

---

**報 告**

---

**温泉分析法研究会の発足と活動****Start and Activities of the Meeting for Analytical Method of Hot Springs**

事務局：相 川 嘉 正

温泉科学会の主旨ののっとり会の一層の発展と活性化を目的として、故山根靖弘元会長を中心に理事会において温泉分析法研究会(以下「研究会」という)の発足とその規約並びに活動方針が検討され、平成5年8月26日の第46回大会(城崎)で正式に発足した。

この第一回研究会において、研究会会長には山根靖弘理事(事業計画担当)、世話人には甘露寺泰雄理事(庶務担当)および相川嘉正理事(事務局担当)が当たることとなった。その後、平成6年3月山根研究会会長の急逝により綿抜邦彦理事(文献目録編集担当)が研究会会長となり現在にいたっている。

活動状況は規約に従い、研究会は年2回開催され、1回は大会期間中、他の1回は例年2月ごろ3～4時間かけて話題の提供や意見交換が行われている。大会時の研究会は昼食時間を利用してのミーティングで、日頃の分析上の問題点をフリートーキングすると共に顔合わせの意味も含んでいる。

これまでの研究会を総括すると、本来温泉の分析には純粋な研究としての地球化学的な面と、温泉を利用する面とがあり、分析結果の取扱いも異なる。この違いによる多少のズレはあるにせよ、基本的には温泉分析法の必要性和困難さ、そしてさらに研究機関ごとに異なる分析法で測定している事など、これらの話題について意見交換を行ってきたのが今日までの経緯である。今後は温泉成分の個々の分析法について、検討していく方針を綿抜研究会々長は述べている。つまり各論を主とする話題となるであろう。

本研究会は学会の分科会的な存在で温泉分析を研究される方、あるいは実際、業務に携わる方の研究情報の場として利用するとともに、その成果はいずれ温泉分析法に関する温泉行政(環境庁など)への提言者となるよう発展と充実が望まれている。今後、さらに多数の会員の出席と分析研究への参加を期待している。

ここに第1回から第10回までの研究会の活動状況と各回の開催並びに話題提供の要旨を記録した。今後の研究会の在り方や希望する話題提供への参考にしていただきたい。

**温泉分析法研究会の活動状況(第1回～第10回)****第1回研究会**

1993年8月26日(第46回大会、城崎)出席者20名

温泉分析法研究会の発足並びに規約の承認

**第2回研究会**

1994年1月21日(神田学士会館)出席者16名

話題提供者：1) 温泉分析法指針の改訂について(中央温研・甘露寺泰雄)、2) ICP-MS法による温泉分析(東邦大医・相川嘉正)

## 第3回研究会

1994年8月25日(第47回大会, 辰口) 出席者34名  
本研究会の今後の方針について意見交換が行われた。

## 第4回研究会

1995年1月26日(神田学士会館) 出席者14名  
話題提供者: 1) 温泉のつれづれ(神奈川温研・平野富雄), 2) 各種公定水質分析法におけるICP発光分析法の採用状況(千葉衛研・日野隆信), 3) 温泉分析の歴史(中央温研・甘露寺泰雄)

## 第5回研究会

1995年8月22日(第48回大会, 甲府湯村) 出席者25名  
温泉分析全般について, とくに温泉利用の依頼分析における期日の問題など。

## 第6回研究会

1996年1月24日(東邦大医学部) 出席者16名  
話題提供者: 1) 温泉分析とは(中央温研・甘露寺泰雄), 2) 温泉を生捕りにする話(会長・小坂丈予), 3) 地球化学における温泉分析(大妻女子大・堀内公子)

## 第7回研究会

1996年8月20日(第49回大会, 函館) 出席者16名  
温泉分析全般について, また本研究会の検討結果が温泉行政の参考になるよう環境庁に働きかける, などの意見があった。

## 第8回研究会

1997年2月26日(東邦大医学部) 出席者14名  
話題提供者: 1) 温泉分析法の現状と展望(中央温研・甘露寺泰雄), 2) 酸性温泉水分析の諸問題(立正大・綿抜邦彦)

## 第9回研究会

1997年8月26日(第50回大会, 湯瀬) 出席者14名  
温泉分析全般について意見交換があった。また指定分析機関に対し温泉分析に関するアンケート調査を山梨県衛生公害研・深澤喜延氏に依頼した。

