

桜島火山灰中の重金属元素 (銅, 亜鉛, カドミウムおよび鉛) 濃度

坂元隼雄

〒 891-0132 鹿児島市七ツ島 1-1-10 (一財) 鹿児島県環境技術協会

■ はじめに

火山活動によって環境に放出される火山噴出物は、それぞれの火山において、その質、量が異なることが知られている。一般に火山活動は、短期間に終息するので自然災害として取り扱われるケースが多い。しかし、火山活動が長期間に渡って継続すると深刻な環境問題を引き起こすことが考えられる(鎌田, 1975)。

昭和 30 年 (1955) 10 月に活動を開始した桜島火山南岳 (図 1) は、一時、終息するかみえたが、昭和 47 年 (1972) 9 月から勢いを噴き返し、活発な火山活動を継続し、現在に至っている。

桜島火山南岳の活動から約 60 年間に放出された火山噴出物の総量は、 2×10^8 トン (2 億トン) のオーダーを超えたと推定される(鎌田, 1975; 鎌田・坂元, 1975a-b)。同火山から放出された噴出物(噴石, 火山灰, 火山ガスなど)は、私達の生活にも様々な影響を及ぼしている。同火山の活動による降下火山灰(以後は火山灰と略記する)による農・水産業, 観光業などの被った被害は甚大である。特に南東の風が卓越する春から夏にかけては、火口から約 10 km 離れた鹿児島市の市民生活にも火山灰は多大の影響を与えている。

桜島火山については地質学的並びに岩石学的な研究(山口, 1975)は、以前から行われていた。同火山の活動が長期化し、火山噴出物が環境に与

える影響が懸念され、化学的な研究が行われるようになった(石川, 1973; 鎌田・太田, 1977; 島田・福重ほか, 1979; 鎌田・坂元, 1979, 1980; 鎌田ほか, 1980; 竹下ほか, 1980a-b, 1981, 1985; 石川ほか, 1981; 団野ほか, 1981; 鹿児島県, 1981; 齊藤・及川, 1982)。

本研究は、桜島火山南岳から放出された火山灰中に含まれる重金属元素(銅, 亜鉛, カドミウムおよび鉛)濃度を測定する。また、同火山灰を純水(水道水を銅製の蒸留器で蒸留して得られた蒸留水を硬質ガラス製の蒸留器で再蒸留した水)に一定時間浸せきし、溶出した水溶性の重金属元素(銅, 亜鉛, カドミウムおよび鉛)濃度を調べ、水環境への重金属元素の影響を推定する。

■ 研究概要

昭和 30 年 (1955) 10 月に始まった桜島火山南岳の火山活動は約 60 年(一部休止期間はある)にも渡って活発な火山活動を継続している。火山活動によって放出される火山噴出物には、溶岩, 火山弾, 火山ガス, 火山灰等がある。溶岩・火山弾の影響は、物理的な面が大きい。火山ガスは、



図 1. 約 60 年間も活発な火山活動を続ける桜島火山南岳。

Sakamoto, H. 2014. Concentration of heavy metal elements (copper, zinc, cadmium and lead) in volcanic ashes discharged from the Sakurajima Volcano. *Nature of Kagoshima* 40: 237-246.

☑ The Foundation of Kagoshima Environmental Research and Service, 1-1-10 Nanatsujima, Kagoshima 891-0132, Japan (e-mail: sakamfh@yahoo.co.jp).

ハロゲン化水素 (HF, HCl 等), 二酸化硫黄 (SO_2), 硫化水素 (H_2S) 等が含まれている (小沢, 1965). これらの火山ガス中には, 植物や人体に有害なフッ化水素, 二酸化硫黄や, 水銀などの重金属元素が含まれている (Sakamoto et al., 2003). しかし, 放出される高さが約 1,000 m の山頂火口であり, 風などにより大気中に拡散されるので, その作用は局所的である.

一方, 火山灰は, その季節に卓越する風向, 風速などの気象状況により広範囲に降下し, 堆積する. 火山灰は粒径が細かく, 火山ガス成分 (HF, HCl, SO_2 等) を付着して放出され, 付着火山ガス成分が離脱または水に溶け環境に種々の影響を及ぼす (有川, 1958; 坂元, 1977, 1983, 1994; 小牧・竹下, 1978; 今吉・前田, 1985; 鎌田ほか, 1984). 火山灰は, 水に不溶性のケイ酸塩部分に水溶性の火山ガス成分が付着 (吸着) している. 水圏を通じて環境に影響を及ぼすのは後者である. ケイ酸塩部分も絶対に不溶性というのではなく, 一般の岩石と同様に風化を受けて徐々に種々の成分を放つが, その速度は, 極めて遅いと考えられる.

桜島火山灰の研究に当たり, 研究室には鹿児島第七高等学校の (故) 久保田温郎教授が採取した大正 3 年 (1914) の桜島大噴火の際の火山灰, 鹿児島大学農学部宇田川畏三教授, 同大学理学部の鎌田政明教授などが採取した 1945–1950 年の火山灰が保存されていた. これらの火山灰と昭和 30 年 (1955) に始まった桜島火山南岳の活動により放出された火山灰を採取し, 使用する.

本研究では, 火山灰中の重金属元素を総重金属元素と水溶性の重金属元素とに分けて分析を行う. また, 桜島火山から放出時期を異にした火山灰を採取・分析し, その濃度 (含有量) を求める. しかし, それにも増して把握が困難な問題は火山灰の放出量である. 火山灰の粒度分布は, 常に一様ではなく, 地上の一定点に降下する火山灰を把握しても, 気象条件などによって左右されるので, 火山灰の放出量に結びつけることは困難である. そこで, 桜島を中心とした火山灰の採取地点 (定点) と気象条件, 火山活動の状況などを総合的に

把握し, 統計的な手法を用いて火山灰の放出量を求める. さらに, 採取地点を補う臨時の採取地点で火山灰量を測定する (坂元・鎌田, 1974, 1975a; 鎌田・坂元, 1975b).

火山灰の重金属元素濃度を測定し, それらの平均値 (幾何平均値) と降灰量から重金属元素の放出量を推定する (坂元・鎌田, 1974; 鎌田・坂元, 1975b).

桜島火山南岳は断続的な爆発を繰り返している. このような火山では, 火口内に入って調査し, 火山ガスなどを採取することは多大の危険を伴うので不可能である. 入手できる火山灰に付着して来る火山ガス付着成分を分析することによって火山活動に関する情報を得る試みが行われた (小坂・小沢, 1975a–b; 松本・坂元, 1976; 平林, 1981; 小坂ほか, 1977, 1982; 平林, 1982; Hirabayashi et al., 1982).

