

溶存ケイ素に着目した紀ノ川流域における水質特性

DISSOLVED SILICATE CHARACTERISTICS IN KINOKAWA RIVER BASIN

石塚正秀¹・紺野雅代²・井伊博行³・平田健正⁴

Masahide ISHIZUKA, Masayo KONNO, Hiroyuki II and Tatemasa HIRATA

¹正会員 博(工) 和歌山大学助手 システム工学部環境システム学科 (〒640-8510 和歌山市栄谷930)

²学生会員 和歌山大学大学院 システム工学研究科システム工学専攻 (〒640-8510 和歌山市栄谷930)

³正会員 博(理) 和歌山大学教授 システム工学部環境システム学科 (〒640-8510 和歌山市栄谷930)

⁴正会員 工博 和歌山大学教授 システム工学部環境システム学科 (〒640-8510 和歌山市栄谷930)

Nitrogen and phosphorus have been treated as important substances related to the eutrophication and the water quality such as red tide. However, silicon is one of substance to compose an organic matter (Redfield ratio; C:N:P:Si=106:16:1:16). Recently, it was reported that Si variation causes the change of the species composition of phytoplankton in estuary. This phenomenon effects on the ecosystem balance. One of the reasons that the Si supply from river to sea decreases is assumed to dam constructions. However, the mechanism of Si decrease in river is not clarified due to few observation data of Si in river basin. In this study, we observed the temporal and spatial variations of DSi (Dissolved Silicate) concentration of surface waters (stream, pond, spring, river) from 2000 to 2003 in the Kinokawa river basin. From this result, we can see that DSi of pond water varies seasonally. On the contrary, DSi of spring water and river water are almost constant all through the year. Average value of DSi of river water is lower than that of other waters. Moreover, as compared our data with the DSi concentration of river water observed in 1957 (before dam constructions), we find that DSi concentration decreased.

Key Words : dissolved silicate, kinokawa river, field observation, dam construction, phytoplankton

1. はじめに

これまで、富栄養化や赤潮に関係する物質として窒素とリンが注目されてきた。しかし、有機物を構成する元素の比率(レッドフィールド比)はC:N:P:Si=106:16:1:16であり、窒素やリンだけでなくケイ素も有機物生成に関する影響因子であることがわかる。角皆(1979)¹⁾は古くから海域におけるケイ素濃度を分析しており、ケイ素濃度が減少することにより植物プランクトンの珪藻類が減少し、渦鞭毛藻類などの有害な植物プランクトンが増加するという仮説「シリカ欠損」を示している。そして、近年、河川水中に含まれるケイ酸濃度、窒素濃度、リン酸濃度の長期的な変化が、河口および沿岸域における植物プランクトンの種構成を変化させている事例が報告されており²⁾、とくに、河川水中のケイ素濃度の減少が重要視されている。具体的には、①人工的な停滞水域における植物プランクトン(珪藻類)による吸収、②他の物質

との共沈現象³⁾などがその理由として考えられている。また、原島(2000)⁴⁾は瀬戸内海において、ケイ素濃度を詳細に調査し、海域(瀬、湾)毎のDSi/DIN値の相違が植物プランクトンの種構成の変化に大きく関与している結果を示した。

以上のように、ケイ素量の変化による植物プランクトン種構成の変化の仮説を裏付ける研究結果が数多く報告されていることから、窒素、リンだけでなく、ケイ素を新たな水質指標として考慮する必要があると考えられる。しかし、河川水中のケイ素濃度に関する観測データは少なく、ケイ素濃度の減少に関する詳細な機構は不明な点が多い。とくに、陸域における観測データが不足している。そこで、本研究では、紀ノ川流域の渓流水・地下湧水・池水・河川水に含まれる溶存態ケイ素(DSi)濃度の分析を行い、長期的な時間変化(2000~2003年)および空間分布特性を調べた。また、1957年に調査された水質データ⁵⁾との比較を行い、紀ノ川流域の土地利用変化と水質変化との関係について考察を行う。