## 第10回研究会

1998年2月23日(東京大・教養) 出席者20名  
話題提供者: 1) 温泉分析の現状と解析(山梨県衛公研・深澤喜延), 2) 温泉利用基準のみなおしに関連して(中央温研・甘露寺泰雄)

## [第1回]

## 温泉分析法研究会 規約

1. 本研究会は, 温泉分析法研究会と称し, 日本温泉科学会の中の分科会として, 温泉分析者並びに温泉分析に関心をもつ者をもって組織し, 温泉を中心とした天然水の成分の分析法に関する研究などを行い, もって温泉科学の発展と会員相互の交流に寄与することを目的とする。
2. 本研究会の会員は日本温泉科学会の会員とする。
3. 本研究会は, 次の役員(世話人)を置く。  
研究会会長 1名 世話人 若干名  
役員は日本温泉科学会に準じて2年とし, 留任をさまたげない。
4. 会長は本研究会を代表し, 会務を総括する。世話人は, 研究会会長を補佐し, 実務を担当す

る。

5. 本研究会は年に2回以上開催し、そのうち1回は日本温泉科学会の大会にあわせて実施する。研究会は研究会会長が招集する。
6. 本会の目的達成に必要な経費の一部は日本温泉科学会の経費をもって充てることが出来る。付則 この規約は、平成5年8月26日から施行する。

## [第2回]

### 1) 鉱泉分析法指針の改定について

現在の温泉分析法の問題点

- (1) 環境庁の「鉱泉分析法改訂試案」について
- (2) 上記試案以外の話題として

#### イ) 現行の鉱泉分析法指針の問題点

- ・ 現地分析法として、 $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $HCO_3$  ( $CO_3$ ), Rn, Ra
- ・ 試験室の分析法として、機器分析法の最近の進歩と関連
- ・ 小分析, (中)分析について
- ・ 分析項目
- ・ 分析値の表現(けた数)の問題

#### ロ) 今後の分析について

- ・ 分析対象成分の追加(たとえば、油類、農薬など今回水道法の改正との関連)
- ・ 医療効果との関連

#### ハ) その他

- (3) 前記1)の内容は次の通りである。

- ①Cdの定量    ②腐植質の定量    ③イオンクロマト法    ④Cr(総Cr及び $Cr^{6+}$ )
- ⑤メタけい酸

その他 RnについてIM泉効計と液体シンチレーション法の比較を行う。

(但し、本年度は文献調査のみ)

#### ①Cdの定量

現地でHCl処理した試料を直接原子吸光にかけ、検出された場合は、クエン酸アンモニウム+アンモニア水のもとでジエチルジチオカルバミン酸及びメチルイソブチルケトンで抽出、メチルイソブチルケトン層を分取して原子吸光にかける。

#### ②腐植質の定量

試料をろ過後、HCl酸性とし、沈殿物を乾燥秤量してそれを腐植質として表示する。(この他、吸光光度法も場合によっては検討対象)

#### ③イオンクロマト法

上水試験法と同じ試験法とするが、検出器による違いや、対象検水の性格(共存物、前処理など)による注意事項を記載する。対象成分は陰イオン他。

#### ④Cr(総Cr及び $Cr^{6+}$ )

A. 原子吸光法として、 $HNO_3$ 処理した検水を $KMnO_4$ で酸化して、トリ-n-オクチルメチルアンモニウムクロライドとメチルイソブチルケトンで抽出したのち溶媒層を原子吸光にかける。

B. 鉄と共に共沈させ酸に溶かして原子吸光にかける。なお、 $Cr^{6+}$ はジフェニルカルバジド法による比色法で定量する。

## ⑤メタけい酸

ろ過した試料についてモリブデン酸アンモニウムによる比色法(黄色)で定量する。SiO<sub>2</sub>の濃度が高い場合は現地でHCl処理した試料について行う。

(中央温研, 甘露寺泰雄)

## 2) ICP-MSによる温泉分析

ICP-MSすなわち誘導結合プラズマ質量分析計の機器装置と機能の特徴を説明し、次に測定順序並びに実際の温泉分析結果を報告した。ICP-MSの特徴の一つは多元素の同時分析が可能であること、また一つには検出が1～pptの限界を有し短時間(数分)で高精度定量分析ができることである。