また, 著者らは, 薩摩硫黄島火山の硫黄岳火口の火山ガスから重金属元素が放出されていることを報告した (坂元・小沢, 1974; 坂元ほか, 1974; 坂元・鎌田, 1976; 鎌田ほか, 1985). 桜島火山南岳から放出される火山ガス中の重金属元素が火山灰に付着して放出されるかを知る. さらに, 火山灰火山ガス付着重金属元素を含めた研究は, 火山活動を予測する手掛かりとなる可能性がある.

■ 研究の方法

1. 火山灰の大きさ

火山活動によって放出される火山噴出物の中で, 直径が 0.2 mm 以下のものを火山灰と呼び, それよりも大きいものを火山砂とか火山礫として区別される. 本研究で用いた試料は, ほとんどは直径が 0.2 mm 以下のものであり, 一部火山砂 (直径 0.2–4 mm) はメノウ乳鉢ですりつぶして分析する.

2. 火山灰の採取

火山灰は, どんなにガラス戸を締め切っても, 室内に火山灰が進入して来ることは日常良く経験することである. このような火山灰の試料を採取

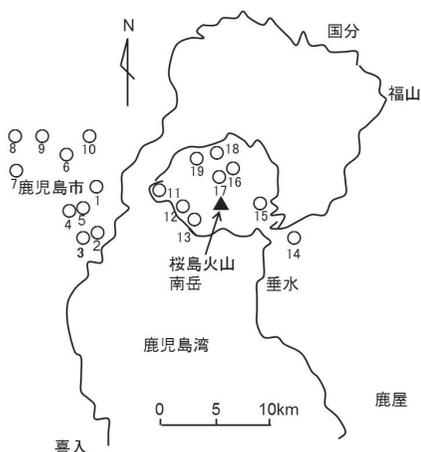


図2. 桜島火山灰の採取地点. 1:城山, 2:荒田, 3:郡元, 4:田上, 5:武, 6:玉里, 7:小山田, 8:油須木, 9:東俣, 10:吉田, 11:袴腰, 12:赤水, 13:有村, 14:牛根, 15:黒神, 16:北岳4号林道, 17:春田山, 18:白浜, 19:西道.

し、放出量に結び付けることは困難な仕事である。そこで、桜島火山南岳を中心として、できるだけ広く火山灰の採取地点を選ぶ。図2は桜島火山灰の採取地点を示す。この中には火山灰が降ってくる地点（爆発の高さ，気象状況などから判断）を予測して自動車で移動し，採取したものも含まれる。

火山灰採取容器は，市販のプラスチック製のケース（40 cm X 70 cm X 20 cm）を使用し，火山灰が降り止むとポリエチレンの袋に入れて持ち帰り，ポリスチロールの容器に入れて保存し，分析に用いる。特に，微量重金属元素を分析する際には，周辺環境からの重金属汚染には十分な注意を払う。また，分析に用いた試料は，雨に濡れていないものを用いる。

3. 火山灰の重金属元素の分析

3-1. 火山灰の総重金属元素の分析

ケイ酸（ SiO_2 ）を多量に含む岩石試料などの前処理法は，湿式酸分解法と溶融解法が広く用いられている。湿式酸分解法は，岩石試料をフッ化水素酸などと混合し，加熱，蒸発乾固した後，希硝

酸または希塩酸等で溶解して分析試料溶液とする方法である（寺島，1971）。また，試料をフタ付き密封テフロン容器の中に入れてフッ化水素酸などを加え，ステンレス製保護容器の中に入れて加熱し，加圧下で揮発性元素を逃がさず短時間に試料を分解するポンプ法が用いられている（Bernas, 1968）。この方法はポンプ法とも言われ揮発性重金属元素の分析には，最も推奨される前処理法である。しかし，分解装置が高価なことなどから，ごく限られた施設でしか用いられていない。溶融解法は，元素によっては用いられるが，多量の試料の試料を用いる微量重金属元素の分析には不向きである。

著者は，塩酸＋フッ化水素酸，硝酸＋フッ化水素酸の組み合わせで火山灰試料 1.00 g を正確に量り取って用いる。この際，難溶性のフッ化物が生成するので，これを完全に溶かすには白金ルツボ等に移し，過塩素酸を加えて蒸発乾固が必要である。

本研究では，火山灰試料 1.00 g を白金ルツボに正確に量り取り，過塩素酸＋フッ化水素酸を加えて約 300℃ のサンドバス上で蒸発乾固する。さらに，白金ルツボをサンドバスから降ろし，冷却してから硝酸（1：1）で十分に浸せきした後，純水を用いてビーカーに内容物に移し，容量を約 500 ml とする。その後，クエン酸二アンモニウム溶液を加えて鉄，アルミニウムなどをマスキングし，フェノールフタレイン溶液を滴下し，アンモニア水（1：1）で pH 8-8.5 に調整する。この水溶液を分液ロートに移し，ジチゾン・クロロホルム溶液を加え，振とう・抽出を繰り返し，クロロホルム相を小型ビーカーに集める。クロロホルム相に硝酸と過塩素酸を加え，サンドバス上でクロロホルムを蒸発，ジチゾン分解し，蒸発乾固する。その後，サンドバスから下ろし，冷やしてから 0.1 N 過塩素酸溶液で溶かし，原子吸光度法により銅，亜鉛，カドミウムおよび鉛濃度を測定する（坂元，1975）。また，表1の分析結果は火山灰を 110℃ で 2 時間乾燥した時の水分減少量を求め，110℃ 乾燥重量当りに換算してある。

表 1. 桜島火山灰の重金属元素（銅，亜鉛，カドミウムおよび鉛）等の分析結果.