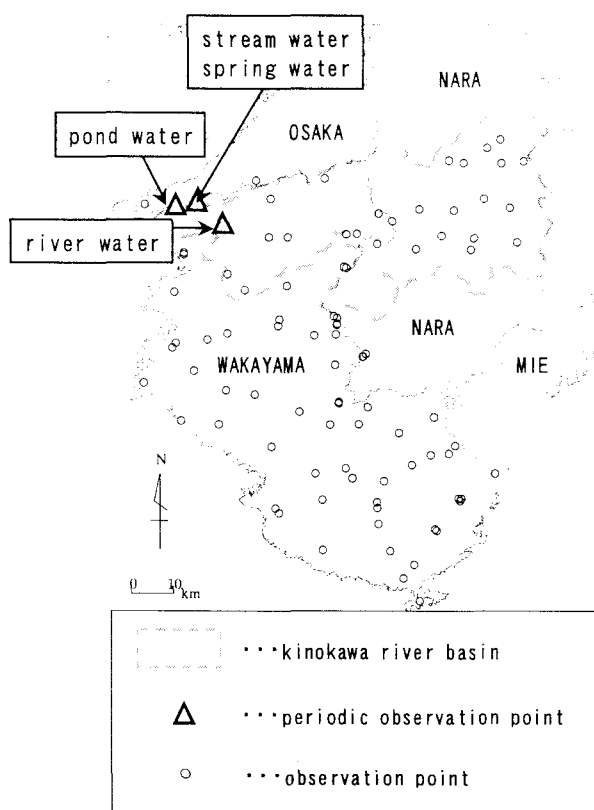


図-1 調査対象地域

表-1 調査期間

	2000	2001	2002	2003	N
pond water	←	←	←	←	132
stream water	←	←	←	←	106
spring water	←	←	←	←	107
river water			←	←	39
wakayama and kinokawa basin		←	←	←	103

2. 調査・分析の概要

(1) 調査方法

和泉山地南側に位置する千手川流域 (3.8 km²) および山地流出水が流れ込む池、紀ノ川本流 (船戸地点) において定期水質調査を実施し、それぞれ、渓流水・地下湧水、池水、河川水を採取した。また、紀ノ川流域全体の渓流水 (28地点)、和歌山県全域の渓流水 (83地点) を採水し⁶⁾、DSiの空間分布特性を調べた。採水地点と調査期間を、それぞれ図-1、表-1 に示す。

また、図-2 は紀伊半島の地質を示す。紀伊半島は主に砂岩や泥岩などの堆積岩、玄武岩、花崗岩、流紋岩などで構成されており、一部にはSi成分が地下水や渓流水に溶出しやすい火山性の凝灰岩 (地質⑤) や火山灰層 (地質⑥) を含む地域が存在する⁷⁾。