多元素を含む温泉分析の場合、まず分析者が予備的評価をする必要があるが、ICP-MSによる半定量分析(トータルクォンツ)を行うことで容易に結果が得られる。半定量分析ではサンプル中の80近い元素の濃度が自動的に測定され、未知の試料中に何が存在するか直ちに判定できる。そのうえでさらに定量分析を行い正確な濃度を求めることになる。具体例として山梨県の温泉(湯村・野良湯, 石和・山交いずみ荘)の各源泉について42種の元素の濃度を測定した。この半定量分析で得られた測定値を、ICP-MS定量分析値、その他原子吸光法、イオンクロマトグラフ法、キレート滴定法、比色法などから求めた値と比較するとほとんど等しい結果が得られた。それゆえ、元素の種類、主に微量元素などによっては半定量分析で濃度測定が十分可能である。ICP-MSによる分析法で温泉分析の効率と精度が非常に高まり、また成分も多数同時分析が可能となった。今後、温泉利用の実用面から分析精度並びに成分の種類など、どの程度まで考えたらよいのかを提言した。

(東邦大医・相川嘉正)

## [第4回]

## 1) 温泉のつれづれ

温泉分析法研究会のそもそもの始まりは、平成4年8月の温泉科学会鹿児島大会(霧島温泉)にさかのぼる。話の発端は群馬県の酒井幸子氏で、温泉分析に携わる研究員が一同に集う機会をもって研鑽を積み、業務を一層向上させることが目標の一つになっていた。

大会終了後、鹿児島空港から羽田にもどる飛行機の中で、酒井氏から、この研究会の構想が今は亡き山根靖弘先生に話された。先生は、この話に即座に賛成され、世話人を引き受けられた。山根先生は、この研究会の実現のために積極的に働いて下さったので、翌年の城崎大会において第1回の研究会が開催できたのである。

私は、温泉科学会の大会のたびに研究会に出席したが、その都度、研究会での話題の展開に不満を覚えたのである。研究会には、大学の温泉研究者や、全国各地の研究所などで温泉分析業務にたずさわる研究員などが集まるが、参加する研究者の所属の違いが、そのまま各人の意見の違いとして表れるのが常である。

わが国の温泉は「温泉法」で規定されている。研究会は、「温泉法」とは無関係に温泉を研究している大学の研究者と、「温泉法」だけを根拠に温泉を分析している研究者との集まりだから、意見が研究者によって分かれるのである。そこで、現在の「温泉法」の問題点を指摘し、早急に改正しなければならない点について指摘した。

(神奈川温研・平野富雄)

## 2) 各種公定水質分析法におけるICP発光分析法の採用状況

「鉱泉分析指針(改訂昭和53年)」に取り入れられている金属の分析法としては、重量分析法、吸光光度法、フレイム光度法、原子吸光法がある。平成4年12月の水道水質基準の改正に始まり、環境基準、排水基準の改正に伴う検査方法の変更に、従来の手分析を主体にした検査法から

多成分同時定量を可能とする機器分析が大幅に導入された。この背景には、より精密な検査を可能とすると共に、検査項目の増加に少人数の人員でも対応可能にし、さらに少量の試薬で検査できる試験法を模索した結果であろう。

鉱泉分析の測定項目の中で、ICP 発光分析法で測定可能なLi, B, Na, Mg, Al, Si, S, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Cu, As, Sr, Cd, Ba, Hg及びPbの19元素について鉱泉分析への適否を調べた。調査した大部分の元素については、鉱泉分析にICP 発光分析法を適応できる可能性が十分にある。ICP 発光分析法は検査の省力化と時間の短縮に威力を発揮できる測定法なので、早急な検討が望まれる。問題点としては次のことが考えられる。

- ①Hgは感度が足りない。
- ②Asは温泉の基準だけを考えれば、直接測定できる可能性がある。
- ③高濃度なNa, Mg, Ca, Kの測定は重要な検討課題であろう。
- ④試料の保存法及び前処理法は原子吸光法、イオンクロマトグラフ法、比色法等とできるだけ同一にしたい。
- ⑤重量分析法などの従来法との整合性は、十分に考慮する必要がある。

(千葉衛研・日野隆信)

