硫黄山噴火に伴う長江川ヒ素汚染の実態把握

小村 智香^{1),*}

濱 武英²⁾
久保田 富次郎³⁾

一ノ瀬 裕稀¹⁾

Arsenic Pollution in Nagae River after Volcanic Eruption of Mt. Iou

Chika KOMURA^{1),*}, Takehide HAMA²⁾, Yuki ICHINOSE¹⁾ and Tomijiro KUBOTA³⁾

¹⁾ Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University, 2-39-1 Kurokami, Chuo-ku, Kumamoto 860-8555, Japan

²⁾ Graduate School of Agriculture, Kyoto University, Kitashirakawa Oiwake-cho, Sakyo-ku, Kyoto 606-8502, Japan

³⁾ Institute of Rural Engineering, National Agriculture Food Research Organization, 2-1-6 Kannondai, Tsukuba, Ibaraki 305-8609, Japan

Abstract

The water quality of the river basins situated in volcanic areas and exposed to volcanic activity can be affected by the acidic water, resulting in the pollution of surface water. On April 19th, 2018, the first eruption in 250 years of Mt. Iou, one of the Kirishima volcanos, caused the discharge of mud and acidic water into the Nagae River, contaminating the water with arsenic at a high concentration that exceeded the environmental standard ($10 \mu\text{g L}^{-1}$). In this study, we investigated the changes in arsenic concentration in the streamflow process, the relationship between pH and Electrical Conductivity (EC), and the runoff characteristics through a continuous observation. The results indicate that the river water was diluted and improved during the streamflow process owing to dilution as a result of influx of water from tributaries, the arsenic concentration has a correlation with pH and EC, particularly, in the upstream area and on nonrainy days, and the arsenic concentration correlates with iron, aluminum, and manganese concentrations. Consequently, arsenic accumulates at the bottom of the riverbed on nonrainy days, and its concentration becomes high owing to the resuspension of the river sediment on rainy days.

Keywords: Arsenic; Acidic river; Dilution; Resuspension

1. はじめに

2018年4月19日、宮崎県の霧島火山群の1つである硫黄山が約250年ぶりに噴火活動を再開した。2018年4月20日には硫黄山の南側の複数の地点および西側の一部で噴煙が上がり¹⁾、噴火直後の2018年4月20日16時30分頃には、硫黄山の南側の噴火口から流出した泥水が直下流の赤水川へ流入していることが報告されている²⁾。硫黄山から排出された泥水は重金属等の有害物質を多量に含み、特に、ヒ素に関しては環境基準値 ($10 \mu\text{g L}^{-1}$) を超過した³⁾。硫黄山からの泥水が流れ込んだ河川溪流は、噴火後に強い白濁がみられた^{2, 4, 5)}。火山噴火に伴う河川の白濁の原因について、泥水や降灰等の火山噴出物、懸濁物質の流入が挙げられる⁶⁾。2018年4月25日には、下流の川内川において大量の魚のへい死が確認された⁵⁾。水質悪化により、鹿児島県と宮崎県の一部市町村では、1000 ha 以上の水田で稲作ができない事態となった⁷⁾。このよ

うに、上流部の宮崎県から下流部の鹿児島県の広範囲にわたって生態系および農業活動に深刻な影響がみられた。

硫黄山の噴火は2018年4月26日以降発生しておらず、火山性微動は2018年4月25日以降観測されていない¹⁾。このように火山活動は低調となったものの、現在(2020年8月)も依然として噴気活動および噴火口からのヒ素・重金属を含む泥水の噴出が継続している。宮崎県は、水質対策として、硫黄山噴火口の直下に石灰石を敷設した中和槽を設置した⁸⁾。また、用水取水時の対策として、河川にpHセンサー等を設置し、常時観測に基づく用水取水制御を検討している。しかし、現地のヒ素濃度をリアルタイムで観測することはできないため、農業用水としての安全性はpHや電気伝導度(EC)センサーから間接的に判断する必要がある。ヒ素は河川の流下過程で鉄やアルミニウム酸化物に吸着され、河床に沈殿し、降雨時には河床堆積物の巻き上げによってヒ素が再び移動する可能性がある⁹⁾。したがって、溶存態の物質濃度の指標

