島根大学地球資源環境学研究報告 32,51~57ページ(2013 年 12 月) Geoscience Rept. Shimane Univ., 32, p.51~57(2013)



道頓堀川および大阪市中心部の河川堆積物の地球化学的評価

Geochemical compositions of the fluvial sediments of the Dotonbori gawa and other rivers in central Osaka City, Japan

道前香緒里*·石賀 裕明**

Kaori Dozen* and Hiroaki Ishiga**

Abstract

The geochemical characteristics of heavy metals in bottom sediments from the Dotonbori and Ohkawa Rivers in Osaka City, Japan were examined to evaluate present-day contamination in relation to SQGs (Sediment Quality Guidelines). Zinc (av. 602 ppm), Cu (av. 421 ppm) and Cr (av. 412 ppm) contents are significantly higher than the PEL (Probable effect level). Lead contents (av. 118 ppm) significantly exceed the PEL. Noteworthy levels of tungsten (av. 40.6 ppm) were detected in the sediments, with a maximum value of 176.6 ppm. These higher concentrations of heavy metals are suggestive of significant inflows of contaminants from urban factories in Osaka during the rapid development after 1950's. High total sulfur contents (over 1.0 wt%) and Cl contents (over 1.0 wt%) of the sediments indicate invasion of marine water from the estuaries of Osaka Bay. Rare Earth element (REE) patterns were used to evaluate the source materials of the sediments. Chondrite-normalized REE patterns of these sediments show very similar patterns comparable to that of granite, which confirms derivation of the sediments from the Jurassic Tanba accreted terrane and intruded granites.

Key words: Dotonbori, urban canal, sediments, geochemistry, heavy metals, REE, Osaka

はじめに

都市内の河川の水質は人口の都市への集中に伴い、家庭排 水や産業排水の増大により、一般の河川や海域の水質に比較 して汚濁が著しい(環境白書, 2000).全国の都市と同様に大 阪市内でも高度成長期以降(昭和30年代~),人口と工場等 の過度の都市集中により、水質汚濁の原因となる汚水の排出 量の急増がみられた. そのため大阪湾への流入負荷量は昭和 30年代以降に顕著に増大した(辻本ほか, 2008 ほか). また, 都市河川は流路が短かく自己流量が少ないため、河川の浄化 機能は低く汚濁物質の蓄積は大きい。主要な汚濁源である一 般家庭および中小企業や町工場等からの排水について、排水 前の十分な浄化処理を行なうことは経済的、技術的に困難で あることが多い. そのため,河川の水質の保全には下水道の 整備が不可欠で、近年大阪市では下水道整備は著しく進んで きた (大阪市市政, 2013). また, 都市部は平野に発達して いるため、河川の河口域が直接海域とつながっている、大阪 市内では淀川を通して都市から排出される負荷が大きく影響 し、微化石を用いた歴史的変遷や環境負荷の評価も行われて いる (廣瀬ほか, 2008). また、河口から河川を通して塩水が 遡上し、河川水の底層は海水で占められ、上層は汽水~淡水 となる成層水塊構造を持つこともある(西条・奥田, 1996). これにより有機物負荷量の多い成層した底層は還元的な環境 となりやすい(Berner, 1984; 狛, 1974 ほか多数).一方では 流れない河川では,戦前からの汚濁は河川堆積物(底質)に 蓄積しているといえる.人間活動に関連して排出される Cu, Pb, Zn やその他の重金属の濃度は河川環境を評価する上で有 用な指標といえ,大阪湾でも重金属汚染の分析が早くから行 われている(松本・横田, 1978).本論では大阪市内の道頓堀 川(道頓堀)とその他のいくつかの河川の堆積物を採取して 重金属を主とする多元素組成分析を行った.その結果をもと に河川環境の現状の評価を行う.

淀川の河川改修と環境変化

かつて小説家,宮田輝はその著書「道頓堀川」(1981年発 行)でこの川のことを"陽の明るいうちは,それは墨汁のよ うな色をたたえてねっとりと淀む巨大な泥溝である."と記述 している.大阪は多数の河川(水路)が発達して水運の便の 良さから"津の国"と呼ばれてきた.特に豊臣秀吉は大阪城 の築城後,都市の整備が進み,江戸幕府となってからはさら に多数の堀川の整備が進んだ(池田ほか,2004).道頓堀川 は1612年(慶長17年)東横堀川と西横堀川を結んで木津川 へ注ぐ堀川の開削が安井道頓により開始されたことに端を発 する(第1図参照).しかし,道頓の死後,従弟の安井道卜 (どうぼく)や安藤藤次(平野藤次)らが引き継ぎ,1615年 (元和元年)に完成された運河とされている.その後も道頓堀

^{*} 島根大学理学部地質学科 1995 年度修了.

Graduate of the M. Sc. of the Department of Geology, Shimane University in 1995.