### 3) 温泉分析の歴史

#### (1) 故服部安蔵先生の「温泉の指針」から抜粋

##### －温泉分析の起源－

宇田川榕庵の記録「有形ノ物ハ毫分釐析シ成分、性質ヲ洞察シテ其ノ多少幾何ヲ比較シテ親和ノ力徳ニ蹤跡シテ其ノ離合進退ノ旨ヲ講明スル」の中から分析という言葉が生まれた。これは1837年の舎密開宗の中に述べられており、榕庵は温泉水の生成に循環水説をとえ、泉質を(1)酸性、(2)塩泉、(3)硫泉、(4)鉄泉の4種類に分類し、温泉を温度により、熱泉、温泉、暖泉、冷泉、寒泉の5等に分け、華氏40～50℃までを冷泉とし、50℃以下を寒泉とした。更に前記4種の泉質の検定法を述べ、温泉水の分析を行った。

榕庵に次いで小林英庵が越後の温泉53泉水を分析し、越後泉譜として文政11年に脱稿した稀本が伝えられているという。更に慶応年間に明石博高らの分析を経て、明治の大阪司葉湯の有馬温泉の分析が有名である。これが東京衛生試験所の分析へと引き継がれて行く。

また、西欧における温泉の研究史として、スイスのパラセリウス(1660～1740)、スウェーデンのペリツェリウスやドイツのリービッヒ(1803～1873)、ブンゼン(1871)などが紹介されている。

- (2) 以上以外に、中川昭三、ビュッヘルの鉱泉分析について、〔長崎衛研報、21号(1980年)〕に、ビュッヘルの1827年と東京衛試の1881年の分析値が比較紹介されている。

(中央温研・甘露寺泰雄)

### [第6回]

#### 1) 温泉分析とは

(財)中央温泉研究所が行っている分析の内容について、いくつかの疑問点を紹介した。

##### ①鉱泉分析法指針による分析

温泉を公共の浴用又は飲用に共するとき法的な手続きや掲示内容を示すために必要な分析で、例えば湧き水や井戸水が温泉に該当するか否かを判定する際の分析法としては、法的根拠がうすい。

温泉法第2条別表に「重炭酸そうだ」の項目があるが、これをどのようにして量的に把握す

るかは、温泉法にも上記指針にも明記されていない。また、泉温が25℃以下で、海水とほぼ同じ化学組成の水は温泉或いは療養泉になるかどうか示されていない。

② 鉱泉分析法指針による分析結果はどのように利用されているか。

イ) 禁忌症及び入浴又は飲用上の注意、及び適応症の決定基準の参考事項

ロ) 分析書は、不動産関連の土地取引の際に添付され、一種の権利書(おすみつき)みたいな形で利用されている(旅館等利用施設などに掲示されるとは限らない)。

③ 温泉水の排水の際、水質汚濁防止法等の適・不適の参考資料(たとえば排水処理が必要かどうか)。

④ 温泉利用施設の器材(ポンプ、パイプ、タンク、熱交換器、浴槽と付属機器類)を選定する際の資料

⑤ 温泉地質調査、地化学調査等の基礎資料

(中央温研・甘露寺泰雄)

## 2) 温泉を生捕りにする話

温泉や鉱泉(冷泉)は地表下の高圧・高温(冷泉を除く)で且つ還元雰囲気(空気と接触していないため)の条件下で生成されるので、地表の常温・常圧で大気の下では生じ得ない成分をもったものが湧出する場合もある。たとえばかなり過剰なCO<sub>2</sub>を含み、Fe<sup>2+</sup>の方がFe<sup>3+</sup>より多い炭酸鉄泉などがそれであり、浅間山南麓にある濁川源泉に湧出する冷鉱泉はその1例である。ここでは湧出直後はCO<sub>2</sub>: 1260mg/l, Fe<sup>2+</sup>: 73.8mg/l, Fe<sup>3+</sup>: 2.6mg/l, pH: 5.8であるが、地表湧出にともなう圧力低下と、流下による攪拌効も加ってCO<sub>2</sub>は脱去して、下流ではCO<sub>2</sub>: 141mg/lに減少し、このためpHは8.2に上昇する。Fe<sup>2+</sup>は大気との接触により酸化して、pHの上昇と相まってFe(OH)<sub>3</sub>として沈殿し、このため河川水は褐濁して液相中のFe<sup>2+</sup>は減少し、0.28mg/lになる。このようになってしまった水質は、もはや鉱泉としての湧出時の特性を失っており、我々はこれを死んだ鉱泉水と考える。それ故これらの変化しやすい変分の分析は、例えばCO<sub>2</sub>などは微量拡散分析のセットを湧出現場に持参して、pH, Fe<sup>2+</sup>などとともにその場で測定しなければ意味が少なくなる。なお沈殿現象の再現実験のため、なるべく湧出時の状態を保ったままの鉱泉水を実験室に搬送する必要にせまられ、ガス採取用高気密ガラスポンペを現地へ持ちこみ、その中へ試水を導入し、氷で冷却しながら東京まで持ち帰り、ほぼその目的を達する事が出来た。私たちはこれを温鉱泉水の生捕り作戦と称した。(会長・小坂丈予)