(2) 分析方法

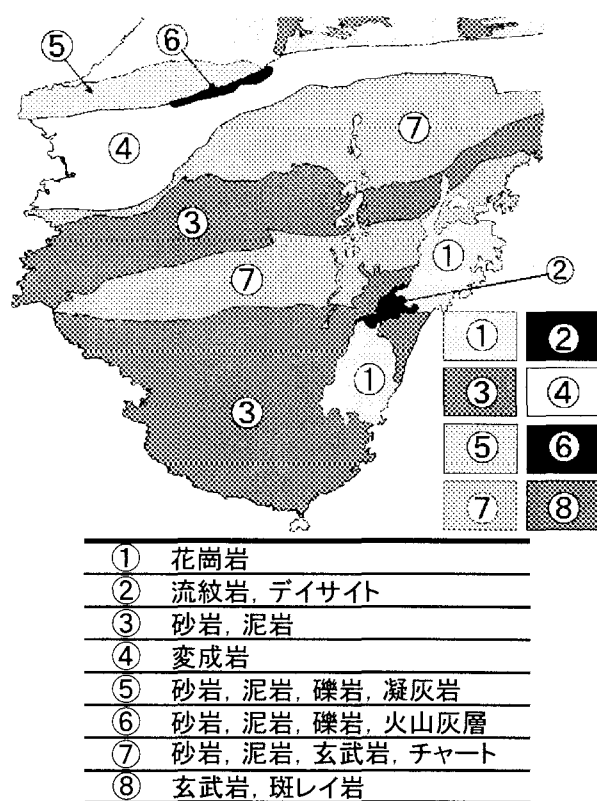


図-2 紀伊半島の地質⁷⁾

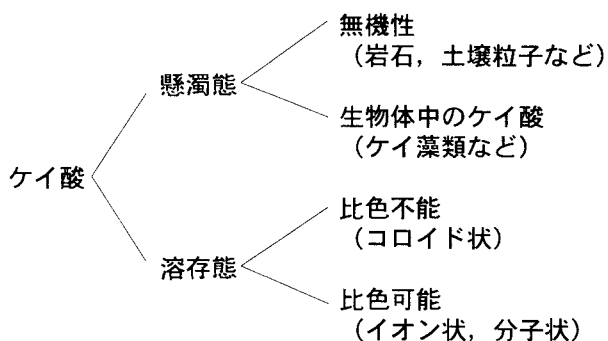


図-3 ケイ酸の分類

溶存態ケイ素 (DSi) の分析方法は、発光分光分析法や比色法などがあるが、地表水のDSi濃度は、数 mg/l のオーダーであることから、本研究ではICP (Inductively Coupled Plasma) 発光分光分析法を用いる。

サンプル水のDSi濃度の分析は、0.45 μmのメンブレンフィルターでろ過した後、ICP発光分光分析装置 (セイコーインスツルメンツ社製、SPS1700HVR) を用いて実施した。また、ケイ素以外の溶存成分は、同径のフィルターでろ過した後、イオンクロマトグラフィー (日本ダイオネクス社製、DX-AQ) を用いて測定した。

3. 分析方法の比較

(1) ケイ酸の分類

ケイ酸の分類を図-3 に示す。自然水中のケイ酸は地

表-2 ICP発光分光分析法の測定結果

Si STD	measurement	difference
10.00	9.96	0.04
5.00	5.02	-0.02
1.00	1.01	-0.01

unit:mg/l

表-3 比色法による標準液の測定結果

Si STD	measurement	difference
10.00	10.21	-0.21
5.00	6.35	-1.35
1.00	1.44	-0.44

unit : mg/l

中で土壌・岩石と接することにより溶出することから、雨水以外のほぼすべての水中に含まれる。ケイ酸は、大きく二つに分類すると、懸濁態と溶存態に分かれる。懸濁態とは、不溶性のものを示し、水中に浮遊している粘土粒子や、珪藻などの生物体に含まれるものがその一例である。一方、溶存態とは、フィルターを通過するものをいうが、使用するフィルターの孔径により異なる測定結果が得られるため、溶存態と懸濁態の境界を明確にすることは困難である。さらに、溶存態のケイ酸は比色可能であるか否かにより分類できる⁸⁾。つまり、比色不能な溶存態ケイ酸は比較的大きい粒子であり、コロイド状のケイ酸と考えられる。また、比色可能な溶存態ケイ酸は粒子が小さく、イオン状もしくは分子状のケイ酸と考えられる。この比色可能なケイ酸は溶性ケイ酸とよばれる場合がある。ここで、本論中で使用する「溶存態ケイ素(DSi)」は溶存態ケイ酸に含まれるケイ素成分そのものをさすとする。

(2) ICP発光分光分析法

ICP発光分光分析法の定量分析法では、プラズマのエネルギーを用いて、原子を基底状態から励起状態にさせ、基底状態に戻る際に発する原子固有の光の波長とその発光強度を測定する。サンプルの濃度は既知濃度の標準液から求めた検量線を用いて算出される。

表-2 はDSi濃度1000 mg/lの標準液(Si STD)を希釈して作成した10 mg/l, 5 mg/l, 1 mg/lの標準液の測定結果を示す。ここで得られた濃度は、0 mg/lを通る計4点(0, 1, 5, 10 mg/l)の既知DSi濃度と光強度との関係から最小二乗法で求めた検量線を用いて算出した。つまり、表-2 は検量線の精度(希釈の制度)を含めた分析装置の誤差が分かる。ここで、検量線の相関係数は0.99であることから希釈の精度は問題ない。したがって、既知標準液と検量線を用いた結果との差異は0.01 mg/lのオーダーであり、分析装置の有する機械的誤差は非常に小さい結果が得られた。

