

夏油温泉の微量化学成分について

岩手県衛生研究所

佐藤 彰・斎藤憲光・高橋 悟

(昭和53年11月19日受理)

The investigation on the trace elements in hotspring of Getō

Akira SATŌ, Norimitsu SAITOH and Satoru TAKAHASHI

Iwate Institute of Public Health

Abstract

The hotspring of Getō, which has been known to be efficacious for gastroenteric syndrome, belongs to earthy muriated commonsalt spring containing hydrogen sulfide and carbon dioxide gas.

The present investigation is undertaken to obtain the hygienic chemical data for bathing and drinking of thermal water. The results are summarized as follows,

- (1) Trace elements in the water are determined by atomic absorption spectrometry (using carbon tube atomizer) after coprecipitating with zirconium hydroxide.
- (2) About 30 elements in the water are determined;
 - 1 - 3ppm of Sr and Li
 - 10 -30ppb of As, V and Zn
 - 5.0-9.9ppb of Co, Ge, Ni, Se, Cu and Sn
 - 0.3-1.0ppb of Be, Cd, Cr and Pb
 - 0.0-0.1ppb of Ag and Hg
- (3) It is cleared from the analytical results that harmful elements are not contained in the water.
- (4) The hotspring of Getō is expected for many usefull purposes in the future.

1. 緒 言

夏油温泉は岩手県の南西部和賀町岩崎新田地内の標高650m地点に位置し、建武2年(1334年)の発見¹⁾といわれ江戸中期以後に発展した東北地方を代表する湯治場的温泉地である。この温泉は昔から胃腸病、婦人病、腎臓病など効能が顕著であるといわれ、春から秋まで湯治客が絶えない。現在環境庁より国民保養温泉の指定を受けている。利用源泉は図-1に示した14カ所でNo.2のラヂウムの湯のボーリング泉以外はいづれも自然湧出の自噴泉である。泉温はNo.3の坑内の湯を除いては40-67℃で人為的な操作を加える必要のない露天または半露天の天然温泉で、泉温は表-1に掲げたとおり「含硫化水素炭酸土類石コウ食塩泉」である。われわれは昭和51年から3カ年計画で岩手県自然保護課より県内源泉実態調査の協力要請があり、その一環として本温泉の分析化学的調査を行い一般成分の外微量化学成分と赤外分光スペクトル分析の研究を実施したのでその結果を報告する。

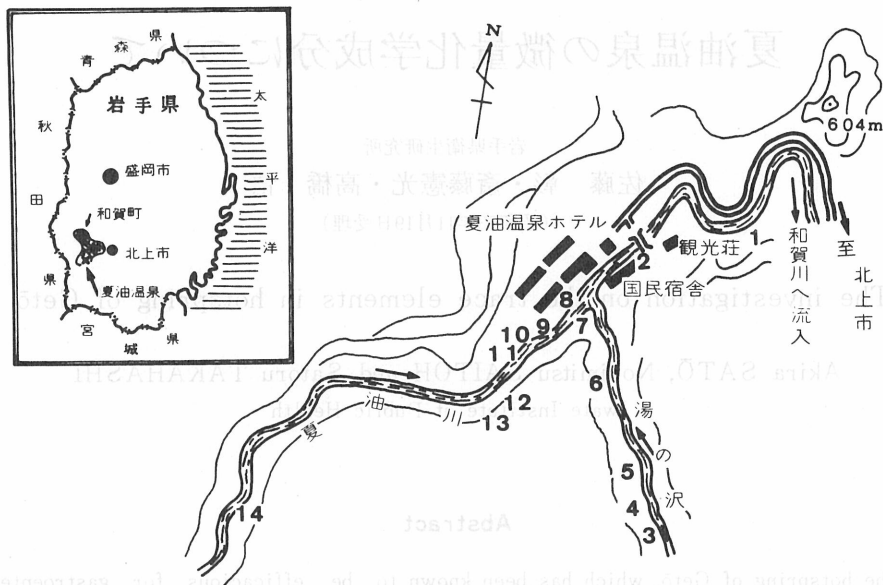


図1 夏油温泉の源泉位置図

表1

衛研第144-145号

温泉中分析書(略記)

名称：夏油温泉（源泉名滝の湯）ゆう出状況：自然ゆう出。
 申請者住所：岩手県和賀郡和賀町岩崎新田1地割22番地
 氏名：株式会社 夏油温泉代表取締役社長 高橋賢輔
 ゆう出地：岩手県和賀郡和賀町岩崎新田1地割11番口号
 調査年月日：昭和53年7月13日
 ゆう出量：毎分 14l
 泉温：55℃（気温26℃）
 性状：無色澄明。微に硫化水素臭を有する。カン味あり。
 水素イオン濃度：PH 6.8
 放射能： 5.51×10^{-10} キュリーラドン 1l (1.52マッヘ)
 比重：(20℃/4℃) 1.00
 蒸発残留物：4164mg/kg

イオン表：(本水1キログラム中に含有する成分および分量)

