

韓国の温泉の化学的研究(第1報)

韓国 東亜大学校文理科大学 朴 奎 昌

Chemical Study on the Hot Spring Waters in Korea. I.

Kyu Chang PARK

College of Liberal Arts and Sciences
Dong A University, Korea

Nine samples of hot spring waters were collected from all over Korea from the 21st of October to the 24th of November, 1966 and 18 samples of underground water from the 20th of October to the 10th of November, 1967 and analyzed.

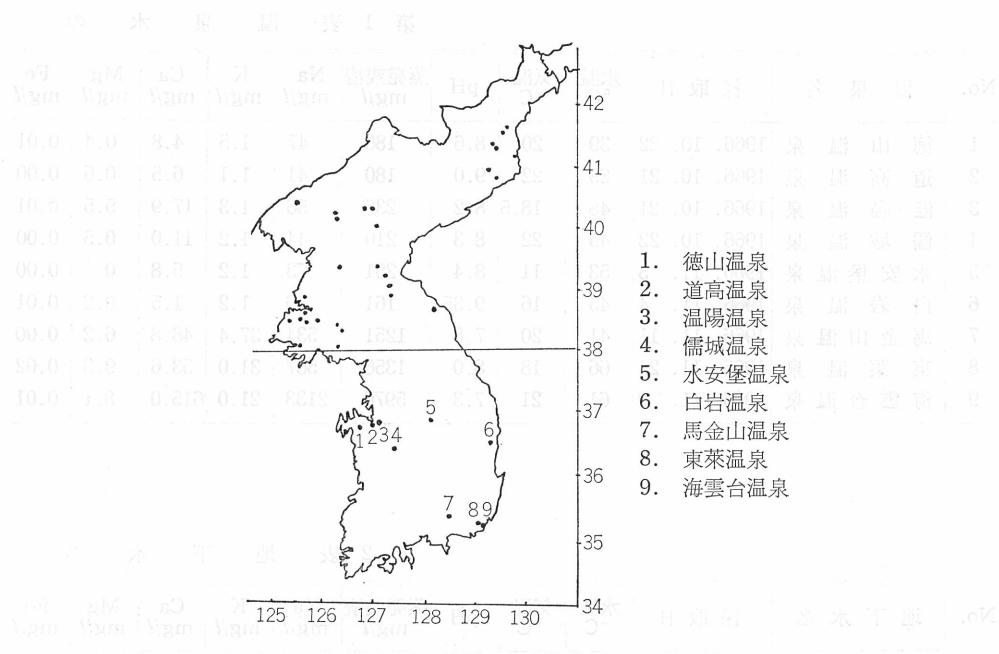
Hot springs in Korea are divided into two groups in the view point of chemical components, the middle hot spring group and the south hot spring group; the former is situated in the region of latitude $36^{\circ}43.86' \pm 6.57'N$, the latter in the region of latitude $35^{\circ}14.47' \pm 4.96'N$.

The highest contents of each chemical component are as follows: Na^+ 2133 mg/l; K^+ 37.4 mg/l; Ca^{2+} 615 mg/l; Mg^{2+} 9.3 mg/l; Fe 0.02 mg/l; Al^{3+} 0.3 mg/l; Cl^- 2371 mg/l; SO_4^{2-} 450 mg/l; HBO_2 0.7 mg/l; F^- 7.99 mg/l; Br^- 3.2 mg/l; I^- 0 mg/l; CO_2 11 mg/l; H_2S 2.1 mg/l.

All hot springs in Korea are weak alkaline or alkaline, their pH values being 7.3—9.35. The temperatures of hot spring waters of the middle hot spring group are lower than those of the south hot spring group. Greater amounts of fluorine are found in the hot spring waters of the middle group than in those of the south group. Much fluorine is also found in underground waters of both groups. It causes a dental problem (mottled teeth) for the residents in these areas and needs deeper investigation.