1) 熊本大学自然科学教育部 〒860-8555 熊本県熊本市中央区黒髪 2-39-1

2) 京都大学大学院農学研究科 〒606-8502 京都府京都市左京区北白川追分町

3) 国立研究開発法人農業・食品産業技術総合研究機構農村工学研究部門 〒305-8609 茨城県つくば市観音台 2-1-6

* 連絡先: 198d8356@st.kumamoto-u.ac.jp

である pH および EC センサーの観測値では降雨時にヒ素の汚染状況を過小に評価してしまう可能性がある。一方、今回の水質汚染が生じた河川は、上流の汚染源から下流の水田に至るまでの流下過程で複数の支川が合流しており、事前に行った現地調査では、わずか数 km の河川区間で河川の色相が変化していることが確認された。つまり、短い河川区間でも重金属濃度が大きく変化することが予想された。そこで、本研究では、特にヒ素に着目し、長期間の高頻度な観測によって 1) 河川流下過程における濃度変化、2) 河川の pH, EC との関係、3) 流出の特徴を明らかにすることを目的とした。

2. 研究方法

2.1 調査対象地の概要

九州南部、鹿児島県と宮崎県の県境付近に霧島火山群が存在する。これらは北西－南東方向に約 30 km、北東－南西方向に約 20 km の楕円形の範囲に位置し、大小 20 あまりの火山から構成される¹⁰⁾。霧島火山群についてこれまでに多くの噴火記録が残されており、近年も新燃岳と御鉢を中心に噴火を繰り返してきた日本有数の活火山である¹¹⁾。

その中の 1 つである硫黄山 (1310 m) は、霧島火山群の中で最も新しい火山として知られる。硫黄山の活動記録としては、1768 年に溶岩を噴出する噴火があり、1897 年頃に溶融硫黄を噴出する噴火があった。その後、1990 年頃まで噴気活動が続いたが、それ以降はほとんど活動がみられていなかった¹²⁾。

そして、2018 年 4 月 19 日 15 時 39 分頃、硫黄山の南側で約 250 年ぶりに噴火が発生した。この硫黄山噴火によって火山から排出された熱泥水は、隣接する長江川に流れ込んだ。長江川は川内川の支川であり、川内川は流域面積が筑後川に次ぐ九州 2 位の 1600 km²、流路延長 137 km の一級河川である。川内川の流域は、熊本、宮崎、鹿児島の 6 市 4 町（薩摩川内市、えびの市、伊佐市、いちき串木野市、小林市、霧島市、さつま町、湧水町、錦町、あさぎり町）にまたがる。流域の年間降水量は約 2800 mm であり、特に上流では 4000 mm を超える多雨地域となっている¹³⁾。

2.2 調査方法

長江川の上下流部 2 地点に自動採水器 (6712C ウォー

ターサンプラー ISCO (Teledyne Isco)) を設置し、24 時間間隔で 1 年間 (2019 年 3 月 15 日から 2020 年 3 月 16 日まで) 河川水の採水を行った (Fig. 1)。Point 1 は硫黄山から約 10 km 下流に位置する。採水地点周辺は、森林と岩石に囲まれた溪流となっている。Point 2 は、Point 1 から約 5 km 下流に位置する。採水地点周辺は、水田地帯である。試料は装置の不調や豪雨などの影響により採取ができない場合もあったが、調査期間の総数として上流地点の Point 1 で 365 試料、下流地点の Point 2 で 360 試料得られた。また、Point 1 と Point 2 には、宮崎県の pH および EC センサーも設置されている。この pH および EC センサーは、河川内に設置されており、10 分間隔で観測を行っている。

支川の水質を計測するために、Point 1 と Point 2 の間に存在する主要な支川 3 地点 (以下、I-S-1, I-S-2, I-S-3) の水を手動により採取した (Fig. 1)。ただし、採水は非かんがい期に行った。I-S-1 は、Point 1 から約 3 km 下流に位置する。この地点には、湧水が溜まった池があり、試料はため池から採水した。I-S-1 から約 1 km 下流に位置する I-S-2 も湧水である。さらに、I-S-3 は、I-S-2 から約 1 km 下流に位置する小河川である。

採取した試料のヒ素は全濃度を分析した。分析の前処理として、採取した試料 40 mL に 61% 硝酸を 2 mL を添加し、約 80 °C で 1 時間程度加熱することで、ヒ素を酸分解した。次に、超純水を加えて体積を 50 mL に調整し、0.45 µm PTFE フィルターでろ過した。その後、ICP-MS (Agilent7900, Agilent Technologies, USA) 機器により As, Fe, Al, Mn 等の金属の濃度を計測した。