陽イオン	ミリグラム	ミリバル	ミリバル%	陰イオン	ミリグラム	ミリバル	ミリバル%
K ⁺	133.8	3.4223	5.40	Cl ⁻	1632	46.0276	72.51
Na ⁺	845.0	36.7439	58.02	F ⁻	0.500	0.0263	0.04
NH ₄ ⁺	1.020	0.0565	0.09	I ⁻	1.150	0.0091	0.01
Mg ²⁺	49.00	4.0296	6.36	Br ⁻	2.900	0.0363	0.06
Ca ²⁺	375.0	18.7126	29.55	SO ₄ ²⁻	570.0	11.8668	18.69
Fe ²⁺	0.06	0.0021	0.00	HCO ₃ ⁻	334.3	5.4785	8.63
Mn ²⁺	4.230	0.1540	0.24	HS ⁻	0.651	0.0197	0.03
Al ³⁺	1.880	0.2091	0.33	HSiO ₃ ⁻	0.295	0.0038	0.00
Cu ²⁺	0.002	0.0001	0.00	BO ₂ ⁻	0.355	0.0083	0.01
陽イオン計	1410	63.3304	99.99	陰イオン計	2542	63.4785	99.99
非解離成分	ミリグラム	ミリモル		ガス成分	ミリグラム	ミリモル	
H ₂ SiO ₃	238.9	3.0599		CO ₂	128.6	2.9219	
HBO ₂	97.03	2.2138		H ₂ S	1.179	0.0346	
HAsO ₂	0.023	0.0002		総成分量	4418		

泉質：含硫化水素炭酸土類石コウ食塩泉（緩和性低張高温泉）

分析者：岩手県衛生研究所

2. 調査内容と分析方法

調査内容は現地調査とカリウム外17元素の一般成分を分析し、昭和30年代の前回分析の結果と比較し経年変化を観察した。つぎに今回はじめての試みとして微量成分の銀イオン外19元素について蛍光、有炎・無炎(炭素管)原子吸光分析による定量を試みるとともに、県内他温泉群との比較を行った。

最後に蒸発残留物の一部についてKBr錠剤法による赤外分光スペクトル分析を試みて本温泉群の特性を吟味した。温泉水の理化学分析方法は次のとおりである。

泉 温：サーミスター温度計

湧 出 量：直接源泉で常法による

PH : ガラス電極法

K^+ , Na^+ : 蛍光分析法²⁾ (日立170—50形原子吸光分析装置)

Mg^{2+} , Ca^{2+} : 原子吸光法³⁾ (有炎)

NH_4^+ : ネスラー比色法⁴⁾

Fe^{2+} , Al^{3+} : 炭素管原子吸光法⁵⁾ (パーキンエルマーH, G, A—2100形付属装置)

Mn^{2+} : 原子吸光法⁶⁾ (有炎)

Cl^- : 温泉中分析法⁷⁾

E , Br^- , I^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , H_2SiO_3 , HBO_2 , CO_2 , H_2S : 温泉中分析法

Ag^+ , As^{3+} , Au^{2+} , Be^{2+} , Bi^{3+} , Cd^+ , CO^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ge^{4+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Sb^{5+} , Se^{6+} , Sn^{2+} , V^{5+} , Zn^{2+} : ジルコニウム共沈・炭素管原子吸光法⁸⁾

Hg^{2+} : 還元気化原子吸光法⁹⁾

Li^+ , Sr^{2+} : イオン交換・蛍光法¹⁰⁾

赤外スペクトル：KBr錠剤による赤外分光分析法（日本分光：IRA—2形）

なお比色計は日本分光：デジタルUVIDEC—2形を使用。

3. 調査成績

夏油温泉の一般成分含量は表—2に、また以前行った分析との経年変化の統計表を表—3に示し特殊成分含有量を表—4に示した。

つぎに主要成分の三角座標を図—2に、最後に本温泉の泉質を特徴づける滝の湯とラジウムの湯についての赤外チャートを図—3に掲げた。

4. 考 察

夏油温泉の泉質は食塩を主成分とし、硫酸カルシウムと重炭酸ナトリウムを副成分とする緩和性低張高温泉であるが、微量金属元素もかなり多種類を溶存し多角的な利用が望まれる。なお分析年次は昭和53年9月でラジウム湯のみは同年7月に分析を行った。以下調査項目ごとに考察を試みる。

