

山形県の温泉の特徴と温泉神秘性の解明

(第11回日本温泉科学学会特別講演)

服 部 安 蔵

(中央温泉研究所)

山形県の温泉の特徴を挙げれば、先づ屈指の温泉でありその分布が平均していること、源泉が原始状態に温存されていることである。近来乱掘の結果泉温低下、枯渇著しく自然湧出泉は年々減少全国平均では26%に過ぎなくなつたが県内の温泉は源泉総数267中器械湯湯泉は僅に47に過ぎず総数の2割に充たない。次は泉質が多様多様で高温泉が比較的多いことでは青年期の温泉の多いことを意味する。

温泉別 郡市別	高温泉	温 泉	微温泉	冷鉱泉	計
米 沢 市	9		3	2	14
西置賜郡	1	1	2		4
長 井 市				1	1
東置賜郡	1				1
上の山市	3			1	4
山 形 市	2				2
東村山郡	1				1
寒河江市	1	1			2
西村山郡				2	2
村 山 市			1		1
北村山郡	2				2
新 庄 市		1			1
最 上 郡	5	1	1	1	8
鮑 海 郡			3	2	5
鶴 岡 市	2		1		3
東田川郡	2		1	2	5
西田川郡	1		2		3
計	30	4	12	13	59

この特徴は単に泉質分類の面ばかりでなく微量成分や触媒作用等の内容の点で夫々特徴づけている。古来伝説又は経験的に例えば五色温泉は子宝の湯として婦人病に、小野川温泉は胃腸病、神経痛に、蔵王温泉は子育ての湯として小供の健康増進に、肘折温泉は創傷、神経痛、ロイマチに、湯田川温泉は中風に特効があると云う様に夫々分析面から割り出された適応症に表われない特質が著しく療養効果の面で特徴づけている。

山形県の温泉は、古い年代の火山活動や地殻運動に由来し先天的に温泉基盤を形成し、斯の如き造山運動によつて出来た層と火山作用の地層とが交錯した温泉地帯には古い地層に由来する食塩泉が20、重曹泉が3、石膏泉が7もあり、比較的新らしい火山性泉質たる硫化水素泉が16、硫黄泉が5酸性泉が4もあり、この酸性泉には蔵王温泉の如きpH1.3と云う強酸性で著量の遊離硫酸を含む世界で珍らしい泉質が出来た。最後の特徴として看過出来ないのは、比較的勤労大衆の療養本位に使われていることで、これは県当局多年の努力によることで

温泉行政の指導面では比類がない。将来は、木賃、伺い等の制度は更に改善育成に努めその大衆化が望ましい。

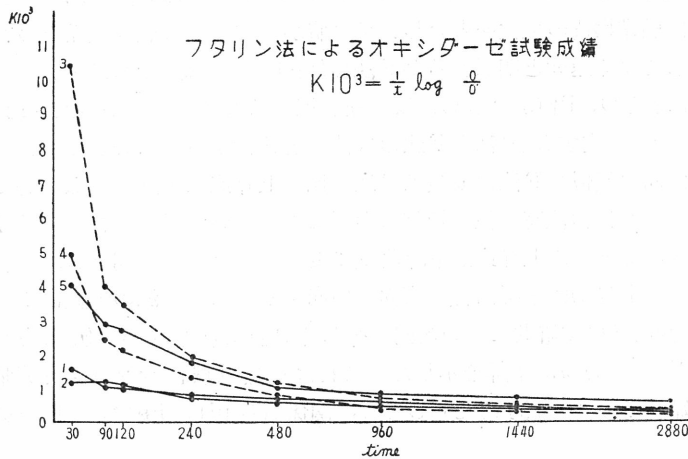
県内には、特殊作用をもつ温泉が多いが、これは専ら浴客の経験に基くことが多い。之を化学的に裏付けることは難しいが吾人化学者の立場から考えられる事は、温泉を構成する滲透圧、電導度温度等の水の物理的諸作用と温泉中に含まれている固形又はガス状成分の示す薬物学的作用と夫等のイオン作用の如き物理化学的又はコロイド化学的性質に基く諸作用で天然泉中の特殊要素を解明して神秘のとびらを開く前に之等の基礎的条件の吟味が必要である。経験的に特殊効能を有する温

