

# 群馬県草津温泉及びその周辺の温泉の フッ素含量

東邦大学 野口喜三雄・相川嘉正・樽井茂樹・内藤哲也

(昭和50年5月10日受理)

## Fluoride Content of Hot Spring Waters of Kusazu and the Neighbouring Area

Kimio NOGUCHI, Kasho AIKAWA, Shigeki TARUI and Tetsuya NAITO

Department of Chemistry, Toho University

### ABSTRACT

Twenty water samples were collected from Kusazu and the neighbouring area on the 27th to 29th of January, 1975 and examined for fluoride content.

- 1) The highest fluoride content in the water samples from each group of hot springs is as follows: Kusazu 18.7; Kawarayu 1.10; Shiriyaki 0.70; Hanashiki 0.45; Yunodaira 0.92; Kawanakayu 0.40 and Matsunoyu 0.58 in mg/l F.
- 2) The thermal waters in Kusazu and the neighbouring area are classified into two groups in the relationships between pH-value and chloride content and between fluoride and chloride content of the water. That is, one is the acid water of Kusazu and the other is the alkaline water of Shiriyaki, Hanashiki, Yunodaira, Kawarayu, Kawanakayu and Matsunoyu springs.
- 3) The change of the pH-value, and the change of the chloride and fluoride content in the acid water from Kusazu Hot Springs during its flowing down the Yugawa, Sugawa, Azuma and Tone rivers were examined.

群馬県草津温泉は本邦における代表的酸性泉の一つとして古くより知られている。元来地下に横たわる岩漿の揮発性成分には塩化水素、二酸化イオウ、硫化水素などと共にフッ化物が含まれていることが良く知られている。この揮発性成分に地下水が混合して遂に湧出したものが強酸性泉であると一般に考えられているから草津温泉にはフッ素が多量に含有されることが予想される。実際松浦、国分両博士の報告によれば草津温泉には 20.7 mg/l のフッ素が含有されている。<sup>1)</sup> 筆者らは1964年白根火山及びその周辺の噴気並に温泉の地球化学的研究を行い、主成分のほかヒ素、亜鉛、マンガン、バナジウム等の微量成分を調査し、それらの化学成分の相互の関係や地球化学的意義について報告した。<sup>2)</sup>

今回は主としてフッ素に着目して草津温泉及びその周辺の温泉を調査することにした。本邦においては中性乃至弱アルカリ性の温泉の場合は燃料節約のため温泉水がしばしば煮炊に用ひられることがある。この際温泉水がフッ素に富む場合は熊本県立願寺温泉(フッ素含量 7.8~9.8 ppm)の如くこれを利用した児童に強度の斑状歯が現れている。<sup>3)</sup> 従って温泉水中に含まれるフッ素を調査することは独り地球化学的見地ばかりでなく、斑状歯予防の立場からも緊要

であると思われる。

## 1. 調査方法

著者らは1975年1月27日から29日まで現地に出張し、草津温泉及びその周辺の川原湯、花敷、尻焼、湯の平、川中湯、松ノ湯等の温泉について水温、pH、Cl<sup>-</sup>、F<sup>-</sup>等を調査した。

- (1) 水温の測定には留点水銀温度計を使用した。
- (2) pHは現地で比色法で測定した。
- (3) Cl<sup>-</sup>は試料にH<sub>2</sub>Sが含まれる場合は、まずNaOHでアルカリ性となし、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を加えて煮沸した後、沈殿をろ別し、ろ液について中性にてモル法で定量した。
- (4) フッ素の定量分析にはZirconium Eriochrom Cyanine R法を採用した。今回の方法は前報<sup>5)</sup>におけるものと類似している。即ち硫化水素を含む試料の場合は試料25乃至100mlをとり、フェノールフタレンを指示薬として1N NaOHで弱アルカリ性にした後30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を3~4滴加え、5分間煮沸して硫化水素を分解し、Cl<sup>-</sup>に対する適量のAg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液を加えた際Ag<sub>2</sub>Sの黒色沈殿が生じないことを確かめた後、水流ポンプで減圧しつつ加熱蒸発して約30ccに濃縮した。濃縮後0.2gの海砂及び0.2gの沸石と濃硫酸30mlを加え、135±2°Cで100ml/30minの速度で水蒸気蒸留し、留出液300mlをとり、これを500mlに稀釈した後、この溶液からフッ素濃度により5~10mlをとり、蒸留水を加えて100mlとした後、ZrOCl<sub>2</sub>溶液(ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O 0.265gを少量の水にとかし、特級濃塩酸700mlを加え、更に蒸留水を加えて1lとなしたもの)1mlとEriochrom Cyanine R溶液(Eriochrome Cyanine R 1.900gを蒸留水1lに溶したもの)1mlを加え15分間室温に放置した後波長542.5mμにおける退色度を比色定量した。Cell blankとして蒸留水100mlに塩酸溶液(特級濃塩酸700mlをとり、蒸留水を加えて1lとなしたもの)1ml、Eriochrome Cyanine R溶液1mlを加えた混液の吸光度を用いた。尚発色試薬の色調は温度に敏感で文献によれば標準溶液と±2°C以内で比色測定することが記されているので検量線は試料測定ごとで作成した。