^{**} 島根大学大学院総合理工学研究科地球資源環境学領域 Department of Geoscience, Shimane University, Matsue 690-8504, Japan



第1図 大阪市内の主な河川を示した図(大阪市, 2013) および道頓堀川と大川での河川堆積物(底質)の採取位 置を示す.

川を中心とする地域は大阪の歓楽街として栄えた.しかし, 1707年(宝永4年)の宝永地震や1854年(嘉永7年)の安 政南海地震では大阪湾に押し寄せた津波が河川を遡上,道頓 堀付近まで水没し甚大な被害を出したとされている(長尾, 2008).道頓堀川は西部の大正(京セラドーム,標高0m)か ら東に向かい次第に高くなり,その東端の高津神社(高津宮) で標高が9mまで高くなる.高津神社は台地の西端にあり, この台地(上町台地)は高い部分で標高20m程度ある(国 土地理院,1/2.5万地形図「大阪西南部」による).境内には 湧水池の跡があり,この水が西へ流れていた可能性がある.

道頓堀川の水質は戦前の町工場の集中や戦後の高度経済成 長期に汚濁が進んだ. 平野の河川は降雨時の洪水の危機にさ らされる.明治18年の大洪水をきっかけとして1896年(明 治29年)に河川改良工事が行われ,幅の広い直線的な排水機 能を高めた河川(新淀川)へと改修が進んだ(松浦, 1991). オランダ人技術者のデレーケが1874年(明治6)に来日し ており、淀川の治水へも大きな貢献をしている。また、新淀 川の開削と併せて毛馬の旧淀川には洗堰が設けられるととも に,船の航行ができるよう水位を調節する毛馬閘門が設置さ れた(国土交通省, 2013). これにより洪水時に大阪市内に流 入する水量の遮断・調節が可能となったが、同時にこの改修 により大川へ流入する河川水量は減少した.これにより、市 内の多くの河川の流速は著しく低下した. このような状況に より昭和 40 年代には道頓堀川やその他の市内の河川の BOD (生物学的酸素要求量)は30 mg/L以上であった(大阪市統 計データ). その後,下水道の整備や水質改善に向けた市民 の取り組みにより, BOD は昭和 54 年以降には 5 mg/L 以下 に低下している. また, 道頓堀川については大阪市が平成 12 年に道頓堀川下流部と東横堀川(現在は阪神高速道路の下に ある)上流部に水門を設置し大川(旧淀川)からの河川水の 導入を行い、一層の水質改善の取り組みが進められている。



第2図 大阪市内の道頓堀川と大川で採取した河川堆積物 (底質)の例.地点1(戎橋西),地点6(淀屋橋),地点7 (寝屋川【京橋】)の試料を示す.いずれも暗黒色の浮泥 である.

研究方法

試料採取

分析用の試料は 2003 年 4 月 12 日, 13 日に道頓堀川および その他の大阪市内の河川の底質(約 500 g)をドレッジして採 取した(第 2 図). 採取地点を第 1 図に示す.地点番号 1, 8, 9, 10, 11 は道頓堀川の戎橋から日吉橋まで(約 1.5 km)の 5 地点で採取した.また, 2,3 は道頓堀川下流部水門の西方, 京セラドーム(旧大阪ドーム)前の尻無川で採取した.5 は 桜宮公園で,6 は中之島の土佐堀川で,7 は寝屋川で,12, 13 は中之島西方で,4 は六軒屋川で採取した.地点番号 5 (桜宮 公園;シルト質)の地点を除いてすべて浮泥であり,色調は 暗黒色である(第 2 図参照).

分析方法

堆積物の乾燥試料(110°, 24時間乾燥)は蛍光X線分析 装置(リガクRIX 2000;島根大学地球資源環境学領域)を用 いて,粉末プレス法により微量元素組成(As, Pb, Cu, Zn, Cr, V, Sr, Zr, Th, U, Sc, TS, F, Br, I, Cl [ppm]),主元素組成(TiO₂, Fe₂O₃*, MnO, CaO, P₂O₅ [wt%])を求めた(第3表).TSは全 イオウ,Fe₂O₃*は全鉄を示す.

希土類元素およびその他の微量元素(W, Sb, Ba, Rb)は京 都大学原子炉(KUR)を利用した放射化分析によってその濃 度を求めた.分析にあたっては、110℃で1日以上乾燥させ た粉末試料および標準岩石試料(JA2)各200mgをポリエチ レン封入し, 圧気輸送管で炉内に送り,1時間熱中性子照射 を行った.照射試料を9日および1カ月間冷却した時点の残 留 y線を多重波高分析器で測定した.分析法およびデータ処 理は,Koyama and Matsushita(1980)および玉井(1991)に よった.標準試料に基づいて検討した分析精度は10%以内で ある.

