

## 静岡県下の河川及び接続海域における微量元素の分布

鈴木邦弘<sup>\*1</sup>・松山 創<sup>\*2</sup>

温泉排水が流入する地点を含めた陸水域13地点と海水域7地点の合計20地点において、塩分、Sr、Ca、Ba、Mg及びMnの各濃度を測定し、各地点における特徴を整理した上で、温泉排水が耳石を用いた魚類の回遊履歴解析に与える影響を検討した。各地点における塩分は、Sr、Ca、Mgのそれぞれの濃度と正の相関があった。微量元素濃度は、本県の海域ではほぼ一様であったが、陸水域では塩分に関連して異なると推察された。ただし、BaとMnは、塩分との関連は認められなかったことから、これらの差異が各地点を特徴づける指標になり得ると考えられた。また、温泉排水が流入する3地点において、Sr/Ca比、Ba/Ca比、Mn/Ca比のそれぞれで特異性が認められなかったことから、温泉排水が耳石を用いた魚類の回遊履歴の推定に与える影響は小さいと判断された。

キーワード：河川、微量元素、Sr/Ca比、回遊履歴、誘導結合プラズマ発光分光分析、ICP-AES、温泉排水

静岡県内で記録された淡水魚類50科166種には、海と関わりを持つ通し回遊魚(32種)や周縁魚(73種)が多く<sup>1)</sup>、アユ *Plecoglossus altivelis*、ニホンウナギ *Anguilla japonica*、降海型アマゴ *Oncorhynchus masou ishikawae* などの有用魚種が多く含まれている。これらの回遊生態に関する知見は資源管理方策を検討する上で非常に重要であり、成長量の変化や生息環境の履歴を推定する手掛かりとして耳石を用いた齢査定及び微量元素分析が有用である<sup>2)</sup>。しかしながら、当該手法による本県淡水魚類の解析事例は浜名湖内の銀化ウナギ<sup>3-5)</sup>にあるのみで、他水域や他魚種への応用が遅れている現状にある。

一方、本県には伊豆半島を中心に塩化ナトリウムを溶存主成分とする食塩泉(現、ナトリウム-塩化物泉)が多く、カルシウム(Ca)濃度が高いことやSr/Ca比が小さいこと<sup>6)</sup>が報告されている。また、大分県別府地域では、温泉排水の流入により河川水の各種イオン濃度や藻類の発生量が影響を受けていること<sup>7, 8)</sup>が報告されている。したがって、温泉排水が流入する河川や海域を有する本県では、耳石を用いた魚類の回遊履歴解析を実施するに当たり、指標として有用とされる元素について環境水中の濃度を予め把握しておくことが重要と考えられる。

そこで、本報では温泉排水が流入する地点を含めた陸

水域13地点と海水域7地点における塩分、ストロンチウム(Sr)、カルシウム(Ca)、バリウム(Ba)、マグネシウム(Mg)及びマンガン(Mn)の各濃度を測定し、その特徴を整理した上で、温泉排水が魚類の回遊履歴の推定に与える影響を検討した。

### 材料及び方法

#### 採水

採水地点を図1に、地点の詳細を表1に示した。採水地点は静岡県内の代表的な河川の下流部や海水域を選定し、陸水域で11水系13地点、海水域で3水域7地点の合計20地点とした。採水層は、陸水域では全て表層、浜名湖では湖底直上、駿河湾では底層、相模湾では表層とした。

採水には、給水口からの直接採水が可能な駿河湾深層水取水施設を除いて、バケツ又は北原式採水器を使用した。採水後の水を直ちに1Lのポリエチレン製の保存瓶に移し替え、容器壁面への金属元素の吸着や懸濁物の発生を防ぐために10mLの60%硝酸を添加して元素濃度測定用の検体とした。同時に、採水後の水を500mLのポリエチレン製の保存瓶に移し替えたものを塩分測定用の検体とした。

