

信濃川水系における溶存シリカの動態

— シリカ欠損仮説に関連して —

樋上 照男*, 上田 雅博, 西俣 和哉, 中嶋 剛司

1. はじめに

シリカ欠損仮説は、平成14年度から16年度にかけて実施された「グローバル水循環系のリン・窒素負荷増大とシリカ減少による海洋環境変質に関する研究」(環境省地球環境研究総合推進費、代表：原島省)において、主に琵琶湖-淀川-瀬戸内海水系を対象として検証され、次のような結論に至っている^{1,2)}。すなわち、1) 琵琶湖がシリカシンクとして働く、2) 大阪湾へのN、Pの直接負荷も海域におけるシリカシンクを強める、3) 琵琶湖の植物プランクトン生産は1960年代のPの負荷増大によりシリカシンクが強まったが、1980年以降のP流入削減に伴いシンクは弱まった、4) 瀬戸内海の溶存無機窒素(dissolved inorganic nitrogen, DIN)、溶存無機リン(dissolved inorganic phosphate, DIP)及び溶存シリカ(dissolved silica, DSi)濃度は東高西低であるが、DSi/DIN比は西高東低である。それにもかかわらず大阪湾では珪藻類赤潮が多い。このことからDSiの絶対量補給の大きさが珪藻類の生産に有利に働く、などである。筆者らはこの検証に参加し、琵琶湖-淀川-瀬戸内海水系の対照として選ばれた日本海に流れ込む信濃川水系におけるシリカ欠損仮説の検証を受け持った。しかし、結論から先に言うと、信濃川水系ではシリカ欠損仮説が予想する顕著な現象は見出せなかった。このことは当然と言えば当然で、琵琶湖-淀川-瀬戸内海水系に比べて人為的活動の少ない信濃

川水系ではその水質はまだシリカ欠損が問題になる程ではないということである。そこで、本稿ではシリカ欠損仮説を簡単に説明したのち、今回の調査結果をもとにして、現在の信濃川水系の水質をDSiの動態を中心に述べる³⁾。

2. シリカ欠損仮説

シリカ(ケイ素)はクラーク数25.8をもち、酸素の49.5に次いで地表付近で2番目に多い元素であり、岩石中では主にSiO₂として存在する。また、周期表の14族(IV A族)に属し、その原子価は炭素と同様に4である。ケイ酸はH₄SiO₄と表され、水中ではこれから水が1分子外れたケイ酸H₂SiO₃のイオン、HSiO₃⁻やSiO₃²⁻として存在する。最近、じん肺や肺がんの原因となることが指摘されている石綿(アスベスト)は繊維状ケイ酸塩鉱物であるが、水中に溶存するケイ酸は人の健康には無害である。そのためかどうか分からないが、この元素の循環を組織的に研究した例は少ないように思える。しかし、海洋においてシリカはリンや窒素と並んで三大栄養元素の一つであり、珪藻類を基礎生産とする生態系において極めて重要な役割を担っている。海洋におけるシリカの濃度や分布は、珪藻類の生産に大きく影響するとともに、それ自体、珪藻類の死後の溶解や再生によって支配されている。シリカは他の栄養元素とは異なった循環経路を辿る。すなわち、リンや窒素は珪藻の捕食者にとっては栄養となるため、こ

*信州大学理学部化学科教授

これらの一部は捕食者の体内で消化・分解されて排出され、排出されたリンや窒素はリン酸やアンモニアとして再び植物性プランクトンの光合成経路に組み入れられる。しかし、シリカは捕食者の栄養とはならず、糞粒として排出され、海洋の表層から深層へと単に沈降する。このような理由からシリカはリンや窒素に比べ有光層内で欠乏しやすく、珪藻類の現存量や生産速度は専ら河川水から海洋に流入する溶存シリカ(DSi)の供給と密接な関係をもつ。

シリカ欠損は、このようなシリカの無機的及び生物的な循環経路に人為的活動が影響する結果生じる問題である(図1)。人口が密集する都市部を背景とした内湾や河口域においては、人為的活動のためにリンや窒素の負荷が増大するが、シリカは人為的活動によって増加する元素ではないため、DSiは溶存無機リン(DIP)や溶存無機窒素(DIN)に比べて相対的に減少する。また、水需要の急増による大規模ダムの

