

温泉分析、課題と新しい手法

石坂信之*、栗屋 徹*

1. 温泉分析の目的とその特徴

温泉分析は温泉法に規定されている分析である。分析の具体的な手法は、鉱泉分析法として示されている。

はじめに、温泉分析の目的と特徴について整理しておきたい。まず、温泉分析がどのような要件で必要とされているかについては、温泉法に関連して既に平野（1997）が述べているが、ここで改めて要約すると次の2点である。第一は、対象となる試料は、「どのような化学成分がどのくらい含まれているか」、「温泉法に規定する温泉であるかどうか」ということである。ここで、分析の対象物はあくまでも自然物としての温泉である。温泉法では地中から湧出する最も近い点での分析を想定している。第二は、「温泉の利用にあたり、どのような効能があるのか」ということである。現在では、温泉の泉質区分に合わせて適応症（温泉法では効能という表現を使っていない）が規定されている。とはいっても、分析によって泉質は細かに区分できるが、適応症自体は塩化物泉、炭酸水素塩泉、硫酸塩泉などのいくつかの泉質区分に対応するものだけしか規定されていないので、温泉毎に適応症を調べるわけではなく、現実的には、「どのような泉質か」を調べ、その泉質から泉質-適応症対照表に照らして効能を決定するということである（但し、飲泉の場合には、飲用に差し支えないかどうかという分析がさらに必要となる）。この場合の分析の対象物は、入浴の場合には浴槽に入り込む温泉である。飲泉の場合は飲泉場所の温泉である。

このように、温泉分析の目的は大きく分けると2つあり、一見すると同じことのようにも思われるが、実際面では違いがある。例えば、温泉を希釈したり、加温したりして利用することが行われているので、この場合には、湧出している温泉と利用されている温泉は明らかに異なる。したがって、先程述べた第一の要件である、自然物としての温泉を源泉の湧出地点で採取し、第二の要件の

ためには浴槽に導入される前（浴用の場合）の温泉を採取することになる。もともと温泉法は自然物としての温泉の考え方であったが、その中に、利用面からの温泉の考え方を入れ込んでしまったと言える。そしてそのことから、一部に矛盾をきたしている、と思えてならない。ここでは、良きにつけ悪しきにつけ温泉分析には、異なった2つの目的があることを注意したい。

次に、温泉分析の顕著な特徴であり、優れた“思想”とも言うべき点を述べたい。それは、試料中に含まれる化学成分（無機成分）を全て分析することが基本になっていることである。温泉分析では常識となっていることであるが、他の環境関係の分析ではほとんど考慮されていないことがその特徴である。また、さらに試料（温泉）の湧き出している状況を詳しく調べる必要があるのである。表1に鉱泉分析法の試験項目を抜き出した。

最近の環境水の分析では、主成分の分析値を記載する例も散見されるが、温泉分析では、主成分の分析を欠か

表1. 鉱泉分析法の試験項目

知覚的試験	湧出量の試験	飲用の追加項目
泉温の測定	密度の測定	銅イオン フッ素イオン 鉛イオン 総水銀
pH値の測定	蒸発残留物の定量	
カリウムイオン	塩素イオン	
ナトリウムイオン	硫酸イオン	
マグネシウムイオン	炭酸水素イオンほか	
カルシウムイオン	硝酸	
鉄イオン	メタケ酸	
マンガンイオン	硫化水素ほか	
アルミニウムイオン	ヒ素	

注. 鉱泉分析法では規定していないが、飲用の場合には、一般細菌、大腸菌群、過マンガン酸カリウム消費量の分析が追加される。

*神奈川県温泉地学研究所 小田原市入生田586 〒250

神奈川県温泉地学研究所報告 第28巻、第2号 33-36、1997.