2016年2月1日受理

静岡県水産技術研究所富士養鱒場業績第47号

\*1静岡県水産技術研究所富士養鱒場

\*2静岡県水産技術研究所富士養鱒場、現水産資源課

試料の調整と濃度測定

常温にて保管していた検体から、30日以内に以下の方法で試料を調製した。元素濃度測定用の試料は検体を十分に攪拌後、定量濾紙5種C(ADVANTEC社製)で濾過した濾液100mLを200℃のホットプレート上に置いたホウケイ酸ガラス製ビーカー内で加熱し、有機物を分解しながら約10mLに濃縮した。放冷後、濃縮試料を20mL容のメスフラスコに入れて超純水でメスアップし、基準試料となる5倍濃縮試料を得た。この基準試料を適宜希釈し、誘導結合プラズマ発光分光分析計(ICP-AES；島津製作所ICPS-7500)により元素濃度を測定した。

測定対象とした元素は、既存文献<sup>9)</sup>を参考として、地点による水質の違いが現れやすく回遊履歴を推定する際に有用であると思われるストロンチウム(Sr)、カルシウム(Ca)、バリウム(Ba)、マグネシウム(Mg)、マンガン(Mn)の5種類とした。上記の測定方法における検出限界は、検出感度が最も高い陸水域Baで0.0002 mg/L、最も低いCaで0.1mg/Lである。なお、CaやMgは地球上に多く存在するため一般的には主要元素に分類されるが、本報告では便宜的に微量元素として取り扱った。

塩分については、誘導起電式塩分計(YE O-KAL社製601MK-III)を用いて測定した。

地点の類型化

塩分の測定結果から、0.5psu未満を淡水、0.5~30psu未満を汽水、30psu以上を海水と定義し解析に供した。陸水域においては成分間の相関行列を求め、塩分が微量元素濃度に与える影響などを評価した。また、塩分及び微量元素濃度の測定値を用いて、ユークリッドの距離によるクラスター分析(ウォード法)を行うことで地点を類型化した。全ての統計解析には、エクセル統計2008(株式会社社会情報サービス)を用いた。

