

## D-3 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

### (2)陸水域のシリカシンクに関する研究

#### ②ダム湖におけるシリカシンクとNOWPAP 海域への流入負荷に関する研究

信州大学理学部 化学科

樋上照男

<研究協力者>

(財) 海洋化学研究所 紀本岳志

(財) 日本気象協会 利安忠夫

平成 14～16 年度合計予算額 6,942 千円

(うち、平成 16 年度予算額 2,205 千円)

[要旨]「シリカ欠損仮説」をよりの確に検証するため、琵琶湖－淀川－瀬戸内海水系とは諸元を異にする信濃川水系を対象として、2002 年 8 月から 30 ヶ月間、月 1 度の頻度で溶存シリカ (DSi) その他の陽、陰イオンの分析を行い、時系列変化と流下方向への変化を解析した。ダム湖が点在する犀川の 231  $\mu\text{M}$  に比べて、ダム湖が少ない千曲川の平均 DSi 濃度は 429  $\mu\text{M}$  であり、1.86 倍高いことが判明した。また、渇水期であった 2002 年 8 月に、犀川の生坂ダム上流側から下流側にかけて DSi 濃度に減少が見られたが、全期間では必ずしも顕著ではなかった。また、犀川のより上流部分においてもシリカの減少は顕著ではなかった。しかし DSi 減少分と DIP 減少分の比がケイ藻の増殖に必要な Si と P の比 (レッドフィールド比) に匹敵していたことから、現象としては弱いシリカシンクとして機能すると推察された。この原因は、琵琶湖の水の滞留時間 (容積/通過流量) が 5～8 年であるのに対し、生坂ダムの滞留時間が渇水期をのぞいては短い (数日以下) ことによると考えられる。DSi の溶出源として、天然には鉱物起源シリカ (LSi) と生物起源シリカ (BSi) が存在するが、BSi の定量分析は非常に煩雑であり、世界的に統一的な評価を行うことが難しい。そこで、本研究では、湖底泥やケイ藻土を試料として、LSi と BSi の半自動形態別分析法 (アルカリ連続抽出法) を開発するとともに  $^{29}\text{Si}$  核の固体高分解 NMR 法による BSi の化学的特徴付けを試みた。さらに、UNEP-NOWPAP 行動計画の対象海域である日本海に流入する河川についての研究時例として本研究結果を同行動計画ナショナルレポート中の Research Activity の項に記述し、国際環境行政への提言とした。

[キーワード] シリカシンク、ダム湖、生物起源シリカ、形態別分析法、アルカリ連続抽出法

#### 1. はじめに

地球温暖化や富栄養化問題において、炭素の循環及び窒素とリンの循環に対する人為介入が盛んに検討されてきた。これに対して、近年、シリカ (ケイ素) の循環に及ぼす人為介入の影響として、「シリカ欠損仮説」が浮上してきた。すなわち、人間活動による、水域への窒素及びリンの過剰な負荷と水需要の急増による大規模ダムの建設等により停滞水域の増加が複合し、淡水性ケイ藻類が吸収・沈降・埋積するために、自然の風化溶出から供給される溶存シリカ (DSi) の海域への流下が減少するという仮説である。この仮説の重要性は、海産供給源として機能する海洋生態系が、殻を形成するためにシリカを必須とするケイ藻を基盤とするところにある。仮にシリカが不足して窒素やリンが過剰になると、赤潮や神経性貝毒を引き起こす渦鞭毛藻類などのシリカを必要としない非ケイ藻類植物プランクトンの生育がケイ藻に比べて有利になり、海洋生

態系に大きな影響を与えることが予想される。この仮説は、社会の消費増大による窒素、リンの環境負荷、土地利用の変化、ダム建設等の水系改変、水産への被害、人間の健康への影響など多くの問題に関連する。このため、仮説を実際に検証することは急務な問題であると同時に将来の環境問題を予測するために重要であると考えられる。

## 2. 研究目的

本研究は、主に琵琶湖―淀川―瀬戸内海の水系を対象として検証が試みられている。しかし、「シリカ欠損仮説」の実情を知るためには、この地域とは諸元の異なる水系についての検討を加えることが必要である。この目的のため、千曲川（ダムは少ない）と、犀川（複数のダムを有する）からなる信濃川水系（図1参照）を選択した。また、現在、UNEP のNOWPAP/3（北西太平洋地域海計画/モニタリング）のワーキンググループ2で河川流入影響のモニタリング手法が議論されており、この水系がNOWPAP 対象海域となっている日本海に流入する河川の実例になる点でも重要性を持つ。

本研究の目的は、千曲川と犀川において定期的な採水を実施し、DSi、DIP、硝酸態窒素（ $\text{NO}_3^-$ ）及び各種イオンの季節変動を調査し、両河川における成分分布の特徴を把握し、これをもとに信濃川水系のシリカの動態を理解するとともに犀川に点在するダム湖がシリカシンクとして機能するかどうかを検討することである。一方、天然のシリカの存在状態を知るために、生物起源シリカ（BSi）と鉱物起源シリカ（LSi）との形態別分析法（アルカリ連続抽出法）の開発と $^{29}\text{Si}$ 核の固体高分解能核磁気共鳴分光法（NMR）によるBSiの化学構造の検討も研究目的とした。

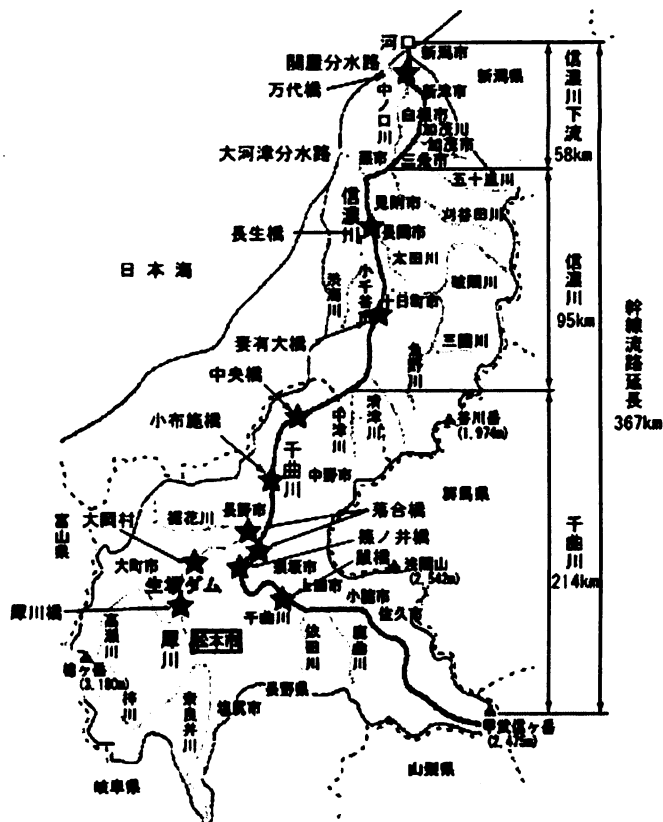


図1 信濃川水系（犀川、千曲川及び信濃川）と採水地点

## 3. 研究方法

### (1) 採水場所の決定

信濃川（図1）は流路延長 367 km、流域面積 11,900  $\text{km}^2$  で、日本一長い川である。また、年間総流量は 160 億 t で、これも日本一である。また、河川の名称は河川法で決められており、河川法上は千曲川の名称はなく、すべて信濃川である。しかし、一般的には長野県を流れる部分は千曲川、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。信濃川は上流部が日本の屋根と呼ば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もたらされ、飲料水や水力発電、灌漑用水、工業用水、消流雪用水などさまざまな水利用に役立っている。

