⁹⁾や貧酸素期間の長期化のため、沈降した有機物の分解が遅くなり残留しやすくなったことが影響した可能性がある。

TOC及びTONは、あらかじめ酸処理することで、貝殻の炭酸カルシウムなどの影響を排除して分析される。

²⁴⁾ 一方、強熱減量は酸処理などを行わずに分析される²⁴⁾ため、600°Cでの強熱により炭酸カルシウムから抜けた二酸化炭素も含まれた数値となる。2011年と比較したときに、TOCやTONがやや増加していた一方で、強熱減量の増加は小さかった。仮に貝殻などの炭酸カルシウムが、TOCやTONと同程度に増加していたとすれば、強熱減量も同程度の増加となったと考えられるが、逆に貝殻などの炭酸カルシウムが減少していたとすれば、強熱減量はTOCやTONの増加分を打ち消す形で、低めの値となると考えられる。三河湾では長期的に貧酸素水塊の面積が拡大傾向にあり¹⁹⁾、近年もその傾向が継続している。また1号ブイで計測される底層水の貧酸素の期間も長期化している。貧酸素水塊面積の拡大や貧酸素期間の長期化の影響により、シズクガイなど炭酸殻をもつ生物が減少したため、強熱減量はTOCやTONほど大きく増加しなかったことが考えられる。

Fig. 6に示したCOD_{sed}、TOC、TONの3項目の2023年/2011年比は、一色干潟周辺の沿岸域で1.0を大きく超える値がみられる。一色干潟を中心とする西三河地区の沿岸域は、従来から愛知県のアサリ漁業の主たる漁場であり、2010年には年間13,000トンを超えるアサリが、この西三河地区で漁獲されていた。西三河地区のアサリ漁獲量は2014年以降に急減し、³⁸⁻⁴⁰⁾2022年には1,700トンを下回っている。(県調べ)アサリ等懸濁物食者が高密度に分布していた2010年の一色干潟周辺海域では、海水中、特に海底直上の懸濁物質が盛んに濾過されることで、懸濁粒子の海底への沈降が少なかった一方で、懸濁物食者が大幅に減少した2022年の一色干潟周辺海域では、海水の懸濁物除去能力が大幅に減退して海底へのプランクトンなど有機物の堆積が増え、その結果、2023年には底泥中の有機物量が2011年よりも増加した可能性が考えられる。

渥美湾奥北部の旧御津町沖では、有機物指標の4項目とも2023年/2011年比が1.0を大きく超えており(Fig. 6)、この間に有機物が大幅に増加したと考えられる。陸上植物由来の有機物はC/Nが20以上と高く、⁴¹⁾一方、海洋植物プランクトンは5-10程度が多い。⁴²⁾Fig. 7に示したTOC/TON比の分布では矢作川及び豊川の河口沖と汐川干潟で14前後のC/N比が確認され、これらは陸上植物由来有機物の影響でTOC/TON重量比が高くなっていると思われる。しかし有機物が大幅に増加した旧御津町沖ではTOC/TON重量比は10前後の値となっており陸上植物由来の有機物の影響は小さい。この海域の付近では、MH1、MH2に存在した深掘りの埋め戻しの工事が進められており、造成材によっては周辺海域の底泥中

有機物に影響を与えていたかもしれない。

クラスター解析によるグループ分けでは、ユークリッド距離 5000 を基準とすることで、87 地点の底泥は 6 グループに分類された (Fig. 9)。これらのグループのうち E 及び F グループに分類されたのは、衣浦港、田原地区、蒲郡地区、蒲郡航路、豊橋航路防波堤それぞれに近接する 5 地点であった (Fig. 11)。こうした港湾施設と近接する地点は、溶存硫化物及び有機物量が多いことが特徴となっていた (Fig. 10)。D グループは、渥美湾中央部や港湾施設近辺に分布し、有機物が多い一方で、溶存硫化物は F や E グループほど高くない、という特徴となっていた。全湾調査は冬季に実施したため、底層水には豊富な酸素が供給されていたと考えられるが、それにも関わらず高い溶存硫化物が検出された底泥は、溶存硫化物の生成速度や拡散といった部分で、他海域とは異なる特徴を持つ可能性がある。溶存硫化物の生成速度には有機物量や温度が、³⁰⁾ 拡散には底泥の粒度組成や底層水の流動環境がそれぞれ深く関与すると考えられる。有機物量は、D グループと比較して特筆するような高い値ではなかったことから、E、F グループは溶存硫化物の拡散に係る要因が特徴的なものかもしれない。今回の調査では粒度組成や底層水の流動環境は検討しなかったが、冬季にも溶存硫化物濃度が高いメカニズムについて解明するためには、これらの要因に着目して調査を実施する必要があるであろう。

