

新潟大学災害・復興科学研究所
共同研究報告書

火山地帯の酸性溪流における pH および有害重金属類の流下に伴う動態変化

研究代表者氏名 斎藤 健志¹⁾

研究分担者氏名 渡部 直喜²⁾

1) 埼玉大学大学院理工学研究科 2) 新潟大学災害・復興科学研究所

研究要旨

本研究では、関東甲信越から東北地方にかけての火山地帯における酸性溪流 7 流域において、pH を中心とした水質特性の調査を実施した。特に、河川流下に伴う、pH と有害重金属類の動態変化に着目し、調査・研究を遂行した。中和処理が実施されている秋田県玉川流域（秋田焼山）とそれが行われていない山形県須川流域（蔵王連峰）に注目すると、いずれの流域でも、上流部では pH が低く、Fe（鉄）や Al（アルミニウム）、As（ヒ素）や Pb（鉛）、Zn（亜鉛）や Cr（クロム）などの有害重金属類が高濃度に検出されたが、河川流下に伴い、それら濃度の著しい低下が認められた。このことは、河川流下に伴う希釈効果と pH 上昇による共沈現象の結果と考えられたが、共沈現象により、河床堆積物に有害な重金属類が沈殿している可能性があり、今後、その安定性評価が重要となる。

A. 研究目的

砂防堰堤などの砂防施設は、流域における土砂災害の防止・軽減策に不可欠であるが、現在、設置後 50 年以上を経過している施設も増え、その経年劣化や損傷等が問題となっている。具体的には、砂防堰堤の摩耗、変形、亀裂、剥離、漏水、基礎洗堀などが挙げられる。一方で、変動帯に位置する日本列島では、多数の火山が点在し、特に火山地帯の周辺においては、低い pH を呈する酸性溪流がしばしば認められる。酸性溪流では、低い pH により、砂防施設を含むコンクリート構造物などの劣化速度が速く、コンクリートが溶解している事例も見受けられる。図 1 は、本研究でも対象としている山形県の須川流域にある酢川（蔵王温泉が流入）で確認された、護床ブロックの腐食状況を示している（片山・沖中（2010）より引用）。例えば、このような酸性溪流における砂防施設の耐酸対策としては、塗布剤やシート、石材パネルなどによるコーティングや、混和剤・固化剤などの添加等がある。

しかしながら、火山が多数存在する日本列島に



（図 1）山形県の酢川における護床ブロックの腐食状況（片山・沖中（2010）より引用）

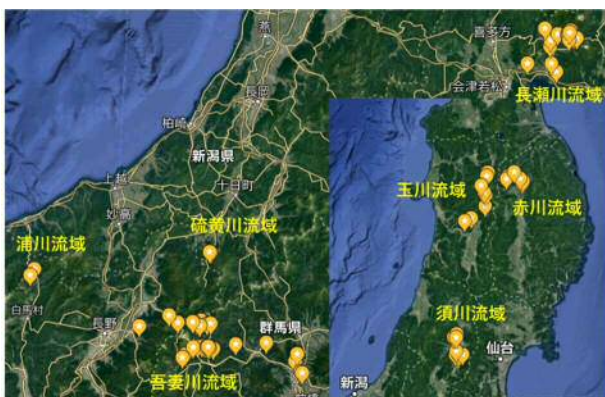
は、多くの酸性溪流が存在し、例えば、砂防施設だけに注目しても、十分な耐酸対策が施されているケースばかりではない。酸性溪流における砂防施設の将来的な腐食・損傷リスクを評価する上でも、また、砂防施設の新規建設に際する耐酸対策の検討においても、酸性溪流の pH を中心とした各種の水質データを蓄積することは重要である。また、酸性溪流は、坑廃水や酸性温泉水（酸性泉）

の流入などが原因となるケースも多く、As (ヒ素) や Pb (鉛) など、有害な重金属類を多く含有することもある。

そこで、本研究では、複数の火山地帯における酸性渓流を対象にし、その pH を中心とした水質特性を調査することを目的とした。特に、本研究では、河川流下に伴う、pH と有害重金属類の動態変化に着目し、調査・研究を遂行した。

B. 研究方法

対象地域は、関東甲信越から東北地方にかけての 7 流域である。具体的には、長野県白馬大池火山の浦川流域 (姫川支流)、新潟県苗場山の硫黄川流域 (信濃川支流)、福島県安達太良山の長瀬川流域 (阿賀野川支流)、群馬県草津白根山の吾妻川流域 (利根川支流)、山形県蔵王連峰の須川流域 (最上川支流)、秋田県秋田焼山の玉川流域 (雄物川支流)、岩手県八幡平の松川流域 (北上川支流) である (図 2)。調査地点としては、それぞれ 2 地点、2 地点、14 地点、25 地点、8 地点、11 地点、8 地点を設定した。



(図 2) 研究対象地域 (Google maps に加筆)

(※ 各プロットが調査地点を示す)

