

白川及び流域湧水におけるリチウムイオン(Li+)の分布

誌名	熊本県保健環境科学研究所報 = Annual report of Kumamoto Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science
ISSN	13416480
著者名	永田,武史
発行元	熊本県保健環境科学研究所
巻/号	35号
掲載ページ	p. 113-116
発行年月	2006年11月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council
Secretariat



12) 白川及び流域湧水におけるリチウムイオン (Li⁺) の分布

永田 武史

はじめに

近年、イオンクロマトグラフィーやICP-MSなどの分析機器の性能向上により、河川水中に微量に溶存しているイオン類や重金属類を比較的短時間で測定することが可能になった。河川水中や地下水の水質調査において従来分析する機会が少なかった微量の溶存成分を調査することにより、新たな観点での河川水・地下水の特徴付け（キャラクタリゼーション）が広がる可能性が考えられる。例えば興水・小林らは、富士山麓の河川水・地下水に含まれるバナジウム (V)、ストロンチウム (Sr) に着目し、V、Sr濃度と流域地質との関連を調査し、元素の起源の調査及び河川水の分類を行っている^{1), 2)}。

熊本県の中心部を流れる白川はその集水域の大部分が阿蘇カルデラ内に該当する。その水質は火山性河川の特徴を有しており、フッ素イオンや硫酸イオンなどのイオン成分を大量に含むことが既に明らかにされている^{3~5)}。また、平成16年度の調査により、白川中流域に鉄が0.5~2.2mg/l、マンガンが0.021~0.177mg/l含まれていることが明らかになり、また、亜鉛、バナジウム、リチウムなどが数 $\mu\text{g}/\text{l}$ ~数10 $\mu\text{g}/\text{l}$ 含まれていることが判明した⁶⁾。

筆者は特にリチウム (Li) に着目した。河川水中におけるLi濃度に関する調査は報告例が非常に少なく、国内では長野県内の河川水・水道水に対して調査した例がある⁷⁾程度であり、環境中におけるLiの挙動に関しては不明な点が多い。本調査ではイオンクロマトグラフィーを用いて白川中流域におけるリチウムイオン (Li⁺) の地域分布及び季節変動を調べた。さらに、白川

におけるLi⁺の起源の手がかりを得るために阿蘇カルデラ内の湧水の調査を行った。

本報ではまず、白川中流域調査について報告し、その後阿蘇カルデラ内湧水調査について報告する。

白川中流域調査

1 調査方法

1. 1 調査期間ならびに調査地点

平成17年2月22日、5月16日、7月8日、8月11日の4回にわたり、菊池郡大津町の白川流域の延べ70地点（「白川中流域」と呼ばれる地域）において河川水及び農業用水の採水調査を行った。調査地域を図1に示す。白川と黒川の合流点から約3km下流の左岸に農業用水路である畑井手の取水口が設置してあり、合流点より約4.4km及び6km下流右岸に農業用水路の上井手、下井手の取水口が設置してある。合流点より約11km下流の左岸でこの地域唯一の白川の支流である鳥子川の流入があり、約11.4km下流の左岸に農業用水路の迫井手の取水口が設置してある。本調査において、便宜上、調査地点を河川2系統（白川本流、鳥子川）及び農業用水路4系統（畑井手、上井手、下井手、迫井手）に区別した。農業用水はいずれも白川から取水され、農地や集落を通過した後、再び白川に排出される。