(3) ピクリン酸を標準液とした比色法

過去の水質分析データとの比較を行う際には、分析方

表-4 地表水のDSi濃度

	average	S. D.	max	min
pond water	8.72	1.22	11.91	6.03
stream water	8.87	1.06	10.68	5.72
spring water	8.98	0.42	10.67	7.18
river water	4.52	0.54	5.92	3.55

unit: mg/l

法の違いに注意する必要がある。本論で比較対象とする小林(1957)⁵⁾は、ピクリン酸($C_6H_3O_7N_3$)を用いた溶液をDSiの標準液とし、サンプル中のDSiをモリブデンイエロー法によって染色させ、比色することによりDSi濃度を測定した⁹⁾。そこで、ここでは既知濃度のDSi標準液を小林⁵⁾の方法で分析し、ICP発光分光分析法との違いを検討する。まず、DSi濃度50 mg/lに相当するピクリン酸標準液を作成し、これを5倍、10倍、50倍に希釈し、DSi濃度が10 mg/l, 5 mg/l, 1 mg/lの標準液を作成した。これらの標準液に対して、400 nmにおける吸光度を分光光度計(HACH社製, ODYSSEY DR/2500型)を用いて測定し、検量線を作成した。つぎに、前節で用いたものと同じDSi濃度10 mg/l, 5 mg/l, 1 mg/lの標準液(Si STD)をモリブデンイエロー法により染色し、400 nmにおける吸光度を測定した。その際、染色時間は2.5分とした。そして、上記の検量線を用いて標準液(Si STD)のDSi濃度を算出した。結果を表-3 に示す。

その結果、DSi標準液を比色法で分析すると、0.21～1.35 mg/lの誤差が生じていることが分かる。この原因は、参考文献^{5) 9)}に染色時間が明記されていないためと考えられる。つまり、比色濃度は時々刻々変化するため、染色時間が異なると検量線を用いた濃度算定に誤差が生じる。

以上より、同一のサンプルを2種類の異なる方法で分析した結果、比色法における染色時間が明らかでないことから、約1 mg/lの差異がみられることが分かった。

4. 調査結果と考察

(1) DSi濃度の時間変動

2000年6月～2003年8月の期間に採水された池水、渓流水、地下湧水、河川水のDSi濃度の変化を降水量の変化とともに図-4 に示す。また、これらのDSi濃度の平均値、標準偏差、最大値、最小値を表-4 に示す。

池水は夏季に高い値を示す傾向がみられるのに対して、渓流水は時間的に変動しているものの明瞭な季節変化はみられない。また、地下湧水は各年の降水量の変動に対して特徴的な変化はなく、ほぼ一定の値をとる。また、河川水は地下湧水と同様の変化を示している。

表-4 より、池水、渓流水、地下湧水の平均値はそれぞれ近い値(8.72, 8.87, 8.98 mg/l)を示しているのに対して、河川水は約半分の濃度(4.52 mg/l)である。ま