全湾調査で分析した 4 つの有機物の指標のうち、強熱減量、COD_{sed}、TOC の 3 項目では、蒲郡地区の近辺の海域で最大値となっていた (Fig. 2, 3, 4, Appendix I)。三河湾の苦潮は、三河湾東部、特に蒲郡市沿岸で報告例数が多くなっている。^{14, 43)} 溶存硫化物など還元物質の量は、底泥中の有機物含有量の影響を受けると考えられる。³⁰⁾ その一方で、底泥中有機物量は無酸素の条件で多くなりやすい。^{36, 37)} これらのことから、蒲郡市沿岸で多発する苦潮の発生には、この海域の底泥の、高い有機物含有量が関与している可能性がある。またこの海域の底泥は、冬季の調査でも溶存硫化物も多い。このため成層期には、溶存硫化物による酸素消費に伴い、他の海域と比較して早期から貧酸素が発達し、貧酸素や無酸素が長期化する可能性が高い。これらの地点は、1985 年や 2011 年には調査されなかった海域^{15, 16, 25)} であり、今後は、蒲郡市沿岸海域の底泥や底層水の状態に特に注視する必要がある。

本研究では、国土交通省中部地方整備局三河港湾事務所^{15, 16)} と同一の調査地点 74 地点で採泥調査を行うことで、前後比較による経年的な変化とその要因について

検討するとともに、苦潮の発生に深く関与すると思われるデッドゾーン²²⁾ に当たる 13 地点も同時に採泥調査を行った。また底質の季節ごとの特性についても検討を加えた。三河湾の底層溶存酸素について検討する際の材料になるとともに、三河湾で例年発生する苦潮に関する研究や対策の基礎資料としての活用が期待される。

要 約

2023 年 1 月から 3 月にかけて、三河湾の 87 地点で底質を採取し、強熱減量、COD、TOC、TON、pH、Eh、DO、乾燥減量、AVS、間隙水溶存硫化物を分析した。底質は、三河湾の広い範囲で無酸素であり、溶存硫化物を含んでいた。底質の有機物含有量の最高値は三河港蒲郡地区周辺で観測された。底質はクラスター解析により 6 グループに分類され、港湾施設付近の底質は、高い溶存硫化物濃度という特徴で湾の中央部と区別された。2011 年データと比較したところ、TOC と TON が高くなっており、貧酸素水塊面積の拡大や貧酸素期間の長期化による影響が考えられた。三河湾東部の 10 地点で行った季節別底質調査では、有機物の 4 指標の季節変動は地点間の差異よりも小さかった。

謝 辞

この研究は日本製鉄株式会社との資金供与型共同研究により実施された。また本研究は、山本寛之船長をはじめとする調査船へいわ乗組員の方々や、調査船ちたの大澤博船長の、多大なる協力と尽力の下に成り立ったものである。ここに記して感謝の意を表する。

文 献

- 1) 西條八東 (1984) 貧酸素水塊の形成. 内湾の環境科学—三河湾・伊勢湾の研究を中心として—, 培風館, pp25-30.
- 2) 藤原建紀 (2010) 内湾の貧酸素化と青潮. 沿岸海洋研究, 48(1), 3-15.
- 3) Leonov A. V., Chicherina O. V. (2008) Sulfate reduction in water bodies. 1. The effect of environmental factors and the measured rates of the process. Water Resources, 35(4), 417-434.
- 4) Barton L. L. and Fauque G. D. (2009) Biochemistry, physiology and biotechnology of sulfate-reducing bacteria. Advances in Applied Microbiology, 61, 41-98.
- 5) Jørgensen B. B., Findlay A. J., Pellerin A. (2019)