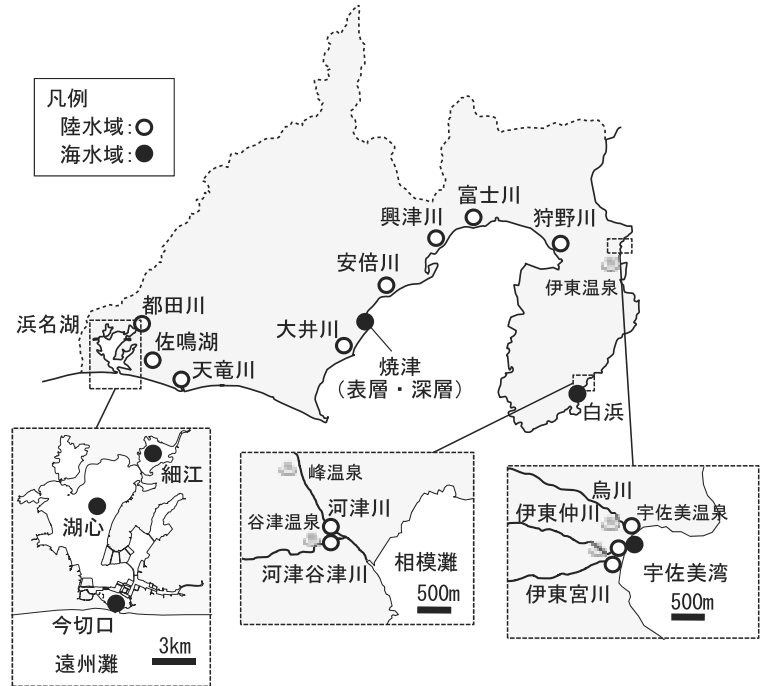


図1 採水地点

表1 採水地点の詳細

区分	水系名	地点名	河口からの距離	採水層/水深	採水日	採水時刻	潮候	地点詳細
陸水域 (11水系) (13地点)	都田川	都田川	17.8km	表層/1m	2014/2/12	17:30	上	落合橋上(左岸)
	佐鳴湖	佐鳴湖	9.7km	表層/1m	2014/2/12	17:00	上	佐鳴湖入口
	天竜川	天竜川	1.9km	表層/0.5m	2014/2/12	16:10	上止	遠州大橋上(左岸)
	大井川	大井川	2.3km	表層/0.5m	2014/2/12	14:30	上	太平橋上(左岸)
	安倍川	安倍川	3.0km	表層/0.5m	2014/2/22	15:40	下止	静岡大橋下(左岸)
	興津川	興津川	0.3km	表層/0.5m	2014/2/23	11:00	下止	新興津大橋下(左岸)
	富士川	富士川	1.5km	表層/1m	2014/2/23	11:30	上止	新富士川橋(右岸)
	狩野川	狩野川	2.5km	表層/1m	2014/2/26	15:00	上止	あゆみ橋上(左岸)
	河津川	河津川	0.6km	表層/0.5m	2014/2/21	15:00	下止	河津谷津川合流直上(右岸)
		河津谷津川	0.6km	表層/0.5m	2014/2/21	15:00	下止	河津川合流点上
	鳥川	鳥川	0.03km	表層/0.5m	2014/2/26	10:15	下止	留田橋下
	伊東仲川	伊東仲川	0.03km	表層/0.5m	2014/2/26	10:30	下止	仲川橋下
	伊東宮川	伊東宮川	0.03km	表層/0.5m	2014/2/26	11:00	下止	宮川橋下
海水域 (3水系) (7地点)	浜名湖	今切口	—	底層/11.3m	2014/2/12	8:40	上止	浜名湖定点観測St.2
	湖心	湖心	—	底層/5.9m	2014/2/12	10:15	下	浜名湖定点観測St.6
	気賀	気賀	—	底層/6.9m	2014/2/12	10:50	下	浜名湖定点観測St.9
	駿河湾	焼津(表層)	—	底層/20m	2014/2/13	15:00	—	駿河湾深層水取水施設
		焼津(深層)	—	底層/397m	2014/2/13	15:00	—	駿河湾深層水取水施設
	相模湾	白浜	—	表層/1m	2014/2/21	12:40	—	水技研伊豆分場地先
		宇佐美湾	—	表層/1m	2014/2/26	10:20	—	宇佐美海岸

結 果

全地点の傾向

塩分及び微量元素の測定結果を表2に示した。陸水域の13地点のうち淡水に分類されたのは10地点で、都田川と佐鳴湖及び富士川の3地点は汽水に分類された。海水域の7地点はいずれも海水に分類された。微量元素の濃度は、全地点に共通してCaとMgが高く、BaとMnが極めて低かった。また、塩分の高い地点ほどSr、Ca及びMgの各濃度が高くなる傾向が認められ、Sr濃度の平均値は淡水で0.095mg/L、汽水で0.78mg/L、海水で7.50mg/Lとなった。さらに、区分ごとの各微量元素濃度の変動係数は淡水で34.5～142.5%、汽水で23.8～76.4%、海水で2.0～3.9%であり、海水では地点や水深によるばらつきが極めて小さかった。

陸水域(淡水及び汽水)の特徴

成分間での相関行列と無相関の検定結果を表3に示した。塩分はSr、Ca、Mgのそれぞれと、SrはCa、Ba、Mgのそれぞれと有意な正の相関が認められた。

クラスター分析の結果を図2に示した。陸水域の13地点は、塩分の高い都田川と佐鳴湖の2地点が含まれるAグループと、他の11地点からなるBグループに分けられた。また、Bグループは、天竜川を始めとした淡水の8地点からなるB1グループと、汽水と塩分がやや高めの淡水の3地点(富士川、鳥川、伊東仲川)からなるB2グループに分けられた。なお、塩分を除いた解析でも同様の結果が得られた。