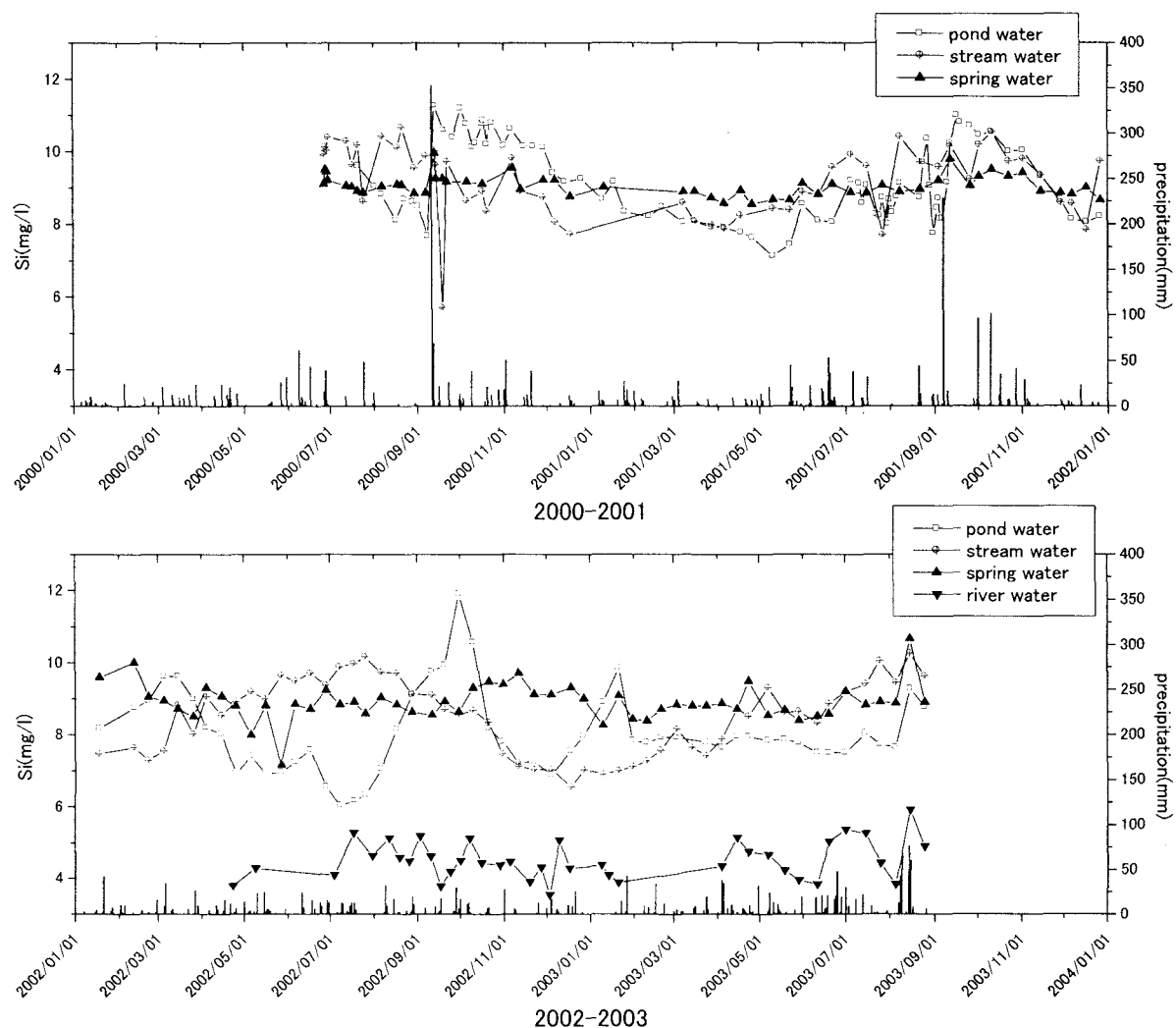


図-4 地表水のDSi濃度と降水量の時間変化

表-5 DSi濃度と他の水質項目との相関係数
(2000年6月～2003年8月)

	pH	EC	water temperature	
pond water	-0.37	-0.16	0.03	
stream water	-0.12	0.11	0.64	
spring water	-0.16	-0.40	0.25	
river water	-0.22	-0.68	0.24	
	Na ⁺	Ca ²⁺	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
pond water	-0.11	-0.15	0.64	-0.05
stream water	0.01	-0.62	0.31	-0.34
spring water	-0.36	-0.30	0.29	-0.19
river water	-0.58	-0.53	0.03	-0.60

た、濃度変化を標準偏差よりみると、地下湧水の変動が最も小さく(幅0.42 mg/l)、池水の変動が最も大きい(幅1.22 mg/l)ことがわかる。

つぎに、Na⁺、NO₃⁻などの水質項目とDSiとの相関係数を表-5に示す。全体的に相関係数は低く、顕著な特徴はみられないが、相関係数が0.6より大きい溶存成分をみると、DSi濃度が増加する時に減少する成分はEC、Ca²⁺、SO₄²⁻であり、増加する成分はNO₃⁻である。この変化は降