建設や、土地利用の変化、大川川の流路変更などの水系の改変は河川流量の減少を誘発し、これもDSi濃度の低下を招く原因となる。このような状況は河川水中のDIP/DSi比あるいはDIN/DSi比を上げ、内湾や河口域におけるシリカを必須とする珪藻類の生産が抑えられ、代わりにシリカを必須としない非珪藻類の生産が優勢となる。すなわち、海域の富栄養化とDSi欠乏は、プランクトン群集を従来の形態から珪藻類に比べて非珪藻類の多い形態へと変貌させる^{4,6}。このような異変は内湾や河口域に留まらず、沿岸域にまで波及する虞もあり、生物資源に深刻な影響を与えかねない⁷。これが近年浮上してきたシリカ欠損仮説である⁸⁻¹¹。

3. 信濃川水系と調査方法

3-1 信濃川水系¹²

信濃川(図2)は流路延長367km、流域面積11,900km²で、日本で一番長い川である。年間

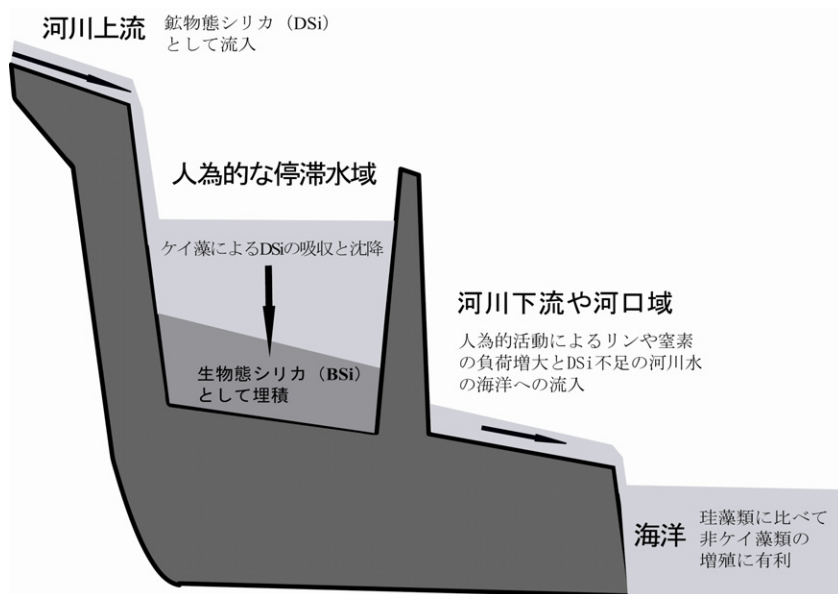


図1 シリカ欠損仮説に対する模式図

総流量でも160億 t でこれも日本一である。上流部が日本の屋根と言われる日本アルプスであるため、年間を通じて流域に豊かな降水量が保たれ、信濃川は飲料水、灌漑用水、工業用水、消流雪用水など様々な水利用に役立っている。河川の名称は河川法によって決められていて、河川法上は千曲川の名称はなく全て信濃川となっている。しかし、一般的に長野県の部分は千曲川、新潟県の部分は、信濃の国から流れてくることから信濃川と呼ばれている。千曲川は、長野県、山梨県、埼玉県の県境にある甲武信ヶ岳（標高2,475m）を源流とし、比較的ダムの少ない平野部を流れ、流路延長214.0km、流域面積7,163.0km²である。一方、支流の犀川は北ア

ルプスの槍ヶ岳（標高3,180m）を源流とし、山間部を流れ、流路延長205.3km、流域面積3,060.0km²である。犀川には、松本市より上流に奈川渡ダム、水殿ダム、稲核ダム、松本市と長野市には生坂ダム、水内ダム、笹平ダム、小田切ダムなどの発電用ダムが点在する。千曲川と犀川はダムの有無において対照的であるため、ダムのシリカシンクとしての作用を検討するにも好都合であると考えた。このような考えから、千曲川において鼠橋（坂城町）、篠ノ井橋（千曲市）、落合橋南詰（長野市）の3ヶ所、犀川においては落合橋北詰（長野市）、大岡村、犀川橋（明科町）の3ヶ所、計6ヶ所で2002年8月から2006年1月まで毎月1度の頻度で採水