## 2. 測定結果

測定結果を表1に示した。またpH、Cl、Fの分布を図1, 2, 3に示した。これらの結果を見ると草津温泉は温度65~67°C、pH 2.0~2.1、Cl 442~500 mg/lを示すが、F 15.2~17.6 mg/lを示し著しくフッ素に富んでいる。草津の西の河原の温泉は湯畑附近の温泉と比較すると良く類似しているが、後者よりpHが稍大きく、Cl含量及びF含量も幾分劣っている。川原湯、花敷、尻焼、湯の平、川中湯、松の湯等の温泉は何れも弱アルカリ性温泉で、これらのうち水温は川原湯温泉の71.5°Cが最高であり、pHは川中湯温泉、松の湯温泉が何れも最も大きくpH 8.5を示した。またCl<sup>-</sup>は川原湯温泉みよしやの315 mg/l、F<sup>-</sup>は同じく川原湯温泉みよしやの1.10 mg/lが大きい値であった。何れにしてもアルカリ性温泉は草津温泉と比較するとCl<sup>-</sup>量少く、F<sup>-</sup>も著しく少い点が注目される。

pHとCl、pHとF、ClとFとの関係を図4, 5, 6に示した。図4, 5, 6で明らかなように草津温泉の熱水とその周辺のアルカリ性温泉の熱水との2種が存在することが明らかになった。

また1964年8月と1975年1月の値を相互に比較すると表2に示す如く草津温泉の中心をな

表 1. 草津及びその周辺の温泉のフッ素含量

番号	温 泉 名	採水月日	水 温 C°	pH	Cl mg/l	F mg/l
1	川原湯温泉 源 泉	1975・1・27	71.5	7.5	313	0.85
2	" み よ し 屋	"	65.4	7.5	315	1.10
3	" 養 寿 館	"	27.9	8.2	314	1.02
4	吾妻川 川原湯の下	"	1.1	5.7	16	0.30
5	草津温泉 湯 畑	1975・1・28	65.0	2.0	500	15.2
6	" 湯畑中央 源 泉	"	67.0	2.0	470	16.3
7	" 白 旗 湯	"	67.0	2.0	476	18.7
8	" 地 蔵 湯	"	65.0	2.0	442	17.6
9	" 湯 川	"	36.7	2.1	303	12.0
10	" 鬼 の 茶 釜	"	55.5	2.1	432	16.4
11	" 西の河原 湧水	"	52.0	2.1	362	12.8
12	" 西の河原 川水	"	40.0	2.1	273	10.3
13	尻焼温泉	"	58.0	7.8	273	0.70
14	" 露 天 風 呂	"	58.0	7.8	238	0.65
15	花敷温泉	"	46.1	8.1	234	0.45
16	湯の平温泉 松 泉 閣	1975・1・29	69.0	8.3	246	0.92
17	須川の水 (湯 の 平)	"	2.2	4.8	59	0.58
18	川中湯温泉 (下流へ向って左)	"	35.0	8.5	16	0.38
19	" (下流へ向って右)	"	34.0	8.4	14	0.40
20	松の湯温泉 松 溪 館	"	32.7	8.5	48	0.58