1. 2 試料採取及び分析方法

ポリエチレン製バケツを用い、直接あるいは橋上から試料を採取し、ポリプロピレン製ビンに保存し、研究室に持ち帰り分析を行った。

各地点の試料水について水素イオン濃度 (pH)、電気

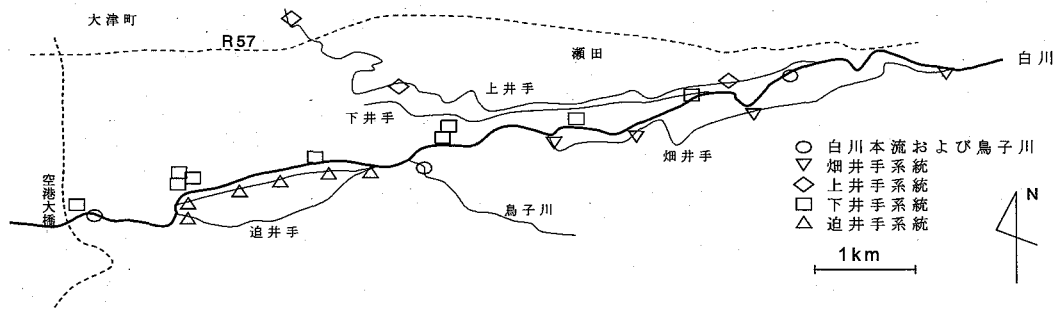


図1 調査地点（白川中流域調査）

伝導度 (EC) 及びイオン成分濃度 (Li^+ , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , HCO_3^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , F^-) を測定した。pH及びECはガラス電極式pH計 (東亜ディーケーケー製 HM-60G) 及び卓上EC計 (東亜ディーケーケー製 CM-60G) により測定した。イオン成分濃度のうち、 HCO_3^- は0.01M硫酸滴定によるpH4.3アルカリ度の測定値から算出し、その他のイオン成分についてはイオンクロマトグラフィー (ダイオネクス製 DX-500) により測定した。

2 調査結果

表1に5月16日の調査における各系統のpH, EC及び金属イオン成分の測定値の平均値を示す。白川本流と上井手, 下井手, 迫井手との間には大きな差は見られなかったが、鳥子川, 畑井手については差異が見られた。

農業用水路のうち、畑井手だけ差が見られた理由は現時点では不明である。図2に白川本流における、調査時期による金属イオン成分濃度の違いを示す。図2の結果が示すように、各金属イオン濃度の季節変動は確認されなかった。今回の測定における Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} の濃度は今村ら⁵⁾による1999~2000年の白川の調査結果とほぼ同濃度であった。今回の調査によって白川中流域では Li^+ が $10 \mu\text{g}/\text{l}$ 程度含まれていることが明らかになった。星加らが長野県松本市を流れる女鳥羽川を対象に行った調査⁷⁾では、 $<0.5\sim 6 \mu\text{g}/\text{l}$ の Li^+ を検出している。今回の白川の結果はこの調査例とほぼ同じオーダーであるといえる。

表1 白川中流域における金属イオンの分布

系統	地点数	pH	EC mS/m	Li^+ $\mu\text{g}/\text{l}$	Na^+ mg/l	K^+ mg/l	Mg^{2+} mg/l	Ca^{2+} mg/l
白川本流	2	8.0	0.348	9.5	19.9	5.7	12.0	20.2
鳥子川	1	8.1	0.161	2.1	9.0	3.3	4.7	9.3
畑井手	3	8.0	0.260	7.6	14.6	4.7	8.3	15.1
上井手	2	7.6	0.351	9.4	19.1	5.5	11.8	19.6
下井手	9	8.0	0.349	9.0	19.3	5.5	11.7	19.4
迫井手	6	8.3	0.336	10.2	18.9	5.6	11.8	20.0

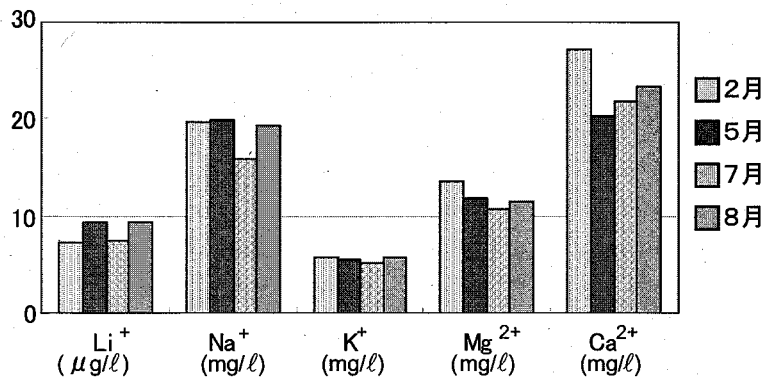


図2 調査時期の違いによる金属イオン濃度の違い (白川本流)