表-6 渓流水のDSi濃度と地質との関係

geology	①	③	④	⑤	⑦
N	10	48	12	6	23
average	6.11	6.36	7.89	7.98	6.28

unit : mg/l

表-7 渓流水のDSi濃度と年総降水量(2000年)との関係

precipitation (mm)	～1800	～2400	～3000	3000～
N	42	68	33	27
average	7.78	6.31	5.90	5.80

unit : mg/l

雨にともなう各成分の濃度変化に対応している。また、季節変化に関する水温との関係や、光合成と関連のあるpHとの明瞭な関係はみられなかった。

以上より、ここで示した調査結果を長期的にみるとDSi濃度の変動は降水量との関係が表れている。

(2) 渓流水のDSi濃度と地質との関係

紀伊半島は、砂岩、泥岩、変成岩、花崗岩などの様々な地質で構成されている(図-2 参照)。ここでは、和歌山県全域と紀ノ川流域における渓流水について、DSi濃

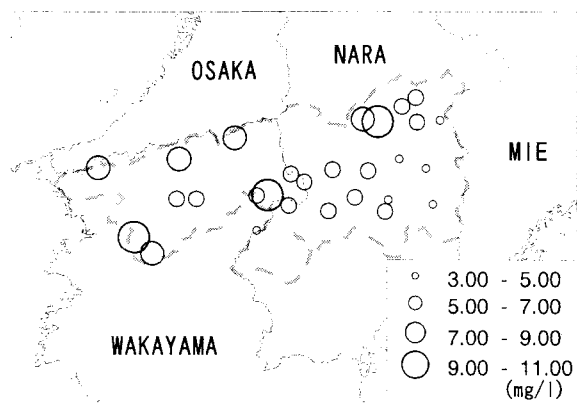


図-5 紀ノ川流域における渓流水DSi濃度

度と地質との関係を調べた。結果を表-6 に示す。石英を多く含む花崗岩(地質①、図-2 参照)や砂岩・泥岩(地質③)よりも変成岩(地質④)や凝灰岩が含まれる地質(地質⑤)を流れる渓流水のDSi濃度が高いことが分かる。凝灰岩はSi成分の溶出が多い地質であり、渓流水は地質の影響を受けていると考えられる。また、図-4 で示した渓流水、地下湧水、池水を採取した流域は和泉山脈南側に位置することから、Si成分の溶出の多い凝灰岩を含む地質であることがわかる。

つぎに、渓流水のDSi濃度と降水量との関係を表-7 に示す。その結果、降水量の多い地域は降水量の少ない地域と比較して、DSi濃度は低い値を示した。ただし、降水量の全国平均値が1714 mm/yrであることから、ここで示した降水量の区分は降水量の多い地域における特徴を示すと考えられる。つまり、降水量の多い地域では地中での滞留時間が短く、また、多量の雨水により地質から溶出するDSi成分が洗い出されていることが考えられる。一方、表-6 で示したように地質とDSi濃度との関係もみられたことから、より詳細な考察を行うためには、地質毎のデータをさらに多く採取する必要がある。

(3)紀ノ川流域における渓流水中のDSi濃度

図-5 は、紀ノ川流域における渓流水のDSi濃度の空間分布を示す。DSi濃度の平均値は5.85 mg/lであり、3.5～9.0 mg/lの間で変化している。紀ノ川下流の船戸地点における河川水のDSi濃度の平均値は4.52 mg/l(表-4 参照)であり、下流地点ではDSi濃度が低くなっていることが分かる。また、DSi濃度の低い(3～5 mg/l)紀ノ川最上流域は地質⑦に位置するため、地質による渓流水へのDSi成分溶出の影響は小さく、同時に、年降水量が約2700 mmと多い地域である。