イオン濃度の分析は、採取した試料を 0.45 µm PTFE フィルターでろ過した後に、イオンクロマトグラフ (compact IC 761, Metrohm) を用いて濃度を測定した (2019 年 3 月 15 日から 2020 年 1 月 13 日まで)。水質分析項目は、Cl⁻, SO₄²⁻, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ である。

本研究で用いた pH および EC のデータは、宮崎県が観測したものである (2019 年 3 月 15 日から 2019 年 11 月 2 日まで)。pH および EC は 10 分間隔で観測されているが、本研究では自動採水器の採水時間と対応させ、正午のデータのみを使用した。降水量のデータは、気象庁のアメダス (えびの) の観測値を用いた¹⁴⁾。

Fig. 1 Sampling sites in Nagae River.

3. 結果および考察

3.1 ヒ素の経時変化

長江川上流部に位置する Point 1 で計測したヒ素濃度、pH、EC の日変化を **Fig. 2** に示す。なお、宮崎県が河川の水質改善対策として設置した中和槽は、2019 年 5 月 14 日から運用が開始された¹⁵⁾。各項目の観測範囲は、ヒ素濃度が $0 \mu\text{g L}^{-1}$ から $94 \mu\text{g L}^{-1}$ 、pH が 3 から 6、EC が 3 mS m^{-1} から 224 mS m^{-1} であった。

Point 1 のヒ素濃度は、観測開始から 4 月まではほとんどの観測日で高濃度を示し、環境基準値を上回る状況が続いた。2019 年 4 月 9 日には、中和槽運用前の最大値である $71 \mu\text{g L}^{-1}$ を観測した。硫黄山の火山活動が低調となったため、ヒ素濃度は減少傾向にあり、中和槽運用開始前日にあたる 2019 年 5 月 13 日には $6 \mu\text{g L}^{-1}$ まで低下していた。中和槽運用開始後もヒ素濃度はほとんどの観測日で環境基準値を下回った。しかし、6 月の降雨イベントにおいてヒ素は高濃度を示し、2019 年 6 月 8 日には Point 1 における観測最大値である $94 \mu\text{g L}^{-1}$ が検出された。翌日の 2019 年 6 月 9 日の時点ではヒ素濃度は $3 \mu\text{g L}^{-1}$ まで低下し、その後も環境基準値前後で比較的安定していたが、2019 年 6 月 22 日の降雨時には、再び $74 \mu\text{g L}^{-1}$ という高いヒ素濃度が観測された。降雨時の高いヒ素濃度は、河床に堆積した懸濁態ヒ素の巻き上げによるものと推測される。2019 年 6 月 28 日から 7 月 3 日には、えびの市で総雨量が 1082 mm に達する記録的な豪雨が観測された¹⁴⁾。この期間のヒ素濃度は、28 日と 29 日にそれぞれ $19 \mu\text{g L}^{-1}$ と $12 \mu\text{g L}^{-1}$ であったが、それ以降は $5 \mu\text{g L}^{-1}$ 以下の値で推移した。2019 年 6 月 28 日から 7 月 3 日は、降水量が 2019 年 6 月 22 日より高いにも関わらず、ヒ素濃度が $74 \mu\text{g L}^{-1}$ よりも少なかった。これは、巻き上げによって発生する負荷よりも降雨による希釈作用が上回ったためと考えられる。そして、Point 1 における豪雨（2019 年 7 月 4 日）以降のヒ素濃度の平均値は、 $1 \mu\text{g L}^{-1}$ 以下となっており、降雨時にわずかに増加がみられるが環境基準値以下である。

Point 1 の pH については、中和槽運用前において 3 前後で推移し、2019 年 4 月 8 日、9 日ともに最も低い値（pH3）が観測されている。中和槽運用前から pH は上昇傾向にあるが、運用開始以降はさらに改善され、その多くが 4 付近を推移している。2019 年 10 月 30 日には最大値の 6 が観測された。しかし、降雨時には pH がわずかに低下する傾向がみられる。