整理 番号	採取地点等	年月日	総重金属元素濃度 ^{*1}				水溶性重金属元素濃度 ^{*2}				
			Cu	Zn	Cd	Pb	pH	Cu	Zn	Cd	Pb
			mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg		mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
1	第七高校庭（城山）	Jan. 14. 1914	12.5	83.0	0.26	14.8	5.9	0.41	1.25	0.100	<0.10
2	鹿児島大学（荒田）	Aug. 20. 1945	21.2	76.3	0.09	10.5	5.2	0.20	1.15	0.010	<0.10
3	牛根（垂水市）	Apr. 19. 1946	15.5	87.6	0.15	12.3	5.7	0.53	0.80	0.020	<0.10
4	鹿児島大学（荒田）	May. 06. 1946	14.5	83.5	0.24	16.9	5.9	0.25	59.60	0.080	<0.10
5	鹿児島大学（荒田）	Jul. 25. 1950	6.4	129.0	0.21	13.1	4.3	1.11	54.60	0.080	<0.10
6	鹿児島大学（荒田）	Aug. 09. 1950	9.8	99.3	0.14	18.3	4.4	0.81	99.60	0.140	<0.10
7	有村（桜島）	Oct. 15. 1955	13.9	73.5	0.23	12.0	4.1	2.45	11.50	0.190	<0.10
8	富永（鹿児島市）	Oct. 1955	7.0	76.3	0.20	13.8	4.1	1.00	4.30	0.050	<0.10
9	赤水（桜島）	Jun. 19. 1958	12.6	83.7	0.08	10.2	5.8	0.10	0.30	0.010	<0.10
10	白浜（桜島）	Oct. 30. 1958	15.1	83.5	0.14	10.4	5.5	0.27	0.37	0.010	<0.10
11	田上（鹿児島市）	Apr. 08. 1973	15.0	70.0	0.23	9.8	4.8	3.50	3.56	0.055	<0.10
12	田上（鹿児島市）	Aug. 13. 1973	11.7	68.8	0.25	15.4	5.7	0.09	0.80	0.060	<0.10
13	白浜～松浦（桜島）	Aug. 18. 1973	11.5	64.8	0.27	6.6	5.1	0.98	3.83	0.090	<0.10
14	白浜（桜島）	Aug. 31. 1973	12.4	73.1	0.27	14.0	5.5	0.14	4.36	0.050	<0.10
15	白浜（桜島）	Aug. 31. 1973	11.0	66.6	0.12	12.7	5.2	0.05	0.10	0.010	<0.10
16	鹿児島大学（郡元）	Feb. 01. 1974	28.8	90.5	0.11	17.1	6.3	0.25	0.52	0.010	<0.10
17	鹿児島大学（郡元）	Mar. 09. 1974	22.2	84.9	0.10	12.2	5.9	0.16	2.40	0.010	<0.10
18	鹿児島大学（郡元）	May. 05. 1974	17.2	80.6	0.16	18.1	5.9	0.11	2.76	0.020	<0.10
19	鹿児島大学（郡元）	May. 10. 1974	28.3	92.3	0.20	24.6	6.4	0.32	0.70	0.010	<0.10
20	鹿児島大学（郡元）	May. 13. 1974	18.0	82.2	0.17	15.2	6.3	0.12	2.50	0.020	<0.10
21	西道（桜島）	Jun. 15. 1974	13.5	76.9	0.10	11.5	5.6	0.07	0.54	0.010	<0.10
22	京都大観測所（春田山）	Jun. 15. 1974	13.3	71.9	0.11	11.5	5.0	0.20	1.38	0.020	<0.10
23	小山田（鹿児島市）	Jun. 16. 1974	13.3	77.5	0.13	12.0	5.7	0.02	1.13	0.010	<0.10
24	西道（桜島）	Jun. 16. 1974	12.9	75.5	0.18	11.5	5.0	0.14	1.77	0.040	<0.10
25	西道（桜島）	Jun. 16. 1974	14.3	85.7	0.10	11.8	5.1	0.77	0.66	0.010	<0.10
26	西道（桜島）	Jun. 26. 1974	13.5	61.9	0.19	9.2	5.0	1.40	1.74	0.038	<0.10
27	西道（桜島）	Jul. 02. 1974	13.7	68.1	0.17	9.9	4.9	2.99	1.98	0.035	<0.10
28	京都大観測所（春田山）	Jul. 03. 1974	13.4	63.7	0.15	4.7	4.9	4.20	4.29	0.047	<0.10
29	小山田（鹿児島市）	Jul. 04. 1974	13.7	70.1	0.16	9.9	5.2	3.37	1.35	0.027	<0.10
30	京都大観測所（春田山）	Jul. 04. 1974	13.1	69.0	0.09	9.4	5.4	1.32	0.33	0.017	<0.10
31	西道（桜島）	Jul. 05. 1974	12.4	58.1	0.17	7.0	5.6	1.19	0.83	0.022	<0.10
32	小山田（鹿児島市）	Jul. 05. 1974	12.9	62.7	0.14	6.4	5.8	0.40	1.94	0.012	<0.10
33	東俣（鹿児島市）	Jul. 05. 1974	11.8	36.7	0.13	4.2	5.3	1.79	0.69	0.045	<0.10
34	油須木（鹿児島市）	Jul. 05. 1974	12.6	57.2	0.09	7.9	5.6	0.39	0.26	0.012	<0.10
35	東俣（鹿児島市）	Jul. 05. 1974	12.9	66.9	0.11	8.5	5.3	1.85	0.77	0.020	<0.10
36	西道（桜島）	Jul. 31. 1974	14.2	61.3	0.14	5.9	5.4	2.25	0.55	0.028	<0.10
37	北岳4合林道（桜島）	Aug. 18. 1974	11.7	65.3	0.33	12.2	5.3	0.47	1.92	0.078	<0.10
38	鹿児島大学（郡元）	Oct. 25. 1974	13.7	32.0	0.27	5.1	5.0	2.54	4.10	0.195	<0.10
39	京都大観測所（春田山）	Dec. 16. 1974	12.7	66.3	0.21	9.8	5.4	1.42	1.58	0.068	<0.10
40	西道（桜島）	Dec. 22. 1974	17.7	72.7	0.19	8.4					
41	京都大観測所（春田山）	Dec. 27. 1974	14.9	75.4	0.13	8.6	5.4	0.22	0.18	0.007	<0.10
42	京都大観測所（春田山）	Dec. 31. 1974	20.9	83.4	0.09	6.6	5.7	0.09	0.05	0.005	<0.10
43	京都大観測所（春田山）	Mar. 01. 1975	15.5	75.3	0.15	9.7	5.8	1.40	0.99	0.063	<0.10
44	黒神（桜島）	Mar. 02. 1975	15.1	69.6	0.12	9.4	4.7	3.95	3.98	0.045	<0.10
45	有村（市桜島壮）	Mar. 07. 1975	15.2	157.0	0.12	18.2	5.4	2.29	2.98	0.045	0.25
46	有村（市桜島壮）	Mar. 07. 1975	13.3	80.3	0.09	10.1	5.8	0.19	0.39	0.012	<0.10
47	有村（市桜島壮）	Mar. 08. 1975	13.7	90.7	0.09	9.7	5.7	0.17	0.24	0.007	<0.10
48	西道（桜島）	Mar. 08. 1975	14.7	79.4	0.11	10.5	5.5	0.86	1.43	0.049	<0.10
49	西道（桜島）	Apr. 07. 1975	12.5	73.0	0.09	10.4	5.2	0.85	1.88	0.025	<0.10
50	西道（桜島）	Apr. 26. 1975	14.3	144.0	0.11	10.4	5.5	2.30	1.82	0.032	<0.10
51	田上（鹿児島市）	May. 25. 1975	16.7	95.0	0.11	9.0	5.6	0.68	1.26	0.030	<0.10
52	西道（桜島）	Jun. 12. 1975	14.9	70.6	0.10	8.6	4.9	3.85	1.79	0.030	<0.10
53	西道（桜島）	Jun. 13. 1975	13.7	70.4	0.09	8.0	4.9	2.32	1.93	0.033	<0.10
54	西道（桜島）	Aug. 09. 1975	13.0	67.6	0.10	9.8	4.6	2.62	2.12	0.050	<0.10
55	西道（桜島）	Aug. 10. 1975	13.8	62.7	0.10	8.3	4.8	3.47	1.22	0.042	<0.10
56	西道（桜島）	Sept. 21. 1975	15.0	88.3	0.11	10.8	5.0	4.95	1.14	0.043	<0.10