表3 陸水域13地点(淡水及び汽水)における水質項目間での相関行列と無相関の検定結果

	塩分	Sr	Ca	Ba	Mg	Mn
塩分		0.990 **	0.889 **	0.528	0.988 **	0.160
Sr			0.871 **	0.590 *	0.994 **	0.171
Ca				0.573	0.836	0.189
Ba					0.521	0.456
Mg						0.164
Mn						

\*:危険率5%, \*\*:危険率1%

表2 地点別の塩分及び微量元素濃度

区分	地点名	塩分 (psu)	Sr (mg/L)	Ca (mg/L)	Ba (mg/L)	Mg (mg/L)	Mn (mg/L)	
淡水	天竜川	0.09	0.09	17	0.01500	2.2	0.1600	
	大井川	0.13	0.16	29	0.02200	1.7	0.0170	
	安倍川	0.11	0.16	22	0.01600	4.0	0.0047	
	興津川	0.13	0.07	24	0.00490	3.0	0.0019	
	狩野川	0.05	0.04	13	0.00320	3.9	0.0140	
	河津川	0.07	0.04	15	0.00098	1.5	0.0037	
	河津谷津川	0.21	0.08	20	0.00150	1.7	0.0055	
	鳥川	0.23	0.13	48	0.01500	3.8	0.1000	
	伊東仲川	0.27	0.13	45	0.00440	4.2	0.0130	
	伊東宮川	0.08	0.05	17	0.00510	3.5	0.0310	
	平均値	0.136	0.095	25.0	0.00881	2.95	0.03508	
	変動係数(%)	51.9	46.6	46.5	80.0	34.5	142.5	
汽水	都田川	3.3	0.77	63	0.01400	130.0	0.0270	
	佐鳴湖	6.1	1.40	96	0.02300	240.0	0.0700	
	富士川	1.2	0.17	57	0.01100	5.8	0.0300	
		平均値	3.55	0.78	72.0	0.01600	125.3	0.0423
		変動係数(%)	56.7	64.4	23.8	31.9	76.4	46.3
海水	今切口	34.5	7.7	420	<0.01	1,300	<0.025	
	湖心	32.6	7.4	400	<0.01	1,200	<0.025	
	気賀	32.3	7.3	390	<0.01	1,200	<0.025	
	焼津(表層)	34.3	7.6	430	<0.01	1,300	<0.025	
	焼津(深層)	34.3	7.7	420	<0.01	1,300	<0.025	
	白浜	34.0	7.4	420	<0.01	1,300	<0.025	
	宇佐美湾	33.4	7.4	410	<0.01	1,200	<0.025	
		平均値	33.61	7.50	413	-	1,257	-
		変動係数(%)	2.4	2.0	3.1	-	3.9	-

微量元素の濃度比

Ca濃度に対するSr, Ba, Mnの各濃度の比を図3に示した。Sr/Ca比の平均値(範囲)は、淡水で $3.94 \times 10^{-3}$  ( $2.47 \times 10^{-3} \sim 7.27 \times 10^{-3}$ ), 汽水で $9.93 \times 10^{-3}$  ( $2.98 \times 10^{-3} \sim 14.6 \times 10^{-3}$ ), 海水で $18.2 \times 10^{-3}$  ( $17.6 \times 10^{-3} \sim 18.7 \times 10^{-3}$ )であり、塩分の高い地点で値が高い傾向にあった。Ba/Ca比は、

天竜川, 大井川, 安倍川で $7.27 \times 10^{-4} \sim 8.82 \times 10^{-4}$ と高かったが、それ以外は $3.13 \times 10^{-4}$ 以下と低く、塩分との関連は認められなかった。Mn/Ca比は、天竜川で $9.41 \times 10^{-3}$ と極めて高かったことを除き $2.08 \times 10^{-3}$ 以下と低く、塩分との関連は認められなかった。