Point 1 の EC については、3 月から 4 月上旬にかけて

高い値が観測された。中和槽運用前の平均値は 113 mS m^{-1} であり、2019 年 4 月 9 日には Point 1 における最大値である 224 mS m^{-1} を観測した。その後は減少傾向にあり、中和槽運用開始の前日の 2019 年 5 月 13 日の時点で、EC は 67 mS m^{-1} まで低下していた。中和槽運用時は EC がさらに減少し、2019 年 6 月 28 日には最小値の 3 mS m^{-1} を観測した。全体的に、降雨時には EC が一時的に減少する傾向がみられた。これには、降雨による希釈作用が関与していると考えられる。

長江川下流部に位置する Point 2 で計測したヒ素濃度、pH、EC の日変化を **Fig. 3** に示す。観測された各項目の範囲は、ヒ素濃度が $1 \mu\text{g L}^{-1}$ から $25 \mu\text{g L}^{-1}$ 、pH が 4 から 7、EC が 3 mS m^{-1} から 36 mS m^{-1} である。

Point 2 のヒ素濃度は、ほとんどの観測日において環境基準値を下回り、上回ったのは 2019 年 5 月から 6 月にかけて観測された 6 試料のみである。ヒ素濃度は中和槽運用前から比較的安定しており、極めて高い値は検出されていない。一方で、降雨時におけるヒ素濃度の上昇が数回みられた。Point 2 におけるヒ素濃度の最大値は、2019 年 6 月 8 日に観測された $25 \mu\text{g L}^{-1}$ である。その翌日には $6 \mu\text{g L}^{-1}$ まで低下し、Point 1 で高濃度のヒ素が観測された 2019 年 6 月 22 日には Point 2 ではヒ素の濃度上昇はみられず、Point 1 と比較して低い濃度（ $3 \mu\text{g L}^{-1}$ ）であった。その後は $5 \mu\text{g L}^{-1}$ 以下で推移していたが、2019 年 6 月 28 日と 29 日の豪雨時に再び環境基準値を超える $14 \mu\text{g L}^{-1}$ と $15 \mu\text{g L}^{-1}$ を観測した。それ以降は環境基準値を超過する値は検出されていないが、降雨時にヒ素濃度が一時的に上昇する傾向がみられた。また、1 月半ばから 2 月下旬にかけてわずかにヒ素濃度の上昇がみられる。この時期には Point 2 付近で河川の浚渫工事が実施されており、これにより堆積物に吸着していた懸濁態ヒ素が巻き上げられ、検出されたと推測される。Point 2 における豪雨（2019 年 7 月 4 日）以降のヒ素濃度の平均値は、 $2 \mu\text{g L}^{-1}$ である。

Point 2 の pH については、全体的に 4 から 7 の間で変動にばらつきがある。中和槽により pH は改善傾向にあるが、降雨時には値が低下し、その傾向は特に 2019 年 6 月末から 7 月初頭にかけて発生した豪雨時に顕著に表れている。Point 2 の EC は観測開始当初から低く、全体的に安定しており、わずかに減少傾向を示している。2019 年 4 月 10 日には、最大値である 36 mS m^{-1} が観測されたが、それ以降は 30 mS m^{-1} 以下で推移している。2019 年 7 月 1 日には、最小値である 3 mS m^{-1} が観測された。Point 1 と同様に降雨による希釈が作用していると考えら

Fig. 2 Temporal variations in total arsenic at the Point 1.

Fig. 3 Temporal variations in total arsenic at the Point 2.

れ、その降雨による EC の低下は明瞭である。

Point 1 と Point 2 のヒ素濃度を比較すると、Point 1 では 4 月頃までヒ素濃度が環境基準値を上回り、一方で Point 2 ではほとんどの計測日で環境基準値を下回っていた。6 月末頃までは下流側の Point 2 が Point 1 より低い値を示し、2019 年 4 月 9 日に観測されたヒ素濃度は最も減少が大きく、Point 1 で $71 \mu\text{g L}^{-1}$ であったヒ素濃度は、Point 2 では 97% 低下した $2 \mu\text{g L}^{-1}$ となっている。pH は、6 月末から 7 月の降雨時に下流側の Point 2 で一時的な低下がみられたが、全ての観測日で上流側の Point 1 が Point 2 より酸性を示した。また EC は、6 月末頃までは上流側の Point 1 が Point 2 より低い値を示した。2019 年 4 月 9 日に観測された EC は最も減少が大きく、Point 1 で 224 mS m^{-1} であったが、Point 2 では 19 mS m^{-1} となっている。これは、河川の流下過程でいくつかの支川の合流があり、長江川の河川水が希釈されるためである。また、長江川が強い酸性を示していた時期には、長江川と支川との合流地点で河川水が淡青色に白濁した現象が確認された。これは、支川との合流によって pH が上昇することでアルミニウム酸化物および水酸化物が生成された可能性¹⁶⁾を示唆する。長江川における鉄、アルミニウム、マンガンを経時変化をそれぞれ Fig. 4, Fig. 5, Fig. 6 に示す。3 月から 4 月の上流部において、鉄やマンガンが高濃度を示し、流下に伴う濃度の減少がみられた。