1. 緒 言

韓国は温泉に乏しく第1図に示すように総計39個所に及ぶけれども、不幸にして北緯38度線により分断され9個所に限られている。それらの中、東萊温泉については朴建錫¹⁾らの化学分析の報告があり、部分的には国立地質研究所または地方の保健所により化学分析がなされており、総括的には韓亀東²⁾の研究があるけれども20~30年前の分析結果であり化学成分分析表もイオンとしてではなく化合物として表わされており、その分析方法もマクロ的で微量元素については全然ふれていない。その後温泉の成分に変化があるものと予想される。なおまたこれらに関する地球化学的研究はなされていない。著者はこれら温泉の主成分ならびに微量元素を調査し、温泉相互の関係を究明しようとして本研究を行った。現地調査は温泉については1966年10月21日より同年11月24日迄、地下水については1967年10月20日より11月10日迄の間に行った。温泉水の分析結果を第1表に示した。各温泉につき源泉に近い地下水2個づつ採取し、その分析結果を第2表に示した。



第1図 韓国の温泉分布図

2. 分析法

- 1) pH: 現地で比色法により測定した。
- 2) Na^+ および K^{+} ³⁾: 炎光法で定量した。
- 3) Ca^{2+} および Mg^{2+} ³⁾: EDTA 滴定法により求めた。
- 4) Fe³⁾: o-フェナントロリンを用いて比色定量した。
- 5) Al^{3+} : アルミノンを用いて比色定量した。
- 6) Cl^- : 試料 10~100 ml をとり Mohr 法により滴定した。
- 7) SO_4^{2-} : 試料 1~15 ml につき比濁法により定量した。
- 8) HBO_2 : 試料 20~25 ml をとり、これを H 形陽イオン交換樹脂に通し流出液を煮沸して炭酸ガスを除去した後、フェノールフタレインを指示薬として水酸化ナトリウムで中和し、微紅色を呈する点でマンニットを加え、生成した酸を水酸化ナトリウム溶液で滴点した。
- 9) F^- ³⁾: 試料 100 ml につきフェノールフタレインを指示薬として微紅色を呈するまで水酸化ナトリウムを加え濃縮後硫酸銀を加え、濾過し、濾液に濃硫酸 20 ml と水 30 ml を加えて蒸留し、留出液につきジルコニウムーエリオクロムシアニン R 法により F^- を比色定量した。
- 10) Br^- および I^- : 試料に濃硝酸と 15% 硝酸銀液を加えて生じる沈殿を一日放置後濾別し、沈殿に蒸留塩酸 1 ml と亜鉛 1 g を加え、冷時 4 時間放置して濾過し、濾液を二分し、その一方に 4% ホウ酸および 2N サラシ粉溶液 1 ml を加え、水浴上で加温する。次に 25% ギ酸 0.3 ml を加えて水浴上で加熱、急冷後固体ヨウ化カリウム 0.2 g と塩酸(1+1) 4 ml を加えると液は褐色に変る。これを 0.003N チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定する。残りの部分に 6N 塩酸 0.3 ml と 2N サラシ粉溶液 0.4 ml を加え、前と同じく操作して生じた褐色液を

第1表 温 泉 水 の

No.	温 泣 名	採 取 日	水温 °C	気温 °C	pH	蒸発残渣 mg/l	Na mg/l	K mg/l	Ca mg/l	Mg mg/l	Fe mg/l
1	徳山温泉	1966. 10. 22	39	20	8.6	186	47	1.5	4.8	0.4	0.01
2	道高温泉	1966. 10. 21	29	22	9.0	180	41	1.1	6.5	0.6	0.00
3	温陽温泉	1966. 10. 21	48	18.5	8.2	235	56	1.3	17.9	5.5	0.01
4	儒城温泉	1966. 10. 22	49	22	8.3	210	44	1.2	11.0	0.5	0.00
5	水安堡温泉	1966. 11. 3	53	11	8.4	251	73	1.2	5.8	0	0.00
6	白岩温泉	1966. 11. 4	45	16	9.35	161	39	1.2	1.5	0.2	0.01
7	馬金山温泉	1966. 11. 11	41	20	7.8	1251	534	37.4	48.8	6.2	0.00
8	東萊温泉	1966. 11. 24	66	18	8.0	1356	567	31.0	53.6	9.3	0.02
9	海雲台温泉	1966. 11. 9	61	21	7.3	5970	2133	21.0	615.0	8.1	0.01