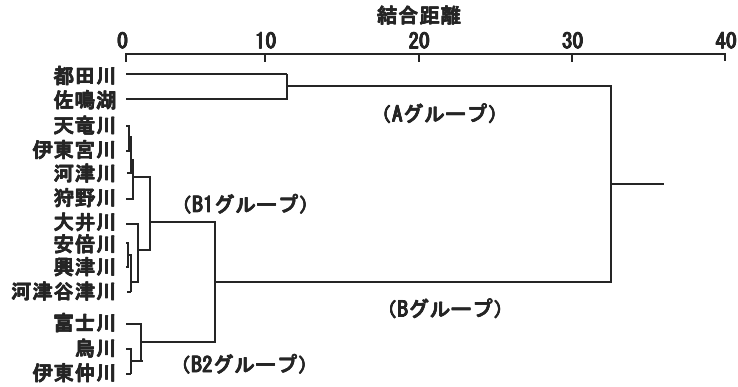


図2 陸水域13地点(淡水及び汽水)における塩分及び微量元素濃度によるクラスター分析結果 (ワード法)

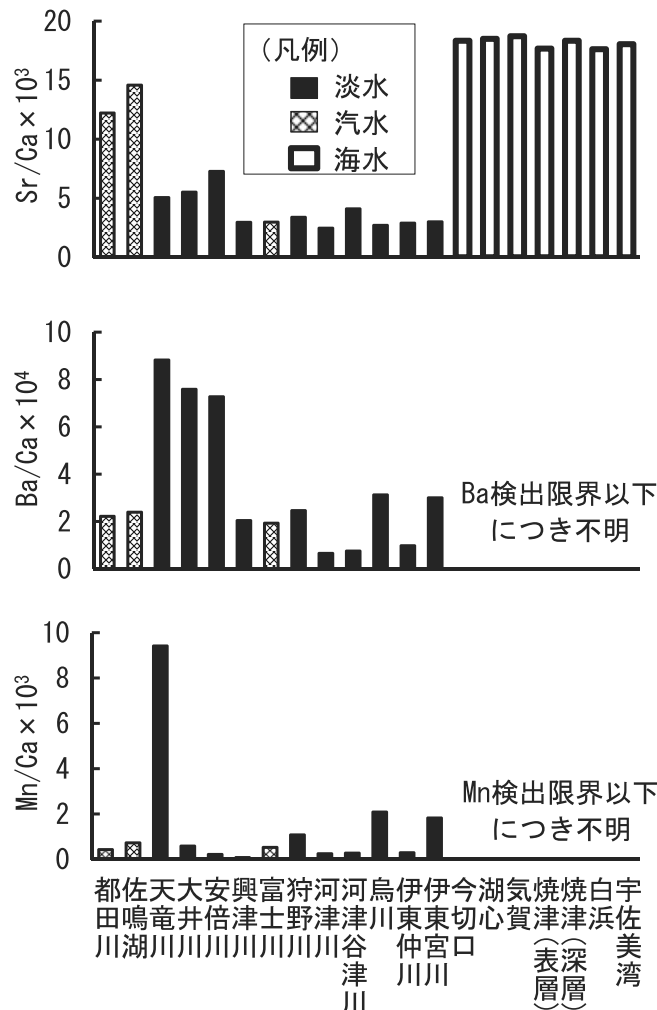


図3 Sr, Ba, MnのCaに対する濃度比

## 考 察

### 水域による微量元素濃度の差異

海水域の7地点では、浜名湖内の奥部や焼津沖の水深397mの深層水など、海域や水深が大きく異なっていたにも関わらず、各元素濃度にはほとんど差がなく、変動係数は小さかった(表2)。日本近海の表層海水中のSr濃度は $7.91 \pm 0.04 \text{mg/kg}^{10}$ 、Mg濃度は $1,290 \text{mg/kg}^{11}$ 、Ca濃度は $412.1 \text{mg/kg}^{11}$ であることが報告されており、本結果はこれらの数値とほぼ符合した。したがって、本県の各海域において、これらの微量元素濃度に特異性はみられないと推察される。