一方で、上流地点 (Point 1) の濃度が低下した 7 月以降では、下流地点 (Point 2) の濃度が上流地点を上回る状況が続いている。現地調査時に採取した支川 (I-S-1, I-S-2, I-S-3) に含まれるヒ素濃度の平均値を Table 1 に示す。支川のヒ素濃度は環境基準値以下であった。本川と比較すると、支川のヒ素濃度は Point 1 を上回った一方で、多くの観測値が Point 2 を下回った。仮に、河川流下過程において蒸発等の水量ロスがなく、支川からの物質流入以外に物質の濃度変化がないとすると、支川の寄与率 α は物質収支から次式により推定することができる。

$$\alpha = \frac{(C_s - C_2)}{(C_s - C_1)} \quad (1)$$

ここで、 C_1 , C_2 , C_s はそれぞれ Point 1, Point 2, 支川のヒ素濃度である。Table 1 の平均濃度を用いて概算される支川の寄与率は 0.63 である。これらの結果から、火山活動が低調となり長江川のヒ素濃度が低下した場合、支川のヒ素濃度が相対的に高くなるため、支川はむしろヒ素の供給源として働いていることが示唆される。

3.2 ヒ素と pH および EC の関係

イオンクロマトグラフによって測定した試料中に含まれる主なイオン成分の結果を Table 2 に示す。河川の主なイオン成分の平均は、 Cl^- が 0.16 mg L^{-1} , SO_4^{2-} が 0.069 mg L^{-1} , Na^+ が 0.23 mg L^{-1} , K^+ が 0.03 mg L^{-1} , Mg^{2+} が 0.15 mg L^{-1} , Ca^{2+} が 0.33 mg L^{-1} という報告がある¹⁷⁾。長江川では、イオン成分の平均濃度が上記より高い値を示した (Cl^- が 4.7 mg L^{-1} , SO_4^{2-} が 12.6 mg L^{-1} , Na^+ が 2.1 mg L^{-1} , K^+ が 0.5 mg L^{-1} , Mg^{2+} が 1.1 mg L^{-1} , Ca^{2+} が 3.2 mg L^{-1})。また、高い EC については主要なイオン成分 (Table 1) に加え、強酸性下で溶存したアルミニウムやマンガン等のイオンの影響も大きいと考えられる¹⁸⁾。

Fig. 4 Temporal variations in total iron at the Point 1 and Point 2.

Fig. 5 Temporal variations in total aluminum at the Point 1 and Point 2.

Fig. 6 Temporal variations in total manganese at the Point 1 and Point 2.

Table 1 Arsenic concentrations of tributaries flowing into Nagae River.

Date	Arsenic concentration ($\mu\text{g L}^{-1}$)				
	Point 1	Point 2	I-S-1	I-S-2	I-S-3
2019.11.21	0.3	1.7	2.3	0.6	2.1
2019.12.11	0.3	1.3	3.0	0.5	2.3
2019.12.27	0.3	1.6	0.9	-	2.0
2020.01.13	0.4	1.5	4.4	-	2.1
2020.01.31	0.1	1.4	4.7	-	2.2
2020.02.25	0.3	1.4	6.8	-	2.4
Average	0.3 ± 0.1	1.5 ± 0.1	3.7 ± 2.0	0.5 ± 0.01	2.2 ± 0.2

Fig. 7 に、河川の pH とヒ素濃度の関係を示す。酸性域にある Point 1 では、pH とヒ素濃度に負の相関が確認された。ただし、降雨時の pH とヒ素濃度の相関は、無降雨時と比較して低くなった。一方、Point 2 では、降雨に関係なく pH とヒ素濃度に高い相関は確認できなかった。

Table 2 Ion concentration in Nagae River.

