

淀川および大和川を介した大阪湾への微量元素供給過程

東京大学大学院理学系研究科・地球惑星科学専攻
板井 啓明

1. はじめに

大阪湾における元素動態は、都市の産業活動が環境に及ぼす影響評価の重要性から、古くから多くの研究がなされてきた。富栄養化に伴う湾奥部の貧酸素化などが問題点として指摘される一方、水質改善による漁獲量減少なども報告され、環境と生物の複雑な相互作用が認められる。本報告では、微量元素に着目した研究成果の一部を報告する。微量元素は、有害性の高い物質については海洋生態系への影響を評価する必要があると同時に、Fe・Cu・Zn など生物に必須な成分も存在する。そこで、湾への淡水流入量の 88% 程度を占める淀川と、6% 程度を占める大和川を対象に、各種微量元素の流入量の推定と、河口付近底質のシュウ酸抽出態濃度分析を実施した。結果を基に、大阪湾への供給規模の推定、両河口域での沈降除去過程の特徴、一部元素の流域内供給源に関する解析結果を示す。

2. 研究手法

河川試料は、2024 年 7 月 18 日、8 月 8-9 日、9 月 24 日に、淀川および大和川のそれぞれ 2 地点で採取した。また、8 月の採水時は、木津川、宇治川、桂川においても採水を実施した。河川水は、橋の上からロープ付きのプラスチック製バケツを投擲して採取し、pH と水温は採取直後にポータブルメーターで計測した。採取した河川水は、(i) 高純度の 6 mol/L HNO₃ を 1 % 添加、(ii) 0.45 μ m の混合セルロースフィルター（以下フィルター）でろ過したのち 6 mol/L HNO₃ を 1 % 添加、の処理をして保存した。(i), (ii) はそれぞれ各種元素の総濃度、溶存態濃度の分析に用いた。底質は船上からエクスマンバージ採泥器で採取し、乾燥後にシュウ酸抽出態画分を 0.2 mol/L シュウ酸溶液 (pH3) で抽出した。微量元素分析には誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP-MS: Agilent 7700x、アジレントテクノロジー社製) を使用した。測定は He collision mode で実施し、B, Mg, Al, P, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Mo, Cd, Sb, Pb, U を測定した。各元素の流量-濃度関係については、広島大学グループが 2022 年 9 月から 2024 年 4 月まで大和川定点で採取した試料 (n=20) を供試いただき、化学分析とデータ解析を実施した。

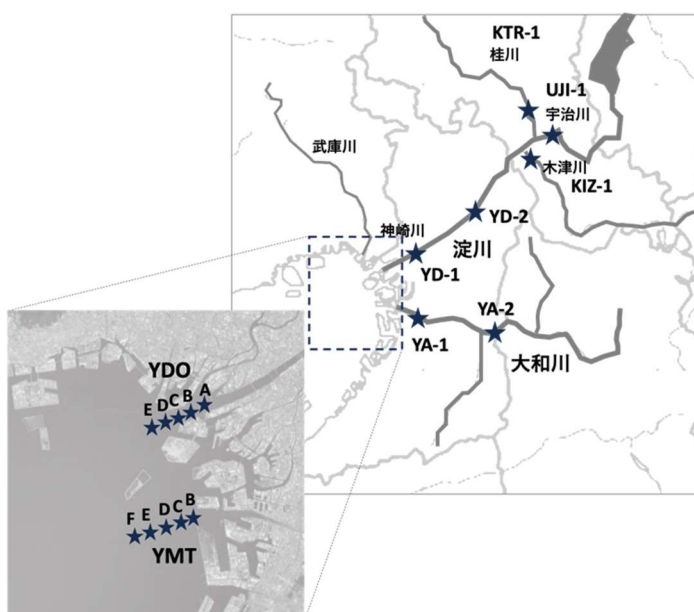


図 1 河川水および底質の採取地点。

3. 結果と考察

3. 1 河川水中微量元素濃度と供給源

2024 年度の採取日における河川流量は、淀川は枚方観測点、大和川は遠里小野観測点を基準点として、国土交通省の水文水質データベースからデータを抽出した¹⁾。各河川における流量は、水文水質データベースの過去データから水位-流量曲線を作成し、水位データを元に算出した。調査日の淀川上流(YD-02, 枚方大橋)における流量は、110-250 m³/s の範囲で変動した。最大値は7月の調査日に観測され、淀川における平水-豊水流量に相当した。大和川下流(YA-01, 阪堺大橋)における流量は、4.2-32.2 m³/s の範囲で変動した。最大値は7月の調査日に観測され、大和川における豊水流量に相当した。淀川下流の測点(YO-01, 淀川新橋)では、8月および9月の採水日は表層塩分が海水の値に近く、上流からの淡水の影響を評価できないと判断したため、微量元素分析は実施しなかった。