陸水域の13地点では、Sr、Ca、Mgの各濃度は塩分と正の相関関係にあり(表3)、クラスター分析の結果でも塩分の高いAグループ、塩分を含まないB1グループ、微量ではあるが塩分を含むB2グループに分かれた(図2)。また、塩分を除いた解析でも同様なクラスターであったが、これは解析に用いた元素の多くが塩分と正の相関にあるためと考えられる。したがって、陸水域の微量元素濃度を特徴付けるのは一義的には塩分、つまり海水の影響であると推察され、本県陸水域においても塩分と相関が高いSr、Ca、Mgの濃度の差異が塩分変化を伴う回遊履歴の推定に有効であると考えられる。

一方で、厳密な意味での微量元素であるBaとMnは、海水域では検出限界以下、陸水域では塩分との関連は認められなかった(表2、表3)。これら微量元素の濃度の差異こそがそれぞれの地点を特徴づける指標となり得る可能性があり、実際にアイゴ<sup>9)</sup>やニホンウナギ<sup>12)</sup>ではこれらの元素が回遊履歴の推定に有効であった。今後は、より高感度な検出が可能である誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)<sup>13)</sup>を用いた手法などによる、他の微量元素や季節変動を含めた解析が必要となろう。

### 温泉による影響

陸水域の13地点のうち、採水地点の直上で温泉排水が流入するのは、河津谷津川(谷津温泉)、烏川(宇佐美温泉)、伊東仲川(宇佐美温泉)の3地点であり、これらの温泉排水の源泉はいずれもが食塩泉(現、ナトリウム-塩化物泉)である<sup>6、14)</sup>。各源泉のSr濃度、Ca濃度及びSr/Ca比はデータがないため、近隣の源泉のデータと比較してみると、河津谷津川(峰温泉)で $0.08 \text{mg/L}$ ( $0.627 \text{mg/L}$ )、 $20 \text{mg/L}$ ( $82.4 \text{mg/L}$ )及び $4.10 \times 10^{-3}$ ( $7.61 \times 10^{-3}$ )、烏川(伊東温泉)で $0.13 \text{mg/L}$ ( $4.65 \text{mg/L}$ )、 $48 \text{mg/L}$ ( $1,220 \text{mg/L}$ )及び $2.71 \times 10^{-3}$ ( $3.81 \times 10^{-3}$ )、伊東仲川(伊東温泉)で $0.13 \text{mg/L}$ ( $4.65 \text{mg/L}$ )、 $45 \text{mg/L}$ ( $1,220 \text{mg/L}$ )及び $2.89 \times 10^{-3}$ ( $3.81 \times 10^{-3}$ )と、濃度は河川より大幅に高いが、Sr/Ca比はそ

れほど大きな差はない。

また、これら3地点のSr、Ca濃度は、温泉排水のない他の淡水地点と大きな差はなく、Sr/Ca比も範囲内( $2.47 \times 10^{-3} \sim 7.27 \times 10^{-3}$ )に含まれ、特異性は認められなかった(図3)。Ba/Ca比とMn/Ca比も、これら3地点の中では烏川で高い傾向にあったものの、天竜川などは更に高い値を示しており特異性は認められなかった(図3)。

以上のことから、今回解析をした温泉排水が流入する3地点(河津谷津川、烏川、伊東仲川)においては、温泉排水が耳石を用いた魚類の回遊履歴の推定に与える影響は小さいと判断された。ただし、河川水量が極端に減少するなどして水量に占める温泉排水の割合が高まったときには、温泉排水の濃度が高まり影響を及ぼす可能性もあるので注意が必要である。