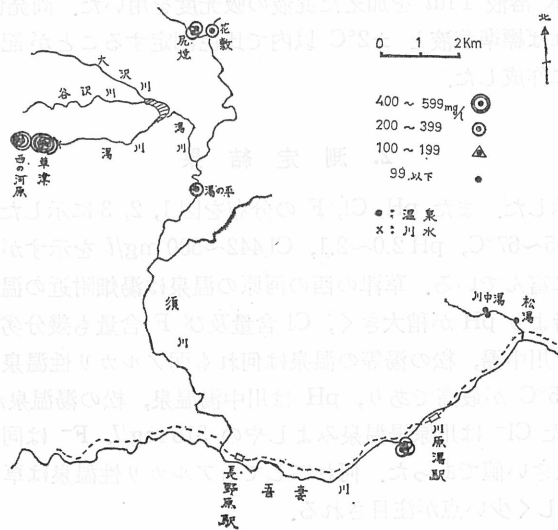


図 1. pH の分布

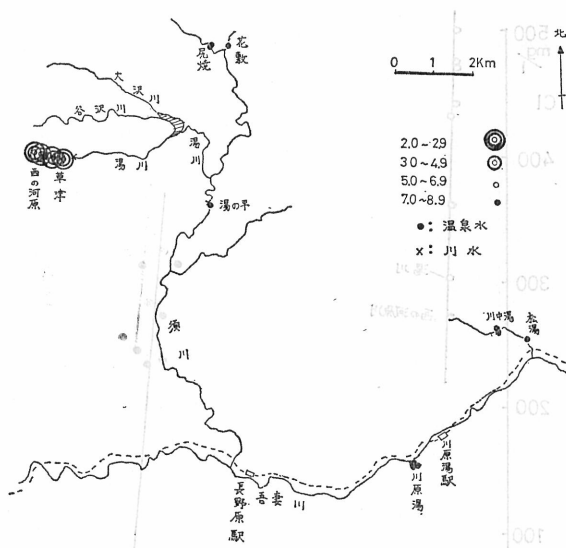


図 2. Cl 含量の分布

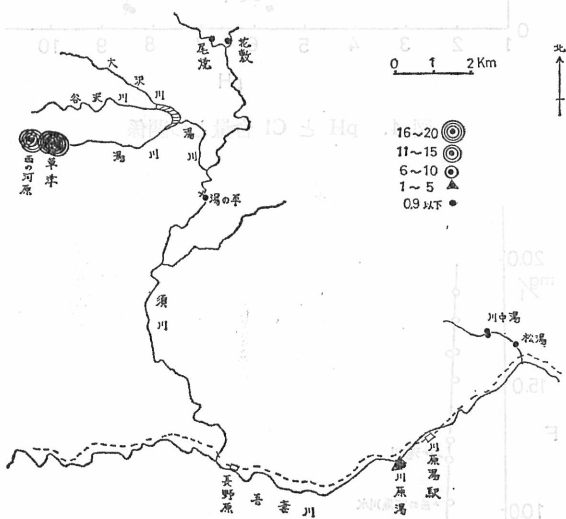


図 3. F 含量の分布

す湯畑、白旗の湯は温度は前回と殆ど同じであるが、pH が稍大きくなり、Cl<sup>-</sup> 含量は明に減少している。西の河原の湯は、あるものは今回の方が温度が上昇し、Cl<sup>-</sup> 含量が増加しているが、他のものは逆に温度が低下し、Cl<sup>-</sup> 含量が低下している。この地域の温泉水の湧出孔は一般に小さく、且表流水が混入し易い状況にあることを考慮すれば、熱水の変化を正しく知ることは困難である。又草津周辺のアルカリ性温泉、即ち川原湯、川中湯、松の湯、湯の平は殆ど変化がなく、尻焼温泉は今回の方が温度が上昇し、pH が増大し、Cl 含量も増加している。然しこの事が何に基因するか明らかでない。この温泉に近い花敷温泉も pH が増大し、Cl 含量