*1, *2: 110°C, 6時間乾燥重量ベース.

3-2. 火山灰の水溶性重金属元素の分析

環境中に放出された火山灰で、すぐに影響を及ぼす成分は水溶性重金属元素である。火山灰中にはフッ化水素、塩化水素、二酸化硫黄等の水に溶けて酸性を示す火山ガス成分が付着しており、水に溶けるとかなり低いpHを示すものがある(表1, 2を参照)。

火山灰 5.00 g を正確に量り取り、共栓付の三角フラスコに入れ、純水 500 ml を加えて $20 \pm 2^\circ\text{C}$ の恒温室で 2 日間浸せきした後、 $0.45 \mu\text{m}$ のミリポアフィルターを用いて吸引口過をする。その口液を pH 調整後、ジチゾン-クロロホルム溶液を用いて重金属元素を抽出し、3-1 に示した手順で水溶性の重金属元素の濃度(含有量)を求める(坂元, 1975)。

また、分析結果は降下火山灰を 110°C で 2 時間乾燥した時の水分減少量を求め、 110°C 乾燥重量当りに換算してある。

■ 結果と考察

1. 火山灰の総重金属元素濃度

大正 3 年 (1914) 1 月 14 日の桜島火山大爆發時の火山灰、昭和 20 年 (1945) - 昭和 25 年 (1950) の火山灰が保存されている。これらの火山灰で量的にあるものと、昭和 48 年 (1973) 4 月以降に著者らが採取した試料を合わせた 56 個の火山灰について総重金属元素濃度の分析を行った。その分析結果は表 1 に示す。

火山灰中の総銅濃度の濃度範囲は $6.4\text{--}28.8 \text{ mg/kg}$ 、算術平均値 (X_A) は 14.4 mg/kg 、幾何平均値 (X_G) は 14.0 mg/kg と、その濃度範囲は広いが、平均値の差は小さい。火山灰中の総亜鉛濃度の濃度範囲は $32.0\text{--}157 \text{ mg/kg}$ 、算術平均値 (X_A) は 77.4 mg/kg 、幾何平均値 (X_G) は 75.1 mg/kg と、その濃度範囲は広いが、平均値の差は小さい。火山灰中の総カドミウム濃度の濃度範囲は 0.08--

表 2. 桜島火山灰の水溶性重金属元素(銅, 亜鉛, カドミウムおよび鉛)等の分析結果。

整理番号	採取地点等	年月日	pH	水溶性重金属濃度*			
				Cu mg/kg	Zn mg/kg	Cd mg/kg	Pb mg/kg
57	郡元 (鹿児島大学)	Mar. 28. 1988	4.80	1.10	4.50	0.07	<0.10
58	袴腰 (桜島)	May. 24. 1988	4.30	3.62	2.25	0.04	<0.10
59	郡元 (鹿児島大学)	May. 26. 1988	4.61	2.99	0.40	0.02	<0.10
60	玉里 (鹿児島市)	May. 27. 1988	4.50	4.43	2.35	0.01	<0.10
61	郡元 (鹿児島大学)	Jun. 15. 1988	4.79	0.74	0.35	0.01	<0.10
62	玉里 (鹿児島市)	Jun. 20. 1988	4.35	4.69	2.15	0.03	<0.10
63	玉里 (鹿児島市)	Jun. 22. 1988	4.40	3.20	3.00	0.06	<0.10
64	郡元 (鹿児島大学)	Aug. 01. 1988	5.25	0.22	1.10	0.04	<0.10
65	玉里 (鹿児島市)	Aug. 06. 1988	4.24	1.72	4.35	0.02	<0.10
66	郡元 (鹿児島大学)	Sept. 03. 1988	4.45	0.15	4.60	0.12	<0.10
67	郡元 (鹿児島大学)	Jul. 17. 1994	5.32	1.14	8.35	0.10	0.15
68	郡元 (鹿児島大学)	Jul. 18. 1994	5.22	1.02	22.90	0.11	0.17
69	郡元 (鹿児島大学)	Aug. 17. 1994	4.47	3.06	9.50	0.12	0.17
70	郡元 (鹿児島大学)	Aug. 19. 1994	4.88	2.61	5.50	0.16	0.12
71	郡元 (鹿児島大学)	Aug. 20. 1994	5.49	0.59	4.30	0.10	0.06
72	郡元 (鹿児島大学)	Aug. 30. 1994	5.81	0.10	3.40	0.02	0.12
73	郡元 (鹿児島大学)	Aug. 31. 1994	5.83	0.12	3.25	0.04	0.10
74	郡元 (鹿児島大学)	Nov. 12. 1994	5.86	0.51	8.30	0.10	0.30
75	武 (鹿児島市)	May. 18. 1995	5.14	1.55	7.15	0.15	0.60
76	春田山 (桜島)	Aug. 24. 1995	4.46	3.41	3.05	0.15	0.50
77	吉田 (鹿児島市)	Aug. 25. 1995	4.62	2.88	3.75	0.09	0.66
78	吉田 (鹿児島市)	Oct. 27. 1995	5.64	0.23	12.50	0.08	0.50
79	武 (鹿児島市)	Oct. 28. 1995	4.73	2.38	3.10	0.13	0.08
80	郡元 (鹿児島大学)	Jun. 09. 1999	4.96	0.56	3.75	0.12	0.32
81	郡元 (鹿児島大学)	Jun. 10. 1999	4.50	0.85	2.85	0.15	0.22
82	郡元 (鹿児島大学)	Aug. 04. 1999	4.85	3.18	3.15	0.05	1.04
83	郡元 (鹿児島大学)	Oct. 25. 1999	5.10	0.27	2.20	0.04	0.54