現地では、渓流水を採取した後、ただちに水温、pH、EC (Electric Conductivity: 電気伝導度) を測定した。採取した渓流水は、実験室において、0.20 μm のセルロースアセテートタイプメンブレンフィルター (東洋濾紙株式会社: DISMIC-25CS タイプ) で濾過した後、溶存無機炭素、主要溶存イオン類 (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-})、微量元素・重金属類 (Li, Al, Si, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Se, Sr, Cd, Pb) を対象に、それらの濃度を定量した。なお、水温、pH、EC は校正済みの携帯式メーター類、溶存無機炭素は TOC

分析計 (株式会社島津製作所: TOC-V CSH)、主要溶存イオン類はイオンクロマトグラフ (日本ダイオネクス株式会社: ICS-1500)、微量元素・重金属類は ICP 質量分析計 (株式会社島津製作所: ICPM-8500) により、それぞれ分析を行った。

上記、玉川流域と松川流域では 2018 年 7 月に、浦川流域と硫黄川流域では 2018 年 8 月に、吾妻川流域では 2018 年 9 月に、長瀬川流域では 2018 年 10 月に、須川流域では 2018 年 11 月に、それぞれ現地調査を実施した。

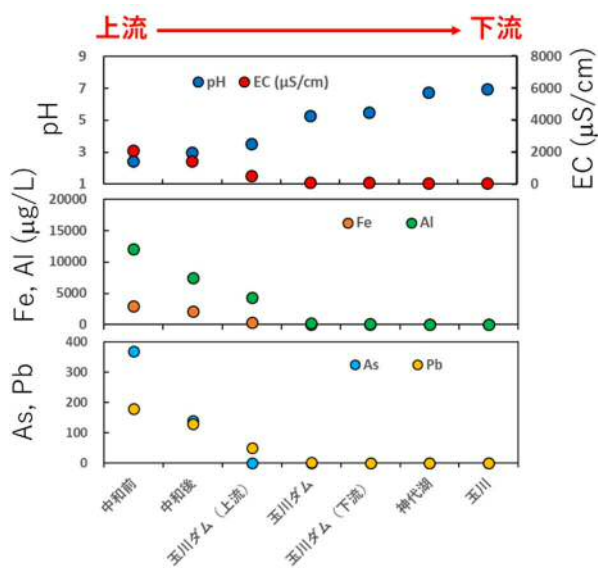
C. 研究結果

本研究で対象とした調査流域のうち、群馬県吾妻川流域、秋田県玉川流域、岩手県松川流域では、炭酸カルシウムなどを利用した中和処理が行われているが、それ以外の 4 流域では、中和処理は実施されていない。以下、具体的な結果として、中和処理が施されている秋田県玉川流域、そして、中和処理がなされていない山形県須川流域に着目して議論を進める。

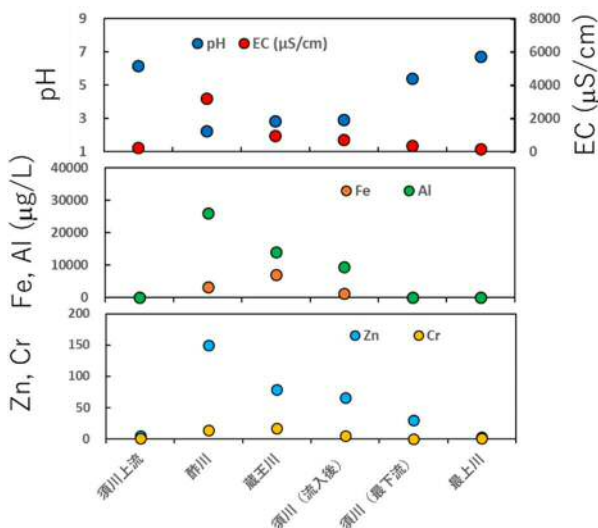
玉川流域の上流部には、日本で最も pH が低い塩酸を主体とする強酸性の玉川温泉がある。ここでは、温泉の少し下流にて、中和処理が行われているが、中和前後の渓流水、その下流部にある宝仙湖 (玉川ダム)、さらに、秋田県大仙市の雄物川本流まで、その他にも含めて広域的に調査を実施した。その結果、上流から下流に至るまでの pH や EC、微量元素・重金属類 (Fe: 鉄, Al: アルミニウム, As, Pb) 濃度の変化を図 3 に載せる。中和前には、pH が 2.42、EC が 2100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ を示していた。この調査地点は、玉川温泉の源泉ではなく、温泉施設の直下に位置しており、中和施設の少し上流地点である (源泉は、pH がより低く、EC もより高いことが予想される)。中和後には、2018 年 7 月の調査時で、pH が 2.99、EC が 1421 $\mu\text{S}/\text{cm}$ を示し、例えば、希釈などでも対応可能な程度にしか中和処理を行っていないようであった。その後、河川流下に伴い、pH は上昇し、EC や微量元素・重金属類濃度も低下する傾向が認められた。

一方、須川は、山形県上市市の南東地域に源を發し、最上川に流入するまでの流下過程で、蔵王鉾山方面からの蔵王川と、冒頭でも触れた蔵王温泉方面からの酢川、それぞれが須川に流入する。2018 年 11 月の調査時で、蔵王川の pH は 2.84 (EC