第2表 地 下 水 の

No.	地 下 水 名	採 取 日	水温 °C	気温 °C	pH	蒸発残渣 mg/l	Na mg/l	K mg/l	Ca mg/l	Mg mg/l	Fe mg/l
1 A	徳山地下水A	1967. 11. 3	17.5	13.0	6.6	75	18	0.8	17.2	11.0	0.02
1 B	" " B	1967. 11. 3	18.5	13.0	6.5	330	91	2.6	68.8	2.9	0.21
2 A	道高地下水A	1967. 11. 2	18.0	17.0	6.0	310	39	3.2	16.8	16.1	0.01
2 B	" " B	1967. 11. 2	18.5	17.0	6.6	175	75	4.5	13.6	9.6	0.02
3 A	温陽地下水A	1967. 11. 2	17.5	12.5	7.2	860	326	24.9	68.0	19.9	0.01
3 B	" " B	1967. 11. 2	14.5	12.5	6.4	820	326	24.6	78.4	75.6	0.51
4 A	儒城地下水A	1967. 10. 31	21.0	24.0	6.4	1110	235	23.5	87.2	21.1	0.21
4 B	" " B	1967. 10. 31	13.0	11.0	6.2	288	18	2.0	11.6	1.0	0.40
5 A	水安堡地下水A	1967. 11. 1	17.0	15.0	6.8	1070	283	31.9	167	30.8	0.01
5 B	" " B	1967. 11. 1	16.0	15.0	6.3	120	16	8.0	31.4	6.5	0.02
6 A	白岩地下水A	1967. 11. 10	17.5	2.0	7.5	250	68	3.0	6.8	8.4	0.05
6 B	" " B	1967. 11. 10	9.5	2.0	6.4	145	25	0.5	11.8	6.0	0.01
7 A	馬金山地下水A	1967. 10. 22	18.0	18.0	6.5	240	60	1.9	17.6	4.2	0.00
7 B	" " B	1967. 10. 22	18.5	23.0	6.6	180	58	2.0	19.6	12.2	0.01
8 A	東萊地下水A	1967. 11. 7	19.0	21.0	6.8	980	368	29.7	70.4	14.2	0.02
8 B	" " B	1967. 11. 7	25.0	21.0	7.6	585	234	13.6	62.8	14.6	0.12
9 A	海雲台地下水A	1967. 10. 20	24.0	23.0	7.3	3560	900	12.4	320	56.6	0.01
9 B	" " B	1967. 10. 20	18.0	18.5	6.0	724	194	6.2	74.4	17.3	0.02

化 学 成 分

Al mg/l	Cl mg/l	SO ₄ mg/l	HBO ₂ mg/l	F mg/l	Br mg/l	I mg/l	遊離 CO ₂ mg/l	H ₂ S mg/l	M. O. アルカリ度 meq/l	COD mg/l	備 考 (II)
0.12	15	32	0.0	6.97	0.0	0	0	0.0	1.32	0.00	新泉井 (SI)
0.10	14	25	0.0	7.99	0.0	0	0	2.1	1.12	0.00	同上
0.00	32	45	0.0	3.22	0.0	0	0	0.0	1.72	0.11	同上
0.16	18	5	0.0	6.77	0.0	0	0	0.0	1.54	0.00	新泉井観光ホテル
0.00	8	24	0.0	0.57	0.0	0	0	0.0	2.13	0.21	同上
0.00	8	5	0.0	4.73	0.0	0	0	1.6	1.79	0.00	同上
0.00	290	225	0.0	1.58	0.0	0	1	0.0	0.69	0.15	同上
0.03	397	187	0.5	0.44	0.4	0	1	0.0	1.59	0.03	東萊揚湯場 (市営)
0.30	2371	450	0.7	0.34	3.2	0	11	0.0	0.29	0.71	海雲台揚湯場 (市営)