- The biogeochemical sulfur cycle of marine sediments. *Frontiers in Microbiology*, 10: 849. doi: 10.3389/fmicb.2019.00849.
- 6) 入江政安・西田修三・寺中恭介・辻陽平・平澤充成・藤原敏晴・中筋みゆき (2010) 硫化水素の発生・溶出に着目した水底質モデルによる貧酸素水塊の動態解析. *土木学会論文集B2(海岸工学)*, 66(1), 1066-1070.
 - 7) 山本裕規・山本民次・高田忠宏・三戸勇吾・高橋俊之 (2011) 浮遊系ー底生系カップリング・モデルによる広島湾北部海域の貧酸素水塊形成に関する動態解析. *水環境学会誌*, 34, 19-28.
 - 8) 山本民治 (2024) 水質改善しても貧酸素は無くならない. *沿岸海洋研究*, 62(1), 15-25.
 - 9) 丸茂恵右・横田瑞郎 (2012) 青潮と硫化水素の生物影響に関する文献調査. *海生研研報*, 15, 23-40
 - 10) 児玉圭太・曾根 亮太・宮脇 大・石田 俊朗・堀口敏宏 (2017) ヨシエビの生活史初期個体に対する貧酸素および硫化水素暴露の影響. *海洋理工学会誌*, 23(2), 31-37.
 - 11) Kodama K., Waku M., Sone R., Miyawaki D., Ishida T., Akatsuka T., Horiguchi T. (2018) Ontogenetic and temperature-dependent changes in tolerance to hypoxia and hydrogen sulfide during the early life stages of the Manila clam *Ruditapes philippinarum*. *Marine Environmental Research*, 137, 177-187.
 - 12) 矢澤 孝・宮脇 大・鈴木智博 (2021) 河口域資源向上技術開発試験 アサリ稚貝発生量調査. 令和元年度愛知県水産試験場業務報告, 78-79.
 - 13) Sone R., Waku M., Yamada S., Miyawaki D., Ishida T., Kamohara S., Inoue T. and Suzuki T. (2023) Mass mortality of asari clams (*Ruditapes philippinarum*) triggered by wind-induced upwelling of hypoxic water masses. *Water*, 15, 3997. <https://doi.org/10.3390/w15223997>.
 - 14) 愛知県水産試験場 (2024) 令和5年伊勢湾・三河湾の赤潮・苦潮発生状況. 愛知水試研究業績 C-259. <https://www.pref.aichi.jp/uploaded/attachment/507970.pdf>
 - 15) 国土交通省中部地方整備局三河港湾事務所 (2010) 平成21年度三河湾水底質環境調査報告書.
 - 16) 国土交通省中部地方整備局三河港湾事務所 (2011) 平成22年度三河湾水底質環境調査報告書.
 - 17) 石田基雄・原保 (1996) 伊勢・三河湾における水質変動と富栄養化について. *愛知水試研報*, 3, 29-41.
 - 18) 黒田伸郎・藤田弘一 (2006) 伊勢湾と三河湾の貧酸素水塊の短期変動及び長期変動の比較. *愛知水試研報*, 12, 5-12.
 - 19) 本田是人・戸田有泉・二ノ方圭介・中嶋康生・鈴木輝明 (2015) 三河湾における水質環境と貧酸素水塊の変動. *水産海洋研究*, 79 (1), 19-30.
 - 20) 曾根亮太・蒲原聡・山田智・二ノ方圭介 (2013) 2012年夏季の三河湾における貧酸素水塊に対する底生性魚介類の分布及び1986年調査結果との比較. *愛知水試研報*, 18, 21-32.
 - 21) 曾根亮太・和久光靖・山田 智・鈴木輝明・高倍昭洋 (2017) 三河湾における底生性魚介類の貧酸素化に対する時空間的応答と減耗過程. *水産海洋研究*, 81 (3), 230-244.
 - 22) 和久光靖・金子健司・鈴木輝明・高倍昭洋 (2012) 沿岸域におけるデッドゾーンの分布ー三河湾の事例一, *水産海洋研究*, 76 (4), 187-196.
 - 23) 管原庄吾・塚本達也・鮎川和泰・木元克則・千賀有希子・奥村稔・清家泰 (2010) 砂泥堆積物中溶存硫化物の簡便な現場抽出/吸光光度定量及びその有明海北東部堆積物への適用. *分析化学*, 59(12), 1155-1161.
 - 24) 環境省水・大気環境局 (2012) 底質調査方法.
 - 25) 運輸省第五港湾建設局 (1989) 昭和63年度伊勢湾底質浄化調査委託報告書.
 - 26) 柳井久恵 (2022) エクセル統計ー実用多変量解析編ー改訂第2版. オーエムエス出版.
 - 27) 柳井久恵 (2023) 4Steps エクセル統計第5版. オーエムエス出版.
 - 28) Seiki T., Izawa H., Date E., Sunahara H. (1994) Sediment oxygen demand in Hiroshima Bay. *Wat. Res.*, 28 (2), 385-393.
 - 29) 成岡朋弘・小野雄策 (2004) 廃棄物最終処分場における硫化水素対策ー含鉄資材による硫化水素の発生抑制ー. *全国環境研会誌*, 29 (4), 14-19.
 - 30) Fossing H., Berg P., Thamdrup B., Rysgaard S., Sørensen H. M. & Nielsen K. (2004) A model set-up for an oxygen and nutrient flux model for Aarhus Bay (Denmark). NERI Technical Report, 483. National Environmental Research Institute, Ministry of the Environment, Denmark.
 - 31) Waku M., Sone R., Inoue T., Ishida T., Suzuki T. (2023) Spatial-temporal distribution characteristics and interrelationship of sulfur and iron compounds in sediments: A model study in the closed-section of Mikawa Bay, Japan.