一般成分

泉温：67～35℃の範囲で平均52℃で何等加温，加水を必要とせず，自然のままで使用。

湧出量：150～4l/min 平均13l/minで総利用量は約180l/min，260ton/dayである。

pH：6～7で弱酸性～中性である。

表2 夏油温泉の一般成分含量

単位は (mg/kg) である

湯名	成分	泉温 ℃	湧出量 l/min	pH	蒸発 残留物	K	Na	Mg	Ca	NH ₄	Fe	Al	Mn	Cl	F	Br	I	SO ₄	HCO ₃	HBO ₂	H ₂ SiO ₃	CO ₂	H ₂ S	分析年次
1	新太郎	48.0	17	7.0	2530	13.0	205.0	7.65	450.0	0.20	0.06	0.97	0.48	194	0.20	0.10	0.20	1210	204	15.6	255.4	36.8	0.89	52.9.15
2	ラヂウム	67.0	150	6.9	2537	10.9	215.0	5.95	510.0	0.29	5.30	0.07	0.17	163	0.08	0.10	0.17	1375	170	14.3	88.4	53.2	0.45	53.7.14
3	坑内	35.0	11	7.0	4856	160.0	950.0	64.50	430.0	0.10	0.09	0.04	4.13	1923	0.45	4.08	1.65	590	538	125.0	125.0	125.0	1.47	52.9.15
4	貞蔵	45.0	4	6.7	4578	140.0	825.0	53.00	390.0	1.42	0.04	0.56	4.71	1705	0.55	2.80	1.50	560	483	109.8	213.8	139.3	0.89	"
5	亀	52.5	27	6.6	4086	125.0	760.0	49.00	360.0	1.44	0.19	1.06	4.68	1526	0.45	1.35	2.30	515	446	96.0	221.0	146.1	1.04	"
6	蛇	53.0	18	6.6	3584	118.8	685.0	47.00	320.0	0.52	0.60	0.47	3.55	1353	0.40	1.50	1.25	485	579	94.6	227.5	189.4	1.17	"
7	女	40.0	8	6.5	4456	120.0	758.0	53.00	390.0	0.36	0.08	0.87	4.42	1583	0.38	2.20	1.20	625	470	106.2	332.8	174.8	1.12	"
8	真	58.5	6	6.0	3896	113.8	705.0	47.00	350.0	1.30	0.09	1.63	3.71	1412	0.40	1.70	1.35	654	520	96.5	221.0	288.3	2.57	"
9	猫気	64.0	22	6.3	4252	135.0	847.5	49.00	352.5	0.68	0.05	1.38	4.11	1678	0.45	2.90	1.25	603	472	103.4	234.0	212.6	1.39	"
10	滝	53.0	14	6.8	4164	133.8	845.0	49.00	375.0	1.02	0.06	1.88	4.23	1632	0.50	2.90	1.15	570	513	97.4	239.2	128.6	1.18	"
11	大湯	54.0	20	6.0	4581	145.0	835.0	55.00	380.0	1.52	0.03	1.68	4.52	1755	0.53	2.30	1.15	660	203	105.7	226.8	112.5	2.46	"
12	白猿	60.0	15	6.3	4730	155.0	930.0	57.00	415.0	1.92	0.08	0.44	5.10	1865	0.53	4.15	1.95	635	590	107.0	338.6	256.7	2.19	"
13	小天狗	47.0	18	6.6	3558	113.8	685.0	47.00	335.0	0.00	0.26	0.44	4.60	1358	0.33	3.14	1.25	495	503	89.9	185.9	164.9	1.65	"
14	天狗	49.0	20	6.3	3732	113.8	690.0	53.00	335.0	1.62	0.16	0.14	4.44	1468	0.35	3.38	1.35	418	644	101.7	427.6	290.3	0.10	"

表3 夏油温泉群の調査時点別主要成分比較

温泉群名	成分	測定値の平均		F 値	有意性	
		前回	今回		前回	今回
夏油	泉温	54.4077	50.6923	F = 1.9374	有意差なし	
	pH	6.5923	6.5154	F = 0.3110	有意差なし	
	Residue	4258.8462	4077.1538	F = 0.4971	有意差なし	
	H ₂ S	1.0250	1.1672	F = 4.5005**	少	多
	Cl	1551.9833	1496.2767	F = 0.0961	有意差なし	
	SO ₄	657.7833	616.1923	F = 0.2555	有意差なし	
	HCO ₃	519.4250	473.9462	F = 0.7983	有意差なし	
	F	0.8050	0.4231	F = 42.0748**	多	少
	Ca	467.1667	375.5769	F = 23.8576**	多	少
	Fe	0.0608	0.1377	F = 2.8994*	少	多
	Al	0.8292	0.9200	F = 0.1631	有意差なし	