すことはあり得ない。主成分を分析しないと、温泉分析書には不可欠な泉質の決定ができないからである。さらに泉質決定の過程では、主成分の陽イオンと陰イオンの当量を計算するので、当量のバランスを自己診断（陽イオンと陰イオンのそれぞれの合計の当量は等しい）することになる。

通常環境では、水の中に含まれる成分のうち、最も多く含まれるイオンは炭酸水素イオン (HCO_3^-) であり、次いで陰イオンでは硫酸イオン (SO_4^{2-}) か塩化物イオン (Cl^-) である。陽イオンでは、ナトリウムイオン (Na^+)、カルシウムイオン (Ca^{2+})、マグネシウムイオン (Mg^{2+}) 次いでカリウムイオン (K^+) であろう。高温の温泉では、ケイ酸 (SiO_2 , 温泉ではメタケイ酸: H_2SiO_3 の表記が一般的である。) も主成分になる。しかし、温泉分析以外の環境水の分析では、これらの成分の全てを分析することがほとんどない。特に炭酸水素イオ

ンとケイ酸は、ほとんどの場合、分析されていない。再度強調するが、この炭酸水素イオンとケイ酸は、主成分なのである。

2. 古くて新しい課題

炭酸水素イオンとケイ酸は、通常環境中の水や温泉では、主成分であるが、その溶存形態がpHや温度等によって大きく変化する特徴がある。このため、ともすれば分析で得られた値がどの溶存形態であるか正しく意識されていない成分でもある。かつて、先人たちはこの主成分の分析の重要性をはっきりと意識し、大変な努力を傾けている。分析方法の問題と得られたデータの意味の問題を一例として検討したい。