- Water, 15(19), 3465;
<https://doi.org/10.3390/w15193465>
- 32) 和久光靖・向井良吉・蒲原 聡・本田是人・高倍昭洋 (2013) 三河湾のデッドゾーンにおける環境悪化機構. 愛知水試研報, 18, 1-11.
- 33) 日本水産資源保護協会 (2018) 水産用水基準 第8版 (2018年版).
- 34) 柘植朝太郎・二ノ方圭介・河住大雅・大澤 博・石田俊朗 (2024) 三河湾における窒素・リン濃度および相互比の長期的変化とアサリ, ノリ漁業との関係. 愛知水試研報, 29, 30-46.
- 35) 梶田奈穂子・内藤宏孝 (2024) 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—. 全国環境研究会誌, 49 (4), 221-228.
- 36) Canfield D. (1994) Factors influencing organic carbon preservation in marine sediments. *Chemical Geology*, 114, 315-329.
- 37) Kristensen E., Ahmed S. I., Devol A. H. (1995) Aerobic and anaerobic decomposition of organic matter in marine sediment: Which is fastest? *Limnol. Oceanogr.*, 40 (8), 1430-1437.
- 38) 日比野学・下村友紀 (2020) 水産系モニタリングデータの収集と利活用. *海洋と生物*, 42 (1), 49-55.
- 39) 服部宏勇・松村貴晴・長谷川拓也・鈴木智博・黒田拓男・和久光靖・田中健太郎・岩田靖宏・日比野学 (2021) 愛知県内アサリ漁場における秋冬季のアサリ肥満度の変動と減耗. 愛知水試研報, 26, 1-16.
- 40) 日比野学 (2023) 三河湾一色干潟におけるアサリの資源変動要因. *黒潮の資源海洋研究*, 24, 115-120.
- 41) Hedges J. I., Clark W. A., Quay P. D., Richey J. E., Devol A. H. and Santos U. M. (1986) Compositions and fluxes of particulate organic material in the Amazon River. *Limnol. Oceanogr.*, 31, 717-738.
- 42) Matsumoto K., Tanioka T. and Rickaby R. (2020) Linkages Between Dynamic Phytoplankton C:N:P and the Ocean Carbon Cycle Under Climate Change. *Oceanography*, 33 (2), 44-52.
- 43) 鵜寄直文 (2002) 三河湾における1989年から2000年にかけての苦潮発生状況. 愛知水試研報, 9, 11-18.

Appendix I Data of Bay-wide survey.