表2 阿蘇カルデラ内湧水におけるイオン成分濃度の平均値

	pH	EC mS/m	Li^+ $\mu\text{g}/\text{l}$	Na^+ mg/l	K^+ mg/l	Mg^{2+} mg/l	Ca^{2+} mg/l	HCO_3^- mg/l	Cl^- mg/l	NO_3^- mg/l	SO_4^{2-} mg/l	F mg/l
五岳側 平均	6.8	0.255	6.2	12.1	5.5	7.7	20.4	34.4	11.0	6.6	57.0	0.80
外輪山側 平均	7.2	0.111	2.1	6.3	2.9	3.7	7.9	43.5	4.2	2.9	6.6	0.13

阿蘇カルデラ内湧水調査

1 調査方法

1.1 調査時期及び調査地点

白川中流域における金属イオン（特にLi⁺）の起源を調べるために、平成17年9月から11月にかけて、阿蘇カルデラ内の湧水40地点について採水調査を行った。図3に調査地点を示す。今回の調査に際し、採水地点を白川及び黒川を境として五岳側24地点と外輪山側16地点に便宜上分類した。

1.2 試料採取及び分析方法

直接あるいはポリエチレン製柄杓を用いて試料を採取し、ポリプロピレン製ビンに保存し、研究室に持ち帰り分析を行った。分析項目及び方法は白川中流域調査の場合と同じである。

2 調査結果

表2に五岳側と外輪山側のpH、EC、イオン成分濃度の平均値を示す。今回調査した40地点の湧水の水質について、五岳側に位置する湧水と外輪山側の湧水とではEC及び主要イオン成分濃度について大きな差が現れた。五岳側では、外輪山側と比較してHCO₃⁻以外のイオン濃度が高い値を示し、それにともないECの平均値も五岳側が外輪山側の約2.4倍の値を示した。各地点におけるイオン成分濃度の測定値からトリリニアダイアグラムを描いたものを図4に示す。阿蘇五岳側の湧水の多くはアルカリ土類硫酸塩型を示し、外輪山側の湧水は全てアルカリ土類炭酸塩型を示した。このことから、五岳側の湧水は火山活動の影響を強く受けていることが示唆される。図3において、円記号はアルカリ土類硫酸塩型、菱形記号はアルカリ土類炭酸塩型の湧水を表す。

阿蘇カルデラ内湧水におけるLi⁺濃度の分布を図5に示す。阿蘇カルデラの西側の地域にLi⁺の濃度が10 μg/lを超える湧水が点在し、最も濃度が高い地点で36 μg/lを示した。興味深いことに五岳側でもLi⁺の濃度が10 μg/lを超える湧水はカルデラの西側の地域に集中しており、東側の地域ではLi⁺の濃度が10 μg/lを超える地点は現れなかった。また外輪山側でも10 μg/lを超える湧水がカルデラの西側に点在した。以上のことから、阿蘇カルデラ内の湧水におけるLi⁺の分布が五岳の火山活動と単純に関連づけることができないことが示唆される。湧水中のLiの起源を調査するためには、湧水中Li⁺濃度の分布の広がりとその周辺地域の地質との関連を調べる必要があるが、それは今後の課題である。