泉と常水とを区別する目標とするものは之等の天然泉が地上に湧出後時間の経過に伴つて所謂老化現象を呈して地中から荷つて来た地圧の異常な状態が与えておつた特殊性が常圧、常温、光線其他の影響によつて消失することである。この特殊性は固有の温泉作用に重大な関係を与えるもので湧出後時間がたつた温泉或は湧出地から導管等で運搬した温泉が湧出口で新鮮状態で用いた場合に比し効能が著しく劣る事から証明でき之を温泉の老化と称し、この現象の一つはその中のCO₂、SH₂、ラドン等のガスの逃散或は破壊其他各化学成分の解離とか平衡状態の破壊や特殊立体構造の变化等に基く化学成分に基く老化現象の1種として現在問題となつて居るのは、触媒又は活性と称される作用でこれは酵素の触媒作用に似て微量で生体内の化学反応を促進させる。之等の諸作用は医療上大きな意味をもつに至つた。

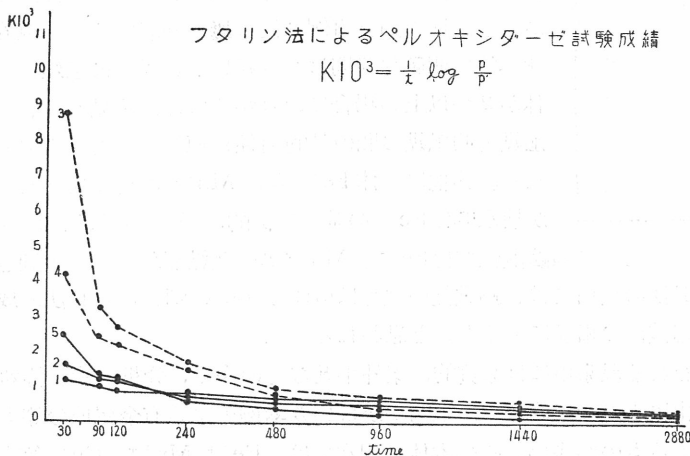
従来鉱泉の触媒能力の定量的試験法としては、L.Fresenius法（F法）が専ら利用された。之はH₂O₂の分解量をカメレオン液で滴定する方法で触媒作用の時間的変化の状態を検する 方法であるが浴温37°Cに保つて行つたため進行度急速で実験誤差を伴い易く、又恒温保持其他の操作に難点あり現地操作に不適である。

余は触媒能の定性的反応として Oxidase 及び Peroxidase 反応に用いて来た Phenolphthalein 法

第 1 図



第 2 図

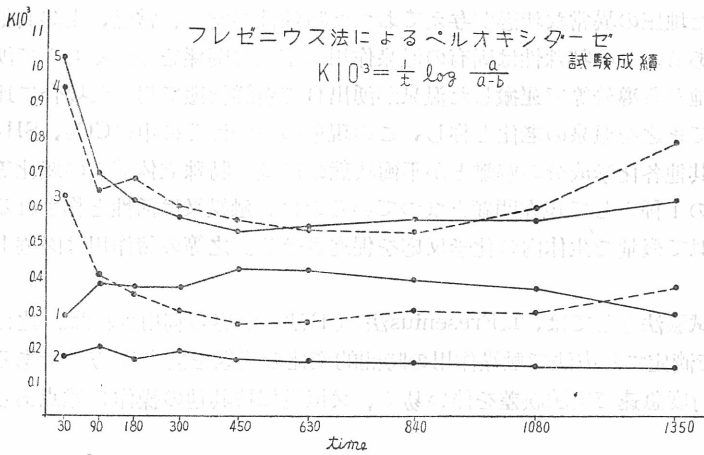


（P法）を以てF法の代用を企図して来たが偶々アサリ毒測定法として成功したので現在公定法に採用されている。本法を当県他2、3の温泉に適用して興味ある結果を得たので之を報告する。その詳細はアサリ毒試験法にゆづり概要を述べれば次の如くである。