分析結果と考察

重金属濃度

分析結果では Pb (平均値 av.=118.0 ppm), Zn (av.=601.9 ppm), Cu (av.=420.9 ppm), Ni (av.=213.9 ppm), Cr (av.=412.2 ppm) などいずれも高い値をもつ (第1表). これらの元素は地点ご との試料で変化し, Pb では地点番号 5 (桜宮) = 50 ppm, 6 (淀 屋橋) = 68 ppm では他の試料に比較してやや低い値を持つ.

道頓堀川および大阪市中心部の河川堆積物の地球化学的評価

第1表 大阪市内の道頓堀川と大川で採取した河川堆積物(底質)の元素組成(蛍光 X 線分析による).

	Trace elements (ppm)										Major elements (wt%)						Trace elements (ppm)								
no.		As	Pb	Zn	Cu	Ni	Cr	v	Sr	Y	Nb	Zr	Th	U	Sc	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	P ₂ O ₅	TS	F	Br	1	CI
1	戎橋西	21	136	645	472	198	473	120	174	24	12	156	12.0	3.2	10.8	0.76	7.77	0.07	1.53	1.24	16434	476	18	10	3686
2	大阪ドーム南	14	84	588	337	208	292	90	204	26	12	165	13.3	3.2	9.3	0.71	6.29	0.07	1.77	0.98	19847	22	42	17	15974
3	大阪ドーム南東	16	92	614	371	219	341	105	213	26	13	159	14.0	3.2	10.0	0.77	6.85	0.07	1.93	1.08	21461	32	49	13	16080
4	六軒屋川	31	209	469	430	69	253	146	180	22	13	232	11.7	2.9	10.1	0.85	10.56	0.07	2.43	0.63	17759	217	63	32	14518
5	桜の宮	11	50	271	116	34	70	109	140	33	14	198	14.3	3.7	12.9	0.82	7.15	0.16	1.60	0.54	2396	161	5	15	-
6	淀屋橋	10	68	518	260	252	298	71	181	22	9	194	7.4	3.2	8.2	0.67	5.23	0.09	2.06	1.88	11074	117	9	26	-
7	寝屋川 (京橋)	14	91	670	405	163	406	113	170	23	11	179	11.7	3.1	13.9	0.79	7.59	0.12	2.64	2.45	11204	-	14	7	-
8	新戎橋	22	141	656	508	196	504	118	196	24	12	142	14.4	3.1	11.1	0.79	8.52	0.07	1.52	1.16	27327	89	40	5	13178
9	リバープレイズ	23	164	692	590	245	635	134	197	24	13	152	12.8	3.1	11.1	0.84	9.38	0.08	1.61	1.41	23288	11	15	9	713
10	道頓堀幸西橋東	23	157	701	616	290	686	121	214	24	13	148	14.4	3.0	11.4	0.80	8.65	0.07	1.68	1.21	25706	33	28	4	8387
11	道頓堀日吉橋	21	149	704	569	327	587	133	202	26	14	167	19.1	3.2	12.1	0.88	8.45	0.08	1.57	1.13	21852	310	14	7	1113
12	木津川昭和橋	16	95	667	421	311	459	114	186	24	12	174	13.9	3.1	10.5	0.82	7.23	0.09	1.95	1.90	19896	-	34	17	9994
13	土佐堀中之島西	15	98	632	379	267	355	120	210	28	14	169	15.8	3.3	11.5	0.83	7.21	0.07	1.61	1.16	19542	-	25	10	6784
	Av.	18.2	118.0	601.9	420.9	213.9	412.2	114.7	189.8	25.1	12.3	171.8	13.4	3.2	11.0	0.79	7.76	0.09	1.84	1.29	18291	113	27	13	6956
	std	5.8	44.9	121.6	138.1	86.5	170.2	19.2	20.9	3.1	1.5	24.4	2.7	0.2	1.5	0.1	1.4	0.03	0.4	0.5	6767	151	17	8	5888

第2表 大阪市内の道頓堀川と大川で採取した河川堆積物(底質)の希土類および微量元素組成.希土類は Chondrite で 規格化して示した. Sc, Th, U(蛍光 X 線分析による)は組成の比較検討のため第1表から採録した.また,地球化学 図のデータ(海と陸の地球化学図から引用,淀川河川堆積物【33007】を Yodogawa 7 とし,淀川河口の大阪湾の堆積 物【1051004, 1051010】をそれぞれ Osaka Bay 4, 10 として)を合わせて示した.