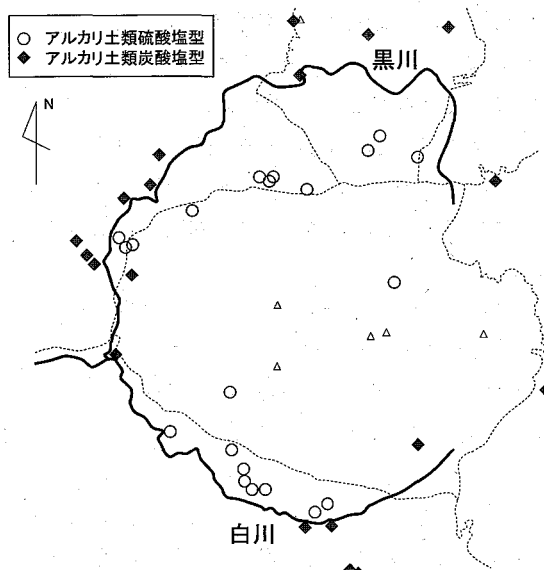


図3 調査地点(阿蘇カルデラ内湧水調査)

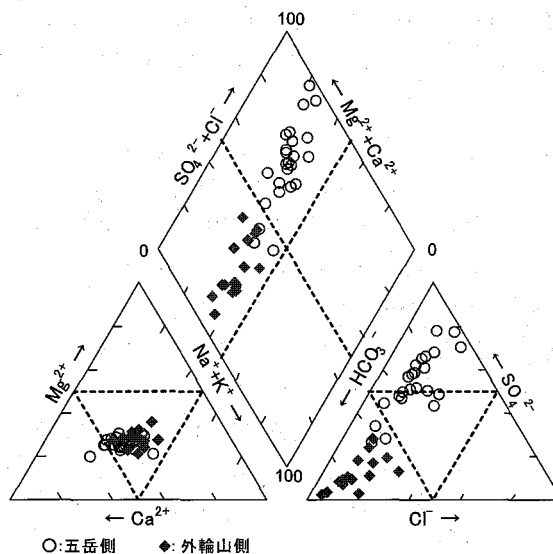


図4 阿蘇カルデラ内湧水のトリリニアダイアグラム

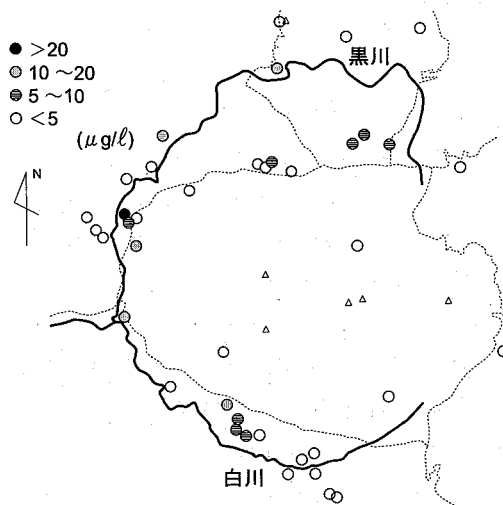


図5 阿蘇カルデラ内湧水におけるLi⁺濃度の分布

湧水中のLi⁺濃度について、他の金属イオン濃度との相関係数を求めたものを表3に示す。五岳側、外輪山側のいずれもLi⁺濃度に対してNa⁺濃度との相関係数が比較的高い値を示した。Li⁺濃度とNa⁺濃度との関係をプロットしたものを図6に示す。五岳側、外輪山側のいずれもNa⁺濃度の増加にともなってLi⁺濃度が増加する傾向が確認された。

リチウムが地下水に溶け込む際、どの陰イオンが対イオンに相当するのか調べるために、湧水中のLi⁺濃度と陰イオンとの相関係数を求めた。その結果を表4に示す。五岳側ではLi⁺濃度とF⁻濃度との相関係数が高い値を示したが、外輪山側ではそのような傾向は見られなかった。相関係数が高かった五岳側においてもデータを精査した結果、1地点でLi⁺濃度とF⁻濃度の双方が高い湧水が存在したが、その他の地点については明確な関連性を確認することができなかった。今回の調査ではLi⁺の対イオンに該当する陰イオンを特定するまでには至らなかった。