千曲川（源流は長野県・山梨県・埼玉県の県境の甲武信ヶ岳、標高 2475 m）、流路延長 214.0 km、流域面積 7163.0 km<sup>2</sup>）が平野部を流れるのに対し、信濃川最大の支流の犀川（源流は北アルプスの槍ヶ岳、標高 3180 m、流路延長 205.3 km、流域面積 3060.0 km<sup>2</sup>）は山間部を流れ、松本市よりも上流に奈川渡ダム、水殿ダム、稲核ダム、松本市－長野市間には生坂ダム、水内ダム、笹平ダム、小田切ダムなどのダムが点在する。このため、犀川はダム湖のシリカシンクとしての影響を検討するために好都合でもある。以上のことを考慮し、千曲川の 3ヶ所、すなわち、鼠橋（坂城町）、篠ノ井橋（千曲市）、落合橋南詰（長野市）、犀川の 3ヶ所、すなわち、落合橋北詰（長野市）、大岡村、犀川橋（明科町）の計 6ヶ所で 2002 年 8 月より 2005 年 3 月まで月 1 度の頻度で採水調査を行った。（図 1）ちなみに、犀川橋は生坂ダムの上流に位置し、大岡村は下流に位置するため、これらの採水点はダムの影響を調査するには好都合である。さらに下流の落合橋までの間に、水内ダム、笹平ダム、小田切ダムがある。また、2003 年 2 月、2004 年 2 月及び 10 月、2005 年 2 月には信濃川の、小布施橋（豊野市）、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）においても採水を行い、信濃川全体の成分分布を調査した。特に 2004 年 10 月の採水調査（22 日と 23 日）は偶然にも中越地震の直前であったため、（財）日本気象協会調査部に依頼して河川試料中の痕跡元素の分析も行った。また、地震直前の調査と比較するために、2005 年 2 月の採水試料も同協会で行なっている。この他、ダム湖のシリカシンクの機能を検討するために 2003 年 8 月には生坂ダム、2003 年 10 月には木崎湖、2004 年 5 月には上高地での採水調査を行った。2004 年 9 月に始まった浅間山の噴火による河川水成分への影響を予想し、2004 年 9 月からは千曲川の採水点を新たに 2ヶ所、すなわち、小牧橋（上田市）及び大杭橋（小諸市）を加えた。

## (2) 溶存シリカ (DSi)、溶存無機リン酸 (DIP) 及び各種イオンの分析

試料は採水後直ちにあるいは実験室に持ち帰った後、手動式ろ過器（47 mm ポリサルホンホルダー：ADVANTEC 製 KP-47S、吸引ポンプ：ADVANTEC 製 HP-01）にメンブランフィルター（ADVANTEC 製、孔径 0.4 µm、φ47 mm）を取り付けてろ過した。実験室において、ケイ酸イオン（溶存シリカ、dissolved silica, DSi）はケイモリブデンブルー法、リン酸イオン（溶存無機リン酸、dissolved inorganic phosphate, DIP）はリンモリブデンブルー法による吸光度法により定量した。ちなみに、ろ過及びろ過試料の DSi と DIP の定量値にはほとんど違いは見られなかった。一方、陽イオンの NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、陰イオンの Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> の分析は紀本電子工業（株）において、イオンクロマトグラフィーにより定量した。2004 年 4 月からは信州大学においても陽イオンをイオンクロマトグラフィー（島津、パーソナルイオンアナライザー、PIA-1000）を用いて分析した。

## 4. 結果・考察

### (1) 千曲川と犀川における DSi の動態

千曲川と犀川における DSi の動態について述べる前に、河川中の DSi 濃度がどのように決まるかについて考察した。図 2 は DSi 濃度を決定する要因と作用を模式的に示したものである。山岳地域や平野部の降雨の一部は表面を流れて直接または停滞水域に一旦留まった後に河川に流入し、一部は地下に浸入した後に河川に流入する。前者は、河川に到達するまでの時間にもよるが、岩石や土壌を溶解することはないと考えられ、その DSi 濃度は比較的低い。一方、後者は、浸入した岩石や土壌の性質ならびに岩石や土壌中での滞留時間に依存して、DSi 濃度は比較的高いと考えられる。このように、河川の DSi 濃度は一般に降雨量だけでなく河川流域の岩石や土壌にも影響されると予想される。これらのことを念頭に千曲川と犀川における DSi の動

態を考察する。図 3(a)と(b)は、それぞれ千曲川と犀川の各採水点における DSi 濃度の月変化を示す。また、表 1 には分析したすべてのイオンに対する千曲川と犀川の平均濃度を示す。図 3(a)と(b)から分かるように、すべての調査期間にわたり、千曲川の DSi 濃度は犀川に比べて高い。表 1 の平均濃度で比較すると、千曲川の DSi 濃度は  $429 \mu\text{M}$  であり、犀川の  $231 \mu\text{M}$  に比べて 1.86 倍高い。この原因として、

- 1) 河川流量による希釈の影響
  - 2) ダム湖による停滞水域の影響
  - 3) 河川流域の岩石や土壌などの地質の影響
- が挙げられる。

図 2 DSi 濃度を決定する要因と作用

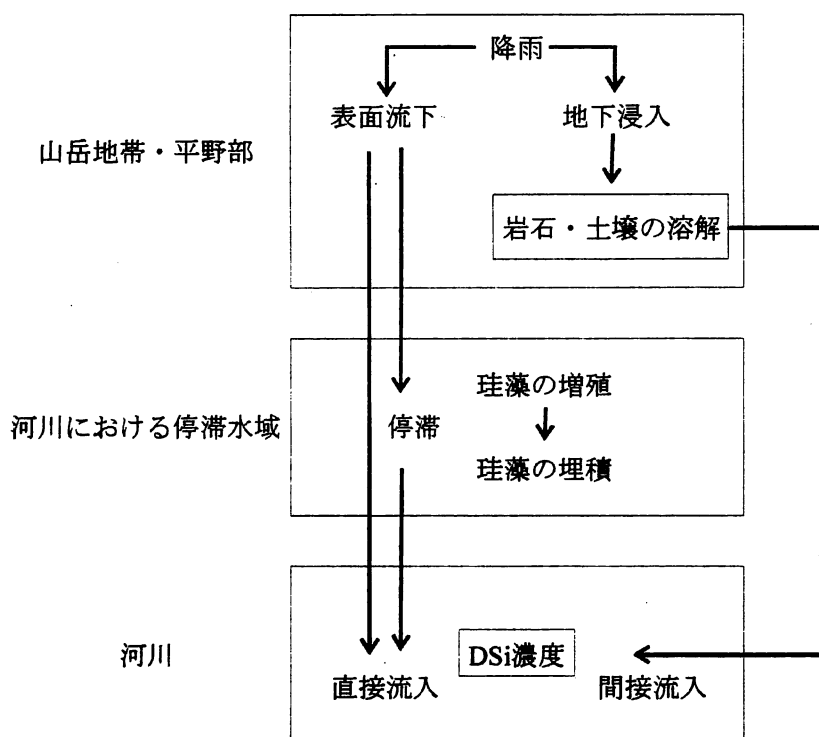


図 3(a) 千曲川の各採水点における DSi 濃度の月変化  
(2002 年 8 月 ~ 2004 年 12 月)

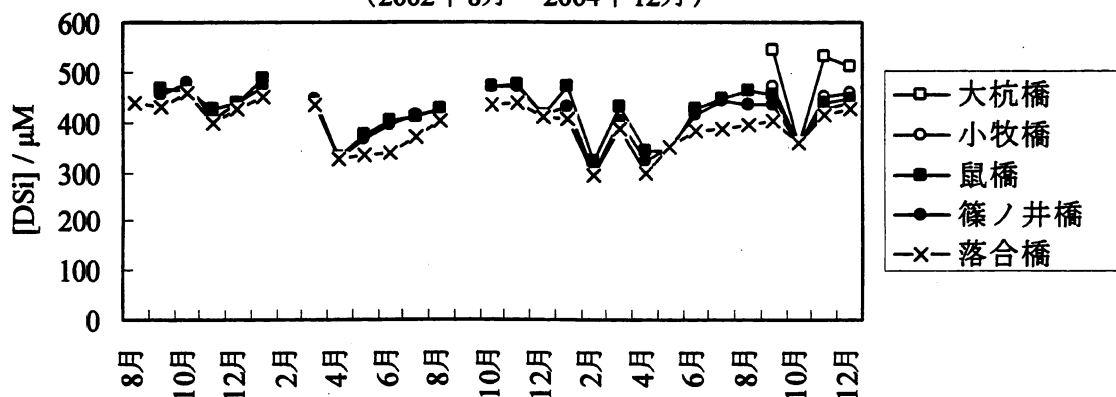


図3(b) 犀川の各採水点におけるDSi濃度の月変化  
(2002年8月～2004年12月)