* * : 1%有意 * : 5%有意

蒸発残留物：4,856~2,530mg/kgでNo.1~2はとくに少ない。この2つの源泉は他より孤立しているのでFe, SO₄の外はすべて少ない。

K, Na：一般に高濃度で本泉の主成分である。

Mg, Ca：一般に食塩泉としては多い傾向。

NH₄：微量であるがいづれよりも検出。

Fe：No.2を除く外はいづれも微量。

Al：一般的に微量だがFeよりは多い。

表4 夏油温泉の特殊成分含量

単位は (μg/l) である

成分 湯名	Ag	As	Au	Be	Bi	Cd	Co	Cr	Cu	Ge	Hg	Li	Ni	Pb	Sb	Se	Sn	Sr	V	Zn
1新太郎	0.10	26.79	0.66	0.09	0.00	0.14	1.40	0.43	1.50	17.40	0.00	1.15	0.00	0.49	4.12	6.09	0.72	2.32	10.00	0.00
2ラヂウム	0.03	0.00	0.23	0.11	0.00	0.03	1.02	0.73	0.00	1.91	0.00	0.45	0.85	1.22	3.79	1.44	3.92	1.90	6.53	0.00
3坑内	0.00	8.30	2.26	0.50	0.78	0.48	4.24	0.51	1.14	7.76	0.00	1.62	9.39	0.88	15.00	4.77	2.71	3.17	5.55	0.01
4貞蔵	0.00	9.16	4.16	0.48	0.78	0.41	5.66	0.26	1.68	6.69	0.00	1.43	5.46	0.63	26.17	3.84	1.81	2.80	5.64	0.02
5亀	0.00	8.89	6.05	0.54	4.00	0.51	10.09	0.21	2.40	9.43	0.00	1.26	11.52	1.03	37.81	5.14	1.68	2.68	10.55	0.02
6蛇	0.00	8.67	3.95	0.58	1.30	0.38	5.37	0.58	1.18	5.43	0.01	1.26	6.36	1.84	6.25	4.70	6.90	2.29	4.91	0.00
7女	0.04	20.00	5.53	0.36	2.89	0.54	8.40	0.32	2.87	14.54	0.00	1.24	8.79	0.55	11.81	5.68	1.70	3.12	10.00	0.00
8真	0.06	24.44	13.42	0.49	10.85	0.67	18.44	0.27	1.70	12.29	0.00	1.24	18.48	1.20	51.41	5.30	4.32	2.56	14.36	0.00
9硝気	0.06	31.85	6.05	0.46	3.41	0.53	10.82	0.32	1.03	17.14	0.00	1.38	11.57	0.93	40.16	5.68	4.90	2.61	15.82	0.00
10滝	0.09	15.56	10.74	0.52	10.00	0.89	15.10	0.28	2.04	16.00	0.00	1.38	18.18	1.87	49.69	5.95	8.71	2.56	16.55	0.01
11大湯	0.12	43.87	12.00	0.53	10.56	0.43	15.90	0.41	1.52	14.40	0.00	1.44	19.70	1.28	50.00	7.03	8.32	2.86	20.55	0.01
12白猿	0.23	13.97	8.42	0.56	4.11	0.48	12.98	0.32	1.89	6.34	0.00	1.59	9.91	0.96	41.40	4.32	2.77	2.44	9.27	0.00
13小天狗	0.04	10.00	4.21	0.45	3.15	0.26	5.90	0.21	2.47	5.51	0.00	1.21	5.15	0.44	17.55	4.32	2.13	2.32	5.09	0.00
14天狗	0.08	25.93	17.16	0.23	14.63	0.11	16.44	0.16	1.28	4.00	0.00	1.21	7.73	0.45	50.47	7.14	1.06	3.73	10.55	0.00

Li, Sr, Znのみ (mg/l) である。

Mn：中性泉としては一般に高濃度。

Cl：Naに比例して多く本泉の主成分。

F：食塩泉にはいづれも低値で飲泉に好適と思う。

Br, I：弱食塩泉としては多い傾向。

SO₄：弱食塩泉としては多い傾向。

HCO₃：重曹が副成分なので多い。

HBO₂：弱食塩泉としては多い傾向。

CO₂：中性泉としては普通量。

H₂S：食塩系温泉としては普通量と思う。

経年変化

本温泉の当所における初回の分析は昭和33年であり当然経年変化が考えられるので比較した。11項目について前回と今回の数値に変動があるかどうかを統計的に観察、平均値の差の検定(F値)により検討を試みた。その結果表-3に示したような傾向がみられ前回との差がみられたものはH₂S, F, Ca, Feの4成分で他はほとんど変化はなかった。

F, Caは減少、逆にH₂S, Feは増加した。つぎに一般成分のうちCl, SO₄, HCO₃およびKNa, Ca+Mgの相関性を吟味する目的でそれぞれについて三角座標を作成してみたところ図-2のとおりで、本泉のNo.3~14までの各源泉はいづれも右上端、および底辺中央部に集合しているのはいづれも同一泉源ということが推定されたが、No.1~2はいづれもかけ離れた位置にあり、その理由は不明であるが地下水混入のためか泉脈が異なるものが今後の検討が必要である。

特殊成分

今回の研究の主軸をなすものでAgの外17元素について一斉定量分析の可否を検討した。Be, Bi¹¹⁾およびAs, Sb, Se¹²⁾については既でに専門誌に発表し、Ni, Coについては近く投稿を予定している。それ以外の元素類についても分析可能な見通しを得ているので1昨年より実施中