SAMPLE	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	av.	Yodogawa 7	Osaka Bay 4	Osaka Bay 10
ppm																	
La	122.4	37.1	38.2	40.7	39.6	26.0	33.4	38.1	39.4	42.0	47.6	36.8	41.1	44.8	42.17	17.52	16.86
Ce	71.9	80.0	80.0	89.1	84.0	54.9	58.8	80.9	86.6	90.6	108.5	76.3	84.9	80.5	77.99	28.12	31.54
Sm	17.9	6.2	6.6	7.3	7.6	4.3	6.2	6.7	7.0	7.2	8.1	5.9	7.0	7.5	6.59	3.15	3.41
Eu	0.9	1.0	1.1	1.1	1.2	0.7	1.0	1.1	1.1	1.1	1.2	1.0	1.1	1.0	0.88	0.51	0.60
Gd	26.7	13.4	7.6	15.7	11.7	8.2	12.7	7.4	10.5	9.9	14.2	13.0	10.9	12.4	5.33	3.04	3.08
Tb	0.7	0.8	0.8	0.9	1.0	0.6	0.9	0.9	0.9	0.8	1.1	0.8	0.8	0.8	0.80	0.53	0.55
Yb	3.1	2.8	2.8	3.2	3.8	2.0	2.7	2.4	3.0	3.2	3.2	2.7	2.6	2.9	1.90	1.52	1.48
Lu	0.5	0.4	0.4	0.5	0.6	0.3	0.4	0.4	0.4	0.4	0.5	0.4	0.4	0.4	0.29	0.21	0.21
Chondrite-	normaliz	zed															
La	333.4	101.0	104.0	111.0	108.0	70.9	91.1	103.9	107.3	114.6	129.8	100.4	112.1	122.1	114.9	47.7	45.9
Ce	75.2	83.6	83.6	93.1	87.8	57.3	61.4	84.6	90.4	94.7	113.4	79.7	88.7	84.1	81.5	29.4	33.0
Sm	77.6	26.9	28.7	31.8	33.0	18.4	26.8	29.1	30.5	31.3	35.2	25.4	30.1	32.7	28.5	13.6	14.8
Eu	10.2	11.7	12.2	12.9	13.9	8.4	11.1	12.4	12.4	12.6	13.9	11.1	12.4	11.9	10.1	5.9	6.9
Gd	22.5	17.6	17.6	20.0	21.8	12.3	18.1	18.7	19.7	18.3	22.9	16.9	18.2	18.8	17.5	10.4	11.0
Tb	12.1	14.2	13.8	15.9	17.7	10.0	14.9	14.9	15.8	14.0	18.5	13.8	14.2	14.6	13.7	9.1	9.6
Yb	12.4	11.3	11.2	12.8	15.5	7.9	11.1	9.8	12.1	12.7	13.0	10.8	10.3	11.6	7.6	6.1	6.0
Lu	13.4	10.1	10.9	13.6	14.8	8.8	10.9	11.1	11.0	11.0	13.3	9.8	10.5	11.5	7.6	5.5	5.5
Eu/Eu*	0.24	0.54	0.54	0.51	0.52	0.56	0.50	0.53	0.51	0.53	0.49	0.54	0.53	0.50	0.45	0.49	0.54
Ce*	0.30	1.08	1.04	1.08	1.03	1.06	0.86	1.05	1.08	1.07	1.13	1.05	1.03	0.99	0.94	0.79	0.90
LaN/SmN	4.3	3.8	3.6	3.5	3.3	3.9	3.4	3.6	3.5	3.7	3.7	4.0	3.7	3.68	4.0	3.5	3.1
GdN/YbN	1.8	1.6	1.6	1.6	1.4	1.6	1.6	1.9	1.6	1.4	1.8	1.6	1.8	1.63	2.3	1.7	1.8
LaN/YbN	27.0	9.0	9.3	8.6	7.0	9.0	8.2	10.6	8.9	9.0	9.9	9.3	10.9	10.51	15.0	7.8	7.7
Th/Sc	1.1	1.4	1.4	1.2	1.1	0.9	0.8	1.3	1.2	1.3	1.6	1.3	1.4	1.23	2.7	0.8	0.8
ppm																	
Sc*	10.8	9.3	10.0	10.1	12.9	8.2	13.9	11.1	11.1	11.4	12.1	10.5	11.5	11.0	8.2	6.2	9.1
Hf	2.9	6.5	4.0	5.4	3.8	5.7	5.5	5.4	2.1	3.4	9.3	5.8	5.8	5.0	2.1	1.5	1.5
Ta	0.6	1.6	1.0	1.3	1.0	1.1	1.3	1.4	0.4	0.9	0.9	0.8	0.8	1.0	0.6	1.2	1.0
Th*	12.0	13.3	14.0	11.7	14.3	7.4	11.7	14.4	12.8	14.4	19.1	13.9	15.8	13.4	22.4	5.1	7.0
U*	3.2	3.2	3.2	2.9	3.7	3.2	3.1	3.1	3.1	3.0	3.2	3.1	3.3	3.2	3.4	2.2	1.9
Cs	4.1	2.5	0.0	0.0	0.0	1.7	1.7	10.5	0.0	11.6	4.9	7.0	7.0	3.9	4.0	6.5	5.6
Ba	720	567	613	415	489	556	664	609	580	658	630	565	514	583	491	281	267
Rb	144	78	75	87	84	77	80	75	83	86	108	96	136	93	109	73	58
Sb	1.2	5.5	6.5	7.9	2.5	4.3	12.9	9.0	8.7	9.3	11.1	4.4	4.4	6.7	0.7	0.9	0.6
W	177	29	30	16	7	34	35	23	25	33	32	50	31	40			