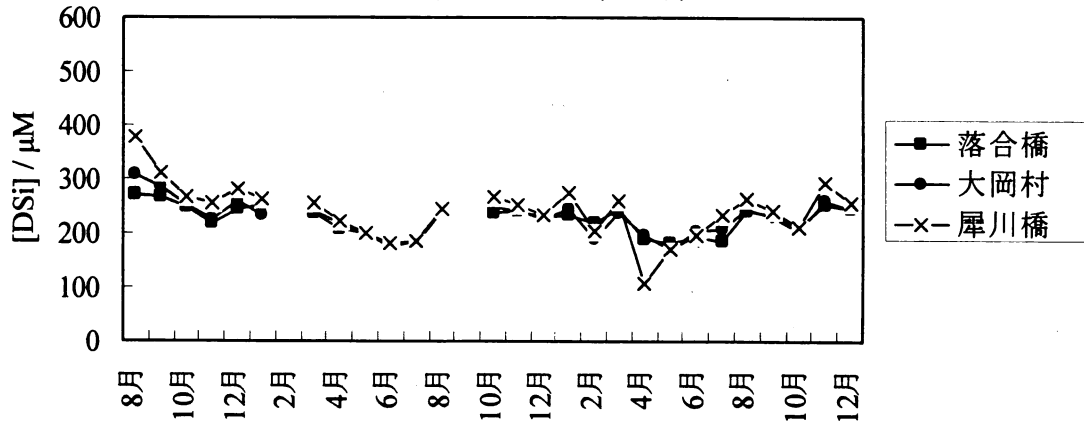


表1 千曲川と犀川の各イオンの平均濃度

| イオン                | 千曲川の平均濃度 <sup>a)</sup> / $\mu\text{M}$ | 犀川の平均濃度 <sup>b)</sup> / $\mu\text{M}$ | 濃度比 (千曲川/犀川) |
|--------------------|----------------------------------------|---------------------------------------|--------------|
| DSi                | 429                                    | 231                                   | 1.86         |
| DIP                | 1.66                                   | 1.65                                  | 1.01         |
| $\text{Na}^+$      | 493                                    | 385                                   | 1.28         |
| $\text{K}^+$       | 57                                     | 42                                    | 1.36         |
| $\text{NH}_4^+$    | ~0                                     | ~0                                    | —            |
| $\text{Ca}^{2+}$   | 399                                    | 334                                   | 1.19         |
| $\text{Mg}^{2+}$   | 189                                    | 96                                    | 1.97         |
| $\text{F}^{c)}$    | 0.83                                   | 6.74                                  | 0.12         |
| $\text{Cl}^-$      | 454                                    | 277                                   | 1.64         |
| $\text{NO}_3^-$    | 110                                    | 89                                    | 1.24         |
| $\text{SO}_4^{2-}$ | 225                                    | 170                                   | 1.32         |

a) 大杭橋, 小牧橋 (2004年9月～12月), 鼠橋, 篠ノ井橋 (2002年9月～2004年12月), 落合橋南詰 (2002年8月～2004年12月)

b) 落合橋北詰, 大岡村, 犀川橋 (2002年8月～2004年12月)

c) 2003年1月～2005年2月

1)の影響を考察するために, 千曲川 (杭瀬下) と犀川 (小市) での流量 (1970～2001年の平均) を見積もったところ, 流量は千曲川では約20億 $\text{t/y}$ , 犀川では38億 $\text{t/y}$ であった。<sup>1)</sup>年間総雨量が千曲川上流部で1000～1400 mm, 中流部で1000 mm, 下流部で1400～1800 mm, 犀川上流部では最も多く1600～3000 mm, 下流部で1000 mmと報告されている。ちなみに, 千曲川中流部, 犀川下流部は年間1000 mm前後の降水量で, 日本でも有数の雨の少ない地域として知られている。<sup>2)</sup>流量は降雨量に対応して大きくなると考えられるため, このことから犀川の流量が千曲川に比べ大きいことが予想される。犀川の流量は千曲川の1.9倍であり, この値が千曲川と犀川の平均DSi濃度の比 (1.86倍) とほぼ一致することは, 千曲川と犀川の平均DSi濃度の違いが流量による希釈の影響であることを強く示唆する。しかし, これは降雨が直接または停滞水域

での短い滞留時間の後に河川に流入することを前提とした結論である。表 1 から分かるように、DIP 及び F を除く他の全てのイオンの平均濃度は千曲川の方が犀川よりも高いとはいえ、DSi のように、それらの濃度比は必ずしも流量比と一致しない。これは流域の地質に依存すると想像されるが、両河川で DSi の供給機構も必ずしも同じでないとするならば、DSi の濃度比と流量比の一致は単なる偶然である可能性もある。一方、雨水が地下に浸入し、河川流域の岩石や土壌を溶解して DSi を河川に供給するという観点から、流域面積が広いほど DSi の供給量が多くなり、河川の DSi 濃度が高くなる可能性もある。実際、前章で述べたように、千曲川の流域面積は 7163.0 km<sup>2</sup> と犀川の 3060.0 km<sup>2</sup> に比べて約 2.3 倍広く、この値は千曲川と犀川の平均 DSi 濃度の比 (1.86 倍) に近い。このように、流域面積をもとにした説明も可能である。今後、降雨量のどの程度が地下に浸入してシリカの供給に寄与するのか、シリカがどのように岩石や土壌から溶出するかについての機構や速度の検討が必要である。流量から計算した DSi の総量は、千曲川では  $8.58 \times 10^8$  mol/y (Si として  $2.41 \times 10^4$  ty)、犀川では  $8.78 \times 10^8$  mol/y (Si としては  $2.46 \times 10^4$  ty) とほぼ等しいと見積もることができる。ちなみに、信濃川河口での DSi の総量は  $20.42 \times 10^8$  mol/y (Si としては  $5.74 \times 10^4$  ty) で、信濃川のシリカの約 85% は千曲川と犀川から供給されると計算できる。

2) のダム湖による停滞水域の影響が犀川の低 DSi 濃度の原因とするならば、犀川の上流部における DSi 濃度は千曲川より高い濃度でなければならない。2004 年 5 月に実施した犀川の上流部 (上高地) と下流部 (犀川橋) での採水調査による DSi 濃度は、上高地の河童橋で 100  $\mu$ M、田代橋で 98  $\mu$ M、大正池で 191  $\mu$ M となり、犀川橋の 164  $\mu$ M に比べて少ないか、もしくは僅かに高い程度であった。このことは、犀川の低い DSi 濃度の原因が、松本市より上流にある奈川渡ダム、水殿ダム、稲核ダムのダム湖による影響ではないことを示唆する。一方、松本市より下流に点在するダム湖がシンクタンクとして機能するかどうかを調査するために、2003 年 8 月に生坂ダムの採水調査を行った。しかし、生坂ダム湖の水深が浅く、また、発電用ダムであることから比較的頻繁に放流が行われるため、ダム湖の上流部と下流部で DSi 濃度には大きな差が見られなかった。生坂ダムの下流には水内ダム、笹平ダム、小田切ダムなどのダムが点在しているが、これらのダム湖も水深が浅く発電用であるため、生坂ダムと同様に季節を通して犀川全体に影響を及ぼす大きなシリカシンクとしては機能しないと推察される。以上のことから、犀川に点在するダム湖は河川全体に影響するシリカシンクとしては機能しないと結論付けられる。但し、これらのダム湖が局所的にしかも限られた季節においてシリカシンクとして機能することもある。これは、DIP の動態と関連して、後で述べる。

3) の河川流域の岩石や土壌などの地質の影響は DSi 濃度の違いに大きく関与する可能性がある。一般に、シリカは堆積岩からは溶出し難く、火山岩からは溶出し易い。犀川上流の支流である梓川及び奈良井川流域は堆積岩、高瀬川流域は火山岩であり、犀川下流部も火山岩である。一方、千曲川流域では中流部は火山活動の盛んな八ヶ岳と浅間山に挟まれた地域であり全て火山岩である。<sup>3)</sup> 従って、千曲川流域の方が、シリカを溶出しやすいと推察される。図 2 の説明でも述べたように、河川に直接流入する降雨は DSi の供給にあまり寄与しない。他方、一旦地中に浸入し岩石や土壌を溶解する降雨は、岩石や土壌の溶解の程度に応じて、DSi の供給に寄与すると考えられる。このような降雨の河川への流入経路を考慮すれば、千曲川流域の方がシリカを溶出しやすいという推察から、千曲川の DSi 濃度が犀川に比べて高いことを説明することも可能である。ともあれ、前に述べたように、河川への降雨の流入経路や雨水による岩石や土壌のシリカ溶出機構や速度の検討が今後の重要な課題となるであろう。

## (2) 千曲川と犀川における DIP 及び NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の動態

図 4(a), (b) 及び図 5(a), (b) は、それぞれ千曲川と犀川の各採水点における DIP 濃度と NO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度の月変化を示

す。DIP 濃度は千曲川では平均  $1.66 \mu\text{M}$ 、犀川では  $1.65 \mu\text{M}$ 、一方、 $\text{NO}_3$  濃度は千曲川では  $110 \mu\text{M}$ 、犀川では  $89 \mu\text{M}$  であった。両河川の DIP 濃度はほぼ等しく、 $\text{NO}_3$  濃度は千曲川の方が 1.24 倍高い。両河川とも季節的変動はあまり明確ではないが、5～6 月及び 10 月頃に DIP 及び  $\text{NO}_3$  濃度の減少が見られる。これは DSi 濃度（図 3）の季節変動とも対応しており、ケイ藻の増殖を示していると考えられる。一方、2002 年 8 月の採水調査では生坂ダム湖がシリカシンクとして機能する可能性が示された。すなわち、ダム湖の上流部である犀川橋と下流部である大岡村の DSi 濃度と DIP 濃度の差の比が 24 で、ケイ藻類が増殖のために消費するシリカとリンの比（16～32）の範囲にあった。その後の調査結果でも、2003 年 1 月（比は 28）及び 10 月（20）、2004 年 11 月（28）に同様の傾向が見いだされた。このようなことから、生坂ダム湖は河川全体に影響するほど大きく機能するシリカシンクではないが、限定された期間においては弱いシリカシンクとして機能すると考えられる。