	Point	Cl ⁻ (mg L ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ (mg L ⁻¹)	Na ⁺ (mg L ⁻¹)	K ⁺ (mg L ⁻¹)	Mg ²⁺ (mg L ⁻¹)	Ca ²⁺ (mg L ⁻¹)
average	1	4.7 ± 4.9	12.6 ± 5.6	2.1 ± 1.4	0.5 ± 0.3	1.1 ± 0.5	3.2 ± 1.0
	2	12.4 ± 6.1	27.6 ± 9.7	8.6 ± 2.1	3.8 ± 0.7	4.3 ± 0.9	17.1 ± 2.9
max	1	28.8	38	7.9	1.6	2.7	5.4
	2	60.5	90	18.4	6.2	8.2	28
min	1	0.2	1.3	0.1	0.1	0.1	0.3
	2	2.3	11.5	1.8	1.2	1.1	5.2

Fig. 7 Relationship between arsenic and pH.

Fig. 8 Relationship between arsenic and EC.

た。一般的に、ヒ素は鉄やアルミニウム酸化物と結合しやすく、それらを多く含む河床堆積物の表面に吸着されたり、あるいは河川水中で鉄やアルミニウムと反応して沈殿したりする。特に、pH2.5以上ではほぼ全ての溶存態ヒ素が鉄やアルミニウム酸化物（水酸化物）あるいは鉄-アルミニウム混合酸化物（水酸化物）と結合していること¹⁹⁾が知られている。また、鉄イオンとヒ素による共沈現象はpHが6の時点で現れること²⁰⁾が報告されている。つまり、上流地点であるPoint 1で確認されたpHとヒ素濃度の高い負の相関は、pHの上昇に伴いヒ素が鉄やアルミニウムとともに水中から河床堆積物に移ることを示唆している。また、下流地点のPoint 2では、流下過程において大部分のヒ素が河床に除去されていたため、pHとヒ素濃度の相関が低くなったと考えられる。そして、降雨時の相関が低いのは、前述のように、降雨時のヒ素が河床由来の懸濁態ヒ素が主成分であるためと推察

される。

Fig. 8に、河川のECとヒ素濃度の関係を示す。Point 1では、無降雨時のみ高い正の相関がみられた。一方で、降雨時には無降雨時と比較して低い相関を示した。Point 2では、無降雨時と降雨時ともにヒ素濃度とECは低い相関となった。ECは溶存物質の濃度に強く依存するため、上記のpHと同様に、降雨時は懸濁態の割合が高くなることで相関が低くなったと推察される。

3.3 降雨時におけるヒ素のピーク

ヒ素濃度の上昇は、主に降雨時に観測された。この原因として、降雨による河川の流量増加に伴って河床堆積物や懸濁物質が巻き上げられ²¹⁾、鉄やアルミニウム酸化物に吸着していたヒ素が流出したためであると推察される。豊平川でも、降雨時に懸濁態のヒ素濃度が著しく上昇する事例が報告されており⁹⁾、これらにはヒ素の懸濁物質への吸着および底泥への蓄積、河川流況が関与して

いる^{22, 23)}。猪名川ではヒ素と重金属には相関があり、酸化鉄の懸濁物にヒ素が吸着および共沈していることが明らかにされている²⁴⁾。ICP-MS によって得られたデータから、各地点のヒ素と鉄、アルミニウム、およびマンガンとの関係をそれぞれ Fig. 9, Fig. 10, Fig. 11 に示す。鉄、アルミニウム、マンガンをヒ素との関係は、pH や EC と異なり、無降雨時と降雨時ともに高い正の相関を示した。つまり、これらは水中での動態が同様であることが示唆される。低い pH においては、金属類は水中に溶存して移動する一方で、流下過程や火山活動が低調になることで河川水の pH が上昇すると、吸着あるいは共沈の作用によりヒ素と鉄やアルミニウムは水中の濃度が低下するためと推察される。また、河床堆積物に存在するヒ素と鉄やアルミニウムは、降雨時の河川流量の増加により巻き上げられ、懸濁態として河川水中に再び流出すると推察される。

前述のように、現在の火山活動は低調となり、河川へのヒ素等の供給が減少しているため、河川中の濃度も低濃度で推移している。しかし、降雨時に着目すると、ヒ素濃度のピークが確認することができる。上流からの供給がなければ、河川堆積物中のヒ素は、降雨イベントによって下流に移動し、次第に減少していくと予想されるが、2020 年 1 月に溪流を踏査した際には、複数の地点で周辺の岩石に赤褐色の鉄酸化物の付着が確認された。これらの付着物は、高濃度でヒ素を含有している可能性がある。増水時には岩石から剥離すると、下流でのヒ素濃

Fig. 10 Relationship between arsenic and aluminum.