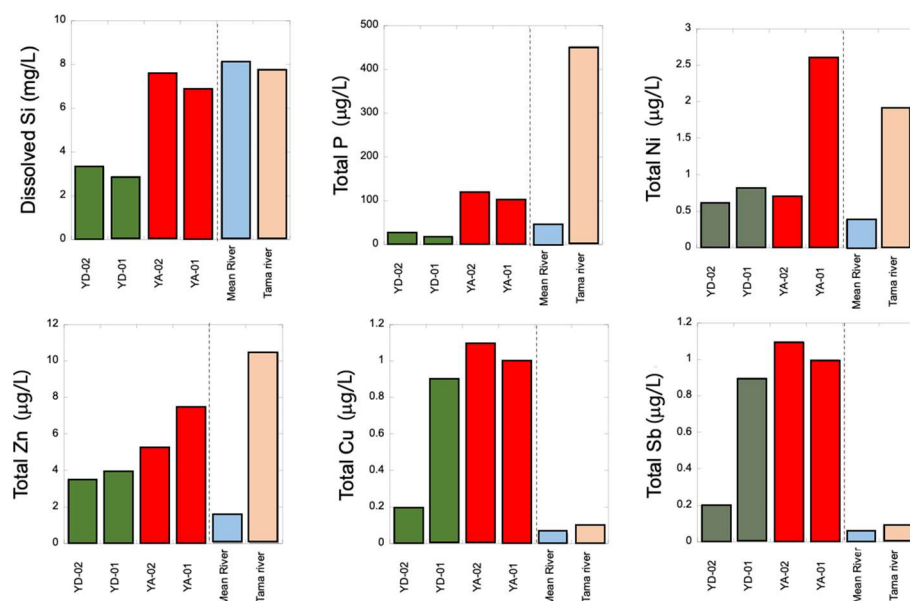


図2 河川水中の微量元素濃度。Mean river は2022年11月に東日本30本の一級河川で分析した平均値。Tama river は同時期に採取した多摩川の分析値。淀川(YD-02)と大和川(YA-01, 02)のデータは2024年7, 8, 9月の平均値。YD-01は7月の値を使用。

今回測定した微量元素の総濃度およびSiの溶存態濃度を図2に示す。また、参考値として、独自に分析した東日本における30本の一級河川平均微量元素濃度と、都市域を流れる代表的河川の多摩川の値を示した。比較の結果から、淀川上流域以外の地域では、東日本一級河川平均値に対して微量元素濃度が高い傾向が認められた。特に、CuとSbは多摩川と比較しても顕著に高く、淀川と大和川流域におけるこれら元素の供給源の存在が示唆される。淀川と大和川の比較では、CuやZnなどの必須微量元素、As, Cd, Sbなどの有害微量元素とも、大和川で高値を示す傾向が認められた。大和川におけるNiは、各月ともYA-02からYA-01にかけて濃度の上昇が認められることから、大阪平野流入後にソースがあると推定される。Sbは、淀川・大和川ともに、国内河川の平均的な値(0.05 µg/L)と比較しても高い水準にあるが、淀川ではYD-02(枚方大橋)より下流で付加された傾向が明らかである。一方、大和川では、YO-02(柏原市)と、下流のYO-01で大きな差はないため、主なSb供給源は奈良盆地にあると推定される。このように、一部の元素について、各河川の上流と下流の元素濃度の差から、供給地域に制約を与えることができた。