図 4(a) 千曲川の各採水点における DIP 濃度の月変化  
(2002 年 8 月～2004 年 12 月)

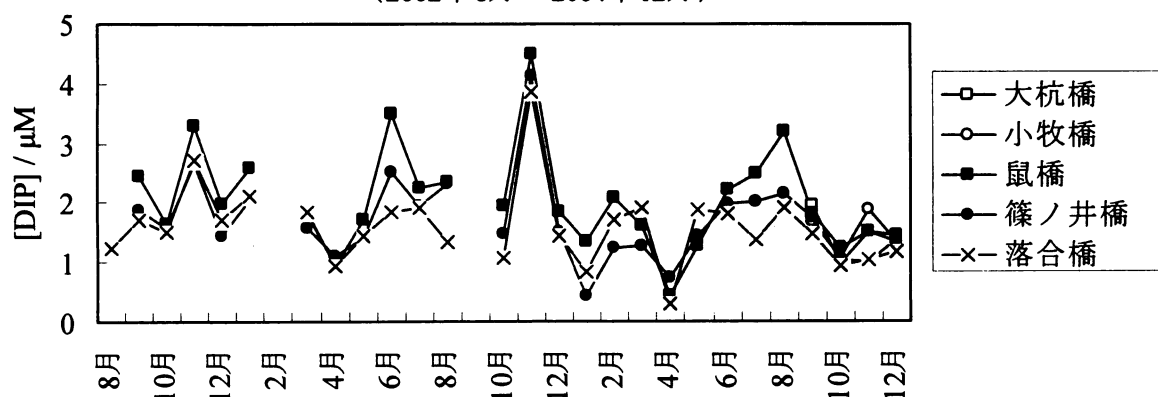


図 4(b) 犀川の各採水点における DIP 濃度の月変化  
(2002 年 8 月～2004 年 12 月)

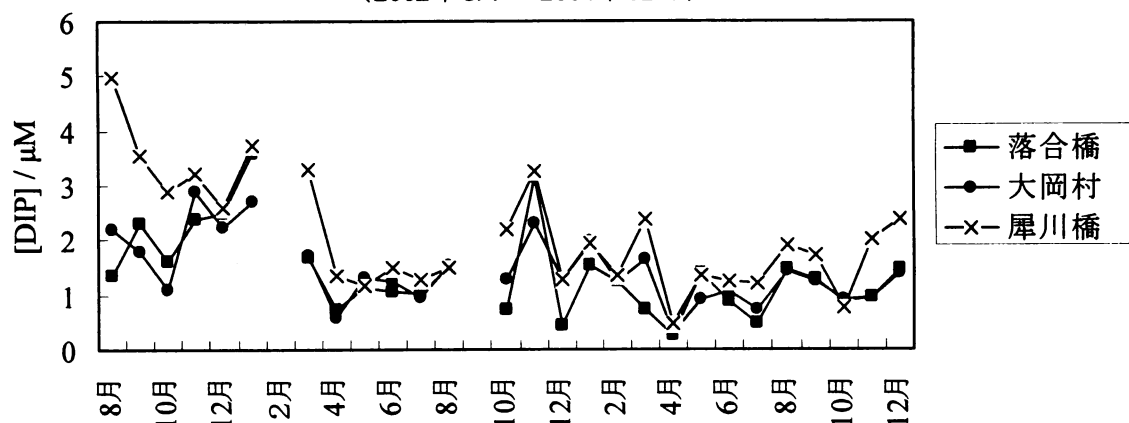


図5(a) 千曲川の各採水点における $\text{NO}_3^-$ 濃度の月変化  
(2002年8月～2005年2月)

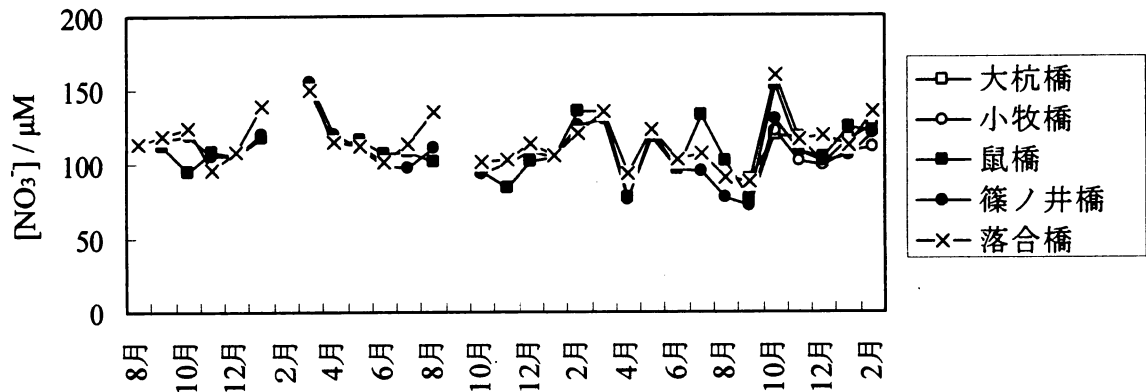
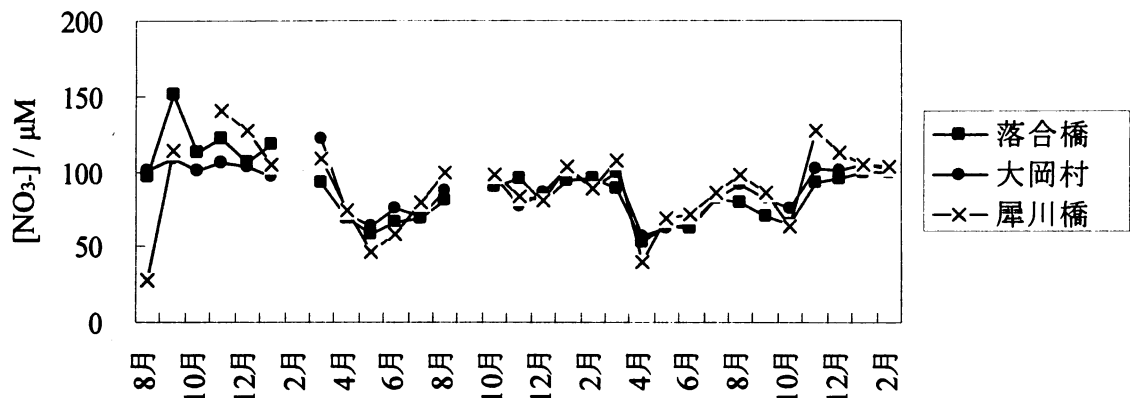