ま と め

白川の河川水中に存在する微量金属の調査の第一段階として、特にリチウムに着目し、白川中流域での濃度の分布及び季節変動について調査した。その結果、白川中流域ではLi⁺が10μg/l程度の濃度で溶存しており、季節変動は小さいことが明らかになった。

白川におけるLi⁺の供給源を探索するために、阿蘇カルデラ内の湧水の調査を行った。その結果、阿蘇カルデラの西側の地域にLi⁺の濃度が高い湧水が点在することが判明した。

今後はマンガン、バナジウム等の金属とLi⁺との関連を調査することにより、白川の河川水に溶存している金属成分の起源の探索、及び県内の他の河川との比較を行う予定である。

謝 辞

本調査は、当所で実施している調査研究「火山性河川水に由来する化学成分の地下水における挙動」の一部であり、白川中流域調査における試料採取は水質科学部及び地下水科学室の部室員によるものです。また、阿蘇カルデラ内での湧水調査につきまして、環境生活部環境保全課（現 水環境課）の廣畑昌章氏に多大な助言及び指導を頂きました。深く感謝します。

トリリニアダイアグラム作成にあたり、青森県環境保健センター早狩進氏作成のプログラムを使用しました。ここに謝意を表します。

表3 湧水Li⁺濃度と他の金属イオン濃度との相関係数

(五岳側)		(外輪山側)	
Na ⁺	0.745	Na ⁺	0.727
K ⁺	0.138	K ⁺	0.109
Mg ²⁺	0.434	Mg ²⁺	0.465
Ca ²⁺	0.019	Ca ²⁺	0.026

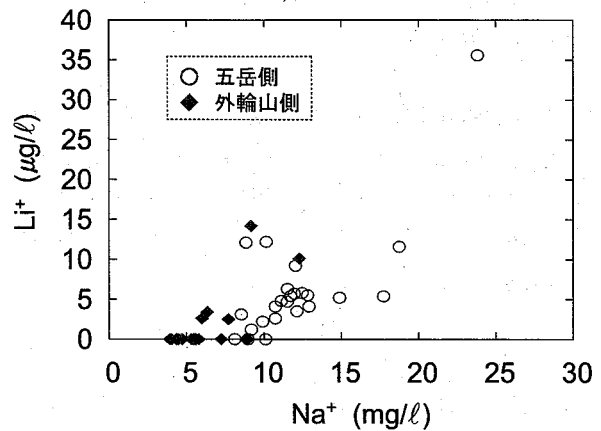


図6 湧水中のNa⁺濃度とLi⁺濃度との関係

表4 湧水Li⁺濃度と陰イオン濃度との相関係数 (五岳側) (外輪山側)

(五岳側)		(外輪山側)	
HCO ₃ ⁻	0.147	HCO ₃ ⁻	0.696
Cl ⁻	0.001	Cl ⁻	0.059
NO ₃ ⁻	0.418	NO ₃ ⁻	0.247
SO ₄ ²⁻	0.258	SO ₄ ²⁻	0.025
F ⁻	0.740	F ⁻	0.317

文 献

- 1) 輿水達司, 内山 高, 京谷智裕, 吉澤一家, 小林 浩: 山梨県環境科学研究所年報, 6, 34 (2002).
- 2) 小林 浩, 輿水達司: 地下水学会誌, 47(1), 97 (2002)
- 3) 植木 肇: 熊本県衛生公害研究所報, 2, 113 (1972).
- 4) 植木 肇, 水谷範子, 太田原幸人: 熊本県衛生公害研究所報, 10, 26 (1980).
- 5) 今村 修, 小田泰史, 幸 健, 山崎文雅, 山形 卓, 久保 清: 熊本県保健環境科学研究所報, 30, 83 (2000).
- 6) 植木 肇, 小笹康人: 熊本県保健環境科学研究所報, 34, 86 (2004).
- 7) 星加安之, 村山忍三, 武藤義一: 分析化学, 36(3), 174 (1987).