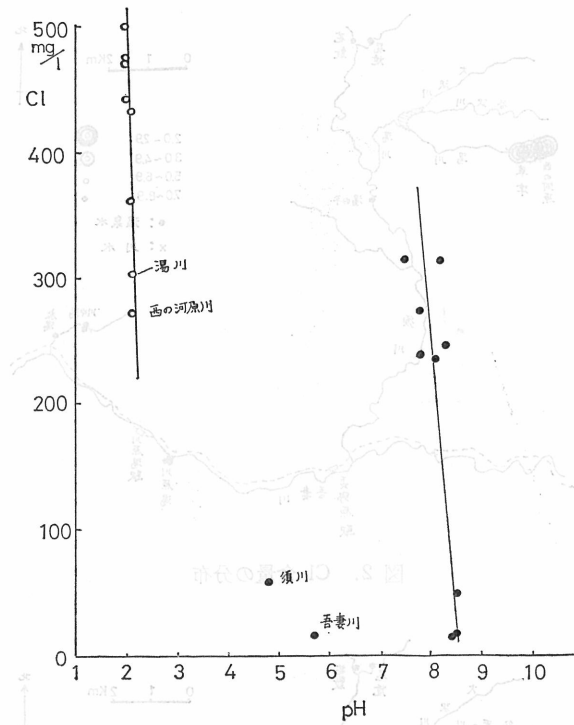


図4. pH と Cl 含量との関係

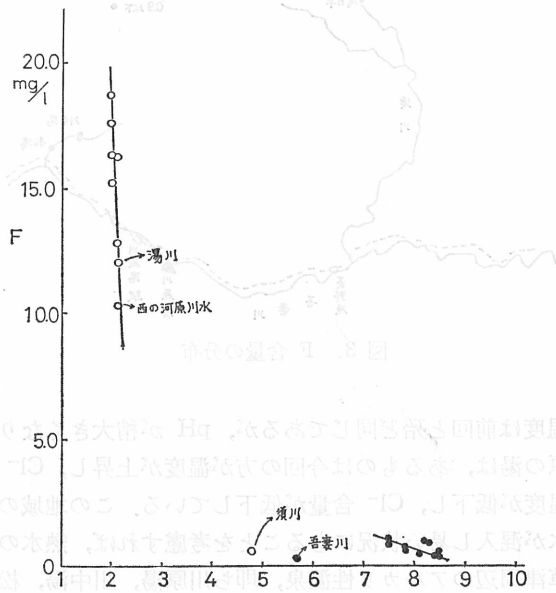


図5. pH と F 含量との関係

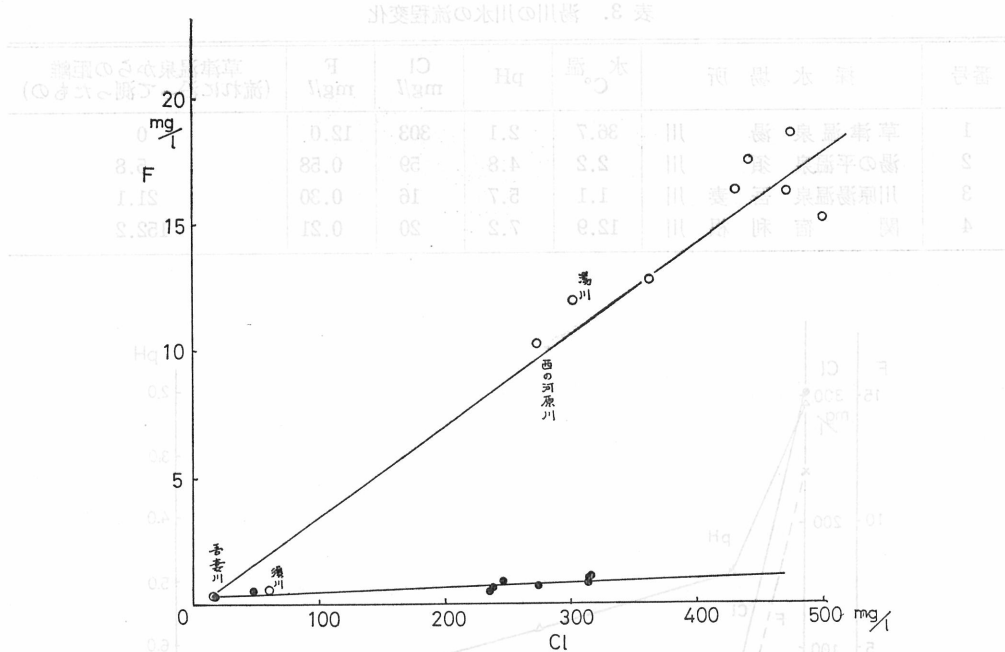


図 6. Cl 含量と F 含量との関係

表 2. 1964年の値と1975年の値との比較

温 泉 名	温 度 °C		pH		Cl mg/l	
	1964	1975	1964	1975	1964	1975
草津温泉 畑	66.5	67.5	1.9	2.0	622	500
” 白旗の湯	67.0	67.0	1.9	2.0	640	476
” 地蔵の湯	65.0	65.0	2.0	2.0	622	442
” 西河原	31.2	40.0	2.1	2.1	231	273
” 西河原	62.1	52.0	1.9	2.1	492	362
川原湯 みよし屋	66.0	65.4	7.5	7.5	322	315
” 源 泉	72.0	71.5	7.5	7.5	322	313
川中湯温泉 かど半旅館	35.1	35.0	8.3	8.5	13	16
松の湯温泉 松 溪 館	33.0	32.7	8.3	8.5	47	48
尻焼温泉 関 晴 館	54.0	58.0	7.4	7.8	249	273
花敷温泉 ホ テ ル	47.0	46.1	7.8	8.1	224	234
湯の平温泉 松 泉 閣	71.4	69.0	8.2	8.3	247	246