Number	Station name	Longitude	Latitude	Date-Time	Depth	pH	Eh	DO	Dissolved sulfide		Dry loss	Ignition loss	AVS	CODsed	TOC	TON
									g/m ³ -sed	mg/g-DW						
unit	-	'E	'N	-	m	-	mV	%		%	%	%	mg/g-DW	mg/g-DW	mg/g-DW	mg/g-DW
1	A1	137.2031	34.8047	2023/1/23 15:41	12.5	7.28	-197	0.0	133	0.670	82.1	13.1	2.8	36.4	27.1	2.79
2	A2	137.2211	34.8200	2023/1/23 16:00	6.8	7.46	-199	0.0	33.7	0.156	80.1	14.6	6.5	42.8	35.7	3.10
3	A6	137.2261	34.8033	2023/1/23 16:09	8.3	7.45	-172	0.0	14.1	0.052	76.0	12.0	0.9	26.0	28.1	2.79
4	K1	136.9744	34.9131	2023/2/6 12:28	11.3	7.35	-171	0.0	45.2	0.153	75.1	11.8	3.9	26.4	25.2	2.42
5	K2	136.9719	34.8900	2023/2/6 12:10	13.8	7.36	-168	0.0	17.2	0.073	78.8	12.6	3.1	31.3	23.9	2.39
6	K3	136.9486	34.8417	2023/2/6 12:58	13.0	7.51	-164	0.0	16.5	0.043	68.6	10.0	1.7	23.7	21.4	2.13
7	MH1	137.2804	34.7966	2023/1/17 9:51	6.8	7.09	-133	0.0	18.5	0.054	71.6	10.1	0.7	22.3	21.1	1.98
8	MH2	137.2934	34.7949	2023/1/17 10:00	6.2	7.39	-84	0.0	3.9	0.006	50.8	4.5	0.5	11.9	9.7	1.01
12	MH4	137.2150	34.7783	2023/1/23 10:00	14.5	7.33	-165	0.0	53.0	0.237	79.7	13.2	2.0	32.7	28.5	3.20
9	MH21	137.2175	34.8025	2023/1/23 15:50	15.4	7.31	-167	0.0	30.5	0.158	81.8	13.0	1.1	43.0	28.8	3.16
10	MH22	137.2625	34.7094	2023/1/17 13:15	13.4	7.21	-79	0.0	62.5	0.329	83.0	12.8	1.8	29.1	27.1	3.04
11	MH23	137.2428	34.7194	2023/1/17 13:28	17.1	7.52	-170	0.0	6.9	0.021	71.6	10.4	1.9	27.5	22.5	2.20
13	St. 20	137.2470	34.7983	2023/1/17 9:26	7.0	7.38	107	0.0	0.0	0.000	40.0	1.8	0.1	4.1	5.8	0.65
14	No. 2101	137.3431	34.7278	2023/1/17 11:32	3.9	7.00	-94	0.0	0.0	0.000	61.0	12.7	2.3	23.9	27.8	2.64
15	No. 2102	137.3239	34.7286	2023/1/17 11:22	13.1	7.55	-154	0.0	5.0	0.017	75.0	12.3	2.3	25.8	23.0	2.28
16	No. 2103	137.3042	34.6911	2023/3/1 15:25	2.5	7.70	56	0.0	1.7	0.002	37.9	3.1	0.0	6.2	5.5	0.40
17	No. 2106	137.3050	34.7003	2023/1/17 12:04	14.0	7.56	-118	0.0	0.0	0.000	73.7	12.5	2.4	22.1	19.9	2.13
18	No. 2107	137.3056	34.7136	2023/1/17 11:57	13.3	7.46	-136	0.0	0.0	0.000	74.3	11.8	1.4	26.4	23.6	2.41
19	No. 2108	137.3053	34.7308	2023/1/17 11:47	-	7.46	-136	0.0	25.8	0.090	74.9	12.1	2.5	28.9	28.1	2.76
20	No. 2109	137.3056	34.7422	2023/1/17 11:07	7.2	7.59	41	0.0	0.0	0.000	46.3	4.7	0.4	12.9	10.4	0.82
21	No. 2112	137.3056	34.7578	2023/1/17 10:57	9.0	7.56	-112	0.0	0.0	0.000	67.4	10.2	1.1	25.1	25.7	2.25
22	No. 2114	137.3053	34.7725	2023/1/17 10:47	6.6	7.60	-68	0.0	1.9	0.003	50.4	7.7	0.6	17.2	16.6	1.14