Fig. 9 Relationship between arsenic and iron.

Fig. 11 Relationship between arsenic and manganese.

度の上昇につながるため、降雨時のヒ素濃度には引き続き注意を払う必要がある。

4. 結論

硫黄山噴火に伴う硫酸や重金属の流出により、長江川は著しく汚染された。本研究では、ヒ素に注目して、長期間の観測を実施した。噴火口から排出された SO_4^{2-} や Cl^- 等により pH が低下し、噴火口から下流 6 km までは高いヒ素濃度が観測された。さらに下流では、流下過程において支川との合流による希釈が大きく作用し、pH の上昇、EC の低下、さらにヒ素濃度の低下が確認された。ヒ素濃度は、鉄、アルミニウム、およびマンガン濃度と高い相関を示しており、ヒ素は鉄やアルミニウム酸化物との吸着あるいは共沈によって河川水中から除去されると推察された。一方で、降雨時には、高いヒ素濃度が観測された。これは、河床に堆積するヒ素が増水によって巻き上げられ、懸濁態ヒ素として流出しているためと推察された。

現在の硫黄山の噴火活動は低調となっているが、噴火口からの熱泥水の噴出は継続しており、引き続きヒ素等の水質のモニタリングが求められる。本研究によって、無降雨時のヒ素濃度は pH、EC と高い相関を示すことが確認された。したがって、無降雨時は pH と EC の観測によって、河川水質の安全性を判断することが可能である。しかし、懸濁態の割合が多くなる降雨時については、ヒ素濃度を予測することは難しい。降雨時のヒ素の動態を把握することが今後の課題であり、特に、河床堆積物に含まれるヒ素の定量が重要と考えられる。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、宮崎県、えびの市、九州農政局の関係者の方々に情報共有や現地調査の協力など大変御世話になった。また、重金属等の分析では、熊本大学医学部の長山氏に御協力を頂いた。ここに記して、多大な御支援を頂いた多くの方々に謝意を表する。

(原稿受付 2020 年 7 月 8 日)

(原稿受理 2020 年 10 月 29 日)

参 考 文 献

- 1) 気象庁, 2018. 火山活動解説資料 (霧島山). URL: http://www.datajma.go.jp/svd/vois/dat_a/tokyo/STOCK/monthly_vact_doc/monthly_vact_vol.php?id=505 (2019 年 4 月時点).
- 2) 田島靖久, 中田節也, 長井雅史, 前野深, 渡邊篤志, 2019. 霧島火山群, えびの高原硫黄山の 2018 年 4 月の小噴火. 火山 64 (2), 147-151.
- 3) 宮崎県. えびの市赤子川, 長江川及び川内川の水質検査等の結果について. URL: <https://www.pref.miyazaki.lg.jp/kankyokan>