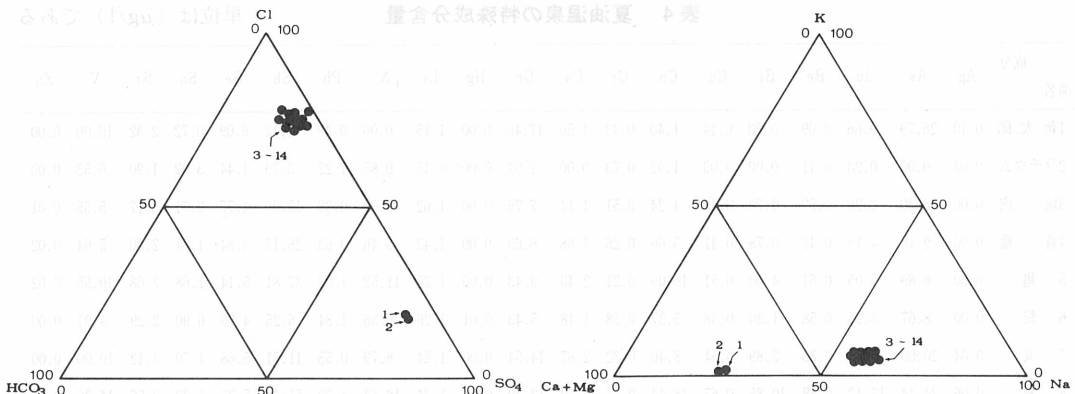


図2 主要成分の三角座標

の全県下利用源泉91カ所につき分析値を求め一部公表^{13),14)}を行った。前処理の大略を概説すれば、現地においてpH 1 (HCl)とした試料水50~500mlについてZr 10mgを加え、アンモニア水を加えてpH 9にした時に生成する水酸化ジルコニウム $[Zr(OH)_6]$ の沈殿にさきよりのべた17種類の目的痕跡元素が定量的に共沈することを実験的に証明し、現在温泉水のほか海水、河川水、排水などの重金属分析の前処理に利用を進めている。この沈殿を濾紙上に捕集しZN熱塩酸 (Ge, Agは硝酸) にとかし一定量とし試験溶液とする。これを炭素管原子吸光分析装置の炉中に50~20 μ lを注入原子化を行い、検量線法、または標準添加挿入法で定量を行うものである¹⁵⁾さて温泉に溶存する痕跡元素の分析は従来より発光スペクトル分析で定性、若くは半定量を行なっている外微量比色分析も行われている。西村雅吉¹⁶⁾の発光分析の結果によれば泉質や泉温にかかわらず普遍的に検出される元素 (A属と仮称) としてはAg, As, Ba, Cr, Cu, Ga, Ge, Li, Mo, Ni, P, Pb, Sb, Sr, TiおよびVをあげ、また検出されにくい元素 (B属と仮称) としてはAu, Be, Bi, Cd, Co, Hg, La, PdおよびSnなどをあげている。また桶田ら¹⁷⁾は青森県の温泉についてCu, Pb, Cd, Hgを原子吸光法により分析したがCuの外は検出されなかったと述べている。分析方法、前処理法もまちまちなため痕跡元素の定量結果が判然とせず、分析例も限られている現状である。今回当所で実施した元素について考察をのべる。

Ag: A属成分であるがほとんどデータの発表に乏しい。本泉には平均0.06 μ g/l程度含有しているが、炭素管原子吸光法を使用しなければ到底定量は不可能だったと思う。1957年に古賀昭人¹⁸⁾は別府温泉について発表しているが、それによると温泉水3lをとりTeを担体とし共沈後比色定量を行い、その測定値はpH 6~7の中性泉6カ所で1.9~0.0 μ g/lだったと云う。それよりみると本泉はかなり微量であるといえよう。

As: A属成分で現行中分析にも測定法があるので全国的にも報告例は多い。野口・中川ら¹⁹⁾は青森県恐山温泉のAsをモリブデン比色法で調べているが0.03~39.5mg/lを検出しており、本泉の平均値0.018mg/lとは桁違いで本泉は公衆衛生的にも安全なものと思えよう。

Au: B属成分で古賀昭人²⁰⁾は温泉水2lを用いてTeを担体とし共沈後比色定量を行った別府温泉 (含土類食塩泉) 4件の含量は0.35(0.7~0.1) μ g/lである。本泉の平均量は6.7 μ g/lで、この数値は本泉の他温泉群に比して高く神秘的な医療効果を科学的に裏づける根拠になるのではないと思われる。

Be: B属成分。川上弘泰²¹⁾が発表している別府温泉42カ所の発光分析によれば2.4%の頻度で明ばん泉の地蔵湯より1カ所のみ検出 (+)したとの報告がある。炭素管原子吸光法は発光分析法

より感度がよいための本泉からは平均 $0.42\mu\text{g}/\text{l}$ 検出をみた。他温泉群よりやや高い。

Bi: B属で前報別府温泉の発光では見当たらない。本泉からは平均値 $4.75\mu\text{g}/\text{l}$ 検出され、前項のBeと同様他より高値である。

Cd: B属でBiと同じく発光分析では見当たらない。本泉からは平均 $0.42\mu\text{g}/\text{l}$ 検出を見ているが公衆衛生的には問題とはならない。

Co: B属であるがCu, Mn, Znと共にその医療効果により無機性ビタミン²²⁾と称せられ特徴ある微量元素である。鳥居鉄也²³⁾は有機試薬オルソ・ニトロソR塩を用いた比色法により本邦温泉50例を分析している。その結果定量可能なもの17例で酸性鉄泉に多いことを示唆し $4.40\sim 1.71\text{mg}/\text{l}$ の範囲内であり弱酸性泉ないし中性泉, アルカリ泉からは検出を見なかったと報告している。本泉は中性泉であるが平均 $9.41\mu\text{g}/\text{l}$ の検出を見ており、他温泉群の含量より高くAuと共に将来医療効果の特徴づける因子になるものと期待されよう。

Cr: A属成分であるが分析例は少なく古賀昭人²⁴⁾は別府温泉38か所について試料1lをとりFeを担体共沈させジフェニールカルバジット比色法で測定。中性泉26カ所から $2.73(6.2\sim 0.4)\mu\text{g}/\text{l}$ 検出されたとのべている。本泉からは平均値で $0.36\mu\text{g}/\text{l}$ 検出され他温泉群と比較すれば中位である。

Cu: A属成分である。一国雅己²⁵⁾は群馬県草津温泉5カ所につきジチゾン比色法で測定したところ $1.16(7.2\sim 0.2)\mu\text{g}/\text{l}$ と報じている。本泉では平均値 $1.62\mu\text{g}/\text{l}$ であった。

Ge: A属成分である。古賀昭人²⁶⁾は別府温泉の弱食塩泉亀川地区より平均 $9\mu\text{g}/\text{l}$ 検出。太泰瀬瀬尾²⁷⁾らは北海道・青森の温泉130試料から121よりGeを検出。その含量は $0.4\sim 43\mu\text{g}/\text{l}$ という。そして中性泉より酸・アルカリ泉の方が含量が高いことを指摘し、また最多量は $33.4\mu\text{g}/\text{l}$ 、最少量は $<1\mu\text{g}/\text{l}$ と報告している。今回の本泉の検出平均値は $9.92\mu\text{g}/\text{l}$ で他温泉のどこよりも多くこの元素についての衛生学的役割りも最近話題が多い。今後の本泉の医治効用上Co, Mn, Agなど各種の有益微量元素と共に人体に与える相乗作用などが今後の研究課題となろう。

Hg: B属成分である。最近原子吸光装置を使用して容易に分析が可能になったのでデータが発表されている。中川良三²⁸⁾は青森・秋田両県の温泉55カ所につき還元気化原子吸光法で調べたところ $<0.01\sim 26.0\mu\text{g}/\text{l}$ 検出され、とくに酸性泉に多かったと述べている。本泉からはほとんど検出を見ていないのでCd, Asなどと共に飲泉利用の場合好都合であると思われる。

Li: 益子ら²⁹⁾はイオン交換クロマトグラフィー・蛍光分析により正確に分析可能という報告をして以来報文もしばしば見かける。別府温泉の検出頻度は93%と高率でアルカリ金属ではNa, Kについて広く温泉水中に検出されるという。高津ら³⁰⁾は愛媛県小藪鉦泉から $0.07\text{mg}/\text{l}$ 検出した(昭34・3)との報告があり、また野口喜三雄³¹⁾は長野県山の内温泉で 0.217 、松代温泉で $2.93\text{mg}/\text{l}$ を認めたという。本泉の平均含量は $1.28\text{mg}/\text{l}$ であった。

Ni: A属成分にもかかわらず報告例に乏しい。川上弘泰³²⁾は別府温泉の亀川地区(中性泉)5カ所から $0.8\sim 0.22\mu\text{g}/\text{l}$ の検出を見たと報じている。本泉の平均含量は $9.51\mu\text{g}/\text{l}$ で他温泉群より遙かに多い。

Pb: A属成分である。野口喜三雄³³⁾は富山県立山地獄谷温泉17カ所を調べ $0.18\text{mg}/\text{l}$ を検出している。この温泉はpH $0.7\sim 3.2$ の強酸性泉のため含有量が多く本泉とは比較できない。また野口・中川ら³⁴⁾は青森県恐山温泉の調査でジチゾン比色法によりpH 6.5 の湖畔温泉から $40\mu\text{g}/\text{l}$ を検出している。本泉では $0.98\mu\text{g}/\text{l}$ で他温泉よりわづかに多いが衛生学的には問題とはならない。

Sb: A属成分である。ひ素と地球化学的に類似の性質があるとのことで報告例もある。朴奎昌³⁵⁾は韓国の温泉について放射化分析を行ったところ $18\sim 10\mu\text{g}/\text{l}$ 検出。また酒井幸子³⁶⁾らは温泉水をJIS K0102-1971のローダミンB比色法で分析。四万温泉(pH $6.8\sim 7.6$)17カ所から $28(50\sim 16)$

$\mu\text{g/l}$ を検出している。山下幸三郎³⁷⁾はフレイムレス原子吸光法により別府温泉76カ所について分析したところ大部分のものは 0.1mg/l 以下で最大溶存量は $\text{pH}8.0$ のアルカリ泉から 0.17mg/l 検出されたと報告しておりAsとの相関性ありと論及している。綿抜³⁸⁾らは酸性熱水中のAsとSbの存在度とその挙動について秋田県の玉川温泉と群馬県の草津温泉につき報告し、玉川よりは $0.03 \sim < 0.01$ 、草津からは $0.02 \sim 0.01\text{mg/l}$ のSbを検出したという。分析法は溶媒抽出による原子吸光法を使用している。また環境庁でまとめた地熱発電の環境調査³⁹⁾によれば大分県大岳・八丁原地熱地帯の熱水から $131 \sim 3\mu\text{g/l}$ のSbが検出されたと報じている。本泉よりは $28.92\mu\text{g/l}$ が検出され、前掲の四万温泉と偶然にも一致し、県内の他温泉よりやや多い。

Se: B属で報文も見当たらない。佐藤⁴⁰⁾が秋田県玉川温泉について炭素管原子吸光法で行ったデータは 0.16mg/l で他の酸性泉より高濃度であることを報告した。今回の本泉からは平均値で $5.10\mu\text{g/l}$ の検出をみたが他温泉に比してさほど多くはない。今後As, Sb, Seの相関性を吟味してみたいと思う。

Sn: B属なためか報文も少ない。川上弘泰⁴¹⁾は別府温泉42カ所について定性分析を行なったところ亀川温泉亀陽湯(弱食塩泉・ $\text{pH}7.6$)1カ所のみ微量検出されたという。今回の調査結果では $3.69\mu\text{g/l}$ で他温泉とはあまり変らなかった。

Sr: A属成分で太泰ら⁴²⁾は北海道・青森両県の温泉117カ所につき炎光法で調べた結果 $0.05 \sim 18.00\text{mg/l}$ の広い範囲を示したという。また野口ら⁴³⁾は伊豆・箱根地方の温泉60カ所のうち46カ所は 1mg/l 以下であったと報じている。今回本泉の平均値は 2.67mg/l で他温泉群より多い。

V: A属成分のためか報文も割合多い。古賀昭人⁴⁴⁾は別府温泉の亀川地区より $13.5\mu\text{g/l}$ 含まれ、酸性の鉄輪地区の $54.5\mu\text{g/l}$ に比すれば少なかったと報じている。ついで川上弘泰⁴⁵⁾は同じく別府温泉の海地獄より $90\mu\text{g/l}$ も検出されたというがいずれも発光スペクトル分析結果の数値である。現在の炭素管原子吸光の分析結果と比較すれば興味のあるところと思われる。ついで荒木匡⁴⁶⁾は本邦酸性泉のVを特殊な有機試薬による比色分析の結果を報告しているが玉川温泉からは 0.4mg/l 、後生掛温泉 $0.02 \sim 0.04\text{mg/l}$ 、蒸の湯では $0.018 \sim 0.044\text{mg/l}$ が検出されたに過ぎないという。また荒木・野口ら⁴⁷⁾は米国イエローストン国立公園の温泉水についてFeを担体とし共沈後比色法で定量し70カ所から $5\mu\text{g/l}$ 以下という数値を得ている。また多いところはMud Geysir付近のSour Lake($\text{pH}1.9$)の 0.0486mg/l 、Washburn Hot Spring($\text{pH}2.1$)の 0.0392mg/l などであったという。今回本泉の平均含有量は $10.38\mu\text{g/l}$ で他温泉群より多い。

Zn: A属成分であるか従来法の比色分析を用いた報文がでている。一国雅己⁴⁸⁾は草津温泉を比色法で測定 0.3mg/l の数値を、また野口喜三雄⁴⁹⁾も比色法を用い長野県の山内温泉で 0.104mg/l 、志賀高原・河原小屋温泉で 0.16mg/l を得ているがいずれも中性～弱アルカリ泉である。野口・西井戸⁵⁰⁾は富山県立山地獄谷温泉を調査し、ジチゾン法により16カ所で 0.9mg/l の数値を得ている。本泉からは $0.02 \sim 0.00\text{mg/l}$ でかなり低い含有量であった。以上で20元素についての考察を終る。

赤外スペクトル分析

夏油温泉の各源泉を理化学的に観察するとNo.1～2とNo.3～14の2つのグループにわけられる。そこでこれらの源泉が同一泉脈かどうか検討する意味で調べてみた。その結果図-3の太線はNo.10、細線はNo.2の代表1Rチャートであり各特性吸収帯の完全一致を見た。そこでこれらのグループは分光分析の結果では同系統の泉脈であることを予想し得た。すなわち 3400 、 1600cm^{-1} 付近は水分の吸収。 1140 、 $1,000$ 、 600 および 660cm^{-1} はいずれも硫酸カルシウム(石コウ)の特性吸収で本驛の化学成分の結果とが一致した。蒸発残留物をIRに使用する場合地下水の希釈現象は無視される筈で今後これらの点を足がかりとして無機化学領域における赤外スペクトル分析の活用を考えてみたい。なお県下各源泉についての赤外チャートも100例以上に達しているので今後さら

に吸収帯と化学成分の同定をも吟味したいものと考えている。以上一般成分、特殊成分、赤外特性についてのべたが本泉の中性泉としての微量成分の価値を吟味し今後飲泉利用の面での活用をも期待したい。

結 語

筆者らは夏油温泉について温泉利用面における衛生化学的な基礎

資料を得る目的で、Zr共沈一炭素管原子吸光法で微量成分の定量を行い次の結果を得た。

Sr, Li; 1~3 ppm

As, Sb, V, Zn; 10~30ppb

Co, Ge, Ni, Se, Cu, Su; 5.0~9.9ppb

Ag, Hg; 0.0~0.1ppb

また蒸発残留物のKBr一錠剤法によるIRスペクトルの解析は泉脈系統の追跡に有効であると考えられる。

謝 辞

最後に統計処理に種々御指導をいただいた当所所長菅原恒有博士に感謝し、また実験に協力された当所化学部及川友子専門研究員にお礼申し上げます。

文 献

- 1) 門屋光昭：従花巻夏油温泉迄一見記，和賀町教委・昭53・6
- 2) 宮永徳一：福島県衛生研究所報告，第15巻，第2号(1964)
- 3) 宮永徳一：福島県衛生研究所報告，第75集，123(1966)
- 4) 厚生省編：衛生検査指針，VI，鉱泉分析法指針(1957)
- 5) 佐藤，菅野：計量管理，Vol.24, No.6, 279~281(1975)
- 6) 日本薬学会：衛生化学，Vol.24, A-110(1978)
- 7) 日本薬学会：衛生試験法，871(1973)
- 8) 佐藤彰：ファルマシア，Vol.11, No.11, 900(1975)
- 9) 日本薬学会：衛生化学，Vol.24, A-112(1978)
- 10) 日本薬学会：衛生試験法，901(1973)
- 11) 佐藤彰，斎藤憲光：分析化学，Vol.26, No.11, 747~751(1977)

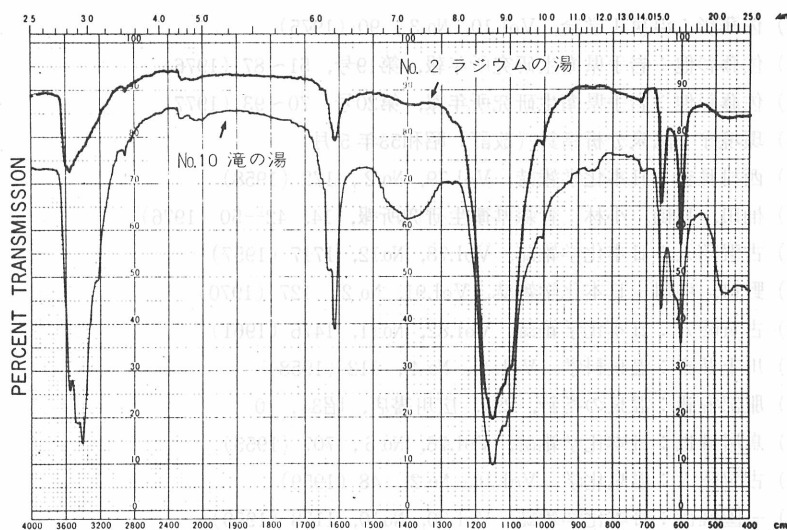


図3 赤外分光チャート

- 12) 佐藤彰：温泉工学会，Vol.10, No.3, 90 (1975)
- 13) 佐藤彰他：岩手県衛生研究所年報，第19号，51～87 (1976)
- 14) 佐藤彰他：岩手県衛生研究所年報，第20号，70～93 (1977)
- 15) 環境庁：鉱泉分析指針（改訂）昭和53年5月
- 16) 西村雅吉：日本化学雑誌，Vol.79, No.2, 172 (1958)
- 17) 桶田，高橋，小林：青森県衛生研究所報，14, 42～50 (1976)
- 18) 古賀昭人：日本化学雑誌，Vol.78, No.12, 1717 (1957)
- 19) 野口，中川：日本化学雑誌，Vol.91, No.2, 127 (1970)
- 20) 古賀昭人：日本化学雑誌，Vol.82, No.11, 1476 (1961)
- 21) 川上弘泰：温泉科学，Vol.9, No.4, 112 (1958)
- 22) 服部安蔵：温泉の指針，294，広川書店，昭34.10
- 23) 鳥居鉄也：日本化学雑誌，Vol.76, No.6, 707 (1955)
- 24) 古賀昭人：温泉化学，Vol.10, No.2, 48 (1959)
- 25) 一国雅己：日本化学雑誌，Vol.80, No.10, 1128 (1959)
- 26) 古賀昭人：温泉化学，Vol.10, No.2, 48 (1959)
- 27) 太秦，瀬尾：日本化学雑誌，Vol.80, No.10, 1118 (1959)
- 28) 中川良三：日本化学雑誌，Vol.95, No.1, 71 (1974)
- 29) 益子，甘露寺：薬学雑誌，Vol.76, 1272 (1956)
- 30) 高津寿雄他：温泉科学，Vol.13, No.2, 58 (1962)
- 31) 野口喜三雄：温泉科学，Vol.27, No.2～3, 77 (1976)
- 32) 川上弘泰：温泉科学，Vol.17, No.2, 58 (1967)
- 33) 野口，西井戸：日本化学雑誌，Vol.90, No.8, 781 (1969)
- 34) 野口，中川：日本化学雑誌，Vol.91, No.2, 127 (1970)
- 35) 朴奎昌：温泉科学，Vol.19, No.1, 35 (1968)
- 36) 酒井，原，滝島：温泉科学，Vol.27, No.4, 127 (1977)
- 37) 山下幸三郎：大分県温泉調査研究会報告，No.28, 昭52.3
- 38) 綿拔邦彦他：地熱，Vol.13, No.4, 19 (1976)
- 39) 環境庁：地熱発電の植物，動物等自然生態系に与える影響に関する研究，P.65, 昭和50年11月。
- 40) 佐藤彰：温泉工学会誌，Vol.10, No.3, 89 (1975)
- 41) 川上弘泰：温泉科学，Vol.9, No.4, 112 (1958)
- 42) 太秦，那須，瀬尾：日本化学雑誌，Vol.81, No.3, 413 (1960)
- 43) 野口，荒木，野村：温泉科学，Vol.19, No.2, 61 (1968)
- 44) 古賀昭人：温泉科学，Vol.10, No.2, 49 (1959)
- 45) 川上弘泰：温泉科学，Vol.17, No.2, 67 (1967)
- 46) 荒木匡：温泉科学，Vol.19, No.2, 69 (1968)
- 47) 荒木，野口：温泉科学，Vol.20, No.2, 109 (1969)
- 48) 一国雅己：日本化学雑誌，Vol.80, No.10, 1128 (1959)
- 49) 野口喜三雄：温泉科学，Vol.18, No.2, 47 (1967)
- 50) 野口，西井戸：日本化学雑誌，Vol.90, No.8, 781 (1969)