23	No. 2116	137.2906	34.7833	2023/1/17 10:16	7.2	7.78	17	0.0	3.3	0.005	53.4	4.5	0.4	6.0	13.3	1.35
24	No. 2119	137.2686	34.7339	2023/1/17 12:35	13.4	7.46	-137	0.0	3.9	0.010	68.2	9.9	1.0	22.8	19.2	1.94
25	No. 2120	137.2686	34.7378	2023/1/17 12:41	11.2	7.41	-69	0.0	6.1	0.017	69.2	9.7	0.5	19.9	19.2	2.02
26	No. 2121	137.2694	34.7469	2023/1/17 12:47	11.0	7.35	-166	0.0	53.8	0.166	72.8	11.0	0.9	23.2	23.3	2.29
27	No. 2122	137.2689	34.7636	2023/1/17 10:33	10.8	7.36	-152	0.0	8.4	0.032	76.6	12.8	1.0	24.5	27.9	2.87
28	No. 2123	137.2694	34.7781	2023/1/17 10:25	9.9	7.37	-129	0.0	7.9	0.031	77.8	13.7	0.9	25.3	27.7	2.85
29	No. 2124	137.2706	34.7967	2023/1/17 9:41	7.3	7.46	-42	0.0	2.1	0.004	62.7	9.1	0.3	12.5	16.8	1.58
30	No. 2127	137.2244	34.7125	2023/1/16 10:10	13.4	7.63	-109	0.0	6.8	0.020	71.7	10.4	0.8	18.9	23.7	2.71
31	No. 2128	137.2261	34.7267	2023/1/17 13:38	16.4	7.69	-34	0.0	4.1	0.013	72.9	11.4	0.3	20.5	23.5	2.53
32	No. 2129	137.2250	34.7294	2023/1/17 13:43	12.7	7.51	-131	0.0	11.6	0.036	73.0	11.6	1.2	23.2	23.9	2.55
33	No. 2130	137.2253	34.7386	2023/1/17 13:01	13.1	7.42	-159	0.0	11.1	0.044	77.0	13.2	1.5	31.0	29.0	3.22
34	No. 2131	137.2256	34.7544	2023/1/16 9:50	12.0	7.35	-132	0.0	7.8	0.028	75.6	13.0	0.8	29.1	25.8	2.71
35	No. 2132	137.2264	34.7694	2023/1/16 9:36	11.0	7.37	-112	0.0	2.6	0.011	80.0	14.0	0.9	31.2	29.2	3.27
36	No. 2201	137.2131	34.7804	2023/1/23 9:50	9.7	7.31	-149	0.0	15.9	0.050	73.0	10.6	0.7	22.8	25.5	2.69
37	No. 2202	137.2131	34.7444	2023/1/16 9:57	13.2	7.41	-137	0.0	11.5	0.042	76.0	12.7	1.1	26.2	26.5	2.93
38	No. 2203	137.2131	34.7083	2023/1/16 10:21	14.0	7.62	-49	0.0	0.0	0.000	73.5	11.5	1.1	25.0	25.1	2.81
39	No. 2204	137.2131	34.6903	2023/1/16 10:29	14.0	7.65	8	0.0	5.5	0.017	72.6	11.5	1.0	25.2	26.6	3.12
40	No. 2205	137.1913	34.7624	2023/1/23 15:24	-	7.61	-142	0.0	6.8	0.024	75.7	12.5	1.1	26.3	27.6	3.23
41	No. 2206	137.1913	34.7263	2023/1/23 10:23	15.3	7.60	-138	0.0	8.1	0.029	75.6	12.3	1.0	18.4	23.9	2.72
42	No. 2207	137.1913	34.7083	2023/1/17 13:56	15.9	7.57	-152	0.0	11.1	0.039	75.4	12.5	1.3	25.9	26.6	3.08
43	No. 2209	137.1912	34.6723	2023/1/16 10:44	7.2	7.90	243	78.7	0.0	0.000	20.4	0.9	0.0	0.9	2.5	0.23
44	No. 2210	137.1694	34.7804	2023/1/16 15:35	5.4	7.71	-23	0.0	0.0	0.000	60.5	7.2	1.3	18.5	17.4	1.95
45	No. 2211	137.1694	34.7624	2023/1/16 15:48	11.4	7.52	-143	0.0	16.0	0.060	76.5	13.4	1.5	34.4	28.5	3.23
46	No. 2212	137.1694	34.7444	2023/1/23 15:14	14.0	7.52	-167	0.0	17.6	0.066	76.6	13.1	1.4	29.3	27.7	3.19