なお、定期調査を実施している千手川流域の渓流水のDSi濃度は平均8.9 mg/lであることから、千手川流域は紀ノ川全流域の中でもDSi濃度が高い地域といえる。

(4)DSi濃度とDIN濃度の季節変化

図-6 は池水のDSiとDIN(溶存態無機窒素)の関係を季節毎に分けて示す。用いたデータは2001年3月～2003年8

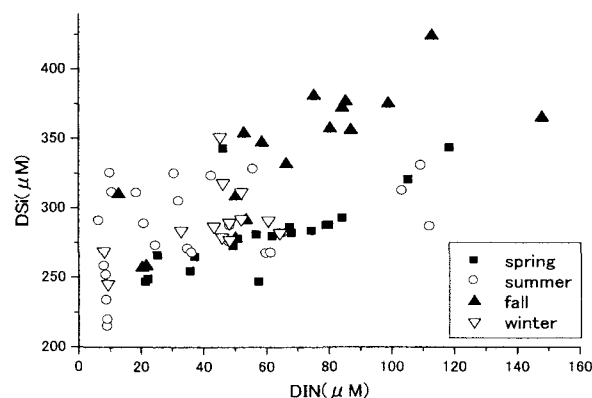


図-6 池水のDIN、DSiの季節別変化

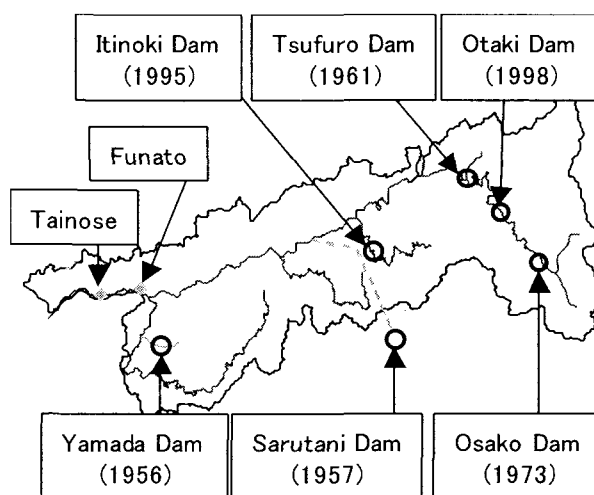


図-7 紀ノ川流域に建設されたダムの位置と建設年

表-8 45年前の紀ノ川水質データとの比較

	Tainose		Funato
period	1956-1957		2002-2003
N	5		39
	average	average	difference
Si	6.26	4.52	-1.74
Ca ²⁺	11.80	17.00	5.20
Mg ²⁺	1.90	3.01	1.11
Na ⁺	5.10	11.50	6.40
K ⁺	1.02	2.29	1.27
SO ₄ ²⁻	9.80	19.28	9.48
Cl ⁻	4.30	7.07	2.77
PO ₄ ³⁻	0.00	0.01	0.01
NO ₃ ⁻	1.28	3.70	2.42

unit : mg/l

月である。なお、春(3～5月)、夏(6～8月)、秋(9～11月)、冬(12～2月)とする。この図から、春季と秋季に右上がりの分布がみられるのに対して、夏季はDSiとDINの関係はみられない。春季と秋季を比較すると、春季はDSi/DIN値が小さいことから、窒素に対するケイ素の消費が大きく、珪藻の増加によるDSiの減少が考えられる。また、夏季には気温上昇にともなう光合成の活発化により、珪藻以外の植物プランクトンによって窒素濃度が減少したと考えられる。さらに、秋季には、珪藻の発生が少ないため、春季に比べてDSi/DIN値が大きくなると考

えられる。

(5) 45年前の水質データと土地利用変化との関係

先に述べたように、近年、河川水のDSi濃度が減少している原因として、ダム建設にともなう停滞水域の増加による影響が考えられている¹⁰⁾。これは、河川水がダムや貯水池に停滞することにより、ダム湖内の植物プランクトン(珪藻類)にDSi成分が吸収され、また、他の物質との沈殿現象が生じるためと考えられている。そこで、ここでは、紀ノ川流域に建設されたダムの建設完成年をまとめ(図-7 参照)、ダムが建設される以前の水質データと現在の水質データを比較し、ダムの影響を含めた水質変化について考察する。表-8は、1956-1957年に紀ノ川下流の田井ノ瀬で観測された水質データ⁵⁾と現在の水質データとの比較を示す。

その結果、45年前と比較して、ケイ素だけが減少していることが明らかとなった。一方、生活排水に含まれる塩化物イオン、ナトリウムイオン、カルシウムイオンや、肥料に含まれる硫酸イオン、硝酸イオンは大きく増加している。このような水質変化が生じた原因は、住宅地や工場、果樹園、森林伐採などによる紀ノ川流域の土地利用の変化によるものであると容易に考えられる。ここで示した結果だけでは、ダム建設が河川水中のDSi濃度の減少に影響を与えていると断定はできないが、河川水中のDSi濃度減少の一因である可能性は排除できない。