長 葉 源 泉

水温 38.8 ℃ 游離 CO₂ 0.05 mg/l 游離 H₂S 0.00 mg/l pH 7.8 M. O. 1.36 meq/l COD 0.08 mg/l

水温 38.8 ℃ 游離 CO₂ 0.05 mg/l 游離 H₂S 0.00 mg/l pH 7.8 M. O. 1.36 meq/l COD 0.08 mg/l

化 学 成 分

Al mg/l	Cl mg/l	SO ₄ mg/l	HBO ₂ mg/l	F mg/l	Br mg/l	I mg/l	遊離 CO ₂ mg/l	H ₂ S mg/l	M. O. アルカリ度 meq/l	COD mg/l	採水位置
0.56	14	2	0	0.73	0.0	0.0	12	0	1.36	0.08	源泉より 40 m
0.00	116	12	0	1.03	0.0	0.0	14	0	2.21	0.20	" 200 m
0.00	34	7	0	1.12	0.0	0.0	16	0	1.85	0.21	" 100 m
0.00	44	7	0	1.34	0.0	0.0	8	0	1.13	0.40	2 A 地下水より 15 m
0.07	173	70	0	0.83	0.0	0.0	2	0	2.83	0.56	源泉より 100 m
0.00	235	9	0	0.93	0.0	0.3	19	0	4.94	1.12	" 40 m
0.00	213	250	0	2.43	0.0	0.0	82	0	3.48	1.24	" 東 30 m
1.85	22	2	0	0.92	0.0	0.0	8	0	0.72	0.24	" 西 50 m
0.00	350	140	0	0.42	0.0	0.0	31	0	4.15	1.28	" 東 150 m
2.00	14	12	0	0.50	0.0	0.0	26	0	2.35	0.41	" 南 150 m
0.06	27	13	0	3.66	0.0	0.0	1	0	2.32	0.57	" 10 m
0.00	21	7	0	0.94	0.0	0.1	13	0	1.24	0.00	" 50 m
0.00	60	8	0	0.12	0.0	0.0	10	0	0.93	0.84	" 10 m
0.00	64	10	0	0.24	0.0	0.0	10	0	1.24	0.65	" 12 m
0.00	277	80	0	2.16	0.9	0.1	7	0	3.52	1.06	" 西 30 m
0.00	208	25	0	1.40	0.0	0.0	4	0	3.53	1.70	" 北 30 m
0.00	1192	50	0	0.13	1.6	0.0	2	0	1.91	1.06	" 7 m
0.00	208	60	0	0.11	0.0	0.0	29	0	1.49	1.04	" 100 m

水温 38.8 ℃ 游離 CO₂ 0.05 mg/l 游離 H₂S 0.00 mg/l pH 7.8 M. O. 1.36 meq/l COD 0.08 mg/l

水温 38.8 ℃ 游離 CO₂ 0.05 mg/l 游離 H₂S 0.00 mg/l pH 7.8 M. O. 1.36 meq/l COD 0.08 mg/l

チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定して遊離したヨウ素を定量し、前者より後者を差引いて臭素量を求めた。