3.2 各種微量元素濃度の流量依存性

2022 年 9 月から 2024 年 4 月にかけて、大和川で定点月例採水された河川水について、対数変換した流量と濃度の関係（Q-C 曲線）を解析した。その結果、21 元素中 9 元素が流量に対して有意な相関を示した。正の相関を示したのは Al と V で、Mg, P, Co, Ni, Zn, Rb, Sr, Pb は負の相関を示した。海外の先行研究では、元素の Q-C 曲線について、増加型、一定型、希釈型の 3 パターン分類が提案されている²⁾。例えば、スイス Erlenbach 流域で実施された比較研究では、希釈型を示す元素としてアルカリおよびアルカリ土類金属、栄養塩などが挙げられており、Fe, Mn, Cr などの遷移金属は増加型に分類されている³⁾。今回、大和川のデータで得られた傾向を解析したところ、アルカリおよびアルカリ土類金属は希釈型を示したが、Fe, Mn, Cr などは、溶存濃度・総濃度とも、流量に関してランダムに分布しており、統計的に有意な上昇傾向は認められなかった。これらの知見は、今後河川を介した海洋流出量を推定する際の基礎的知見となる。

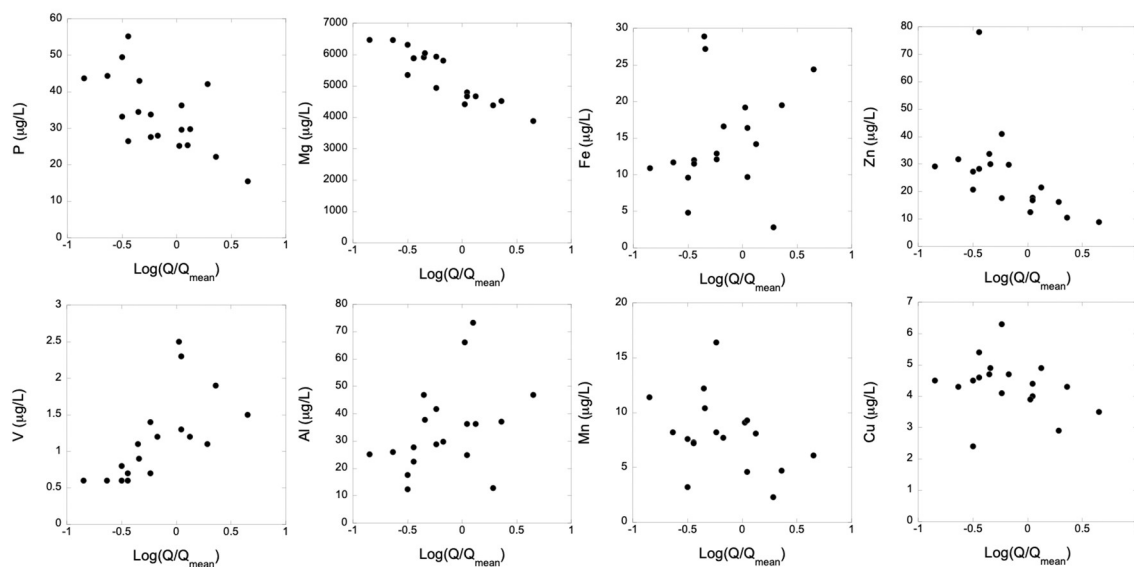


図 3 大和川における微量元素の流量-総濃度関係。

3.3 河口付近の底質のシュウ酸可抽出態微量元素濃度

淀川および大和川の河口から沖合にむけて採取した表層堆積物のシュウ酸可抽出態微量元素濃度を図 4 に示す。微量元素の挙動として、供給源に近い河口付近から濃度が漸減する傾向を予測したが、いずれの元素でも単調な増加または減少トレンドは認められなかった。いくつかの元素は、もっとも河口に近い試料で低濃度を示す傾向があり、淀川では B, Mg, Al, P, V, Mn, Fe, Ni, Zn, As, Sb, Pb, U、大和川では Cr, Mn, Zn でこの傾向が認められた。両河川で微量元素の平均濃度を比較すると、明瞭な差が認められるのは Fe で、淀川の平均値が $8,730 \pm 2,500 \text{ mg/kg}$ に対し、大和川の平均値は $4,900 \pm 820 \text{ mg/kg}$ であった。また P は、淀川の平均値が $155 \pm 71 \text{ mg/kg}$ であり、大和川の平均値 $85 \pm 10 \text{ mg/kg}$ よりも有意に高値であった。筆者は 2023 年の調査において、大阪湾の海洋堆積物ではシュウ酸可抽出態の P と Fe（または Fe+Al）に有意な正の相関があり、その P/Fe モル比は陸水で広く認められる 0.05 に近いことを報告したが（板井, 2023）、今回の淀川沖と大和川沖のデータでも類似の関係が認められた。両河川沖の堆積物中の P 濃度は、河川水中濃度から予測される固定量とは逆転しており、堆積物の組成すなわち Fe 含有量が供給量よりも強い支配要因になっていることが示唆された。