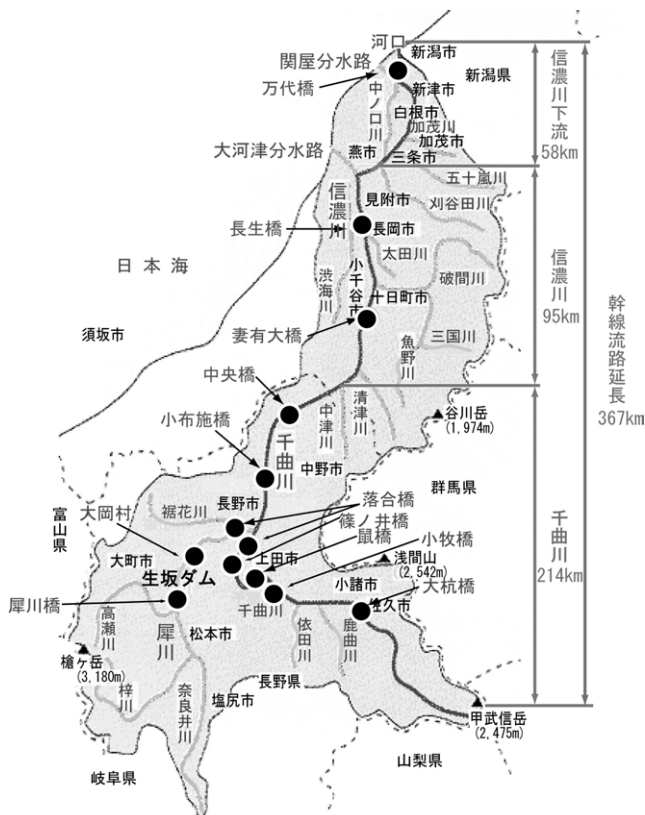


図2 信濃川水系と採水地点

調査を行った。更に犀川流域のダムの採水調査を行うとともに2004年9月に起きた浅間山の噴火による影響を調べるために、千曲川の採水地点を新たに2ヶ所、大杭橋（小諸市）、小牧橋（上田市）を加え、それ以降は計8ヶ所で採水調査を行った。2003年2月、2004年2月及び10月には信濃川の小布施橋（小布施町）、中央橋（飯山市）、妻有大橋（十日町）、長生橋（長岡市）、万代橋（新潟市）においても採水調査を行った。

3-2 分析法

研究室に持ち帰った採水試料を、電動式濾過器（直径47mm ポリサルホルダーは Advantec 製 KP-47S, 電動式吸引ポンプは Advantec 製 EP-01）とメンブランフィルター（Advantec 製, 材質はポリカーボネート, 孔径は $0.4\mu\text{m}$, 直径は47mm）を用いて濾過した。ケイ酸イオンはケイモリブデンブルー吸光光度法により定量し、この分析値を DSi 濃度（[DSi]）とした。リン酸イオンはリンモリブデンブルー吸光光度法により定量し、この分析値を DIP 濃度（[DIP]）とした。NH⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, F⁻ の分析は紀本電子工業株式会社に依頼し、イオンクロマトグラフィーにより定量した。2004年4月からは研究室においてもイオンクロマトグラフィーにより、陽イオン（NH⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺）の定量を行った。本稿で用いる DIN は NO₃⁻ に対応する。

4. 信濃川水系の溶存シリカ (DSi)

4-1 千曲川と犀川の DSi 濃度の季節変化

図3は千曲川と犀川の DSi 濃度の季節変化を示す。全ての調査期間の平均濃度は、千曲川では $431\mu\text{M}$ ($\text{M} = \text{mol dm}^{-3}$), 犀川では 231

μM であり、千曲川が犀川より1.86倍高かった。これには流量、地質、ダムなど様々な要因が影響すると考えられるが、まず、流量の影響について考えてみる。流量の影響は河川水の流量が大きければ大きいほど DSi は希釈されてその濃度は低くなることを前提としている。千曲川と犀川の流量をそれぞれ杭瀬下と小市の1970~2001年の流量の平均として見積もったところ¹³, 千曲川では 20億 ty^{-1} , 犀川では 38億 ty^{-1} であった。年間総雨量が、千曲川上流部で $1,000\sim 1,400\text{mm}$, 中流部で $1,000\text{mm}$, 下流部で $1,400\sim 1,800\text{mm}$, 犀川上流部で $1,600\sim 3,000\text{mm}$, 下流部で $1,000\text{mm}$ と報告されていることを考えれば¹⁴, 犀川の流量が千曲川に比べて大きいことは肯ける。流量比は1.9で、この比は DSi 濃度比の1.86とよく一致する。このことから、両河川の DSi 濃度の違いは流量の影響として一応説明される。ちなみに、海塩の影響が少ないこの地域では岩石だけから供給されると考えられる Na⁺ や K⁺ の平均濃度も千曲川が犀川より高く (Na⁺ は千曲川で $529\mu\text{M}$, 犀川で $382\mu\text{M}$, その比は1.4, K⁺ は千曲川で $63.6\mu\text{M}$, 犀