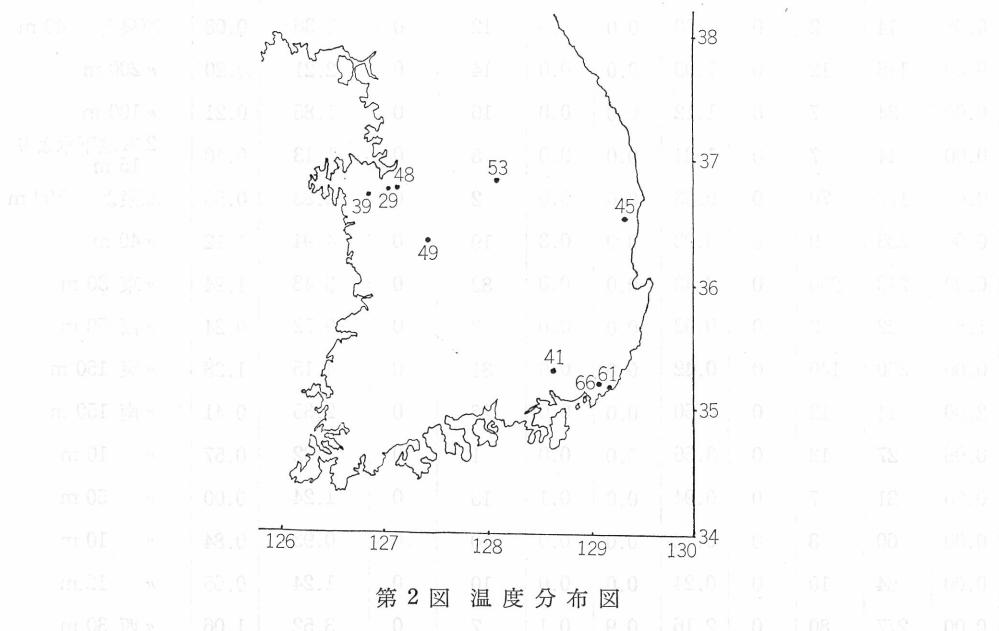
11) 遊離炭酸(CO_2): 試料 100 ml をとり N/22 炭酸ナトリウム溶液でフェノールフタレンを指示薬として滴定した。

12) H_2S : 試料を酸素瓶に注意してとり炭酸カルミウム懸濁液を加えて硫化水素を硫化カルミウムとして固定した。これを実験室にもちかえりヨウ素法で滴定した。

13) COD: 試料 50~100 ml につき蒸溜水を加えて 100 ml とし硫酸(1+2) 10 ml と硫酸銀 1 g を加え 5 分後 0.02~0.04 N 過マンガン酸カリウム溶液 10 ml を加え水浴上で 30 分加温後同濃度のショウ酸ナトリウム溶液 10 ml を加え残っているショウ酸ナトリウムを過マンガニ酸カリウム溶液で逆滴定して COD を算出した。

3. 化 学 成 分

1) 温度: 道高温泉の水温は極めて低く 29°C で硫化水素量が最高値 2.1 mg/l を示した。中部温泉群に属する温泉水の温度は 29~53°C を示し、南部温泉群に属する温泉水の温度は 61~66°C で高い。道高温泉、水安堡温泉および白岩温泉を除けば何れも深さ 90~240 m のボーリングによって得られたものでその水量は年々減少の傾向にある。温度分布を第 2 図に示す。



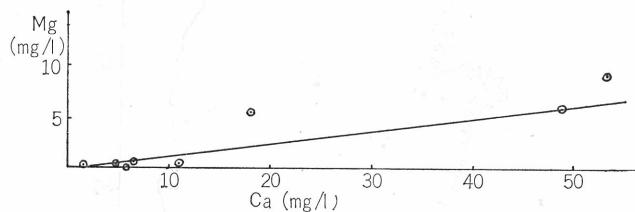
2) pH: pH は 7.3~8.6 を示し概して弱アルカリ性温泉であるが、道高温泉および白岩温泉は pH 9.0~9.35 を示し強いアルカリ性温泉である。地下水は pH 6.0~7.5 を示し概して中性または微弱酸性であった。