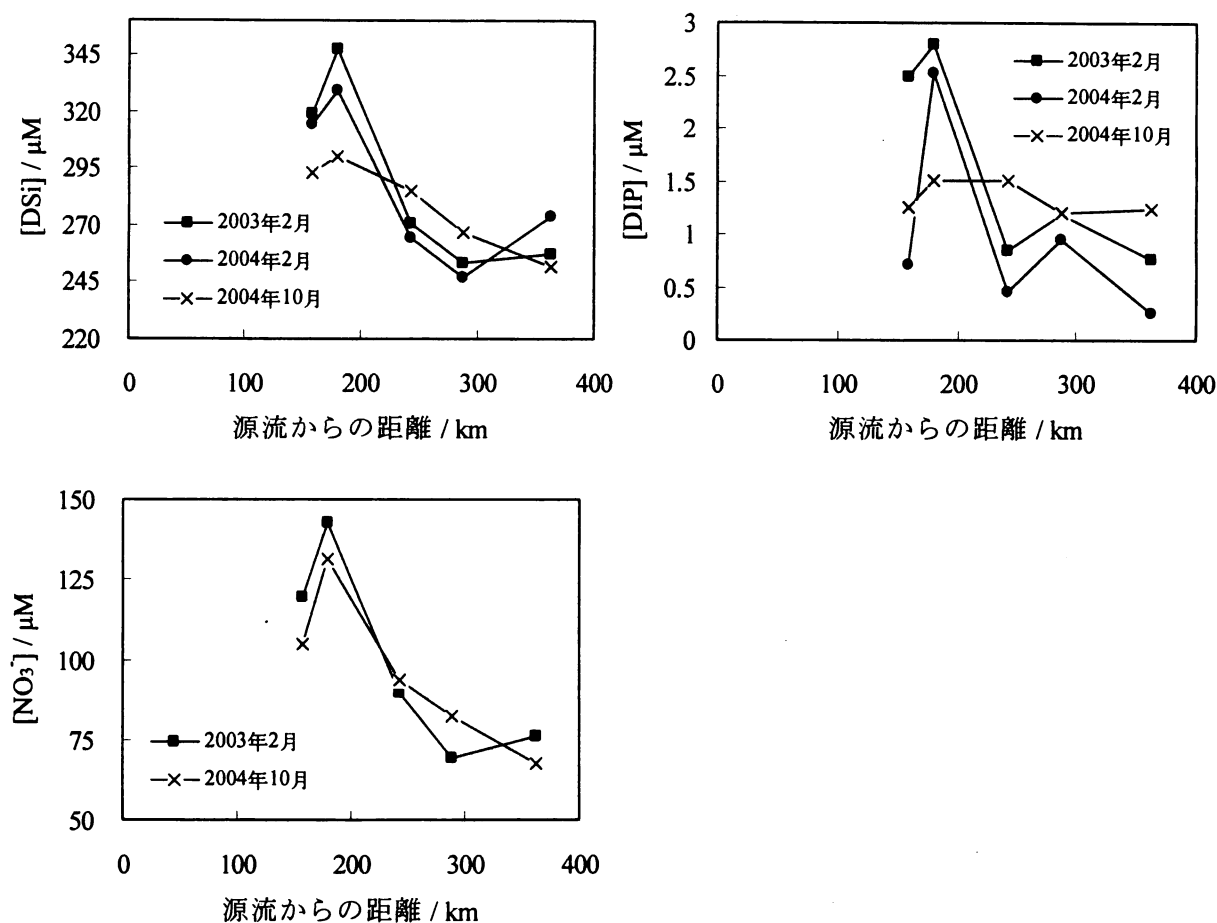
図5(b) 犀川の各採水点における $\text{NO}_3^-$ 濃度の月変化  
(2002年8月～2005年2月)



### (3) 信濃川（千曲川と犀川の合流点から河口）における $\text{DSi}$ 、 $\text{DIP}$ 、及び $\text{NO}_3^-$ の動態

千曲川及び犀川の合流点から河口の至る $\text{DSi}$ 濃度、 $\text{DIP}$ 濃度、及び $\text{NO}_3^-$ 濃度を図6に示す。合流点（源流（甲武信ヶ岳）から159 km）での $\text{DSi}$ 濃度は千曲川と犀川の平均値に近い値である約 $300 \mu\text{M}$ であるのに対し、源流から約250 km以上の下流部では約 $260 \mu\text{M}$ に減少した。この傾向は $\text{DIP}$ 濃度や $\text{NO}_3^-$ 濃度においても同様に見られ、 $\text{DIP}$ 濃度は約 $1.8 \mu\text{M}$ から約 $1.0 \mu\text{M}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 濃度は約 $120 \mu\text{M}$ から約 $80 \mu\text{M}$ へと減少した。各濃度が減少し始める地域は標高差の大きい山間部から標高差の小さい平野部に移るところに位置しているだけでなく日本有数の豪雪地帯である。このことから、濃度の減少は降雨による河川流量の希釈の影響によるものと考えられる。実際、減少傾向は、10月に比べて、積雪の多い2月に大きいことがこの図から読み取れる。

図6 信濃川のDSi濃度, DIP濃度, NO<sub>3</sub>濃度。源流（甲武信ヶ岳）からの距離は、豊野（小布施橋）159 km, 飯山（中央橋）180 km, 十日町（妻有大橋）243.1 km, 長岡（長生橋）288 km, 新潟（万代橋）363 kmである。



#### (4) 千曲川, 犀川及び信濃川（千曲川と犀川の合流点から河口）における痕跡元素の分析結果

2004年10月の採水調査（22日と23日）は偶然にも中越地震の直前であった。そのため、この調査で採水した試料中の痕跡元素の定量値を（財）日本気象協会に依頼して分析した。この結果を表2に示す。現在、2005年2月の採水調査で採水した試料を分析中で、これが得られた後、信濃川の痕跡元素に対する地震の影響を考察する予定である。

表2 千曲川、犀川及び信濃川における痕跡元素の分析結果（2004年10月22日、23日採水）

| 元素名 | 濃度単位 | 千曲川平均 | 犀川平均  | 信濃川平均 |
|-----|------|-------|-------|-------|
| Be  | nM   | 0.29  | 0.17  | 0.21  |
| Na  | μM   | 210   | 218   | 274   |
| Mg  | μM   | 119   | 85.9  | 115.0 |
| Al  | μM   | 0.61  | 0.45  | 0.52  |
| K   | μM   | 41.3  | 39.5  | 47.8  |
| Ca  | μM   | 243   | 240   | 248   |
| Ti  | nM   | 14.7  | 9.2   | 10.4  |
| V   | nM   | 27.8  | 5.8   | 11.0  |
| Cr  | nM   | 5.32  | 11.57 | 6.13  |
| Mn  | nM   | 13.4  | 14.2  | 23.4  |
| Fe  | nM   | 271   | 216   | 223   |
| Co  | nM   | 0.18  | 0.03  | 0.20  |
| Ni  | nM   | 4.07  | 4.08  | 5.13  |
| Cu  | nM   | 29.0  | 23.8  | 29.4  |
| Zn  | nM   | 10.02 | 6.35  | 9.04  |
| As  | nM   | 4.20  | 7.43  | 7.45  |
| Se  | nM   | 3.81  | 1.64  | 2.49  |
| Mo  | nM   | 4.99  | 8.75  | 6.48  |
| Ag  | nM   | 0.15  | 0.13  | 0.09  |
| Cd  | nM   | 0.00  | 0.01  | 0.02  |
| Sb  | nM   | 4.99  | 1.57  | 0.91  |
| Ba  | nM   | 21.8  | 36.5  | 33.0  |
| Tl  | nM   | 0.07  | 0.06  | 0.06  |
| Pb  | nM   | 0.53  | 0.56  | 0.51  |
| Th  | nM   | 6.34  | 4.50  | 4.12  |
| U   | nM   | 0.02  | 0.02  | 0.03  |
| Si  | μM   | 276   | 167   | 214   |
| B   | μM   | 1.46  | 1.41  | 2.15  |

(5) 木崎湖におけるDSi、DIP、及びNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の採水調査

木崎湖（図7）は大町市北部にある仁科三湖（青木湖、中綱湖、木崎湖）の最も南に位置する断層湖で、周囲6.5 km、湖面積1.40 km<sup>2</sup>、最大水深29.5 mの中栄養湖である。夏から秋には成層することから、2003年10月に、湖を上流から下流へ縦断する7つの採水点（図7のSt.1～St.7）の各水深において採水調査を行った。DSi濃度、DIP濃度及びNO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度について得られた結果を図8に示す。DSi及びNO<sub>3</sub><sup>-</sup>は水深10 mを境

に濃度が大きく変化する、湖が成層している様子が窺える。DSi 濃度は湖底付近では急激に増加しているが、これは、琵琶湖においても見られる現象である。この現象は未だ明らかにされているとは言えないが、一応、春から夏にかけて増殖したケイ藻の死骸が沈降するためであると説明できる。しかし、シリカが湖底から溶出するためであるとも考えることができる。ケイ素の酸化数は、 $-IV$ ,  $0$ ,  $+IV$ が知られているが、通常は $+IV$ で、酸化還元反応には不活性であることから、酸化還元反応を含まない湖底からのシリカの溶出機構は興味のある問題である。