第2表に示したWも平均値で40.1 ppm,最大値は地点番号 1(戎橋西)で176.6 ppmである.Sbも平均値で6.7 ppmで, 最大値は地点番号7(寝屋川京橋)で12.9 ppmである.これ に対してV, Sr, Y, Nb, Zr, Th, U, Sc (Thを除く)および主元素 のTiO₂, Fe₂O₃, CaOでは日本の上部地殻平均値(Togashi *et al.*, 2000)と類似した値を持つ(第1表下段のUCC Japan*を参 照).ThはUCC Japan*では8.3 ppmとやや低く見積もられて いるため(Togashi *et al.*, 2000),今回検討した試料の平均値 (Th=13.4 ppm)の方が高くなっている(第1表).P₂O₅は平均 値で1.29 wt%であり,地点番号7(寝屋川京橋)で2.45 wt% と高い(第1表).TS は平均値で18291 ppmと高く,地点番 号5(桜宮)では2396 ppmで例外的に最も低い(第1表).

ここに示した重金属濃度の高い値は大阪市内での工場から の負荷が大きいことを示す.また,TSが1wt%以上であるこ とから地点番号5(桜宮)を除いて海水の侵入や有機汚濁が 顕著であることが分る.Clは地点5,6,7を除いて検出され, 地点2,3,4,8では1wt%以上の濃度を持つ.これらの地点で は海水の浸入の影響が強いと考えられる.逆に地点5,6,7で は大川の淡水の影響が強いと言える.これら重金属以外の元 素は後背地の地質と関係しており,第1表の標準偏差は小さ く検討した河川堆積物の元素組成が一定していることを示す.

希土類元素(REE)パターン

堆積岩の主要元素・微量元素および希土類元素の組成は,







第4図 大阪市内の道頓堀川と大川で採取した河川堆積物 (底質)の希土類元素組成を Chondrite で規格化して作成 した REE パターン図. 試料は道頓堀川と大川に関連して 区分して示した. 地点1(戎橋西)は La=122.4 ppm と高 いため示していない.

その後背地の構成要素 (provenance) を反映しており,地 殻の発展に伴い堆積物の元素組成は変化するとされている (例えば, Taylor and McLennan, 1985; Condie, 1993; Roser and Korsh, 1986; Roser et al., 1996 など).希土類元素 (Rare Earth Elements; REE) は一般に3価の陽イオンとなるため化学的性 質が類似する.そして微量ではあるものの,様々な岩石に含 まれる.火成岩においては珪長質な岩石ほど軽希土類 > 重希 土類の傾向がある.堆積物(岩)の源岩組成を推定するのに, REE は他の元素に比べ特に有効であるとされている(Taylor and McLennan, 1985; McLennan et al., 1993; Condie, 1993).希 土類組成の特徴を検討する場合には,分析試料の各 REE 濃 度を適当な標準試料の値で規格化した REE パターンが一 般的に用いられる.ここではコンドライト組成(Taylor and McLennan, 1985) を用いて規格化したデータを第2表に示し, REE パターンは第4 図に示す.

REE のなかでは Eu が滑らかな REE パターンからはずれる 場合がある.これは, Eu が 3 価のほかにも 2 価をとり, Ca と 類似したイオン半径をもつ 2 価の Eu が火成岩の形成時に斜 長石の晶出によってマグマから分別されるためである (Taylor and McLennan, 1985 ほか).その結果,平均的な珪長質火成岩 組成は,軽希土類に富む左上がりの REE パターンと Eu の負 異常を示す.苦鉄質火成岩の REE パターンは相対的に軽希土 類が乏しく,水平に近いパターンであり,Eu 負異常は見られ ない (Taylor and McLennan, 1985 ほか).Eu 異常の程度を評 価する指標 (Eu/Eu*) および Gd 濃度は次式 (Condie, 1993) によった (第 2 表).

$Eu/Eu*=EuN/(Sm_N \times Gd_N)^{1/2}$, $Gd=(Sm \times Tb^2)^{1/3}$ [N; chondrite にて規格化]

また, REE パターンの傾斜(軽希土類と重希土類の相対的な 比)を表現する具体的な数値として,コンドライト組成で規格 化した La と Yb の比(La_N/Yb_N)を用いて示した(第2表).