Phenolphthalein 2g を水 100 cc に溶し KOH 20g Zn 末 10g を加え、加熱脱色させ冷後蒸発した水を 補い原容に復し Zn 末を追加し密栓褐色瓶に貯る。他に 30%CH₃COOH 水と 3% H₂O₂ 水を用意する。

採酌直後の検水を可及的静に急速に約20°C迄冷しその強さに従い標線付試験管に取り水で全量10ccとしOxidaseではP試薬5滴、30%CH₃COOH水2滴 Peroxidaseでは更に3%H₂O₂水3滴を加えて室温に10分間放置し比色箱を用いて毎回盲験と比色して輪帯呈色の有無を検する。かくしてP反応が陽性を示す限界稀釈値を求めO値又はP

第 3 図



恒数で示した。曲線(1)(2)は寒河江温泉(3)(4)は湯殿山神社附近の温泉(5)は蔵王温泉近江屋の源泉である。之等の曲線中F法の成績と比較し得るのはP値から求めたものであるが、このP値は鉱泉の触媒能の強弱を示し、その経時変化は触媒物質の変化を表わし、又P値から求めたK値は触媒そのものが時間の経過によつて変化減退してゆく速度と関係あるがF法のH₂O₂の分解速度恒数とは本質的に異なるものと考えられる。P法によるO、P値より求めた反応速度恒数は共に試験着手後90~120分頃迄は作用最も激しく480分後は殆ど安定する。P法とF法の成績とを比較するのは妥当でないが試みに両者を較べると、両曲線の傾向は類似しF法の成績はP法に比し上昇或は下降の關係に於て曲線の「乱れ」を示すことが多い。これは恒温時の温度調整の影響によるものと考えられる。又従来F法による成績で長時間試験を続けると時に上昇或は下降曲線に変わるものがあり疑問としたが、今次試験でも(3)及び(4)は1080分時から上昇(1)は下降曲線に變向の傾向を示したがP法の成績はこの傾向を示さなかつた。反応速度曲線は、O、P値共にその傾向は等しくP値よりも寧ろO値の方が稍顯著である。検水(3)(4)は、O、P値共に急激に下降を示した。これは兩線共鉄、マンガンを著量に含むためと思われる。いま、触媒能の強さの順序に配列しそれに関係あるpH、Fe⁺⁺、Mn⁺⁺の含量を示せば次の如くである。

触媒能の強さの順序	検水番号	pH	Fe ⁺⁺	Mn ⁺⁺
1	(3)	5.5	22.46	16.17
2	(4)	5.7	29.27	141.4
3	(5)	1.3	94.94	2.80
4	(1)	7.7	1.49	0.24
5	(2)	7.1	0.75	0.17

即ち中性から弱酸性附近ではP法による触媒能の強さは、(3)(4)(5)(1)(2)の順序の如く、(3)と(4)とは逆であるが、斯の如き事例は従来屢々経験するが、現在化学的に明確な説明はつけ難いが、多くは触媒の主体が2つ以上の場合に起りがちな点から見れば、主触媒と助触媒の間の量的關係に原因するものと思われる。其他は大體Fe⁺⁺及びMn⁺⁺の量に比例したるが検水(5)はFe⁺⁺の量が圧倒的に多いが触媒能に一

致しない。これも従来屢々経験するところで強酸性ではFe⁺⁺、Mn⁺⁺等の触媒能が著しく抑制されて反応速度曲線が緩徐となる。F法の成績では、触媒能の強さは(5)(4)(3)(1)(2)の順となりP法の成績と逆の傾向を示した。これは反応機構の相違によるものと思われる。

従来経験又は伝説的に名湯といわれる温泉中には泉質的に案外平凡なもの多く、分析成績と特効とは必ずしも一致しない。その理由は未だ分析成分では説明つかない要素例えば希有金属成分等もその一因かも知れないが触媒能によるものが多い。その本体は現在では、Fe⁺⁺、Mn⁺⁺、Cu⁺⁺等が