も増加を示した。

草津温泉の湧水量は非常に大きく、草津から流出する温泉は湯川となって流下するが、この河川は強酸性を呈するため魚類が棲息しない点で古来著名である。近年この水の中和が大規模に試みられ、且目木ダムが設けられた為下流における水質も著しく改善された。著者らは湯川の水が流下して須川となり、次に吾妻川となり、最後に利根川となるに至る過程における水

表 3. 湯川の川水の流程変化

番号	採水場所	水温 C°	pH	Cl mg/l	F mg/l	草津温泉からの距離 (流れに沿って測ったもの)
1	草津温泉	36.7	2.1	303	12.0	0
2	湯の平温泉	2.2	4.8	59	0.58	5.8
3	川原湯温泉	1.1	5.7	16	0.30	21.1
4	関宿	12.9	7.2	20	0.21	152.2

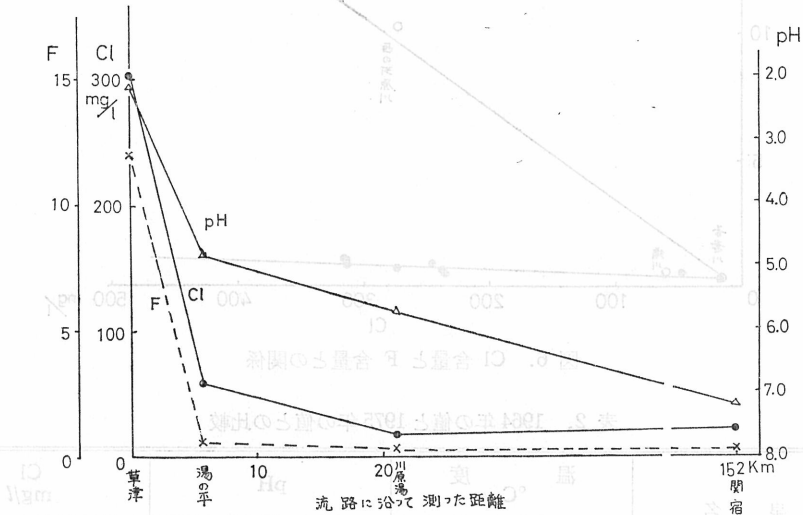


図 7. 草津温泉から流出する湯川の水の流程変化

質の流程変化を調査し表 3、図 7 の結果を得た。この図から明らかなように湯の平ではすでに著しく酸性が低下し且 Cl<sup>-</sup> 及び F<sup>-</sup> 含量も顕著に低下している。川原湯附近の吾妻川では pH 5.7 でまだ幾分酸性が残っているが、Cl 16 mg/l、F 0.30 mg/l であり、完全に中和されるのはそれよりかなり下流となっていることが判明した。利根川の関宿では pH 7.2、F 0.21 mg/l を示した。