第4図では道頓堀川の試料(地点8,9,10,11)および近傍の 試料(地点2,3)と大川の試料(地点4,5,6,7,12,13)を示し た.地点1の試料のREE についてはLa=122.4 ppmと他の試料 に比較して著しく高いために,表示からは除外した.道頓堀川 および大川の試料のREEパターンは極めてよく一致している (第4図).地点6の試料ではREEパターンが他の試料よりも下 がりぎみとなっているが,これは各希土類元素の濃度が低いた めである(第2表).いずれのREEパターンも軽希土類元素が 中希土類と重希土類に対して高く,軽希土類から中希土類への 傾斜は大きい(第2表,平均値La_N/Sm_N=3.7, La_N/Yb_N=10.9). Eu/Eu*および,REEパターン(第4図)より,Euの負異常は 明確である(平均値でEu/Eu*=0.50,第2表).

この REE パターンを地球化学図のデータ(淀川河川堆積物; Yodogawa 7, 淀川河口の大阪湾の堆積物; Osaka Bay 4, 10) と顕生代の花コウ岩組成(Phaner Gr; Condie, 1993 による)と比較した(第5図).この図では道頓堀川と大川の堆積物試料の平均値(第5図に Osk で示す)を用いた.軽希土類から中希土類までのパターンは Osk と淀川の堆積物,顕生代花コウ岩は良く一致している.Eu/Eu* については Osk は 0.50 で淀川の堆積物(0.45),大阪湾の堆積物(0.49, 0.54



第5図 大阪市内の道頓堀川と大川で採取した河川堆積物 (底質)の希土類元素組成の平均値のREEパターンと地 球化学図のデータ(海と陸の地球化学図から引用,淀川 河川堆積物;Yodogawa 7,淀川河口の大阪湾の堆積物; Osaka Bay 4,10)や顕生代の花コウ岩組成(Phaner Gr; Condie, 1993 による)と比較した.

と良く一致し, 顕生代花コウ岩 (0.34) よりは大きい (第2 表). 続けて第2表で, 中希土類から重希土類にかけてはOsk (Ga_N/Yb_N = 1.63)の値は淀川 (2.3)よりも低い値を持つ. 大 阪湾堆積物はGa_N/Yb_N = 1.7, 1.8 である.

道頓堀川や大川の堆積物は淀川や上流の宇治川の後背地で ある領家帯(花コウ岩質の岩石が卓越する)や丹波帯(ジュ ラ紀付加体)に由来することは間違いない.丹波帯の堆積 岩は成熟した REE 組成を持ち,Eu/Eu*は地質ユニット TIIb (0.64),TIIa (0.61)およびTI (0.57)である(道前・石賀, 2000).淀川上流は宇治川と呼ばれ京都府の八幡市(大川分流 地点から23km上流)で宇治川は北から流れる桂川,南西か ら流れる木津川と合流する.桂川の上流は丹波山地を流れ後 背地は丹波帯である.また,木津川は領家帯および領家帯と 丹波帯の境界地帯を流れる.地球化学図の木津川の試料(地 球化学図:33024)はEu/Eu*は0.75と丹波帯の堆積岩の値 よりも高い.希土類元素のパターンから判断すると道頓堀川 や大川の堆積物は丹波帯の組成に近くこれに貫入している花 コウ岩体などの影響もあると考えられる.今後より詳細な検 討が必要である.

なお,後背地の組成の評価には Th/Sc 比も良く用いられ, Osk では Th/Sc = 1.23 (平均値) である (第2表). この表に 示されるように淀川堆積物は Th/Sc = 2.7 と Osk よりも高い が,大阪湾堆積物ではいずれも 0.8 とやや低くなっている.丹 波帯の泥質岩の組成については Th/Sc 比はジュラ紀の付加体 の年代によって変化することが示されており, TIIc は 1.30 で Osk に近似する値を持つ (道前・石賀, 2000). 第3表 様々な SQGs (Sediment quality guideline) と大阪 市内道頓堀川と大川の堆積物の平均値,地球化学図(産 総研)による淀川の堆積物(Yodogawa 7*),大阪湾の堆 積物(Osaka Bay 4*, 10*)を示した表.組成の比較のた めに UCC(上部大陸地殻の組成;Wedepohl, 1995), LEL; Lower effect level と SEL; Severe effect level (NYSDE, 1999 による), TEL; Threshold level と PEL; Probable effect level (SAIC; Interim Sediment Quality Guideline, 2002)を示した.

ppm	UCC	LEL	SEL	TEL	PEL	Osk	Yodogawa	7 * Osaka Bay 4	* Osaka Bay 10*
As	2	6	33	7	42	18	nd	15	13
Pb	15	31	110	30	112	118	29	78	61
Zn	52	120	270	124	271	602	154	328	328
Cu	25	16	110	19	108	421	46	76	59
Ni	19	16	50	na	na	214	24	33	39
Cr	35	26	110	52	160	412	51	103	104