47	No. 2213	137.1694	34.7263	2023/1/23 10:38	16.9	7.51	-153	0.0	15.7	0.065	78.5	13.4	1.9	32.7	28.2	3.44
48	No. 2215	137.1694	34.6903	2023/1/17 14:04	16.5	7.55	-137	0.0	2.1	0.007	73.7	12.2	1.2	30.4	28.2	3.43
49	No. 2217	137.1476	34.7804	2023/3/1 14:18	1.9	7.82	149	3.4	0.0	0.000	37.2	2.2	0.1	5.7	3.4	0.37
50	No. 2219	137.1476	34.7444	2023/1/23 15:05	14.3	7.60	-164	0.0	25.0	0.098	77.9	13.5	1.8	33.8	28.1	3.40
51	No. 2221	137.1476	34.7083	2023/1/23 10:50	19.7	7.60	-164	0.0	18.0	0.063	74.7	12.6	1.7	28.0	28.2	3.50
52	No. 2223	137.1476	34.6723	2023/1/16 10:59	19.2	7.84	-32	0.0	1.9	0.005	65.2	8.4	0.8	18.6	17.1	2.07
53	No. 2224	137.1257	34.7804	2023/1/16 15:09	8.2	7.58	-64	0.0	2.1	0.007	72.6	12.0	1.7	25.8	26.2	3.10
54	No. 2225	137.1257	34.7624	2023/1/16 14:41	11.5	7.42	-123	0.0	5.2	0.019	75.7	12.4	1.6	23.3	28.0	3.26
55	No. 2227	137.1258	34.7263	2023/1/23 11:11	16.9	7.56	-152	0.0	7.3	0.023	72.6	11.8	1.2	24.1	24.8	2.95
56	No. 2229	137.1258	34.6903	2023/1/17 14:18	20.3	7.65	-150	0.0	4.2	0.012	71.5	10.8	1.3	19.8	20.7	2.49
57	No. 2231	137.1258	34.6542	2023/3/1 10:18	0.9	7.71	348	88.8	0.0	0.000	11.3	0.8	0.0	0.5	0.7	0.05
58	No. 2232	137.1039	34.7804	2023/1/16 14:58	7.3	7.47	-138	0.0	13.9	0.034	65.8	10.9	1.4	19.7	21.8	2.43
59	No. 2234	137.1039	34.7444	2023/1/16 14:29	14.9	7.55	-103	0.0	4.4	0.015	74.7	12.6	1.4	22.5	26.8	3.16
60	No. 2235	137.1039	34.7083	2023/1/23 11:21	20.9	7.58	-153	0.0	7.9	0.023	71.4	10.7	1.5	19.9	23.9	2.96
61	No. 2236	137.1040	34.6722	2023/1/16 11:22	17.5	7.76	72	0.0	4.6	0.005	38.5	2.6	0.1	5.1	4.8	0.49
62	No. 2237	137.1040	34.6542	2023/3/1 10:32	2.2	7.74	298	52.6	0.0	0.000	11.1	0.8	0.0	2.5	2.3	0.31
63	No. 2238	137.0820	34.7624	2023/1/23 14:47	10.9	7.63	-163	0.0	18.6	0.061	73.6	12.9	2.0	25.9	28.8	3.46
64	No. 2239	137.0821	34.7263	2023/1/23 11:33	16.2	7.67	-134	0.0	2.1	0.006	68.5	10.7	1.1	20.1	23.7	2.92
65	No. 2240	137.0821	34.6903	2023/1/17 14:35	20.7	7.85	-47	0.0	0.0	0.000	36.9	2.2	0.1	6.1	3.1	0.33
66	No. 2241	137.0602	34.7804	2023/3/1 11:30	1.2	7.58	136	1.1	0.0	0.000	41.3	2.6	0.1	4.3	8.7	0.86
67	No. 2242	137.0602	34.7443	2023/1/16 14:14	11.7	7.65	53	0.0	1.6	0.004	66.9	10.3	1.0	21.3	20.7	2.39
68	No. 2243	137.0603	34.7083	2023/1/23 11:46	24.5	7.87	-125	0.0	2.3	0.006	66.7	9.6	0.9	19.0	15.0	1.80
69	No. 2244	137.0603	34.6722	2023/1/16 11:55	22.8	7.59	148	0.0	0.0	0.000	36.4	2.2	0.0	3.7	2.5	0.20
70	No. 2245	137.0383	34.7623	2023/3/1 11:49	3.3	7.69	101	0.0	0.0	0.000	40.8	2.7	0.1	5.7	8.3	0.94