## 3) 地球化学に於ける温泉分析

地球化学とは「化学の立場から地球の自然科学像を描き出し、他の学問体系の成果と併せて地球を自然科学的に理解しようとする学問」と定義されている。地球化学的研究の第一歩は地球上に於ける元素の分布の決定で、次は元素の移動の研究、さらにそれらの移動変化の機構の研究である。またこれらの変化は長大な年月の変化の集積であるから、原始地球の状態を推定して、現在までの地球に行われてきた物質の変化を辿ることも地球化学の重要な課題である。この点で地球化学は一種の歴史的性質を持つことになる。

温泉化学は地球化学の一分野であり、古来温泉分析は利用の為の医療効果を知るうえから行われ始めた。現在ではその外に温泉の成因、由来、分類あるいは温泉溶存化学成分の濃度、移動、変化の機構等を知るために行われている。

温泉分析研究会では①温泉分析、地球化学、温泉関係の法律、温泉学会のあゆみ等を歴史的に眺めた。②温泉分析データによりその地域を地球化学的に検討している報告の紹介。③多変量解析により温泉地を分類した報告等を紹介した。

報告のあとかなり活発な討論があり、③の多変量解析による温泉地の分類のような報告は温泉

分析の本来の目的とは異質であるとの意見が出された。

(大妻女子大・堀内公子)

## [第8回]

### 1) 温泉分析法の現状と展望

#### (1) 環境庁の鉱泉分析法指針改定作業について

現在まで進められている環境庁委託、鉱泉分析法指針の改定作業の概要について以下説明した。

- イ 腐植質の分析法 新規
- ロ メタけい酸の比色法 新規 既存の重量法に追加
- ハ 原子吸光法によるCdの定量法 新規 (MIBK抽出-原子吸光法)
- ニ 原子吸光法によるCrの定量法 追加
- ホ CdCO<sub>3</sub>法による硫化水素の定量法 追加
- ヘ イオンクロマト法による陰イオンの分析 新規
- ト Rnの分析法, およびICPM-MS法 検討のみ

このうち、イ)からへ)までは、環境庁から、鉱泉分析法指針の一部改定、追加として、関係分析機関に通知が送られる予定。へ)については、なお検討を継続することが提案された。

#### (2) 温泉分析の意義

温泉分析は何の目的で行われるのかというテーマは、温泉分析を実際に担当している者にとって大変重要である。温泉法では、温泉を公共の利用に供する時は許可が必要であり、また利用施設の見えやすい場所に、温泉の禁忌症、利用上の注意事項を掲示することが義務づけられている。この分析は、環境庁が指定した分析機関が鉱泉分析法指針に基づいて実施することになっている。しかし、鉱泉分析法による分析結果は、上に述べた温泉法関連の許可とか掲示だけでなく、種々の目的に有効に利用されている。そこで、その実態をとりまとめた。

- イ 温泉法の利用許可(浴用及び飲用)と掲示。
- ロ 泉質を決定して、禁忌症、注意事項、及び適応症の基礎資料としての意義。
- ハ 排水(水質汚濁防止法など、環境汚染としての)基準の基礎資料。
- ニ 温泉利用上、特にスケール、腐食などの対策の基礎資料。
- ホ 浴室の環境管理として(例えば、硫化水素による中毒の防止)の基礎資料。
- ヘ 資源の経年変化の調査・研究資料。