堆積物の環境評価指標による検討

水環境の保全のために近年では堆積物についても環境評価 指標が導入されてきた. Sediment Quality Guideline (SQGs) に 示される様々なベンチマークから.水環境や生態系への影響 を考慮した総合的な指標(Sediment Quality Criteria)へと発展 してきた (Burton, 2002 に総括されている). SQGs は堆積物 の全岩組成をもとにスクリーニング (Screening; ふるいにか けて選抜する意味から派生)してモニタリングを行う指標と なるもので、総合的な環境評価の一指標となっていることが 多い. しかし, これまで US Environmental Protection Agency (USEPA) が主導してきたが、世界の多くの地域から堆積物組 成が報告されてそのデータの蓄積は環境評価の上では重要な データとなってきた.石賀ほか(2003)ではここで報告した 大阪の河川(道頓堀川や大川の試料)のデータと広島、福岡 などの都市の河口域干潟の堆積物組成との比較検討を行い, 大阪のデータが Zn や Pb において極めて高い値を示すことを 指摘している. ここでは次に SQGs のいくつかを取り上げ, 道頓堀川や大川の試料と比較を行った(第3表).この表で は UCC (上部大陸地殻の組成; Wedepohl, 1995), LEL; Lowesr effect level と SEL; Severs effect level (NYSDES, 1999 による). TEL; Threshold level & PEL; Probable effect level (SAIC; Interim Sediment Quality Guideline, 2002) を示した(第3表). Osk で は As を除いて Zn, Cu, Cr のすべてが PEL をはるかに上回っ ている. 淀川の堆積物については Zn では TEL (124 ppm) お よび LEL (120 ppm) レベルで、大阪湾の堆積物については Zn では PEL (271 ppm) レベルよりも高くなっている (第3 表). Osk の Pb = 118 ppm (Av.) は PEL (112 ppm) と同じレ ベルである.これらの結果から判断して、 淀川の運ぶ堆積物 は大阪市内を大川と道頓堀川に分かれて流下する間に重金属 の負荷を受けて大阪湾へ流入している. 両河川を通過する上 での重金属濃度の負荷は大きな差異がないことが分る.

まとめ

大阪市内の道頓堀川と大川で採取した河川堆積物(底質)の元素組成(希土類元素を含む)を検討し,底質の環境評価を行った. SQGsとの比較から大阪市内では2003年4月段階ではZn, Cu, Cr のすべてがPELをはるかに上回っており,



第6図 2002年7月27日と2011年10月16日の道頓堀 川の様子.2002年では道頓堀川の浄化キャンペーン(第 28回えびすばし夏祭り)として道頓堀川遊覧が実施さ れていた.2011年は遊歩道が完成し、親水環境が整備さ れた.

汚濁負荷は大きいといえる.大阪市では道頓堀川の浄化対策 として,また,道頓堀川への飛び込み対策として"そこざら え"(底泥の浚渫による汚泥の排出)を行ってきた.これに合 わせ,大阪市が平成12年には道頓堀川下流部と東横堀川上 流部に水門を設置し大川(旧淀川)からの河川水の導入を行 い,一層の水質改善の取り組みが進められている.第6図に は2002年と2011年の道頓堀川の様子を示している.そこで 現在の底質環境のモニタリングを行い,ミチゲーションの効 果を評価することが今後の施策に有効であるといえる.

謝 辞

放射化分析(京都大学原子炉実験所共同利用)において は,研究代表者の武蔵野實先生(前京都教育大学教授),お よび高田実彌先生(前京都大学原子炉実験所助手)に便宜を 図っていただいた. 蛍光 X 線分析(島根大学総合理工学部地 球資源環境学科)においては澤田順弘名誉教授に便宜を図っ ていただいた. 査読者からは河川堆積物の後背地の地質の評 価について貴重な意見を頂いた. 島根大学 Barry P. Roser 准教 授には英文の校閲を頂いた. 記して感謝する.