今後は、温泉排水の流入する地点において、実例となるような魚類の回遊履歴の解析が必要であろう。

## 謝 辞

試験設定に際し指導を頂いた増元英人氏、採水に協力頂いた後藤裕康氏及び木南竜平氏、塩分を測定して頂いた高木康次氏に感謝申し上げます。

## 文 献

- 1) 板井隆彦(2004): 淡水魚類、まもりたい静岡県の野生生物—県版レッドデータブック—動物編(静岡県環境森林部自然保護室)、羽衣出版(静岡)、127~128.
- 2) 新井崇臣(2002): 魚類の回遊履歴 解析手法の現状と課題、魚類学雑誌、49(1)、1~23.
- 3) Yokouchi K., Sudo R., Kaifu K., Aoyama J. and Tsukamoto K.(2009): Biological characteristics of silver-phase Japanese eels, *Anguilla japonica*, collected from Hamana Lake, Japan, *Coastal Marine Science*, 33(1), 1~10.
- 4) Sudo R., Suetake H., Suzuki Y., Utoh T., Tanaka S., Aoyama J. and Tsukamoto K.(2011): Dynamics of Reproductive Hormones during Downstream Migration in Females of the Japanese Eel, *Anguilla japonica*, *Zoological Science*, 28, 180~188.
- 5) Sudo R., Fukuda N., Aoyama J. and Tsukamoto K.(2013): Age and body size of Japanese eels, *Anguilla japonica*, at the silver-stage in the Hamanako Lake system, Japan, *Coastal Marine*

- Science*, **36**(1), 13~18.
- 6) 三好登和子・今橋正征・高松信樹・村上京子(1986): 食塩泉中のストロンチウム濃度およびSr/Ca比の変動について, *温泉科学*, **37**, 1~13.
  - 7) 横田恭平(2014): 由布院温泉からの流入水が河川水質に与える影響の検討, *環境技術*, **43**(10), 611~617.
  - 8) 山田誠・三島壮智・大沢信二・酒井拓哉・斎藤光代(2010): 河川生態系に対する温泉排水の影響に関する研究—別府地域における河川水質と珪藻流出両の関係—, *大分県温泉調査研究会報告*, **61**, 611~617.
  - 9) 山田秀秋・馬場浩司(2009): アイゴの耳石微量元素濃度の発育に伴う変化とその海域間比較, *水産海洋研究*, **73**(1), 8~15.
  - 10) Nagaya Y., Nakamura K. and Saiki M.(1971): Strontium Concentrations and Strontium-Chlorinity Ratios in Sea Water of the North Pacific and the Adjacent Seas of Japan, *Journal of the Oceanographical Society of Japan*, **27**(1), 20~26.
  - 11) 桑本融(1984): 海水の無機成分—溶存化学種を中心に, *化学と生物*, **22**(7), 439~445.
  - 12) Arai T. and Hirata T.(2006): Differences in the Trace Element Deposition in Otoliths Between Marine- and Freshwater-resident Japanese Eels, *Anguilla japonica*, as Determined by Laser Ablation ICPMS, *Environmental Biology of Fishes*, **75**(2), 173~182.
  - 13) 中川順一・土屋悦輝(1995): 衛生化学領域における分析技術の最新の進歩シリーズV.ICP発光分光分析及びICP質量分析法, *衛生化学*, **41**(2), 116~126.
  - 14) 福富孝治(1936): 南伊豆谷津温泉に就て, *地震*, **8**, 457~468.

## Distribution of trace elements in river and its connecting sea in the Shizuoka Prefecture

Kunihiro Suzuki and Hajime Matsuyama

**Abstract** We measured the density of salinity, Sr, Ca, Ba, Mg, and Mn at 20 sites (13 inland water sites, 7 seawater sites) in the Shizuoka Prefecture. In addition, we characterized each site and evaluated the influence of hot spring drainage on the migratory history of fish by using otoliths. Salinity had an equilateral association with the density of Sr, Ca, and Mg. Trace elements density was approximately the same in each of the seawater sites, but differed in conjunction with salinity at the inland water sites, with the exception of Ba and Mn. We suggest that a characteristic difference in the density of Ba and Mn at each site could be indexed. Finally, we concluded that there was little influence of hot spring drainage in the migratory history of fish by using otolith, as the ratios of Sr/Ca, Ba/Ca, and Mn/Ca at three sites, where hot spring drainage flowed, were not distinct from the other sites.

**Key words:** river, trace element, Sr/Ca ratio, migration history, ICP-AES, hot spring drainage