*: 110°C , 6 時間乾燥重量ベース。間乾燥重量ベース。

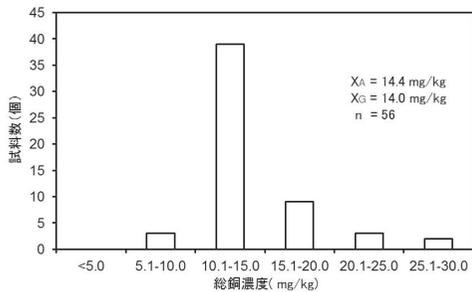


図3-1. 桜島火山灰の総銅濃度と試料数。X_A:算術平均値, X_G:幾何平均値, n:試料数。

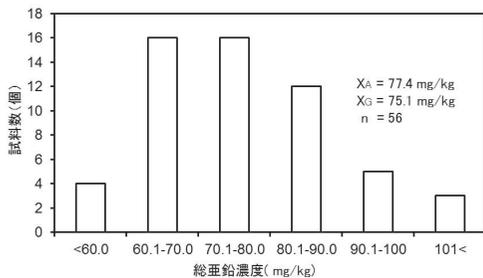


図3-2. 桜島火山灰の総亜鉛濃度と試料数。X_A:算術平均値, X_G:幾何平均値, n:試料数。

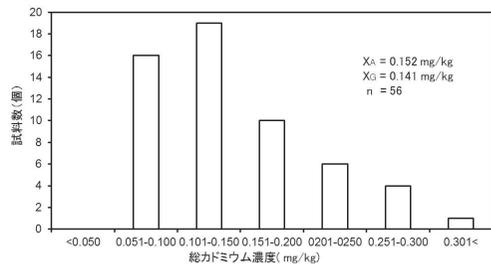


図3-3. 桜島火山灰の総カドミウム濃度と試料数。X_A:算術平均値, X_G:幾何平均値, n:試料数。

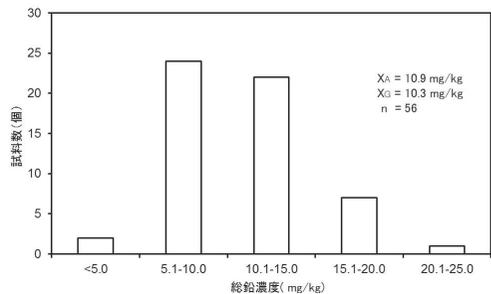


図3-4. 桜島火山灰の総鉛濃度と試料数。X_A:算術平均値, X_G:幾何平均値, n:試料数。

0.27 mg/kg, 算術平均値 (X_A) は 0.152 mg/kg, 幾何平均値 (X_G) は 0.141 mg/kg である。総カドミウムの濃度範囲は狭い範囲にある。火山灰中の総鉛濃度の濃度範囲は 4.2–24.6 mg/kg, 算術平均値 (X_A) は 10.9 mg/kg, 幾何平均値 (X_G) は 10.3 mg/kg と、濃度範囲は広いが、その平均値の差は小さい。

桜島火山灰中の銅, 亜鉛, カドミウムおよび鉛の総濃度は (表 1) 放出された時期による濃度差は特定の試料を除いて少ない。桜島火山灰 (56 個) の総重金属元素濃度の頻度分布は図 3-1 ~ 3-4 に示す。これらのグラフは、桜島火山灰中の重金属元素 (銅, 亜鉛, カドミウムおよび鉛) の総濃度は正規分布に近いことを示している。

2. 火山灰の水溶性重金属元素濃度

桜島火山灰 (82 個) を純水に浸せき (5.00 g/500 ml, 20 ± 2℃の恒温室で 2 日間) した時の重金属元素 (銅, 亜鉛, カドミウムおよび鉛) の溶出結果を表 1, 2 に示す。また、水溶性重金属元素 (銅, 亜鉛, カドミウムおよび鉛) 濃度の頻度

分布は図 4-1 ~ 4-4 に示す。

桜島火山灰中の水溶性銅の濃度範囲は 0.02–4.95 mg/kg と広く、算術平均値 (X_A) は 1.43 mg/kg, 幾何平均値 (X_G) は 0.74 mg/kg, 水溶性亜鉛の濃度範囲は 0.05–99.6 mg/kg, 算術平均値 (X_A) は 5.34 mg/kg, 幾何平均値 (X_G) は 1.92 mg/kg, 水溶性カドミウムの濃度範囲は 0.005–0.195 mg/kg と狭い範囲にあり、算術平均値 (X_A) は 0.054 mg/kg, 幾何平均値 (X_G) は 0.036 mg/kg である。水溶性鉛の濃度範囲は <0.010–1.04 mg/kg 極めて広く、算術平均値 (X_A) は 0.33 mg/kg, 幾何平均値 (X_G) は 0.24 mg/kg である。これらの重金属元素の中で鉛は純水中への溶出は極めて少ない。

また、分析に用いた純水の pH は 5.5 ~ 5.6 である。純水に火山灰 (5.00 g/500 ml) を浸せきした時の溶出液の pH の範囲は 4.1–6.4 で算術平均値 (X_A) は 5.19, 幾何平均値 (X_G) は 5.16 であり両者の値にはほとんど差がない。

さらに、火山灰溶出液の pH と試料数との関係は図 5 に示す。特に、溶出した重金属元素濃度と pH の関係を見ると、pH が 5 以下を示すものに銅

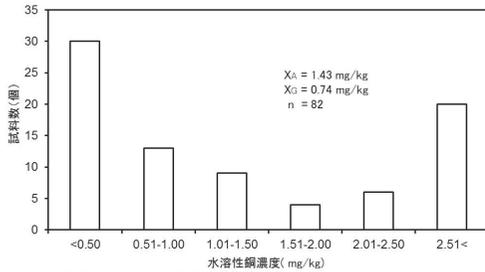


図4-1. 桜島火山灰の水溶性銅濃度と試料数. X_A : 算術平均値, X_G : 幾何平均値, n : 試料数.

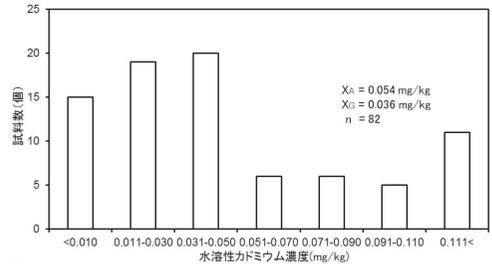


図4-3. 桜島火山灰の水溶性カドミウム濃度と試料数. X_A : 算術平均値, X_G : 幾何平均値, n : 試料数.