5. おわりに

本研究では、植物プランクトンの種構成に影響を与える物質としてケイ素に着目し、紀ノ川流域を対象としての時間変動や空間分布について考察を行った。その結果、紀ノ川流域の空間分布から、紀ノ川下流(船戸)における河川水のDSi濃度は最上流部を除く山地渓流水と比較して、濃度が低いことが明らかとなった。また、時間変化に関して、池水のDSi濃度は硝酸イオンとの関係がみられた。また、地下湧水のDSi濃度の変動が小さいのに対して、渓流水のDSi濃度は変動が大きいことから、降雨後の流出過程においてDSi濃度が変化すると考えられる。地質とDSi濃度との関係については、一般的な特性でみられるように、砂岩、泥岩のみで形成されている地域よりも、凝灰岩が含まれている地域や変成岩の含まれる地質におけるDSi濃度が高い結果が得られた。

45年前の水質データと現在の水質データを比較した結果、硝酸イオンや塩化物イオンなどの溶存成分は増加しているのに対して、ケイ素だけが減少していることが明らかになった。この結果だけでは、詳細な検討はできないが、ダム建設を含めた流域の土地利用・水利用の変化によるものと考えることができる。つまり、河川水中のDSi濃度減少の原因は、ダムによる停滞水量の増加だけ

でなく、周囲の土地利用変化との関連も考えられる。とくに、水田からの農業排水には多量のDSiが含まれており、流域内の水田の利用形態が河川水内のDSi濃度に影響を与えると考えられる。

ケイ素濃度の減少は、珪藻から渦鞭毛藻などへの異なる種の植物プランクトンの増殖を引き起こすことから、生態系バランスを考える上で重要である。本論では、陸域におけるケイ素濃度の関する観測データが少ないことから、地表水のDSi濃度の基礎的特性を調査・分析した。今後は、ダム湖内でのDSi濃度の変化のプロセスを詳細に考察するために、植物プランクトンの種類や特徴などの観察や物理データの取得を行う必要がある。さらに、調査範囲を河口や沿岸域まで広げ、森から川、海へと通じる連続的な水質変化の特性を明らかにする必要がある。

謝辞：本研究は、文部科学省科学研究費(若手(B)、15760380、代表：石塚正秀)、および平成15年度和歌山大学大学特別経費(代表：石塚正秀)の援助を得たことを示す。また、国立環境研究所・原島省様には、数多くの有益な情報・資料を教示していただきました。岡山大学・大久保賢治様には、研究会を通じて貴重なご指摘をいただきました。また、現地調査には同研究室・曾根由実様などの学生諸氏、水質分析には同研究室・清家志乃様の協力を得ました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 角皆静男：植物プランクトン組成を決定する第1因子としての溶存ケイ素、北水産集報 30 (4), pp.314-322, 1979.
- 2) Ittekkot, V.: Hydrological Alterations and Marine Biogeochemistry: A Silicate Issue?, BioScience, 50 (9), pp.776-782, 2000.
- 3) 半谷高久：陸水学への招待, p.218, 1980.
- 4) 原島省：シリカ欠損に関する地球環境問題—SCOPE, IGBP/LOICZ 共催ワークショップ開かれる—, 地球環境研究センターニュース, 10 (7), 2000.
- 5) 小林純、日本の河川の平均水質とその特徴、農学研究, 48 (2), pp.63-106, 1961.
- 6) 石塚正秀、曾根由実、井伊博行、平田健正：地表水の安定同位体比の空間分布に与える地形効果の解明—重回帰分析を用いた検討—, 水工学論文集, 第47巻, pp.1045-1050, 2003.
- 7) 地質調査書：日本地質図大系 近畿地方, 朝倉書店, p.126, 1996.
- 8) 半谷高久、小倉紀雄：水質調査法, p.250~252, 1995.
- 9) 三宅泰雄、水質分析, p.120~124, 1949.
- 10) Humborg, C., Ittekkot, V., Cociasu, A. and Bodungen, B.: Effect of Danube River dam on Black Sea biogeochemistry and ecosystem structure, Nature, Vol. 386, No. 27, pp.385-388, 1997.

(2003. 9. 30受付)