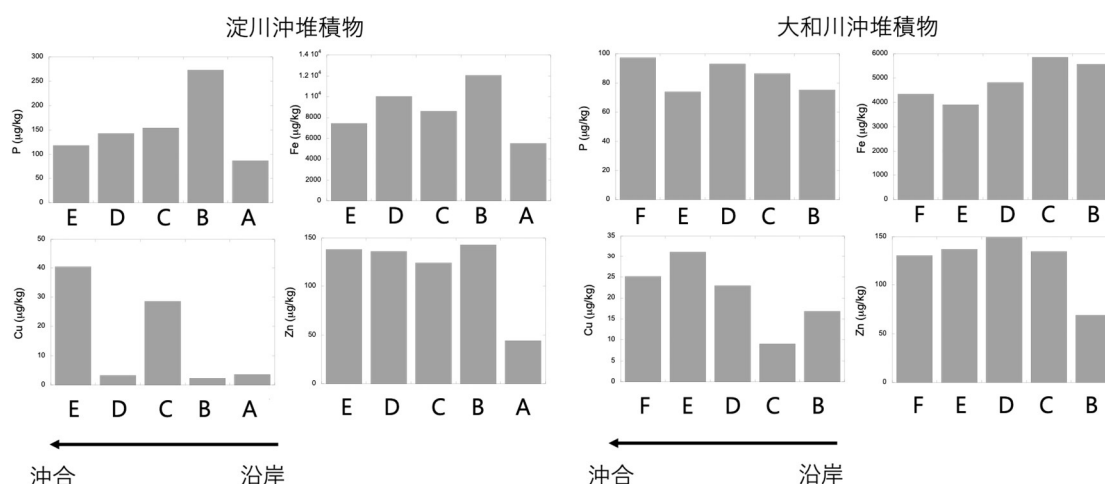


図4 淀川および大和川沖の底質中シュウ酸可抽出態微量元素濃度。

各河川水について、流入水の平均元素濃度と、表層堆積物のシュウ酸可抽出態元素濃度の平均値を計算し、両者の比率から固定効率指標 $[\log (K_d/Lkg^{-1})]$ を算出したところ、同一元素であれば両河川で類似の値を示した。低い $\log K_d$ を示したのは、水中でオキシアニオンを形成する B, P, As, Sb で、2.4 から 3.9 の間で変動した。これらは易動性元素に分類できる。一方、 $\log K_d$ が >5 を示したのは Al, Cr, Fe, Pb であった。河川間での固定効率差で興味深いのは P であり、大和川は淀川の 10 倍固定効率が低い。これについては、鉄水酸化物が P の固定能を支配しているためと解釈している。

3. 4 総括

本研究では、これまでに大阪湾周辺環境では計測例が限定的であった微量元素に着目し、河川水と河口堆積物を分析した。Ni や Sb などの重金属類は、上流から下流にかけての濃度変化から供給地域に制約を与えることができた。濃度-流量関係からは、多くの元素が希釈型に分類されたが、Al など一部の元素は流量と正相関を示した。流出後の堆積挙動については、淀川と大和川の比較から、大和川沖の堆積物が微量元素の固定能力が低いことを示し、その原因として抽出態 Fe の濃度差を指摘した。このような底質の化学的特性の違いは、大阪湾海水に対する溶存態微量元素の供給に影響すると考えられ、今後より幅広い空間規模で調査を実施するのが望ましいと考えられる。

謝辞

本研究は、特定非営利法人瀬戸内海研究会・大阪湾圏域の海域環境再生・創造に関する研究助成制度の支援を受けて実施されました。大和川の月例定点採取試料については、広島大学の齋藤光代博士にご提供いただきました。

参考文献

- 1) 国土交通省 2025. 水文水質データベース. <https://www1.river.go.jp/> (2024 年 2 月時点)
- 2) Wymore, A. S. et al. 2023. Water Resources Research, 59, e2023WR034910.
- 3) Knapp, J. L. et al. 2020. Hydrology and Earth System Sciences, 24, 2561–2576.
- 4) 板井啓明 2024. (特非) 瀬戸内海研究会・大阪湾圏域の海域環境再生・創造に関する研究助成制度報告書