炭酸水素イオンは炭酸ガスが水に溶けているときに、イオンとして存在しているが、ある場合には炭酸イオン（第2の形態）として、またある場合には遊離炭酸（第

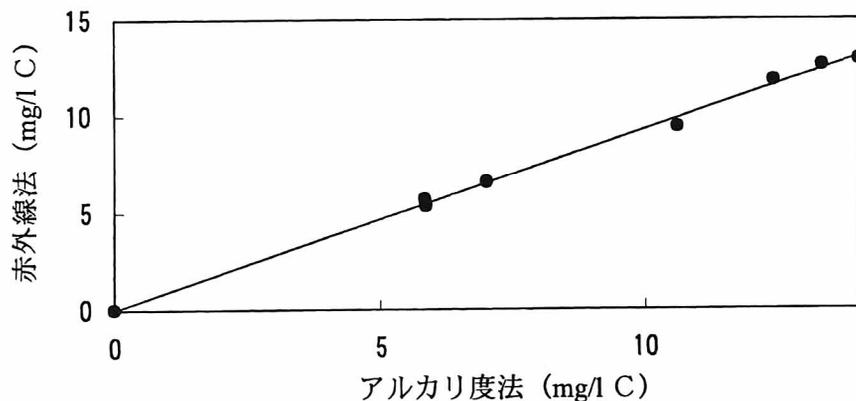


図1. 炭酸物質の測定、アルカリ度法と赤外線法

資料：早川（箱根）、通常の河川水ではよく一致している。

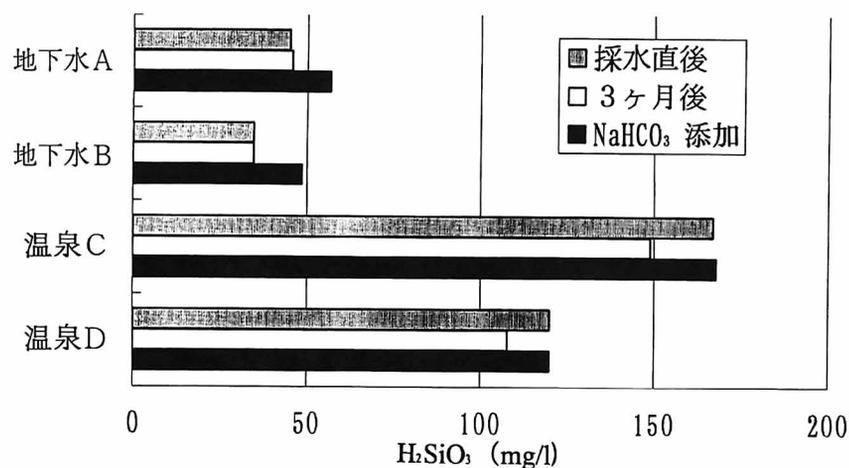


図2. 吸光光度法によるケイ酸の分析値（JIS法）

温泉：採水直後=NaHCO₃、地下水：採水直後<NaHCO₃添加となっている。

表2. 鉱泉分析法と工業用水、工場排水試験方法 (K0101, K0102)

試験法	鉱泉分析法					工業用水, 工場排水試験方法 (K0101, K0102)					備考		
	重量法	容量法	光度法	炎光度法	AAS	その他	重量法	容量法	光度法	炎光度法		AAS	I電極
蒸発残留物	○						○						
リチウムイオン				○									
ナトリウムイオン				○						○	○	○	イオンクロマトグラフ法
カリウムイオン				○						○	○	○	イオンクロマトグラフ法
アンモニウムイオン			○					○	○			○	イオンクロマトグラフ法
マグネシウムイオン		○			○			○				○	ICP発光分析法
カルシウムイオン		○			○			○				○	ICP発光分析法
ストロンチウムイオン				○									
バリウムイオン				○									
アルミニウムイオン	○		○		○			○					FLAAS, ICP発光分析法
総鉛			○					○					FLAAS, ICP発光分析法
マンガンイオン			○		○			○					FLAAS, ICP発光分析法
鉄イオン		○	○					○					FLAAS, ICP発光分析法
銅イオン			○		○			○					FLAAS, ICP発光分析法
亜鉛イオン					○			○					ICP発光分析法
総水銀					○								還元-, 加熱- 気化原子吸光法
フッ素イオン			○			○		○				○	
塩素イオン		○				○		○				○	イオンクロマトグラフ法
臭素イオン		○						○					イオンクロマトグラフ法
ヨウ素イオン		○						○	○				
硫黄, 硫化水素		○						○	○				
亜硫酸イオン			○			○							
硫酸イオン	○	○				○	○	○					イオンクロマトグラフ法
リン酸イオン			○					○					
ヒ素			○		○			○					水素化合物発生原子吸光法
二酸化炭素等	○	○						○					赤外線分析法
炭酸水素イオン等		○						○					
メタケイ酸	○						○	○					
柿酸		○	○					○					
遊離鉱酸		○						○					ICP発光分析法

注 滴定法は容量法、比色法は光度法、原子吸光法はAAS、イオン電極法はI電極、電気加熱(フレイムレス)原子吸光法はFLAASとした。試験項目名称は原則として鉱泉分析法を用いた。

3の形態)として存在する。炭酸水素イオン(第1の形態)だけを正確に分析することは難しい。主として、温度とpHによって、これらの3種の形態の比率が変わるのである。

もちろん、これら3種の炭酸物質の総量は水の中に溶け

ている炭酸ガスの総量に依っている。このため、通常は滴定によって求められる炭酸物質(容量法)から計算(平衡定数から求められる)で3種の炭酸物質を求める(このほか、炭酸物質総量を求める方法もあるが、大変煩雑でほとんど使われていない)。この方法は、通称