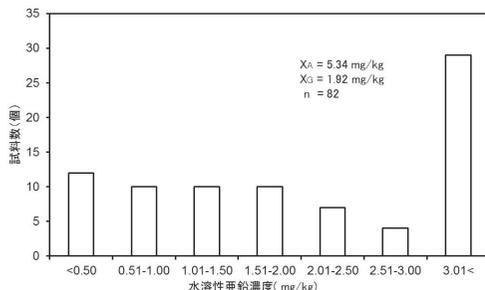


図4-2. 桜島火山灰の水溶性亜鉛濃度と試料数. X_A : 算術平均値, X_G : 幾何平均値, n : 試料数.

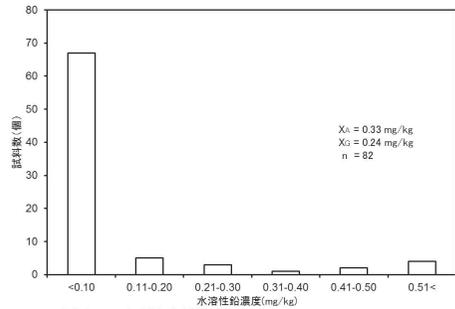


図4-4. 桜島火山灰の水溶性鉛濃度と試料数. X_A : 算術平均値, X_G : 幾何平均値, n : 試料数.

0.81–4.95 mg/kg, 亜鉛 1.14–99.6 mg/kg, カドミウム 0.030–0.195 mg/kg の重金属元素が溶出している。しかし、鉛は浸せき後の口液の pH が 4.1–5.0 の範囲にあっても 0.10 mg/kg 以下の溶出という結果を得たものがある。このことは鉛イオンと共存する硫酸イオン [火山ガス (SO_2) 由来] が鉛と難溶性の塩を形成し、0.45 μm のミリポアフィルターを通過できない粒子となっていることが考えられる。

桜島火山南岳から放出された火山噴出物 (火山灰) の総重金属元素濃度は、放出された時期によって変動が認められるものがある。また、同一時期に放出された火山灰の中にも重金属元素濃度にかんがりの変動が認められるものが存在する。また、水溶性重金属元素の溶出濃度範囲は、亜鉛ではかなり広いことが分かった。このことは、火山灰の重金属元素濃度が一定の組成でないことを表している。

火山灰の生成過程は極めて複雑で、同一火山から放出されたものでも時期、粒子の口径の大小や火山ガスとの接触時間などにより組成を異にす

るものがある。火山灰は、その火山を構成する既存の岩石が爆発の際に機械的に破碎されたものと、マグマに直接由来するもの、岩石が火山ガスによって長年に渡って変質を受けたものがある。

また、火山灰は火山ガス中の揮発重金属元素などが付着した混合物である。爆発の規模などにより火山灰の粒子の口径にはかなりの幅がある。粒子の口径の大小、比重の大小、風速などによって分別が起こり、各種重金属元素濃度に差異が生じると考えられる。

また、火山活動または活動を長期間停止し最初に放出された火山灰中には、その後に続いて放出された火山灰中の水銀濃度は著しく異なる例が浅間山などの火山灰に見出されている (小坂ほか, 1973; 松本・坂元, 1976)。

桜島の大正噴火で流出した溶岩 (2 個) を粉碎し、メノウ乳鉢ですりつぶし、火山灰と同一条件で純水に浸せきした。その溶出重金属元素は、銅 0.02–0.03 mg/kg, 亜鉛 0.26–0.27 mg/kg, カドミウム 0.01 mg/kg 以下、鉛 0.10 mg/kg 以下であった。火山灰中の水溶性重金属元素は、溶岩 (既流出)

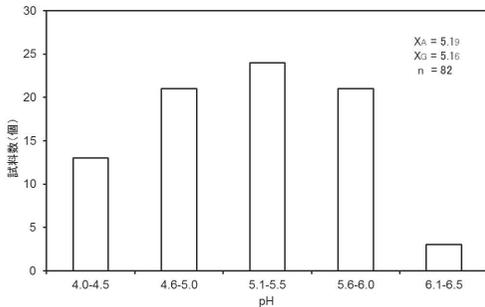


図5. 桜島火山灰の溶出液のpHと試料数。X_A:算術平均値, X_G:幾何平均値, n:試料数。

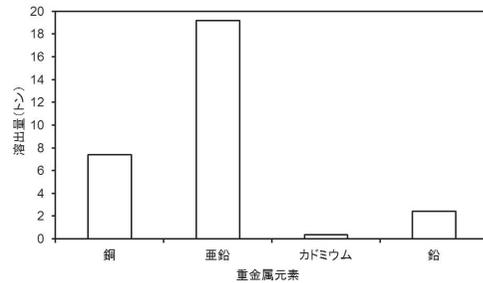


図6. 桜島火山灰が年間1,000万トン放出された時の重金属元素の水圏への溶出量。

とは異なっている。

火山灰から銅、亜鉛、カドミウムおよび鉛などの重金属元素が水圏にどの程度溶出するかを算定するには、各時期の周辺環境からの汚染を受けていない、濡れていない火山灰を広く集めて分析し、火山灰放出量を交えた統計的な取扱いが必要である。

また、桜島火山南岳火口から放出された火山灰は、一般の岩石と同様に風化を受け、徐々に種々の重金属元素を水圏に放出する。火山灰の一定期間内の水溶性重金属元素の溶出量の結果から、水圏への寄与に関する基礎資料が得られる。

3. 火山灰放出量と火口からの距離

桜島火山の活動によって放出された火山灰量を正確に把握することは困難な仕事であることは前述した。火山灰の放出量については、吉留道哉や村山広道が採取地点を桜島内に7地点、大隈半島に5地点を置き、降灰量を測定している(吉留, 1974; 鹿児島工業高等学校化学愛好会, 1975; 村山・鎌田, 1975)。

また、鎌田、江藤、村山は、桜島火山南岳の火口を中心として同心円を描き、その周辺の単位面積に降下した火山灰量と距離の関係を調べ、火山灰放出量が距離に関して指数関数的に減少することを見出し、このことを利用し、火山灰放出量を報告している(鎌田・坂元, 1975a-b; 村山・鎌田, 1975)。これらの火山灰放出量をもとにして水圏への重金属元素の溶出量を算定する。