3) Na^+ : 中部温泉群に属する温泉水は地下水に比べナトリウム含量が少いが、南部温泉群に属する温泉水は地下水に比べてナトリウム含量が多い。

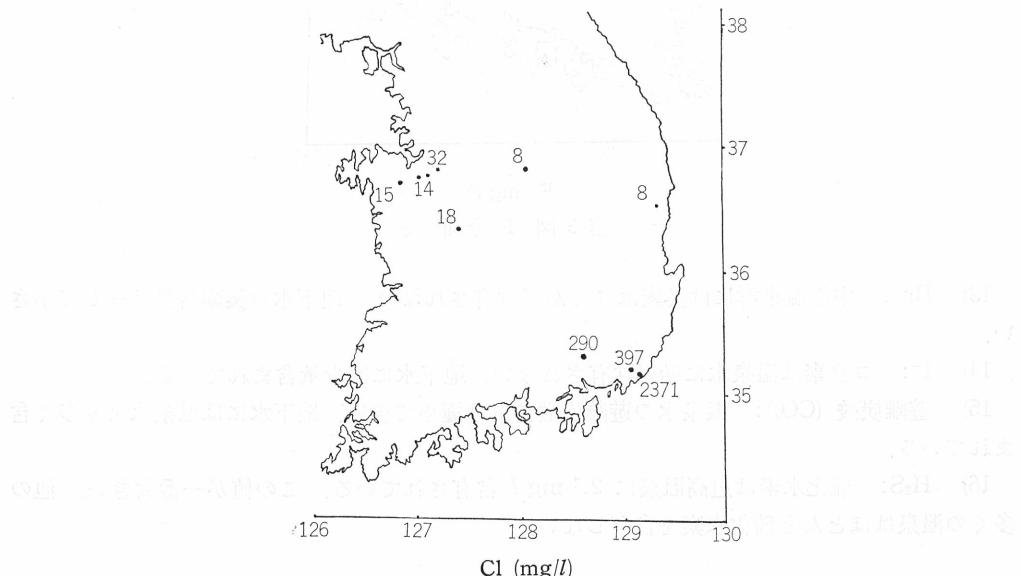
4) K^{+} : カリウムは中部温泉群に属する温泉水中には $1.1\sim1.5 \text{ mg/l}$ 含まれほとんど一定しているが南部温泉群に属する温泉水中には $21\sim37.4 \text{ mg/l}$ 含まれ多量である。なおナトリウムと同じく中部温泉群に属する温泉水は地下水に比べてカリウム含量が少く南部温泉群に属する温泉水は地下水に比べカリウム含量が多い。

5) Ca^{2+} : カルシウムは南部温泉群に属する温泉即ち馬金山温泉に 48.8 mg/l , 東萊温泉に 53.6 mg/l , 海雲台温泉に 615 mg/l で比較的温度の高い温泉はその含量が大きい。海雲台温泉を除き地下水と比較すると温泉水はカルシウム含量が少い。

6) Mg^{2+} : マグネシウム含量は海雲台温泉を除けばおよそカルシウム含量に比例する。カルシウムとマグネシウムとの関係を第3図に示す。



第3図 Mg と Ca の関係



第4図 Cl 分布図

7) Fe : 温泉水中の鉄の含量は $0\sim0.02 \text{ mg/l}$ で少なく、地下水にはやや多く含まれている。

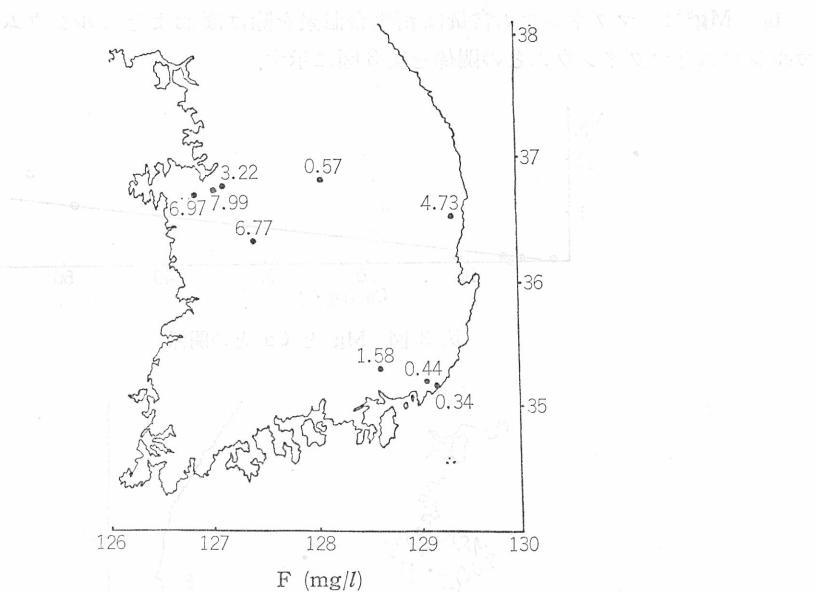
8) Al^{3+} : アルミニウムは極めて少く $0\sim0.30 \text{ mg/l}$ である。