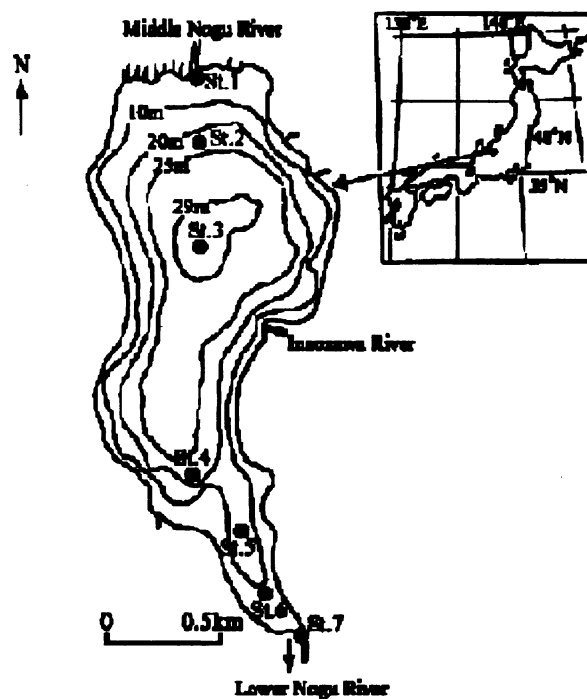


図7 木崎湖

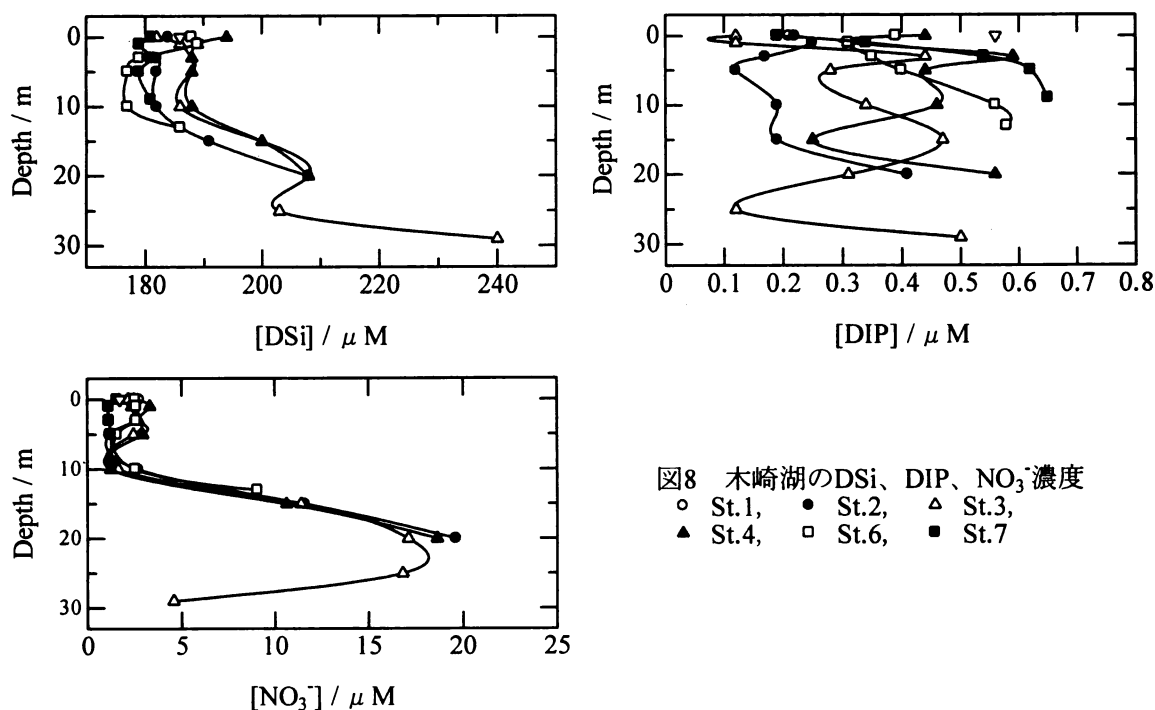


図8 木崎湖のDSi、DIP、 $\text{NO}_3^-$ 濃度  
○ St.1, ● St.2, △ St.3,  
▲ St.4, □ St.6, ■ St.7

(6) 生物起源シリカ (BSi) と岩石起源シリカ (LSi) の分別分析法の検討<sup>4)</sup>

シリカは生物起源シリカ (biogenic silica, BSi) と鉱物起源シリカ (lysogenic silica, LSi) として天然に存在すると言われている。すなわち, BSi はケイ藻の死骸に由来するものであり, LSi は岩石や土壌から溶出したものである。BSi と LSi の分別定量は, 特にケイ藻の死骸が埋積しやすい停滞水域の底泥のシリカの由来を見積もるために欠かすことができない分析であり, ひいては「シリカ欠損仮説」のシリカの動態におけるケイ藻の役割を明らかにするために重要である。現在, この分析はアルカリ抽出法 (DeMaster 法)<sup>5,6)</sup> による方法が一般的である。この方法では白金のつぼに正確に量り取った試料に所定量のアルカリ溶液を加えて加熱し, ある加熱時間後にアルカリ溶液に抽出された DSi を吸光光度法などで測定する。加熱抽出時間を変えて DSi 濃度を測定し, 加熱抽出時間に対してその DSi 濃度をプロットする。

図9は, このようにして得られた加熱溶出時間—DSi 濃度の一例である。この図では加熱抽出開始から約 170 min までは DSi 濃度が急激に増加し, その後は直線的に増加する。BSi は LSi び比アルカリ溶液に抽出されやすいので, 170 min 以後の直線的な増加は LSi の抽出に依ると考えられる。従って, この直線部分を加熱時間 0 min に外挿しその切片を求めると, その値から試料に含まれる BSi 濃度が計算できる。この方法は原理的に簡単で, BSi の定義も明らかであるが, 分析が煩雑で長時間を要することや抽出のためのアルカリ溶液の種類によって BSi 濃度が変化するなどの欠点がある。<sup>7,8)</sup> この欠点を克服するために, 本研究では2つの試みを行った。1つはアルカリ抽出法の半自動化であり, もう1つは<sup>29</sup>Si 核を測定対象核とする固体高分解能 NMR 法の適用である。

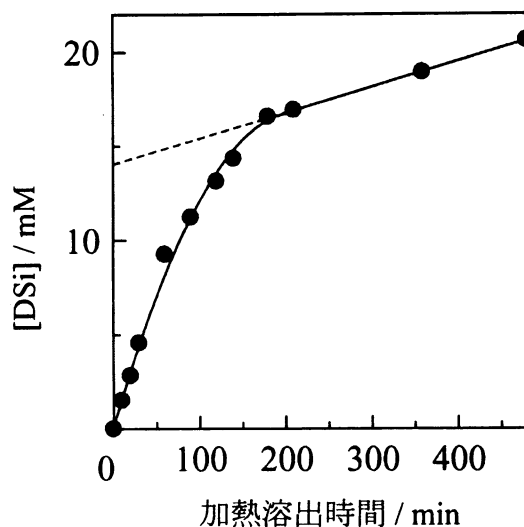


図9 アルカリ抽出法によって得られた加熱抽出時間—DSi 濃度のプロット試料は琵琶湖の底泥, 抽出のためのアルカリ溶液として 1% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液を使用した。

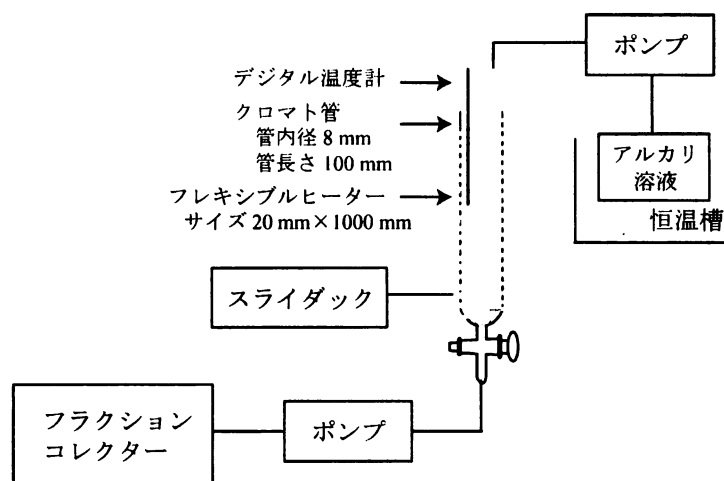


図10 アルカリ連続抽出法の装置の概略図

## ①アルカリ抽出法の半自動化(アルカリ連続抽出法)

アルカリ連続抽出法の原理は、従来のアルカリ抽出法 (DeMaster 法) と同様である。上で述べたように、従来法は抽出に煩雑な手分析操作を要するが、この煩雑さを軽減するために、アルカリ連続抽出法ではテフロン製カラムを使用し、シリカを含む流出するアルカリ溶液を連続的にフラクションコレクターで分画採取した。採取した溶液中の DSi の定量は、現在はケイモリブデンプルー分光光度法で手分析しているが、フローインジェクション分析 (FIA) を採用すれば、装置は完全に自動化され、大量の試料に対しても十分に対応できるものと期待できる。

図 10 に装置の模式図を示す。また、図 11 はアルカリ連続抽出法によって得られた加熱抽出時間-DSi 濃度曲線を示す。約 250 min 以上の加

熱抽出時間では DSi 濃度は直線となり、この時点で全ての BSi が抽出されと考えられる。更に、約 350 min では DSi 濃度がほぼ 0 となる。これは、用いたアルカリ溶液によって抽出され得る全てのシリカが抽出されたことを示している。アルカリ連続抽出法による DSi 濃度は、従来のアルカリ抽出法 (図 9) とは異なり、吸光度の積分値から求められる。