桜島火山南岳から放出された火山灰の水圏への影響

桜島火山南岳火口から火山灰、噴石や火山ガスなどが放出されている。火山灰の放出量について鎌田は1955-1975までの約20年間に 1×10^8 トンが放出された推定している(鎌田, 1975; 鎌田・坂元, 1975b)。また、江藤は鹿児島県が県内55ヶ所に設置した降灰観測点での測定結果を用いて、1978年6月以降の降灰量を推定している(江藤, 1981)。その結果は、1978年6月から1981年3月までの算定降灰量は約2,500万トンと報告している。

江藤による火山灰の総放出量は、1年当たりに換算すると882万トンとなる。仮に、1955年以来、1年間に降灰量が1,000万トン放出されたとすれば火山灰から水圏に溶出する銅、亜鉛、カドミウムおよび鉛の量は82個の火山灰水溶性重金属元素の分析結果(幾何平均値)より計算できる。その結果は、図6に示す(幾何平均値を用いた理由は、自然界における元素の濃度分布は対数正規分布であると言われている)。桜島火山灰から1年間に銅が7.4トン、亜鉛が19.2トン、カドミウムが0.36トンおよび鉛2.4トンが水圏に溶出することになる。

また、1955-2001年までの46年間に桜島火山南岳は約7,500回の爆発を繰り返している。これは1年当たりに換算すると約160回爆発したことになる。そこで、1回当たりの爆発から放出された火山灰量から水圏に溶出する各種重金属元素量に換算すると、銅46.3kg、亜鉛120kg、カドミ

ウムが 2.3 kg および鉛が 15 kg 溶出したことになる。

著者らは、霧島火山地域から、同地域を貫流して北部鹿児島湾に流入する河川、同地域の温泉水中の重金属元素濃度並びに負荷量を算定する試みをした。その結果は、重金属元素濃度の約 2% が温泉水由来とした（鎌田・坂元, 1973; 坂元・鎌田, 1975b）。温泉水由来のもの他に供給源は、降水中に含まれるもの、広義の火山噴出物（過去に噴出した溶岩等からの溶出、変質物からの溶出等）、現在活動している桜島火山南岳から放出された火山灰に由来するものなどが考えられる。

■ あとがき

桜島火山南岳のような活発な火山活動を継続している火山では、火口内に入って、火山ガス・火山灰などの火山噴出物を直接採取することは危険を伴う。このような火山では、安全に入手できる試料の一つである火山灰に付着してくる成分（揮発性重金属元素）に注目した研究を行った。その結果、過去・現在の桜島火山の活動によって放出された火山灰中の重金属元素（銅、亜鉛、カドミウムおよび鉛）について知見を得ることができた。

桜島の火山活動が長期化すれば、これらの重金属元素が水圏に入り生態系に何らかの影響を及ぼすことが考えられる。1914 年 1 月（大正の大噴火）から 100 年を迎えた今、今後予想される桜島火山の大噴火に向けた火山災害への備えが求められる。

■ 謝辞

本研究を行うに当たり、火山灰の採取にご協力いただいた鹿児島郡西桜島町の酒匂鉄子様、鹿児島市小山田町の甲斐久子様、垂水の迫田淳一様、京都大学桜島観測所の諸氏をはじめ多くの方々に深謝する。また、鹿児島大学理学部化学科の中村清人・竹下祐一郎・小松紀枝・小山田誠一郎学士、同学部地球環境科学科の岡山かおり修士には、火山灰の採取、分析等で多大なご協力を得た。ここに記して、お礼を申し上げる。また、本研究を行

うに際しては鹿児島県育英財団のご援助をいただいた。厚くお礼申し上げます。

■ 引用文献

- 有川貞清. 1958. 桜島火山活動に関する中毒学的研究, 鹿児島大学医学雑誌, 10, 1556-1564.
- Bernas, B. 1968. A new method for decomposition and comprehensive analysis of silicates by atomic spectrometry. *Analytical Chemistry*, 40, 1682-1686.
- 江藤庸夫. 1981. 桜島火山から放出された降下火山灰量について, 鹿児島県地震火山調査研究協議会, 23-29.
- 団野皓文・鎌田政明・西山安夫・坂元隼雄. 1981. 桜島火山灰中の ^{40}K の分析. *Radioisotopes*, 30, 599-601.
- 平林順一. 1981. 桜島における火山ガスの成分変化と火山活動. 京都大学防災研究所年報, (24), 11-20.
- 平林順一. 1982. 桜島火山の地球化学. 火山, 第 2 集, 27, 293-309.
- Hirabayashi, J., Ossaka, J. and Ozawa, T. 1982. Relationship between volcanic activity and chemical composition of volcanic gases — A case study on the Sakurajima Volcano. *Geochemical Journal*, 16, 11-21.
- 石川秀雄. 1973. 桜島の火山灰と微量成分. 鹿児島地理学会紀要, 21, 33-34.
- 石川秀雄・江頭庸夫・田中良和・植木真人. 1981. 桜島火山, 自然災害特別研究成果, 153-179.
- 今吉盛男・前田 滋・竹下寿雄. 1985. 桜島の降灰調査 (II), 降灰量と SO_2 他 2, 3 の降下成分について. 大気汚染学会誌, 20, 128-138.
- 鹿児島県. 1981. 桜島火山灰の化学分析と降下火山灰量, 鹿児島県地震火山調査研究協議会, 1-29.
- 鹿児島県立鹿児島工業高等学校化学愛好会. 1975. 桜島火山噴出物について (第 1 報), 1-18.
- 鎌田政明. 1975. 火山活動と地球環境. 火山, 第 2 集, 20, 特別号, 355-362.
- 鎌田政明・太田一也. 1977. 第 2 回桜島火山の集中観測報告書, 98-104.
- 鎌田政明・太田一也・松尾綱道. 1980. 第 3 回桜島火山の集中総合観測報告書, 91-97.
- 鎌田政明・坂元隼雄. 1973. 霧島火山地域から河川を経由して流下する火山噴出物の量 (続) 同火山地域の温泉水の亜鉛, 銅, 鉛, カドミウム等の含有量. 日本温泉科学会講演要旨, 温泉科学, 24, 102.
- 鎌田政明・坂元隼雄. 1974. 火山活動による環境への物質の放出 (続) 火山灰の放出にともなう重金属の放出量, 日本化学会九州・中国四国支部講演予稿集, 41.
- 鎌田政明・坂元隼雄. 1975a. 最近 20 年間の桜島火山周辺への火山灰の放出量 (演旨). 火山, 第 2 集, 20, 122.
- 鎌田政明・坂元隼雄. 1975b. 1914 年桜島火山活動時の火山灰の放出量と鹿児島市に降下した火山灰の化学組成. 日本化学会地球化学討論会講演要旨集, 35.
- 鎌田政明・坂元隼雄. 1979. 火山活動にともなう水銀の放出を利用する火山活動の予知. 文部省科学研究費特定研究, 第 16 回自然災害科学総合シンポジウム講演論文集, 621-622.
- 鎌田政明・坂元隼雄. 1980. 桜島における大気中の水銀含有量の連続観測とそれによって火山活動の消長を把握しようとするところみ. 第 3 回桜島火山の集中総合観測報告書, 98-104.