### 3. 結 論

以上の結果を要約すれば

- (1) 1957 年 1 月 27~29 日の調査結果によれば各温泉の F 含量の最大値は草津温泉 18.7 mg/l、川原湯温泉 1.10 mg/l、尻焼温泉 0.70 mg/l、花敷温泉 0.45 mg/l、湯の平温泉 0.92 mg/l、川中温泉 0.40 mg/l、松の湯温泉 0.58 mg/l である。
- (2) 草津温泉地方の温泉を形成する熱水は草津温泉及び草津の西の河原の温泉を形成する酸性の熱水と尻焼、花敷、湯の平、川原湯、川中湯、松の湯等を形成するアルカリ性の熱水とに分類される。
- (3) 1964 年の測定値と 1975 年の測定値を比較すると後者は草津温泉では幾分 pH が増大

し、Cl<sup>-</sup>含量が減少しているが、他の温泉には一般に著しい変化は認められない。

(4) 草津温泉から流出する湯川の水の流程変化を調査した結果、湯の平温泉附近に至れば著しく酸性が弱まり且 F 含量, Cl 含量ともに顕著に減少している。更に川原湯附近に至れば pH 5.7 を呈し幾分か酸性が残っているが関宿附近では pH 7.2 を示した。

最後に本研究を行うに当り東京都精神医学研究所徳武哲博士から、多大の御助力をいただい  
た。また現地では草津温泉中沢晃三氏から種々御援助を賜った。ここに記して厚く感謝の意を  
表する。

文 献

- 1) 松浦新之助・国分信英： フッ素の研究, 31 頁。
- 2) 野口喜三雄・一国雅巳・荒木匡・西井戸敏夫・野口暁・中川良三： 温泉科学, 17, 9~21 (1966)。
- 3) 野口喜三雄・半谷高久・西条八東・滝沢延次郎・福島万寿雄・高岡善人・皆川和・山口源固： 日本病  
理学会会誌, 41, 174~176 (1952)。
- 4) S. Megregian: Anal. Chem. 26, 1161 (1954)。
- 5) 野口喜三雄・上野精一・野口暁・徳武哲： 温泉科学, 24, 26~33 (1973)。

ABSTRACT

Seventy nine water samples were collected by the authors from Yellowstone National Park July 8 to August 7, 1971. Mercury in the water samples was measured by using atomic absorption spectrophotometry. The results were as follows:

1) Hot springs at West Thumb Geyser Basin 0.04 to 0.18; hot springs at Upper Geyser Basin 0.02 to 0.18; hot springs at Midway Geyser Basin 0.07 to 0.13; hot springs at Lower Geyser Basin 0.00 to 0.15; Sylvania Springs 0.02 to 2.90; hot springs at Norris Geyser Basin 0.00 to 2.52; hot springs at Roaring Mountain 0.03 to 0.07; Amphitheater Springs 0.04; Mammoth Hot Springs 0.00 to 0.05 in  $\mu\text{g/l}$  H<sub>2</sub>O.

2) Sylvania Spring Nos. 1, 3, and 8, and Triangular Pool in Norris Basin showed 1.78, 2.90, 1.48 and 2.23 $\mu\text{g/l}$  respectively. These contents are the highest in Yellowstone National Park.

3) It was found that the hot springs rich in mercury show pH-values lower than 5.5, and moreover are statistically rich in sulfate ion.

言 語

トモトモ国立公園は米国の北西部に位置し、面積約2,300 sq. miles、面積約84 km<sup>2</sup>の広大な公園である。この公園には無数の間歇泉、温泉、活火山と、数多くの世界的に著名な自然の温泉地帯がある。

この公園の温泉の水質調査は、1969年 Hinkle 等は17箇所の温泉の水質を分析して、0.05~0.31 ppb を報告した。しかし水質と他の化学組成との関係の地球化学的行動については明らかでない。著者の1人野口は Nix と共同でトモトモの間歇泉について報告し、また Hot Springs National Park, Jasson Volcanic National Park, Yellowstone National Park 等の温泉の化学組成を相互に比較して報告した。尚ほ著者と共同でトモトモの温泉中のハニタムス及びモリマタムス含量について、上野と共同で報告

\* Department of Chemistry, Toho University  
 \*\* Department of Chemistry, Faculty of Education, Iwate University  
 \*\*\* Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiba University