

昭和 40 年 6 月

原 著

## 鉱泉の化学的研究 (第 2 報)

## ネピー (Nepi) 鉱泉の化学的研究

国立衛生試験所 鈴木 伸 二

(昭和 39 年 3 月 2 日 受理)

## Analytical Study of Mineral Spring Waters. II.

## Chemical Research of Nepi Mineral Spring

Shinji SUZUKI

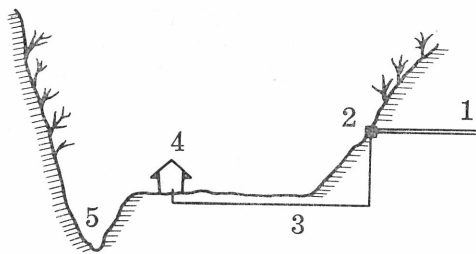
(National Institute of Hygienic Sciences, Tokyo)

Nepi mineral spring is found in Viterbo prefecture of Italy. It is widely used for bottled drinking water and it is believed to have remarkable antidyspeptic and digestive qualities. It is stated here analytical results including some physical features, five checking ways for the results, and some characteristic features of mineral springs in the area of Nepi. Its carbon dioxide value was 1106 mg/l and its evaporated residue dried at 180°C was found to be 535.5 mg/l. The first analysis of this water was made in 1928 and the present work was done in 1962. A very little difference was found between them. Some analytical results of Ronci mineral spring water which is gushing at the same zone of Nepi were given here.

## 1. 緒 言

イタリア半島の中部ラツィオ (Lazio) 地方ビテルボ県 (Viterbo) の北部, ローマより北方約 45 km の地点にネピー鉱泉がある。人口約 5000 人のネピーの町はずれ約 3 km の所に、昔から Graciolo 洞と呼ばれる小洞穴があり、ここより鉱泉が湧出している。この辺り帯は Terme dei Gracchi と呼ばれており、昔から数多くの冷泉が自然湧出していた。その主なものは炭酸泉であるがその他にも本源泉より約 500 m ほど離れて 2 カ所ほど硫化水素含有泉が自然湧出している<sup>1)</sup>。

本泉は標高 220 m に位置し、火山性凝灰



1) Graciolo 洞 2) 貯水槽  
3) 導水管, 4) 工場, 5) 小川

図 1 湧出地模式図



ネピー鉱泉についての化学分析は 1928 年に A. Scala によりなされたのみで<sup>2)</sup>, それ以外の詳細な報告はなされていない。

本分析は 1962 年 4 月は行なわれたもので現地で採取したものをただちに試験室に運び分析を行なった。結果は表 1 に示す通りである。なお、本泉の位置は図 1, 2 に示されてある。

本泉は慢性消化器カタル, 肝機能障害などに効果ありとされているがその用途の大半が食卓用である。

## 2. 測定方法

- 2.1 比重: ピクノメーターを用いて測定した。
- 2.2 屈折率: Zeiss 屈折計を用いて 15°C にて測定した。
- 2.3 表面張力: Leconte Du Noüy 張力計により測定した。
- 2.4 氷点降下度: Beckmann の装置により測定した。
- 2.5 滲透圧: 次式により氷点降下度より計算して求めた。  

$$P = d_t \times 12.05$$
- 2.6 滲透圧濃度: 次式により氷点降下度より計算して求めた。  

$$C_0 = \frac{d_t}{0.00185}$$
- 2.7 電気伝導度: 常法により 18°, 25° において測定した。
- 2.8 pH: 試験室にて pH メーターを用いて測定した。

## 3. 分析方法

- 3.1 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>: ネスラー試薬により比色定量した。
- 3.2 K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>: 常法により他の共存イオンを完全に分離した後, 三者共存のままそれぞれ炎光法で定量した。
- 3.3 Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>: 常法により重量法で求めた。
- 3.4 Sr<sup>2+</sup>: CaO 秤量後の同酸化物を HCl に溶かした後常法により炎光法を用いて定量した。
- 3.5 Fe<sup>2+</sup>: チオシアン酸アンモニウムを用いて常法により比色定量した。
- 3.6 Al<sup>3+</sup>: アルミノン法<sup>3)</sup>により比色定量した。
- 3.7 Mn<sup>2+</sup>: 過ヨウ素酸カリウム法を用いて比色定量した。
- 3.8 Cu<sup>2+</sup>: カルバメート法により四塩化炭素抽出後, 比色定量した。
- 3.9 Cl<sup>-</sup>: Mohr 法により滴定して求めた。
- 3.10 F<sup>-</sup>: ジルコニウム-アリザリン法<sup>4)</sup>により直接比色定量した。
- 3.11 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>: 常法により Griess Romijn 試薬を用いて比色定量した。
- 3.12 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>: 重量法により求めた。
- 3.13 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>: 総アルカリ度より計算して求めた。N/10 HCl 1 ml = 6.1 mg HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>
- 3.14 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>: モリブデン酸アンモニウム法により比色定量した。
- 3.15 H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>: 重量法により求めた。
- 3.16 CO<sub>2</sub>: 滴定法により求めた。

$$\text{N/10 NaOH } 1 \text{ ml} = 4.4 \text{ mg CO}_2$$

表 1

(1) 一般的性状					
無色透明, 無臭, 清涼味を有する					
(2) 化学的性状					
蒸発残留物	(110°C)		0.5532 g/l		
"	(180°C)		0.5355 g/l		
"	(500°C)		0.5012 g/l		
総アルカリ度 (N/10 HCl)			73.08 ml/l		
過マンガン酸カリウム消費量			0.4 ml/l	(N/100 KMnO <sub>4</sub> )	
総硬度 (フランス硬度)			30.9		
塩酸ベンチジン反応			陰性		
(3) 物理化学的測定					
温度			17.5°C		
比重 (17°/4°)			0.999370		
屈折率 (15°C) $n_D$			1.33309		
表面張力 $\sigma$			75.0 dyne/cm <sup>2</sup>		
氷点降下度 $\Delta_t$			0.028°C		
滲透圧 $P$			0.3374 atm.		
滲透圧濃度 $C_0$			15.135 m·mol		
水素イオン濃度 pH			5.68		
電気伝導度 $K_{18}$			$0.665 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^1$		
" $K_{25}$			$0.777 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^1$		
湯出量 (毎時)		約	11,000 l		
(A) 分析結果					
Cation	mg/l	m-val	Anion	mg/l	m-val
H <sup>+</sup>	0.002	0.0021	Cl <sup>-</sup>	25.00	0.7051
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.096	0.0053	F <sup>-</sup>	1.580	0.0832
K <sup>+</sup>	42.70	1.092	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.460	0.0074
Na <sup>+</sup>	31.30	1.361	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	41.70	0.8682
Li <sup>+</sup>	0.040	0.0050	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	445.9	7.307
Ca <sup>2+</sup>	91.30	4.556	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.005	0.0000
Mg <sup>2+</sup>	21.20	1.743	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.026	0.0003
Sr <sup>2+</sup>	0.560	0.1278	計	514.7	8.971
Fe <sup>2+</sup>	0.200	0.0072			
Al <sup>3+</sup>	0.100	0.0111			
Mn <sup>2+</sup>	0.550	0.0200			
Cu <sup>2+</sup>	0.030	0.0009			
計	188.6	8.943			
	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	125.2	1.604		
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.495	0.0051		
	合計	829.0			
	CO <sub>2</sub>	1106.	25.12		
	総計	1935.			

## 4. 分析値の検討

般に温泉分析値の検討法としては次の諸方法が挙げられる<sup>5)</sup>.

- (i) 陽イオン, 陰イオン両ミリバール合計値の比較
- (ii) 180°C 蒸発残留物とその計算値との比較

- (iii) 硫酸塩蒸発残留物とその計算値との比較
- (iv) 電気伝導度よりの計算蒸発残留物値と実測値との比較
- (v) 滲透圧濃度と実測 m-mol 値との比較
- (vi) その他

通常の場合上記 5 方法を考慮に入れれば充分である。以下順を追って検討した。

#### 4.1 陽イオン、陰イオン両ミリバール合計値との比較。

本例において両者の差は極めてわずかである。すなわち

$$\sum \text{cation m-val} \sim \sum \text{anion m-val} = 0.028 \text{ m-val}$$

その陽イオンに対する誤差は +0.3% である。

#### 4.2 180°C 蒸発残留物とその計算値との比較

本例において 180°C 相当の蒸発残留物値を計算すると 572.5 mg/l を得る。

$$[\sum \text{cation} - 0.002] + [\sum \text{anion} - (0.0021 \times 19) - (445.9 \times 0.508)] \\ + (125.2 \times 0.769) + 0.495 = 572.5 \text{ mg/l}$$

その実際測定値 535.5 mg/l とは 37.0 mg/l の差があり実測値に対する誤差は +7% とかなり大きい。この誤差に一番大きな影響を与えるものとしては  $\text{HCO}_3^-$  が考えられる。この他にこの方法はやや機械的な方法であるため、なお少々の検討を要するが従来の経験から 2~3% 以内の誤差に止めることが望ましい。

#### 4.3 硫酸塩蒸発残留物とその計算値との比較

本例において硫酸塩蒸発残留物 (300°C 乾燥) は 733.3 mg/l であった。その計算値は表 2 の如く 685.6 mg/l である。両者の差は 39.7 mg/l で計算値よりも実測値の方が大となっている。すなわち実測値に対して -5.4% の誤差を与える。この場合実測値には若干の結晶水が残り、またケイ酸の脱水状態、その外に塩類の結合状態などにより多少大きくなったと考えられる。

#### 4.4 電気伝導度よりの計算蒸発残留物と実測値との比較

電気伝導度より蒸発残留物値が推定算出できることは周知のことでありその関係式は次式によつて与えられる。

$$n \cdot K_t = R\acute{e}_t \quad n: \text{比例常数}$$

この  $n$  についていろいろの報告がなされている。

$$n \cdot K_{18} = R\acute{e}_{180} \quad n = 750 \text{ (Kohlrausch)} \quad (1)$$

$$n \cdot K_{25} = R\acute{e}_{180} \quad n = 686.5 \text{ (Levy and Henryet)} \quad (2)$$

また  $K_{18}$  と  $K_t$  との間には次の一般式が与えられる。

$$K_{18} \times [1 + 0.023(t - 18)] = K_t \quad (3)$$

すなわち  $t = 25^\circ$  では

$$K_{18} \times 1.107 = K_{25} \quad (4)$$

本例では  $K_{18} = 0.665 \times 10^{-3}$ ,  $K_{25} = 0.777 \times 10^{-3}$  が得られた。(4)式により  $K_{18}$  より  $K_{25}$  を計算すると  $K_{25} = 0.772 \times 10^{-3}$  となりほとんど実測値と一致する。(1)式により  $R\acute{e}_{180} = 498.7 \text{ mg/l}$ , (2)式により  $R\acute{e}_{180} = 533.4 \text{ mg/l}$  が得られる。すなわち本例では (2) の Levy & Henryet の常数を用いた場合その実測値 535.5 mg/l にほぼ一致する。(因みに本例の  $n$ ・

表 2

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0.35
$\text{K}_2\text{SO}_4$	72.94
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	96.68
$\text{Li}_2\text{SO}_4$	0.32
$\text{CaSO}_4$	310.14
$\text{MgSO}_4$	104.95
$\text{SrSO}_4$	1.17
$\text{FeSO}_4$	0.57
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	0.63
$\text{MnSO}_4$	1.53
$\text{CuSO}_4$	0.08
$\text{SiO}_2$	96.28
計	685.6 mg/l
実測値	733.3 mg/l

$K_{18} = R\acute{e}_{180}$  における  $n$  は 805.3 である.)