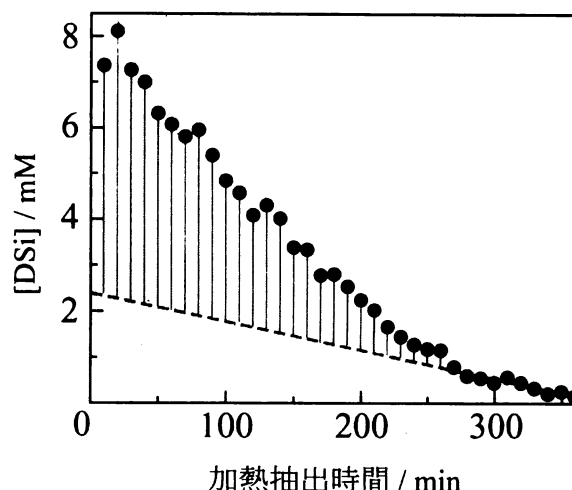


図 11 アルカリ連続抽出法によって得られた加熱抽出時間-DSi 濃度曲線。試料は鹿児島県産の天然ケイ藻土、アルカリ溶液は 0.2 M NaOH を用いた。

## ② $^{29}\text{Si}$ 核固体高分解能 NMR<sup>9)</sup>

近年の固体高分解能 NMR の発展と普及により、NMR は  $^{19}\text{Si}$  核 (天然同位体比 4.7 %,  $I=1/2$ ) にも手軽に適用することが可能となった。また、NMR は X 線回折法とは異なり、測定対象の原子核に関係する化学結合に関する情報を提供する。これらのことから底泥やケイ藻土の高分解 NMR スペクトルを測定し、これによって Si 核の化学結合状態を知るとともに、各結合状態に対するピークの積分値を用いて異なる結合状態にあるシリカを定量することが可能であると予想される。どのような結合状態にあるものが BSi に対応するかは、アルカリ抽出法との比較から検討する必要があるが、アルカリ抽出法では BSi 濃度が抽出のためのアルカリ溶液によって変わることがあるのに対し、化学結合状態によって分別できる NMR 法では、どのような試料に対しても測定条件に依らない BSi 濃度を与えることができると予想される。ただし、NMR 法の欠点は、試料中の Si に関する情報が得られないことで、全試料中の Si の含有量は別の手段、例えば蛍光 X 線分析、で定量する必要がある。NMR 及び蛍光 X 線分析はともに自動化が進んだ分析法であるため、アルカリ抽出法における煩雑で面倒な手分析操作を省略することが可能でもある。表 2 は  $^{19}\text{Si}$  核固体高分解能 NMR スペクトルに現れる 5 種類のピーク、 $Q^0 \sim Q^4$  に対応するシリカ (ケイ酸塩) の構造をまとめたものである。 $Q^0 \sim Q^4$  の肩数字は  $\text{SiO}_4$  四面体の酸素のうち架橋しているものの数を示すと考えると分かりやすい。図 12 は純粋な二酸化ケイ素 (粉末石英) と鹿児島県樋脇町で採取した天然ケイ藻土 (粉末) の  $^{29}\text{Si}$  核高分解能 NMR スペクトルである。スペクトルの測定には固体試料による異方性を除くために試料管を 3 kHz で回転させるマジック角度回転 (magic angle spinning, MAS) を採用した。図 12 に見られるように、二酸化ケイ素のスペクトルには -113 ppm に鋭い 1 本のピークが現れ、このピークは表 2 より  $Q^4$ 、すなわち、 $\text{SiO}_4$  四面

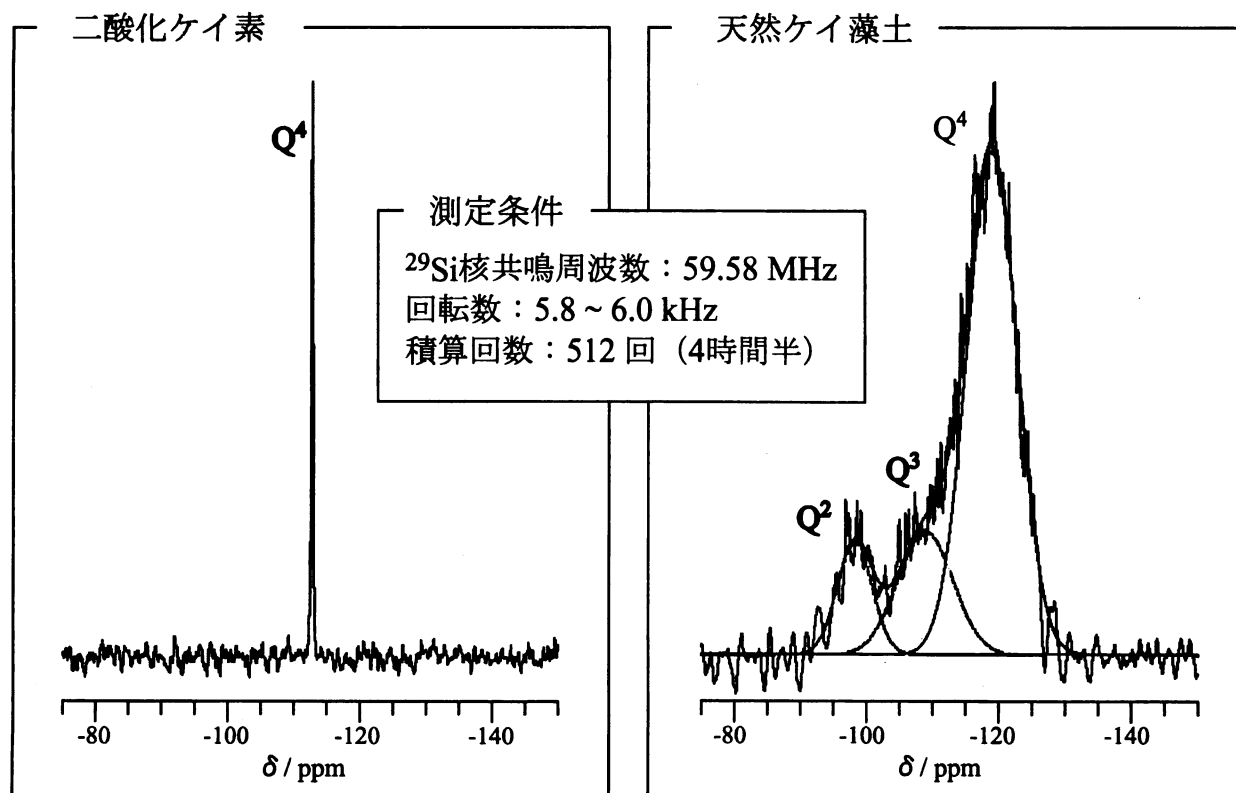
体のすべての酸素原子が架橋して3次元の網目構造をつくっているテクトケイ酸塩と帰属することができる。

表3  $^{29}\text{Si}$  核固体高分解能NMR スペクトルのピークとケイ酸塩の分類

| ケイ酸塩    | 構造                                                         | $Q^n$ | 化学シフト/ppm <sup>a)</sup> |
|---------|------------------------------------------------------------|-------|-------------------------|
| ネソケイ酸塩  | $\text{SiO}_4$ 四面体が独立して存在する。                               | $Q^0$ | -60~-74                 |
| ソロケイ酸塩  | $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ ( $Q^1$ - $Q^1$ ) を基本単位として含む。 | $Q^1$ | -68~-76                 |
| イノケイ酸塩  | 鎖状に連なった $\text{SiO}_4$ 四面体を含む。                             | $Q^2$ | -74~-92                 |
| シクロケイ酸塩 | $\text{SiO}_4$ 四面体が環状に結合している。                              | $Q^2$ | -74~-92                 |
| フィロケイ酸塩 | $\text{SiO}_4$ 四面体の3個の酸素原子を共有し、層状に結合している。                  | $Q^3$ | -92~-98                 |
| テクトケイ酸塩 | $\text{SiO}_4$ 四面体のすべての酸素原子が架橋して3次元の網目構造をつくっている。           | $Q^4$ | -107~-120               |

a) 試料に含まれる陽イオンがアルカリ及びアルカリ土類金属である場合

図12 二酸化ケイ素と天然ケイ藻土の $^{29}\text{Si}$ 核高分解能NMR スペクトル



一方、天然ケイ藻土は幾つかのピークから構成される幅広いスペクトルを示した。数学的な解析法を用いてフィティングした結果、スペクトルは $Q^2$ 、 $Q^3$  及び $Q^4$ の各ピークを用いてうまく再現することができた。各ピークが幅広くなる原因は同じ種類のケイ酸塩であっても重合度に分布があるためである。 $Q^4$ は二酸化ケイ素、すなわち鉱物起源シリカ (LSi) と考えられるので、 $Q^2$  と $Q^3$ が生物起源シリカ (BSi) 由来のピークであると推察した。これを、確かめるために、アルカリ抽出法での各加熱抽出時間後の固体試料の $^{29}\text{Si}$ 核高分解能NMR スペクトルを測定し、これらのスペクトルを $Q^2$ 、 $Q^3$  及び $Q^4$ に分けた後、加熱抽出時間に対して各ピーク