は 962 $\mu\text{S}/\text{cm}$)、酢川のそれは 2.26 (EC は 3220 $\mu\text{S}/\text{cm}$) を示し、須川の pH はそれらの流入前後で、6.18 から 2.95 (EC は 242 $\mu\text{S}/\text{cm}$ から 748 $\mu\text{S}/\text{cm}$ に上昇) まで低下していた。図 4 には、最上川に合流するまでの須川における pH や EC、微量元素・重金属類 (Fe、Al、Zn：亜鉛、Cr：クロム) 濃度の変化を示す。本調査地域でも、河川流下に伴う、pH の上昇、EC や微量元素・重金属類濃度の低下が確認された。



(図 3) 玉川流域の pH、EC、微量元素・重金属類濃度の変化 (※ 最下流部の調査地点である雄物川本流のデータは、図に示していない)



(図 4) 須川流域の pH、EC、微量元素・重金属類濃度の変化

D. 考察

玉川流域では、上流における玉川温泉の源泉 pH

はかなり低いことが予想されるが (文献などによると、pH 1.0 前半程度)、温泉施設の直下では、すでに pH は 2.44 を示していた (図 3)。その詳細は不明であるが、結果的に、源泉から温泉施設を経る過程で、10 倍程度以上の希釈が生じたと考えられる。その後、中和処理により、pH は 2.99 まで上昇した。調査日には、偶然、中和施設を十分に稼働させていなかった可能性もあるが、まだ pH も低い状態にあり、As や Pb など高濃度に検出された。例えば、本研究でも調査対象としている吾妻川流域の上流部には、強酸性で有名な草津温泉が存在する。草津温泉の近傍でも、炭酸カルシウムによる中和処理が常時なされているが、2017 年度からの 5 回程度の調査により、中和処理によって pH は 4.5~5.0 程度まで上昇していることが分かった (中和前は、約 pH 1.5~2.2 であった)。同時に、As や Pb などについても、その濃度が著しく減少し、問題のないレベルになっていた。玉川流域では、玉川ダムを経た後には、pH は 5.5 とやや低いものの、微量元素・重金属類濃度はほとんど検出されなかった。今後、玉川流域における中和処理の効果検証なども含め、継続的な調査が重要となる。

一方で、須川流域では、流下途中における蔵王川や酢川の流入に伴い、pH が大きく低下したが、その後、最上川への合流直前では、pH 5.4 を示していた (図 4)。最上川合流後は、最上川の流量が須川に比べて多いため、さらに希釈を受け、pH が 6.72 の中性付近を呈した。須川流域では、As や Pb は高濃度に検出されなかったが、玉川流域でも同様であったように、上流部での Fe や Al 濃度は、極めて高かった。その後、河川流下に伴い、それらの濃度は、希釈効果、そして、pH 上昇による共沈現象が生じ、著しく減少した。しかしながら、共沈現象によって、As や Pb、Zn や Cr などの有害な重金属類も河床に沈殿している可能性が考えられる。実際に、図 5 に示すように、いずれの流域でも、水酸化鉄などが河床に沈殿している様子が見られた。今後は、河床堆積物について、特に有害な重金属類を対象とし、全含有量測定や逐次抽出法による形態分画、さらには、溶出試験などを実施し、有害重金属類の安定性評価などを行う予定である。



(図 5) 玉川流域 (左写真) と須川流域 (蔵王川：右写真) における河床の様子

G. 知的財産権の出願・登録状況 (予定を含む)

1. 特許取得
なし
2. 実用新案登録
なし
3. その他
なし

E. 結論

本研究では、関東甲信越から東北地方にかけての火山地帯における酸性溪流 7 流域において、pH を中心とした水質特性の調査を実施した。特に、河川流下に伴う、pH と有害重金属類の動態変化に着目し、調査・研究を遂行した。中和処理が実施されている秋田県玉川流域とそれが行われていない山形県須川流域に注目すると、いずれの流域でも、上流部では pH が低く、Fe や Al、As や Pb、Zn や Cr などの有害重金属類が高濃度に検出されたが、河川流下に伴い、それら濃度の著しい低下が認められた。このことは、河川流下に伴う希釈効果と pH 上昇による共沈現象の結果と考えられたが、共沈現象により、河床堆積物に有害な重金属類が沈殿している可能性があり、今後、その安定性評価が重要となる。

F. 研究発表

1. 論文発表

なし

2. 学会発表

- (1) Saito, T., Kumara, G.M.P., Hai, T.D.M., Asamoto, S., and Kawamoto, K. (2018): Utilization of waste and recycled materials for wastewater treatment. NUCE (National University of Civil Engineering) and SU (Saitama University) Joint Seminar, Hanoi, Vietnam, (September 2018)
- (2) Saito, T., Kumara, G.M.P., Matsuno, A., and Kawamoto, K. (2018): Neutralization of acid discharged water around the Kusatsu hot spring area in Japan using construction and demolition wastes. American Geophysical Union Fall Meeting 2018, Washington D.C., USA, (December 2018)