#### 4.5 浸透圧濃度と実測値 m-mol との比較

浸透圧濃度 (m-mol) と実際分析値の総モル数とは一致するはずであるが、本例においては分析値の総モル数 (ガス成分を除く) は 15.84,  $A_t$  より計算の浸透圧濃度は 15.135 とやや一致する (しかし約 +4.7% の誤差となる).

これらの検討結果はいずれも 2~3% 以内の誤差範囲内に止めることが望ましいが、ときによるとコロイド成分、錯塩構造などの理由により上記誤差範囲内に止めることが困難な場合があり、なお今後の研究に俟たねばならない。

これらの検討方法を日常分析に適用することの可否は別問題として、温泉分析がややもすると簡易分析に流れつつある今日、改めて考慮してもしかるべき問題であろう。

### 5. 総 括

本泉は単純炭酸泉に分類されるが、Marotta Sica の分類法<sup>6)</sup>によれば中等温泉 (acqua

表 3

源 泉 名	ロンチイ (Ronci)	ネビー (Nepi)	硫化水素泉 (i) <sup>1)</sup>	同 (ii) <sup>1)</sup>
pH	5.62	5.68	6.5	—
総アルカリ度 (N/10 HCl)	64	73.08	101.75	74.5
総硬度 (フランス硬度)	23.85	28.8	29.6	—
$K_{18} \times 10^{-3}$	0.571	0.665	0.80	—
$K_{25} \times 10^{-3}$	0.6759	0.777	0.97	—
温 度            °C	18	17.5	20.4	20.6
H <sub>2</sub> S            mg/l	—	—	9.5	19.1

medio-minerale) になる。

ネビー周辺に自然湧出する主な源泉の諸性質を比較すると表3のようになる。

多量の炭酸ガスと共に硫化水素を含有する冷泉はわが国には極めて少なく地球化学的に見て非常に興味あることである。

ネビー鉱泉はその豊富な湧出量にかかわらず 1928 年当時とあまり変化を示していない (表 4)。どちらかというやや一般的に含量が増加している。イタリアにおいては源泉の保護が完全であるのでわが国にみられるような急激な泉質の変化は全くあり得ない。

終わりにのぞみ本研究はローマの国立衛生研究所 (Istituto Superiore di Sanità) においてなされたもので、研究の機会を与えて下さった B. Visintin 教授に感謝致します。

表 4

	1928	1962
$R\acute{e}_{110}$ mg/l	543.	553.2
$R\acute{e}_{180}$	532.	535.5
$A_t$	0.02	0.028
$K_{18} \times 10^{-3}$	0.703	0.665
放射能 U. M.	31.5	—
K <sup>+</sup> mg/l	41.5	42.7
Na <sup>+</sup>	27.6	31.3
Ca <sup>2+</sup>	83.0	91.3
Mg <sup>2+</sup>	26.1	21.2
Mn <sup>2+</sup>	0.4	0.55
Cl <sub>-</sub>	17.9	25.0
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	8.8	0.46
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	38.5	41.7
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	409.8	445.9
CO <sub>2</sub>	1129.5	1105.7
H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	15.21	125.2

## 文 献

- 1) M. Talenti and N. Borgioli: *Annali di Chimica Applicata* **38**, 80 (1948)
- 2) D. G. S. P.: *Le Acque Minerali d'Italia* (Quaderno prima, Lazio) (1933)
- 3) R. F. Packham: *Proceedings of the Society for Water Treatment and Examination* **7**, 102 (1958)
- 4) B. Visintin and S. Moneriolo: *Rendiconti dell'Istituto Superiore di Sanità* **21**, 338 (1958)
- 5) 鈴木伸二: *温泉科学* **15**, 42 (1964)
- 6) Marotta, Sica: *Annali di Chimica Applicata* **19**, 529 (1929); **23**, 245 (1933)