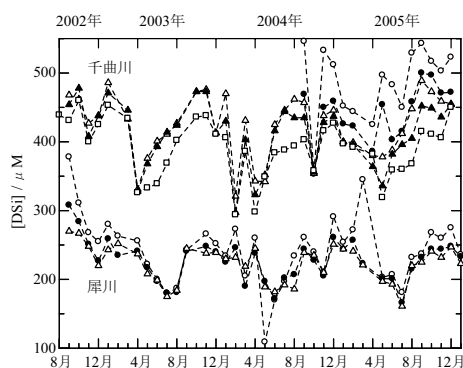


図3 千曲川と犀川における各採水地点での DSi 濃度の季節変化

千曲川；大杭橋 (○), 小牧橋 (●), 鼠橋 (△), 篠ノ井橋 (▲), 落合橋南詰 (□), 犀川；犀川橋 (○), 大岡村 (●), 落合橋北詰 (△)。

川で $43.2\mu\text{M}$, その比は1.5.), このことも両河川の DSi 濃度の違いが流量の影響によることを支持する. しかし, DSi 濃度比と流量比がよく一致するからといって, 千曲川と犀川の DSi 濃度の違いが単純に流量の影響だけによると結論するには早計であろう. 実際, Na^+ や K^+ 濃度比は DSi 濃度比と異なった値である. これについてのより詳しい考察は後節で行うが, この節の最後として DSi の年間総量を見積もる. DSi の年間総量は, 千曲川で 862 Mmoly^{-1} (Si として 2.43万 ty^{-1}), 犀川では 878 Mmoly^{-1} (Si として 2.47万 ty^{-1}) である. また, 千曲川と犀川の合流後の信濃川 (三条市荒町) での DSi の年間総量は $2,270\text{ Mmoly}^{-1}$ (Si として 6.37万 ty^{-1}) となり, 信濃川の DSi の約77%は千曲川と犀川から供給されると計算される.

4-2 千曲川と犀川の DSi 濃度と流量の関係

千曲川と犀川の間平均 DSi 濃度の違いの原因をより詳しく考察するために, DSi 濃度と流量の関係を調べた. 図4は両河川における平均 DSi 濃度と平均流量の季節変化を示す. 千曲川の DSi 濃度は流量とほとんど相関しない (相関係数 = 0.070) のに対し犀川では比較的強い相関 (相関係数 = 0.626) を示した. このことは千曲川の DSi 濃度は流量による希釈効果をあまり受けないが, 犀川は強く受けることを意味する. 千曲川の DSi 濃度の変動幅は犀川に比べて大きく, 特に2003年4月~7月, 2004年4月~5月, 2005年4月~6月には大きな減少が見られる. 減少が起きる季節から考えて, これは珪藻類の春から初夏に掛けての増殖によるものと推定され, これが千曲川の DSi 濃度と流量との相関を悪くしている原因の一つでもある. 実際, 上記の期間を除いて相関を取ると相

関係数は0.167と良くなる. しかし, この相関係数も犀川に比べて低く, 千曲川の DSi 濃度は本質的に流量による希釈効果とは異なった別の原因に影響されていると予想される. 次節では, この理由を DSi 濃度と流量の相関関係を調べることにより検討する.