- 鎌田政明・坂元隼雄・坂元隆巳・大西富雄. 1984. 桜島火山活動と化学的情報, 桜島地域学術調査協議会調査研究報告, 27-34.
- 鎌田政明・小沢竹二郎・村上悠紀雄・吉田 稔(編). 1985. 地熱流体の化学—環境科学の視点から. 東京大学出版会, 1-11.
- 小牧高志・竹下寿雄. 1978. 鹿児島市の大気汚染(その5), 鹿児島大学工学部研究報告, 81-88.
- 松本幡郎・坂元隼雄. 1976. 1974-1975年阿蘇火山噴出物について, 日本火山学会1976年度秋季大会講演要旨, 火山, 第2集, 21, 205.
- 村山広道・鎌田政明. 1975. 桜島火山の火山灰の化学的性状に関する研究(1)(演旨). 火山, 第2集, 20, 179.
- 小坂丈予・平林順一・小沢竹二郎・君島克憲. 1977. 桜島火山噴出ガス成分の連続測定と活動状況の推定—特に湿式法による測定結果—, 第2回桜島火山の集中総合観測, 68-80.
- 小坂丈予・平林順一・小沢竹二郎. 1982. 噴気ガス成分による桜島火山の活動状況の推定(4). 第4回桜島火山の集中総合観測, 69-76.
- 小坂丈予・小沢竹二郎. 1975a. 1975年2~3月桜島火山の総合調査, 6, 火山ガス(演旨). 火山, 第2集, 20, 129.
- 小坂丈予・小沢竹二郎. 1975b. 桜島火山噴出ガスの成分の観測と活動状況, 桜島火山の総合調査報告, 62.
- 小坂丈予・小沢竹二郎・大平洋子・富田 毅・坂元隼雄. 1973. 浅間山1973年活動における噴出物と噴火様式(その1)(演旨). 火山, 第2集, 18, 108.
- 小沢竹二郎. 1965. 火山ガス. 火山, 第2集, 10, 10周年特集号, 221-232.
- 斉藤浩子・及川紀久雄・坂元隼雄・鎌田政明. 1982. イオンクロマトグラフィーによる火山灰可溶性成分の迅速分析. 地球化学, 16, 43-47.
- 坂元隼雄. 1975. 桜島火山における降下火山灰の微量元素成分(銅, 亜鉛, カドミウム, 鉛, 水銀)の化学的研究. 鹿児島県育英財団報告書, 1-66.
- 坂元隼雄. 1977. 降下火山灰の付着微量元素成分を利用する火山発散物全体像の把握の研究. 鹿児島県育英財団報告書, 1-53.
- 坂元隼雄. 1983. 桜島降下火山灰中の微量元素成分の化学的研究. 鹿児島県育英財団報告書, 1-77.
- 坂元隼雄. 1994. 桜島火山南岳から放出された降下火山灰の水溶性成分の地球化学的研究. 鹿児島科学研究所研究報告, (5), 11-20.
- 坂元隼雄. 2008. 水銀汚染と地球環境—火山起源の水銀—, 地球環境, 13, 237-244.
- Sakamoto, H., Fujita, S., Tomiyasu, T. and Anazawa, K. 2003. Mercury concentrations in fumarolic gas condensates and mercury chemical forms in fumarolic gases. Bull. Volcanol. Soc. Japan, 48, 27-33.
- 坂元隼雄・鎌田政明. 1974. 火山活動による環境への物質の放出—火山灰の微量元素成分. 第11回化学関連支部合同九州大会講演予稿集, 26.
- 坂元隼雄・鎌田政明. 1975a. 火山発散物中の重金属元素の分布(演旨). 火山, 第2集, 20, 188-189.
- 坂元隼雄・鎌田政明. 1975b. 錦江湾(鹿児島湾)に流入する河川経由の物質移動量(その2), 霧島火山地域から河川を経由して流下する火山噴出物—とくに温泉水由来の重金属の量. 鹿児島大学理学部紀要, 8, 99-109.
- 坂元隼雄・鎌田政明. 1976. 火山発散物中の重金属の分析法. 第37回分析化学討論会講演要旨, 195.
- 坂元隼雄・小沢竹二郎. 1974. 薩摩硫黄島の火山ガスの重金属含有量(演旨). 火山, 第2集, 19, 48.
- 坂元隼雄・小沢竹二郎・鎌田政明. 1974. 薩摩硫黄島の火山ガス中の微量元素(その2) 親銅元素(Cu, Zn, Cd, Pb)の含有量. 日本化学会地球化学討論会講演要旨, 176.
- 島田欣二・福重安雄・重信 学. 1980. 桜島降灰の性質. 鹿児島大学工学部研究報告, 22, 133-138.
- 竹下寿雄・前田 滋・永田実秋. 1980a. 桜島その他の火山灰に含まれる二三の微量元素成分について. 大気汚染学会誌, 15, 298-305.
- 竹下寿雄・前田 滋・下原孝彰. 1979. 鹿児島市および桜島の大気汚染(降灰)調査(第1報). 鹿児島大学工学部研究報告, 21, 137-159.
- 竹下寿雄・前田 滋・西牟田幸治・今吉盛男. 1980b. 鹿児島市および桜島の大気汚染(降灰)調査(第2報). 鹿児島大学工学部研究報告, 22, 139-155.
- 竹下寿雄・前田 滋・今吉盛男・早水裕之. 1981. 鹿児島市および桜島の大気汚染(降灰)調査(第3報). 鹿児島大学工学部研究報告, 23, 133-151.
- 竹下寿雄・前田 滋・今吉盛男. 1985. 鹿児島市および桜島の大気汚染(降灰)調査(第7報). 鹿児島大学工学部研究報告, 27, 159-176.
- 寺島 滋. 1971. ケイ酸塩中微量元素の原子吸光分析. 分析化学, 20, 321-326.
- 山口鎌次. 1975. 桜島火山の研究(鹿児島湾周縁地域及び桜島火山の地質学並びに岩石学的研究). 日本地学教育学会, 128 pp.
- 吉留道哉. 1974. 桜島噴火による降灰について(考察). 技術通信, 149-167.