- ri/kurashi/shizen/ebino.html (2020 年 3 月時点).
- 4) 高倉凌, 小豆川勝見, 堀まゆみ, 楊翩翩, 松尾基之, 2019. えびの高原硫黄山噴火により河川に流入したヒ素の動態評価. 環境科学 29(4), 183-188.
- 5) 山道哲洋, 牛垣里奈, 石田裕二, 頼憲弘, 大庭大輔, 2018. 硫黄山噴火後の川内川の水質について. 鹿児島県環境保健センター所報 (19), 108-110.
- 6) 堀内雅生, 小寺浩二, 2020. 箱根山の火山活動と周辺河川・降水の水質について. 陸水物理学会誌 2(1), 15-24.
- 7) 西日本新聞, 2018. 川白濁で最大 1400 戸が稲作断念 宮崎・鹿児島 2 市 1 町 硫黄山噴火. URL: <https://www.nishinippon.co.jp/item/n/414358/> (2019 年 4 月時点).
- 8) 伊藤健一, 2020. 硫黄山噴火による強酸性白濁水の対策. 水環境学会誌 43(A)(7), 236-240.
- 9) 辰巳健一, 中埜渡丈嘉, 三浦勝巳, 成田隆広, 神和夫, 眞柄泰基, 橘治国, 2002. 豊平川におけるヒ素の降雨時流出特性. 環境工学研究論文集 39, 257-266.
- 10) 鍵山恒臣, 1994. 霧島 - やや張力的応力場に生成した火山群. 地学雑誌 103(5), 479-487.
- 11) 気象庁. 霧島山. URL: https://www.datajma.go.jp/svd/vois/data/fukuoka/505_Kirishimayama/505_index.html (2019 年 4 月時点).
- 12) 田島靖久, 松尾雄一, 庄司達弥, 小林哲夫, 2014. 霧島火山, えびの高原周辺における最近 15,000 年間の活動史. 火山 59(2), 55-75.
- 13) 国土交通省河川局. 川内川水系の流域及び河川の概要 (案) (平成 19 年 2 月 23 日).
- 14) 気象庁, 2020. 過去のデータ検索. URL: <http://www.datajma.go.jp/gmd/risk/obsdl/index.php> (2020 年 3 月時点).
- 15) 西日本新聞, 2019. 上流の水全て石灰石で中和 硫黄山噴火水質改善へ県と宮崎大実証実験. URL: <https://www.nishinippon.co.jp/item/n/510882/> (2019 年 5 月時点).
- 16) 五十嵐敏文, 大山隆弘, 1997. 黄鉄鉱の酸化に伴う貯水池水質の酸性化とアルミニウムの溶出. 応用地質 38(5), 244-251.
- 17) Morel, F.M.M., Hering, J.G., 1993. Principles and Applications of Aquatic Chemistry. Wiley, NY, USA, p. 291.
- 18) 入江敏勝, 1976. 酸性河川蔵王川の地球化学的研究. 陸水学雑誌 37(3), 108-117.
- 19) 梶原雅博, 小川泰正, 土屋範芳, 2011. 酸性河川中でのレアメタル (In, Ga) および有害元素 (As, Pb) の吸着・分別挙動に関する実験的研究. 資源地質 61(3), 167-180.
- 20) 柴山敦, 内田篤志, 藤田豊久, 橋本晃一, 2004. 水酸化鉄化合物を用いた廃水中に含まれるヒ素の吸着除去. 環境資源工学 51(4), 181-188.
- 21) 橘治国, 1975. 洪水時における水質と水質成分の流出特性 - 石狩川 1975 年 8 月洪水について -. 水文・水資源学会誌 6(3), 254-267.
- 22) 辰巳健一, 神和夫, 眞柄泰基, 橘治国, 2005. 豊平川における河川流況とヒ素の動態解析. 水環境学会誌 28(2), 101-107.
- 23) 辰巳健一, 中埜渡丈嘉, 成田隆広, 眞柄泰基, 橘治国, 2002. 豊平川における砒素化合物の動態. 水環境学会誌 25(5), 289-296.
- 24) 芦田賢一, 山本淳, 古武家善成, 2001. 猪名川水系におけるヒ素およびその他の重金属の空間的・時間的分布とその要因. 水環境学会誌 24(7), 466-472.

[論 文 要 旨]

火山地域を含む流域では、噴火による噴出物により流域河川の水質に影響を与える可能性がある。霧島火山群の1つである硫黄山は、2018年4月19日に約250年ぶりに噴火活動を再開し、噴火口から流出した泥水によって近隣を流れる長江川は汚染された。特に、ヒ素は環境基準値 ($10 \mu\text{g L}^{-1}$) を超過した。本研究では長江川のヒ素に着目し、流下過程における濃度変化、pH および電気伝導度 (EC) との関係、流出の特徴を連続的な観測により明らかにした。その結果、以下のことが明らかになった。1) 流下過程において支川との合流による希釈が作用し、ヒ素濃度の低下、pH の上昇、EC の低下が認められた、2) ヒ素濃度と pH および EC は相関を示し、その傾向は特に上流部の無降雨時に高い、3) ヒ素は無降雨時に鉄やアルミニウム酸化物に吸着され、河床に沈殿することで河川水中から除去される一方で、降雨時には河床に堆積した懸濁態ヒ素が巻き上がることで水質が悪化する可能性がある。

キーワード：ヒ素；酸性河川；希釈；巻き上げ