値とする。試薬の鋭敏度は硫酸銅標準液で検定する。Cuを標準とした単位、即ち10⁻⁶molCuを1単位とし、このO、P値で直接比較してもよいし又F法に準拠して反応速度恒数をK = $\frac{1}{t} \log \frac{P}{P'}$ 或は $\frac{O}{O'}$ として求める。O'/P'はt分経過後のO、P値を意味する。便宜上K10³として示す。図(1)、(2)、(3)の成績は山形県薬務課で東海林、桜井両技師並びに太田敏子嬢の行った成績を引用しそれを反応速度

主体と考えられるが、それだけでは説明のつかぬことが多い。現在温泉の神秘性は未開発の部分も多いが医療上無視できない。余は嘗て触媒能解明のため、Nガス中で処理する等可及的注意のもとに調整した人工泉でも、F法による H_2O_2 分解総量は天然泉の $\frac{1}{10}$ にも達せず又既知の触媒能成分を除いたものでも相当強い力を示し天然泉ではこの傾向が一層著しかつた。この事実はフレンケル・ラング等も人工温泉に就て認め、当県発表の触媒能成績中にも認められる。最近阪口武一教授は含重曹泉のカタラーゼ作用はその中の重炭酸亜酸化鉄よりも重曹自身が主体をなすものと看るべきだろうと述べている。其他触媒機構に対し多数の見解が報告されているが未だ定説はない。泉温は療養泉の特徴として大切である。温泉法では 25° と決めているがこの限界温度に対する根拠は弱い。1ヶ年の平均気温を土台として決める方式も妥当でない。歐洲諸国では平均気温は $10\sim 13^\circ C$ であるからそれより少し温感をもつ水として 20° 以上の水を温泉とした。但し米国だけは $21.1^\circ (F70^\circ)$ である。我国の平均気温は内地では歐洲諸国と大差ないが、領台当時台湾の平均気温は $21^\circ\sim 24^\circ$ であつたので薬学会協定法では 25° と決めた。而し実際の扱いでは戦前は 33° 以上を温泉とした。これは合理的な不感温度附近を標準としたのである。現在では、この 25° を全面的に標準としたために、各地に温泉の簇出、乱掘に拍車をかける等弊害が多い。温泉は必ずしも浴用の可否を基準とするものでなく大地の熱源に影響されているや否や即ち処女水に根源を發するや否やが重視すべきである。今日処女水の科学的証明すらつかない現状では少く共 33° 説を取るべきである。温泉の問題は別としても温泉の神秘性解明は極めて重要で触媒能の研究はその Indicator としての見地から重視すべきである。そこで温泉の成因を考え人工温泉を対象として研究する場合には、従来吾人の考へて来たような既成の化学的觀念に促されることなく地球化学的に地球内部の構造の化学変化を念頭において考へる必要がある。地球中心部の圧力は100万気圧単位最高温度は太陽面と同じく $6000^\circ C$ に近かろうと称されている。この場合の変化は特に近代原子核物理学の力をかりなければ説明出来ぬであろう。この観点にたち村上悠紀雄博士の助言と協力により水の放射能分解を計画した。最近放射能化学の進展につれて明になつて来たことは水がO、OH及び H_2 、 H_2O になることである。常態の温泉水は放射性元素による α 線或は β 、 γ 線によつて分解されて酸化或は還元作用を共存イオンに及ぼす筈である。これらの生成する割合は共存するイオンによつて異なる。安定に取り出すことの出来ないフリーラジカルH、OH或は分解し易い H_2O_2 (又は H_2)等は温泉の老化現象と深い関係が推定される。水に Fe^{++} を少量とかし0.01N硫酸溶液に γ 線をあてると Fe^{+++} に酸化されしかもこれは定量的に進行する。 α 線或は中性子、 γ 線を照射してこれに就てP法を試みて $H_2O=H+OH$ 、 $2H_2O=H_2+H_2O_2$ の機構を究明しその実験の一端を公にする予定であつたが、実験の進行上今回発表の期を失したることを遺憾とする。