9) Cl^{-} : 塩素の分布を第4図に示す。中部温泉群と南部温泉群とを比較すると後者に多量含まれている。地下水と比較した場合は中部温泉群に属する温泉水では Cl^{-} が少く、南部温泉群に属する温泉では Cl^{-} が多く含まれている。

10) SO_4^{2-} : 中部温泉群に属する温泉ではその量少く南部温泉群の中海雲台温泉の 450 mg/l が最も大きく、馬金山温泉の 225 mg/l がこれにつぎ、東萊温泉は 187 mg/l でその量が多い。温泉水の硫酸イオン量を地下水のそれと比較すると温泉水の方がやや多い。

11) HBO_2 : 中部温泉群には全然含まれず高温の南部温泉群の中に極少量含まれている。

12) F^- : フッ素含量は一般にやや高い濃度を示し、 $0.34\sim7.99 \text{ mg/l}$ 含まれている。第5図にフッ素の分布を示す。地下水と比較すると温泉水にフッ素が多い。

第5図 F 分布図

13) Br^- : 中部温泉群には臭素はほとんど含有されない。地下水の臭素含量は概して小さい。

14) I^- : ヨウ素は温泉水に殆ど含有されない。地下水には少量含まれている。

15) 遊離炭酸 (CO_2): 温泉水の遊離炭酸含量は極めて少い。地下水には温泉水より多く含まれている。

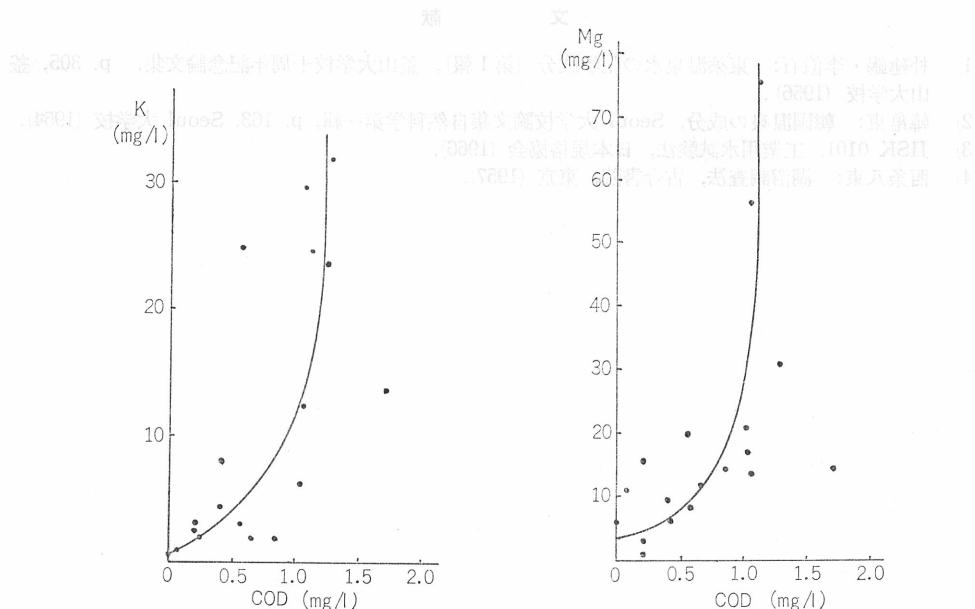
16) H_2S : 硫化水素は道高温泉に 2.1 mg/l 含有されている。この値が一番大きい。他の多くの温泉はほとんど硫化水素を含有しない。

4. 考察

韓国における温泉を化学的成分から二つの群に大別することが出来る。すなわち北緯 $36^{\circ}43.86' \pm 6.57'$ の位置に位する中部温泉群に属する温泉 (1)～(6) と北緯 $35^{\circ}14.47' \pm 4.69'$ の位置に位する南部温泉群に属する温泉 (7)～(9) である。