Appendix II Data of seasonal survey.

Number	Station name	Longitude	Latitude	Date time	Depth	pH	Eh	DO	Dissolved sulfide		Dry loss	Ignition loss	AVS	CODsed	TOC	TON
									g/m ² -sed	mg/g-DW						
unit	-	°E	°N	-	m	-	mV	%			%	mg/g-DW	mg/g-DW	mg/g-DW	mg/g-DW	
1	MH4	137.2150	34.7783	2022/5/26 13:00	12.8	7.30	-146	0.0	9.6	0.036	76.8	13.3	-	27.1	23.7	2.87
2				2022/8/25 13:23	12.6	7.00	-183	0.1	126	0.376	71.9	8.9	1.26	23.1	25.1	2.90
3				2022/11/21 10:01	12.8	7.23	-179	0.1	72.8	0.295	78.6	13.5	1.25	26.1	28.7	2.96
4				2023/1/23 10:00	14.5	7.33	-170	0.0	53.0	0.237	79.7	13.2	1.99	32.7	28.5	3.20
5	MH21	137.2175	34.8025	2022/5/26 13:38	13.8	7.20	-174	0.0	35.9	0.194	83.4	15.0	-	45.0	27.4	3.38
6				2022/8/25 13:42	8.9	6.93	-196	0.2	188	1.045	83.6	16.1	4.17	45.1	29.5	3.48
7				2022/11/21 9:42	6.4	7.08	-168	0.8	204	1.182	84.4	15.2	2.06	39.1	29.9	3.24
8				2023/1/23 15:50	15.4	7.31	-165	0.0	30.5	0.158	81.8	13.0	1.08	43.0	28.8	3.16
9	St. 20	137.2470	34.7983	2022/5/26 9:31	6.1	7.21	-124	0.0	0.9	0.003	71.2	10.6	-	28.1	17.2	2.11
10				2022/8/25 9:32	5.9	7.03	-119	0.2	30.1	0.113	77.1	14.3	1.28	32.9	27.0	3.00
11				2022/11/21 12:40	7.0	7.43	-178	0.0	2.5	0.005	59.2	6.2	0.44	12.9	17.1	1.93
12				2023/1/17 9:26	7.0	7.38	107	0.0	0.0	0.000	40.0	1.8	0.06	4.1	5.8	0.65
13	No. 2107	137.3056	34.7136	2022/5/26 10:40	10.5	7.39	-153	0.0	30.9	0.124	78.3	13.8	-	33.2	18.6	2.12
14				2022/8/25 10:52	10.7	7.08	-193	0.2	83.0	0.330	78.1	14.7	3.63	28.7	27.1	2.94
15				2022/11/21 11:32	11.4	7.51	-106	0.0	5.5	0.018	75.0	12.2	1.49	22.5	19.1	1.97
16				2023/1/17 11:57	13.3	7.46	-136	0.0	0.0	0.000	74.3	11.8	1.41	26.4	23.6	2.41
17	No. 2108	137.3053	34.7308	2022/5/26 11:11	11.9	6.87	-149	0.0	38.7	0.133	75.2	13.0	-	37.7	23.7	2.42
18				2022/8/25 10:41	11.1	7.23	-184	0.2	51.1	0.156	72.2	12.6	2.37	26.6	22.0	2.11
19				2022/11/21 11:21	12.1	7.41	-180	0.0	41.6	0.138	74.3	12.1	2.30	28.0	25.9	2.46
20				2023/1/17 11:47	-	7.46	-136	0.0	25.8	0.090	74.9	12.1	2.45	28.9	28.1	2.76
21	No. 2114	137.3053	34.7725	2022/5/26 10:17	5.7	7.32	-44	0.0	1.9	0.004	63.1	9.9	-	23.8	20.2	1.66
22				2022/8/25 10:18	5.4	7.28	-147	0.0	43.8	0.089	62.7	9.7	2.40	27.0	20.4	1.61
23				2022/11/21 12:12	6.4	7.76	-164	0.0	8.5	0.019	65.2	11.6	1.92	26.2	28.9	2.07
24				2023/1/17 10:47	6.6	7.60	-68	0.0	1.9	0.003	50.4	7.7	0.61	17.2	16.6	1.14
25	No. 2119	137.2686	34.7339	2022/5/26 11:26	14.0	7.53	-129	0.0	0.0	0.000	71.3	12.1	-	26.7	21.6	2.50
26				2022/8/25 11:50	12.7	7.22	-145	0.1	31.1	0.090	71.8	12.4	1.26	22.9	21.7	2.19
27				2022/11/21 11:03	14.1	7.66	-154	0.0	0.0	0.000	70.9	11.0	0.86	19.8	21.7	2.20
28				2023/1/17 12:35	13.4	7.46	-137	0.0	3.9	0.010	68.2	9.9	0.96	22.8	19.2	1.94
29	No. 2122	137.2689	34.7636	2022/5/26 9:52	8.6	6.97	-143	0.0	1.7	0.007	79.6	14.9	-	33.7	31.0	3.38
30				2022/8/25 9:57	8.3	7.20	-143	0.1	41.9	0.162	77.6	15.3	1.78	33.6	32.0	3.34
31				2022/11/21 12:26	9.0	7.22	-186	0.0	25.5	0.095	77.0	13.6	0.90	28.6	28.8	3.07
32				2023/1/17 10:33	10.8	7.36	-152	0.0	8.4	0.032	76.6	12.8	1.04	24.5	27.9	2.87
33	No. 2128	137.2261	34.7267	2022/5/26 11:42	12.8	7.47	-99	0.0	0.0	0.000	75.4	13.3	-	31.4	22.2	2.68
34				2022/8/25 12:51	13.6	7.21	-164	0.0	23.4	0.067	71.1	12.4	1.32	23.8	26.3	2.63
35				2022/11/21 10:44	13.9	7.62	-198	0.0	15.3	0.039	68.3	10.7	0.71	17.6	18.9	1.86
36				2023/1/17 13:38	16.4	7.69	-34	0.0	4.1	0.013	72.9	11.4	0.32	20.5	23.5	2.53
37	No. 2130	137.2253	34.7386	2022/5/26 12:01	11.1	7.43	-135	0.0	4.5	0.017	76.8	13.5	-	31.1	26.9	3.24
38				2022/8/25 12:09	10.7	7.04	-155	0.0	31.3	0.108	75.6	14.6	1.46	28.8	28.4	3.29
39				2022/11/21 10:33	11.3	7.55	-138	0.0	5.8	0.022	77.1	12.4	1.01	22.9	27.9	3.16
40				2023/1/17 13:01	13.1	7.42	-159	0.0	11.1	0.044	77.0	13.2	1.50	31.0	29.0	3.22
41	No. 2206	137.1913	34.7263	2022/5/26 12:22	14.0	7.42	-146	10.1	4.6	0.014	73.5	13.0	-	26.5	20.9	2.67
42				2022/8/25 12:36	13.1	7.21	-154	0.0	14.2	0.047	74.6	13.9	1.27	27.7	26.2	2.84
43				2022/11/21 10:20	13.6	7.63	-156	0.0	2.8	0.011	77.1	13.3	1.08	26.9	25.7	2.97
44				2023/1/23 10:23	15.3	7.60	-138	0.0	8.1	0.029	75.6	12.3	0.99	18.4	23.9	2.72