4-3 千曲川と犀川の DSi 濃度と流量の相関関係

今回の調査で得られた全ての DSi 濃度を, 対応する流量にプロットし, それらの相関を調べた. (図5) 千曲川 (上流より鼠橋, 篠ノ井橋, 落合橋南詰) では流量に対する相関関係は,

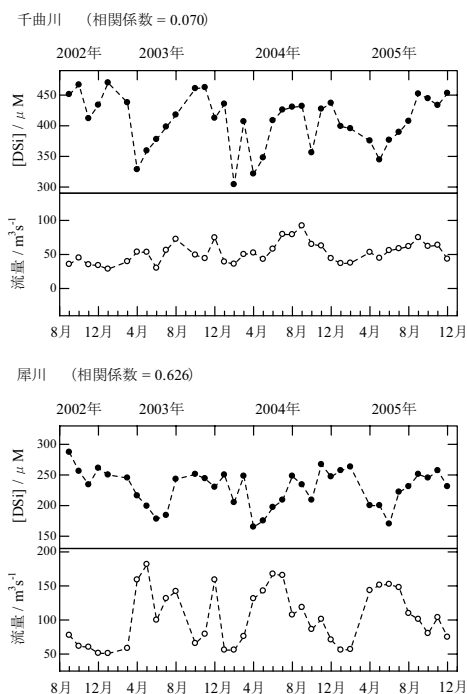


図4 千曲川と犀川における DSi 濃度と流量の季節変化

DSi 濃度に関しては千曲川では鼠橋, 篠ノ井橋, 落合橋南詰の平均値, 犀川では犀川橋, 大岡村, 落合橋北詰の平均値を示す. 流量に関しては千曲川では全ての橋に対して杭瀬下, 犀川では犀川橋と大岡村には陸郷, 落合橋北詰には小市の1997~2001年の平均値を取った¹²⁾.

$$([\text{DSi}]/\mu\text{M}) = 0.196 \times (\text{流量}/\text{m}^3\text{s}^{-1}) + 398 (\text{相関係数} = 0.065)$$

となり、より上流の大杭橋や小牧橋を加えて相関を取れば、相関係数は、

$$([\text{DSi}]/\mu\text{M}) = 0.528 \times (\text{流量}/\text{m}^3\text{s}^{-1}) + 391 (\text{相関係数} = 0.168)$$

となった。一方、犀川（上流より犀川橋、大岡村、落合橋北詰）では、

$$([\text{DSi}]/\mu\text{M}) = -0.469 \times (\text{流量}/\text{m}^3\text{s}^{-1}) + 277 (\text{相関係数} = 0.569)$$

である。相関係数の比較から、前節で述べたように、千曲川の DSi 濃度は流量にあまり影響されず、犀川は強く影響されることが確かめられる。更にこれらの相関関係から興味深い結果が導かれる。相関関係の傾きが単位流量当たりの DSi 濃度の増減を示すことを念頭におけば、千曲川の傾き (0.196) が正であることは、こ

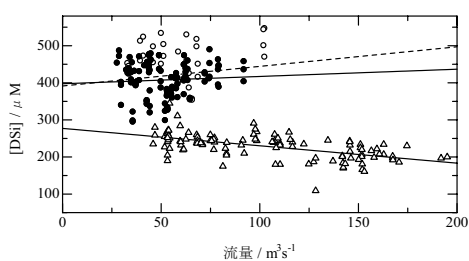


図5 千曲川と犀川の DSi 濃度と流量の相関関係

●は千曲川の鼠橋、篠ノ井橋、落合橋南詰、○は千曲川の大杭橋、小牧橋、△は犀川の犀川橋、大岡村、落合橋北詰を示す。流量は千曲川の鼠橋、篠ノ井橋、落合橋南詰には杭瀬下、大杭橋、小牧橋には生田、犀川の犀川橋と大岡村には陸郷、落合橋北詰には小市の1997~2001年の平均値を取った¹²。

の河川では流量の増加が流量による希釈効果を凌いで DSi 供給を促すことを意味する。また、この傾向は上流域においてより顕著であることも容易に予想できる。一方、犀川の傾きは負 (-0.469) となり、流量による希釈効果が明らかである。両河川の相関関係の符号の違いは、最終的に河川流域の地質の違いに起因すると考えられる。千曲川中・上流域は新生代の火山岩類であるのに対し、犀川上流域の地質は中・古生代の堆積岩や中生代の深成岩である¹⁵。ちなみに、大杭橋や小牧橋は現在も活動中の浅間山の麓に位置する。新生代の火山岩類は多孔質で比較的柔らかいため DSi が溶出しやすく、中・古生代の堆積岩や中生代の深成岩は緻密で硬いため DSi が溶出しにくいと考えれば、DSi 濃度が千曲川では流量とともに増加し、犀川では減少することが説明できる。新生の火山岩や古生の堆積岩からの DSi の溶出を実験的に確かめる必要はあるが、「溶存ケイ酸は九州地方の阿蘇山、霧島火山など新生の火山系地質を貫流する河川で多い。」¹⁶ との記述も、上記の推察を支持する。