中部温泉群に属する温泉と 南部温泉群に属する温泉との間には 化学成分に多くの 差が認められた。すなわち硫化水素は南部温泉群に属する温泉にはほとんどなく、中部温泉群の中には 硫化水素を含むものがあり、道高温泉は 2.1 mg/l の硫化水素を含有し硫黄泉に属する。 HBO_2

は高温の南部温泉群に属する温泉にのみ少量含まれ、中部温泉群に属する温泉には全然検出されなかった。フッ素は温度の高い南部温泉群に属する温泉水にはその含量が少く、温度の低い中部温泉群に属する温泉水に多く含まれている。これら中部温泉群に属する温泉水は飲用に供せられているものが多いので歯科保健上問題である。温泉付近の地下水にも温泉水に比較すると少いけれど比較的多量含まれているので広範囲にわたり地下水中のフッ素量の調査ならびに土着民の歯科保健の状態を調査する必要がある。なおこれらの地帯は石灰岩または花崗岩地帯であることも温泉水および地下水にフッ素の多い一原因であると思われる。成分相互の関係を検すると第3図に示す通り海雲台温泉を除けばカルシウムとマグネシウムとの間に正の直線関係が成立する。また第6図、第7図に示す通り地下水については COD の大きい水は概してカリウムおよびマグネシウムが多い。このことは有機物の分解に基因するカリウムおよびマグネシウムも地下水に含まれているためであろう。



第6図 K と COD との関係

第7図 Mg と COD との関係

総括

韓国の温泉の主成分および微量成分を調査し温泉相互の関係を究明しようとして本研究を行った。現地調査は温泉については 1966 年 10 月 21 日より同年 11 月 24 日迄の間に行なった。各温泉につき源泉に近い地下水 2 個づつについて 1967 年 10 月 20 日より同年 11 月 10 日迄の間に行なった。

韓国における温泉を化学的成分から二つの群に大別することが出来る。すなわち北緯 $36^{\circ}43.86' \pm 6.57'$ の位置に位する中部温泉群に属する温泉と北緯 $35^{\circ}14.47' \pm 4.69'$ の位置に位する南部温泉群に属するものとである。分析結果は次のとおりであった。 Na^+ $39.5 \sim 2133 \text{ mg/l}$; K^+ $1.1 \sim 37.4 \text{ mg/l}$; Ca^{2+} $1.5 \sim 615 \text{ mg/l}$; Mg^{2+} $0 \sim 9.3 \text{ mg/l}$; Fe $0 \sim 0.02 \text{ mg/l}$; Al^{3+} $0 \sim$

0.3 mg/l; Cl⁻ 8~2371 mg/l; SO₄²⁻ 5~450 mg/l; HBO₂ 0~0.7 mg/l; F⁻ 0.34~7.99 mg/l; Br⁻ 0~3.2 mg/l; I⁻ 0 mg/l; CO₂ 0~11 mg/l; H₂S 0~2.1 mg/l. 韓国温泉の pH は 7.3~9.35 を示し弱アルカリ性または強アルカリ性温泉である。南部温泉の水温は中部温泉群のそれより遙かに高い。

フッ素は温度の高い南部温泉群の温泉水にその含量が少く、温度の低い中部温泉群の温泉水に多く含まれている。温泉地付近の地下水にも温泉水に比較すると少いけれども比較的多量含まれている。なおこれら地帯は石灰岩または花崗岩地帯であることも温泉水および地下水にフッ素の多い一原因であると思われる。

終りに本研究に御指導を賜わった都立大学野口喜三雄博士に深く感謝の意を表し、同大学上野精一博士に謝意を表する。

文 献

- 1) 朴建錫・李億石: 東萊温泉水の化学成分(第1報), 釜山大学校十周年記念論文集, p. 305, 釜山大学校(1956).
 - 2) 韓亀東: 韓国温泉の成分, Seoul 大学校論文集自然科学第一輯, p. 163, Seoul 大学校(1954).
 - 3) JISK 0101, 工業用水試験法, 日本規格協会(1966).
 - 4) 西条八束: 湖沼調査法, 古今書院, 東京(1957).