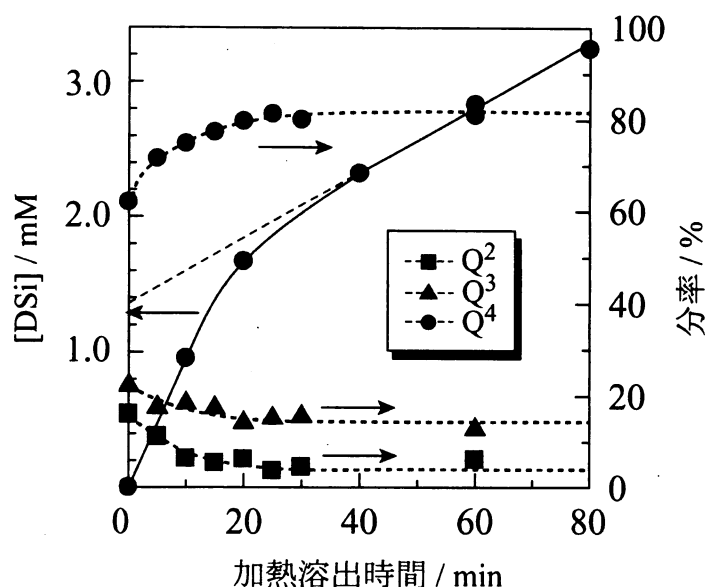


図 13 加熱抽出時間—各ピークの積分値のプロットとアルカリ抽出得られた加熱抽出時間—DSi 濃度プロット

一方、天然ケイ藻土は幾つかのピークから構成される幅広いスペクトルを示した。数学的な解析法を用いてフィティングした結果、スペクトルは $Q^2$ 、 $Q^3$  及び $Q^4$ の各ピークを用いてうまく再現することができた。各ピークが幅広くなる原因は同じ種類のケイ酸塩であっても重合度に分布があるためである。 $Q^4$ は二酸化ケイ素、すなわち鉱物起源シリカ (LSi) と考えられるので、 $Q^2$  と $Q^3$ が生物起源シリカ (BSi) 由来のピークであると推察した。これを、確かめるために、アルカリ抽出法での各加熱抽出時間後の固体試料の $^{29}\text{Si}$ 核高分解能NMR スペクトルを測定し、これらのスペクトルを $Q^2$ 、 $Q^3$ 、 $Q^4$ に分けた後、加熱抽出時間に対して各ピークの積分値をプロットした。図 13 は加熱抽出時間—各ピークの積分値のプロットとアルカリ抽出法で得られた加熱抽出時間—DSi 濃度プロット (灰色) を示す。加熱抽出時間とともに $Q^4$ の分率は増加し、 $Q^2$  と $Q^3$ は減少する。この増加と減少はアルカリ抽出法の DSi 濃度の時間的変化とよく対応しており、実際に相関を取ると、DSi 濃度— $Q^2$ の分率、DSi 濃度— $Q^3$ の分率、DSi 濃度— $Q^4$ の分率の相関係数はそれぞれ 0.930、-0.913、-0.987 であった。このことから $Q^2$  と $Q^3$ の分率の和を BSi と考えることは可能である。しかし、十分に長い加熱抽出時間 (ここでは 60 min) においても $Q^2$  と $Q^3$ の分率が完全に 0 でないことは LSi 中にも $Q^2$  と $Q^3$ に対応するものが含まれていることを意味する。理想的には、NMR 法は蛍光 X 線分析法を相補的に組み合わせることにより、粉末にした試料を 1 回測定するだけで BSi を定量できる可能性をもつが、LSi 中にも $Q^2$  と $Q^3$ に対応するものが含まれていることを考慮すれば、そのままの試料と十分に抽出した試料の 2 回の測定によることが望ましいと結論できる。今後、底泥やケイ藻土の固体試料の BSi の定量に対して、この分析法をさらに検討していく予定である。

## 5. 本研究により得られた成果

本研究により以下の成果が得られた。

- 1) 信濃川水系のうち、ダムの点する犀川としない千曲川の双方で溶存シリカ (DSi) 濃度を分析調査したところ、前者の方が低かった。原因としては、1) 流量による希釈の影響、2) ダム湖などの停滞水域の影響、3) 流域の地質の影響が考えられる。岩石や土壌からのシリカの溶出機構や速度及び総溶出量が同

じであれば、原因は1)の影響であると考えられる。しかし、これを確かめるためには、3)に関連して、岩石のシリカ溶出実験を行う必要がある。また、2)の影響は弱いと推察された。

- 2) 上で述べたように、犀川下流のダム湖が1年を通じて河川全体に影響するようなシリカシンクとして機能することは考え難いが、2002年8月、2003年1月、及び10月、2004年11月の採水調査の結果は、犀川中の生坂ダムの上流部（犀川橋）と下流部（大岡村）のDSi濃度とDIP濃度低下量の比が、ケイ藻の増殖に必要なDSi/DIP比（16～32）になった。このことは、発電用ダムであっても、放水が少なければ、季節限定的に弱いながらもダムがシリカシンクとして機能する可能性を示す。
- 3) 生物起源シリカ（BSi）と岩石起源シリカ（LSi）の分別定量法について、従来法の欠点を克服するために2つの試みを行った。1つは従来法のアルカリ抽出法の煩雑な分析操作を軽減するためのアルカリ連続抽出法の試みであり、他方はBSiの定量だけでなく、化学状態をも把握することが可能な<sup>29</sup>Si核固体高分解能NMRの使用である。ともにその有用性を示すことができたが、今後、前者ではフローインジェクション分析の採用により完全な自動化が期待でき、後者では、蛍光X線分析との併用によって、世界的に統一されたBSiの定量が可能となると考えている。

## 6. 引用文献

- 1) 国土交通省河川局（編）：流量年表，社団法人日本河川協会，昭和45年～平成13年版。
- 2) 国土交通省北陸地方整備局（企画），長野地方気象台（監）（2002）：千曲川・犀川の気象，
- 3) 国土交通省北陸地方整備局（企画），赤羽貞幸（監）（2002）：千曲川・犀川の地形と地質。
- 4) 鎌谷明善（2000）：“生物ケイ酸の測定法—現状と問題点—”，海の研究、9、143-159。
- 5) DeMaster, D. J., (1979): The marine budgets of silica and Si-32, Ph. D. dissertation, 308 pp., Yale University.
- 6) DeMaster, D. J. (1981): Geochim. Cosmochim. Acta, 45, 1715-1732.
- 7) M. Schlter, D. Rickert, D. (1998): Mar. Chem., 1998, 63, 81-92.
- 8) Kamatani, A., Oku, O. (2000): Mar. Chem., 68, 219-229.
- 9) 日本化学会（編） 実験化学講座 第4版，丸善。

## 7. 国際共同研究等の状況

なし

## 8. 研究成果の発表状況

### (1) 誌上発表

<論文（査読あり）>

- ① 江口啓介，樋上照男，野村俊明：BUNSEKI KAGAKU, 53(5), 419-427 (2004)

「モリブドリン酸アンモニウム沈殿の水晶発振子への付着を利用するリン酸イオンのフロー分析法の開発」

- ② C. Mizuno, S. Bao, T. Hinoue, and T. Nomura, Anal. Sci., 21, 281-286 (2005)

"Adsorption behavior of metal ions onto a Bovine Serum Albumin (BSA) membrane monitored by means of an electrode-separated piezoelectric quartz crystal"

<その他誌上発表（査読なし）>

なし

(2) 口頭発表 (学会)

- ① 樋上照男：2004 年度日本海洋学会春期大会シンポジウム，講演要旨集 345 頁 (D5) (2004)  
「信濃川水系・ダム湖におけるシリカ変動過程と BSi 分析手法」
- ② 上田雅博，樋上照男，日本分析化学会第 53 年会 (2004)  
「珪藻土中の生物及び鉱物由来シリカの分別定量法の検討」

9. 成果の政策的な寄与・貢献について

日本から UNEP-NOWPAP (国連環境計画-北西太平洋地域海行動計画) に提出される "National Report of Japan On River and Direct Inputs of Contaminants Into the Marine and Coastal Environment in the NOWPAP Region" 中の Research Activity の項で、課題代表者が本サブテーマの成果を記述し、国際的な海洋環境政策への寄与とした。