相関係数の切片の値は流量が0のときの DSi 濃度を示す。河川水の60~80%が地下からの湧水によって供給されることを考慮すれば^{17,18}、切片は湧水の DSi 濃度を反映するものと解釈できる。切片は千曲川において398 μM であり、犀川では277 μM である。これらの値の大きさは、傾きと同様に、流域の地質に関係するであろう。また、これらの値と今回の調査で得られた平均 DSi 濃度（千曲川で431 μM 、犀川で231 μM ）の比は、それぞれ1.08 (= 431 μM /398 μM) と0.83 (= 231 μM /277 μM) となり、これも千曲川では流域からの DSi 溶出が流量による希釈効果を超えること、犀川では希釈効果が DSi 溶出を凌いでいることを表している。

5. 千曲川と犀川の $[DSi]/[DIP]$ と $[DIN]/[DIP]$

図 6 及び図 7 に $[DSi]/[DIP]$ と $[DIN]/[DIP]$ の季節変化を示す。また、千曲川と犀川の DSi, DIN, DIP 濃度も表 1 にまとめた。珪藻類のレッドフィールド比は DSi : DIN : DIP = 16~50 : 16 : 1 であるが、全調査期間に渡って、 $[DSi]/[DIP]$ と $[DIN]/[DIP]$ はレッドフィールド比を上回っている。シリカ欠損仮説では大規模な停滞水域の影響でシリカの河川水への供給が欠乏し、 $[DSi]/[DIP]$ がレッドフィールド比以下に減少し、その結果、非珪藻類の生育が優勢となり

従来の生態系に変更が生じることを危惧している。しかし、信濃川水系ではこの危惧は現在のところ不要である。一方、 $[DSi]/[DIN]$ は千曲川で平均3.9, 犀川で2.6である。世界の人口の約7.3%がこの比が1の流域に、約21%が2に近い流域に生活し、この比が1に近づくと珪藻類から魚類に繋がる水中の食物網に変化が生じ、有害な藻類の異常発生が生じると言われている¹⁹。両河川の $[DIN]/[DIP]$ の季節変化は、僅かではあるが、 $[DIN]/[DIP]$ の増加傾向を示した。千曲川や犀川流域は今後も開発や発展が望まれる地域であり、河川の水質を持続して見守る必要がある。

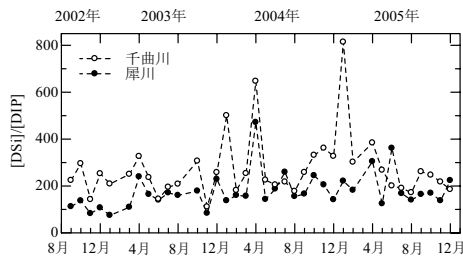


図 6 千曲川と犀川の $[DSi]/[DIP]$ の季節変化

比は、千曲川では鼠橋、篠ノ井橋、落合橋南詰の平均値、犀川では犀川橋、大岡村、落合橋北詰の平均値である。

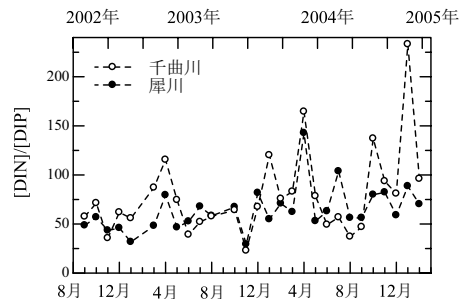


図 7 千曲川と犀川の $[DIN]/[DIP]$ 比の季節変化

比は、千曲川では鼠橋、篠ノ井橋、落合橋南詰の平均値、犀川では犀川橋、大岡村、落合橋北詰の平均値である。

表 1 信濃川水系における平均 DSi, DIN, DIP 濃度¹⁾

採水地点	千曲川					平均	犀川			
	大杭橋	小牧橋	鼠橋	篠ノ井橋	落合橋南詰		犀川橋	大岡村	落合橋北詰	平均
$[DSi]/\mu M^2)$	488	442	423	411	391	431	243	227	223	231
$[DIN]/\mu M^3)$	111	102	111	108	116	110	89	90	88	89
$[DIP]/\mu M^2)$	1.57	1.58	2.04	1.65	1.56	1.68	1.88	1.41	1.33	1.54