文 献

- Berner, R. A., 1984, Sedimentary pyrite formation: an update. Geoch. Cosmoch. Acta, 48, 605-615.
- Burton, G. A, Jr., 2002, Sediment quality criteria in use around the world. *Limnology*, 3, 65-75
- Condie, K. C., 1993, Chemical composition and evolution of the upper continental crust: Contrasting results from surface samples and shales. *Chem. Geol.*, **104**, 1-37.
- 道前香緒里・石賀裕明,2000, 堆積岩の元素組成からみた内帯・外帯 の諸地帯の比較. 地学団体研究会専報,49,37-54.
- 廣瀬孝太郎・安原盛明・辻本 彰・山崎秀夫・吉川周作,2008.大阪 湾における過去約120年間の珪藻群集組成変化と人為汚染・改変 の影響. 第四紀研究 47,287-296.
- Hosono, T., Su, C-C., Okamura, K., Taniguchi, M., 2010, Historical record of heavy metal pollution deduced by lead isotope ratios in core sediments from the Osaka Bay, Japan. *Jour. Geochemical Exploration*, **107**, 1-8.
- 池田佳介・阿部貴弘・篠原 修, 2004, 近世城下町大坂の下船場地区 における城下町設計の論理. 土木学会論文集, 758/IV-63, 97-116.
- 石賀裕明・道前香緒里・Faruque Ahmed・Mst Hawa Bibi・海田 学, 2003, Zn-Fe₂O₃ 判別図から堆積環境を評価する. 島根大学地球資源 環境学研究報告, **22**, 15-20.
- 環境白書, 2010, 環境省, https://www.env.go.jp/policy/hakusyo/hakusyo. php3?kid=212.
- 国土交通省 淀川河川工事事務所, 2013, 淀川の成り立ちと人とのか かわり. http://www.yodogawa.kkr.mlit.go.jp/know/rekisi/kakawar.html.
- 狛 武, 1974, 油田第三系における泥岩の化学組成. 地調報告, 250-2, 211-227.
- Koyama, M. and Matsushita, R., 1980, Use of neutron spectrum sensitive motions for instrumental neutron activation analysis. *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, 58, 235-243.
- McLennan, S., Hemming, S., MacDaniel, D. K. and Hanson, G. N., 1993, Geochemical approach to sedimentation, provenance and tectonics *Geol. Soc. Am. Spec. Paper* 284, 21-40.
- 松浦茂樹, 1991, 明治の淀川改修計画 デレーケから沖野忠雄へー. 土木学会論文集, 425/IV-14, 213-220.
- 松本英二・横田節哉, 1978, 大阪湾底泥の堆積速度と重金属汚染. Jour. Ocean. Soc. Japan, 34, 108-115.
- 宮田 輝, 1994, 道頓堀川. 新潮社, 新潮文庫, 247p.
- 長尾 武, 2008, 1854 年安政南海地震津波, 大阪への伝播速度と津 波遡上高. 歴史地震, 23, 63-79.
- NYSDEC (New York State Department of Environmental Conservation) (1999). Technical guidance for screening contaminated sediments (p.45). Albany, NY: NYSDEC, Division of Fish, Wildlife and Marine Resources.
- 大阪市, 2013, 大阪市内の河川図. http://www.city.osaka.lg.jp/kensetsu/ page/0000010873.html.
- 大阪市統計データ;大阪市建設局西部方面管理事務所河川・渡船管 理事務所, http://www.city.osaka.lg.jp/kensetsu/page/0000010838.html
- 大阪市市政, 2013, http://www.city.osaka.lg.jp/shisei_top/category/893-49-0-0-0. html
- Roser, B. P. and Korsch, R. J., 1986, Determination of tectonic setting of sandstones mudstones suites using SiO₂ content and K₂O/Na₂O ratio. *Jour. Geol.*, 94, 635-650.
- Roser, B. P., Cooper, R. A. and Tulloch, A. J., 1996, Reconnaissance sandstone geochemistry, provenance, and tectonic setting of the lower Paleozoic terranes of West Coast and Nelson, New Zealand. *New Zealand Jour. Geol. Geophy.*, **39**, 1-16.
- SAIC (Science Applications International Corporation, Canada). 2002, Compilation and review of Canadian remediation guidelines, standards and regulations (Final Report, B187-413, p.79). Emergencies Engineering Technologies Office (EETO)-Environment Canada.
- 西条八束・奥田節夫(編), 1996, 河川感潮域一その自然と変貌一, 名古屋大学出版会, 244p.
- 玉井忠治, 1991, 放射化分析. 放射線, 16, 4-19.
- Taylor, S. R. and McLennan, S. M., 1985, The continental crust: its

composition and evolution. Blackwell, Oxford, 312p.

- Togashi, S., Imai, N., Okuyama-Kusunose, Y, Tanaka, T., Okai, T., Takeshi Koma, T. and Murata, Y., 2000, Young upper crustal chemical composition of the orogenic Japan Arc. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, **1**, 34p.
- 辻本 彰・安原盛明・山崎秀夫・廣瀬孝太郎・吉川周作,2008.大阪 湾における過去150年間の環境変化:微化石群集から読み解く富栄 養化の歴史.第四紀研究,47,273-285.
- 海と陸の地球化学図,産業技術総合研究所 地質調査総合センター. https://gbank.gsj.jp/geochemmap/
- Wedepohl, K. H., 1995, The composition of the continental crust. Geoch. Cosmoch. Acta, 59, 1217-1232.
- (受付:2013年11月20日,受理:2013年12月2日)