なお、広義の温泉分析の意義としては、地球化学的及び地球物理学的研究の基礎資料としての意義も大きい。しかし、その場合には、鉱泉分析法による分析結果だけでは情報不足であり、例えば、トリチウムとか、安定同位体の分析、さらに鉱泉分析法で分析対象となっていない成分の分析といった多くの情報が加味される必要があり、従って、分析法も鉱泉分析法だけでなく、その他の分析法が当然必要となってくる。(中央温研・甘露寺泰雄)

### 2) 酸性温泉水分析の諸問題

酸性温泉はその酸性故に多種の化学成分を含み、また酸性であるがため分析方法も工夫しなければ利用できない場合がある。

例えば、酸性泉の塩化物イオンの測定にはvulhald(ホルクルド)改良法を用いるが、モール法は使用できない。ニトロベンゼンを加え銀塩を捕捉して終点を見やすくするように工夫したりする。

酸性泉では、鉄、アルミニウムが含まれている場合が多く、中和すると鉄、アルミニウムの水酸化物が生成する。そのためカルシウム、マグネシウムの定量にEDTAを用いる場合には、マスクするなどの工夫、除去する均一沈殿法などの処理も必要となる。酸性そのものであるプロトン

の中和滴定も、変色点が4.1ぐらいに設定する工夫をしないと、鉄、アルミニウムの加水分解まで測定してしまうことになる。

二、三、例をあげたが、酸性泉は場合により試料の前処理など、中性ないし、アルカリ性の温泉水とは異なる取扱いが必要となる。

温泉水の分析のむつかしさは、それぞれの温泉水が個性があるということで単純泉以外は、その温泉水にふさわしい分析法を考え、また何の目的で何をどのような形でとらえるのかを考え処理しなければならない。  
(立正大・綿抜邦彦)

## [第10回]

### 1) 温泉分析の現状と解析

鉱泉分析法指針の改訂に伴い、前回の研究会(第9回:湯瀬温泉, 1997.8.26.)に提案し了承された、指定分析機関に対するアンケート調査を実施した結果を報告した。

指定分析機関82ヵ所(1997年9月現在)にアンケート用紙を送付し、64機関から回答を得た(回収率:78.0%)。その内、温泉分析を行っている機関は58ヵ所で、これを有効回収アンケートとして集計した。

アンケートの内容は、各項目ごとに鉱泉分析法指針に記載されている分析法を採用しているか否かを問い、他の分析法に依っている場合にはその分析法の記載を求めた。

指針では項目によって複数の分析法が記載されているが、必ずしも機器分析が優先しているわけではなく、泉質によって分析者が適切な分析法を採用している実態が明らかになった。なお、多くの分析機関は温泉以外の分析も手懸けており、水道水質基準の改正に伴って各機関に導入されたICP 発光法を温泉分析に適用している機関が10ヵ所を超えていた。これらの機関からは同機器の採用を望む声も強かった。

今回の調査の過程で、日本温泉科学会への認識が深まり、新に数名が会員になった。

(山梨衛公研・深澤喜延)

### 2) 温泉利用基準のみなおしに関連して

#### (1) 浴用・飲用

現行の注意事項・禁忌症・適応症がこれでよいか。

温泉の人体に対する作用として、直接作用・間接作用・正常化作用・非特異的変調効果、遠隔効果、環境効果などについての説明を追加した方がよいのではないかと。

#### (2) 浴用・飲用の基準のみなおし

特に、現行の一般細菌、大腸菌群、 $\text{KMnO}_4$ 消費量などにレジオネラ属菌を追加することなど、又、検査体制、検査回数、項目など。

水道水の基準の変更に伴う温泉水の飲用基準のみなおし。

化学成分の項目に油類、農薬、トリクロロエチレンなどを追加する必要性。 $\text{NO}_3$ 、 $\text{NO}_2$ などの分析法。

浴槽の硫化水素は検査が指示されているが、その他の地域、温泉プール、露天風呂、噴気帯などの大気についての検査の必要性。

#### (3) 浴室・浴槽などの管理基準のみなおし

特に、浴槽水についての細菌学的指導基準といったものが必要なのかどうか。ろ過器とその取り扱いの注意事項、殺菌法についてどのような取り扱いにすべきか。

(中央温研・甘露寺泰雄)