1) DSi は $H_2SiO_3^-$, DIN は NO_3^- , DIP は $H_2PO_4^-$ を示す。

2) 大杭橋と小牧橋は2004年9月~2005年1月までの平均値, その他は2002年9月~2005年12月までの平均値。採水調査は毎月1回行った。

3) 2002年9月~2005年2月までの平均値。

6. おわりに

以上、シリカ欠損仮説に関連して、現在の信濃川のシリカ、リン、窒素についての動態をまとめた。2005年6月4日の京都化学者クラブでの月例卓話と、題目（信濃川水系における“シリカ欠損仮説”の検証と生物態シリカの分析）や内容が少し異なったものとなったが、これは、卓話後の貴重なご意見を参考にして考察し直したためである。また、対象核を²⁸Siとした固体NMR法による生物態シリカ（biogenic silica, BSi）の分析法については割愛させて頂いた。最後に、2002から2004年度にわたり信濃川水系の定期的な水質調査を財政的及び学問的な面で支えて下さった環境省並びに代表者の原島省氏、イオンの分析に全面的に協力頂いた紀本電子工業㈱の紀本岳志氏に感謝の意を表す。

文 献

1. 環境省地球環境研究総合推進費終了研究成果報告書、グローバル水循環系のリン・窒素負荷増大とシリカ減少による海洋循環変質に関する研究（平成14年度～16年度）、環境省地球環境研究調査室、2006年3月。
2. A. Harashima, T. Kimoto, T. Wakabayashi, T. Toshiyasu, *Ambio.*, **2006**, *35*, 39.
3. 上田雅博, 信州大学大学院工学系研究科物質基礎科学専攻修士論文（2004）。
4. C. Humborg, V. Ittekkot, A. Cociasu, B.V. Bodungen, *Nature*, **1997**, *386*, 385.
5. J.K. Egge, D.L. Aksnes, *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **1992**, *83*, 281.
6. S. Tsunogai, Y. Watanabe, *J. Oceanogr. Soc. Jpn.*, **2002**, *39*, 231.
7. R.E. Turner, N.N. Rabalais, *Nature*, **1994**, *368*, 619.
8. T.L. Ku, S. Luo, M. Kusakabe, J.K. B. Bishop, *Deep-sea Res., Part II*, **1995**, *42*, 479.
9. R.C. Dugdale, F.P. Wilkerson, *Nature*, **1998**, *391*, 270.
10. P. Tréguer, M.D. Nelson, A.J. Van Bennekom, D.J. DeMaster, A. Leynaert, B. Quéguiner, *Science*, **1995**, *268*, 375.
11. V. Ittekkot, C. Hunborg, P. Schäfer, *BioScience*, **2000**, *50*, 776.
12. 千曲川・犀川の地形と地質, 赤羽貞幸監修, 国土交通省北陸地方整備局千曲川工事事務所企画, 社団法人北陸建設弘済会長野支所発行, 2002年3月。
13. 流量年表, 国土交通省河川局編, 社団法人日本河川協会, 昭和45年～平成13年版。
14. 千曲川・犀川の気象, 長野地方気象台監修, 国土交通省北陸地方整備局千曲川工事事務所企画, 社団法人北陸建設弘済会長野支所発行, 2002年3月。
15. 千曲川・犀川の地形と地質, pp.7-8, 赤羽貞幸監修, 国土交通省北陸地方整備局千曲川工事事務所企画, 社団法人北陸建設弘済会長野支所発行, 2002年3月。
16. 地球化学講座6, 大気・水圏の地球化学, 日本地球化学会監修, 河村公隆, 野崎義行共著, p.163, 培風館, 2005年4月。
17. 鈴木啓助, 小林大二, 地理学評論, **1987**, *60* (Ser. A)-11, 707.
18. M.G. Sklash, R.N. Farvolden, *J. Hydrol.*, **1979**, *43*, 45.
19. R.E. Turner, N.N. Rabalais, D. Justic, Q. Dortch, *Biogeochemistry*, **2003**, *64*, 297.