「アルカリ度」と呼ばれ、日本工業規格（JIS）では「酸消費量」とされているものである。

アルカリ度はJISの呼称からもわかるとおり、本来は炭酸物質だけではなく、酸を消費する物質の総量であるが、他に酸を消費する物質、例えばホウ酸イオン等がなければ炭酸物質とみなせる。図1はアルカリ度から求めた炭酸物質と赤外線分析法から求めた炭酸物質の比較である。赤外線分析法は、試料にりん酸を加え（pH 2以下にして）炭酸を追い出し、炭酸ガスとして分析する方法（JIS K0102有機体炭素の準用）である。図1のデータは温泉ではなく、河川水であるがよく一致している。しかし、pH 4未満の温泉になるとアルカリ度法では炭酸物質が分析できないが、赤外線分析法では、相当量の炭酸物質が検出される（箱根大涌谷の試料：最大28 mg/l C（炭素として）（石坂,未公表））。また、pH 9以上の温泉等でもアルカリ度は正確な炭酸物質にならない（石坂,1992）。さらに、計算で求めるための根拠となる平衡定数についても、本来は試料毎に溶液濃度も温度も異なるので、一律に適用できないという根本的な問題がある。

ケイ酸の場合は、鉱泉分析法では重量法を採用しているが、日本工業規格（JIS）では重量法のほかモリブデン-イエロー&-ブルーの分光光度法（以下、光度法とする）を加えている。光度法では、状態別のケイ酸が分析できる。例えばJISでは、「溶存及びコロイド状シリカ」として、試料に NaHCO_3 を添加した後、加熱処理したものの分析（ここではこれを「 NaHCO_3 を添加」と呼ぶ）を規定している。一例として、温泉および地下水のケイ酸の分析例を図2に示す。図2では試料を採取した直後の光度法の値と3か月放置後の試料について NaHCO_3 を添加したものと未添加のものについて同じ光度法で測定したデータを比較した。温泉の場合には、採水直後と NaHCO_3 を添加したケイ酸はほぼ同じ値を示しているが（いつも同じとは限らない）、未添加の場合のケイ酸は、採水直後より明らかに濃度が減少している。一方、地下水の場合には、採水直後よりも NaHCO_3 を添加したケイ酸が高い値を示している（採水直後と3か月後でケイ酸の濃度はあまり変わらない）。このように、ケイ酸の溶存状態がもともと異なり、それも温泉の場合には、大きく変化する。地下水の場合には、 NaHCO_3 未添

加の値が安定しており、水温も低いため、恐らくこの値が溶存物質の平衡関係に重要なのではないだろうか。高温の温泉から地下水のような温泉までを扱うとき、何が分析されているかを確認し、目的に合った分析法を選択する必要がある。

3. 新しい手法

化学分析については日本工業規格（JIS）が種々の分析法を規定している。水関係の分析では、工業用水試験法（JIS K0101）および工場排水試験法（JIS K0102）がある。近年では、①公害関係の規制物質や有害物質を使った分析を極力廃止する②多成分が一斉に分析できる機器分析を採用する、という傾向がある。このため特に、原子吸光法、電気加熱原子吸光法（フレームレス）、さらにはイオンクロマトグラフ法やICP発光分析法が大幅に取り入れられている。表2に鉱泉分析法との比較を示した。温泉は化学成分の濃度の幅が広く、主成分が微量成分の分析を妨害することが多いのでひとくくりには言えないが、先に示した①②は、温泉分析にとっても共通の課題であり、他の分析法の動向を見ながら、新しい分析法に衣替えする時期に来ている（近日中には鉱泉分析法の改訂が予定されるが、率直に言って他の分析法と大きな開きができてしまっている）。一方では、2.で示した古くて新しい問題の解決は、温泉分析や環境分析にとってたいへん重要である。真に新しい、温泉の分析法を築いていかなければならないと思われる。

本文をまとめるにあたって、当研究所の平野富雄所長には有益な助言をいただいた。厚くお礼を申し上げます。

参考文献

石坂信之（1992）イオンクロマトグラフィーを用いた炭酸物質の測定とアルカリ度の評価、（第45回日本温泉科学会）、温泉科学、Vol.42、No.4、218。

平野富雄（1997）温泉分析の二つの役割と温泉の定義および分析方法の経過について、神奈川温地研報告、Vol.28、No.2、1-8。